Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого
Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций

На правах рукописи

Вакуленко Александр Феликсович

Мезоскопическая структура и релаксационная динамика твердых растворов неполярный диэлектрик/сегнетоэлектрик

Направление подготовки 03.06.01 – Физика и астрономия

Код и наименование

Направленность 03.06.01_04 – Физическая электроника

Код и наименование

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах научно-квалификационной работы (диссертации)

Автор работы: Вакуленко Александр Феликсович
Научный руководитель: профессор,
д.ф.-м.н., Вахрушев Сергей Борисович

Санкт Петербург – 2020

Научно-квалификационная работа выполнена в ВИФШ Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Директор ВИФШ:	Журихина Валентина Владимировна, д.ф.-м.н., доцент
Научный руководитель:	Вахрушев Сергей Борисович, д.ф.-м.н., профессор
Рецензент:	Борисов Сергей Аркадьевич, к.ф.-м.н. научный сотрудник ФТИ им. А. Ф. Иоффе

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: http://elib.spbstu.ru

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Еще с конца двадцатого века, благодаря особым физическим свойствам, сегнетоэлектрики стали частью электронных устройств. Различные сегнетоэлектрические материалы широко используются во многих областях промышленности. В область их применения входят такие приборы как ультразвуковые двигатели [1], микронасосы [2], акселерометры и гироскопы [3], радиотехнические и оптические переключатели [4], сонары [5]. В области радиотехники они применяются в качестве элементов варикапов, линий задержки, фильтров. Активно ведется разработка компактных устройств преобразования механической энергии в электрическую [6, 7, 8, 9].

Двумя особо выдающимися по свойствам материалами являются PMN и его твердые растворы (1-x)PMN-(x)PT с различными концентрациями. PMN обладает гигантским электрострикционным коэффициентом и гигантской величиной диэлектрической проницаемости ≈50000 в широком интервале температур. Демонстрирует частотную дисперсию (широкий спектр времен релаксации). Широко применяется в конденсаторостроении и адаптивной оптике, в частности на космических объектах. Магниобат свинца $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) считается модельным релаксором и, вероятно, является единственным соединением, в котором не происходит переход в сегнетоэлектрическую фазу даже на очень низких температурах (сохраняет структуру кубического перовскита). Но при этом, в области низких температур может быть переведен в ромбоэдрическую сегнетоэлектрическую фазу внешним электрическим полем.

0.8PMN-0.2PT обладает высоким коэффициентом пьезоотклика. Работает в моде d_{33} (более низкая усталость, чем в d_{15}). Применяется в гидролокаторах на надводных и подводных судах, актюаторах, адаптивной оптике. Выше температуры Кюри ≈ 360 К имеет кубическую структуру (нет пьезоэффекта) ниже ведет себя как нормальный сегнетоэлектрик - имеет спонтанную поляризацию и возможность менять ее направление внешним полем.

Понимание процессов, происходящих в переменных электрических полях в широком интервале температур и частот, необходимо для повышения качества приборов, основанных на подобных соединениях.

Цель и задачи исследования

Цель работы:

Определение деталей диэлектрических спектров и параметров, характеризующих связь деформации с приложенным электрическим полем, в материалах с гигантской электромеханической связью при однократных и многократных переключениях электрического поля в широком диапазоне рабочих частот и температур.

Задачи:

1. Определение вида функции распределения времен релаксации монокристалла PMN при температурах в области «температуры замораживания». Установление характера изменения параметров диэлектрических спектров в процессе замораживании.

2. Уточнение механизма формирования полярной фазы и переключения поляризации внешним электрическим полем в монокристалле релаксора PMN.

3. Определение зависимости величин коэрцитивных электрических полей в монокристалле PMN-20PT от температуры и частоты переключения поляризации.

Научная новизна теоретическая и практическая значимость

Был разработан метод синхронного измерения пьезоотклика и электрической емкости, с помощью которого были получены новые сведения о процессе переключения направления поляризации в сегнетоэлектрической фазе монокристалла PMN (111).

Представлена модель, описывающая спектры комплексной диэлектрической проницаемости PMN (111) в районе температуры замораживания (freezing temperature) и позволяющая построить функции распределения времен релаксации при низких температурах, когда среднее время релаксации превосходит 10^4 с.

Произведено исследование петель сегнетоэлектрического гистерезиса в монокристалле PMN-20PT в диапазоне температур, достаточно широком для определения формы зависимости величины коэрцитивного электрического поля от температуры и частоты, описываемой современной теоретической моделью.

Апробация работы

Результаты исследований были представлены на трех международных конференциях:

1. 14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and Young scientists school on the spectroscopic studies of critical dynamics at structural phase transitions. 2018, Санкт-Петербург, Россия

2. International Conference “Scanning Probe Microscopy” (SPM-2018), 2018, Екатеринбург, Россия.

3. International Conference "INTERNATIONAL YOUTH CONFERENCE ON ELECTRONICS, TELECOMMUNICATIONS AND INFORMATION TECHNOLOGIES" (YETI-2020), 2020, Санкт-Петербург, Россия.

Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы

Публикации в изданиях, рецензируемых ВАК

1. Вакуленко А.Ф., Вахрушев С.Б., Филимонов А.В., Чжан Н. Установка для измерения петель сегнетоэлектрического гистерезиса на основе модифицированного метода Сойера – Тауэра // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2019. Т. 12. № 4. С. 89–96.

2. Вакуленко А.Ф., Вахрушев С.Б., Королева Е.Ю. Совместное исследование диэлектрического и пьезоотклика релаксора Pb(Mg1/3Nb2/3)O3 в реальном масштабе времени при приложении электрического поля // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 10. С. 1670–1676.

3. Vakulenko A. F., Vakhrushev S. B., Filimonov A. V. Investigation of polarization switching processes in 0.8 PMN-0.2 PT single crystal in a temperature range from 100 K to 300 K //Ferroelectrics. – 2019. – Т. 542. – №. 1. – С. 77-84.

Представление научного доклада: основные положения

1. Показано, что переключение направления поляризации в индуцированной полем СЭ фазе монокристалла PMN (111) происходит через формирование промежуточной стеклоподобной фазы, при этом имеется задержка в отклике на приложенное поле величина которой возрастает при увеличении времени, прошедшего от момента охлаждения кристалла.

2. Частотные спектры комплексной диэлектрической проницаемости монокристалла PMN (111) в диапазоне температур от 180 К до 280 К хорошо описываются двумя независимыми релаксационными процессами, описываемыми выражениями Коула-Коула. Проведенные ультраширокополосные измерения позволяют подтвердить двухмодовый характер распределения времен релаксации в области температуры замораживания.

