

УДК 537.226.3

© 1990

[НЕЛИНЕЙНЫЙ ЭЛЕКТРОАКУСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ С РАЗМЫТЫМ ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

Н. К. Юшин, С. Н. Дороговцев, Г. Гулямов, С. И. Смирнов

Исследованы зависимости скорости продольных упругих волн $v(T, E)$ от температуры и приложенного постоянного электрического поля ($E = (2 \div 10) \cdot 10^5$ В/м) в сегнетоэлектрических керамиках с размытым фазовым переходом (твердые растворы на основе магнийобата свинца, керамики цирконата-титаната свинца-лантана). Измерения проводились в двух различных режимах: охлаждение в постоянном поле и при увеличении приложенного поля при постоянной температуре. Кривые $v(E)$, снятые двумя такими способами, сильно отличаются друг от друга и имеют весьма нелинейный вид. Обсуждаются особенности этих зависимостей.

Исследование электроакустического эффекта в обычных сегнетоэлектриках позволило выявить ряд интересных особенностей и оценить некоторые коэффициенты термодинамического потенциала (например, $[1-4]$). При изучении нелинейного электроакустического эффекта в сегнетоэлектрике с размытым фазовым переходом — кристалле магнийобата свинца — удалось обнаружить проявление неэргодичности [5].

В данной работе электроакустический эффект исследуется в сегнетокерамике с размытым фазовым переходом и результаты сравниваются с данными для кристалла магнийобата свинца $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN). Акустические свойства сегнетокерамик с размытым фазовым переходом (твердые растворы на основе магнийобата свинца, керамики цирконата-титаната свинца-лантана (ЦТСЛ)) описаны в [6-8]. Отметим, что во всей области температур они сохраняют макроскопически centrosymmetricheskuyu кубическую симметрию.

1. Полевые зависимости скоростей упругих волн в сегнетокерамиках

Измерения зависимостей скорости упругих волн от внешнего электрического поля E производились по методике, использованной в [5]. Скорость продольных упругих волн частоты 5 МГц измерялась методом наложения импульсов с относительной точностью 10^{-4} . Электрическое поле прикладывалось в направлении, перпендикулярном направлению распространения упругих волн. Эксперименты показали, что влияние электрического поля проявляется в изменении скоростей продольных упругих волн, но практически не заметно для поперечных волн, точность измерения которых была 10^{-3} из-за большого затухания. Поэтому все дальнейшие результаты относятся к скорости продольных волн v . Измерения производились в температурном диапазоне от 80 до 400 К.

Скорость v как функция внешнего поля E измерялась в двух режимах. В первом режиме, который можно назвать изотермическим, образец охлаждался без поля от 400 К до температуры измерения T , и выдерживался при этой температуре не менее 15 мин. Затем измерялась зависимость скорости звука $v^T(E) \equiv v(E, T = \text{const})$ от поля E в диапазоне 0—8 кВ/см, после чего в нулевом поле образец охлаждался до следующей

