

Структура и фазовые переходы твердых растворов цирконата-гафната свинца

© Ю.В. Кабиров, М.Ф. Куприянов, Э.В. Петрович,
Ш.И. Дуймакаев, В.О. Пономаренко

Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: salv62@mail.ru

(Поступила в Редакцию 13 апреля 2010 г.
В окончательной редакции 7 июня 2010 г.)

Методом твердофазного синтеза из простых оксидов приготовлены твердые растворы двух антисегнетоэлектриков — цирконата и гафната свинца $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$, $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$. Элементный состав образцов и их структура изучены методами рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеновской дифракции. Определены фазовые изменения твердых растворов в области температур $20 < t < 300^\circ\text{C}$.

Работа поддержана грантом РФФИ № 10-03-00189-а.

1. Введение

Структура и фазовые переходы антисегнетоэлектрических двойных оксидов цирконата свинца и гафната свинца хорошо изучены [1,2]. Цирконат свинца служит основой для многочисленных твердых растворов типа цирконата-титаната свинца с особыми свойствами [3]. В PbZrO_3 с повышением температуры орторомбическая (антисегнетоэлектрическая — АСЭ) фаза при 210°C переходит сначала в ромбоэдрическую (сегнетоэлектрическую — СЭ), а затем при 230°C — в кубическую параэлектрическую (ПЭ) фазу. В PbHfO_3 при комнатной температуре определена орторомбическая фаза, такая же как в PbZrO_3 [4]. Фаза PbHfO_3 выше 163°C и ниже 203°C до сих пор однозначно не определена. В различных работах эта фаза интерпретируется как оротормбическая [5], ромбоэдрическая [6], тетрагональная [2,7].

Диэлектрические свойства поликристаллических твердых растворов $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ (ЦГС) были изучены в [8], отмечено снижение температуры перехода в парафазу с ростом концентрации гафния, а также существование как АСЭ-, так и СЭ-фаз. Диаграмма (t, x, E) для кристаллов твердых растворов ЦГС приведена в [9]. В составе с $x = 0.05$ в [10] отмечено размытие фазовых переходов АСЭ–СЭ, СЭ–ПЭ.

Цель нашей работы — выявление с помощью метода рентгеновской дифракции температурных последовательностей фазовых переходов и определение областей существования АСЭ- и СЭ-фаз в составах $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$.

2. Эксперимент

Образцы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ с $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$ синтезированы из исходных оксидов PbO (ХЧ), HfO_2 (ОСЧ),

ZrO_2 (ОСЧ). Температура обжига — 850°C , длительность — 3 h. После перепрессовки образцы отжигались при 1000°C в течение 4 h. Полученная керамика тестировалась с помощью рентгенофлуоресцентного анализа методом внутреннего стандарта с целью проверки заданных концентраций Pb, Hf, Zr. Рентгеновский спектр одного из образцов показан на рис. 1. Для диэлектрических измерений на образцы были нанесены электроды вжиганием серебра при температуре 800°C .

Рентгеноструктурное изучение образцов проводилось на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение, Ni-фильтр) с компьютерной регистрацией дифракционного профиля в режиме пошагового сканирования методом Брэгга–Брентано ($\theta-2\theta$). Шаг сканирования — 0.02° , время экспозиции в каждой точке — 2 s. Точность измерения параметров ячеек составляла $\pm 0.002 \text{ \AA}$. Рентгенограммы обрабатывались с помощью полнопрофильной программы PowderCell 2.4.

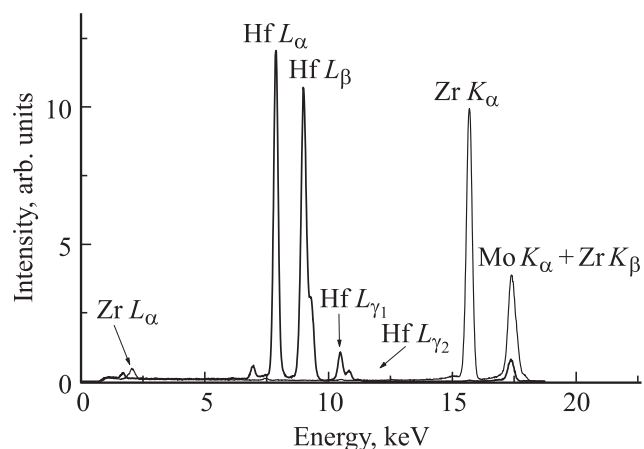


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентный спектр образца $\text{PbZr}_{0.3}\text{Hf}_{0.7}\text{O}_3$.

