06,15

Диэлектрические свойства и кинетика индуцированного фазового перехода в керамических соединениях $16BiScO_3-42PbTiO_3-42PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$

© Л.С. Камзина, В.Г. Залесский

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

E-mail: ASKam@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 2 февраля 2025 г.
В окончательной редакции 3 февраля 2025 г.
Принята к публикации 3 февраля 2025 г.

Изучена связь между температурами деполяризации T_d и морфотропного фазового перехода T_{F-R} в релаксорной керамике $16BiScO_3-42PbTiO_3-42PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, а также кинетика зарождения упорядоченных сегнетоэлектрических фаз в электрическом поле, приложенном ниже температуры морфотропного фазового перехода. Обнаружено совпадение этих температур, что связано с одноэтапным переходом поляризованного образца в релаксорную фазу. Высказано предположение, что возможными причинами могут быть как близость состава к релаксорам, обладающим спонтанным фазовым переходом, в которых эти температуры совпадают, так и большие размеры полярных областей. Построена фазовая диаграмма поле-температура при охлаждении образца в электрическом поле (FC-режим). При исследовании временных зависимостей диэлектрической проницаемости в электрическом поле при комнатной температуре впервые обнаружено, что моноклинная фаза спустя незначительный промежуток времени ~ 300 s в больших электрических полях трансформируется в другую сегнетоэлектрическую тетрагональную фазу. Эта фаза не является стабильной после снятия электрического поля, и образец возвращается в исходное состояние до приложения поля.

Ключевые слова: керамика, релаксоры, сегнетоэлектричество, фазовая диаграмма, индуцированный фазовый переход.

DOI: 10.61011/FTT.2025.02.59988.23-25

1. Введение

Высокотемпературные пьезоэлектрические материалы находят широкое применение в аэрокосмической отрасли, ядерной энергетике, при бурении нефтяных и геотермальных скважин, а также в ряде других устройств. Ожидается, что в практических приложениях пьезоэлектрические материалы будут выдерживать высокие температуры и большие напряжения, что существенно повлияет на характеристики керамики. Многие из этих применений требуют рабочей температуры выше 300 °C. Возможными кандидатами для использования при высоких температурах являются несколько материалов. Ниобат лития ($LiNbO_3$) имеет высокую температуру Кюри (T_C), но его пьезоэлектрический коэффициент (d_{33}) очень мал [1]. Цирконат-титанат свинца (ЦТС) является еще одним многообещающим кандидатом, однако его $T_C \sim 620$ K довольно низкая, и, кроме того, он демонстрирует высокие диэлектрические потери [2]. Твердые растворы $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ (PZN−PT) и $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ (PMN−PT) также являются отличными пьезоэлектрическими материалами, однако температуры их структурных фазовых переходов находятся в диапазоне относительно низких температур, около 350−400 K [3–6].

$BiFeO_3$ хорошо известный однофазный мультиферроик, который имеет хороший пьезоэлектрический отклик и очень высокую T_C. Однако с $BiFeO_3$ возникает много проблем, связанных с синтезом, которые приводят к образованию дефектов и дополнительных фаз, серьезно влияющих на его проводимость [7,8].

Керамические твердые растворы $(1-x)BiScO_3 - xPbTiO_3$ (BS−xPT) со структурой перовскита с составами близкими к морфотропной фазовой границе (МФГ) между ромбоэдрической и тетрагональной фазами ($x = 0.64$) характеризуются высокими значениями пьезомодулей ($d_{33} \sim 400$ pC/N), сопоставимыми по величине с ЦТС — широко используемой пьезокерамикой [9–11]. При этом температура Кюри керамики BS−xPT ($T_C \sim 720$ K) превышает T_C ЦТС на ~ 100 K, что позволяет повысить температурный диапазон ее использования. Поэтому система BS−xPT вызывает в последнее десятилетие повышенный интерес исследователей.

Аналогично двоичным системам, тройные системы обладают более широкой фазовой границей и лучшими свойствами. В связи с этим ведутся интенсивные исследования влияния добавок различных атомов и компонентов на электрофизические свойства керамики BS−xPT. Такие исследования интересны не только с научной точки зрения, а именно, с более детальным

изучением механизмов высокой пьезоэлектрической активности в системе BS$-x$PT, но и с практической точки зрения, так как позволяют найти новые перспективные пьезокерамические материалы.

Наиболее эффективным способом объединения достоинств различных бинарных систем, в частности, наивысшего пьезоэлектрического отклика систем релаксор–PT и высоких температур Кюри системы BS$-x$PT, является создание многокомпонентных систем. Особо высокие пьезоэлектрические характеристики проявляют вблизи МФГ твердые растворы PT с сегнетоэлектриками-релаксорами (СЭ-Р) типа PMN. Из литературных данных известно [12–15], что некоторые составы твердых растворов тройной системы $(1-2x)BiScO_3 - xPbTiO_3 - xPbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (BS$-x$PT$-x$PMN) имеют высокие пьезоэлектрические характеристики. Максимальные значения $d_{33} \sim 509$ pC/N были обнаружены в исследованных твердых растворах вблизи MPB с $x = 0.42$ [13,14]. Причины усиления пьезоэлектрического отклика этих твердых растворов могут быть связаны как с внешними вкладами (увеличение числа доменных конфигураций, минимизация доменной структуры и т.д.), так и с собственными вкладами (поляризационное вращение, близость предполагаемой трикритической точки и т.д.). В результате исследуемый твердый раствор превосходит керамику BS$-x$PT по величине d_{33}, но имеет более низкую температуру Кюри ($T_C \sim 425$ K). Таким образом, можно сделать вывод, что твердые растворы с $x = 0.42$ могут эффективно использоваться в пьезоэлектрических устройствах, работающих при комнатных температурах.

