

# Кинетика фрактальных кластеров при фазовых превращениях в релаксорной PLZT-керамике

© В.Я. Шур, Г.Г. Ломакин, В.П. Куминов, Д.В. Пелегов, С.С. Белоглазов, С.В. Словиковский, И.Л. Соркин

Институт физики и прикладной математики Уральского государственного университета,  
620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: Vladimir.Shur@usu.ru

(Поступила в Редакцию 27 июля 1998 г.)

С использованием фрактального формализма исследовалась эволюция гетерофазного состояния (состоящего из полярных нанобластей в неполярной матрице) при поляризации в электрическом поле в области размытого фазового перехода в прозрачной релаксорной сегнетоэлектрической керамике PLZT 8/65/35. Из результатов измерений упругого рассеяния проходящего света определены зависимости от времени фрактальных размерностей полярных кластеров при поляризации и самопроизвольном обратном переключении при различных температурах. Предложены сценарии эволюции гетерофазного и нанодоменного состояний в релаксорах при изменении температуры и воздействия электрического поля.

Релаксорное состояние в сегнетоэлектриках в последнее время интенсивно исследуется. Интерес к этому классу веществ обусловлен тем, что в этих материалах в широком температурном интервале существуют аномалии восприимчивостей, которые в обычных сегнетоэлектриках наблюдаются только вблизи точки фазового перехода. Наличие рекордных восприимчивостей открывает широкие возможности для разнообразных практических применений [1].

Известно, что гетерофазное состояние, существующее в широком температурном интервале в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом, состоит из сегнетоэлектрических (полярных) областей нанометрических размеров (polar nanoregions), внедренных в параэлектрическую (неполярную) матрицу. Отдельные полярные нанобласти можно наблюдать только с помощью электронного микроскопа высокого разрешения [1,2]. При охлаждении доля полярной фазы возрастает, что приводит к слиянию нанобластей и образованию полидоменных кластеров сложной формы. Спонтанная поляризация ( $\mathbf{P}_s$ ) отдельных полярных нанобластей и нанодоменов в кластерах ориентирована беспорядочно, что приводит к полному отсутствию усредненной по макрообъему  $\mathbf{P}_s$ . Только при воздействии внешнего электрического поля можно упорядочить ориентацию  $\mathbf{P}_s$  в нанобластях.

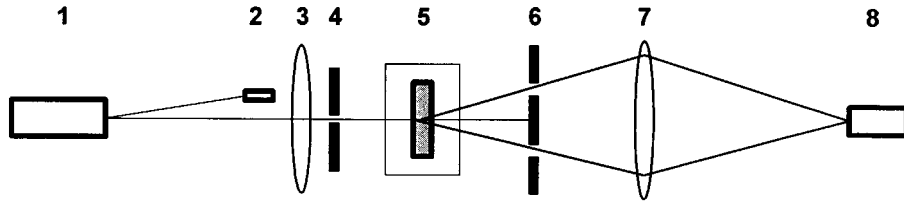
Сверхмалые размеры нанобластей не позволяют использовать оптические методы визуализации для исследования кинетики их перестройки при поляризации. Вместе с тем в релаксорной керамике в электрическом поле резко возрастает интенсивность рассеянного света [3]. Высокая чувствительность рассеяния света к локальным значениям спонтанной поляризации позволяет получать информацию о кинетике процесса поляризации из *in situ* измерений. Фрактальный подход к анализу экспериментальных данных по рассеянию света на кластерах полярной фазы в релаксорах позволяет получать количественную информацию о кинетике роста и ориентации "невидимых" объектов в электрическом поле [4–8].

