

06,11

## Трансформация физических свойств кристаллов $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ — $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ — $\text{PbTiO}_3$ в электрическом поле

© Л.С. Камзина, Л.А. Кулакова

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

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 5 марта 2015 г.)

Исследовано влияние состава и разных способов приложения постоянного электрического поля ( $0 < E < 4 \text{ kV/cm}$ ) на поведение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, оптического пропускания, а также скорости и затухания звука в  $[001]$ -ориентированных монокристаллах  $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ — $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ — $\text{PbTiO}_3$ , расположенных как вдали от морфотропной фазовой границы, так и вблизи от нее. Обнаружено, что в области фазового перехода в узком интервале полей при любом способе приложения электрического поля во всех исследуемых кристаллах резко меняются физические свойства. Показано, что скорость перехода и затухание звука различны в кристаллах, расположенных на разном расстоянии от морфотропной фазовой границы. Построены  $E$ — $T$ -фазовые диаграммы для разных способов приложения электрического поля. Показано, что в одном и том же кристалле фазовые диаграммы различны для разных способов приложения поля. Обсуждаются возможные причины наблюдаемых явлений.

### 1. Введение

Свинцовсодержащие релаксорные монокристаллические твердые растворы со структурой перовскита  $\text{Pb}[\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZN—PT) и  $\text{Pb}[\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PMN—PT) с составами, лежащими вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ), обладают превосходными пьезоэлектрическими ( $d_{33} \sim 2000 \text{ pC/N}$ ) и электромеханическими ( $k_{33} \sim 95\%$ ) свойствами, что является необходимым условием для использования их в твердотельных актюаторах и медицинских ультразвуковых устройствах [1,2]. Индуцируемый электрическим полем ромбоэдрический ( $R$ )—тетрагональный ( $T$ ) фазовый переход при температуре  $T_{RT}$  был предложен в работе [3] для объяснения происхождения ультравысоких электромеханических характеристик. Но только сосуществованием двух фаз трудно объяснить тот факт, что наибольшие значения пьезоэлектрических коэффициентов у кристаллов наблюдаются при поляризации вдоль направления  $[001]$ , хотя полярная ось в них лежит вдоль направления  $[111]$  [3,4]. Возникновение в электрическом поле, приложенном вдоль направления  $[001]$ , промежуточных сегнетоэлектрических моноклинных фаз (одной или двух), являющихся „мостом“ между  $R$ - и  $T$ -фазами, может служить причиной огромных величин электромеханического отклика [5,6].

Однако относительно низкие температуры Кюри ( $T_C \sim 400$ – $440 \text{ K}$ ) и морфотропного фазового перехода (МФП) из  $R$ - в  $T$ -фазу ( $T_{RT} \sim 330$ – $350 \text{ K}$ ) PZN—PT и PMN—PT ограничивают температурный интервал использования этих соединений, а небольшое коэрцитивное поле ( $E_c \sim 2$ – $3 \text{ kV/cm}$ ) делает невозможным их применение в больших электрических полях.

Тройные системы со структурой перовскита  $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ — $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ — $\text{PbTiO}_3$  (PIN—PMN—PT) лишены этих недостатков при сохранении великолепных пьезоэлектрических свойств. Температура МФП этих соединений на  $20$ – $30^\circ\text{C}$  выше, чем в PMN—PT, а коэрцитивное поле в 2 раза больше. Благодаря этим достоинствам, соединения PIN—PMN—PT, составы которых близки к МФГ, интенсивно исследуются в последнее время. Особенно много работ посвящено изучению связи между составом и пьезоэлектрическими свойствами [7,8]. Известно, что при выращивании таких твердых растворов концентрация ионов Ti меняется (из-за сегрегации) по длине вдоль направления роста, что приводит к неоднородному составу и изменению физических свойств. Поэтому реальный состав выращенных кристаллов отличается от номинальной формулы. Так, в работах [9,10] при выращивании кристаллов ( $x$ PIN— $y$ PMN— $z$ PT) с номинальным составом  $x = 25\%$ ,  $y = 44\%$ ,  $z = 31\%$  было обнаружено, что содержание PMN уменьшается, а содержание PT увеличивается вдоль направления роста.

Необходимо заметить, что в литературе исследования диэлектрических свойств кристаллов PIN—PMN—PT различного состава, вырезанных из разных частей кристаллической булы, практически отсутствуют, а оптические и акустические свойства, особенно их изменения в электрическом поле, совсем не изучались. Если свойства кристаллов, расположенных вблизи МФГ, изучены достаточно подробно, то работ, посвященных изучению свойств кристаллов вдали от МФГ, в литературе насчитываются единицы [9,11,12].

В настоящей работе представлены температурные исследования диэлектрической проницаемости, оптического пропускания, а также скорости и затухания звука в электрическом поле как для ряда монокристал-

лов  $xPIN-yPMN-zPT$  разного состава, лежащих вдали от МФГ с ромбоэдрической стороны ( $R$ -фаза), так и для кристаллов  $33PIN-35PMN-32PT$ , лежащих вблизи МФГ. Первые измерения оптических и акустических свойств кристаллов  $33PIN-35PMN-32PT$  были представлены в нашей работе [13]. Изучение поведения кристаллов  $PIN-PMN-PT$  разного состава позволит более подробно разобраться с фазовыми переходами в данной системе, с влиянием электрического поля на эти переходы, а также поможет понять фазовую диаграмму соединений. Следует отметить, что оптические и акустические методы исследования являются более чувствительными по сравнению с диэлектрическими методами.