МФГ между тетрагональной и ромбоэдрической фазами в BS$-x$PT$-x$PMN наблюдается при $x = 0.4-0.42$. Добавка релаксора PMN существенно меняет свойства BS$-x$PT. В соединениях BS$-x$PT максимум диэлектрической проницаемости не сдвигается с частотой, что дает основание заключить, что они не являются релаксорами [16]. В соединениях BS$-x$PT$-x$PMN при температуре МФП поляризованный образец переходит при нагревании из ромбоэдрической (по некоторым данным из моноклинной фазы) сегнетоэлектрической фазы в релаксорную тетрагональную фазу, а затем из тетрагональной фазы в кубическую.

В работах, посвященных этим тройным системам, совсем нет сведений о взаимосвязи между температурой деполяризации предварительно поляризованных образцов T_d и температурой перехода из сегнетоэлектрической в релаксорную фазу T_{F-R}. Как известно из литературы и наших работ [17–23], эти температуры могут совпадать друг с другом в ряде релаксоров, таких, как, например, PZT, PMN, а могут различаться, например, в таких релаксорах, как PZN, твердые растворы PZN–PT, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ (NBT), твердые растворы NBT с $BaTiO_3$ (NBT–BT) и $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.02Ba_2NaNb_5O_{15}$ (KNN–BNN).

Единой точки зрения на наблюдаемое различие температур T_d и T_{F-R} в ряде релаксоров нет. Ряд авторов считает [18], что деполяризация проходит в два этапа. На первом этапе нагрев поляризованного образца выше T_d разрушает только макроскопическую поляризацию, но взаимосвязь локальных диполей внутри доменов не теряется. При дальнейшем нагреве при температуре T_{F-R} домены распадаются на полярные нанообласти (PNR). Авторы другой работы [21] объясняют потерю поляризации при более низких температурах T_d, чем распад дальнего порядка при температуре T_{F-R}, существованием деполяризующих полей и напряжений из-за разной деформации на границах зерен. Мы в работах [20,22], исследуя монокристаллические твердые растворы PMN$-x$PT, PZN$-x$PT, NBT$-x$BT, KNN–BNN предположили, что взаиморасположение температуры деполяризации и температуры перехода поляризованного образца в релаксорную фазу не зависит от типа фазовой границы (полиморфная или морфотропная), а связано только со степенью размытия фазового перехода и с размерами полярных областей.

В соединениях BS$-x$PT$-x$PMN такие исследования не проводились. Вообще доступная информация о диэлектрических и пьезоэлектрических свойствах этих соединений очень ограничена, несмотря на то, что твердые растворы на основе PMN являются ключевыми материалами для различных применений. Кроме того, при комбинации фаз с такой разной природой (PMN — кубическая фаза с полярными нанообластями, PT — тетрагональная фаза, BS — цетросимметричная моноклинная фаза) можно ожидать большого разнообразия свойств тройной системы. Интерес к этим исследованиям связан также с тем, что доминирующий состав BS$-x$PT не является релаксором, а фазовая граница представляет собой смесь двух границ: МФГ ниже 300 °C и полиморфная выше 300 °C [24,25]. Это означает, что на фазовой диаграмме температура–состав полиморфная фазовая граница (PPB) не является вертикальной и обнаруживает сильную температурную зависимость, в то время как MPB является вертикальной. Кривизна MPB может повлиять на диапазон применимых температур.

Целью данной работы является изучение связи между температурами T_d и T_{F-R} в релаксорной керамике 16BS–42PT–42PMN (BS–42PT–42PMN), а также кинетики развития полярных нанообластей (PNR) при индуцировании сегнетоэлектрической фазы. Кроме того, будет рассмотрено, как изменяется фазовая стабильность промежуточных фаз (в частности, тетрагональной фазы) при охлаждении образца в электрическом поле. Изучение взаиморасположения температур T_d и T_{F-R} в данной керамике представляет особый интерес, так как это первый случай такого исследования среди изученных ранее сегнетоэлектриков [17–22], когда доминирующий состав не является релаксором [9–11]. В отношении большинства приложений температура деполяризации T_d является важным параметром, так как пьезо- и пироэлектрический эффекты в меньшей степени зависят от дальнего порядка между локальными диполями и в

большей степени от возможности сохранения макроскопической остаточной поляризации.

2. Исследуемые образцы и методика эксперимента

Керамические образцы BS–42PT–42PMN были получены по обычной керамической технологии [12–14]. Из спеченных керамических заготовок путем распиливания и шлифования были получены таблетки диаметром 10 mm и толщиной 0.5 mm. Поляризацию образцов проводили при температуре 380 K в электрических полях 2–40 kV/cm в течение 30 min. После этого образец охлаждался в этом же поле до комнатной температуры. МФП в этих соединениях наблюдается при температуре $\sim$ 340–350 K.

Диэлектрические измерения в отсутствие и при приложении электрического поля проводились на частоте 1 kHz в температурном интервале 290–500 K. Измерения диэлектрической проницаемости ε и $\tan\delta$ проводились в двух режимах приложения электрического поля: 1) Измерение ε при нагревании в отсутствии электрического поля после охлаждения образца в электрическом поле (ZFHaFC). Поле прикладывалось при температуре выше максимума ε; 2) Измерение ε при охлаждении образца в полях разной напряженности (FC-режим). Зависимости относительной диэлектрической проницаемости $(\varepsilon/\varepsilon_0)$ от времени исследовались с помощью измерителя иммитанса E7-15 в электрических полях 0–20 kV/cm при комнатной температуре ниже температуры Фогеля–Фулчера. Перед каждым измерением образцы отжигались в течение 15 min при температуре, превышающей на 50 K температуру максимума диэлектрической проницаемости, чтобы устранить в образцах эффекты памяти, связанные с приложением электрического поля. После отжига образцы охлаждались без поля до комнатной температуры, при которой к ним прикладывалось постоянное электрическое поле разной напряженности. После приложения электрического поля осуществлялась регистрация изменения диэлектрической проницаемости со временем. Измерения проводились непосредственно после отжига образцов.