Для определения изменения фрактальной размерности системы могут обрабатываться результаты как косвенных интегральных, так и прямых измерений. Прямые методы измерений заключаются в регистрации последовательностей мгновенных изображений системы на отдельных этапах ее эволюции. Их использование связано со значительными экспериментальными трудностями и сложной математической обработкой огромных объемов информации. Значительными преимуществами обладают интегральные методы, среди которых особое место принадлежит измерению малоуглового рассеяния, широко используемого для определения фрактальных размерностей статических структур [9–12]. Наиболее доступным для изучения быстрых кинетических процессов является *in situ* измерение угловой зависимости рассеянного света [13]. К несомненным достоинствам метода следует отнести универсальность (измерения в проходящем и отраженном свете), оперативность (частота измерений до 200 Hz), локальность (диаметр зонда до 100  $\mu\text{m}$ ), а также высокую чувствительность и пространственное разрешение (до 100 nm) [6,7,13].

В работе для определения пространственного распределения рассеивающих центров в релаксорах из анализа угловых зависимостей интенсивности рассеянного света использован фрактальный формализм.

## 1. Эксперимент

В качестве объектов исследования была использована горячепрессованная прозрачная крупнозернистая (размер зерен 4–7  $\mu\text{m}$ ) керамика цирконата–титаната свинца, легированного лантаном PLZT 8/65/35, демонстрирующая классическое релаксорное поведение в широком температурном интервале. Анализировалось изменение продольного рассеяния монохроматического света при воздействии прямоугольных импульсов поля. На поверхности плоскопараллельных пластин керамики толщиной менее 100  $\mu\text{m}$  напылялись сплошные прозрачные электроды на основе окислов индия и олова. Для поляризации



**Рис. 1.** Оптическая схема установки. 1 — лазер, 2 — фотодиод, 3, 7 — линзы, 4 — диафрагма, 5 — образец в термостате, 6 — сменная кольцевая диафрагма, 8 — ФЭУ.

использовались однополярные прямоугольные импульсы поля длительностью 0.001–1 s с частотой следования 0.1–0.5 Hz и амплитудой до 400 V.

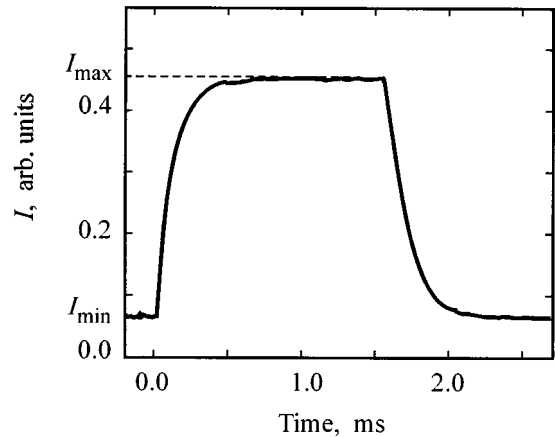
При циклическом воздействии импульсов поля детально воспроизводилась зависимость от времени интенсивности света  $I(t)_\alpha$ , рассеянного на угол  $\alpha$ . Эта особенность позволила определять мгновенные индикатрисы рассеяния  $I(\alpha)_t$  (для момента времени  $t$ ) из серии последовательных измерений  $I(t)_\alpha$  для света, рассеянного на различные углы  $\alpha$  (выделенные с помощью набора кольцевых диафрагм).

Оптическая схема установки для измерений угловых зависимостей рассеянного света приведена на рис. 1. Источником света служит гелий-неоновый лазер 1 мощностью 3 mW и длиной волны  $0.63 \mu\text{m}$ . Интенсивность излучения контролируется фотодиодом 2. Сформированный линзой 3 и выделенный диафрагмой 4 параллельный луч основной моды излучения проходит через образец 5, помещенный в оптический термостат. Сменные кольцевые диафрагмы 6 позволяют измерять интенсивность света при углах рассеяния от  $20'$  до  $10^\circ$  с разрешением около  $20'$ . Линза 7 фокусирует рассеянный свет на фотокатод ФЭУ 8. Автоматизированная установка на базе IBM PC позволяет регистрировать интенсивность лазера и рассеянного света. Разрешение системы регистрации по времени менее  $1 \mu\text{s}$ .