Температурные области (в °C) существования фаз

Состав	Фаза O_1 , $Pbam$	Фаза O_2 , $A2mm$	Фаза $P4mm$	Фаза $R3m$	Фаза $Pm3m$
$PbZrO_3$	20–210	–	–	220–230	> 240–300
$PbZr_{0.7}Hf_{0.3}O_3$	20–170	180–220	–	–	> 230–300
$PbZr_{0.5}Hf_{0.5}O_3$	20–180	190–200	–	–	> 210–300
$PbZr_{0.3}Hf_{0.7}O_3$	20–150	160–190	–	–	> 200–300
$PbHfO_3$	20–150	160–180	190–220	–	> 230–300

Диэлектрические измерения были проведены на частотах от 100 Hz до 1 MHz с помощью прибора E7-20.

3. Результаты и обсуждение

Анализ рентгенограмм всех составов при комнатной температуре показал, что наблюдаемые дифракционные отражения соответствуют известным сверхструктурным орторомбическим ячейкам $PbZrO_3$ и $PbHfO_3$. Фрагмент рентгенограммы $PbHfO_3$ при комнатной температуре приведен на рис. 2. Уточнение структурных параметров проведено в рамках пр.гр. $Pbam$ (O_1), которая достоверно определена ранее для $PbHfO_3$ [4].

В процессе обработки также были использованы структурные модели различных пространственных групп симметрии: $Pbam$, $Pm3m$, $R3m$ (и $R3c$), $P4mm$, $C4mm$, $A2mm$. Проведенный анализ слабых „расщеплений“ дифракционных максимумов $PbHfO_3$ в области температур $150 < t < 180^\circ\text{C}$ показал, что структура $PbHfO_3$ является орторомбической ($A2mm$) O_2 , подобной орторомбической фазе в $BaTiO_3$ вблизи 0° . Это подтверждается также минимумом R -фактора (3–4%) в результате полнопрофильного уточнения для $A2mm$ по сравнению с иными использованными моделями ($R = 5–7\%$).

Группа дифракционных рефлексов типа $\{111\}$ $PbHfO_3$ в области температур $190 < t < 220^\circ\text{C}$ представляет собой одиночный максимум, как и в кубической фазе.

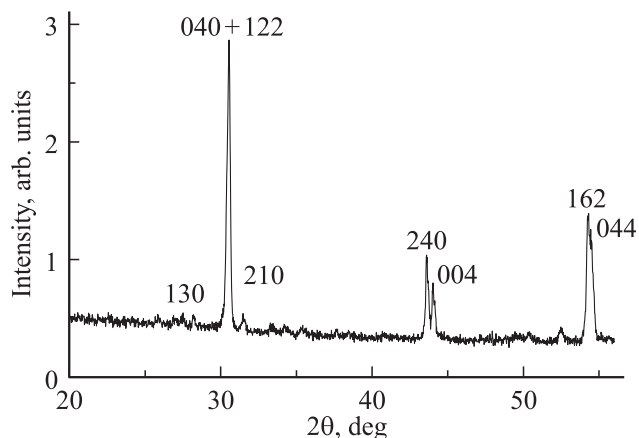


Рис. 2. Фрагмент рентгенограммы $PbHfO_3$ при комнатной температуре.