Исследование термостимулированной деполяризации (ТСД) или пиротока проводилось по следующей схеме: образец предварительно нагревался до 400 K без электрического поля (ZFH), после чего охлаждался в интервале температур от 400 до 173 K со скоростью 5 K/min во внешнем поле 20 kV/cm (FC). Затем поле выключалось и образец выдерживался в короткозамкнутом состоянии 15 min. После этого образец нагревался без поля в температурном интервале 173–400 K с постоянной скоростью 5 K/min (ZFHaFC режим) и измерялся ток деполяризации. Вся процедура повторялась для другой полярности внешнего поля. Величина поляризации вычислялась интегрированием плотности тока ТСД по времени. Нагревание и охлаждение проходили в атмосфере сухого азота, при этом температурные режимы управлялись компьютером с точностью до 0.2 K по заданной программе. Поляризация образца в режиме FC в поле напряжением до 20 kV обеспечивалась высоковольтным источником напряжения PS-350/5000V. Измерение тока ТСД в режиме ZFHaFC проводилось с помощью электрометрического усилителя с аналого-цифровым преобразователем У5-11 чувствительностью 10^{-15} A.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости ε (кривые *1, 1′*) и $\tan\delta$ (кривые *2, 2′*) в образцах BS–42PT–42PMN, полученные при нагревании и охлаждении в отсутствие электрического поля. На кривых ε кроме основного максимума, соответствующего переходу в кубическую фазу, дополнительных аномалий при температуре МФП не обнаружено. На кривых $\tan\delta$ отсутствуют какие-либо заметные аномалии как при переходе в кубическую фазу, так и при температуре МФП. Следует отметить, что в пределах погрешности измерений смещения максимума диэлектрической проницаемости при нагревании и охлаждении образца (кривые *1* и *1′*) не наблюдается. Эти данные согласуются с результатами работы [13,14], полученными на образцах того же состава. Отсутствие диэлектрического гистерезиса является общей чертой фазовых переходов второго рода.

Как следует из работы [13,14], увеличение содержания PMN до значений выше $x = 42$ приводит к появлению существенного температурного гистерезиса, который типичен для фазового перехода первого рода. В составах с $x > 0.42$ наблюдается трансформация свойств из релаксорного сегнетоэлектрического в нормальное сегне-

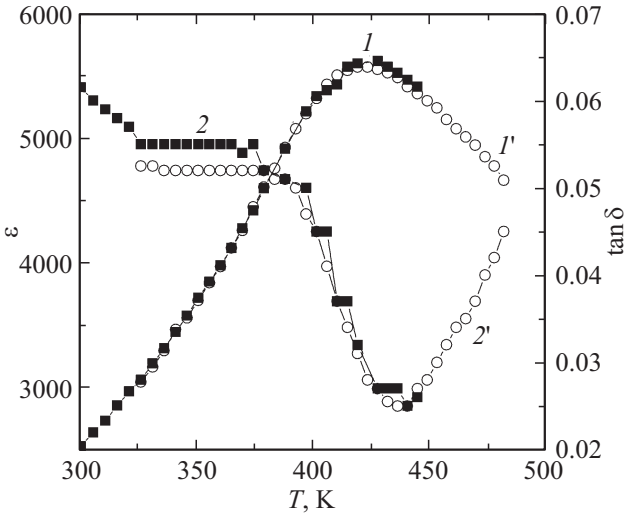

Рис. 1. Температурные зависимости ε (*1, 1′*) и $\tan\delta$ (*2, 2′*) в образцах BS–42PT–42PMN, полученные в отсутствие электрического поля при нагревании (*1, 2*) и охлаждении (*1′, 2′*).

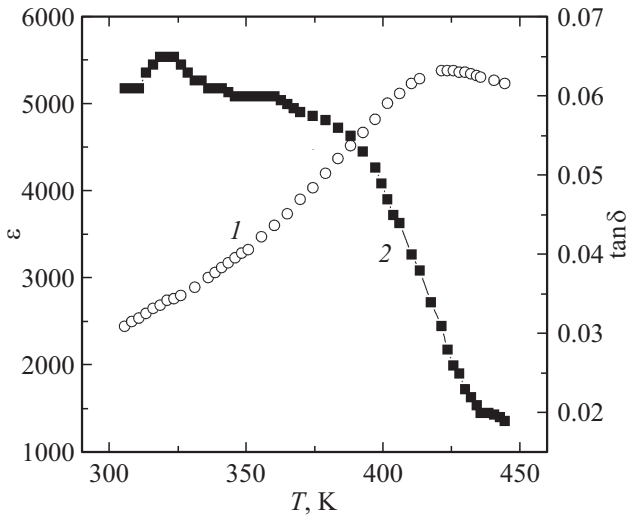

Рис. 2. Температурные зависимости ε (*1*) и $\tan\delta$ (*2*), измеренные при нагревании в отсутствии поля после поляризации в поле 22 kV/cm (режим ZFHaFC).

тоэлектрическое состояние. В работах [13,14] высказано предположение о существовании трикритической точки на фазовой диаграмме в составах BS$-x$PT$-x$PMN вблизи $x = 0.42$.

На рис. 2 представлены температурные зависимости ε (кривая *1*) и $\tan\delta$ (кривая *2*), измеренные в режиме (ZFHaFC) после поляризации в поле 22 kV/cm. На кривой ε кроме максимума, соответствующего переходу в кубическую фазу, каких-либо заметных изменений не обнаружено. На температурной зависимости $\tan\delta$ (кривая *2*) видны незначительные аномалии: небольшой максимум при температуре 318–320 K и плато в районе температур 340–350 K, после которого начинается резкое уменьшение $\tan\delta$. Аналогичные аномалии на кривой $\tan\delta$ наблюдались нами после поляризации образца и в других полях.

Ранее в работе [12] авторы при исследовании температурной зависимости $\tan\delta$, измеренной в режиме нагрева образцов с $x = 0.42$ в поле 2 kV/cm, наблюдали также две аномалии при тех же температурах 318 и 345 K. Авторы объясняли наблюдаемые аномалии индуцированным электрическим полем фазовым переходом из сегнетоэлектрического релаксорного в сегнетоэлектрическое состояние (318 K) и обратным переходом из сегнетоэлектрического в сегнетоэлектрическое релаксорное состояние (345 K), соответственно. В то же время при нагреве поляризованного образца (режим ZFHaFC) авторы наблюдали только одну аномалию на кривой $\tan\delta$ при 345 K, соответствующую переходу в сегнетоэлектрическое релаксорное состояние.