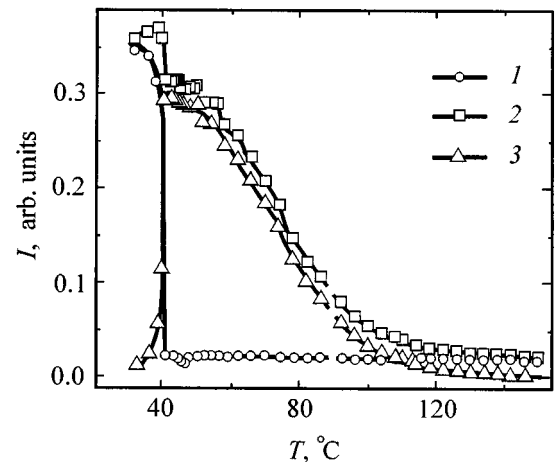
## 2. Результаты измерений

Изменение интегральной интенсивности рассеянного света при воздействии прямоугольного импульса поля может быть разделено на две части: "переключение" (switching), при котором интенсивность увеличивается и достигает максимального значения  $I_{\text{max}}$ , и самопроизвольное "обратное переключение" (backswitching), при котором восстанавливается исходное прозрачное состояние с фоновым рассеянием  $I_{\text{min}}$  (рис. 2). Из температурной зависимости амплитуд рассеянного света (рис. 3) видно, что индуцированное полем изменение рассеяния наблюдается в интервале температур от 45 до  $120^\circ\text{C}$ , где  $T_{\text{max}} = 120^\circ\text{C}$  — температура максимума диэлектрической проницаемости, а  $T_{\text{ph}} = 45^\circ\text{C}$  — температура фазового перехода из релаксорного состояния в сегнетоэлектрическое.

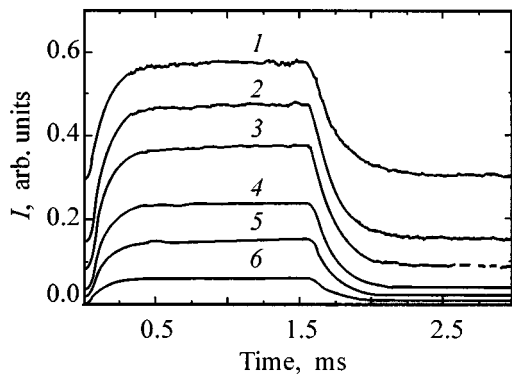
Из набора зависимостей от времени интенсивности света  $I(t)_\alpha$ , рассеянного на фиксированные углы (рис. 4), определялись угловые зависимости интенсивности рассеянного света  $I(\alpha)_t$  для различных моментов времени (фаз переключения) (рис. 5). При обработке экспериментальных данных предполагалось, что рассеивающие центры являются фрактальными кластерами.



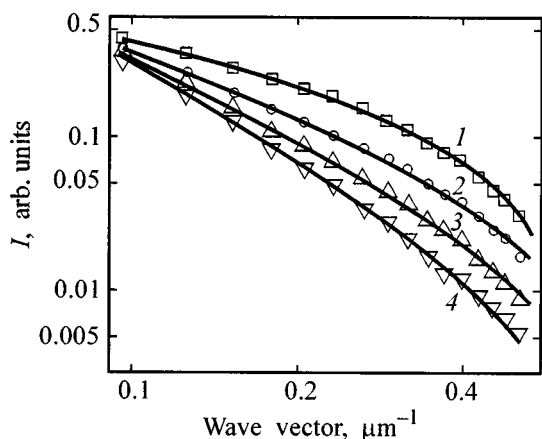
**Рис. 2.** Типичное изменение интегральной интенсивности рассеянного света при подаче прямоугольных импульсов напряжения ( $E = 10 \text{ kV/cm}$ , длительность импульса 1.5 ms,  $T = 60^\circ\text{C}$ ).



**Рис. 3.** Температурная зависимость параметров рассеянного света ( $1 - I_{\text{min}}$ ,  $2 - I_{\text{max}}$ ,  $3 - \Delta I$ ) при охлаждении ( $E = 10 \text{ kV/cm}$ , длительность импульса 1.5 ms).



