

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ИЗМЕРЕНИЯ НА НИЗКО- И ИНФРАНИЗКОЧАСТОТНЫЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК СЕГНЕТОКЕРАМИКИ 0,89PMN-0,11PZT

Показано, что приложение смещающего электрического поля к сегнетокерамике магнониобата титаната-цирконата свинца (0,89PMN-0,11PZT) приводит к появлению аномалий на зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$. Установлено, что при нагреве образца от низких температур в нулевом поле индуцированное сегнетоэлектрическое состояние разрушается в несколько этапов. По температурным зависимостям остаточной поляризации $P_r(T)$ и реверсивным зависимостям $\varepsilon(E_{\pm})$ определены интервалы температур, в которых поведение свойств 0,89PMN-0,11PZT сходны с поведением свойств нормального сегнетоэлектрика, стекло-дипольной системой и суперпараэлектрика.

It was shown that application of bias electric field brings to appearance of anomalies on dependence dielectrics permittivity $\varepsilon(T)$ in 0,89PMN-0,11PZT ferroceramics. It was detected that polar state induced during field-cooling run after removing electric field is disappeared through several stages by heating of samples at zero bias field. On the base thermal dependence remaining polarization $P_r(T)$ and reversal dependence $\varepsilon(E_{\pm})$ it was detected three thermal range in which properties the 0,89PMN-0,11PZT like to typical ferroelectric, a dipole-glassy and superparaelectrics consequently.

В последнее время в физике твердого тела особый интерес вызывают исследования физических явлений, происходящих в разупорядоченных сегнетоэлектрических системах, к которым, в частности, относятся сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом (РФП) или релаксоры [1]. С одной стороны, это обусловлено широким использованием данных материалов в технике [2, 3], а с другой — они являются удобными (модельными) объектами для изучения протекания различных неравновесных процессов в неупорядоченных системах. Однако многие явления, происходящие в неупорядоченных объектах, оказались настолько сложными, что до сих пор большая часть вопросов о природе релаксоров, влиянии динамики дефектов на процессы, имеющие место в области РФП, остается открытой. Несмотря на большое число работ, даже для модельного релаксора магнониобата свинца (PMN) не выработано единой точки зрения на природу возникающих состояний диэлектрической поляризации и процессов ее изменений в зависимости от температуры и прикладываемого к образцу электрического поля.

С учетом эффективности применения различных видов воздействия электрического поля на релаксорные системы [4, 5] была поставлена цель — исследовать влияние режима измерений на процессы поляризации и переполаризации в сегнетоэлектрических твердых растворах, состоящих из двух компонентов: модельного релаксора PMN и сегнетоэлектрика с обычным фазовым переходом PZT. Полученные результаты позволят выявить преимущества и недостатки системы PMN-PZT по отношению к PMN в прикладном плане и особенности фазового перехода в сложных сегнетоэлектрических системах, что является актуальным и в плане фундаментальных исследований неупорядоченных материалов.

Объектами исследования являлись образцы сегнетокерамики $(1-x)\text{Pb}[\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3-x\text{Pb}[\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}]\text{O}_3$, где $x = 0,11$ ат. %, приготовленные

по обычной керамической технологии на волгоградском заводе «Аврора». Для диэлектрических исследований использовались плоскопараллельные пластины толщиной $d=0,2$ мм, на большие поверхности которых наносились электроды методом вжигания серебряной пасты. Действительная (ϵ') и мнимая (ϵ'') части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* на низкой и инфранизкой частоте ν ($0,1 \dots 1000$ Гц) измерялись мостовым методом в слабых синусоидальных полях ($E_0 \approx 1 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$) в динамических температурных режимах нагрева и охлаждения со скоростью ~ 1 °С/мин в интервале температур $-180 \dots 100$ °С. Использовались следующие режимы приложения к образцу постоянного электрического поля (E_+): 1) охлаждение без поля (ZFC — zero field cooling); 2) охлаждение в поле (FC — field cooling); 3) нагрев без поля после охлаждения в поле (ZFHaFC — field heating after zero field cooling). Для устранения остаточных эффектов образец перед каждым измерением отжигался при температуре 100 °С, где и прикладывалось E_+ . Для достижения максимально поляризованного состояния твердого раствора 0,89PMN-0,11PZT величину постоянного смещающего поля выбирали соответствующей коэрцитивному полю материала $E_+ \approx E_c \approx 15$ кВ/см, предварительно определенной из петель поляризации на частоте 0,1 Гц.

