

06,11

Влияние степени размытия фазового перехода на температуру деполяризации в релаксорах разного типа

© Л.С. Камзина

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

E-mail: ASKam@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 5 июля 2022 г.

В окончательной редакции 5 июля 2022 г.

Принята к публикации 6 июля 2022 г.

Изучена связь между температурами деполяризации (T_d) и морфотропного фазового перехода (T_{F-R}) в кристаллических релаксорных твердых растворах разного типа, таких как $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-29\text{PbTiO}_3$ (PMN–29PT), $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-9\text{PbTiO}_3$ (PZN–9PT) и $\text{NaBi}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($x = 5, 7.5\%$) (NBT– x BT). С этой целью проводились диэлектрические измерения поляризованных образцов, а также исследовался процесс индуцирования сегнетоэлектрической фазы в электрическом поле, приложенном ниже температуры T_{F-R} . Обнаружено, что структура низкотемпературных фаз в этих соединениях разная, что приводит к существенным различиям не только при индуцировании сегнетоэлектрической фазы, но и к разному взаиморасположению температур T_d и T_{F-R} . В PMN–29PT образованию сегнетоэлектрических фаз предшествует некоторое время задержки, которое является одним из признаков неэргодической стекольной фазы, и в этом случае температуры T_d и T_{F-R} совпадают. В PZN–9PT и NBT–5BT индуцирование сегнетоэлектрической фазы происходит непосредственно после приложения поля без времени задержки, что свидетельствует о том, что ниже температуры T_{F-R} неэргодическая стекольная фаза не возникает, и температуры T_d и T_{F-R} в них не совпадают. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения разной степени размытия фазового перехода и разных размеров полярных областей. Высказано предположение, что совпадение температур T_d и T_{F-R} является следствием неэргодической стекольной фазы и малых размеров полярных областей.

Ключевые слова: релаксоры, фазовые переходы, степень размытия, температура деполяризации.

DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53335.422

1. Введение

Последние десятилетия релаксорные сегнетоэлектрики привлекают повышенное внимание исследователей из-за превосходных диэлектрических и пьезоэлектрических свойств, которые находят широкое применение в многочисленных устройствах. Эти свойства связаны с присутствием полярных нанодоменов (PNR). При высоких температурах на несколько сотен градусов выше температуры максимума диэлектрической проницаемости релаксоры существуют в неполярной параэлектрической кубической фазе, которая подобна по многим параметрам параэлектрической фазе нормальных сегнетоэлектриков. При охлаждении релаксоры трансформируются в эргодическое релаксорное состояние, в котором при температуре Бернса ($T_B \sim 620-650$ К) и возникают PNR (2–10 нм), которые определяют необычные свойства релаксоров.

Ниже температуры T_B в релаксорах существует еще несколько характерных температур. Температура максимума диэлектрической проницаемости (T_{\max}), зависящая от частоты, которая при 0 частоте приближается к температуре замерзания (T_f — температура Фогеля–Фулчера), если спонтанный сегнетоэлектрический переход образца отсутствует в данном типе релаксоров. По определению температура T_f является температурой максимума T_{\max} статической диэлектрической проницае-

мости на 0 частоте. Эту температуру T_f можно оценить по частотно-зависимой диэлектрической проницаемости, измеренной при охлаждении образца с постоянной скоростью, с помощью числовой подгонки с использованием соотношения Фогеля–Фулчера по аналогии с переходом в стекольную фазу. Однако, этот метод определения достаточно трудоемкий, так как требует более широкий диапазон измерительных частот, чем обычно используемый в экспериментах от 100 до 1 МГц. Кроме того, уравнение Фогеля–Фулчера имеет три неизвестных параметра, которые необходимо подобрать. Поэтому вместо T_f чаще всего используются температуры T_{F-R} или T_d , которые намного легче определить из эксперимента, и они являются достаточными для большинства практических применений. Температура T_{F-R} является температурой перехода из сегнетоэлектрической в релаксорную фазу. Температура T_d — это температура деполяризации предварительно поляризованного образца. Температура T_{F-R} очень важна для пьезоэлектрических применений, так как она ограничивает верхний температурный предел, выше которого материалы теряют свои макроскопические свойства [1]. В работах [2,3] было показано, что процесс деполяризации, наблюдаемый при температуре T_d , имеет общее происхождение с температурой T_{F-R} . Действительно, в некоторых релаксорах, таких как 9/65/35PLZT и $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) было найдено, что температура замерзания совпадает с темпе-