## 2. Методика эксперимента

Монокристаллы выращивались из расплава модифицированным методом Бриджмена [14]. Были получены высококачественные монокристаллы  $xPIN-yPMN-zPT$ , состав которых менялся вдоль направления роста. Для определения истинного состава выращенных кристаллов применялся рентгеновский флуоресцентный анализ и использовался рентгеновский дифрактометр. Мы исследовали кристаллы состава  $xPIN-yPMN-zPT$  ( $x = 20$  и  $21\%$ ,  $y = 55$  и  $56\%$ ,  $z = 23$ ,  $24$  и  $25\%$ ), а также кристалл  $33PIN-35PMN-32PT$ , находящийся вблизи МФГ. Кристаллы ориентировались и затем разрезались вдоль плоскостей (001). На этих образцах была проведена серия экспериментов, в которых исследовались температурные зависимости диэлектрической проницаемости, оптического пропускания, а также зависимости скорости и коэффициентов затухания продольного звука от величины внешнего электрического поля. Электрическое поле прикладывалось в направлении [001]. Свет распространялся в направлении [100]. Для оптических измерений использовался He-Ne-лазер ( $\lambda = 632.8$  nm). Для диэлектрических измерений применялся измеритель иммитанса E7-15. Использовались несколько режимов приложения электрического поля: охлаждение в электрическом поле (FC); нагревание образца в отсутствие электрического поля после его охлаждения в поле (ZFNaFC). Измерения проводились в температурном интервале 300–550 K на трех образцах каждого состава. После каждого цикла измерений в электрическом поле образцы термически деполяризовались при температурах на 40–50 K выше максимума  $\epsilon$  в течение 10–15 min.

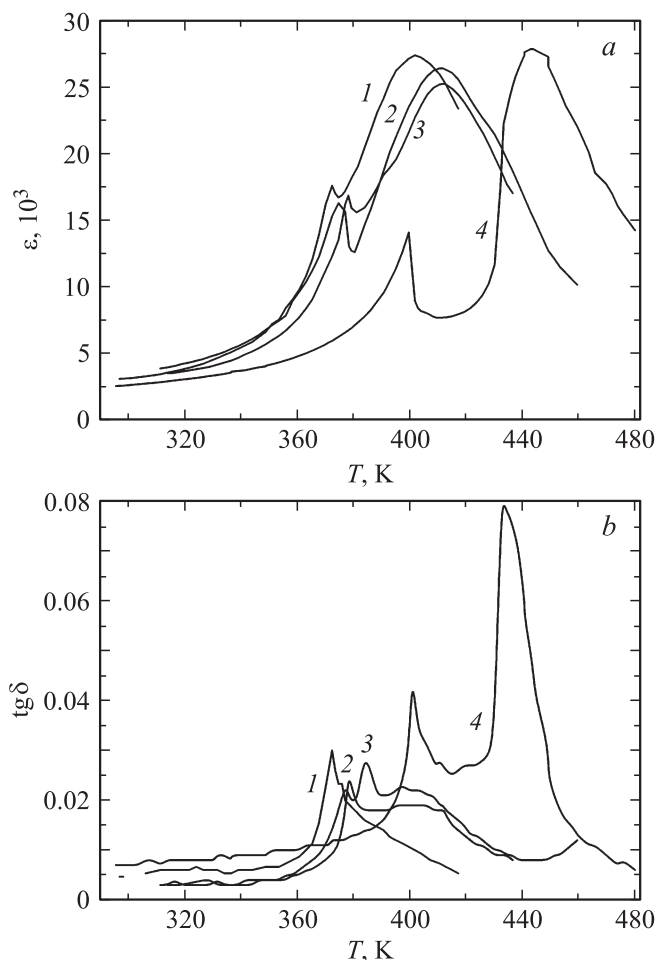
Было проведено два цикла измерений. В первой серии экспериментов электрическое поле прикладывалось к образцу, когда начальным состоянием являлась релаксорная псевдокубическая (для  $z = 23-25\%$ ) или кубическая ( $C$ ) (для  $z = 32\%$ ) фаза. Во второй серии изучалось поведение оптического пропускания и акустических свойств при фиксированных температурах, близких к температуре индуцированного фазового перехода  $T_{ind}$  (для кристалла с  $z = 23-25\%$ ) или к температуре МФП  $T_{RT}$  (для кристаллов с  $z = 32\%$ ), при увеличении электрического поля. Кристалл, предварительно

нагретый выше  $T_{max \epsilon}$ , охлаждался без поля до температур, лежащих ниже  $T_{ind}$  или  $T_{RT}$ . Температура образца стабилизировалась, к нему прикладывалось постоянное электрическое поле, напряженность  $E$  которого увеличивалась от нуля до  $4$  kV/cm.

Исследование акустических свойств кристаллов проводилось только при комнатной температуре. Для измерений использовалась эхо-импульсная методика. Более подробно методика измерения акустических свойств описана в нашей работе [13].