В настоящей работе при нагреве поляризованного образца в отсутствие электрического поля нам удалось обнаружить две аномалии при тех же температурах (рис. 2). Мы предположили, что небольшой максимум $\tan\delta$ при 318–320 K соответствует температуре деполяризации образца T_d, а температуре $T_{\mathrm{F-R}}$ при 340–350 K соответствует изменение наклона кривой. При комнатной температуре в образце $x = 0.42$, согласно рентгеноструктурному анализу, проведенному в работах [13,14,16], наблюдается наличие двух перовскитовых фаз: основной и дополнительной кубической *C*-фазы. Основная фаза состоит из смеси моноклинной и тетрагональной фаз. После приложения электрического поля возникшее сегнетоэлектрическое состояние и макроскопическая поляризация (частичная или полная, зависящая от величины приложенного поля) при температурах выше T_d разрушаются, но взаимосвязь локальных диполей внутри доменов не теряется. Только после температуры МФП (~ 350 K) возникают полярные нанобласти, дальний порядок окончательно разрушается, и образец переходит в релаксорную фазу [12]. Таким образом, температура $T_{\mathrm{F-R}}$ является верхней границей деполяризации.

Для проверки этого предположения мы провели измерения температурных зависимостей пиротока и поляризации. Результаты этих измерений представлены на рис. 3, *a* и *b*.

Как видно из рис. 3, *a*, максимум пиротока наблюдается при температуре $\sim 345-348$ K, что практически совпадает с температурой $T_{\mathrm{F-R}}$, а не с температурой наблюдаемого максимума $\tan\delta$ (318 K) (рис. 2). Следовательно, наше предположение, что максимум $\tan\delta$ соответствует температуре деполяризации T_d, не подтвердилось, так как в принципе T_d это температура, при которой наблюдается максимум пироэлектрического тока, что соответствует точке перегиба на кривой остаточной поляризации [26]. Аномалия пиротока при температуре $T_{\mathrm{F-R}}$ наблюдалась в образцах этого же состава и в работе [12]. На основании проведенных измерений можно сделать вывод, что эти температуры совпадают, то есть процесс перехода из сегнетоэлектрического в релаксорное состояние проходит в один этап.

Следует заметить, что температурные зависимости пиротока и термостимулированной деполяризации очень размыты (рис. 3) по сравнению, например, с другими релаксорными составами, такими как PLZT, NBT–PT [26]. Деполяризация начинается значительно раньше, чем достигается температура деполяризации ($T_d = T_{\mathrm{F-R}} = 345-348$ K), а степень деполяризации значительно меньше, чем, например, в PLZT, NBT–BT.

Если сравнивать поведение пиротока (рис. 3, *a*) с результатами, опубликованными в работе [12] для этого же состава $(1-2x)$BS$-x$PT$-x$PMN ($x = 0.42$), то температуры измеренных максимумов совпадают и равны ~ 345 K, несмотря на некоторое различие в условиях поляризации образцов и измерении пиротока. Различия проявляются в высоте максимумов $J_{\max+} = 24$ и $J_{\max-} = -28$ nA/cm^2, что в пересчете на принятые для пиротока величины соответствует $p_{\max+} = 289$ и $p_{max-} = -336$ nC/(cm$^2\cdot$K). Эти величины примерно в два раза меньше величин $p_{\max 1} \sim 450$ pC/(cm$^2\cdot$K) и $p_{\max 2} \sim 650$ pC/(cm$^2\cdot$K), полученных в работе [12] на

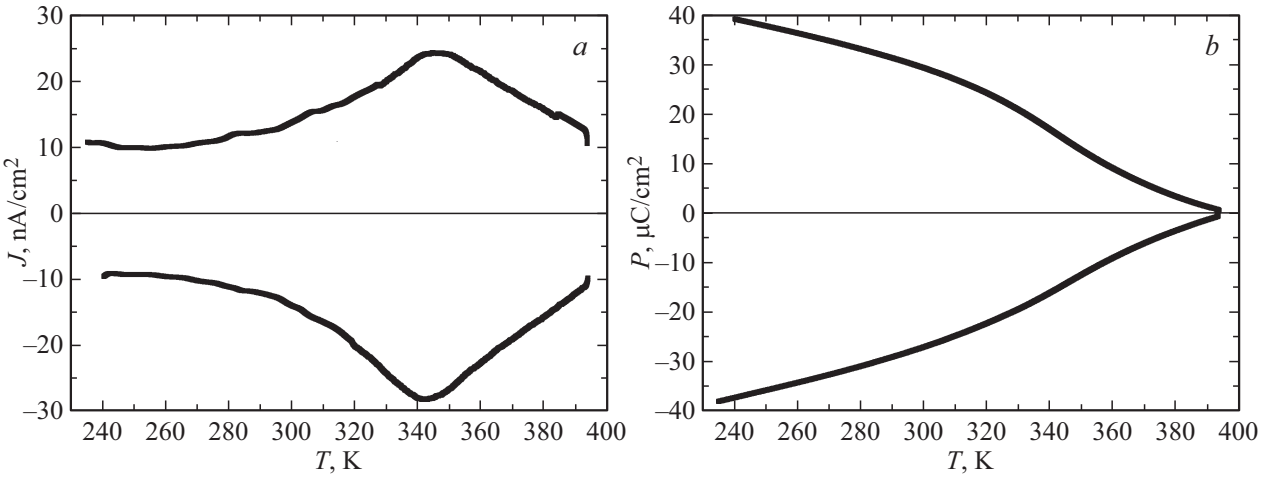

Рис. 3. Температурные зависимости плотности тока термостимулированной деполяризации (пиротока) после охлаждения образца в поле 20 kV/cm (a) и поляризации, как результат интегрирования тока ТСД (пиротока) (b). Температурная область существования остаточной поляризации ниже 345–348 K.