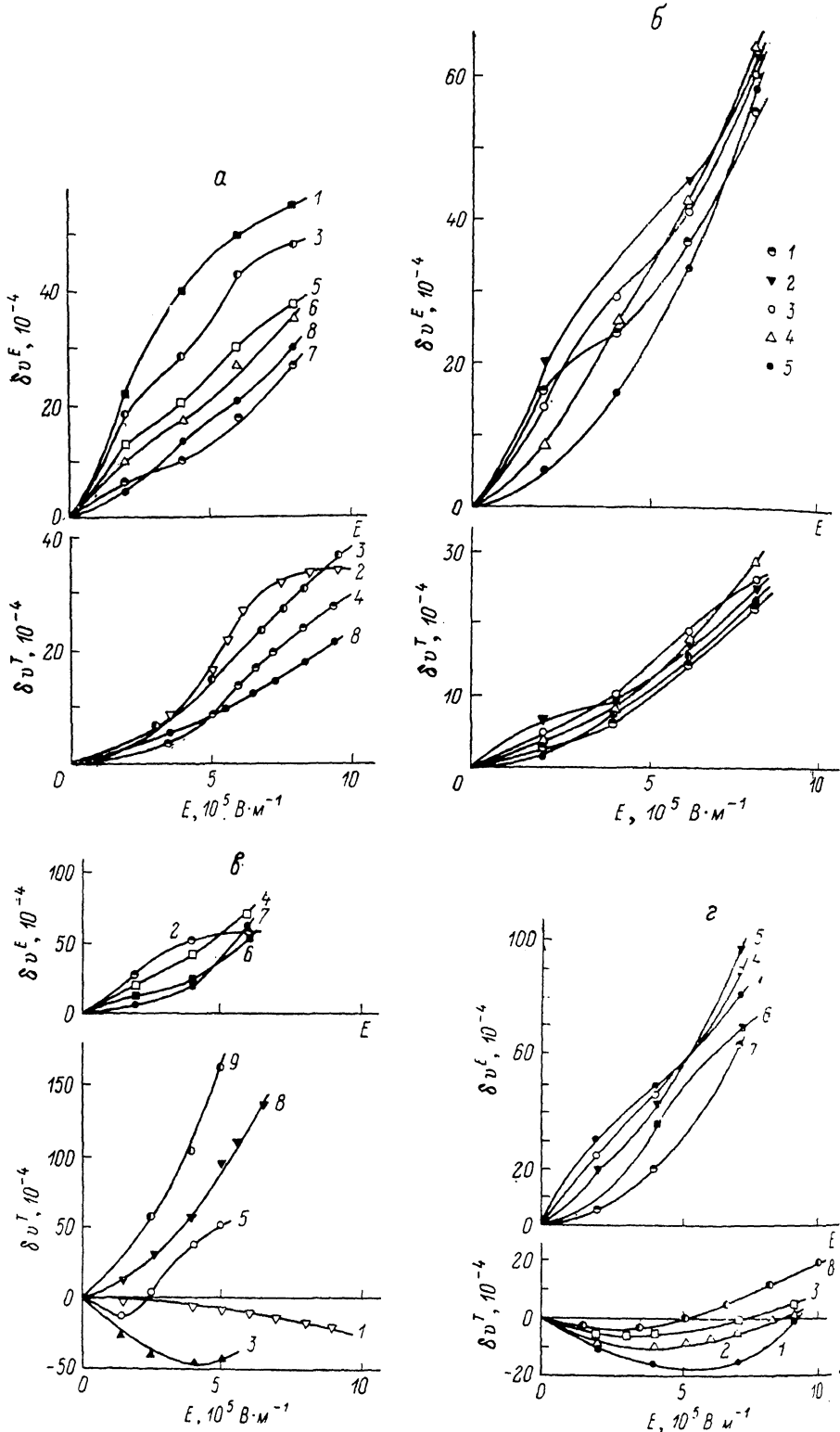


Рис. 1. Полевая зависимость относительного изменения скорости продольных упругих волн для керамики PMN (а), 0.55 PMN+0.45 PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O₈ (б), ЦТСЛ 7/65/35 (в), ЦТСЛ 9/65/35 (г).

а: 1 — T=200, 2 — 220, 3 — 240, 4 — 250, 5 — 270, 6 — 282, 7 — 290, 8 — 300; б: 1 — 200, 2 — 240, 3 — 260, 4 — 300; в: 1 — 200, 2 — 260, 3 — 290, 4 — 312, 5 — 320, 6 — 332, 7 — 336, 8 — 340, 9 — 370; г: 1 — 300, 2 — 310, 3 — 320, 4 — 324, 5 — 332, 6 — 340, 7 — 356, 8 — 370.

фиксированной температуры T_{i+1} , при которой цикл измерений повторялся, и т. д. Такие измерения аналогичны режиму «zero field cooling» при исследовании спиновых стекол [9]. Результаты изотермических измерений относительного изменения скорости $\{\delta v^T$

$$\delta v^T(E, T) = [v^T(E, T) - v(0, T)] / v(0, T) \quad (1)$$

представлены на рис. 1, а—г для нескольких значений T .

Во втором режиме постоянное поле E прикладывалось к образцу при 400 К и во время охлаждения со скоростью 1 К/мин регистрировалось значение скорости звука $v_E(T) \equiv v(E) = \text{const}$, T) при E от нуля до 6 кВ/см. Из этих измерений можно получить

$$\delta v^E(E, T) = [v^E(E, T) - v(0, T)] / v(0, T). \quad (2)$$

Укажем прежде всего, что характер полевых зависимостей достаточно

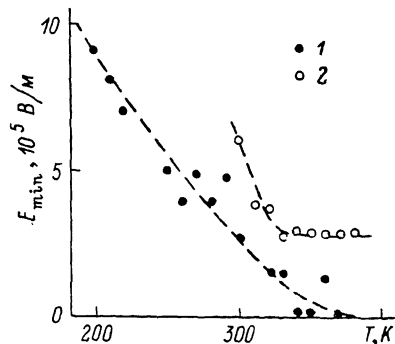


Рис. 2. Температурная зависимость поля E_{\min} для ЦТСЛ 7/65/35 (1) и ЦТСЛ 9/65/35 (2).