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Диэлектрические измерения. На рис. 1,  $a, b$  представлены температурные зависимости  $\epsilon$  ( $a$ ) и  $tg \delta$  ( $b$ ), измеренные в режиме ZFNaFC (поле при охлаждении  $3$  kV/cm), для кристаллов  $PIN-PMN-PT$  разного состава. Видно, что на температурной зависи-

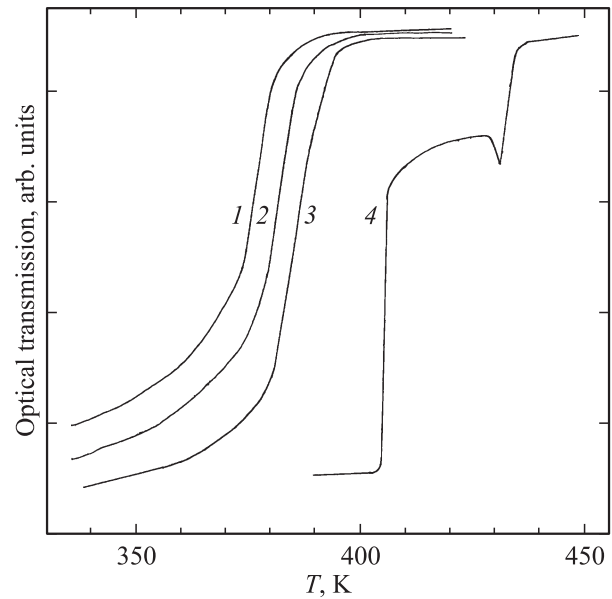


**Рис. 1.** Температурные зависимости  $\epsilon$  ( $a$ ) и  $tg \delta$  ( $b$ ), измеренные в режиме ZFNaFC (поле при охлаждении  $3$  kV/cm), для образцов  $PIN-PMN-PT$  разного состава. 1 —  $21PIN-56PMN-23PT$ , 2 —  $20PIN-56PMN-24PT$ , 3 —  $20PIN-55PMN-25PT$ , 4 —  $33PIN-35PMN-32PT$ .

мости  $\epsilon$  (рис. 1, *a*) для образцов, расположенных вдали от МФГ (кривые 1–3), наблюдаются две аномалии. При нагревании ромбоэдрическая фаза (индуцированная при охлаждении образца в поле) разрушается, и образец переходит в неэргодическую кубическую фазу (низкотемпературный пик). Соответствующая температура обычно считается температурой деполяризации  $T_d$  в релаксорах. Высокотемпературный пик на кривой  $\epsilon$  (кривые 1–3) соответствует сегнетоэлектрическому релаксационному процессу и связан в основном с вкладом поляризации релаксационного типа. Обе аномалии смещаются в сторону высоких температур с увеличением содержания РТ. На кривой  $\text{tg } \delta$  для этих кристаллов четко видна одна аномалия, соответствующая  $R$ – $C$ -переходу (кривые 1–3 на рис. 1, *b*).

В составе, лежащем вблизи МФГ, изменяется характер температурных зависимостей  $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$  (кривые 4 на рис. 1, *a, b*). На зависимости  $\epsilon(T)$  кроме двух аномалий наблюдается изменение наклона кривой, отвечающее еще одному фазовому переходу. Более отчетливо это проявляется на температурной зависимости  $\text{tg } \delta$  (кривая 4 на рис. 1, *b*). Изменению наклона на кривой  $\epsilon$  соответствует острый максимум  $\text{tg } \delta$ . Поскольку кристалл 33PIN–35PMN–32РТ находится вблизи МФГ, при охлаждении в электрическом поле в нем возникает более сложная последовательность фаз, чем в случае кристаллов, лежащих вдали от МФГ. Симметрия фаз, возникающих в поле, зависит как от способа, так и от направления приложения поля. Так как на основе наших измерений невозможно определить симметрию возникающих фаз, здесь и далее использована информация о последовательности фазовых переходов в подобных кристаллах, полученная из данных рентгеновских и доменных исследований [15,16]. Согласно этим данным, в отсутствие поля при охлаждении образца из кубической фазы имеет место последовательность фазовых переходов кубическая–тетрагональная–ромбоэдрическая фаза. При охлаждении этого же образца в электрическом поле, ориентированном вдоль направления [001], между  $T$ - и  $R$ -фазами могут возникать разные промежуточные, например моноклинные ( $M$ ), фазы. С учетом этих данных при охлаждении кристалла 33PIN–35PMN–32РТ в небольшом электрическом поле может наблюдаться последовательность фаз  $C$ – $T$ – $M$ . При нагреве без поля эти фазы разрушаются. Низкотемпературная аномалия  $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$ , наблюдаемая на кривых 4, связана с переходом из  $M$ - в  $T$ -фазу, а высокотемпературная — с переходом из  $T$ - в  $C$ -фазу.