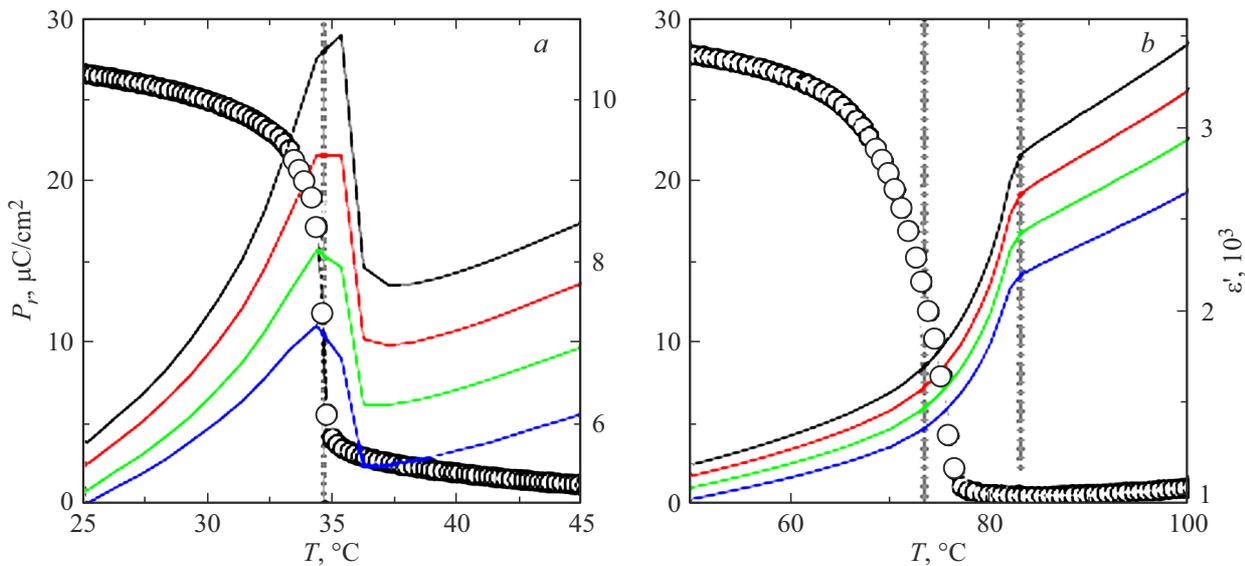


Рис. 1. Сравнение температур T_d и T_{F-R} для PLZT 8/65/35 (a) и NBT-6BT (b), измеренных из температурной зависимости диэлектрической проницаемости, снятой на частотах 0.1, 1, 10 100 kHz и остаточной поляризации, оцененной по термостимулированному току деполяризации [9].

ратурой деполяризации [4]. Однако к такому совпадению температур нужно подходить с осторожностью, так как они часто отличаются друг от друга. Это касается в первую очередь тех релаксоров, в которых деполяризация происходит в широком диапазоне температур, как это имеет место, например, в материалах на основе натрий-висмутового титаната. В работах [5–7], а также в нашей работе [8] было показано, что температура деполяризации T_d на 30–40° ниже температуры T_{F-R} . T_d — это температура, при которой наблюдается максимум пирозлектрического тока, что соответствует точке перегиба на кривой остаточной поляризации. T_{F-R} совпадает с начальной температурой отклонения обратной диэлектрической проницаемости от линейности, т.е. с началом значительного роста диэлектрической проницаемости. На рис. 1 в качестве примера представлено сравнение температур деполяризации T_d и T_{F-R} для PLZT 8/65/35 рис. 1, a и твердого раствора $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ –6BaTiO₃ (NBT–6BT) рис. 1, b из работы [9].

Из рисунка видно, что деполяризация образца PLZT 8/65/35 происходит резко при той же температуре, при которой наблюдается максимум диэлектрической проницаемости. В отличие от этого, скорость изменения остаточной поляризации в соединениях NBT–6BT (рис. 1, b) намного меньше, что приводит к значительному отклонению температуры T_d от диэлектрической аномалии, соответствующей T_{F-R} , что согласуется с литературными данными [1,2].

Единой точки зрения на наблюдаемое различие температур T_d и T_{F-R} в ряде релаксоров нет. Так, авторы работы [6] разницу в температурах в твердых растворах NBT–6BT связывают с тем, что деполяризация в них проходит в два этапа.

На первом этапе нагрев поляризованного образца выше T_d разрушает только макроскопическую поляриза-

цию. Домены начинают колебаться за счет термической активации, но взаимосвязь локальных диполей внутри доменов не теряется. На втором этапе, когда материал нагревается до температуры T_{F-R} и выше, домены распадаются на PNR.

Авторы работы [10], исследуя керамические образцы $\text{Pb}_{0.99}[\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.47}(\text{Ni}_{0.33}\text{Sb}_{0.67})_{0.08}]\text{O}_3$, объясняют потерю поляризации при более низких температурах T_d , чем распад дальнего порядка при T_{F-R} , существованием деполяризующих полей и напряжений, вызванным несоответствием деформации на границах зерен из-за различных кристаллографических ориентаций зерен и искажением структуры решетки при переходе.

Из этих объяснений остается непонятным, почему в одних релаксорах наблюдается совпадение температур T_d и T_{F-R} , а в других нет. В данной работе мы попытаемся изложить свою точку зрения на это несоответствие. С этой целью будут изучены диэлектрические свойства поляризованных образцов, а также процесс индуцирования сегнетоэлектрической фазы и кинетика зарождения упорядоченных сегнетоэлектрических фаз в электрическом поле, приложенном ниже температуры T_{F-R} , в релаксорах разного типа. Будет проведен анализ полученных результатов и взаимосвязь их с другими экспериментальными результатами, опубликованными в литературе.

