

05.2;05.3

©1995

НЕЛИНЕЙНОСТЬ КВАЗИСТАТИЧЕСКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ С РАЗМЫТЫМ ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

Н.К.Юшин, Е.П.Смирнова

Наличие частотной дисперсии диэлектрической восприимчивости является одним из наиболее характерных свойств сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом (РФП) (см., например, [1]), причем при понижении частоты измерительного поля наблюдается как рост значений диэлектрической восприимчивости, так и смещение положения максимума восприимчивости в сторону меньших температур [2,3]. При этом остается нерешенным вопрос, насколько далеко сдвигается температура максимума ϵ при уменьшении частоты или имеется некая предельная температура, ниже которой максимум не смещается при самой низкой измерительной частоте. Поскольку существующие методики измерений диэлектрической восприимчивости не позволяют получить значение статической проницаемости (т. е. на нулевой частоте), то нами ранее (см. [4]) было предложено использовать результаты квазистатических измерений индуцированной полем деформации $S(E)$ для вычисления квазистатической проницаемости $\chi(E)$.

Действительно, поскольку в центросимметричном материале (каким является сегнетоэлектрик с РФП) деформация S связана с поляризацией P через электрострикционную постоянную Q , то

$$S = QP^2. \quad (1)$$

(Здесь мы пренебрегаем для простоты тензорными свойствами электрострикции). Тогда с учетом связи индуцированной поляризации P и внешнего поля E через восприимчивость χ получим

$$\chi(E) = P(E)/E = \sqrt{S(E)Q^{-1}E^{-1}\epsilon_0^{-1}} \quad (2)$$

при $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Таким образом, значение диэлектрической восприимчивости $\chi(E)$ может быть вычислено из величины индуцированной полем деформации $S(E)$ при известной из прямых измерений поляризации $P(E)$ величине Q по формуле (1).