образцах, поляризованных при комнатной температуре и при 500 K соответственно. При этом ширина размытого максимума (рис. 3, a) на уровне половины его высоты оценивается величиной $\Delta T(p_{1/2\,\max}) = 50$ K, что несколько меньше по сравнению с более размытыми максимумами в работе [12], ширина которых $\Delta T(p_{1/2\,\max}) \sim 80$ K.

Существует несколько возможных причин размытого максимума пиротока и постепенного уменьшения деполяризации в исследуемой в данной работе керамике. Одной из причин может быть смешанная фазовая структура и сосуществование полярных областей разного типа. Приложенное электрическое поле привело к неполной монодоменизации образца и индуцированию сегнетоэлектрического дальнего порядка только в части объема образца и, как следствие, сосуществованию доменов сегнетоэлектрической ромбоэдрической (или моноклинной) фазы) с доменами релаксорной тетрагональной фазы в широком интервале температур. Эти домены разной симметрии по-разному выстраиваются во внешних полях и имеют различные температуры перехода. При температуре $T_{\mathrm{F-R}}$ основная часть образца переходит в релаксорную фазу, но остается незначительная часть сегнетоэлектрических доменов со спонтанной поляризацией. По мере повышения температуры число сегнетоэлектрических доменов уменьшается, и деполяризация постепенно пропадает.

Второй причиной может быть эффект старения. В работе [27] авторы при исследовании свинцовосодержащего релаксора PMN–12PT обнаружили, что размытость максимума пиротока увеличивается со временем старения. Несмотря на то, что образцы, исследуемые в данной работе, были отожжены перед измерениями, старение во время охлаждения и самого измерения не может быть полностью исключено. Аналогичное поведение деполяризации и размытый максимум пиротока в широком температурном интервале наблюдались ранее в материалах BNT–BT–KNN [28] и в PMN–0.06PT [29]. Изучение поведения старения в различных составах необходимы для выяснения его влияния на поведение деполяризации.

Нельзя исключить и влияние объемного заряда на температурное поведение поляризации в нашей керамике (рис. 3, b), которое несколько отличается от классической зависимости $P(T)$ для модельных сегнетоэлектриков. Влияние объемного заряда на поляризацию керамики более существенно, чем в случае монокристаллических образцов и может быть связано не только с ловушками носителей заряда на неоднородностях кристаллической структуры, но с распределением заряда на границах зерен керамики [30]. По-видимому, на рис. 3, b кривая сегнетоэлектрической остаточной поляризации расположена на фоне поляризации, связанной с замороженным объемным зарядом. В этом случае в области низких температур ниже 250 K наблюдается фоновый ток величиной 10 nA/cm^2, обусловленный термостимулированной объемно-зарядовой деполяризацией. Заметим, что в работе [12] максимумы тока ТСД без заметного фона были получены после поляризации образцов либо при комнатной температуре, либо в режиме FC в интервале температур 500–300 K. В нашей работе охлаждение в поле производилось в интервале температур от 400 до 173 K. При измерении в этом температурном интервале вместе с процессом поляризации сегнетоэлектрика может также проходить процесс поляризации за счет пространственного перераспределения объемного заряда во внешнем поле и его заморозка при низких температурах.

Рассмотрим возможные причины совпадения температур $T_{\mathrm{F-R}}$ и T_d в исследуемой керамике BS–42PT–42PMN. Одна из возможных причин связана с составом изучаемой керамики. Доминирующей компонентой является нормальный сегнетоэлектрик

BS$-x$PT (не релаксор), а в релаксорном соединении PMN температуры T_{F-R} и T_d совпадают [23].

Другой возможной причиной может быть то, что состав с $x = 0.42$ находится на границе между нормальным сегнетоэлектриком и релаксором. Как следует из работы [13,14], величина потенциального барьера E_a в уравнении Фогеля–Фулчера в соединении $(1-2x)$BS$-x$PT$-x$PMN для $x \leq 0.38$ ($E_a \sim 0.045$ eV) сравнима с соответствующей величиной для соединений PMN, в которых релаксорное состояние стабильно ($E_a \sim 0.071$ eV для PMN). Для соединений с $x > 0.38$ наблюдается быстрое уменьшение E_a (для $x = 0.42$ $E_a \sim 0.033$ eV, для $x = 0.46$ $E_a \sim 0.012$ eV) до значений, характерных для релаксоров со спонтанным фазовым переходом в сегнетоэлектрическое состояние, таких как $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ (PST) ($E_a \sim 0.023$ eV) и $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PSN) ($E_a \sim 0.014$ eV). Этот факт также указывает на существование перехода из релаксорного состояния в сегнетоэлектрическое состояние, если $x > 0.42$. Действительно, в работе [13,14] показано, что в этих соединениях с ростом x наблюдается рост коэрцитивного поля (E_c), максимальной поляризации (P_m) и остаточной поляризации (P_{rem}), причем в концентрационных зависимостях последних двух параметров наблюдается максимум вблизи MPB при $x \sim 0.42$. Вероятно, рост E_c, P_m и P_{rem} обусловлен образованием макроскопических доменных структур при переходе в нормальное сегнетоэлектрическое состояние и в результате более сильного воздействия процессов ориентации доменов на поляризацию. Максимумы P_m и P_{rem} на его концентрационных зависимостях вблизи MPB могут быть связаны с сосуществованием сегнетоэлектрических фаз.

В таких соединениях число и концентрация полярных областей незначительная при температуре Кюри и при понижении температуры PNR могут значительно увеличиваться в размерах вплоть до макроскопических сегнетоэлектрических доменов. В работах [31–33] 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.

Авторы работы [34], используя сканирующий электронный микроскоп, определили средний размер зерна в керамике BS$-$PT$-x$PMN ($x = 0.34-0.42$), находящейся на МФГ, и его связь с величиной x. Размеры зерен оказались достаточно большими и менялись от 10.2 до 5.1 mkm с уменьшением x. Кроме размера зерна, доля зерен большего размера увеличивалась с увеличением содержания PT. Хорошо известно, что размер домена в сегнетоэлектрических материалах тесно связан с соответствующим размером зерна.