2. Исследуемые образцы и методика эксперимента

В качестве объектов исследования были выбраны 2 класса кристаллических релаксоров. К первому классу относятся твердые растворы PMN с PbTiO_3 (PT)

(например, PMN–29PT). Доминирующей компонентой в PMN–29PT является PMN, в котором сегнетоэлектрический фазовый переход происходит только в присутствии электрического поля. Из литературных данных известно [4], что температуры T_d и T_f в PMN совпадают.

Ко второму классу релаксоров относятся твердые растворы натрий-висмутового титаната $\text{NaBi}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ (NBT) с BaTiO_3 (BT) NBT–5BT и NBT–7.5BT, а также твердые растворы $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PZN) с PbTiO_3 (PT) (PZN–9PT). В этих соединениях в доминирующей компоненте NBT и PZN существует размытый сегнетоэлектрический фазовый переход в отсутствие поля. В работах [5–7], а также в нашей работе [8] было показано, что, как в чистом NBT, так и в NBT– x BT с малым x температуры T_d и T_{F-R} не совпадают.

В этих соединениях будут измерены временные зависимости диэлектрической проницаемости отожженных образцов в электрическом поле. Образцы охлаждались без поля до температуры, лежащей ниже температуры МФП, при которой к ним прикладывалось постоянное электрическое поле. После приложения электрического поля начинался отсчет времени и осуществлялась регистрация изменения диэлектрической проницаемости. В соединениях NBT–5BT и NBT–7.5BT измерялись температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) и $\tan \delta$ предварительно поляризованных образцов.

Во всех исследуемых образцах в отсутствие электрического поля макроскопическая кубическая фаза сохраняется вплоть до низких температур, и все они обнаруживают релаксорное поведение.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. PMN и PMN–29PT

Структура классического релаксора (PMN) остается кубической с нанометрическими включениями полярных областей вплоть до низких температур. Сегнетоэлектрическая фаза может возникнуть в нем или в электрическом поле, или при частичной замене комплекса $(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$ ионами Ti^{4+} . В PMN и твердых растворах PMN– x PT [11–16], а также в ряде других релаксоров процесс индуцирования сегнетоэлектрического фазового перехода изучен достаточно подробно. При охлаждении из эргодической параэлектрической фазы размеры PNR ($2\text{--}10\text{ nm}$ в случае PMN) растут вплоть до температуры T_f , ниже которой размеры PNR остаются практически неизменными ($10\text{--}30\text{ nm}$ в случае PMN), а изменяется только направление их дипольных моментов. Возникает неэргодическая стекольная фаза с замороженной локальной поляризацией, а сегнетоэлектрический фазовый переход в PMN возникает только в присутствии электрического поля. Широкий спектр времен релаксации и наличие инкубационного периода при индуцировании сегнетоэлектрического перехода с дальним порядком в

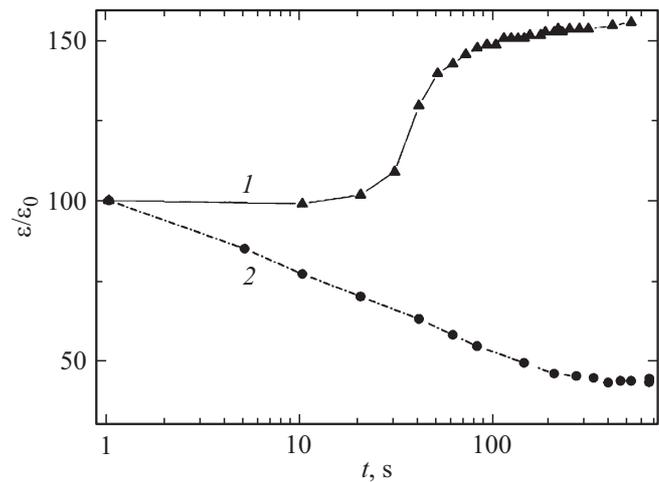


Рис. 2. Временные зависимости диэлектрической проницаемости, снятые при комнатной температуре, для кристаллов PMN–29PT (кривая 1) в электрическом поле 1.23 kV/cm и PZN–9PT (кривая 2) в электрическом поле 3.3 kV/cm (ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость в нулевом поле).

электрическом поле является одним из доказательств неэргодичности релаксорной (стекольной) фазы.

На рис. 2 представлены измеренные нами временные зависимости диэлектрической проницаемости, снятые при комнатной температуре, для кристаллов PMN–29PT (кривая 1) в электрическом поле 1.23 kV/cm и PZN–9PT (кривая 2) в электрическом поле 3.3 kV/cm (ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость в нулевом поле). Видно, что в PMN–29PT при приложении электрического поля ниже температуры МФП ($T_{F-R} \sim 360\text{--}370\text{ K}$) образованию сегнетоэлектрической фазы и быстрому установлению макроскопической поляризации предшествует некоторое время задержки, что свидетельствует о возникновении неэргодической стекольной фазы. Согласно моделям структурного стекла [17,18], неэргодическое стеклообразное состояние проявляется в результате замораживания термически активированных дипольных моментов нанокластеров, которые, как известно, существуют в релаксорах. Размеры ромбоэдрических PNR ниже температуры МФП остаются неизменными, а изменяется только направление их дипольных моментов.