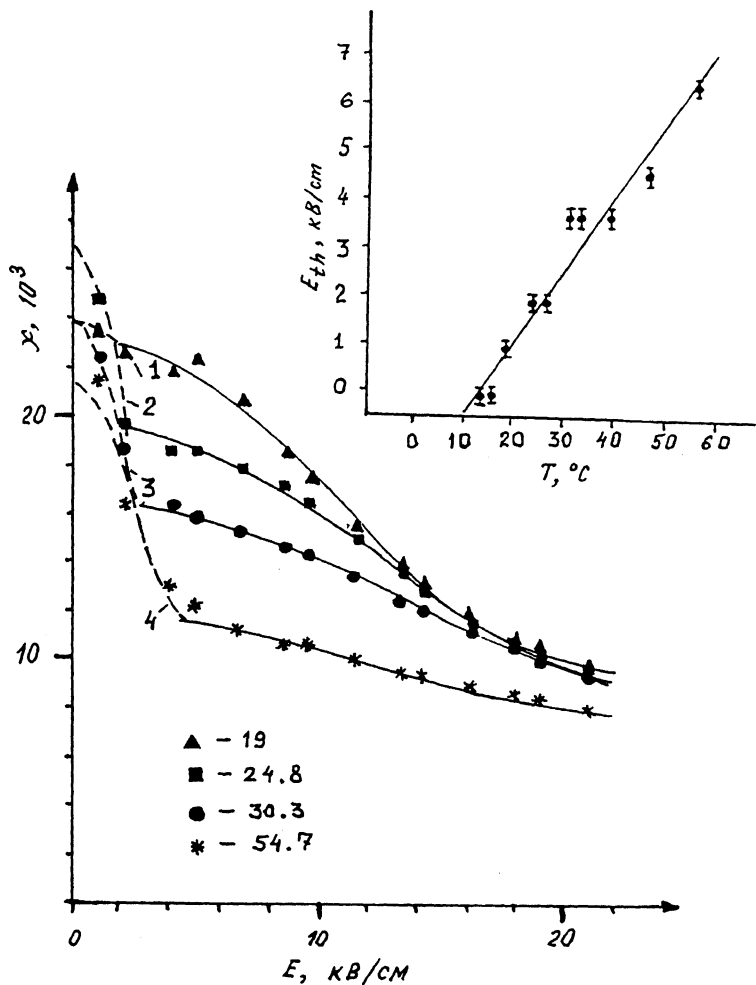


Рис. 1. Полевая зависимость квазистатической восприимчивости $\chi(E)$, вычисленная из индуцированной полем деформации $S(E)$ для сегнетокерамики твердого раствора 0.55PMN-0.45PSN (сплошные кривые — расчет по формуле (3) при значениях, χ_i^f ($i = 0, 2, 4$) из рис. 3, пунктирные кривые — расчет по формуле (3) при значениях χ_i^g ($i = 0, 2, 4$) из рис. 2).

Температуры указаны на рисунке. Вставка — зависимость E_{th} от температуры.

В качестве примера таких вычислений на рис. 1 представлены некоторые зависимости $\chi(E)$, полученные из экспериментальных величин $S(E)$, измеренных в квазистатическом режиме (время приложения поля E в полном цикле измерения $S(E)$ при каждой температуре составляло около 30 мин) для сегнетокерамики твердого раствора — магнониобата свинца $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) и скандониобата свинца $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN) (см. более подробно о методике измерений и технологии приготовления образцов в [5]). При вычислении значений $\chi(E)$ по формуле (2) использовались лишь те области температур, при которых зависимость $S(E)$ имела малый электромеханический гистерезис, а остаточная деформация не превышала 5% от максимальной деформации. При расчетах $\chi(E)$ по формуле (2) величина Q бралась равной $0.03 \text{ м}^4 \cdot \text{Кл}^{-2}$ [6] и считалась не зависящей от температуры и поля.

На полевых зависимостях $\chi(E)$ обращает на себя внимание тот факт, что спад восприимчивости с полем различен при малых и больших полях, т. е. при малых полях происходит достаточно резкое уменьшение $\chi(E)$ с ростом поля E , которое становится более пологим при превышении некоторого порогового поля E_{th} . Пороговое поле E_{th} уменьшается до нуля при понижении температуры (см. вставку на рис. 1).

Наблюдаемые зависимости $\chi(E, T)$ можно описать следующим выражением:

$$\chi(E, T) = \chi_0(T) + \chi_2(T)E^2 + \chi_4(T)E^4, \quad (3)$$

но с различными значениями коэффициентов χ_0, χ_2, χ_4 при малых полях и при полях, превышающих E_{th} .

Ход температурных зависимостей величин χ_i ($i = 0, 2, 4$) показан на рис. 2 и 3, причем значения, соответствующие малым полям, имеют верхний индекс g , а коэффициенты, отвечающие большим полям, — индекс f . Из рис. 3 видно, что χ_i^f ($i = 0, 2, 4$) постепенно увеличиваются при уменьшении температуры без каких-либо аномалий, в отличие от χ_i^g ($i = 0, 2, 4$), которые имеют максимумы, а χ_2^g и χ_4^g даже изменяют знак (рис. 2).

Далее обсудим причины возникновения разного хода зависимостей $\chi(E)$ при полях, меньших и больших E_{th} , а также ход температурных зависимостей $\chi_i^{g,f}(T)$ ($i = 0, 2, 4$). Прежде всего следует отметить, что величина E_{th} изменяется от 6 кВ/см до 0, т. е. соответствует значениям полей, при превышении которых в сегнетоэлектрике с РФП на основе PMN индуцируется сегнетоэлектрическое дальнедействующее упорядочение [7-9]. При малых полях следует говорить