**3.2. Оптические измерения.** Диэлектрические аномалии подтверждаются температурными зависимостями оптического пропускания этих кристаллов, измеренными в том же режиме приложения электрического поля (ZFNaFC) (рис. 2). В кристаллах с содержанием РТ 23–25% (кривые 1–3) наблюдается только одна аномалия, сопровождающаяся увеличением пропускания, которая соответствует фазовому переходу из  $R$ - в  $C$ -фазу. В кристалле 33PIN–35PMN–32РТ видны две

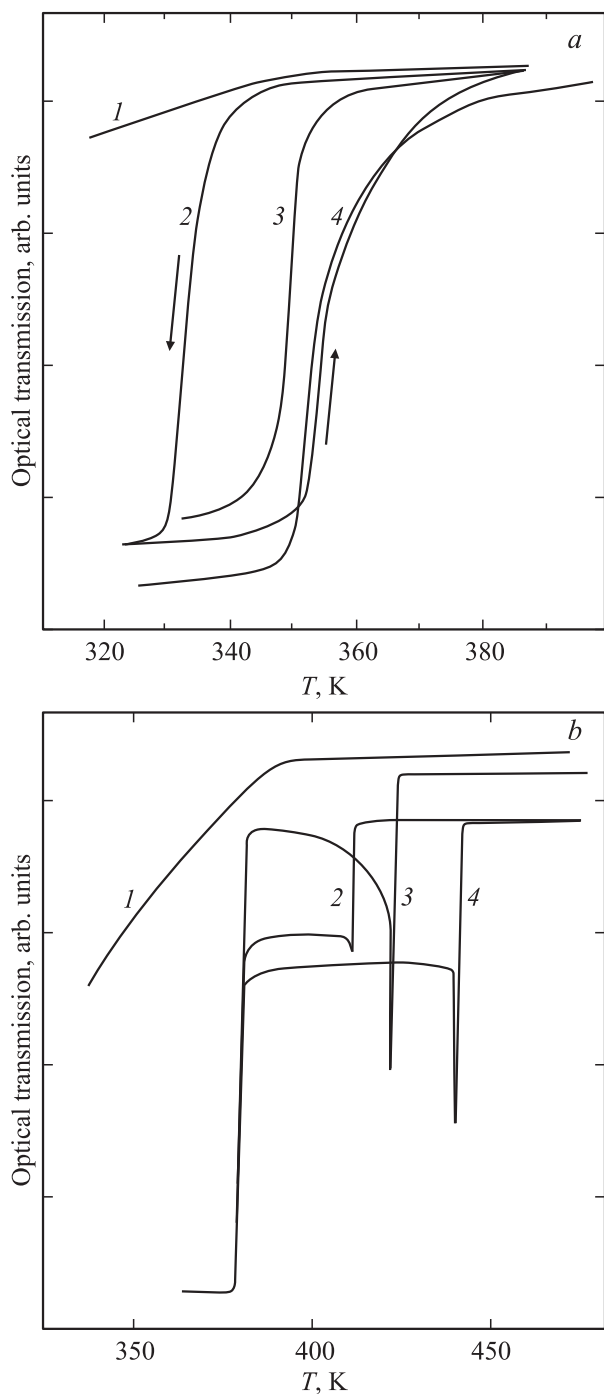


**Рис. 2.** Температурная зависимость оптического пропускания, измеренная в режиме ZFNaFC, для различных составов PIN–PMN–РТ. 1 — 21PIN–56PMN–23РТ, 2 — 20PIN–56PMN–24РТ, 3 — 20PIN–55PMN–25РТ, 4 — 33PIN–35PMN–32РТ.

аномалии, сопровождающиеся увеличением оптического пропускания, связанные с переходами из  $M$ - в  $T$ -фазу и из  $T$ - в  $C$ -фазу.

На рис. 3, *a* и *b* представлены температурные зависимости оптического пропускания для кристаллов 21PIN–56PMN–23РТ и 33PIN–35PMN–32РТ, измеренные в режиме FC в разных электрических полях (поле прикладывалось в кубической фазе). В отсутствие электрического поля оптическое пропускание кристаллов 21PIN–56PMN–23РТ меняется с температурой сравнительно слабо. Никаких заметных аномалий не обнаружено, т.е. кристалл остается при охлаждении в кубической фазе (рис. 3, *a*, кривая 1). При охлаждении в электрическом поле при некоторой его критической величине наблюдается индуцированный фазовый переход из релаксорной кубической фазы в сегнетоэлектрическую (ромбоэдрическую) фазу или в смешанное состояние (сегнетоэлектрик + релаксор) (рис. 3, *a*, кривые 2–4). С увеличением напряженности электрического поля температура этого перехода смещается в сторону высоких температур. Индуцированный переход является переходом первого рода с большим температурным гистерезисом (рис. 3, *a*, кривая 2). В исследуемом температурном интервале индуцируется только один фазовый переход. Такие же зависимости оптического пропускания наблюдались и для кристаллов 20PIN–56PMN–24РТ и 20PIN–55PMN–25РТ.

Другое поведение оптического пропускания наблюдается в кристалле 33PIN–35PMN–32РТ, расположенном вблизи МФГ. На рис. 3, *b* (кривые 1–4) представлены температурные зависимости оптического пропускания,