Ранее в работах [17,19–21] авторы, изучая твердые растворы PMN– x PT ($0 < x < 35$), обнаружили совпадение температуры Фогеля–Фулчера (или температуры МФП для больших концентраций x) с температурой деполяризации T_d , определенной из температурной зависимости остаточной поляризации.

Можно предположить, что совпадение температур T_d и T_{F-R} является следствием неэргодической стекольной фазы и малых размеров полярных областей в PMN ($10\text{--}30\text{ nm}$) и твердых растворах на его основе. Количество полярных областей велико вследствие большого размытия фазового перехода. С понижением температуры в PMN размеры PNR увеличиваются, расстояние

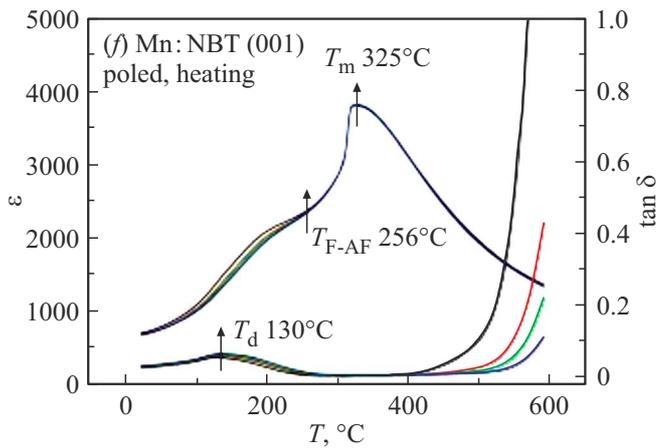


Рис. 3. Диэлектрическая проницаемость и $\tan \delta$ как функции температуры, снятые при нагревании поляризованного образца NBT + Mn из работы [22].

между ними уменьшается вплоть до температуры T_f , ниже которой размеры PNR остаются практически неизменными, но достаточно малыми ($\sim 10-30$ nm). В электрическом поле с течением времени происходит индуцирование сегнетоэлектрической фазы. При нагревании поляризованного образца при температуре T_d разрушается не только макроскопическая поляризация, но и, вследствие образующихся PNR маленького размера, теряется взаимосвязь локальных диполей внутри доменов. Это означает, что в PMN процесс деполяризации и перехода образца в релаксорную фазу происходит практически при одной и той же температуре, т.е. температуры T_d и T_f совпадают. Аналогичная ситуация наблюдается и в твердом растворе PMN-29PT.

3.2. PZN и PZN-9PT, NBT и NBT-xBT ($x = 5, 7.5$)

Как видно из литературного обзора и нашей работы [8], в некоторых соединениях наблюдается несовпадение температур T_d и T_{F-R} , причем разница довольно большая. К таким соединениям относятся NBT и NBT-xBT [22,23]. На рис. 3 в качестве примера представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) и $\tan \delta$ для поляризованного образца NBT + Mn, взятые из работы [22]. Из рисунка четко видно, что в NBT температуры T_d и T_{F-R} отличаются друг от друга.

На рис. 4, *a, b* приведены измеренные нами температурные зависимости ϵ и $\tan \delta$ для кристаллов NBT-5BT (*a*) и NBT-7.5BT (*b*).

Из рис. 3 и 4, *a, b* четко видно, что как в чистом кристалле NBT, так и в твердых растворах NBT-5BT и NBT-7.5BT температуры T_d и T_{F-R} отличаются друг от друга. Для поляризованного кристалла NBT-5BT (рис. 4, *a*) температуре деполяризации соответствует небольшой максимум $\tan \delta$, а при температуре T_{F-R} наблюдается перегиб на температурной зависимости ϵ .

В поляризованном образце NBT-7.5BT (рис. 4, *b*) пик ϵ при ~ 388 K соответствует температуре деполяризации образца. Температуре T_{F-R} при 465 K соответствует изменение наклона кривой ϵ в неполяризованном образце. Эти результаты согласуются с литературными данными [23-25].

Проведенные нами исследования временных зависимостей диэлектрической проницаемости в электрическом поле для кристаллов PZN-9PT и NBT-5BT, снятые при температуре ниже температуры морфотропного фазового перехода, представлены на рис. 2 (кривая 2) и рис. 5 [8,26].