3. Для низкочастотного процесса зависимость средней частоты от температуры описывается законом Фогеля-Фулчера, однако, в отличие от спиновых стекол, ниже «температуры замерзания» ≈240 К (но выше $T_f \approx 198K$) в монокристалле PMN среднее время релаксации низкочастотного вклада поляризации выходит на насыщение.

4. Определена зависимость величины коэрцитивного электрического поля от температуры в монокристалле PMN-20PT в широком интервале температур и частот и показано, что эта зависимость является нелинейной.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Объекты и методы исследования

В представленной работе использовались монокристаллы сегнетоэлектриков релаксоров $0.8Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.2PbTiO_3$ (PMN-20PT) и $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN). Все использованные образцы были подготовлены по следующей схеме:

1) Кристаллографическая ориентация.
2) Шлифовка до заданной толщины (порядка сотен микрометров).
3) Полировка поверхностей.
4) Нанесение электродов на поверхности.

Для измерения кристаллографической ориентации использовался рентгеновский дифрактометр SuperNova (Oxford Diffraction). Ориентация измерялась как минимум по трем точкам образца, чтобы подтвердить, что она неизменна вдоль всего объема. Для создания проводящих электродов на поверхностях образцов, они покрывались двухслойной пленкой хром-золото толщиной 84 нм (Cr 4 нм, Au 80 нм). Для напыления электродов была использована вакуумная установка нанесения тонких пленок модели Minilab 080. На рис.1 представлено типичное изображение топографии поверхности образца, полученное на атомно-силовом микроскопе.

Для исследования электромеханического отклика (пьезоотклика) в приповерхностной области образцов применялся метод атомно-силовой микроскопии пьезоотклика (АСМП). Использовался криогенный атомно-силовой микроскоп Attocube AttoAFM I. Измерение и поддержание температуры образца обеспечивалось температурным контроллером Lakeshore temperature controller LS340. В работе с АСМ использовались кремниевые зонды HA_HR_DCP с проводящим алмазным покрытием, константой жесткости 85 Н/м, радиусом закругления острия зонда порядка 150 нм. Данные зонды обеспечивают надежный электрический контакт с поверхностью и, благодаря высокой жесткости балки, практически не подвержены влиянию паразитных электростатических взаимодействий.

Для определения величин коэрцитивных электрических полей в монокристаллах сегнетоэлектриков измерялись петли гистерезиса в однородном поле плоского конденсатора с использованием модифицированного метода Сойера-Тауэра. Для этой цели был разработан измеритель петель сегнетоэлектрического гистерезиса, основанный на классическом методе Сойера-Тауэра, но использующий сложную форму измерительного сигнала, а именно приложение импульсов положительной

и отрицательной полярности парами, а не по одному. Данный метод носит название «Positive-up negative-down» (PUND), также в литературе встречается название «Double-wave method» (DWM) [10] и позволяет значительно уменьшить влияние паразитных эффектов, таких как проводимость образца или линейный вклад поляризации, на измеряемые петли гистерезиса. В работе [11] подробно показаны различные варианты искажения петель, встречающиеся на практике.

Для измерения ультраширокополосных диэлектрических спектров при различных температурах был применен спектрометр Novocontrol Concept 80, снабженный системой контроля температуры образца потоком газообразного азота.

Также была разработана методика одновременного измерения электромеханического отклика (АСМП) и электрического импеданса в присутствии внешнего электрического поля. Данный метод был применен для детального изучения процесса переключения направления поляризации в сегнетоэлектрической фазе монокристалла PMN, индуцированной внешним электрическим полем.

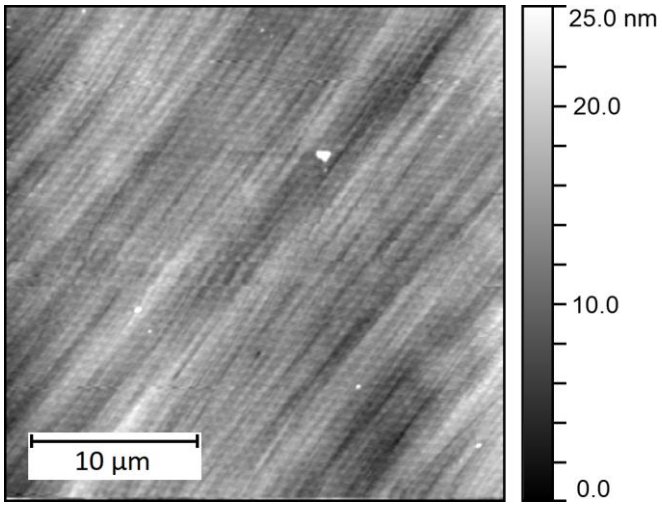

Рис.1. Топография поверхности образца.

2. Измерения макроскопических петель сегнетоэлектрического гистерезиса в сегнетоэлектрике PMN-20PT

Для изучения процессов переключения поляризации в $0.8Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.2PbTiO_3$ был применен модифицированный метод Сойера-Тауэра в широком диапазоне температур от 120 К до 300 К. На рис.2 показаны несколько петель сегнетоэлектрического гистерезиса, измеренных на частоте 2 Гц в

пластине монокристалла PMN-20PT, толщиной 80 мкм, при температурах от 130 К до 300 К.

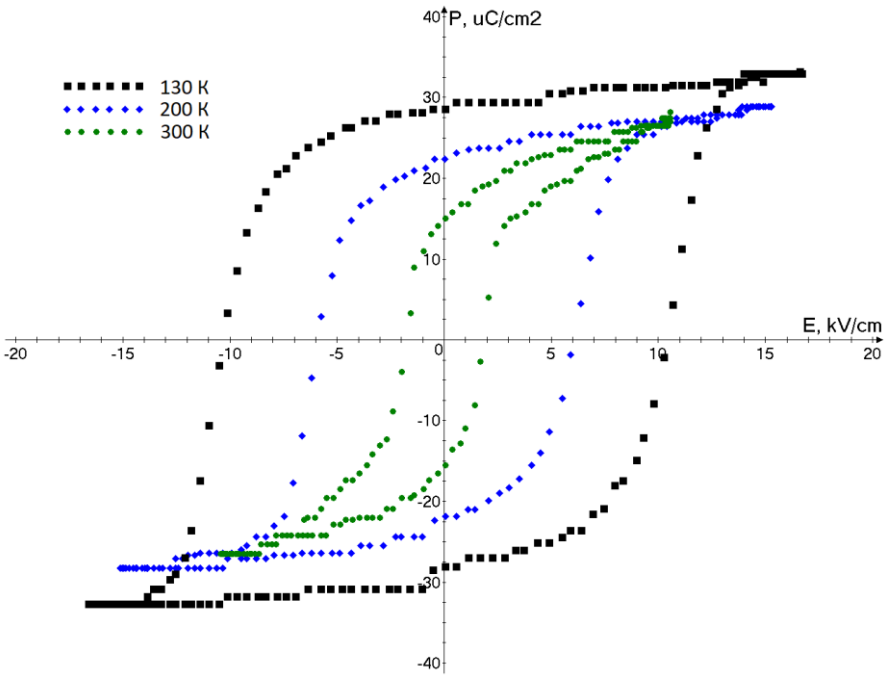

Рис.2. Измеренные петли сегнетоэлектрического гистерезиса при различных температурах (измерительная частота – 2 Гц).