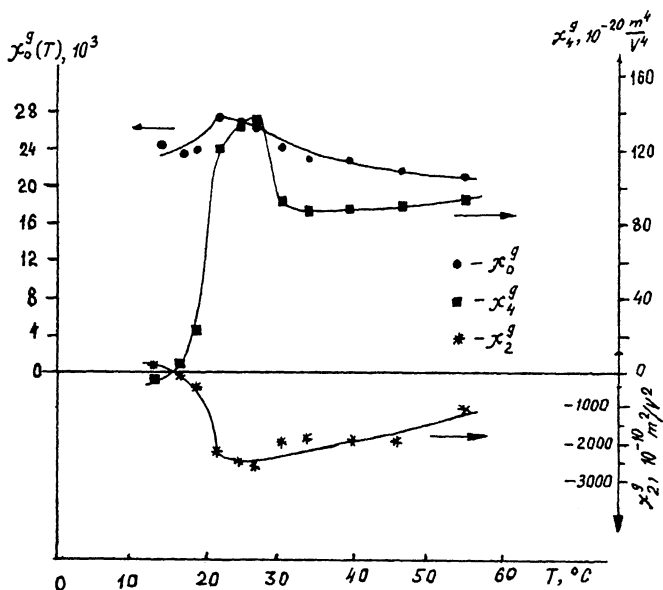


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов χ_i^g для керамики 0.55PMN-0.45PSN.

о стеклоподобном состоянии, когда существует лишь ближний сегнетоэлектрический порядок в пределах малых, пространственно неперекрывающихся кластеров. При больших полях ($E > E_{th}$), когда корреляционная длина полярного порядка растет, эффективный объем полярных кластеров настолько возрастает, что они перекрываются, т. е. сегнетоэлектрическое дальнедействующее упорядочение преодолевает химический беспорядок структуры и устанавливается по всему образцу. Поэтому ход зависимости $\chi(E)$ при больших полях соответствует изменению восприимчивости такого упорядоченного сегнетосостояния, а значения восприимчивости χ становятся меньше, чем при малых полях, так как большая часть полярных моменов уже ориентирована по полю. С этой точки зрения становится понятным и уменьшение E_{th} при уменьшении температуры (см. вставку на рис. 1) — меньших полей становится достаточно для подавления тепловых флуктуаций, разрушающих сегнетоэлектрический порядок.

Принято связывать аномалии нелинейных восприимчивостей $\chi_2(T)$ и $\chi_4(T)$ с некоторыми фазовыми превращениями. Например, в [8] для керамики 0.9PMN-0.1PbTiO₃ максимум χ_4 и изменение знака χ_2 приписывались температуре

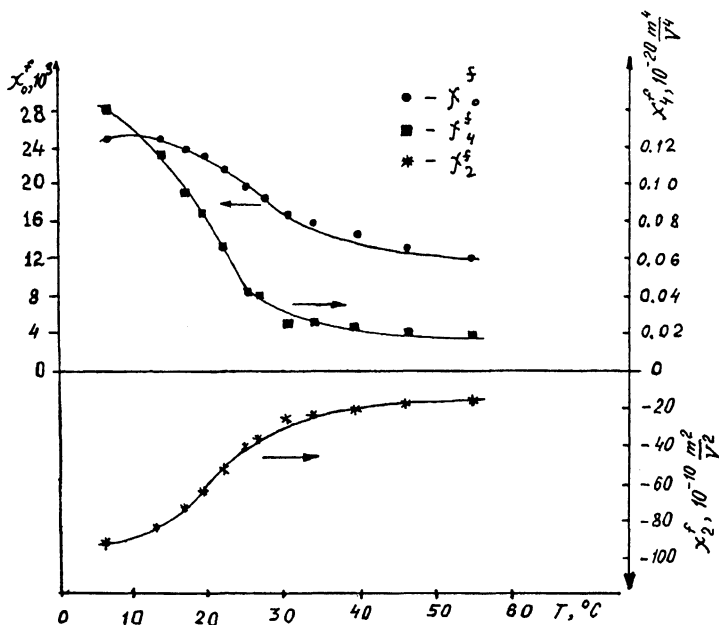


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов χ_i^f для керамики 0.55PMN-0.45PSN.