сложный и явно отличается от линейного изменения $v(E)$ в обычных сегнетоэлектриках ниже T_c [1-3]. В обоих режимах изменение скорости от поля не зависит от знака поля. Из рис. 1, а—г видно, что характер изменения δv от E различный для керамики на основе PMN, кристалла

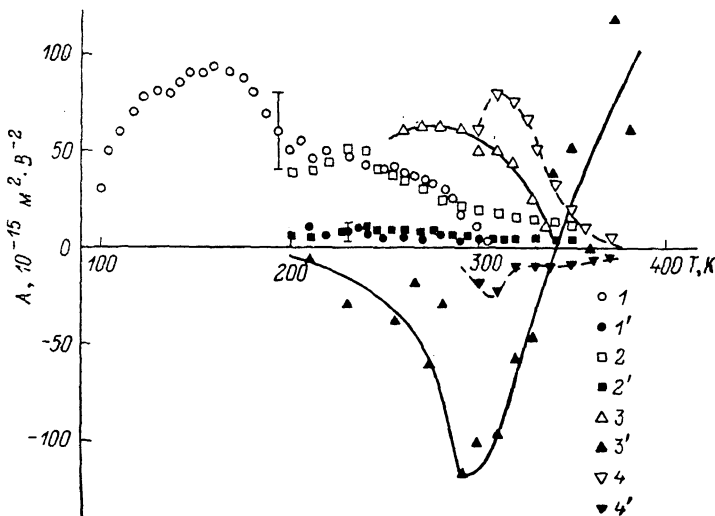


Рис. 3. Температурная зависимость относительного изменения скорости упругих волн $A^{T, E} = \delta v^{T, E} E_0^{-2}$ при $E_0 = 2$ кВ/см для керамики PMN (1, 1'), 0.55 PMN + 0.45 PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O₃ (2, 2'), ЦТСЛ 7/65/35 (3, 3'), ЦТСЛ 9/65/35 (4, 4').

1-4 — A^E , 1'-4' — A^T

PMN и керамики ЦТСЛ. Для керамики PMN наблюдается возрастание скоростей упругих волн v при увеличении поля, т. е. δv положительно, и качественно $\delta v^T(E)$ и $\delta v^E(E)$ похожи. Для керамики ЦТСЛ ход зависимостей δv^T и δv^E резко различается: так, $\delta v^E(E)$ при всех температурах принимает положительные значения, а для $\delta v^T(E)$ имеется область температур, когда $\delta v^T(E)$ становится отрицательным, причем на зависимости $\delta v^T(E)$ имеется минимум при некотором значении поля E_{\min} . Ве-

личина этого поля зависит от температуры (рис. 2). Из рис. 2 видно, что если для ЦТСЛ 9/65/35 величина E_{\min} отлична от нуля во всем температурном диапазоне, то для состава 7/65/35 при увеличении температуры E_{\min} уменьшается и при $T > 380$ К становится равным нулю, т. е. при больших температурах δv^T положительно при всех значениях поля E (рис. 1, з). В кристалле PMN зависимости $\delta v_{T,E}(E)$ одинаковы для $T > T_0 \approx 220$ К, а при меньших T они различаются, но и тогда δv^T отрицательно [5].

Поскольку характер изменения скорости звука от поля в сильных полях достаточно сложен, то для дальнейшего анализа экспериментальных данных мы будем использовать начальный участок зависимости $\delta v(E)$. С этой целью на рис. 3 показаны зависимости $A^{T,E} = \delta v^{T,E}(E_0)^{-2}$ для минимальных из прикладываемых внешних полей ($E_0 = 2$ кВ·см⁻¹).

2. Обсуждение

Значительное различие результатов измерений $\delta v^{T,E}$ для керамики и монокристаллов PMN [5] указывает на важную роль межзеренных границ и других «крупномасштабных» дефектов, а также условий приготовления образца. Это не позволяет построить количественную теорию эффекта. Поэтому ниже мы ограничимся лишь самой грубой качественной интерпретацией полученных данных.