**Рис. 4.** Изменение интенсивности рассеянного света для углов  $\varphi = 0.72$  (1), 1.03 (2), 1.82 (3), 2.29 (4), 2.33 (5) и  $2.93^\circ$  (6) при подаче прямоугольных импульсов напряжения ( $T = 60^\circ\text{C}$ ).



**Рис. 5.** Мгновенные угловые зависимости интенсивности рассеянного света.  $t$  (ms): 1 — 1.59, 2 — 1.72, 3 — 1.85, 4 — 2.17. Результаты эксперимента аппроксимированы формулой (2).

Известно, что кластеры полярной фазы в релаксорах представляют собой объекты со сложной структурой, для анализа угловых зависимостей упругого рассеяния света на которых успешно используют фрактальный формализм [14–16]. Кроме того, на примере классических релаксоров PST и PMN было показано, что и индуцированные полем полярные кластеры являются фрактальными объектами [14,15] и для них выполняется классическая зависимость амплитуды рассеянного света  $I_{sc}$  от волнового вектора  $\mathbf{q}$  [12]

$$I_{sc}(q) \sim q^{-D}, \quad (1)$$

где  $\mathbf{q} = (4\pi/\lambda) \sin(\varphi/2)$ ,  $\varphi$  — угол рассеяния,  $\lambda$  — длина волны,  $D$  — фрактальная размерность.

Очевидно, что зависимость (1) в нашем случае не выполняется во всем диапазоне углов (размеров) (рис. 5). Поэтому при обработке экспериментальных данных мы учитывали ограниченные размеры (upper length scale cutoff) исследуемых кластеров. При этом использовалась

модифицированная зависимость [9–1]

$$I_{sc}(q) \sim \Gamma(D-1)\xi^D(1+q^2\xi^2)^{-(D-1)/2}(q\xi)^{-1/2} \times \sin[(D-1)\arctan(q\xi)], \quad (2)$$

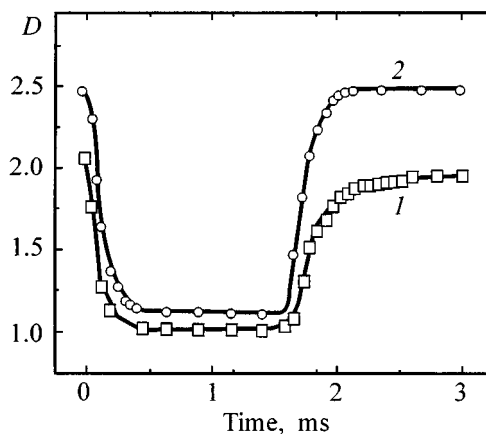
где  $\Gamma(x)$  — гамма-функция,  $\xi$  — фрактальная длина корреляции.

Экспериментальные точки аппроксимировались во всем угловом диапазоне зависимостью (2) с фиксированным значением  $\xi$ , что позволило надежно определять фрактальную размерность.