Измерения реверсивных (полевых) зависимостей диэлектрической проницаемости $\epsilon(E_+)$ проводились мостовым методом на частоте 1 кГц слабого поля E_0 при ступенчатой подаче смещающего поля E_+ . Температурные зависимости остаточной поляризации $P_r(T)$ получены из петель поляризации, измеренных осциллографическим методом в квазистатическом режиме с использованием модифицированной схемы Сойера — Тауэра.

На рис. 1 представлена температурно-частотная зависимость $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$, полученная на частотах 1, 10 и 1000 Гц и $\Delta\epsilon(T) = \epsilon_{1\text{Гц}}(T) - \epsilon_{1\text{кГц}}(T)$ для неполяризованных образцов (ZFC) (а, б) и предварительно поляризованных, но нагретых без смещающего поля (ZFHaFC) (в, г). Видно, что при температурах $-40 \dots -30$ °С в режиме ZFHaFC можно выделить аномалии в виде изломов кривых $\epsilon'(T)$ или скачков на $\epsilon''(T)$, особенно на ИНЧ, которые свидетельствуют о процессах деполяризации предварительно поляризованного материала.

В частности, в работах [6—9] было показано, что распад предварительно поляризованного состояния релаксоров происходит при некоторой характерной температуре $-T_d$, которая (как и в нашем случае) сопровождается аномалиями $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ и лежит на $20 \dots 30$ °С ниже температуры максимума диэлектрической проницаемости (T_m).

Отметим, что, как в поляризованных, так и в неполяризованных образцах 0,89PMN-0,11PZT релаксационные процессы вносят существенный вклад в диэлектрическую проницаемость, особенно на ИНЧ ($\nu=1$ Гц). Из рис.1 видно, что дисперсия ниже $T_d \approx -40$ °С незначительна, тогда как выше T_d она резко возрастает и затем, увеличиваясь вплоть до T_m , достигает максимума (рис. 1, кривая 1).

В низкотемпературной области ($T < T_d$) для предварительно поляризованных образцов (режим ZFHaFC) установлено существование еще двух особых температурных точек ($T_1 \approx -160$ и $T_2 \approx -80$ °С), в которых монотонные зависимости $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ имеют аномалии в виде изломов и локальных максимумов,

соответственно. Из рис. 2 видно, что температурное положение этих максимумов (при $T_1 \approx -160$ °С) практически не зависит от частоты измерительного поля. При этом следует заметить, что эффективная глубина дисперсии $\Delta\epsilon'(T)$ в режиме ZFHaFC (рис. 2, врезка, кривая 2) остается неизменной вплоть до температур $-100 \dots -90$ °С, т.е. до начала появления второй аномалии $\epsilon'(T)$.

