

Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

***МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ***

**выпуск 9**

**ТВЕРЬ 2017**

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:**

**[www.physchemaspects.ru](http://www.physchemaspects.ru)**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной  
университет, 2017

УДК 537.226

## ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $PIN - PMN - PT$

Н.Н. Большакова, В.В. Иванов, А.И. Иванова, Е.М. Семенова, А.Д. Сеньковский,  
А.С. Смирнов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»  
170002, Россия, Тверь, Садовый пер. 35  
Semenova.EM@tversu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.114

**Аннотация:** В работе представлены результаты исследования термоиндуцированных процессов переключения монокристаллических твердых растворов  $PIN - PMN - PT$ . Установлено, что они обладают устойчивой униполярностью. Интенсивность термоиндуцированных процессов переключения кристаллов существенно зависит от направления поляризующего или приложенного к образцу электрического поля.

**Ключевые слова:** тепловой эффект Баркгаузена, процессы переключения,  $PIN - PMN - PT$ .

### 1. Введение

Свинцовсодержащие монокристаллические твердые растворы, лежащие вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ), обладают хорошими электромеханическими свойствами, что является необходимым условием для их использования в твердотельных актюаторах и медицинских ультразвуковых устройствах [1]. В последнее время многочисленные исследования направлены на релаксорные свойства монокристаллов с высокими точками фазового перехода между ромбоэдрической, тетрагональной и моноклинной фазами. Наиболее успешной оказалась система  $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3 - Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3$  ( $PIN - PMN - PT$ ), которая при сохранении хороших электромеханических свойств, имеет более высокие температуры Кюри и коэрцитивного поля ( $E_c \sim 5 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ ), по сравнению с кристаллами  $PMN - PT$  ( $E_c \sim 2,5 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ ) [2]. В сложных соединениях МФГ разделяет две сегнетоэлектрические фазы: ромбоэдрическую с направлением спонтанной поляризации ( $\vec{P}_S$ ) вдоль [111], и тетрагональную фазу, в которой вектор  $\vec{P}_S$  направлен вдоль [001]. Настоящая работа поставлена с целью получения информации о термоиндуцированных процессах переключения и влиянии напряженности и направления внешнего электрического поля, приложенного к образцу, на эти процессы в кристаллах  $PIN - PMN - PT$ .

### 2. Экспериментальная часть

Исследования проведены методом теплового эффекта Баркгаузена [3] на монокристаллах  $24\%Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3 - 49\%Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - 27\%PbTiO_3$ , полученных модифицированным методом Бриджмена. Образцы

изготовлены в виде плоскопараллельных пластин размерами  $5 \times 5 \times 1$  мм. На полярные грани (001) образцов наносились серебряные электроды методом вакуумного напыления. Температура образцов изменялась в интервале  $(10 - 200)^\circ\text{C}$  со скоростью  $0,2^\circ\text{C} \cdot \text{c}^{-1}$  и контролировалась медьконстантановой термопарой с погрешностью, не превышающей 5 %. Интенсивность процессов переключения образцов оценивалась по скорости следования скачков Баркгаузена, температурная зависимость которой записывалась с помощью двухкоординатного потенциометра. Емкость образцов измерена универсальным мостом ВМ509 на частоте 1 кГц. Диэлектрическая проницаемость рассчитана по формуле плоского конденсатора. Микроструктура поверхности образцов изучена методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью электронного микроскопа JEOL JSM6610LV в режиме эмиссии вторичных электронов.

Исследования термоиндуцированных импульсных процессов кристаллов  $PIN - PMN - PT$  показали, что при первичном и вторичном нагреваниях образца в областях сегнетоэлектрических фаз  $\Delta T \sim (10 \div 180)^\circ\text{C}$  наблюдаются единичные импульсы незначительной амплитуды, что свидетельствует об устойчивости поляризованного состояния кристалла. Морфотропный фазовый переход из ромбоэдрической в тетрагональную фазу ( $T_{RT} \sim 128^\circ\text{C}$ ) сопровождается аномалией зависимости  $\dot{N}(T)$ . Нагревание образца с переходом через точку Кюри ( $T_C \sim 185^\circ\text{C}$ ) вызывает его частичную деполяризацию. Анализ литературных данных и характер следования импульсов свидетельствуют о том, что наблюдаемые импульсные процессы соответствуют тепловому эффекту Баркгаузена (ТЭБ) [3, 4].