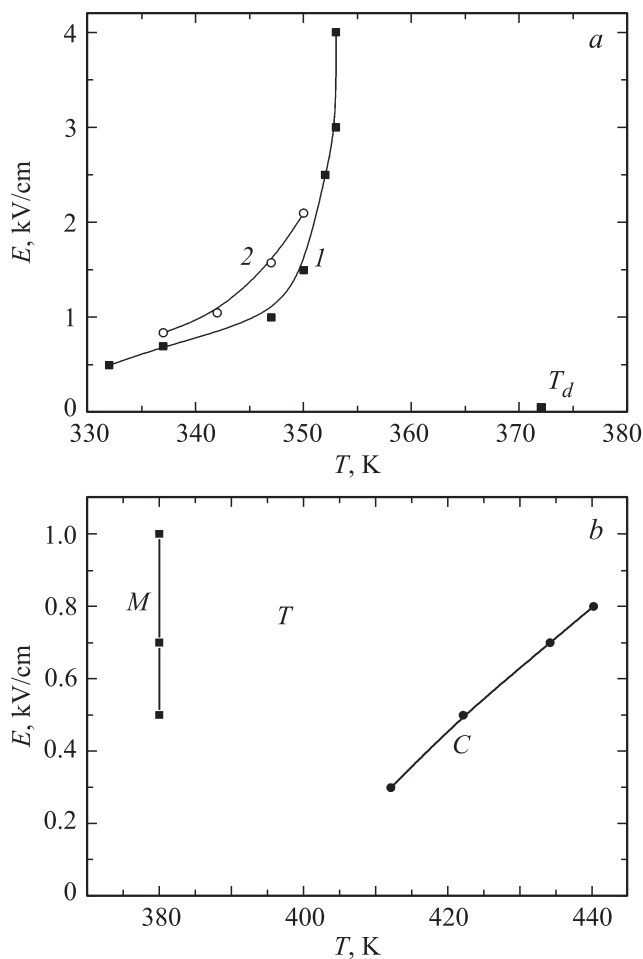


**Рис. 3.** Температурные зависимости оптического пропускания кристаллов 21PIN-56PMN-23PT (a) и 33PIN-35PMN-32PT (b), измеренные в режиме FC в различных электрических полях.  $E, \text{kV/cm}$ : a) 1 — 0, 2 — 0.5, 3 — 1, 4 — 3; b) 1 — 0, 2 — 0.3, 3 — 0.5, 4 — 0.7.

измеренные при охлаждении в отсутствие электрического поля и в режиме FC в небольших электрических полях, приложенных вдоль направления [001] в кубической фазе. При охлаждении образца в нулевом поле (кривая 1) наблюдается заметное уменьшение пропускания при температуре  $\sim 380-390 \text{ K}$ , соответствующей фазо-

вому переходу из тетрагональной в ромбоэдрическую фазу (МФП). При охлаждении образца в электрическом поле картина резко меняется. На кривой пропускания наблюдаются две аномалии (кривые 2-4), соответствующие C-T- и T-M-переходам. Температура, отвечающая высокотемпературной аномалии (C-T-переход), сдвигается в сторону высоких температур с увеличением электрического поля. Температура другой аномалии, соответствующая МФП, практически не зависит от поля в исследуемом интервале, т.е. область существования тетрагональной фазы расширяется. Других аномалий не обнаружено.

Используя данные рис. 3, a, b и измерения в других электрических полях, а также диэлектрические измерения, мы построили для исследуемых в настоящей работе кристаллов E-T-фазовые диаграммы для режима FC. На рис. 4, a, b приведены фазовые диаграммы для кристаллов 21PIN-56PMN-23PT и 33PIN-35PMN-32PT. Линии на фазовых диаграммах соответствуют резкому уменьшению оптического пропускания при индуцировании сегнетоэлектрических фазовых переходов. Для

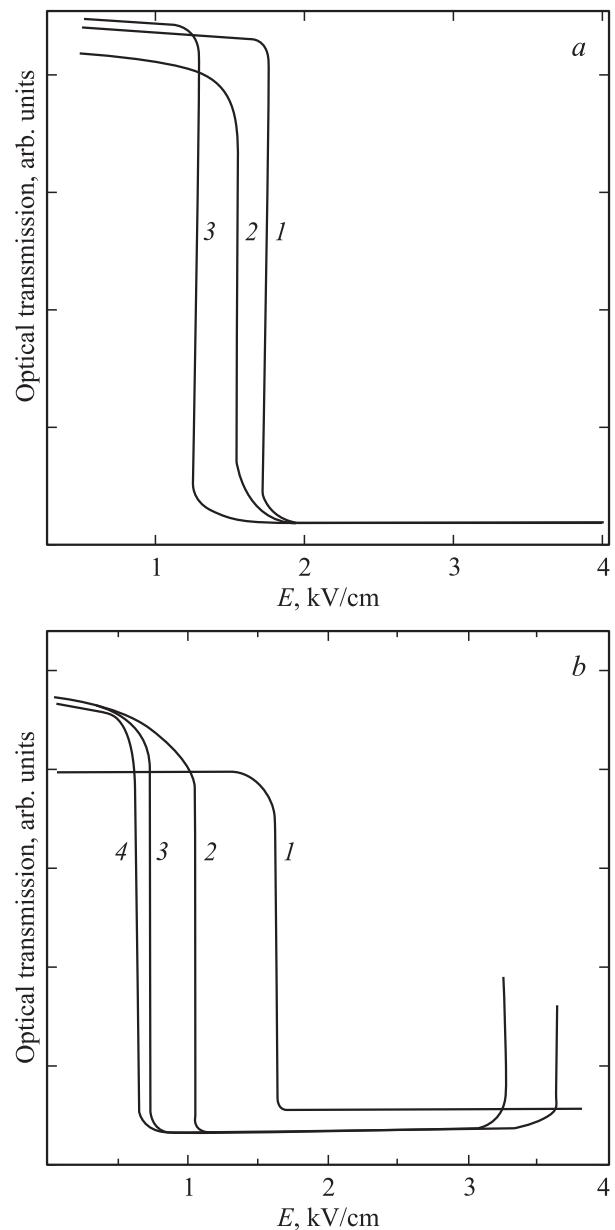


**Рис. 4.** E-T-фазовые диаграммы для кристаллов 21PIN-56PMN-23PT (a) и 33PIN-35PMN-32PT (b), полученные в режиме FC. 1 — данные оптических измерений, 2 — данные диэлектрических измерений.