Величины коэрцитивных электрических полей были определены из измеренных петель гистерезиса (точка пересечения с горизонтальной осью) и представлены на рис.3 (точки). При наблюдении в достаточно большом диапазоне температур данные зависимости оказываются нелинейными. В большинстве случаев, в работах, описывающих измерение петель сегнетоэлектрического гистерезиса и зависимость величины коэрцитивного электрического поля E_c от температуры, приводится линейная зависимость $E_c(T)$ [12, 13]. В 2004 году в работе [14] была представлена модель температурной зависимости сегнетоэлектрического гистерезиса, предполагающая нелинейную зависимость величины напряженности коэрцитивного поля от температуры. Данная модель описывает зависимость величины коэрцитивных электрических полей от температуры согласно выражению (1а) (при $T<Tc$). Температура Кюри T_c в данном материале по различным оценкам [13, 15] составляет величину порядка 360 К. Так как представленное выражение не зависит от частоты, для аппроксимации полученных результатов было использовано обобщенное выражение (1б), также представленное в [14].

Полученные нами зависимости величины коэрцитивного электрического поля от температуры при различных частотах были аппроксимированы (рис.3 пунктирные линии) выражением (1б) при фиксированной величине T_c = 360 К, в таблице 1 приведены соответствующие значения найденных констант E_h и p.

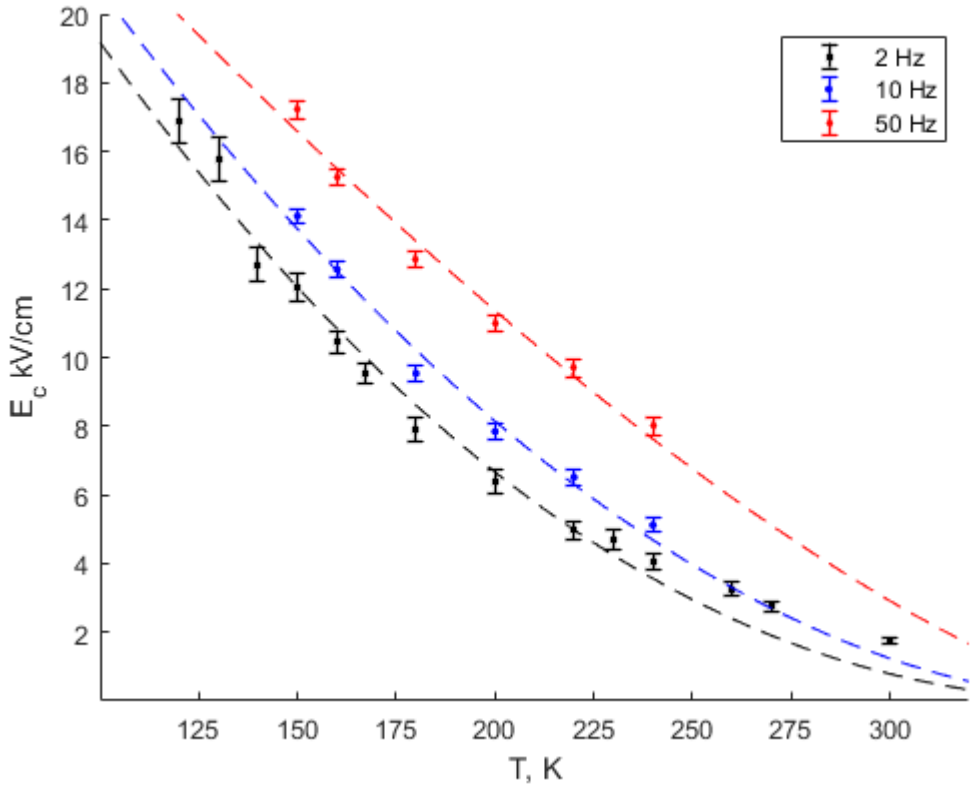

Рис.3. Зависимость величины коэрцитивного электрического поля от температуры при различных частотах.

$$E_C(T) = E_h\sqrt{1-\frac{T}{T_C}} - \frac{E_h \cdot T}{T_c} \cdot \operatorname{arctanh}\left(\sqrt{1-\frac{T}{T_C}}\right) \qquad (1а)$$

где E_c - коэрцитивное электрическое поле, E_h - поле смещения [16], T_c - температура Кюри.

$$E_C(T) = E_h\left(1-\frac{T}{T_C}\right)^p \qquad (1б)$$

где p – безразмерная константа.

	f = 2 Гц	f = 10 Гц	f = 50 Гц
E_h, кВ/см	38.9	38.7	35.0
p	2.2	1.9	1.4

Таблица 1. Коэффициенты аппроксимации результатов выражением (1б) при T_c = 360 К.

3. Исследование процесса перехода монокристалла PMN в сегнетоэлектрическую фазу во внешнем электрическом поле.

Для изучения процессов формирования полярной фазы в монокристалле PMN был разработан подход, позволяющий методами АСМП и измерения импеданса одновременно исследовать в реальном масштабе времени электромеханический отклик и диэлектрическую проницаемость, при приложении внешнего постоянного электрического поля.

В работах [17, 18, 19] были построены E-T фазовые диаграммы PMN для разных ориентаций. Подобная фазовая диаграмма для случая поля, приложенного в направления (111) представлена на рис.4 [20].