Результаты исследований влияния напряженности и направления поляризующего поля на ТЭБ в исследуемых кристаллах представлены на рис. 1. Поляризация образцов осуществлялась в процессе их охлаждения из параэлектрической фазы. Нагревание образцов производилось в отсутствие внешних электрических полей.

Видно, что термоиндуцированные процессы переключения начинаются при  $T \sim 20^\circ\text{C}$ . В районе температур  $(70 \div 80)^\circ\text{C}$  они интенсифицируются. Кривая  $\dot{N}(T)$  проходит через максимум при температурах  $(120 \div 130)^\circ\text{C}$ , что соответствует морфотропному фазовому переходу. Аномалия  $\dot{N}(T)$  вблизи  $T_C \sim 185^\circ\text{C}$  отражает фазовый переход образца в параэлектрическую фазу. Импульсные процессы переключения в ромбоэдрической фазе кристаллов  $PIN - PMN - PT$  более интенсивны, чем в тетрагональной.

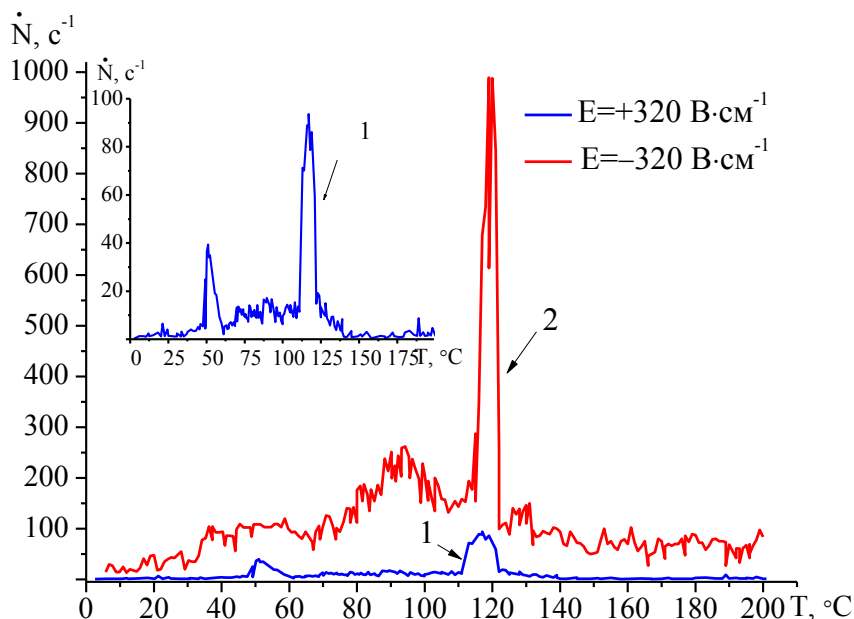


Рис. 1. Температурные зависимости скорости следования скачков переключения  $\dot{N}(T)$ , полученные для образца  $PIN - PMN - PT$ , поляризованного полями  $E = +320 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$  (кривая 1) и  $E = -320 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$  (кривая 2).

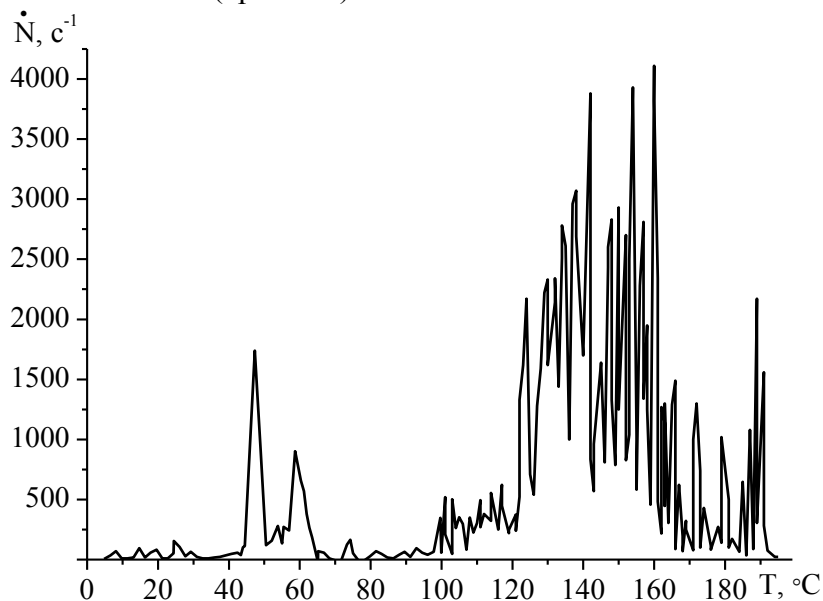


Рис. 2. Температурная зависимость скорости следования скачков переключения  $\dot{N}(T)$ , полученная для образца  $PIN - PMN - PT$  при его нагревании в присутствии постоянного поля  $E = 320 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$ .