Происхождение максимума на температурной зависимости $\tan\delta$ при температуре 318 K при нагреве поляризованных образцов требует дальнейших исследований.

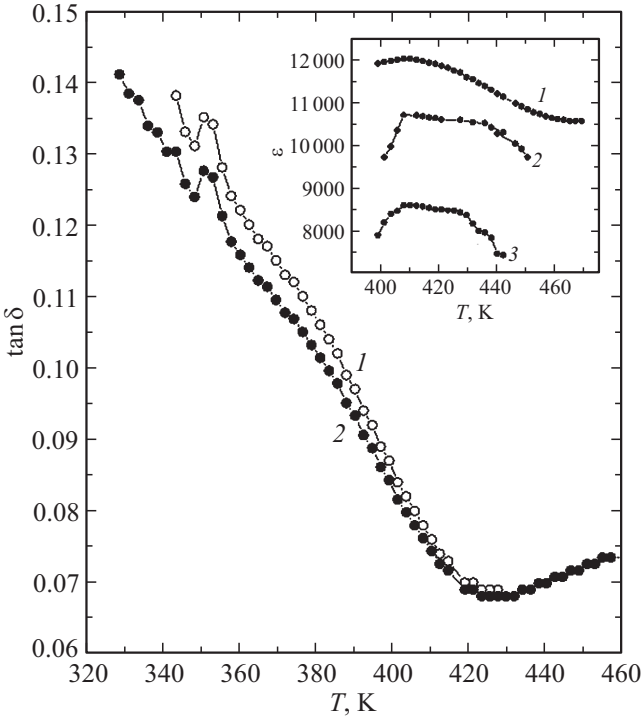

Рис. 4. Температурные зависимости $\tan\delta$ в образце BS$-$42PT$-$42PMN, измеренные в режиме FC в разных электрических полях E, kV/cm: *1* — 2, *2* — 10. На вставке — положение максимума диэлектрической проницаемости при FC режиме в разных полях, kV/cm: *1* — 0, *2* — 2, *3* — 10.

Для выяснения вопроса о стабильности промежуточных фаз (в частности, тетрагональной фазы) и ее эволюции в зависимости от величины электрического поля, мы провели измерения диэлектрических свойств в режиме FC в постоянных электрических полях разной напряженности. На рис. 4 в качестве примера представлены температурные зависимости $\tan\delta$ (кривые *1, 2*) и ε (вставка на рис. 4) в образце, охлажденном в полях разной напряженности. На вставке рис. 4 показано положение максимума диэлектрической проницаемости от температуры. Небольшой максимум $\tan\delta$ наблюдается при температуре МФП. Из рис. 4 видно, что в пределах погрешности измерений положение максимума диэлектрической проницаемости, а также максимума $\tan\delta$ при температуре МФП не зависит от величины поля. Аналогичные зависимости наблюдались и в других полях.

Используя данные диэлектрических измерений в разных электрических полях (рис. 4), мы построили фазовую диаграмму поле–температура для режима FC, приведенную на рис. 5. При охлаждении в электрическом поле индуцируются два фазовых перехода. Из рис. 5 видно, что фазовая граница между кубической и тетрагональной фазами, а также между тетрагональной и моноклинной фазами (МФП) представляет практически вертикальную линию, т. е. ее положение практически не зависит от величины прикладываемого поля.

Возможной причиной отсутствия заметного сдвига между кубической и сегнетоэлектрической фазами может быть малая доля релаксорной фазы, в которой сосуществуют кубическая и сегнетоэлектрическая фазы. Состав с $x = 42$ находится точно на границе между сегнетоэлектриком-релаксором и нормальным сегнетоэлектриком. Большую часть объема занимает сегнетоэлектрическая фаза, у которой плотность упругой энергии существенно выше, чем у релаксорной фазы, что может привести к тому, что электрическому полю будет трудно сдвинуть фазовую границу. Практически вертикальный участок наблюдается при переходе между тетрагональной и моноклинной фазами (МФП). В работах [22,23] обсуждались причины появления такой квазивертикальной линии при охлаждении твердых растворов PMN$-x$PT ($6 < x < 30\%$) в электрическом поле. Положение этой линии близко к температуре Фогеля–Фулчера, а свойства твердых растворов выше и ниже этой температуры существенно различаются. Например, при этой температуре происходит деполяризация поляризованного образца в нулевом поле, прекращается частотная дисперсия ε при FC-процессе, свидетельствующая о „замерзании" полярных нанообластей, а сами области резко увеличиваются в размерах. Эта линия, скорее всего, означает появление макроскопического метастабильного состояния, возникшего вследствие замерзания больших полярных областей [24]. Выше этой линии сегнетоэлектрическая фаза нестабильна, а ниже является метастабильной и может образоваться выше некоторого порогового значения электрического поля.

На рис. 6 (кривые *1, 2*) представлены временные зависимости изменений диэлектрической проницаемости ($\varepsilon/\varepsilon_0$) при комнатной температуре в разных электрических полях 6 kV/cm (кривая *1*) и 14 kV/cm (кривая *2*), где ε_0 — диэлектрическая проницаемость до приложения поля, ε — диэлектрическая проницаемость в разные моменты времени. Поле прикладывалось к образцу в течении 1000 s, после чего выключалось. Видно, что в полях, значительно меньших коэрцитивного поля (кривая *1*) ($E_c = 9$ kV/cm [13,14]), практически никаких изменений величины $\varepsilon/\varepsilon_0$ не наблюдается. В полях, больших коэрцитивного поля (кривая *2*), изменение величины $\varepsilon/\varepsilon_0$ происходит сразу же после включения поля. При малых временах после приложения поля наблюдается небольшой максимум. Появление максимума сразу после включения поля может быть связано с активизацией процессов переключения моноклинных доменов, наблюдаемых при $E > E_c$, а также с повышением мобильности доменных стенок в ходе процесса поляризации образца. Уменьшение величины $\varepsilon/\varepsilon_0$ после максимума свидетельствует о частичной монодоменизации образца и возникновении моноклинной фазы в части объема образца. Далее по истечении небольшого промежутка времени удалось обнаружить возрастание величины $\varepsilon/\varepsilon_0$, связанное, по-видимому, с индуцированием фазового перехода из моноклинной в тетрагональную фазу. Возникшая тетрагональная фаза не остается стабильной после снятия электрического поля, о чем свидетельствует резкое уменьшение величины $\varepsilon/\varepsilon_0$ до первоначального значения ε_0.