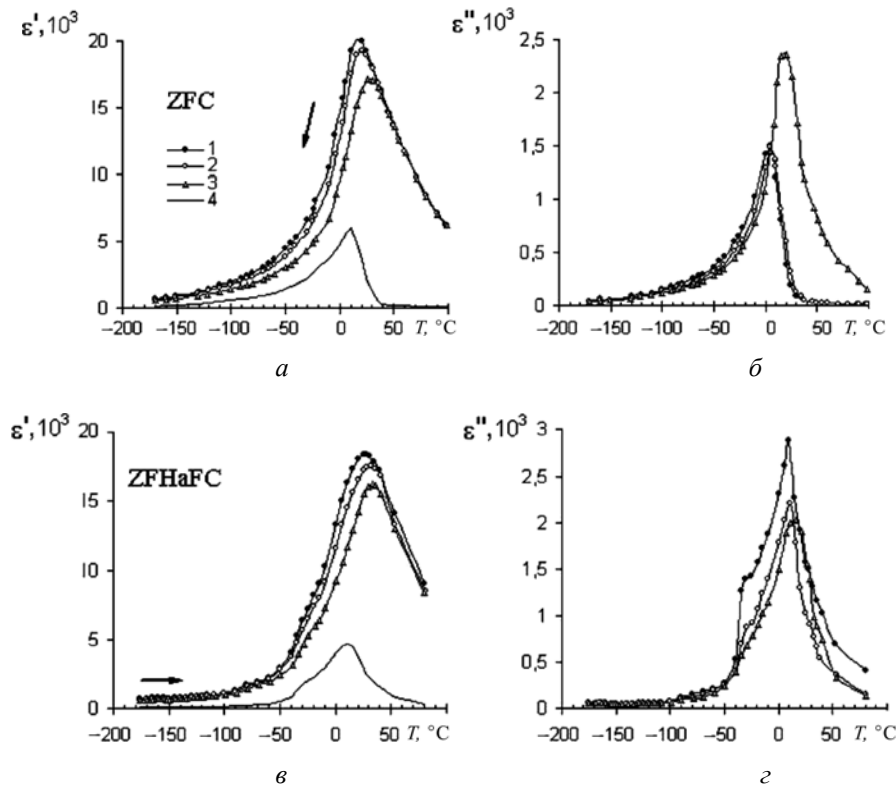


Рис. 1. Температурные зависимости ϵ' , ϵ'' и $\Delta\epsilon$ сегнетокерамики 0,89PMN-0,11PZT в режимах ZFC (а, б) и ZFHaFC (в, г) в слабых полях: 1 — 1 Гц; 2 — 10 Гц; 3 — 1000 Гц; 4 — $\Delta\epsilon(T)$

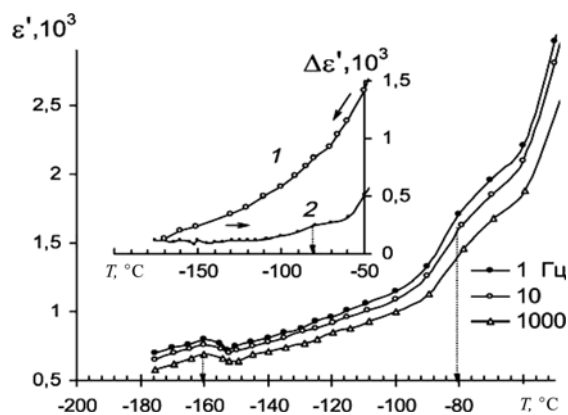


Рис. 2. Низкотемпературная область $\epsilon'(T)$ сегнетокерамики 0,89PMN-0,11PZT в режиме ZFHaFC. На врезке температурные зависимости $\Delta\epsilon'(T)$: 1 — ZFC; 2 — ZFHaFC

Отсутствие зависимости $\Delta\epsilon'$ от температуры при нагревании может свидетельствовать о том, что, в целом, поляризационно-деформационное состояние предварительно поляризованной сегнетокерамики 0,89PMN-0,11PZT существенно не изменяется при $T \ll T_d$, в то время как при охлаждении материала (без воздействия смещающего поля) происходит заметное уменьшение $\Delta\epsilon'(T)$ (рис. 2, врезка, кривая 1).

На рис. 3 представлены температурные зависимости $\lg(\epsilon')$ и $\lg(\epsilon'')$ для твердого раствора 0,89PMN-0,11PZT на частоте 1 кГц для разных режимов приложения электрического поля в соответствии со следующим циклом: ZFC $\rightarrow$ FC $\rightarrow$ ZFHaFC. Представление результатов в виде $\lg(\epsilon^*)$ позволяет более детально проанализировать характер диэлектрического отклика во всей области исследованных температур. Из рис. 3 видно, что при охлаждении 0,89PMN-0,11PZT без поля (ZFC), так же как и в случае модельного релаксора PMN [6], никаких существенных изменений в поведении $\lg(\epsilon')$ и $\lg(\epsilon'')$ ниже T_m не обнаружено.

Приложение к образцу поля $E = 15 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ (режим FC) приводит к незначительному уменьшению максимальных значений ϵ'_m (см. рис. 3, врезка). При этом положение T_m и ширина максимума $\epsilon'(T)$ практически не изменились. В тоже время зависимость $\epsilon''(T)$, а также максимальные значения ϵ''_m оказываются более чувствительными к воздействию электрического поля. Заметим, что отмеченные эффекты являются типичными проявлениями физических свойств в релаксорных сегнетоэлектриках (СЭ). Так в [4] показано, что T_m в релаксоре PMN под действием внешнего электрического поля может смещаться как в область более низких, так и в область более высоких температур и, как правило, в обоих случаях смещающее внешнее электрическое поле подавляет максимальные значения ϵ'_m .

