

06,11

Пироэлектрический и электрокалорический эффекты в твердых растворах $\text{PMN}-\text{PbTiO}_3-\text{SrTiO}_3$

© Е.П. Смирнова, Г.Ю. Сотникова, Н.В. Зайцева, Г.А. Гаврилов, А.В. Сотников

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

E-mail: Esmirnoffa@gmail.com

Поступила в Редакцию 27 мая 2019 г.

В окончательной редакции 27 мая 2019 г.

Принята к публикации 29 мая 2019 г.

Проведены исследования пироэлектрического и электрокалорического эффектов а также диэлектрических свойств в смещающем электрическом поле в твердых растворах магнониобата-титаната свинца-стронция. Обсуждаются особенности температурных и полевых зависимостей пироэлектрического и электрокалорического эффектов.

Ключевые слова: релаксоры, пироэлектрический эффект, электрокалорический эффект, твердые растворы.

DOI: 10.21883/FTT.2019.10.48253.493

1. Введение

Твердые растворы системы $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN–PT) активно исследуются в качестве эффективных пьезоэлектрических, пироэлектрических, электрострикционных и электрокалорических материалов [1–5]. Фазовая диаграмма этой системы включает в себя как составы — релаксоры ($x < 0.3$), так и составы с концентрациями x , соответствующими морфотропной фазовой границе [6]. Сегнетоэлектрики-релаксоры представляют особый интерес для исследования эффектов, под действием внешнего электрического поля, включая пироэлектрический и электрокалорический. Отсутствие доменной структуры в области релаксорного состояния делает такие среды особенно восприимчивыми к внешним воздействиям, таким как электрическое поле, а также температура и давление.

Релаксоры сохраняют симметрию неполярной параэлектрической фазы и не обладают собственным пьезоэлектрическим, а также пироэлектрическим эффектом в области релаксорного состояния. Приложение внешнего электрического поля приводит к появлению полярного направления с преимущественной ориентацией по полю полярных нанодоменов (PNR), которые, согласно современным представлениям о сегнетоэлектриках-релаксорах, существуют и могут также индуцироваться полем в области релаксорного состояния.

Пироэлектрический эффект активно исследовался различными методами в релаксорах-твердых растворах $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ ($x < 0.3$) [6–10]. Максимальные величины пироэлектрических коэффициентов составляли $p = (38-50) \cdot 10^{-4} \text{C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. Было также установлено, что пироэлектрический коэффициент p в керамических твердых растворах этой системы увеличивается с ростом концентрации титаната свинца x [6].

Электрокалорический эффект (ECE) изучался в керамических твердых растворах $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$

($x < 0.3$), как с использованием непрямых, так и более достоверных прямых методов, при которых определялось изменение температуры δT или изменение энтропии δT под действием внешнего электрического поля [5,11–17]. Полученные величины δT варьировались у разных авторов от 0.4 до 1.71°C [5,15–17]. Даже у наиболее изученного состава PMN–0.1PT были получены $\delta T = 0.45^\circ\text{C}$ [5] и 1.25°C [17] при измерениях с помощью одного и того же экспериментального метода и близких величинах приложенного электрического поля.

Увеличение концентрации x PbTiO_3 в твердых растворах $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ приводит к увеличению электрокалорического отклика (величины δT) с одновременным ростом температур релаксорного состояния (диапазона температур максимумов диэлектрической проницаемости, зависящих от частоты) [18]. В данной работе, для увеличения электрокалорического отклика в твердых растворах $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ было повышено содержание PbTiO_3 , а для понижения температуры релаксорного состояния до близкой к комнатной, в состав был добавлен небольшие концентрации SrTiO_3 . Известно, что SrTiO_3 относится к виртуальным сегнетоэлектрикам, в которых сегнетоэлектрическая фаза подавляется квантовыми флуктуациями (нулевыми колебаниями) при $T \rightarrow 0\text{K}$ [19,20]. Добавление в твердый раствор SrTiO_3 позволяет частично компенсировать сдвиг релаксорного состояния в сторону более высоких температур [21]. Целью данного исследования является изучение особенностей пироэлектрического и электрокалорического эффектов в твердых растворах $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-\text{PbTiO}_3-\text{SrTiO}_3$ индуцированных внешним электрическим полем.