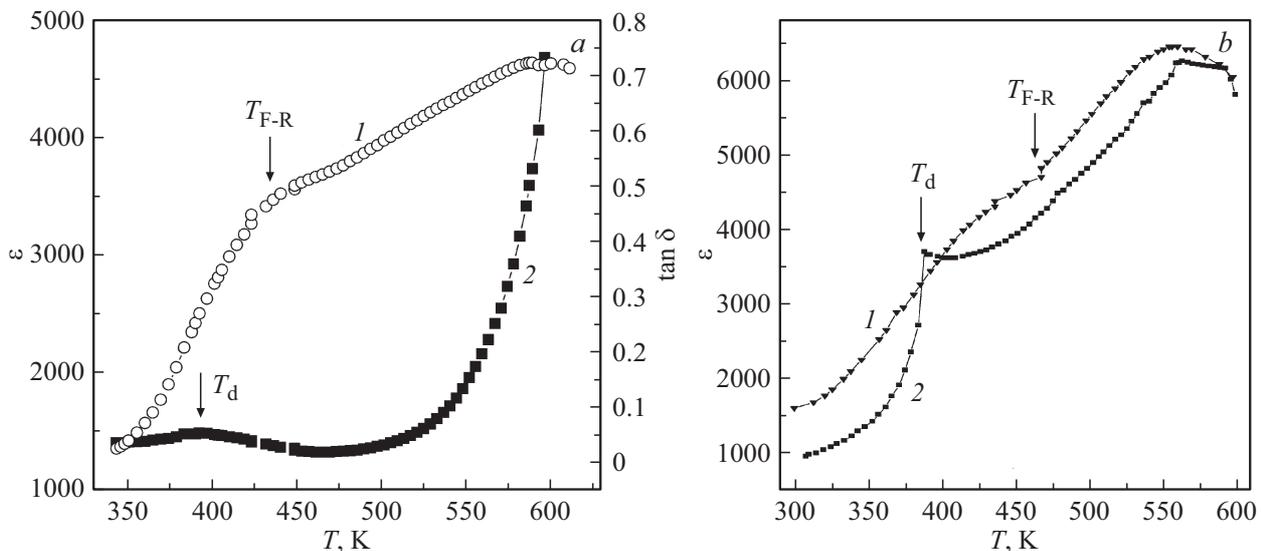


Рис. 4. Температурные зависимости ϵ (кривая 1) и $\tan \delta$ (кривая 2) поляризованного образца NBT-5BT (*a*) и неполяризованного (кривая 1) и поляризованного образца (кривая 2) NBT-7.5BT (*b*), снятые при нагревании.

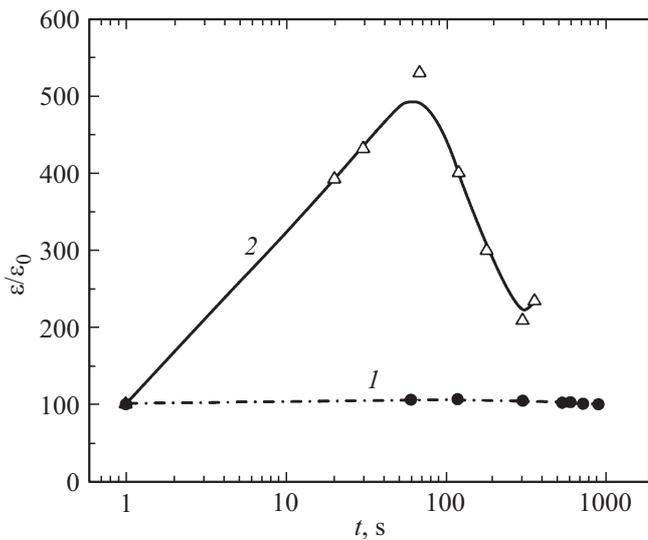


Рис. 5. Временные зависимости величины ϵ/ϵ_0 при комнатной температуре для кристаллов NBT–5BT в электрическом поле 10 кВ/см (кривая 1) и 13.8 кВ/см (кривая 2), где ϵ — диэлектрическая проницаемость в присутствии поля в разные моменты времени, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость в нулевом поле.

Из рисунков видно, что в этих соединениях индуцирование сегнетоэлектрической фазы происходит непосредственно после приложения поля без времени задержки, что свидетельствует о том, что, скорее всего, неэргодическая стеклованная фаза не возникает.

Резкое возрастание ϵ сразу после включения поля и появление максимума на рис. 5 может быть связано с активизацией процессов переключения тетрагональных доменов, наблюдаемых в полях, больших коэрцитивного поля, а также с повышением мобильности доменных стенок в ходе процесса поляризации образца. В ходе поляризации возможно образование макроскопических тетрагональных доменов. После максимума наблюдается резкое уменьшение величины ϵ/ϵ_0 , что свидетельствует о начале перехода в сегнетоэлектрическую фазу (предположительно, тетрагональную) с макроскопической доменной структурой.

Еще в ранней работе Таганцева [27] было показано, что соотношение Фогеля–Фулчера для частотной зависимости температуры максимума диэлектрической проницаемости, используемое в релаксорах, может быть получено как прямое следствие постепенного уширения спектра с понижением температуры и не обязательно подразумевает „заморозку“ PNR в такой системе.

Наши результаты, приведенные на рис. 2 (кривая 2) и рис. 5 подтвердили выводы работы [27] о необязательной заморозке размеров PNR ниже температуры Фогеля–Фулчера. Отсутствие времени задержки может быть связано с продолжающимся ростом размеров полярных областей даже ниже температуры Фогеля–Фулчера. В работах [28,29] было высказано предположение, что сегнетоэлектрическая фаза в PZN, скорее всего, возникает из-за роста размеров полярных областей (PNR), а

не из-за взаимодействия между PNR областями, которое как раз и приводит к появлению стеклоподобного неэргодического релаксорного состояния.