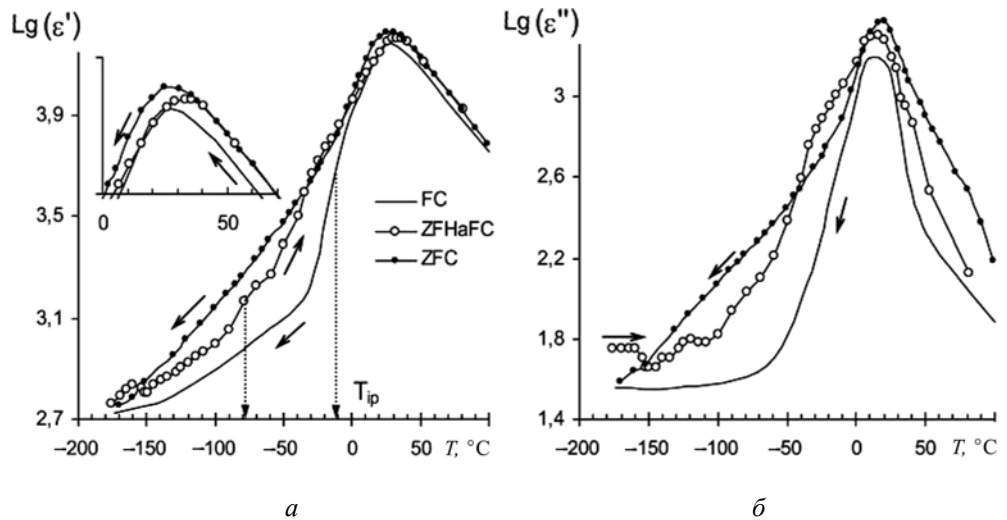


Рис. 3. Температурные зависимости $\epsilon'(a)$ и $\epsilon''(b)$ на частоте 1000 Гц сегнетокерамики 0,89PMN-0,11PZT при различных режимах приложения внешнего поля. На врезке температурные зависимости $\epsilon'(T)$ в максимуме

Следует отметить, что отсутствие смещения температуры максимума на зависимости $\varepsilon'(T)$ в составах $(1-x)\text{PMN}-x\text{PZT}$ при концентрации (PZT 0,11 ат. %) и менее, по-видимому, связано со свойствами материала, близкими к свойствам дипольного стекла, в котором преобладающий вклад дают отдельные ПНО или полярные кластеры.

При охлаждении релаксорной сегнетокерамики 0,89PMN-0,11PZT в смещающем поле (режим FC) наблюдается только одна аномалия в виде скачка $\varepsilon'(T)$ при температуре $T_{ip} \approx -10^\circ\text{C}$ (рис. 3, а — FC), ниже которой, вероятно, и происходит индуцирование макроскопически полярного состояния во всем объеме образца. Такое поведение аналогично тому, что наблюдается в других релаксорах: PMN [4, 6] или в PBSN-6 [9]. Заметим, что температура индуцирования полярной фазы ($T_{ip} \approx -10^\circ\text{C}$) достаточно близко лежит к температуре Фогеля — Фулчера ($T_f \approx -16 \pm 1^\circ\text{C}$), полученной в режиме ZFC и совпадает с $T_f \approx -10^\circ\text{C}$, полученной в режиме ZFNaFC. Этот факт может, свидетельствовать о том, что при температуре T_{ip} , а точнее T_f , происходит переход фазового состояния материала 0,89PMN-0,11PZT из релаксорной эргодической фазы в релаксорную неэргодическую, подобно тому, как это было показано, например, при исследовании диэлектрических и оптических свойств кристалла PBSN-6 [9]. При дальнейшем охлаждении, начиная с температур $T \approx -50 \dots -60^\circ\text{C}$, по-видимому, происходит увеличение или объединение отдельных взаимодействующих ПНО в более крупные полярные образования — кластеры [10].