кристалла 21PIN–56PMN–23PT, лежащего вдали от МФГ, в электрическом поле индуцируется только один фазовый переход из релаксорной в ромбоэдрическую фазу, причем температура этого перехода в малых полях сдвигается в сторону высоких температур, а в полях выше 1.5 kV/cm практически перестает зависеть от величины поля (рис. 4, *a*, кривые 1, 2). В кристаллах 20PIN–56PMN–24PT и 20PIN–55PMN–25PT наблюдаются подобные фазовые диаграммы. В кристаллах 33PIN–35PMN–32PT (рис. 4, *b*) при охлаждении в поле индуцируются два фазовых перехода.

Во второй серии экспериментов мы измеряли зависимости оптического пропускания от величины электрического поля при некоторых фиксированных температурах в сегнетоэлектрической фазе, близких к температуре индуцированного фазового перехода  $T_{ind}$  (для кристаллов, лежащих вдали от МФГ) или к температуре МФП  $T_{RT}$  (для составов вблизи МФГ). Эти зависимости приведены на рис. 5 для кристалла 21PIN–56PMN–23PT (*a*) и 33PIN–35PMN–32PT (*b*). Из рисунка четко видна эволюция оптического пропускания в электрическом поле, связанная с индуцированными фазовыми переходами. Во всех исследованных в работе кристаллах в малых электрических полях оптическое пропускание для всех температур практически неизменно. Далее при некотором пороговом поле наблюдается резкое изменение пропускания, связанное с индуцированным фазовым переходом. Поле, при котором индуцируется фазовый переход, тем меньше, чем ближе температура измерения к температуре Фогеля–Фулчера, интерпретируемой как температура „статического замерзания“, или к температуре МФП. Уменьшение пропускания при переходе в другую фазу свидетельствует об увеличении рассеяния света в этой фазе по сравнению с исходной. В релаксорных кристаллах наблюдается только один фазовый переход в ромбоэдрическую фазу (рис. 5, *a*), которая остается стабильной в течение длительного времени после снятия электрического поля. В кристаллах 33PIN–35PMN–32PT (рис. 5, *b*) в полях 1–2 kV/cm происходит фазовый переход из ромбоэдрической, по-видимому, в моноклинную фазу (по аналогии с кристаллами PMN–PT и PZN–PT). В отличие от релаксорных соединений, таких, например, как 21PIN–56PMN–23PT, в этих соединениях при температурах, близких к температуре МФП, в полях выше 3 kV/cm происходит еще один фазовый переход из моноклинной, по-видимому, в тетрагональную фазу. Возникающая *T*-фаза является нестабильной и переходит в *M*-фазу после снятия электрического поля, последняя остается стабильной в течение длительного времени (время наблюдения шесть месяцев).

Используя данные рис. 5, *a, b*, мы построили фазовые диаграммы поле–температура для исследованных соединений, приведенные на рис. 6, *a, b*. Из фазовой диаграммы кристалла 33PIN–35PMN–32PT четко видно, что *T*-фаза является нестабильной, о чем свидетельствует почти вертикальная граница между *M*- и *T*-фазами (рис. 6, *b*).

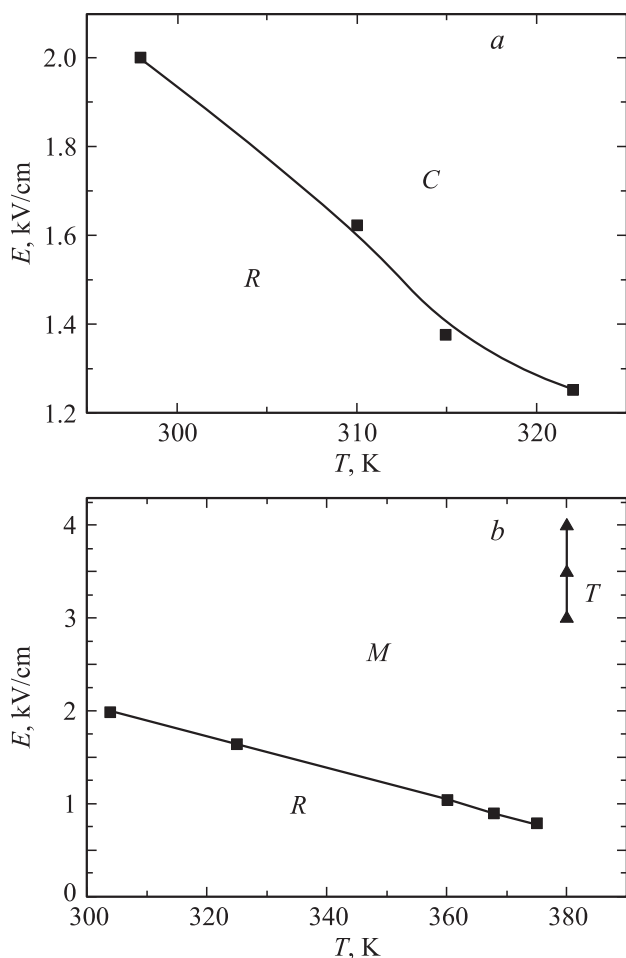


**Рис. 5.** Зависимости оптического пропускания от электрического поля для кристаллов 21PIN–56PMN–23PT (*a*) и 33PIN–35PMN–32PT (*b*) при фиксированных температурах.  $T$ , К: *a*) 1 – 25, 2 – 36, 3 – 53; *b*) 1 – 53, 2 – 89, 3 – 103.5, 4 – 105.8.