2. Эксперимент

Твердые растворы $0.755\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.22\text{PbTiO}_3-0.025\text{SrTiO}_3$ (PMPTS-1) и $0.74\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-$

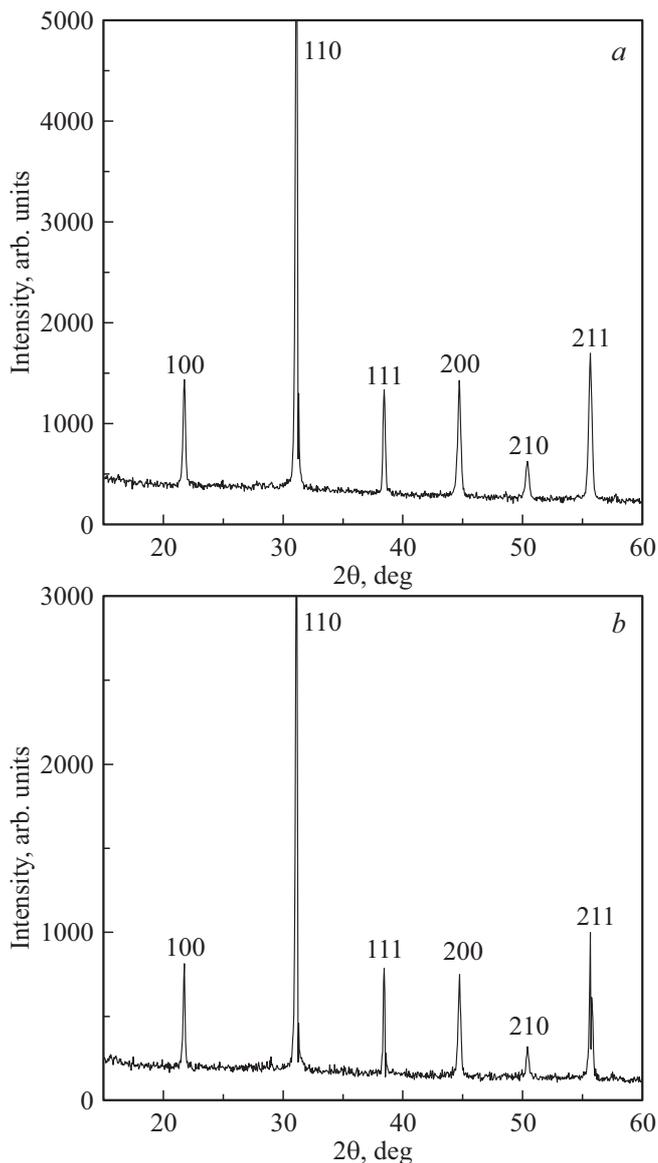


Рис. 1. Рентгенограммы твердых растворов $0.755-0.22 \text{PbTiO}_3-0.025 \text{SrTiO}_3$ (PMPTS-1) (a) и $0.74 \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.2 \text{PbTiO}_3-0.06 \text{SrTiO}_3$ (PMPTS-2) (b).

$0.2 \text{PbTiO}_3-0.06 \text{SrTiO}_3$ (PMPTS-2) были изготовлены с использованием прекурсора колумбита (MgNb_2O_6) а также PbO , TiO_2 и SrCO_3 с помощью реакции в твердой фазе. Использование промежуточного соединения — колумбита позволяет получать керамику со структурой перовскита без примеси фазы пирохлора [22]. Керамические образцы PMPTS-1 и PMPTS-2 синтезировались при 1220°C в течение часа в атмосфере PbO для предотвращения потерь свинца и имели плотность 94–96% от теоретической величины.