Действительно, в исследуемых кристаллах в доминирующем компоненте PZN и NBT в отсутствие электрического поля наблюдается размытый фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние, в отличие от PMN [29,30]. Это означает, что степень размытия фазового перехода меньше, чем в PMN, а, следовательно, и концентрация PNR меньше и расстояния между ними больше. Более высокая температура перехода в PZN, а также в NBT, по сравнению с PMN, вероятно, способствует образованию более крупных полярных областей, так как при высоких температурах появляется возможность переориентации дипольных моментов некоторых PNR тепловым движением. Размеры ромбоэдрических PNR в этих соединениях значительно больше, чем в PMN. Так в PZN они составляют $\sim 40\text{--}200 \text{ nm}$, а в NBT $\sim 100 \text{ nm}$ [29]. При понижении температуры у PNR есть место для увеличения размеров до мезоскопических доменов, но меньших, чем размер обычных сегнетоэлектрических доменов. Рост PNR в сегнетоэлектрические домены происходит при разных температурах для различных PNR, т.е. постепенно в широком диапазоне температур, так что диэлектрическая проницаемость изменяется без резких аномалий.

Можно предположить, что несовпадение температур T_d и T_{F-R} наблюдается только в тех соединениях, в которых существует размытый фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние в отсутствие электрического поля, и связано это с размерами полярных областей. Например, при охлаждении PZN кристаллов из параэлектрической фазы домены сегнетоэлектрической фазы появляются при температуре $T_C \approx 390 \text{ K}$, затем очень быстро растут за счет уменьшения объема кубической фазы и ниже $\approx 325 \text{ K}$ большая часть образца переходит в сегнетофазу, но в целом структура остается кубической. В связи с тем, что начало и конец перехода не совпадают, поляризованный образец при нагревании переходит в релаксорную фазу тоже постепенно — сначала теряется макроскопическая поляризация при T_d , а затем уже при T_C происходит окончательный переход в релаксорную фазу. Аналогичная картина наблюдается и в NBT. Таким образом, еще раз следует отметить, что температура T_d не обязательно включает полную потерю состояния поляризации материала.

PZN занимает промежуточное положение между двумя другими классами релаксоров, такими как PMN и разупорядоченные кристаллы $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PST) и $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN). В разупорядоченных кристаллах PST и PSN в отсутствие электрического поля наблюдается спонтанный фазовый переход порядок–беспорядок в сегнетоэлектрическое состояние, который сопровождается острым пиком на кривой диэлектрической проницаемости. В этих разупорядоченных соединениях PNR в высокотемпературной эргодической фазе являются упорядоченными единицами. Сегнетоэлектрические взаимодействия между PNR приводят к сегнетоэлектрическому

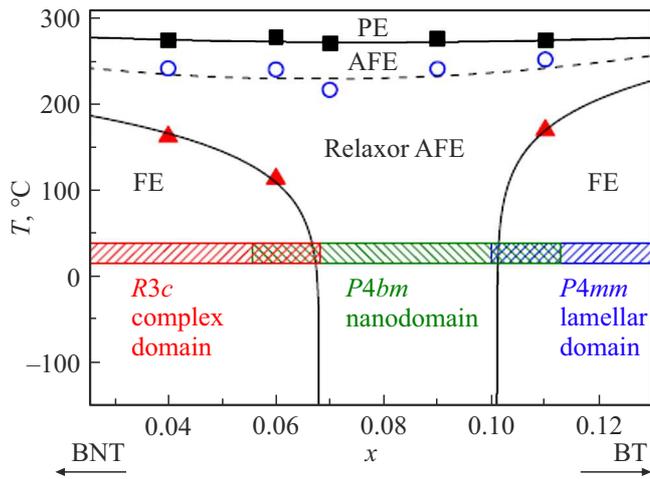


Рис. 6. Фазовая диаграмма для неполяризованной керамики NBT- x BT. Квадратные точки, кружки и треугольники, определенные из диэлектрических измерений, соответствуют температурам T_m , T_{F-R} и T_d [25].

макроскопическому порядку. Температура T_C этого перехода близка к температуре максимума диэлектрической проницаемости. Параметр размытия фазового перехода в этих соединениях наименьший среди всех релаксоров. В результате этого число и концентрация полярных областей незначительная при температуре Кюри и при понижении температуры PNR могут значительно увеличиваться в размерах вплоть до макроскопических сегнетоэлектрических доменов. После температуры T_C устанавливается сегнетоэлектрический дальний порядок.

В работах [31,32] было показано, что в композиционно разупорядоченных кристаллах PST и PSN температура Фогеля-Фулчера T_f практически совпадает как с температурой максимума на температурной зависимости статической восприимчивости (T_A близка к T_{max}), так и с температурой спонтанного фазового перехода T_C и, следовательно, и с температурой деполяризации. Обычно температура T_f описывается как температура замерзания системы в фрустрированное стекловидное состояние. На основании этого был сделан вывод, что в PST и PSN T_f не обязательно означает температуру замерзания в неэргодическое стекловидное состояние и использование ее в этом случае не является необходимым.