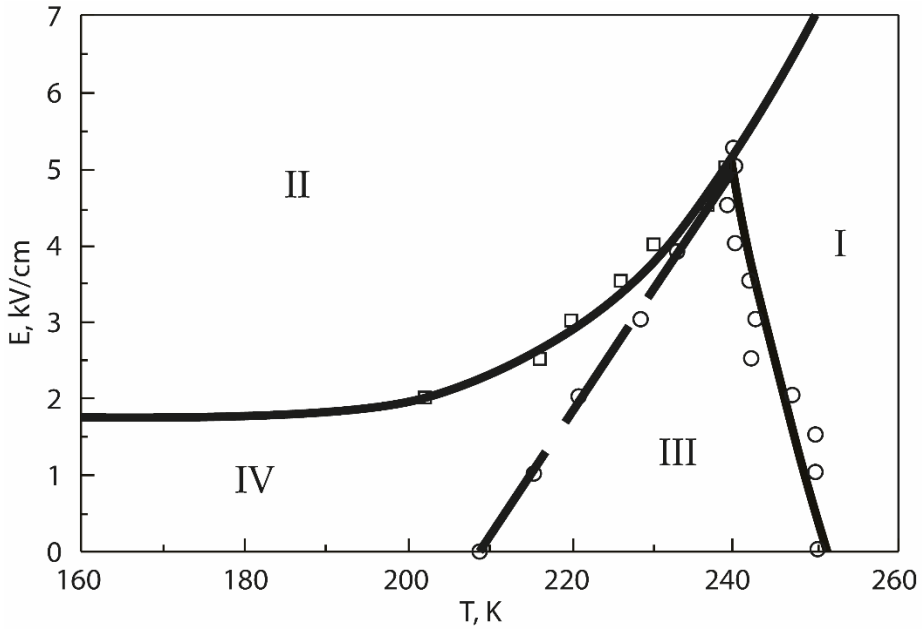

Рис.4. ПРО РИСУНОК НУЖНО НАПИСАТЬ Фазовая диаграмма в пространстве E-T для монокристалла PMN с ориентацией поверхности (111). I – область параэлектрической фазы, II – область устойчивой сегнетоэлектрической фазы, III – область устойчивой стеклоподобной фазы, IV – область, проявляющая свойства СЭ при переходе в нее из области II, и стекольные свойства, при переходе в нее из области III.

Все измерения проводились при T = 203 K. Температура измерений была выбрана исходя из соображений «удобных» времен индуцирования полярной фазы. На рис.5 представлены измеренные значения емкости, амплитуды и фазы сигнала пьезоотклика в зависимости от времени для серии из пяти различных состояний электрического поля. Перед началом эксперимента образец отжигался при температуре 420 K в течение 2 часов, затем был охлажден до температуры 203 K в отсутствии электрического поля. Ранее в работе [21] было показано, что время ожидания между моментом охлаждения до рабочей температуры и приложением электрического поля не влияет на результат в пределах нескольких тысяч секунд. В нашем эксперименте эта задержка составила величину порядка часа для обеспечения гарантированной стабилизации температуры образца. Отсчет времени на приведенном графике начинается от момента первого включения электрического поля.

Исходя из анализа зависимости $\varepsilon(t) \propto C(t)$, можно сделать вывод, что переход в сегнетоэлектрическую фазу произошел в момент t_1. Время задержки перехода согласуется с данными работы [21]. Можно предположить, что величина скачка $\Delta\varepsilon$ определяется двумя противоположными эффектами: (1) ростом ε при переходе из стеклоподобной в сегнетоэлектрическую фазу и (2) подавлением ε в сегнетофазе приложенным электрическим полем (получение количественных оценок вкладов различных механизмов в $\Delta\varepsilon$ требует дополнительного исследования, которое будет проведено с использованием классической диэлектрической спектроскопии). Рассматривая временную эволюцию амплитуды сигнала АСМП, можно выделить 3 участка. На начальном этапе рост амплитуды связан с возникновением пьезоотклика, как следствие «линеаризованной электрострикции» [22]. При этом амплитуда сигнала оказывается пропорциональной наведенной поляризации. Скачок амплитуды в момент перехода можно соотнести со структурным изменениями и возникновением системы доменов. Как отмечается в работе [22] возникающее в результате индуцированного перехода состояние не является монодоменным, поэтому амплитуда сигнала, полученная от большой области, оказывается довольно малой. Вместе с тем в момент перехода возникает также скачок фазы сигнала АСМП, соответствующий переключению поляризации в «положительное» направление.

В момент времени t_2 направление поля было изменено на противоположное. Произошел резкий сброс величины диэлектрической проницаемости до величины, характерной для стеклоподобной фазы. Далее можно выделить 2 участка роста ε: до времени t'_3 наблюдается практически линейный рост, который затем ускоряется

и в момент t_3 скачкообразно поднимается до значения несколько выше, наблюдавшегося в сегнетофазе при «положительном» знаке поля.

Как и следует ожидать величина вольтфарадного эффекта оказывается практически независящей от знака поля. Амплитуда АСМП слабо меняется в момент приложения поля и затем постепенно уменьшается, проходя через минимум в районе t'_3. В момент t_3 происходит скачкообразное возрастание амплитуды АСМП и выход фазы на новое значение. Сигналы АСМП в данном случае ведут себя типичным для переключения поляризации образом, а именно, амплитуда проходит через минимум, а фаза меняет знак на противоположный.

Анализируя совместно поведение ε и АСМП можно предположить, что в первом цикле переключения формируется промежуточная стеклоподобная фаза, которая постепенно разрушается подобно тому, как это происходит при начальном приложении поля. Медленная реакция АСМП связана с тем, что в неэргодической стеклоподобной фазе накопленная поляризация не может быть сброшена быстро и в системе сохраняется пьезоотклик, аналогичный тому, который наблюдался в «положительно» заряженном образце. Существенным для этого вывода оказывается именно совместный анализ двух величин. В противном случае мы говорили бы о медленном доменном переключении.

В момент времени t_4 направление поля было переключено в исходное «положительное». Поведение диэлектрической проницаемости и сигнала АСМП качественно аналогично наблюдаемому в предыдущем цикле. Резкое падение величины ε позволяет предположить, что в кристалле формируется промежуточная стеклоподобная фаза.

Момент завершения линейного роста ε t_5 практически совпадает с минимумом на временной зависимости амплитуды АСМП и, как следует из поведения фазы АСМП, именно в этот момент происходит формирования СЭ состояния. Интересно, что амплитуда сигнала АСМП достигает значительно большего значения, чем во втором цикле.

Далее внешнее поле было отключено на промежуток от t_6 до t_7, и вновь возвращено в том же направлении. В первый момент наблюдается скачкообразный рост, который мы не можем однозначно объяснить. В дальнейшем происходит выход ε на величину несколько выше той, при которой было снято поле. Это может быть связано с отключением механизма понижающего диэлектрическую проницаемость за счет внешнего поля.

Сигнал фазы пьезоотклика оставался практически неизменным на протяжении данного процесса. Таким образом, в соответствии с фазовой диаграммой мы не наблюдаем в этом случае признаков промежуточной стеклоподобной фазы. Повторная подача положительного постоянного напряжения приводит к возврату диэлектрической проницаемости к тому значению, которое наблюдалось до снятия этого напряжения, подтверждая предложенную гипотезу о двух вкладах в вольт-фарадный эффект.