Полнота образования твердых растворов контролировалась методом рентгеноструктурного анализа с использованием CuK_α - и CoK_α -излучения (рис. 1, a, b). Полученная керамика была однофазной, обладала структурой перовскита без признаков сверхструктуры, что

свидетельствует об разупорядоченности структуры. Такая структура является основой существования релаксорного состояния [23].

Зависимость диэлектрической проницаемости от внешнего постоянного электрического поля исследовалась на частоте 1 МГц с использованием стандартной схемы с разделительным конденсатором, высоковольтным источником и измерительным мостом P5079 при амплитуде измерительного поля 1 В/см. Измерения проводились в режиме медленного нагревания со скоростью 1 К/мин в диапазоне температур от 300 до 400 К. Образцы для диэлектрических измерений представляли собой диски диаметром 9 мм и толщиной 0.4 мм с электродами из возженного серебра.

Пирозлектрический отклик, индуцированный постоянным электрическим полем в синтезированных образцах, изучался с помощью динамического метода модуляции интенсивности лазерного излучения LIMM (Laser Intensity Modulation Method) [24] в диапазоне температур от 265 до 330 К и во внешних полях до 20 КВ/см. Тепловое воздействие на образец осуществлялось лазерным диодом ($\lambda = 0.83 \mu\text{m}$, мощность излучения до 100 мW) с модуляцией по гармоническому закону с частотой 0.1 Hz. Изменение и стабилизация температуры образца осуществлялось с помощью элементов Пельтье. Точность поддержания температуры составляла 0.1 К. Измерение пиротока проводилось при нагревании образца.

Исследование ЕСЕ проводились прямым методом с использованием квазиadiaбатического калориметра [25] на механически свободных образцах. Измерения δT проводились платиновым термометром Pt100 с разрешением до $5 \cdot 10^{-3}$. Образцы для измерения представляли собой керамические диски диаметром 9 мм и толщиной 1 мм с электродами из возженного серебра.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Характерные для релаксоров температурные и полевые зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' наблюдаются для обоих составов, PMPTS-1 и PMPTS-2. Так, при приложении постоянного смещающего электрического поля вплоть до 10 КВ/см, зависимости $\epsilon'(T)$ размываются с понижением максимальной величины диэлектрической проницаемости ϵ'_m более, чем в 2 раза, и увеличением температуры максимума диэлектрической проницаемости $T_m = 360 \text{K}$ (PMPTS-1) и $T_m = 323 \text{K}$ (PMPTS-2), примерно, на 30 К (рис. 2, 3).

Температурные и полевые зависимости пирозлектрического коэффициента p для исследуемых твердых растворов приведены на рис. 4, 5, 6. В диапазоне 270–330 К наблюдаются размытые максимумы $p(T)$, температура которых увеличиваются с ростом приложенного электрического поля. Величина p в максимуме растет при

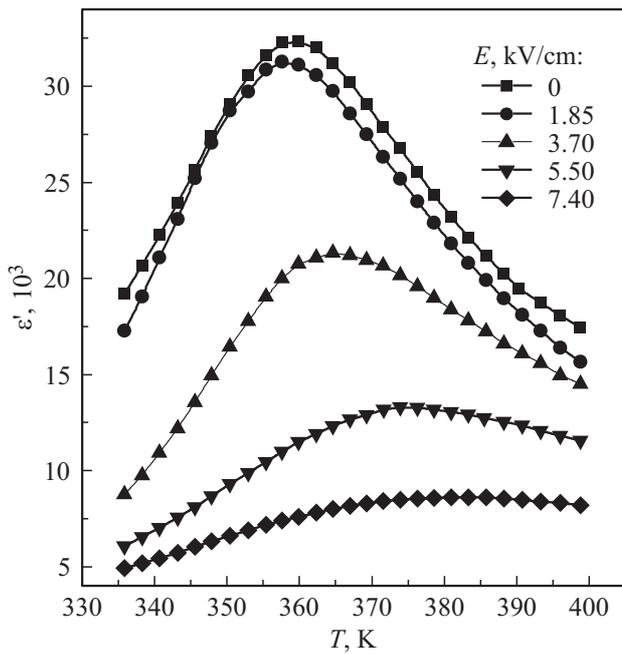


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' ($f = 1$ MHz) для керамики РМРТС-1 при напряжениях электрического поля E от 0 до 7.4 kV/cm.