Обычно считается [10-12], что при размытом фазовом переходе «островки» (кластеры) ближнего сегнетоэлектрического порядка возникают уже выше характерной температуры перехода T_n . По мере понижения температуры их число и объем возрастают до тех пор, пока они не сольются. При этом образуется низкотемпературная фаза, состоящая из областей (кластеров, микродоменов и т. п.), внутри которых имеется ближний сегнетоэлектрический порядок, но поляризация на больших масштабах (т. е. в различных кластерах) нескоррелирована. Исходя из такой картины и попытаемся обсудить приведенные в разделе 1 данные. При этом, впрочем, придется перейти к еще более «наивным» соображениям. Будем считать, что переход размывается из-за неоднородностей, приводящих к разбросу температур перехода первого рода.

Приведем теперь выражения для изменения упругого модуля $C = \rho v^2$ в области фазового перехода в чистом сегнетоэлектрике. Для их вывода можно воспользоваться стандартным соотношением

$$C(E, T) - C_0 = -q^2 \chi(T, E) P^2(E, T), \quad (3)$$

C_0 — не критическая часть упругого модуля. Предполагается, что между упругими степенями свободы и поляризацией осуществляется электрострикционная связь: взаимодействие $[F_{\alpha\beta} = q_{ijkl} P_i P_j \mu_{kl}]$. Выражения для $C(T, E)$ при $T < T_n$ для фазового перехода первого рода получаются чрезвычайно громоздкими, поэтому для краткости приведем лишь похожие соотношения для фазового перехода второго рода, которых вполне достаточно для качественного обсуждения. В то же время для $T > T_n$ выражения для переходов первого и второго родов совпадают. Итак, для свободной энергии $F_P = (a/2)P^2 + (b/4)P^4 - EP$

$$C - C_0 = -q^2 \frac{E^2}{a^2} \left(1 - 5 \frac{b}{a^2} E^2 + \dots \right), \quad a > 0, \quad (4)$$

$$C - C_0 = -q^2 \frac{1}{2b} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{b}{a^2} \sqrt{\frac{-a}{b}} E + \frac{b}{-a^2} E^2 - \dots \right), \quad a < 0. \quad (5)$$

Из (4), (5) видно, что выше перехода в чистом сегнетоэлектрике внешнее поле уменьшает v , а ниже перехода поле, параллельное поляризации, увеличивает v (в (5) знак поляризации положителен).

Разные области рассматриваемой системы из-за разброса T_c (т. е. a) находятся в различных состояниях и имеют C , описываемый (4) или (5).

в зависимости от знака локального a . Для получения упругого модуля всей системы можно было бы воспользоваться известными формулами для смесей компонент с различными модулями упругости [13]. Здесь мы, однако, ограничиваемся только качественными соображениями.

Воспользовавшись (5), получим характерные оценки для масштабов величин. Например, для PMN в области перехода [12] $\varepsilon \sim 10^4$ ($\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$) спонтанная поляризация, получаемая из петель гистерезиса, $P \sim 10^{-1}$ Кл/м², $q = CQ = (150 \cdot 10^9) (2.5 \cdot 10^{-2})$ (все величины — в единицах системы СИ). Поэтому для

$$\begin{aligned} \Delta v/v &\sim -q^2 \varepsilon \varepsilon_0 P^2 / (\rho v^2) [1 - \varepsilon \varepsilon_0 E/P + 4 (\varepsilon \varepsilon_0 E/P^2) - \dots] = \\ &= -CQ^2 \varepsilon \varepsilon_0 P^2 [1 - \varepsilon \varepsilon_0 E/P + 4 (\varepsilon \varepsilon_0 E/P^2) - \dots] \end{aligned}$$

при $E = 1$ кВ/см = 10^5 В/м $|\Delta v/v| \sim 10^{-1} (1 - 10^{-1} + 4 \cdot 10^{-2} - \dots)$. По порядку величины второй и третий члены последнего соотношения совпадают с приведенными на рис. 3.

В режиме охлаждения в поле существенная часть областей с ближним сегнетоэлектрическим порядком выстраивается вдоль приложенного электрического поля. Поэтому на низких температурах $\delta v^E > 0$ (см (5)). Если же вспомнить, что выше T_n при размытом переходе уже появляются области с «ближним сегнетоэлектрическим порядком», то понятно, что и во всей области температур δv^E может быть положительно (рис. 3).