Из вышеприведенных результатов можно сделать вывод, что несовпадение температур T_d и T_f наблюдается только в тех релаксорах, в которых существует размытый фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние в отсутствие электрического поля. В твердых растворах PZN- x PT, NBT- x BT и ряде других релаксорных соединений по мере увеличения содержания второй компоненты (увеличение x) увеличиваются размеры полярных областей и уменьшается доля кубической фазы. Размытый фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние, наблюдаемый в них при малых значениях x в отсутствие электрического поля, постепенно преобразуется в четкий фазовый переход. Температуры T_d и T_f должны

приближаться друг к другу. Эти выводы подтверждаются результатами работ [25,33]. На рис. 6 представлена фазовая диаграмма для неполяризованной керамики NBT- x BT из работы [25]. При большом содержании x ($x > 0.10$), когда керамика уже практически находится в тетрагональной фазе, температура T_d приближается к температуре T_{F-R} .

4. Выводы

Анализируя проведенные нами диэлектрические измерения и временные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллических соединений PMN-29PT, PZN-9PT и NBT- x BT ($x = 5, 7.5$), а также литературные данные, можно сделать следующие выводы относительно расположения температур деполяризации T_d и температуры Фогеля-Фулчера T_f (или температуры морфотропного фазового перехода T_{F-R}).

1. Температуры T_d и T_f совпадают в релаксорах с наибольшей степенью размытия фазового перехода, в которых фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние наблюдается только в присутствии электрического поля (PMN и PMN- x PT с малым содержанием x). В этих релаксорах ниже температуры T_f (или T_{F-R}) возникает неэргодическое стекловидное состояние, которое проявляется в результате замораживания термически активированных дипольных моментов нанокластеров. Образованию сегнетоэлектрической фазы и быстрому установлению макроскопической поляризации в электрическом поле предшествует некоторое время задержки, что свидетельствует о возникновении неэргодической стекловидной фазы. Высказано предположение, что совпадение температур T_d и T_{F-R} является следствием неэргодической стекловидной фазы и малых размеров полярных областей (в PMN $\sim 10-30$ nm). При нагревании поляризованного образца при температуре T_d разрушается не только макроскопическая поляризация, но и, вследствие образующихся PNR маленького размера, теряется взаимосвязь локальных диполей внутри доменов. Это означает, что процесс деполяризации образца и перехода образца в релаксорную фазу происходит практически при одной и той же температуре, т.е. температуры T_d и T_{F-R} совпадают.

2. Температуры T_d и T_f совпадают также в релаксорах с минимальной степенью размытия фазового перехода (например, разупорядоченные кристаллы PST и PSN), в которых в отсутствие электрического поля наблюдается спонтанный фазовый переход порядок-беспорядок в сегнетоэлектрическое состояние, который сопровождается острым пиком на кривой диэлектрической проницаемости. В этих разупорядоченных соединениях PNR в высокотемпературной эргодической фазе являются упорядоченными единицами, и сегнетоэлектрические взаимодействия между PNR приводят к сегнетоэлектрическому макроскопическому порядку. Температура T_f практически совпадает в них с температурой четкого фазового перехода и, следовательно, и с температурой

деполяризации. Так как обычно температура T_f описывается как температура замерзания системы в фрустрированное стекольное состояние, то использование ее в этом случае не является необходимым.

3. Несовпадение температур T_d и T_f обнаружено только в тех релаксорах (PZN, NBT и твердых растворах на их основе PZN- x PT и NBT- x BT с малым x), в которых наблюдается в отсутствие электрического поля размытый фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние. Это связано с меньшей степенью размытия фазового перехода по сравнению с PMN, а, следовательно, большими размерами и меньшей концентрацией PNR и большим расстоянием между ними (в PZN они составляют ~ 40 – 200 nm, а в NBT ~ 100 nm). Рост PNR в сегнетоэлектрические домены происходит при разных температурах для различных PNR, т.е. постепенно в широком диапазоне температур, так что диэлектрическая проницаемость изменяется без резких аномалий. В связи с тем, что начало и конец перехода не совпадают, поляризованный образец при нагревании переходит в релаксорную фазу тоже постепенно — сначала теряется макроскопическая поляризация при T_d , а затем уже при T_{F-R} происходит окончательный переход в релаксорную фазу. Аналогичная картина наблюдается и в NBT. При понижении температуры даже ниже T_f у полярных областей есть место для увеличения размеров до мезоскопических размеров, и сегнетоэлектрическая фаза в них, скорее всего, возникает из-за роста размеров полярных областей (PNR), а не из-за взаимодействия между PNR областями, которое как раз и приводит к появлению стеклоподобного неэргодического релаксорного состояния. Отсутствие времени задержки при индуцировании сегнетофазы, обнаруженное нами, свидетельствует о том, что фаза ниже T_f не является неэргодической. Высказано предположение, что отсутствие стеклоподобного неэргодического релаксорного состояния приводит к несовпадению температур T_d и T_f .