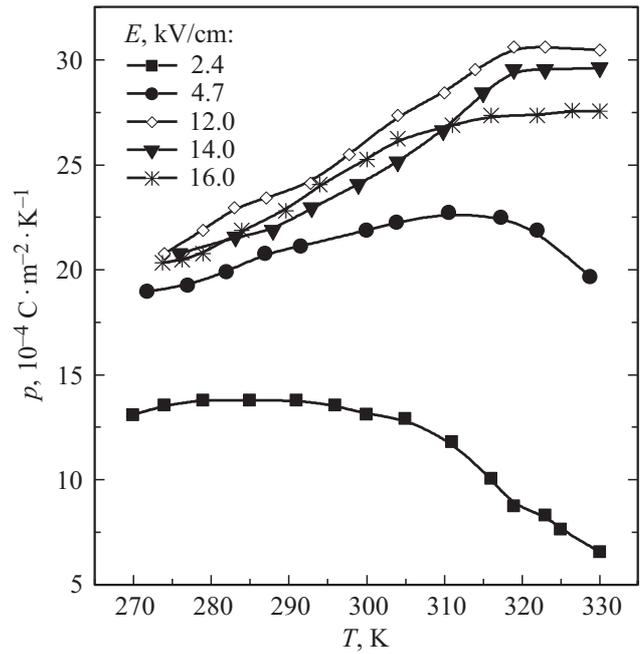


Рис. 4. Зависимость пироэлектрического коэффициента p от температуры для твердого раствора РМРТС-1 при напряжениях электрического поля E от 2.4 до 16 kV/cm.

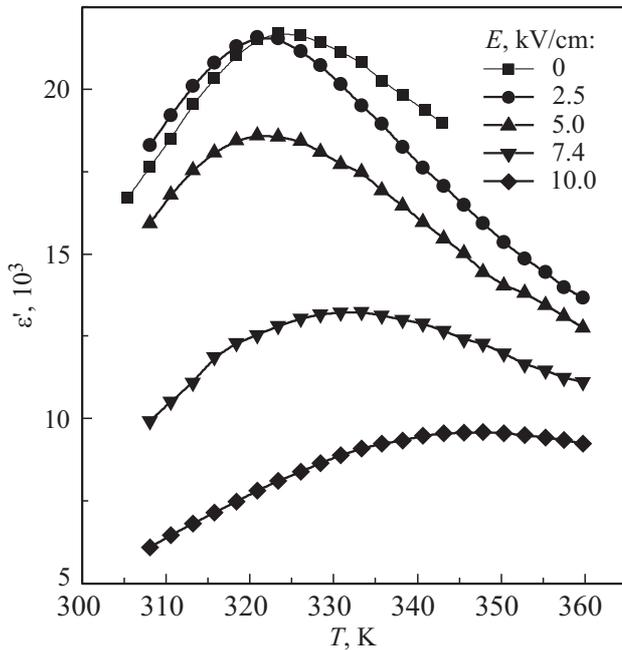


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' ($f = 1$ MHz) для керамики РМРТС-2 при напряжениях электрического поля E от 0 до 10 kV/cm.