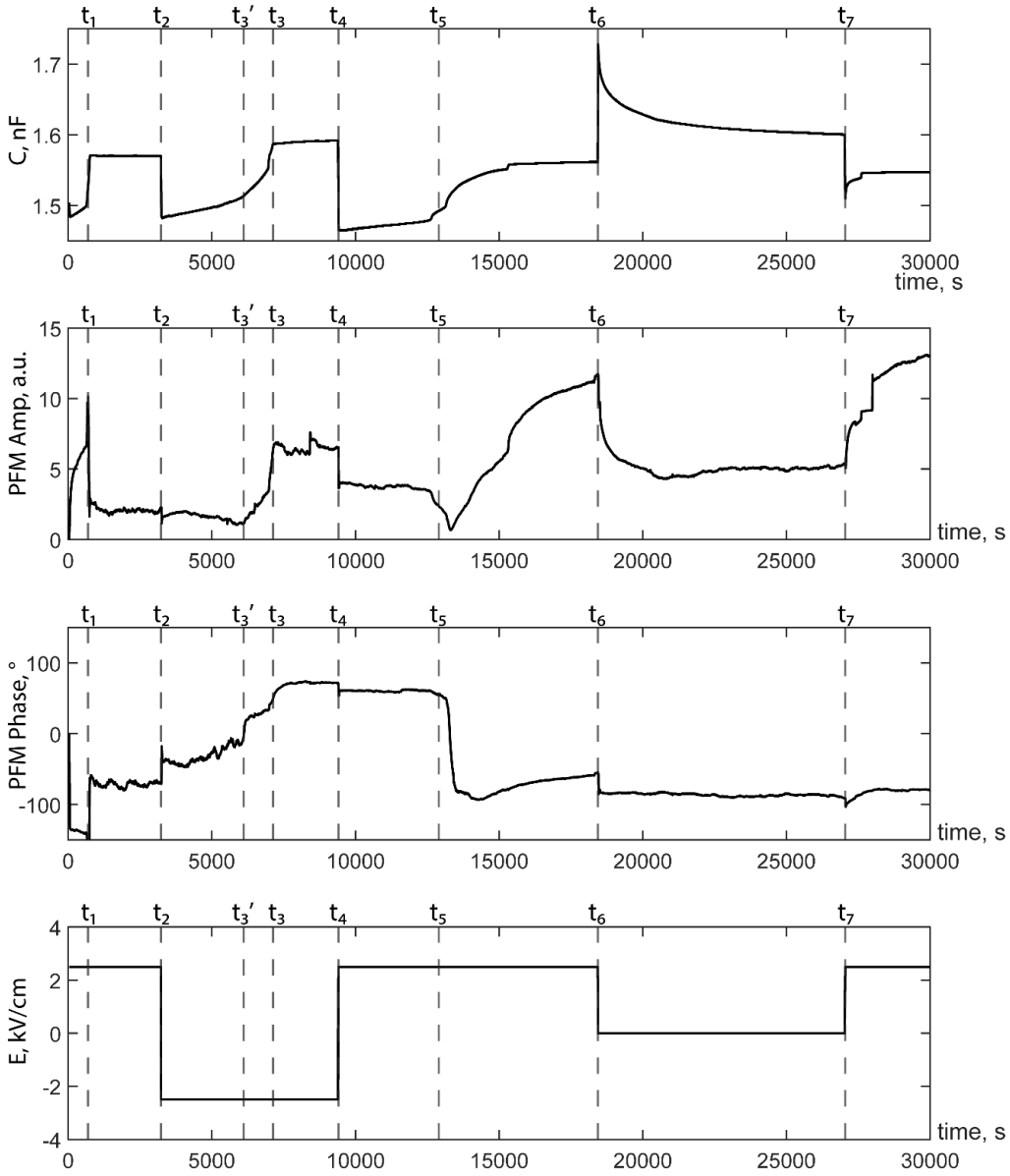

Рис.5. Полученные результаты: значения ёмкости, амплитуды и фазы сигнала пьезоотклика, величины приложенного электрического поля от времени, при температуре 203 K. Амплитуда электрического поля 2.5 kV/cm. t_2, t_4, t_6, t_7 - моменты переключения внешнего поля, t_1 – момент переключения в СЭ фазу при первоначальном включении внешнего поля, t_3', t_5 – моменты окончания линейного роста емкости после смены направления поля, t_3 - момент переключения в СЭ фазу после смены направления поля (t_1 = 700 s, t_2 = 3200 s, t_3' = 6100 s, t_3 = 7200 s, t_4 = 9500 s, t_5 = 12900 s, t_6 = 18400 s, t_7 = 26900 s)

4. Исследование диэлектрической проницаемости в монокристалле PMN на низких частотах.

Для изучения диэлектрических свойств в районе температуры замерзания в монокристалле PMN был проведен эксперимент в широком температурном (от 180 К до 280 К) и частотном (от 10^{-4} Гц до 10^{6} Гц) диапазонах. Исследуемый образец – монокристаллическая пластина PMN с ориентацией поверхности (111) и толщиной 400 мкм.

На Рис.6 представлены спектры вещественной и мнимой компонент комплексной диэлектрической проницаемости, измеренные при различных температурах. В общем виде [23, 24], комплексные компоненты диэлектрической проницаемости представляются в виде (выражение 2) суперпозиции Дебаевских релаксаторов с различными характерными временами τ:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \int_0^\infty \frac{f(\tau)d(\ln\tau)}{1+(\omega\tau)^2}; \quad \varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \int_0^\infty \frac{f(\tau)(\omega\tau)d(\ln\tau)}{1+(\omega\tau)^2} \qquad (2)$$

где ε' и ε'' - вещественная и мнимая компоненты диэлектрической проницаемости, ε_∞ - обозначает проницаемость на высоких частотах, $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ определяет разницу между высокочастотной и статической проницаемостями, $f(\tau)$ функция распределения времен релаксации, $\omega = 2\pi f$ угловая частота.