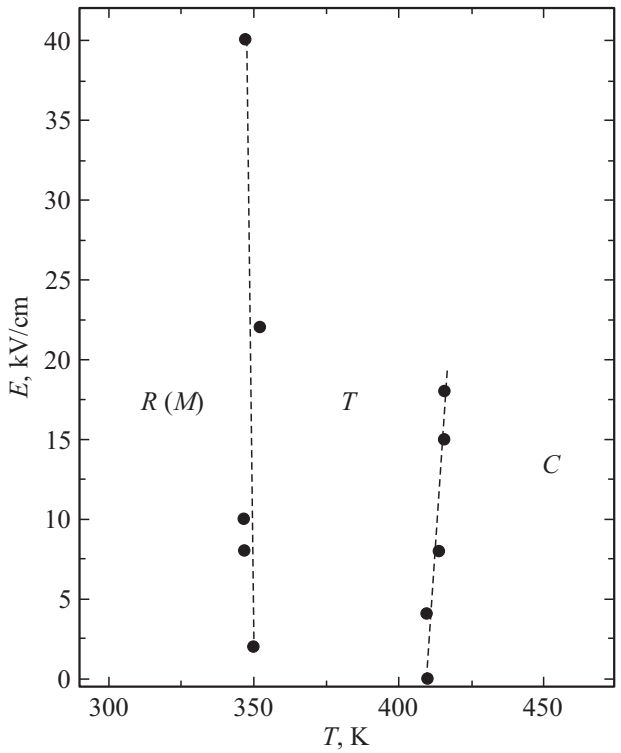

Рис. 5. $E-T$ фазовая диаграмма для кристаллов BS−42PT−42PMN, полученная в режиме FC.

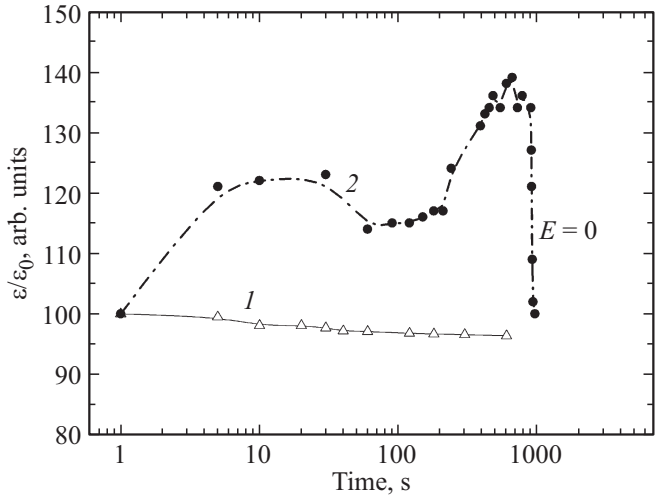

Рис. 6. Относительные изменения диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ (ε_0 — величина в нулевом поле) со временем в керамике 16BS−42PMN−42PT в разных электрических полях, приложенных при комнатной температуре, E, kV/cm: *1* — 6, *2* — 14. По истечении 1000 s электрическое поле выключалось.

Приведенные на рис. 6 результаты хорошо согласуются с нашими данными, полученными в работе [35], по зависимости продольной деформации S изучаемой кера-

мики от электрического поля. На зависимости $S = f(E)$ в полях, близких к коэрцитивному, наблюдался резкий рост S, связанный с вкладом от доменных переключений, которые активизируются вблизи коэрцитивных электрических полей, и с частичной монодоменизацией образца (в пределах зерна). С дальнейшим увеличением поля до $E = 14$ kV/cm происходило исчезновение гистерезиса между прямым и обратным ходом зависимости $S-E$ и наблюдался ярко выраженный перегиб, что может быть связано с переходом из моноклинной в тетрагональную фазу, индуцированную сильным электрическим полем. В пользу существования индуцированного электрическим полем перехода в тетрагональную фазу свидетельствуют и результаты рентгено-дифракционного исследования поляризованного образца изучаемого твердого раствора [36].

В керамике данного состава МФП в тетрагональную фазу находится в диапазоне температур 345–350 K. Комнатная температура, при которой проводились временные измерения, находится достаточно близко от температуры МФП, поэтому даже при этой температуре удалось в больших электрических полях и по истечении незначительного промежутка времени наблюдать переход в тетрагональную фазу.

Отсутствие времени задержки при индуцировании сегнетоэлектрической фазы, наблюдаемое в керамике 16BS–42PMN–42PT может возникнуть, скорее всего, из-за роста размеров полярных областей (PNR).

4. Заключение

В настоящей работе изучалась связь между температурами T_d (температура деполяризации) и $T_{\mathrm{F-R}}$ (температура морфотропного фазового перехода) в поляризованной релаксорной керамике 16BS–42PT–42PMN, а также кинетика развития полярных нанообластей (PNR) при индуцировании сегнетоэлектрической фазы.

Обнаружено совпадение этих температур, что связано с одноэтапным переходом поляризованного образца в релаксорную фазу. Состав с $x = 0.42$ находится на границе между нормальным сегнетоэлектриком и релаксором, имеет величину потенциального барьера, сравнимую с релаксорами, обладающими спонтанным фазовым переходом. В таких соединениях число и концентрация полярных областей незначительная при температуре Кюри и при понижении температуры PNR могут значительно увеличиваться в размерах вплоть до макроскопических сегнетоэлектрических доменов. В этом случае температура Фогеля–Фулчера T_{F} практически совпадает с температурой деполяризации. Другой возможной причиной совпадения температур является состав изучаемой керамики. Доминирующей компонентой является нормальный сегнетоэлектрик (не релаксор), а в добавочной компоненте PMN температуры $T_{\mathrm{F-R}}$ и T_d совпадают.