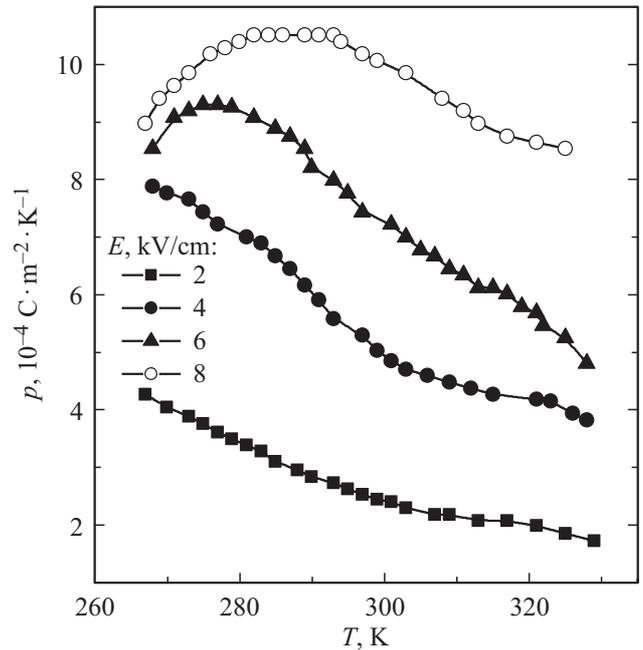


Рис. 5. Зависимость пироэлектрического коэффициента p от температуры для твердого раствора РМРТС-2 при напряжениях электрического поля E от 2 до 8 kV/cm.

увеличении внешнего поля до 10–12 kV/cm, а затем уменьшается (рис. 4, 6). Кроме максимумов $p(T)$, твердый раствор РМРТС-1 демонстрирует насыщение пирокоэффициента в температурном диапазоне 315–330 K при полях 9–16 kV/cm (рис. 4). Обращают на себя

внимание зависимости $p(E)$, которые практически не зависят от величины поля при $E = 6–14$ kV/cm и температурах 280–325 K (рис. 6). Существование диапазонов температурной и полевой стабильности пироэлектрического коэффициента является важной особенно-

стью твердых растворов магнониобата-титаната свинца с добавлением титаната стронция. Для сравнения, на рис. 7 приведены зависимости $p(T)$ для сегнетоэлектрика-релаксора магнониобата-скандониобата свинца [26] и

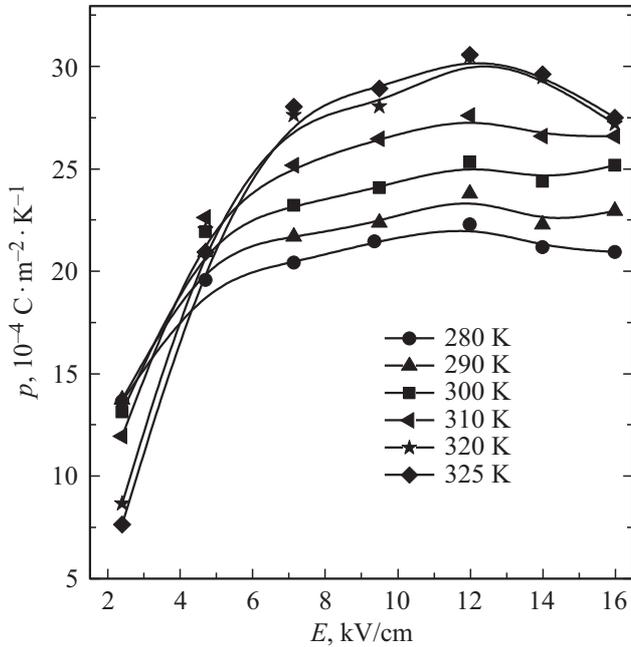


Рис. 6. Зависимость пироэлектрического коэффициента p от напряженности электрического поля E для твердого раствора PMPTS-1 в температурном диапазоне 270–325 К.