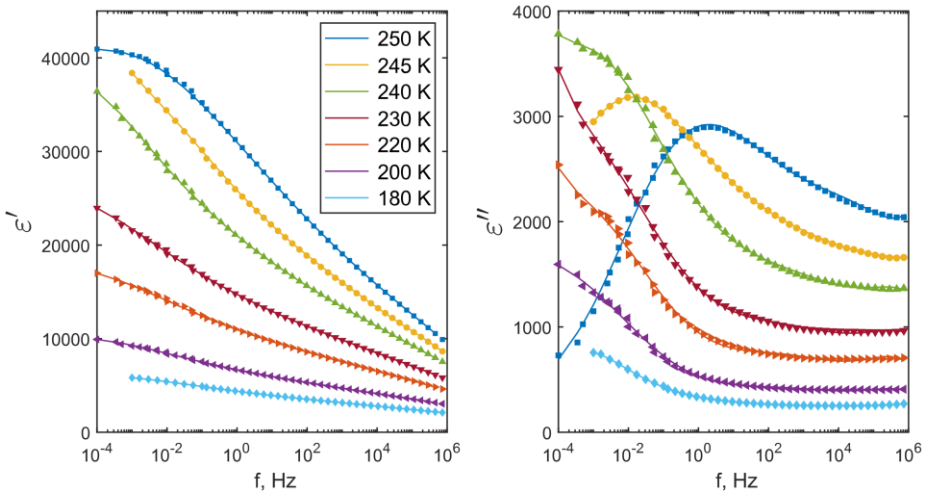

Рис.6. Частотные спектры вещественной и мнимой компонент комплексной диэлектрической проницаемости для PMN (111), измеренные при различных температурах.

Диэлектрический спектр в таком случае определяется функцией распределения времен релаксации f(τ). Нахождение этого распределения из измеренных спектров

без каких-либо априорных данных о ней является некорректной задачей, но она может быть разрешена, например, как в [25]. Тем не менее, даже успешное решение такой задачи просто переносит исследование во временную область из частотной. Для практического подхода диэлектрический отклик обычно разделяют на несколько независимых частей, определяющих вклады от различных механизмов поляризации, в виде выражений Гавриляка–Негами или в более простом случае – выражением Коула-Коула [26, 27].

По результатам анализа результатов существующих работ, было выдвинуто предположение о том, что частотный спектр может быть представлен в виде суммы двух компонент с различными временами релаксации. Было установлено, что для описания полученных результатов достаточно, чтобы обе компоненты описывались выражениями Коула-Коула:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + (i\omega\tau_1)^{\alpha_1}} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1 + (i\omega\tau_2)^{\alpha_2}} \qquad (3)$$

где ε^* - комплексная диэлектрическая проницаемость, коэффициент α: $0<\alpha_{1,2}\leq 1$ описывает ширину пика. Индексы 1 и 2 обозначают высокочастотный и низкочастотный пик соответственно.

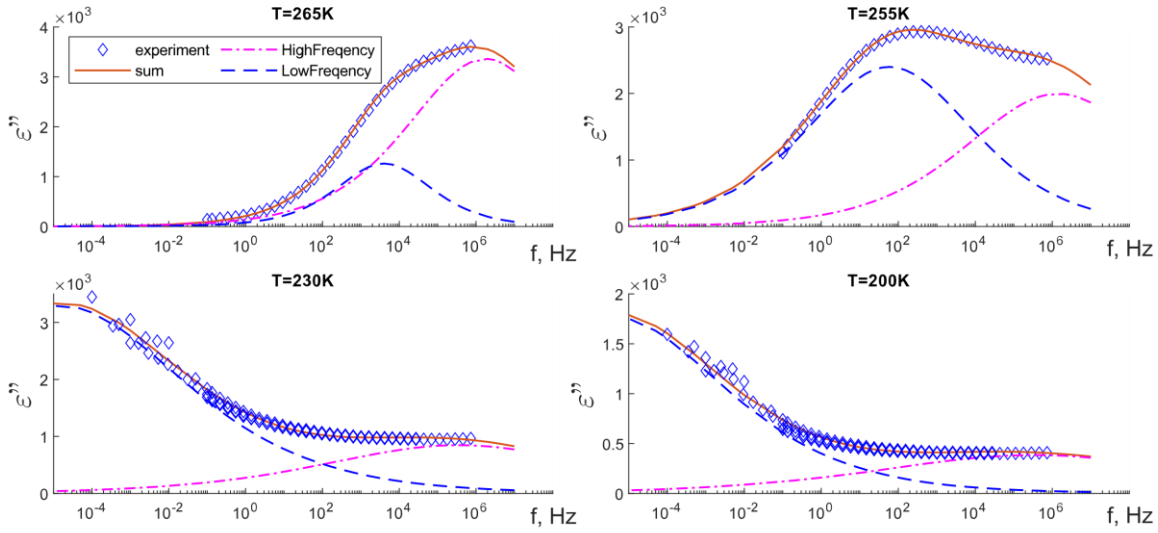

Рис.7. Примеры разложения мнимой части диэлектрической проницаемости на сумму двух выражений Коула-Коула при различных температурах.

На Рис.7 представлены экспериментальные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости ε”(ω) для нескольких температур и их разложение на две компоненты Коула-Коула (высокочастотной и низкочастотной). Разложение было произведено одновременной аппроксимацией вещественной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости в соответствии с выражением (3). Как

видно из Рис.7, положение высокочастотной части практически не меняется с температурой и равно приблизительно 10^6 Гц, а положение низкочастотной компоненты смещается в область низких частот с уменьшением температуры.

На рис.8 представлены зависимости коэффициентов аппроксимации от температуры, представленные на графиках величины ошибок соответствуют стандартному отклонению ±σ (доверительный интервал 68%).

Как видно из результатов рис. 8 погрешность определения коэффициентов высокочастотной части спектра относительно небольшая, в отличии от коэффициентов низкочастотной части. В области низких температур большие погрешности найденных коэффициентов $(\Delta\varepsilon_2, \tau_2)$ означают недостаточно низкую границу использованных измерительных частот, 10^{-4} Гц все еще недостаточно для точного ответа на вопрос – смещается ли низкочастотный пик в область больших времен релаксации или он остается на месте, но уменьшается его амплитуда.

Таким образом практически невозможно по имеющимся данным установить точную величину насыщения среднего времени релаксации низкочастотного вклада. Но тем не менее, практически очевидно, что температурная точка в районе 240 К является некоторой критической температурой, ниже которой скорость изменения среднего времени релаксации значительно уменьшается.