Фазовые диаграммы поле–температура, построенные при разных способах приложения электрического поля (рис. 4 и 6), отличаются друг от друга. Это связано как с различным начальным состоянием образца, при котором начинаются измерения, так и с различной последовательностью фаз, возникающих при разных способах приложения поля.

**3.3. Акустические измерения.** При комнатной температуре для всех исследуемых кристаллов регистрировались видео- и фотоизображения осциллограмм звуковых эхо-импульсов при непрерывном изменении





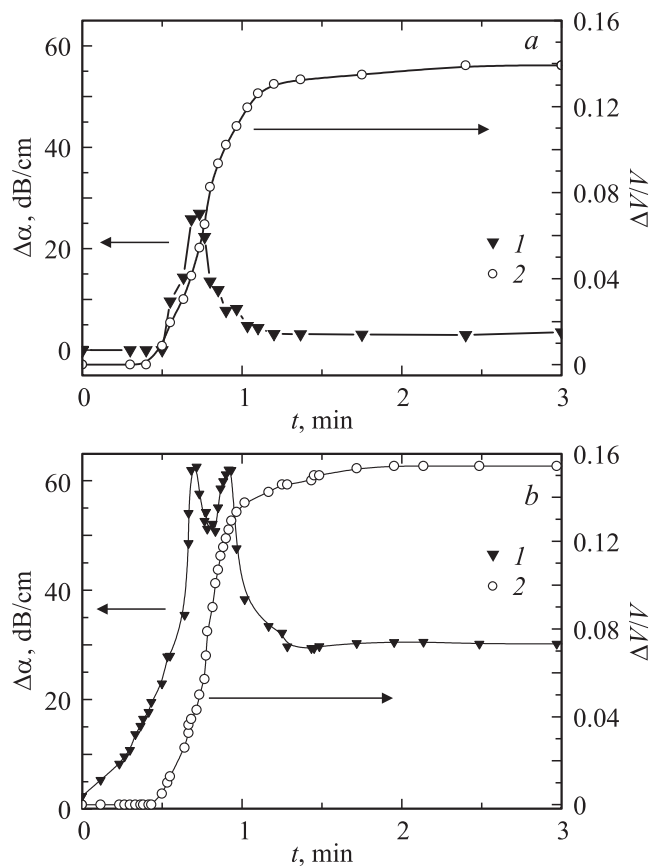
**Рис. 6.**  $E-T$ -фазовые диаграммы для кристаллов 21PIN-56PMN-23PT (*a*) и 33PIN-35PMN-32PT (*b*), полученные при увеличении электрического поля при фиксированных температурах. Кристалл предварительно охлаждался от высоких температур в отсутствие поля.

электрического поля, приложенного вдоль направления [001].

Регистрировалось поле  $E_{tr}$ , при котором начинался фазовый переход. На основе полученных данных были построены временные зависимости изменения скорости звука  $\Delta V/V$  и коэффициентов затухания  $\Delta\alpha$ . На рис. 7, *a* приведены эти зависимости для кристаллов 21PIN-56PMN-23PT. Похожие зависимости были получены для кристаллов 20PIN-56PMN-24PT и 20PIN-55PMN-25PT. На рис. 7, *b* представлены аналогичные зависимости для  $\Delta V/V$  и  $\Delta\alpha$  в случае кристалла 33PIN-35PMN-32PT. Исходя из приведенных зависимостей можно сделать следующие выводы. В области фазового перехода величины скорости и затухания резко меняются для обоих кристаллов: наблюдаются пики затухания и резкое возрастание скорости звука, что является естественным в условиях перестройки и упорядочения кристаллической структуры. Помимо общих закономерностей видны и различия. Величина и форма пика затухания для 21PIN-56PMN-23PT

(рис. 7, *a*) и для 33PIN-35PMN-32PT (рис. 7, *b*) различаются. В кристалле 33PIN-35PMN-32PT наблюдаются два пика затухания. Можно предположить, что эти пики обусловлены коллективными процессами двух типов: 1) фазовым переходом части областей, находящихся в псевдокубической релаксорной фазе, в ромбоэдрическую фазу (подобно переходу в кристалле 21PIN-56PMN-23PT); 2) переходу областей, находящихся в ромбоэдрической фазе, в моноклинную фазу. Подтверждением этого предположения служит кривая 1 на рис. 7, *a* для кристалла 21PIN-56PMN-23PT: пик поглощения качественно схож с первым пиком поглощения в кристалле 33PIN-35PMN-32PT. Наличием двух описанных выше процессов определяется и существенно большее изменение затухания звука в области фазового перехода в кристаллах 33PIN-35PMN-32PT (рис. 7, *b*, кривая 1), чем в кристаллах 21PIN-56PMN-23PT (рис. 7, *a*, кривая 1).