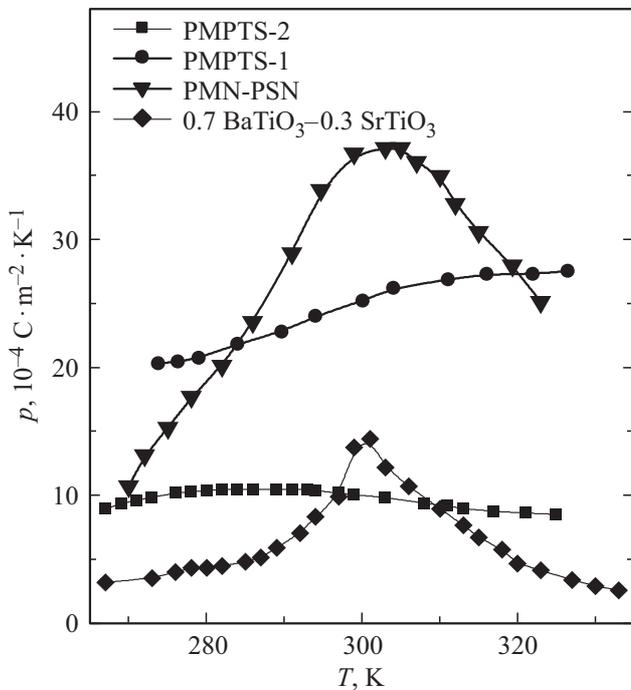


Рис. 7. Сравнение зависимостей $p(T)$ для твердых растворов-релаксоров PMPTS-1, PMPTS-2, магнониобата-скандониобата свинца $0.55 \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.45 \text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PMN-PSN) и сегнетоэлектрика титаната бария-стронция $0.7 \text{BaTiO}_3-0.3 \text{SrTiO}_3$ с фазовым переходом 1 рода.

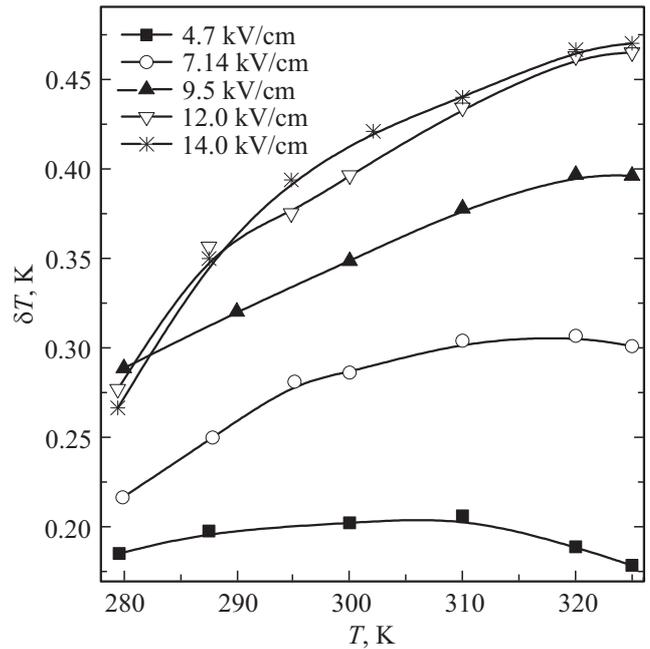


Рис. 8. Зависимость изменения электрокалорического отклика δT от температуры для керамики PMPTS-1 при напряженностях электрического поля E от 4.7 до 14 кВ/см.

сегнетоэлектрика с переходом первого рода — титаната бария-стронция [25].

По своей природе пироэлектрический и электрокалорический эффекты неразрывно связаны [27,28]. Электрокалорический эффект определяется как обратимое изменение температуры среды при воздействии внешнего электрического поля в адиабатическом режиме и описывается классическим соотношением [29]:

$$\delta T = -(T/\rho) \int (1/C_E(T)) (\partial P(E)/\partial T)_E dE, \quad (1)$$