Теперь обсудим поведение в изотермическом режиме (zero field cooling): $\delta v^T(T, E)$. При приложении не слишком больших полей в области и ниже перехода далеко не все области с отличным от нуля дипольным моментом выстраиваются параллельно полю. Поэтому члены с нечетными степенями E в (5) взаимно компенсируются и δv^T может стать отрицательным. В любом случае должно быть $\delta v^T(T, E) < \delta v^E(T, E)$, что и наблюдается на эксперименте. Особенно сильно отличается $\delta v^T(T, E)$ от $\delta v^E(T, E)$ на низких температурах, где перевероты кластеров особенно затруднительны. При этом, как следует из формулы (5), $|\delta v^T(T, E)| < |\delta v^E(T, E)|$, когда $E < (-a/2) (-a/b)^{1/2} \sim P/\varepsilon \sim 10$ кВ/см.

На рис. 1, в, г кривые $\delta v^T(E)$ при некоторых полях $E_{\min}(T)$ имеют минимум и при дальнейшем увеличении поля меняют знак. Это указывает на то, что на таких полях происходит переориентация дипольных моментов областей с ближним сегнетоэлектрическим порядком. Значения этих полей, а следовательно, и конкретный вид зависимостей $\delta v^{T,E}(T, E)$ определяются структурой образца. Понятно, что величина $E_{\min}(T)$ должна возрастать по мере уменьшения температуры (рис. 2). Такова самая грубая интерпретация полученных зависимостей.

Эти соображения, разумеется, не могут претендовать на то, чтобы быть исчерпывающими. Прежде всего масштаб неоднородностей считался большим, что далеко не всегда так. Не учитывалось, что измерения проводились на частоте 5 МГц, а, разумеется, не на нулевой. Пока нет возможности объяснить конкретный вид δv для того или иного образца и материала, различия между ними. Наконец, укажем на еще один опущенный при обсуждении фактор, который может понизить значение $\delta v^{T,E}(T, E)$. Действительно, нетрудно показать, что в окрестности фазового перехода первого рода с разбросом температур перехода, описываемым функцией распределения $P(T_n)$, при приложении внешнего поля доля низкотемпературной фазы x увеличивается ($x(E, T) - x(E=0, T) \sim \sim |E|P(T - T_n)$). (Здесь поле считается достаточно малым и межфазные эффекты не учитываются).

В заключение авторы благодарят Н. Н. Парфенову и Л. Ф. Базарову за приготовление керамики, Н. Маматкулова и Н. Мухтарова за участие в измерениях ЦТСЛ-керамики, а В. В. Леманова — за внимание к работе.

- [1] Агишев Б. А., Леманов В. В., Юшин Н. К. // ФТТ. 1977. Т. 20. № 9. С. 1031—1032.
- [2] Агишев Б. А., Лайтман Б. Д., Леманов В. В., Полховская Т. М., Юшин Н. К. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 1. С. 142—146.
- [3] Юшин Н. К., Смирнов С. И., Туровец А. Г., Линник В. Г., Агишев Б. А. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. № 6. С. 374—379.
- [4] Юшин Н. К. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. № 21. С. 1304—1307.
- [5] Юшин Н. К., Дороговцев С. Н., Смирнов С. И. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 2. С. 125—129.
- [6] Смоленский Г. А., Исупов В. А., Юшин Н. К., Смирнова Е. П., Гулямов Г., Насыров А. Н. // ЖТФ. 1985. Т. 55. № 12. С. 2368—2371.
- [7] Юшин Н. К., Гулямов Г., Маматкулов Н., Мухтаров Н. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 14. С. 1271—1275.
- [8] Смоленский Г. А., Юшин Н. К., Смирнов С. И., Гулямов Г. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 932—934.
- [9] Binder K., Jang A. P. // Rev. Mod. Phys. 1985. V. 58. N 3. P. 801—849.
- [10] Смоленский Г. А., Исупов В. А. // ЖТФ. 1954. Т. 24. № 4. С. 1375—1383.
- [11] Gross L. E. // Ferroelectrics. 1988. V. 76. N 2. P. 241—267.
- [12] 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. 396 с.
- [13] Шермергор Т. Д. Теория упругости микронеоднородных сред. М.: Наука, 1977. 400 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
31 августа 1989 г.