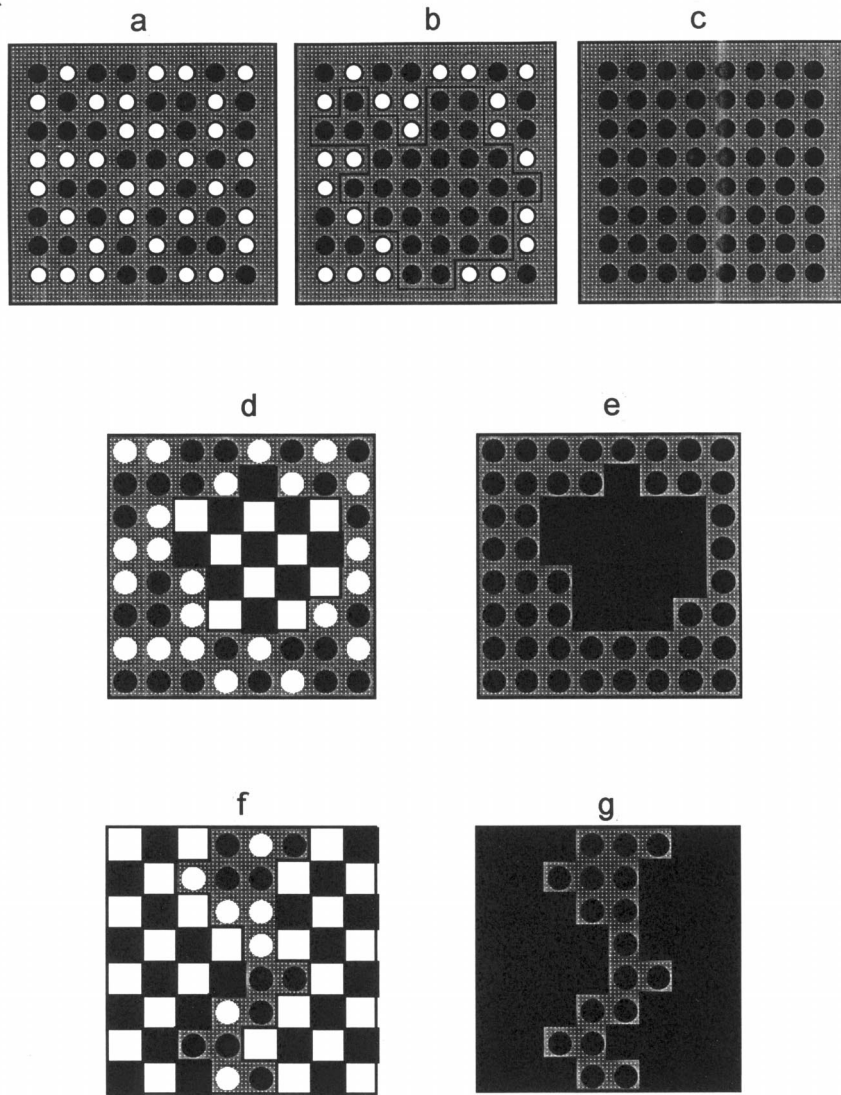
### 3. Обсуждение результатов

Изменения фрактальной размерности при поляризации и обратном переключении для двух температур приведены на рис. 6. Видно, что кинетику гетерофазного состояния при воздействии импульса поля можно рассматривать как эволюцию фрактального объекта. Значительное уменьшение фрактальной размерности при воздействии внешнего поля подобно тенденции, наблюдаемой при понижении температуры. Анализ  $D(t)$  позволяет проследить за кинетикой процесса: начальное уменьшение свидетельствует об изменении структуры рассеивающих центров при поляризации релаксора, значение  $D$  на линейном участке характеризует структуру поляризованного состояния, а последующее увеличение фрактальной размерности описывает кинетику возвращения системы в исходное состояние.

Природа рассеивающих центров изменяется при охлаждении по мере приближения к точке перехода в сегнетоэлектрическую фазу. Вдали от  $T_{ph}$  в неполярной матрице существуют только изолированные разупорядоченные полярные нанобласти (рис. 7, а). При включении поля они постепенно ориентируются в одном направлении, образуя при этом ”динамические полярные кластеры”,



**Рис. 6.** Изменение моментальных значений фрактальной размерности при воздействии прямоугольного импульса поля.  $T$  ( $^\circ\text{C}$ ): 1 — 47, 2 — 60.



**Рис. 7.** Схема эволюции гетерофазной структуры, существующей в релаксорной фазе, при различных температурах под действием электрического поля: *a–c* — значительно выше  $T_{ph}$ , *d, e* — вблизи  $T_{ph}$ , *f, g* — при  $T_{ph}$ ; *a, d, f* — без поля, *c, e, g* — в поле, *b* — в процессе поляризации. Темные и светлые точки — полярные нанодомены с различной ориентацией поляризации, темные и светлые квадраты — нанодомены с различной поляризацией, серая область серого цвета — неполярная матрица. ”Динамический кластер” выделен на *b*.

состояние из соседних нанодоменов с одинаковым направлением поляризации (рис. 7, *b*). ”Динамические кластеры” с достаточно большими размерами служат центрами рассеяния. В поляризованном образце рассеяние наблюдается только на границах зерен (рис. 7, *c*).