“замерзания”, причем анализ $\chi(E)$ по формуле (3) проводился в [8] применительно к восприимчивостям, измеренным в слабых полях на частотах 100 Гц и 100 кГц, как функциям постоянного поля смещения E_0 . В нашем случае анализируются квазистатические восприимчивости как функции амплитуды измерительного поля, поэтому возникает вопрос, какую из температурных аномалий следует соотнести с фазовыми превращениями — температуру максимумов $|\chi_2^g|$ и χ_4^g ($\approx 26^\circ\text{C}$) или температуру смены знаков χ_2^g и χ_4^g ($\approx 17^\circ\text{C}$). Значения же $\chi_i^f(T)$ ($i = 0, 2, 4$), по-видимому, не достигают своих максимумов в анализируемом диапазоне температур (а при меньших температурах имеет место слишком большой электромеханический гистерезис и использовать для расчетов формулу (2) нельзя).

Следует отметить, что диэлектрическая проницаемость, измеренная для исследуемого состава (0.55PMN-0.45PSN) в слабом измерительном поле на частоте 1 кГц, имеет размытый максимум при 31°C , а величина проницаемости в максимуме составляет 17000. Большие значения восприимчивости $\chi(E)$, вычисленные из квазистатической деформации, по сравнению с измеренной на 1 кГц можно связать с частотной зависимостью проницаемости в сегнетоэлектрике с

РФП, а сдвиг температур максимумов $\chi_0^{g,f}(T)$ по сравнению с максимумом $\chi(1 \text{ кГц})$ также следует приписать релаксационным процессам при учете расширяющегося при понижении температуры спектра времен релаксации [10].

Таким образом, в сегнетоэлектрике с РФП обнаружено, что полевая зависимость квазистатической диэлектрической проницаемости может быть описана формулой $\chi(E) = \chi_0 + \chi_2 E^2 + \chi_4 E^4$, учитывающей нелинейные проницаемости второго χ_2 и четвертого χ_4 порядков, причем значения коэффициентов χ_i ($i = 0, 2, 4$) различаются для малых и больших полей E . Показано, что значения χ_i^g ($i = 0, 2, 4$), соответствующие малым полям, могут быть приписаны стеклоподобному состоянию, разрушаемому в больших полях, при этом коэффициенты χ_2 и χ_4 имеют температурные аномалии (максимумы и изменения знака), в то время как χ_i^f ($i = 0, 2, 4$), соответствующие большим полям и связанные с индуцированным сегнетоупорядоченным состоянием, не проявляют в анализируемом диапазоне температур каких-либо аномалий и плавно возрастают при понижении температуры.

Список литературы

- [1] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Соколов А.И., Юшин Н.К. // Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. С. 395.
- [2] Надоловская Е.Г., Крайник Н.Н., Шильников А.В., Смоленский Г.А., Вологирова Л.Х. // ФТТ. 1987. Т. 29. С. 3368–3374.
- [3] Colla E.V., Koroleva E.Yu., Okuneva N.M., Vakhrushev S.B. // J. Phys.: Condens Matters. 1992. V. 4. P. 3671–3677.
- [4] Yushin N.K., Smirnova E.P. // Ferroelectrics Lett. 1995. V. 18.
- [5] Юшин Н.К., Смирнова Е.П., Тараканов Е.А., Соммер Р. // ФТТ. 1994. Т. 36. С. 1321–1330.
- [6] Смоленский Г.А., Исупов В.А., Смирнова Е.П., Юшин Н.К. // Письма ЖТФ. 1987. Т. 13. С. 44–49.
- [7] Sommer R., Yushin N.K., van der Klink J.J. // Ferroelectrics. 1992. V. 134. P. 265–270.
- [8] Viehland D., Jang S.J., Cros L.E., Wuttig M. // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. P. 414–419.
- [9] Sommer R., Yushin N.K., van der Klink J.J. // Phys. Rev. 1993. V. B 18. P. 1230–1237.
- [10] Dorogoutsev S.N., Yushin N.K. // Ferroelectrics. 1990. V. 112. P. 27–44.

Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
23 февраля 1995 г.