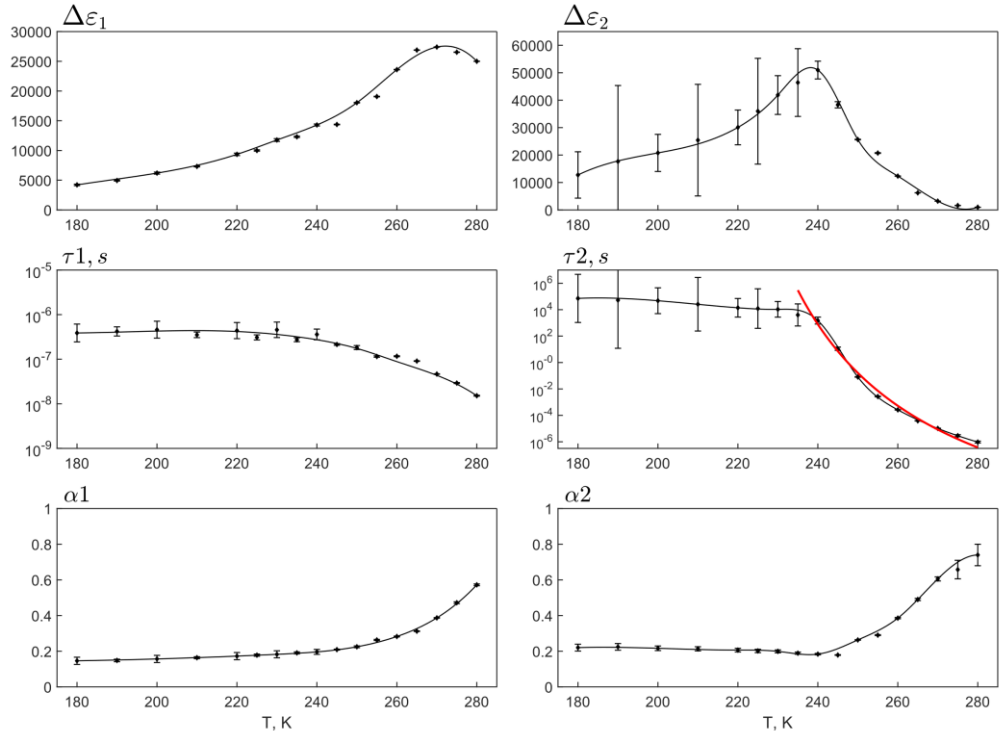

Рис.8. Температурные зависимости шести параметров разложения диэлектрического спектра на две компоненты. Сплошная красная линия на графике τ_2 – аппроксимация законом Фогеля-Фулчера.

Среднее время релаксации низкочастотной компоненты τ_2 было аппроксимировано законом Фогеля-Фулчера (4) в температурном диапазоне от 240 К до 280 К.

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left[\frac{E_a}{k_B(T - T_f)}\right] \quad (4)$$

где, E_a – энергия активации, T_f – температура замерзания, k_B – постоянная Больцмана, τ_0 – некоторое характерное время.

Так как верхний предел температурного диапазона был недостаточно большой, для качественного определения величины энергии активации E_a, была использована величина, определенная в работе [28], равная 800 К. Аппроксимация была проведена по двум параметрам τ_0, T_f, при постоянной величине E_a = 800 К. Найденные параметры равны соответственно τ_0 = 92 нс, T_f = 198 К, значение T_f оказалось близким к результатам работы [28]. Соответствующий график аппроксимации приведен на Рис.8 (красная линия).

На рис. 9 представлено сравнение значений коэффициентов $\Delta\varepsilon_2, \tau_2$ низкочастотной части спектра, найденных из результатов двух различных экспериментов с частотными диапазонами (10^{-4}-10^6) Гц (10^{-1}-10^6) Гц. Время релаксации, определенное по результатам эксперимента с более узким диапазоном частот выходит на заданное при аппроксимации ограничение 10^7 с, а величина вклада $\Delta\varepsilon_2$ повышается, как следствие смещения положения пика в область низких частот. Практически невозможно отличить смещение пика от изменения его амплитуды, если диапазон измерительных частот находится вдали от точки максимума этого пика.

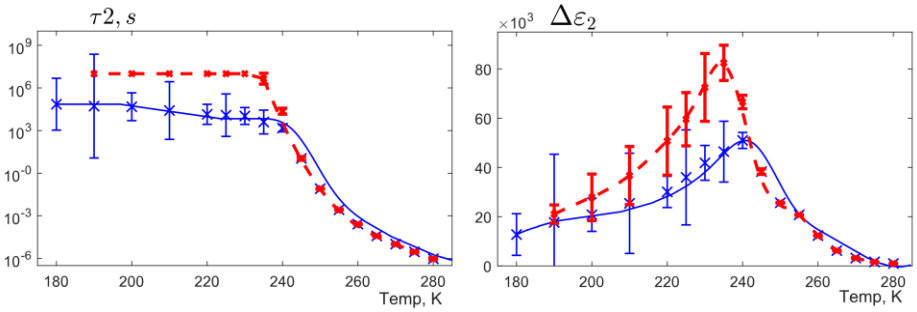

Рис.9. Найденные коэффициенты разложения для двух различных экспериментов. Сплошные синие линии соответствуют диапазону измерительных частот с минимальной границей 10^{-4} Гц, красные пунктирные линии соответствуют минимальной границе 10^{-1} Гц. Указатели погрешности красной линии удалены в местах выхода величины τ_2 на программное ограничение.

5. Заключение

В монокристалле сегнетоэлектрика PMN-20PT на макроскопическом уровне в однородном электрическом поле были измерены петли сегнетоэлектрического гистерезиса методом Сойера-Тауэра, что позволило получить значения величин коэрцитивных электрических полей в диапазоне температур от 120 К до 300 К. Установлено, что полученная зависимость величин коэрцитивных полей от температуры является нелинейной. Также полученная зависимость была аппроксимирована существующей теоретической моделью, предсказывающей нелинейность.

Было проведено исследование переключения поляризации в индуцированной полем сегнетоэлектрической фазе релаксора магниобата свинца $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. Синхронное измерение сигнала пьезоотклика и электрического импеданса позволило получить новые сведения о процессах перехода между стеклоподобной и сегнетоэлектрической фазами. В соответствии с результатами работ [21, 22], показано, что приложение поля к предварительно охлажденному образцу индуцирует переход в сегнетоэлектрическое состояние, который происходит с задержкой по времени, величина которой согласуется с данными работы [21]. Анализ сигнала АСМП позволяет сделать вывод о том, что формируемое при первичном переходе состояние является полидоменным. При изменении направления приложения поля наблюдается переключение направления поляризации в образце, которое также происходит с задержкой по времени, причем величина этой задержки растет при последовательных переключениях. Процесс переключения происходит через формирование промежуточной стеклоподобной фазы. В тоже время при простом занулении величины приложенного поля промежуточная фаза не формируется.