Иначе говоря, это индуцированное электрическим полем состояние является неоднородной СЭ фазой с микродоменной структурой, т.е. в объеме образца все еще остаются островки неполярной фазы. Дальнейшее понижение температуры приводит к переходу в СЭ фазу оставшихся ПНО и постепенному исчезновению неполярных прослоек, и, таким образом, формированию макродоменного состояния. Однако в [11] методом высокоразрешающей электронной микроскопии (ТЕМ) было показано, что наряду с доменной структурой в объеме керамического образца PMN все еще присутствовали вкрапления (островки) неполярной фазы размерами 2...5 нм. Поэтому данное (индуцированное) полярное состояние 0,89PMN-0,11PZT, по-видимому, так же как и в релаксоре PMN [11], нельзя считать однородной СЭ фазой (с полиили монодоменной структурой). В первую очередь это обусловлено сложной гетерофазной структурой состава 0,89PMN-0,11PZT с неоднородностями различного масштаба и керамической природой материала, близкого по свойствам к релаксору PMN. Так же нужно учесть и то, что в низкотемпературной области (или при больших смещающих полях) в сегнетокерамике 0,89PMN-0,11PZT кроме тригональной ($3m$) фазы PMN [6] имеет место и ромбоэдрическая ($R3m$), обусловленная добавкой PZT.

Таким образом, учитывая всю сложность фазового состояния 0,89PMN-0,11PZT, можно ожидать, что при нагреве образца от низких температур в отсутствие смещающего поля начнут происходить процессы распада макроскопической поляризации образца, которые будут сопровождаться соответствующими аномалиями электрофизических свойств. Однако вследствие очень широкого спектра релаксации процессов при низких температурах эти аномалии будут иметь менее выраженный характер, и при этом можно предположить, что такой распад происходит в несколько этапов. Так, при нагреве предвари-

тельно поляризованной сегнетокерамики 0,89PMN-0,11PZT в нулевом смещающем поле (ZFNaFC) при $T_1 \approx -160^\circ\text{C}$ происходит первый этап распада макродоменной структуры на микродомены. Дальнейшее увеличение температуры приводит ко II этапу распада микродоменов на нанодомены в интервале $T_2 \approx -90 \dots -60^\circ\text{C}$ (рис. 2). Третий этап при $T \approx -40^\circ\text{C}$ (рис. 1, в, г), вероятнее всего, соответствует полному разрушению поляризованного состояния и образованию отдельных флуктуирующих полярных кластеров или ПНО, которые и дают основной вклад в низко- и инфранизкочастотную дисперсию ε^* в этом и более высокотемпературном диапазоне.

В пользу утверждения о последовательности этапов эволюции фазового состояния могут также свидетельствовать поведение температурной зависимости остаточной поляризации $P_r(T)$ и результаты исследования реверсивных зависимостей $\varepsilon(E_-)$. Так температурную зависимость $P_r(T)$, представленную на рис. 4, можно условно разделить на три интервала. Первый — от -180 до -50°C — соответствует СЭ состоянию. Здесь поведение $P_r(T)$, обусловлено динамикой доменной структуры, что в частности, подтверждается и поведением реверсивной зависимости $\varepsilon(E_-)$ ($T = -100^\circ\text{C}$). В этом интервале температур вид $\varepsilon(E_-)$ свидетельствует о переключении доменной структуры материала (рис. 4, врезки). Второй температурный интервал, от -50°C до T_m , соответствует состоянию, близкому к дипольному. Здесь $P_r(T)$ резко уменьшается с температурой вследствие появления параэлектрических прослоек, разрушающих доменное состояние. При этом зависимости $\varepsilon(E_-)$ (как и петли поляризации) приобретают практически безгистерезисный вид (рис. 4, врезки, $T = -15^\circ\text{C}$). И, наконец, третий интервал соответствует суперпараэлектрическому (макроскопически неполярному) состоянию, но где отдельные невзаимодействующие полярные области дают существенные вклад в релаксацию поляризации, что доказывает отличная от нуля $P_r(T)$ и существенная нелинейность $\varepsilon(E_-)$ (рис. 4, $T = 53^\circ\text{C}$).