где T — температура, E — напряженность электрического поля, $P(E, T)$ — поляризация, $C_E(T)$ — удельная теплоемкость при постоянной напряженности поля, ρ — плотность. Для релаксоров, демонстрирующих слабую зависимость теплоемкости от температуры и внешнего электрического поля [30], основным параметром, определяющим величину δT , является пироэлектрический коэффициент $p = \partial P(E)/\partial T$ [28]. Температурные зависимости электрокалорического отклика δT для исследованных твердых растворов приведены на рис. 8, 9. Состав PMPTS-1 демонстрирует размытые по температуре максимумы δT , сдвигающиеся в сторону более высоких температур с увеличением приложенного электрического поля. При самых высоких полях $E = 12-14 \text{ kV/cm}$ изменение температуры δT достигает величины 0.47 К, которая превышает, например, $\delta T = 0.3 \text{ K}$ (при $E = 18 \text{ kV/cm}$), обнаруженную для твердого раствора $0.9 \text{PMN}-0.1 \text{PbTiO}_3$, не содержащего титаната стронция [14]. Кроме того, полученные зависимости $\delta T(T)$ при высоких величинах электрического

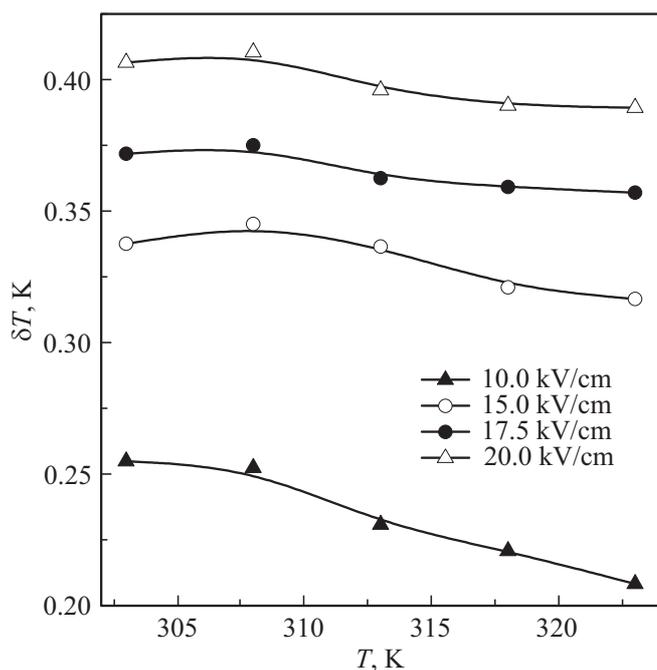


Рис. 9. Температурные зависимости электрокалорического отклика δT для керамики PMPTS-2 при напряженностях электрического поля E от 10 до 20 kV/cm.

поля имеют тенденцию к насыщению, что указывают на возможность получения важного для применений термостабильного участка. Несмотря то, что состав PMPTS-2 имеет величины пироэлектрического коэффициента в 2.5 раза меньше, чем состав PMPTS-1, при приложении поля до 20 kV/cm удается получить δT вплоть до 0.41 K (рис. 9). При этом, понижение δT в температурном диапазоне от 300 K до 325 K составляет менее 4%.

Таким образом, модификация твердых растворов системы $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3-PbTiO_3$ титанатом стронция $SrTiO_3$ приводит к росту электрокалорического отклика δT и существенному расширению области его температурной стабильности как для состава $0.755 PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3-0.22 PbTiO_3-0.025 SrTiO_3$, так и $0.74 PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3-0.2 PbTiO_3-0.06 SrTiO_3$. Подобная модификация открывает дополнительные возможности для синтеза электрокалорических материалов с улучшенным электрокалорическим откликом.

Финансирование работы

Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований, грант 18-02-00394.

Конфликт интересов

У авторов статьи нет конфликтов интересов.