Были исследованы частотные диэлектрические спектры монокристалла $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ в диапазоне температур от 190 К до 280 К и диапазоне частот от 10^{-4} Гц до 10^{6} Гц. Показано, что данные спектры могут быть представлены в виде суммы двух независимых пиков, описываемых выражением Коула-Коула. Был проведен регрессионный анализ и найдены шесть коэффициентов описанного разложения для всех температур измерений. Было показано, что высокочастотный пик практически не меняет своего положения в зависимости от температуры, а низкочастотный смещается в область более низких частот при понижении температуры до 240 К. Полученная зависимость среднего времени релаксации низкочастотного пика $\tau_2(T)$ имеет насыщение при температурах ниже ≈240 К, но невозможно точно

установить величину насыщения, так как она находится далеко за пределами (на несколько порядков) диапазона измерительных частот.

Литература

1) Dubois M. A., Muralt P. PZT thin film actuated elastic fin micromotor //IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. – 1998. – Т. 45. – №. 5. – С. 1169-1177.

2) Luginbuhl P. et al. Microfabricated Lamb wave device based on PZT sol-gel thin film for mechanical transport of solid particles and liquids //Journal of Microelectromechanical systems. – 1997. – Т. 6. – №. 4. – С. 337-346.

3) Nemirovsky Y. et al. Design of novel thin-film piezoelectric accelerometer //Sensors and Actuators A: Physical. – 1996. – Т. 56. – №. 3. – С. 239-249.

4) Park J. Y. et al. Micromachined RF MEMS tunable capacitors using piezoelectric actuators //2001 IEEE MTT-S International Microwave Sympsoium Digest (Cat. No. 01CH37157). – IEEE, 2001. – Т. 3. – С. 2111-2114.

5) Bernstein J. J. et al. Micromachined high frequency ferroelectric sonar transducers //IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. – 1997. – Т. 44. – №. 5. – С. 960-969.

6) Yang Z., Zu J. Comparison of PZN-PT, PMN-PT single crystals and PZT ceramic for vibration energy harvesting //Energy conversion and management. – 2016. – Т. 122. – С. 321-329.

7) Hwang G. T. et al. Self-powered cardiac pacemaker enabled by flexible single crystalline PMN-PT piezoelectric energy harvester //Advanced materials. – 2014. – Т. 26. – №. 28. – С. 4880-4887.

8) Ren K. et al. Single crystal PMN-PT/epoxy 1-3 composite for energy-harvesting application //ieee transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. – 2006. – Т. 53. – №. 3. – С. 631-638.

9) Morimoto K. et al. High-efficiency piezoelectric energy harvesters of c-axis-oriented epitaxial PZT films transferred onto stainless steel cantilevers //Sensors and Actuators A: Physical. – 2010. – Т. 163. – №. 1. – С. 428-432.

10) Fukunaga M., Noda Y. New technique for measuring ferroelectric and antiferroelectric hysteresis loops //Journal of the Physical Society of Japan. – 2008. – Т. 77. – №. 6. – С. 064706-064706.

11) Tylczyński Z. A collection of 505 papers on false or unconfirmed ferroelectric properties in single crystals, ceramics and polymers //Frontiers of Physics. – 2019. – Т. 14. – №. 6. – С. 63301.

12) Zhang Y. et al. Temperature and frequency dependence of the coercive field of 0.71 PbMb1/3Nb2/3O3–0.29 PbTiO3 relaxor-based ferroelectric single crystal //Applied Physics Letters. – 2017. – Т. 111. – №. 17. – С. 172902.

13) Chen I. W., Wang Y. A domain wall model for relaxor ferroelectrics //Ferroelectrics. – 1998. – Т. 206. – №. 1. – С. 245-263.

14) Raye J. K., Smith R. C. A temperature-dependent hysteresis model for relaxor ferroelectric compounds //Smart Structures and Materials 2004: Modeling, Signal Processing, and Control. – International Society for Optics and Photonics, 2004. – Т. 5383. – С. 1-10.

15) Peräntie J. et al. Electrocaloric properties in relaxor ferroelectric (1− x) Pb (Mg1/3Nb2/3) O3–x PbTiO3 system //Journal of Applied Physics. – 2013. – Т. 114. – №. 17. – С. 174105.

16) Smith R. C. et al. A free energy model for hysteresis in ferroelectric materials //Journal of intelligent material systems and structures. – 2003. – Т. 14. – №. 11. – С. 719-739.

17) Zhao X. et al. Electric field-induced phase transitions in (111)-,(110)-, and (100)-oriented Pb (Mg 1⁄3 Nb 2⁄3) O 3 single crystals //Physical Review B. – 2007. – Т. 75. – №. 10. – С. 104106.

18) Raevski I. P. et al. ET phase diagrams for PbMg1/3Nb2/3O3-PbTiO3 single crystals //Ferroelectrics. – 2006. – Т. 339. – №. 1. – С. 137-146.

19) Raevski I. P. et al. Bias-field effect on the temperature anomalies of dielectric permittivity in Pb Mg 1⁄3 Nb 2⁄3 O 3− Pb Ti O 3 single crystals //Physical Review B. – 2005. – Т. 72. – №. 18. – С. 184104.

20) Колла Е. В. и др. Свойства индуцированной полем сегнетоэлектрической фазы в монокристалле магниобата свинца //Физика твердого тела. – 1996. – Т. 38. – №. 7. – С. 2183-2194.

21) Colla E. V. et al. Field induced kinetic ferroelectric phase transition in lead magnoniobate //Ferroelectrics. – 1996. – Т. 184. – №. 1. – С. 209-215.

22) Vakhrushev S. B., Kiat J. M., Dkhil B. X-ray study of the kinetics of field induced transition from the glass-like to the ferroelectric phase in lead magnoniobate //Solid state communications. – 1997. – Т. 103. – №. 8. – С. 477-482.

23) Kalmykov Y. P. et al. Microscopic models for dielectric relaxation in disordered systems //Physical Review E. – 2004. – Т. 70. – №. 4. – С. 041103.

24) Žic M. et al. Adaptive multi-parameter regularization approach to construct the distribution function of relaxation times //GEM-International Journal on Geomathematics. – 2020. – Т. 11. – №. 1. – С. 2.

25) Grigalaitis R. et al. Dielectric dispersion in pure PMN and PMN with 10% PT single crystals //Ferroelectrics. – 2006. – Т. 339. – №. 1. – С. 21-28.

26) Havriliak S., Negami S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers //Polymer. – 1967. – Т. 8. – С. 161-210.

27) Cole K. S., Cole R. H. Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics //The Journal of chemical physics. – 1941. – Т. 9. – №. 4. – С. 341-351.

28) Bovtun V. et al. Broad-band dielectric response of PbMg1/3Nb2/3O3 relaxor ferroelectrics: Single crystals, ceramics and thin films //Journal of the European Ceramic Society. – 2006. – Т. 26. – №. 14. – С. 2867-2875.

Аспирант _____ Вакуленко А.Ф.