В окрестности  $T_{ph}$  при слиянии полярных нанодоменов образуются полидоменные кластеры с доменами наноразмеров (рис. 7, *d*). Однако и в этом случае без поля отсутствует макрополяризация и среда оптически однородна, поскольку спонтанная поляризация в соседних нанодоменах ориентирована хаотически. Линейные размеры полидоменных кластеров достаточно велики, поэтому на них наблюдается рассеяние после монодоменизации под действием внешнего поля (рис. 7, *e*).

Непосредственно вблизи температуры полного перехода в сегнетоэлектрическую фазу (рис. 7, *f*) после перколяционного перехода формируются ”бесконечные” полидоменные кластеры, размеры которых равны размеру зерен. В этом случае рассеяние после поляризации происходит на границах зерен и неполярных ”окон” (рис. 7, *g*).

Таким образом, в работе исследованы статика и кинетика гетерофазного состояния, содержащего области полярной фазы наноразмеров со случайной ориентацией спонтанной поляризации, существующего в области размытого сегнетоэлектрического фазового перехода. Исходя из предположения, что рассеивающие центры (кластеры, образующиеся из нанодоменов полярной фазы и

нанодоменов при воздействии поля) могут быть рассмотрены как фрактальные объекты, получены зависимости от времени их фрактальных размерностей при воздействии импульсов поля при различных температурах. Показано, что использование фрактального формализма позволяет определять сценарии эволюции гетерофазного и нанодоменного состояния в релаксорах при изменении температуры и воздействии электрического поля.

Приведенные исследования выполнены при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-02-17562).

## Список литературы

- [1] L.E. Cross. *Ferroelectrics* **151**, 305 (1994).
- [2] X. Dai, Z. Xu, D. Viehland. *Phil. Mag.* **B70**, 33 (1994).
- [3] M.D. Ivey, V.W. Bolje. *IEEE Trans. UFFC* **38**, 579 (1991).
- [4] V.Ya. Shur, V.P. Kuminov, G.G. Lomakin, S.S. Beloglazov, A. Sternberg, A. Krumins. *Abstracts of Int. Symp. on Ferroic Domains and Mesoscopic Structures. Vienna, Austria* (1996). P. 110.
- [5] V.Ya. Shur, V.P. Kuminov, G.G. Lomakin, S.S. Beloglazov, S.V. Slovikovski, A. Krumins, A. Sternberg. *J. Kor. Phys. Soc.* **32**, S985 (1998).
- [6] V.Ya. Shur. *Proc. 10th ISAF. Piscotaway, NJ: IEEE* (1996). P. 233.
- [7] V.Ya. Shur, E.L. Rummyantsev, V.P. Kuminov, G.G. Lomakin, S.S. Beloglazov, A. Sternberg, A. Krumins. *Ferroelectrics* **199**, 159 (1997).
- [8] V.Ya. Shur. *Phase Trans.* **65**, 49 (1998).
- [9] S.K. Sinha. *Physica* **D38**, 310 (1989).
- [10] A. Hasmy, M. Foret, J. Pelous, R. Jullien. *Phys. Rev.* **B48**, 9345 (1993).
- [11] R. Vacher, T. Woignier, J. Pelous, E. Courtens. *Phys. Rev.* **B37**, 11, 6500 (1988).
- [12] Е. Федер. *Фракталы. М.* (1991). 254 с.
- [13] А.Л. Корженевский. *ФТТ* **26**, 4, 1223 (1984).
- [14] V.Ya. Shur, S.A. Negashev, E.L. Rummyantsev, A.L. Subbotin, S.D. Makarov. *Ferroelectrics* **169**, 63 (1995).
- [15] А.Л. Корженевский, Л.С. Камзина, О.Ю. Коршунов. *Письма в ЖЭТФ* **61**, 3, 2765 (1995).
- [16] Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник, О.Ю. Коршунов. *ФТТ* **37**, 9, 2765 (1995).