В то же время группа дифракционных рефлексов типа $\{200\}$ расщеплена на два близких по углам 2θ максимумам. Это позволило с большой вероятностью предположить, что переходная фаза $PbHfO_3$ (в области $190 < t < 200^\circ\text{C}$) является тетрагональной. Отсутствие каких-либо закономерных погасаний и сверхструктурных рефлексов позволяет описывать данную фазу примитивной тетрагональной перовскитовой ячейкой. Для выбора пространственной группы симметрии, описывающей структуру $PbHfO_3$ в данной фазе, был проведен анализ всех тетрагональных пространственных групп. Из их общего числа (67) мы исключили centrosymmetric, объемно центрированные, а также пространственные группы, в которых правильные системы точек не позволяют разместить атомы молекулы ABO_3 , приходящиеся на одну перовскитовую ячейку. В результате в качестве вероятных осталось шесть пространственных групп: $P4mm$, $C4mm$, $P4$, $P422$, $P42m$ и $P4m2$. Дальнейший отбор пространственных групп проводился путем соответствия расчетных и экспериментальных дифракционных профилей с минимизацией их расходимости путем варьирования структурных параметров моделей. В результате минимальное значение R -факторов (3–4%) получено для пространственной группы симметрии $P4mm$ — фаза T . При дальнейшем повышении температуры ($190–220^\circ\text{C}$) и до перехода в кубическую $Pm3m$ (ПЭ) фазу существует только фаза T .

Результаты обработки рентгенограмм, полученных при разных температурах, представлены в таблице.

Температурные зависимости среднего параметра ячейки $\langle a \rangle$ ($\langle a \rangle = \sqrt[3]{V}$) и параметров перовскитовых ячеек для различных концентраций представлены на рис. 3, $a–e$.

На рис. 4 показана зависимость средних параметров орторомбической и кубической ячеек твердых растворов от концентрации гафния в них. Уменьшение объема ячейки (среднего параметра) при замещении позиций B (циркония) гафнием показывает существование твердых растворов $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$. Можно отметить, что, несмотря на близость ионных радиусов Hf (0.71 \AA) и Zr (0.72 \AA) [11], объемы перовскитовых ячеек гафната и цирконата свинца значительно различаются.

Измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектри-

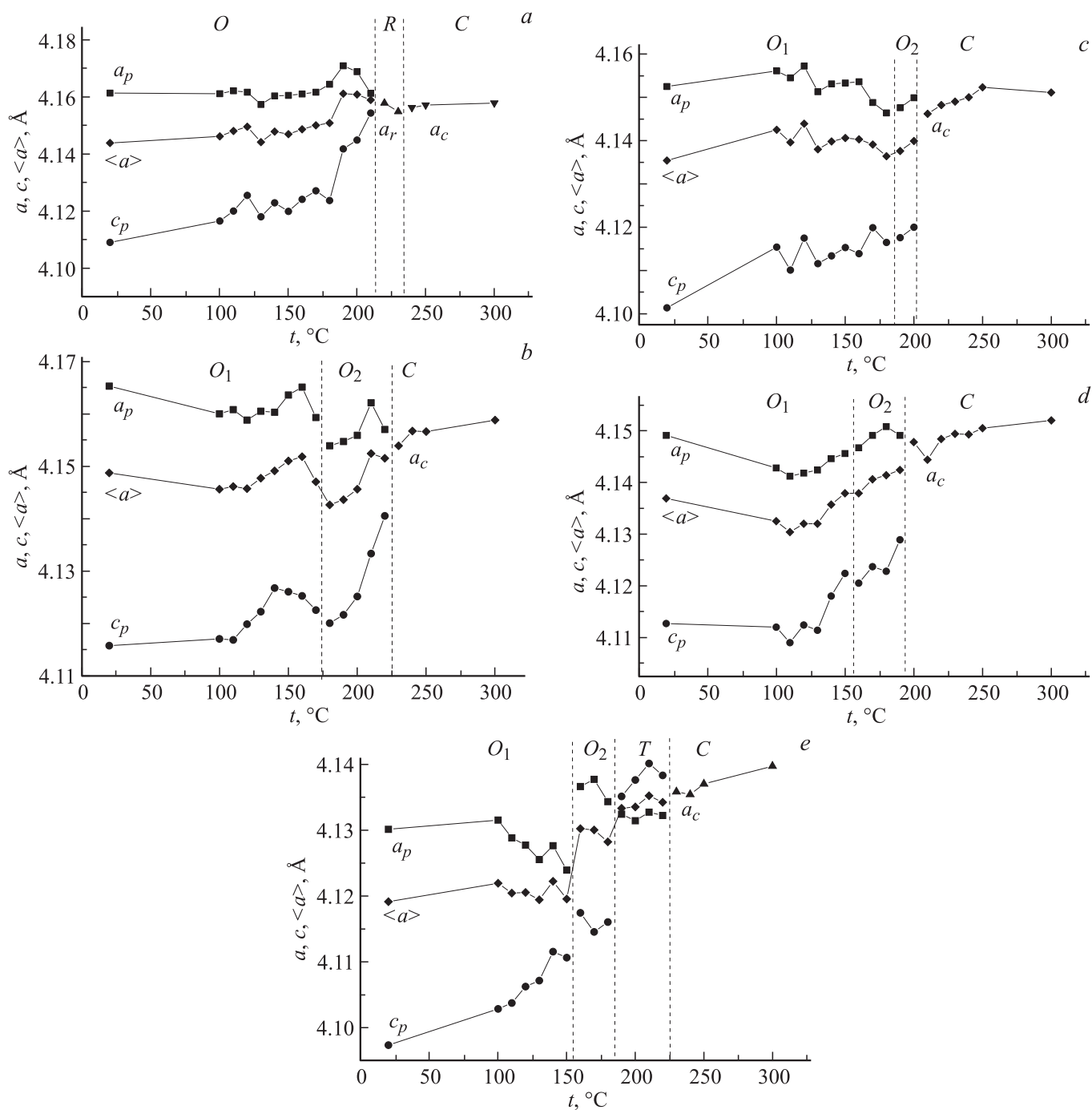


Рис. 3. Фазовые диаграммы твердых растворов $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$. *a* — PbZrO_3 , *b* — $\text{PbZr}_{0.7}\text{Hf}_{0.3}\text{O}_3$, *c* — $\text{PbZr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{O}_3$, *d* — $\text{PbZr}_{0.3}\text{Hf}_{0.7}\text{O}_3$, *e* — PbHfO_3 . Вертикальные штриховые линии — границы фаз. Фазы *R* и *C* — ромбоэдрическая и кубическая соответственно. Остальные фазы описаны в тексте.

ческих потерь в PbHfO_3 показали, что температура максимумов ϵ не зависит от частоты измерительного поля, а величина ϵ_{max} при комнатной температуре закономерно уменьшается с увеличением частоты. На рис. 5 в качестве примера показана зависимость $\epsilon(t)$ PbHfO_3 на частоте 1 МГц в области температур 50–350 °С.

Можно видеть, что переход $O_1 \rightarrow O_2$ проявляется в виде слабого максимума с большим температурным

гистерезисом. В составах $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) зависимости $\epsilon(T)$ подобны ранее полученным в [8]. Сравнение наших данных с результатами [8] показывает, что СЭ-фаза $R3m$ со стороны PbZrO_3 , как и обнаруженная нами СЭ-фаза $P4mm$ со стороны PbHfO_3 , существует в областях относительно малых концентраций вторых компонентов ($x < 0.3$ и $x > 0.7$). В области $0.3 < x < 1$ выявляется СЭ-фаза $A2mm$, подобная орто-

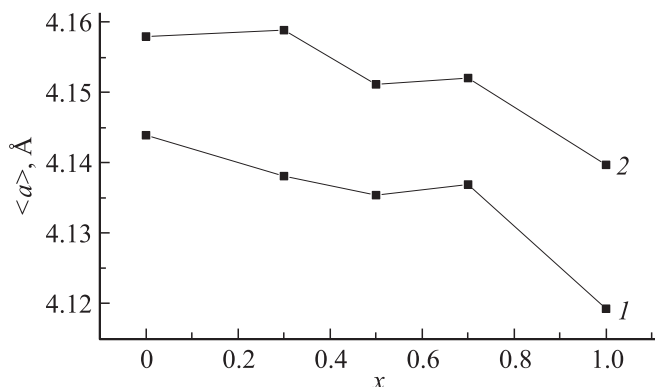


Рис. 4. Зависимость среднего параметра ячеек от концентрации гафната свинца в цирконате свинца при различных температурах. 1 — при комнатной температуре, 2 — при 300°С (в парафазе).