Сравнение зависимостей  $\dot{N}(T)$  на рис. 1 (кривые 1 и 2) показывает, что интенсивность термоиндуцированных процессов переключения образца, поляризованного полями противоположных направлений, не одинакова. Это свидетельствует о наличии в нем устойчивого униполярного состояния и внутреннего поля.

Нагревание образцов в присутствии постоянного приложенного к

ним поля вызывает интенсификацию процессов переключения (см. рис. 2). С увеличением напряженности поля возрастают как скорость следования скачков переполаризации, так и температурный интервал аномалий зависимости  $\dot{N}(T)$ .

### 3. Обсуждение результатов

В процессах переключения сегнетоматериалов определяющим является доменный механизм [3-7]. Под воздействием внешних электрических полей в сегнетоэлектриках зарождаются домены, вектор поляризации которых направлен вдоль поля, и далее процесс переполаризации осуществляется путем бокового роста и схлопывания образовавшихся доменов. Аналогичная ситуация реализуется в сегнетоэластиках под воздействием внешних механических напряжений.

В отсутствие внешнего электрического поля изменение температуры вызывает перестройку доменной структуры сегнетоэлектриков. Градиентное нагревание или охлаждение механически и электрически свободного сегнетоэлектрического кристалла приводит к неоднородному распределению поляризации в образце и возникновению внутреннего деполаризующего поля, которое и воздействует на доменную структуру. Величина поля  $E_3$  может быть оценена из следующего выражения:

$$E_3 = \frac{1}{6} \frac{a^2 \cdot \dot{T}}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_3 \cdot k_3} \cdot (\gamma - d_{3i} \cdot \beta_{ij} \cdot \alpha_j) \cdot \left[ 1 - 3 \cdot \left( \frac{x_3}{a} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где  $\varepsilon_3 = 2200$  – компонента диэлектрической проницаемости,  $\dot{T} = 0,2^\circ\text{C} \cdot \text{c}^{-1}$  – скорость изменения температуры,  $d_{3i}$  – компоненты пьезомодуля;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\beta_{ij}$  – матрица, обратная матрице коэффициентов упругой податливости  $S_{jk}$ ,  $\beta_{ij} S_{jk} = \delta_{ik}$  – матрица Кронекера;  $x_3$  – направление теплового потока,  $\alpha_j$  – коэффициент теплового расширения,  $k_3$  – коэффициент тепловой диффузии,  $\gamma$  – пироккоэффициент,  $a$  – толщина образца.

Известно [8], что в неоднородных температурных полях одни части кристалла мешают свободно расширяться другим его частям, и это приводит к возникновению внутренних термоупругих напряжений, которые могут вызвать перестройку сегнетоэластической доменной структуры. При равномерном нагревании температурное поле симметрично относительно средней плоскости пластины. Возникающие в этом случае термонапряжения описываются следующей зависимостью [9]:

$$\sigma_i = \frac{\beta_{ij} \alpha_j \dot{T} a^2}{6k_3} \left[ 1 - 3 \cdot \left( \frac{x_3}{a} \right)^2 \right]. \quad (2)$$

Оценка внутренних деполяризующего поля ( $E_3$ ) и термонапряжения ( $\sigma_1$ ), возникающего в процессе градиентного нагревания образца  $PIN-PMN-PT$ , проведена для центральной части пластины с использованием литературных данных [10, 11], приведенных в Таблице 1.