Видно, что затухание в кристалле 33PIN-35PMN-32PT после перехода выше, чем в кристалле 21PIN-56PMN-23PT. Можно предположить, что различное затухание после фазового перехода также связано с разным состоянием исходной фазы исследуемых



**Рис. 7.** Кинетика изменений поглощения (1) и скорости звука (2), происходящих при фазовом переходе в электрическом поле  $E_{tr}$ . *a* — кристаллы 21PIN-56PMN-23PT,  $E_{tr} = 1.76$  kV/cm; *b* — кристаллы 33PIN-35PMN-32PT,  $E_{tr} = 2.22$  kV/cm.

кристаллов, в которой прикладывалось электрическое поле. В кристалле 21PIN–56PMN–23РТ электрическое поле вызывает зависящий от времени фазовый переход из релаксорного в сегнетоэлектрическое состояние, при этом симметрия кристалла понижается от кубической до макроскопически поляризованной ромбоэдрической фазы. В противоположность ему кристалл 33PIN–35PMN–32РТ при комнатной температуре находится в основном в ромбоэдрической фазе с небольшой долей релаксорной псевдокубической фазы. При фазовом переходе в электрическом поле возникает менее симметричная моноклинная фаза, в которой затухание больше.

Следует обратить внимание на различное поведение упругих свойств в обоих кристаллах в процессе перехода. Изменение скорости звука при фазовом переходе в кристаллах 33PIN–35PMN–32РТ существенно выше (более чем на 10%), чем в кристаллах 21PIN–56PMN–23РТ, что, скорее всего, связано с большим вкладом пьезоэффекта в упругий модуль, определяющий скорость звука. С учетом этого предположения можно сделать вывод о существенном влиянии содержания РbTiO<sub>3</sub> в исследуемых кристаллах на величину пьезоэффекта.

#### 4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе впервые проведены систематические исследования физических свойств (диэлектрические, оптические, акустические) как для ряда монокристаллов  $x$ PIN– $y$ PMN– $z$ РТ разного состава, расположенных как вдали от МФГ с ромбоэдрической стороны ( $R$ -фаза), так и для кристаллов 33PIN–35PMN–32РТ, расположенных вблизи МФГ, и их изменений в электрическом поле. Обнаружено, что в области фазового перехода в узком интервале полей при любом способе приложения электрического поля происходит фазовый переход и резко меняются оптическое пропускание, скорость звука и затухание. Показано, что в одном и том же кристалле фазовые диаграммы поле–температура различны для разных способов приложения электрического поля. Обнаружено, что изменение скорости звука и затухания в процессе перехода различается в кристаллах разного состава и зависит от симметрии исходной фазы, в которой прикладывалось электрическое поле. Выявлены аномалии в поглощении звука в электрическом поле в кристаллах 33PIN–35PMN–32РТ, обусловленные коллективными процессами двух типов: 1) фазовым переходом части областей, находящихся в псевдокубической релаксорной фазе, в ромбоэдрическую сегнетоэлектрическую фазу; 2) переходом областей, находящихся в ромбоэдрической фазе, в моноклинную фазу.

Авторы благодарят Н. Luo (Шанхайский институт керамики) за предоставление кристаллов.

#### Список литературы

- [1] R. Zhang, B. Jiang, W. Cao. *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 1083 (2004).
- [2] R. Zhang, B. Jiang, W. Jiang, W. Cao. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 242 908 (2006).
- [3] S.-E. Park, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- [4] J. Kuwata, K. Uchino, S. Nomura. *Ferroelectrics* **37**, 579 (1981).
- [5] D. Vieland, J. Powers. *J. Appl. Phys.* **89**, 1820 (2001).
- [6] M. Davis, D. Damjanovic, N. Setter. *Phys. Rev. B* **73**, 014 115 (2006).
- [7] Y. Hosono, Y. Yamashita, H. Sakamoto, N. Ichinose. *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (Pt 2), L1240 (2002).
- [8] S.J. Zhang, J. Luo, W. Hackenberger, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **104**, 064 106 (2008).
- [9] Y. Wan, Z. Li, H. Chen, F. Li, Z. Xu, S. Fan, X. Yao. *J. Appl. Phys.* **113**, 124 105 (2013).
- [10] Y.Y. Zhang, X.B. Li, D.A. Liu, Q.H. Zhang, W. Wang, B. Ren, D. Liu, X.Y. Zhao, H.S. Luo. *J. Cryst. Growth* **318**, 890 (2011).
- [11] Y. Wan, Z. Li, M. Ma, F. Li, Z. Xu, S. Fan, X. Yao. *J. Adv. Dielectr.* **4**, 1 450 004 (2014).
- [12] Y. Wan, Z. Li, Z. Xu, S. Fan, X. Yao. *J. Alloys. Comp.* **558**, 244 (2013).
- [13] Л.С. Камзина, Л.А. Кулакова, Н. Luo. *ФТТ* **56**, 1809 (2014).
- [14] H. Luo, G. Xu, H. Xu, P. Wagn. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 5581 (2000).
- [15] X. Liu, S. Zhang, J. Luo, T.R. Shrout, W. Cao. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 032 902 (2011).
- [16] T.H. Kim, S. Kojima, J.-H. Ko. *J. Appl. Phys.* **111**, 054 103 (2012).