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V. Bobnar, Z. Kutnjak, R. Pirc, A. Levstik. Phys. Rev. B: Condens. Matter **60**, 6420 (1999).
- [2] R. Farhi, M.E. Marssi, J.L. Dellis, J-C. Picot, A. Morell. Ferroelectrics **176**, 99 (1996).
- [3] D. Viehland, M. Wuttig, L.E. Cross. Ferroelectrics **120**, 71 (1991).
- [4] V. Bobnar, Z. Kutnjak, R. Pirc, A. Levstik. Phys. Rev. B **60**, 9, 6420 (1999).
- [5] X. Tan, E. Aulbach, W. Jo, T. Granzow, J. Kling, M. Marsilius, H.J. Kleebe, J. Rödel. J. Appl. Phys. **106**, 044107 (2009).
- [6] E. Sapper, S. Schaab, W. Jo, T. Granzow, J. Rödel. J. Appl. Phys. **111**, 014105 (2012).
- [7] Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka. J. Appl. Phys. **105**, 084112 (2009).
- [8] Л.С. Камзина. ФТТ **64**, 6, 665 (2022).
- [9] W. Jo, R. Dittmer, M. Acosta, J. Zang, C. Groh, Eva Sapper, K. Wang, J. Rödel. J. Electroceram. **29**, 71 (2012).
- [10] A.B. Kounga, T. Granzow, E. Aulbach, M. Hinterstein, J. Rödel. J. Appl. Phys. **104**, 024116 (2008)
- [11] E.V. Colla, E.Y. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev. Phys. Rev. Lett. **74**, 1681 (1995).
- [12] E.V. Colla, M.B. Weissman. Phys. Rev. B **72**, 104106 (2005).
- [13] E.V. Colla, D. Vigil, J. Timmerwilke, M.B. Weissman. Phys. Rev. B **75**, 214201 (2007).
- [14] E.V. Colla, N. Jurik, Y. Liu, M.E.X. Delgado, M.B. Weissman, D.D. Vieland, Z.-G. Ye. J. Appl. Phys. **113**, 184104 (2013).
- [15] Л.С. Камзина, Л.А. Кулакова. ФТТ **59**, 10, 1945 (2017).
- [16] Л.С. Камзина, Л.А. Кулакова. ФТТ **60**, 5, 955 (2018).
- [17] D. Viehland, S.G. Jang, L.E. Cross, M. Wuttig. J. Appl. Phys. **68**, 2916 (1990).
- [18] R. Blinc, J. Dolinsek, A. Gregorovic, B. Zalar, C. Filipic, Z. Kutnjak, A. Levstik, R. Pirc. Phys. Rev. Lett. **83**, 424 (1999).
- [19] A.A. Bokov, Z.-G. Ye. J. Phys. Condens. Matter **12**, L541 (2000).
- [20] O. Noblanc, P. Gaucher, G. Calvarin. J. Appl. Phys. **79**, 4291 (1996).
- [21] C.-S. Tu, R.R. Chien, F.-T. Wang, V.H. Schmidt, P. Han. Phys. Rev. B **70**, 220103(R) (2004).
- [22] W.W. Ge, J.F. Li, D. Viehland, H.S. Luo. J. Am. Ceram. Soc. **93**, 1372 (2010).
- [23] L. Zheng, X. Yi, S. Zhang, W. Jiang, B. Yang, R. Zhang, W. Cao. Appl. Phys. Lett. **103**, 122905 (2013).
- [24] R. Sun, Q. Zhang, B. Fang, J. Jiao, X. Li, X. Zhao, D. Lin, D. Wang, H. Luo. Appl. Phys. A **103**, 199 (2011).
- [25] C. Ma, X. Tan, E. Dul'kin, M. Roth. J. Appl. Phys. **108**, 104105 (2010).
- [26] Л.С. Камзина. ФТТ **63**, 11, 1880 (2021).
- [27] A.K. Tagantsev. Phys. Rev. Lett. **72**, 1100 (1994).
- [28] Y.-H. Bing, A.A. Bokov, Z.-G. Ye, B. Noheda, G. Shirane. J. Phys. Condens. Matter **17**, 2493 (2005).
- [29] Y.-H. Bing, A.A. Bokov, Z.-G. Ye. Current Appl. Phys. **11**, 14 (2011).
- [30] P.B. Groszewicz, M. Grotting, H. Breitzke1, W. Jo, K. Albe, G. Buntkowsky, J. Rödel. Sci. Rep. **6**, 1 (2016).
- [31] F. Chu, N. Setter, A.K. Tagantsev. J. Appl. Phys. **74**, 5129 (1993).
- [32] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. Ferroelectrics **151**, 343 (1994); F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. J. Appl. Phys. **77**, 1671 (1995).
- [33] Y. Hiruma, Y. Watanabe, H. Nagata, T. Takenaka. Key Eng. Materials **350**, 93 (2007).

Редактор Т.Н. Василевская