Таблица 1. Характеристики кристаллов  $PIN-PMN-PT$  [10,11]

$\gamma$ , Кл·м <sup>-2</sup> ·К <sup>-1</sup>	$\epsilon_0$ , Ф·м <sup>-1</sup>	$k_3$ , м <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	$\alpha_3$ , К <sup>-1</sup>	$d_{33}$ , Кл·Н <sup>-1</sup>	$S_{33}$ , м <sup>2</sup> ·Н <sup>-1</sup>
$6,84 \cdot 10^{-4}$	$8,85 \cdot 10^{-12}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$530 \cdot 10^{-12}$	$57,3 \cdot 10^{-12}$

Расчет показывает, что величина деполяризующего поля составляет  $E_3 \approx 2$  кВ·м<sup>-1</sup>, а значение термонапряжения –  $\sigma_1 \approx 5$  кПа. Согласно литературным данным [10, 11], коэрцитивное поле для кристаллов  $PIN-PMN-PT$  составляет  $\sim 10^2$  кВ·м<sup>-1</sup>, что значительно превосходит напряженность поля  $E_3$ . Поэтому можно предположить, что основную роль в термоиндуцированных процессах перестройки доменной структуры образца играет внутреннее поле, созданное в процессе поляризации образца в производственных условиях.

Установлено, что импульсные процессы переключения в ромбоэдрической фазе кристаллов  $PIN-PMN-PT$  более интенсивны, чем в тетрагональной. Полученные закономерности можно проанализировать на основании литературных данных о доменной структуре исследованных кристаллов. Авторами [12] обнаружены два типа доменов: 1) в ромбоэдрической фазе сегнетоэлектрические-сегнетоэластические не-180° (71° и 109°-домены), 2) в тетрагональной фазе – сегнетоэлектрические (90° и 180°).

Перестройка сегнетоэлектрических-сегнетоэластических доменов может быть осуществлена как электрическим полем, так и механическими напряжениями. Градиентное изменение температуры образцов вызывает внутренние неоднородные напряжения, что влечет за собой изменение конфигурации не-180° доменов. С увеличением напряженности внешнего приложенного поля активизируются процессы перестройки обоих типов структур.

Установлено, что температурные зависимости скорости следования скачков переключения носят осциллирующий характер (см. рис. 1, 2). Подобные кривые для других исследованных монокристаллов выглядят более плавными, например, для  $SBN$  [4]. С целью возможной интерпретации полученных закономерностей методами растровой электронной микроскопии проведены исследования микроструктуры кристаллов  $PIN-PMN-PT$ .

В настоящее время следует с полным основанием считать, что механические, химические, физико-химические и другие свойства кристаллов определяются реальной структурой, которая в отличие от идеальной характеризуется различного рода дефектами строения (вакансии, междоузельные атомы, дислокации, границы зерен и т.д.).

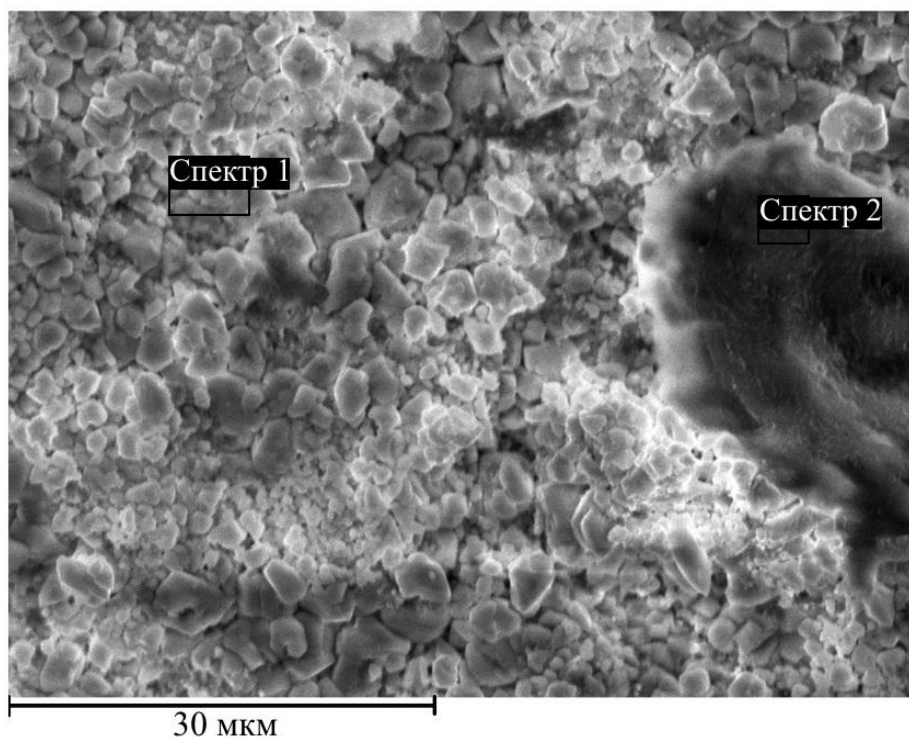


Рис. 3. Изображение поверхности (001) кристалла  $PIN-PMN-PT$ , полученное с помощью РЭМ.