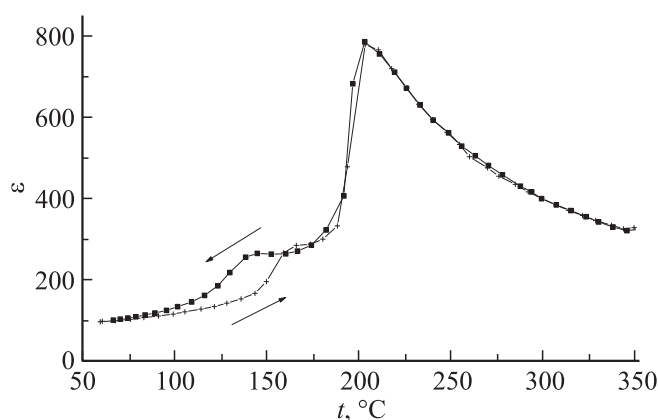


Рис. 5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon(t)$ PbHfO_3 .

ромбической фазе в BaTiO_3 вблизи температуры 0°С. Частотной дисперсии диэлектрической проницаемости в изученных образцах твердых растворов не наблюдалось. Найденная последовательность фаз в PbHfO_3 и его твердых растворах не противоречит термодинамической теории [12,13].

4. Заключение

В PbHfO_3 и твердых растворах $\text{PbZn}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$), как показали структурные и диэлектрические исследования, промежуточная фаза между АСЭ ($Pbam$) и высокотемпературной ПЭ ($Pm3m$) является сегнетоэлектрической (с пр.гр. $A2mm$), подобной сегнетоэлектрическим фазам BaTiO_3 и KNbO_3 . В чистом PbHfO_3 эта фаза с повышением температуры последовательно переходит в сегнетоэлектрическую фазу ($P4mm$) и далее в параэлектрическую кубическую ($Pm3m$) фазу.

Авторы выражают благодарность Ю.М. Гуфану за полезное обсуждение результатов и С.П. Кубрину за помощь в проведении эксперимента.

Список литературы

- [1] G. Shirane, E. Sawaguchi, A. Takeda. Phys. Rev. **80**, 485 (1950).S
- [2] G. Shirane, R. Pepinsky. Phys. Rev. **91**, 812 (1953).
- [3] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. Мир, М. (1974). 288 с.
- [4] D.L. Corker, A.M. Glazer, W. Kaminsky, R.W. Whatmore, J. Dec, K. Roleder. Acta Cryst. B **54**, 18 (1998).
- [5] Н.Г. Леонтьев, Р.В. Колесова, В.В. Еремкин, О.Е. Фесенко, В.Г. Смотряков. Кристаллография **29**, 2, 395 (1984).
- [6] P.D. Dernier, J.P. Remeika. Mater. Res. Bull. **10**, 3, 187 (1975).
- [7] H. Fujishita, Y. Ishikawa. Ferroelectrics **269**, 1, 135 (2002).
- [8] L. Goulpeau, S. LeMontagner, P. Limou. C.R. Acad. Sci. (Paris) **259**, 1095 (1964).
- [9] И.Г. Ким, О.Е. Фесенко, В.Г. Смотряков. Кристаллография **34**, 1480 (1989).
- [10] Z. Ujma, J. Handerek, D. Dmytrow, M. Pawelczyk. Ferroelectrics **89**, 201 (1989).
- [11] R.D. Shannon, C.T. Prewitt. Acta. Cryst. B **25**, 5, 925 (1969).
- [12] Ю.М. Гуфин. Структурные фазовые переходы. Наука, М. (1982). 304 с.
- [13] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, И.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л. (1971). 476 с.