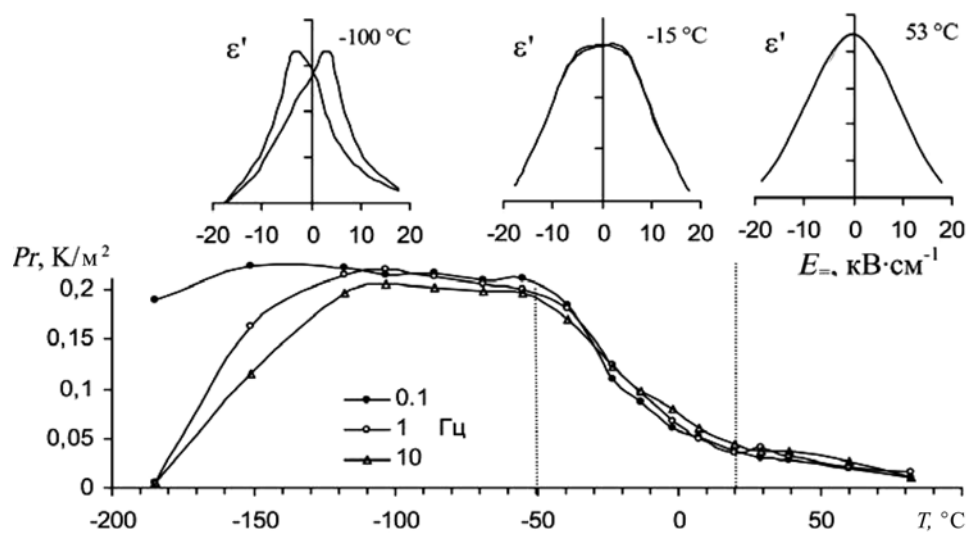


Рис. 4. Температурная зависимость остаточной поляризации $P_r(T)$ и реверсивных зависимостей $\varepsilon(E_-)$ (врезки) в сегнетокерамике 0,89PMN-0,11PZT

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Cross L.E. Relaxor ferroelectrics // *Ferroelectrics*. 1987. V 76. № 1/2. P. 241—267.
2. Смоленский Г.А. Электрострикционная сегнетокерамика и ее применения / Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, Н.К. Юшин // *Изв. АН СССР. сер. физ.* 1987. Т. 51. № 10. С. 1742—1747.
3. Large electrostrictive effects in relaxor ferroelectrics / L.E. Cross, S.J. Jang, R.E. Newnham et al // *Ferroelectrics*. 1980. V. 23. P. 187—192.
4. Колла Е.В. Свойства индуцированной полем сегнетоэлектрической фазы в монокристалле магнониобата свинца / Е.В. Колла, С.Б. Вахрушев, Е.Ю. Королева, Н.М. Окунева // *Физика твердого тела*. 1996. Т. 38. № 7. С. 2183—2194.
5. Colla E.V. Long-time relaxation of the dielectric response in lead magnoniobate / E.V. Colla, E.Yu. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 4. № 9. P. 1681—1684.
6. Optical, dielectric and polarization studies of the electric field – induced phase transition in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [PMN] / Zuo-Guang Ye Hans Schmid // *Ferroelectrics*. 1993. V. 145. P. 83—108.
7. Бурханов А.И. Медленные процессы релаксации поляризации в неупорядоченных сегнетоэлектриках и родственных материалах : автореф. дис. ...д-ра. физ.-мат. наук. Воронеж, 2004. 32 с.
8. Температура T_d и степень размытия сегнетоэлектрического фазового перехода / В.А. Исупов, И.П. Пронин, Т. Аязбасв, Т.А. Шаплыгина // *Изв. АН. СССР. Сер. физ.* 1993. Т. 57. № 3. С. 23
9. Особенности сегнетоэлектрических фазовых переходов в монокристаллах твердых растворов $\text{Pb}_{0,96}\text{Ba}_{0,04}\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ и $\text{Pb}_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ / Л.С. Камзина, И.П. Раевский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотряков // *Физика твердого тела*. Т. 44. Вып. 9. 2002. С. 1676—1680.
10. Камзина Л.С. Влияние электрического поля на перколяционный фазовый переход в монокристаллах скандотанталата свинца / Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник // *Физика твердого тела*. 2000. Т. 42. Вып. 1. С. 136.
11. Transmission electron microscope observation of relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ / M. Yoshido, Sh. Mori, N. Yamamoto et al // *Journal of the Korean Phys. Soc.* 1998. V. 32. P. 993—995.
12. Яффе Б. Пьезоэлектрическая керамика / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе // М. : Мир, 1974. 288 с.