Список литературы

- [1] B. Noheda. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **6**, 27 (2002).
- [2] К.С. Александров, Б.П. Сорокин, С.И. Бурков, Эффективные пьезоэлектрические кристаллы для акустоэлектроники, пьезотехники и сенсоров. Из-во СО РАН, Новосибирск (2008). Т. 2.
- [3] S.E. Park, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- [4] С.Е. Александров, Г.А. Гаврилов, А.А. Капралов, Е.П. Смирнова, Г.Ю. Сотникова, А.В. Сотников. *ЖТФ* **74**, 72 (2004).
- [5] Y. Hagberg, A. Uusimäki, H. Jantunen. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 132909 (2008).
- [6] S.W. Choi, R.T.R. Shrout, S.J. Jang, A.S. Bhalla, *Ferroelectrics* **100**, 99 (1989).
- [7] D.J. Taylor, D. Damianovich, A.S. Bhalla. *Ferroelectrics* **118**, 143 (1991).
- [8] J.R. Giniewicz, A.S. Bhalla, L.E. Cross. *Ferroelectrics* **118**, 157 (1991).
- [9] Е.П. Смирнова, С.Е. Александров, К.А. Сотников, А.А. Капралов, А.В. Сотников. *ФТТ* **45**, 1245 (2003).
- [10] S.I. Raevskaya, Yu.N. Zakharov, A.G. Lutokhin, A.S. Emelyanov, I.P. Raevski, M.S. Panchelyuga, V.V. Titov, S.A. Prosandeev. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 042903 (2008).
- [11] B. Rožič, B. Malič, H. Uršič, J. Holc, M. Kozec, Z. Kutnjak, *Ferroelectrics* **42**, 103 (2011).
- [12] D. Guyomar, G. Sebald, B. Guiffard, L. Seveyrat, *J. Phys. D* **39**, 4491 (2006).
- [13] G. Sebald, S. Pruvost, L. Seveyrat, L. Lebrun, D. Guyomar, B. Guiffard. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 4021 (2007).
- [14] A. Sternberg, L. Shebanovs, V. Zaulis, K. Kudzins. *Ferroelectrics* **286**, 327 (2003).
- [15] D.Q. Xiao, Y.C. Wang, R.L. Zhang, S.Q. Peng, J.G. Zhu, B. Yang. *Mater. Chem. Phys.* **57**, 182. (1998).
- [16] L. Shebanovs, K. Borman, W.N. Lawless, A. Kalvane. *Ferroelectrics* **273**, 137 (2002).
- [17] L. Shaobo, L. Yanqiu. *Mater. Sci. Eng. B* **113**, 46 (2004).
- [18] Y. Bai, D. Wei, L.-J. Qiao. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 192904 (2015).
- [19] K.A. Müller, H. Burkard. *Phys. Rev. B* **19**, 3593 (1979).
- [20] W. Zhong, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **53**, 5047 (1996).
- [21] Z. Cao, G. Li, J. Zeng, L. Zheng, Q. Yin. *J. Phys. D* **43**, 015405 (2010).
- [22] S.L. Swartz, T.R. Shrout. *Mater. Res. Bull.* **17**, 1245 (1982).
- [23] N. Setter, L.E. Cross. *J. Mater. Sci.* **15**, 2478 (1980).
- [24] S.B. Lang, D.K. Das-Gupta. *Ferroelectrics* **39**, 1249 (1981).
- [25] M. Sanliarp, V.V. Shvartsman, R. Faye, M.O. Karabasov, C. Molin, S. Gebhardt, E. Defay, D.C. Lupascu. *Rev. Sci. Instr.* **89**, 034903 (2018).
- [26] Е.П. Смирнова, Г.Ю. Сотникова, Н.В. Зайцева, А.А. Капралов, Г.А. Гаврилов, А.В. Сотников. *ФТТ* **60**, 1964 (2018).
- [27] Е.П. Смирнова, Г.Ю. Сотникова, Н.В. Зайцева, А.А. Капралов, Г.А. Гаврилов. *Письма ЖТФ* **44**, 49 (2018).
- [28] Дж. Най. *Физические свойства кристаллов.* Мир, М. (1967).
- [29] М. Лайнс, А. Гласс. *Сегнетоэлектрики и родственные материалы.* Мир, М. (1981).
- [30] M.V. Gorev, I.N. Flerov, P.H. Sciau, V.S. Bondarev, A. Geddo Lehman. *Ferroelectrics* **307**, 127 (2004).

Редактор Т.Н. Василевская