Построена фазовая диаграмма поле–температура для FC режима приложения электрического поля.

Исследовалась кинетика зарождения в электрическом поле упорядоченных сегнетоэлектрических фаз в разных электрических полях, приложенных ниже температуры МФП. Обнаружено, что сразу после включения поля, превышающего коэрцитивное, на временных зависимостях диэлектрической проницаемости $(\varepsilon/\varepsilon_0)$ наблюдается сначала увеличение $(\varepsilon/\varepsilon_0)$, а с течением времени появляется небольшой размытый максимум. Этот максимум может быть связан с активизацией процессов переключения моноклинных доменов, наблюдаемых при $E > E_c$, с повышением мобильности доменных стенок в ходе процесса поляризации образца, а также с частичной монодоменизацией образца в моноклинную фазу. Спустя незначительный промежуток времени ~ 300 s в больших электрических полях впервые в этой керамике обнаружено дальнейшее увеличение $\varepsilon/\varepsilon_0$, что может быть связано с трансформацией этой моноклинной фазы в другую сегнетоэлектрическую тетрагональную фазу. Эта фаза не остается стабильной после снятия электрического поля, и образец возвращается в исходное состояние до приложения поля.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] R. Weis, T. Gaylord. Appl. Phys. A **37**, 191 (1985).
[2] S.E. Park, T.R. Shrout. J. Appl. Phys. **82**, 1804 (1997).
[3] E. Sun, W. Cao. Prog. Mater. Sci. **65**, 124 (2014).
[4] S. Zhang, F. Li, X. Jiang, J. Kim, J. Luo, X. Geng. Prog. Mater Sci. **68**, 1 (2015).
[5] S. Zhang, F. Li. J. Appl. Phys. **111**, 031301 (2012).
[6] K. Uchino. Piezoelectric actuators and ultrasonic motors. Boston Kluwer (1997). 350 p.
[7] F. Mumtaz, G.H. Jaffari, Q. Hassan, S.I. Shah. Physica B: Condensed Matter **538**, 213 (2018).
[8] L. Soibam, A.D. Mani. Mater. Today **5**, 2064 (2018).
[9] J. Wu, H. Shi, T. Zhao, Y. Yu, S. Dong. Adv. Funct. Mater. **26**, 7186 (2016).
[10] J. Chen, G. Liu, J. Cheng, S. Dong. Appl. Phys. Lett. **107**, 032906 (2015).
[11] J. Chen, J. Cheng, S. Dong. J. Adv. Dielectr. **4**, 1430002 (2014).
[12] А.А. Буш, К.Е. Каменцев, М.А. Бехтин, А.Г. Сегалла. ФТТ **59**, 36 (2017).
[13] M.V. Talanov, A.A. Bush, K.E. Kamentsev, V.P. Sirotinkin, A.G. Segalla. J. Am. Ceram. Soc. **101**, 683 (2018).
[14] M.V. Talanov, A.A. Bush, K.E. Kamentsev, V.P. Sirotinkin, A.G. Segalla. Ferroelectrics **538**, 105 (2019).
[15] C.J. Stringer, N.J. Donnelly, T.R. Shrout, C.A. Randall, E.F. Alberta, W.S. Hackenberger. J. Amer. Ceram. Soc. **91**, 1781 (2008).
[16] K. Shahzad, L. Li, Z. Li, G. Shabbir, H. Li, X. Yao. Ferroelectrics **402**, 142 (2010).
[17] А.И. Спицин, А.А. Буш, К.Е. Каменцев, В.П. Сиротинкин, М.В. Таланов. Тонкие химические технологии **14**, 79 (2019).

[18] E. Sapper, S. Schaab, W. Jo, T. Granzow, J. Rödel. J. Appl. Phys. **111**, 014105 (2012).
[19] Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka. J. Appl. Phys. **105**, 084112 (2009).
[20] Л.С. Камзина. ФТТ **64**, 665 (2022)
[21] A.B. Kounga, T. Granzow, E. Aulbach, M. Hinterstein, J. Rödel. J. Appl. Phys. **104**, 024116 (2008).
[22] Л.С. Камзина. ФТТ **66**, 579 (2024)
[23] V. Bobnar, Z. Kutnjak, R. Pirc, A. Levstik. Phys. Rev. B **60**, 6420 (1999).
[24] R.E. Eitel, S.J. Zhang, T.R. Shrout, C.A. Randall, I. Levin. J. Appl. Phys. **96**, 2828 (2004).
[25] J. Chaigneau, J.M. Kiat, C. Malibert, C. Bogicevic. Phys. Rev. B **76**, 0941111 (2007).
[26] W. Jo, R. Dittmer, M. Acosta, J. Zang, C. Groh, Eva Sapper, K. Wang, J. Rödel. J. Electroceram. **29**, 71 (2012).
[27] E.V. Colla, D. Vigil, J. Timmerwilke, M.B. Weissman, D.D. Viehland, B. Dkhil. Phys. Rev. B **75**, 214201 (2007).
[28] X. Tan, E. Aulbach, W. Jo, T. Granzow, J. Kling, M. Marsilius, H.J. Kleebe, J. Rödel. J. Appl. Phys. **106**, 044107 (2009).
[29] E.V. Colla, M.B. Weissman. Phys. Rev. B **72**, 104106 (2005).
[30] К. Окадзаки. Технология керамических диэлектриков. Энергия, М. (1976). 336 с.
[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).
[33] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. J. Appl. Phys. **77**, 1671 (1995).
[34] G. Xie. Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications, Oct. 27–30, Chengdu, Sichuan, China, 537 (2017).
[35] Л.С. Камзина, М.В. Таланов, А.А. Буш, А.И. Спицин. ФТТ **61**, *8*, 1483 (2019)
[36] А.А. Буш, В.Г. Сиротинкин, А.Г. Сегалло, А.И. Спицин. Кристаллография **63**, 93 (2018).

Редактор А.Н. Смирнов