Для выявления реальной структуры кристаллов  $PIN-PMN-PT$  использовалась РЭМ в сочетании с методом травления. В качестве травителя кристаллов использовалась смесь плавиковой и азотной кислот, взятых в одинаковых объемах.

На рис. 3 представлены изображения поверхности пластины (001). Различные участки поверхности образца исследовались при ускоряющем напряжении 10 кВ. Видно, что они отличаются топографией и имеют неоднородности. Для установления природы неоднородностей проведен анализ элементного состава образца (спектры 1, 2). Установлено, что в элементный состав основной матрицы (спектр 1) входят индий и свинец, а неоднородность (спектр 2) содержит титан.

Известно [8], что среди механизмов возникновения скачков Баркгаузена существенную роль играют процессы зародышеобразования и прерывистое движение доменной стенки. В обоих случаях небольшая концентрация неоднородных включений способствует увеличению числа скачков переполяризации, что и отражается на зависимостях  $\dot{N}(T)$ .

#### **4. Заключение**

В результате исследования термоиндуцированных импульсных процессов переключения монокристаллических твердых растворов  $PIN-PMN-PT$  установлено, что они обладают устойчивой униполярностью. Интенсивность процессов переключения существенно зависит от направления поляризующего или приложенного к образцам электрического поля, а сами импульсы соответствуют тепловому эффекту Баркгаузена. Микроструктура образцов является неоднородной: основная матрица содержит индий и свинец, а включения – титан.

*Авторы выражают благодарность Б.А. Струкову, И.В. Шнайдштейну за внимание к работе и полезные советы.*

#### **Библиографический список:**

1. **Яффе, Б.** Пьезоэлектрическая керамика / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. – М.: Мир, 1974. – 288 с.
2. **Камзина, Л.С.** Оптические и акустические свойства монокристаллов  $33PbIn_{1/2}Nb_{1/2}O_3-35PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3-32PbTiO_3$  в электрическом поле / Л.С. Камзина, Л.А. Кулакова, Н. Luo // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – Вып. 9. – С. 1809-1815.
3. **Рудяк, В.М.** Процессы переключения в нелинейных кристаллах / В.М. Рудяк. – М.: Наука, 1986. – 244 с.
4. **Большакова, Н.Н.** Исследование процессов переключения кристаллов ниобата бария-стронция методом теплового эффекта Баркгаузена / Н.Н. Большакова, Т.О. Зазнобин, В.В. Иванов, Е.Б. Муравьева, Б.Б. Педько // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – Вып. 6. – С. 967-968.
5. Физика сегнетоэлектрических явлений / под ред. Г.А. Смоленского. – Л.: Наука, 1985. – 224 с.
6. **Желудев, И.С.** Основы сегнетоэлектричества / И.С. Желудев. – М.: Атомиздат, 1973. – 472 с.
7. **Струков, Б.А.** Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б.А. Струков, А.П. Леванюк. – М.: Наука. Физматлит, 1995. – 304 с.
8. **Сиротин, Ю.И.** Основы кристаллофизики / Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. – М.: Наука, 1979. – 639 с.
9. **Рудяк, В.М.** Влияние внешних воздействий на процессы переключения и фазовые переходы в чистых и смешанных сегнетоэластиках / В.М. Рудяк, Н.Н. Большакова // Кристаллография. – 1994. – Т. 39. – № 1. – С. 93-101.
10. **Luo, J.** Elastic, piezoelectric and dielectric properties of  $PIN-PMN-PT$  crystals grown by Bridgman method / J. Luo, W. Hackenberger, S. Zhang, T.R. Shrout // IEEE International Ultrasonics Symposium Proceedings. – 2008. – P. 261-264.
11. **Tang, Y.** Primary and secondary pyroelectric coefficients of rhombohedral and tetragonal single-domain relaxor- $PbTiO_3$  single crystals / Y. Tang, S. Zhang, Z. Shen et al. // Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 114. – I. 8. – P. 084105-1-084105-6.
12. **Han, J.** Interweaving domain configurations in  $[001]$  poled rhombohedral phase  $PMN-PT$  single crystals / J. Han, W. Cao // Applied Physics Letters. – 2003. – V. 83. – I. 10. – P. 2040-2042.