

Особенности перехода антисегнетоэлектрик-релаксор в твердых растворах $\text{SrTiO}_3\text{—PbZrO}_3$

© В.Г. Залесский, П.А. Панкратьев, С.В. Сенкевич, К.В. Дьяконов, Е.Г. Гук, Е.П. Смирнова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nsh@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 4 августа 2026 г.

В окончательной редакции 7 августа 2026 г.

Принята к публикации 1 сентября 2026 г.

Синтезирована керамика твердого раствора $0.3\text{SrTiO}_3\text{—}0.7\text{PbZrO}_3$. Измерены микроструктура, элементный состав и распределение зерен по размерам. С помощью PUND-метода исследована температурная эволюция петель диэлектрического гистерезиса $P\text{—}E$. Полученные результаты позволили выявить температурную область сосуществования антисегнетоэлектрической и релаксорной фаз.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, релаксоры, антисегнетоэлектрики, диэлектрический гистерезис, PUND-метод.

DOI: 10.61011/FTT.2026.09.63912.10482

1. Введение

С момента открытия антисегнетоэлектричества в PbZrO_3 исследования твердых растворов на его основе вызывают большой интерес. Характерной особенностью этих твердых растворов является наличие на их фазовых диаграммах морфотропной фазовой границы (МФГ), включающей сегнетоэлектрические ромбоэдрическую (FER)—тетрагональную (FET) фазы, а также морфотропную фазовую границу между антисегнетоэлектрической (AFE)—сегнетоэлектрической (FE) фазами. Составы, близкие к фазовым границам (FER—FET) и (AFE—FE), имеют превосходные электромеханические свойства, что широко используется в многочисленных применениях, включая ультразвуковые преобразователи и актюаторы [1–4]. Твердые растворы на основе PbZrO_3 активно исследуются также как перспективные материалы для накопления энергии [5–8].

В отличие от известных твердых растворов на основе цирконата свинца, составы системы $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{—}x\text{PbZrO}_3$ демонстрируют переход от антисегнетоэлектрического (AFE) к релаксорному сегнетоэлектрическому состоянию (RFE), а не в сегнетоэлектрическую фазу. Свойства твердых растворов $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{—}x\text{PbZrO}_3$ меняются с изменением концентрации x . Была изучена фазовая диаграмма и обнаружено релаксорное сегнетоэлектрическое состояние при $0.4 < x < 0.7$ и антисегнетоэлектрическая фаза при $0.7 < x \leq 1$ на основе, прежде всего, диэлектрических измерений [9–11]. Кроме того, измерение петель диэлектрического гистерезиса $P\text{—}E$ показало, что для твердых растворов с концентрацией PbZrO_3 $x \geq 0.8$ характерны двойные антисегнетоэлектрические петли вплоть до температуры фазового перехода параэлектрическую фазу, в частности, для состава с

$x = 0.8$ при 180°C . С другой стороны, для концентрации $x = 0.6$ и меньше проявляется поведение, характерное для сегнетоэлектриков-релаксоров [11]. Особенный интерес представляют составы с промежуточными концентрациями $0.5 < x < 0.8$. Так, измерение $P\text{—}E$ петель традиционным методом Сойлера—Тауэра показало, что при -173°C для керамики $0.3\text{SrTiO}_3\text{—}0.7\text{PbZrO}_3$ наблюдаются сегнетоэлектрические петли гистерезиса, а при комнатной температуре появляются двойные петли, свидетельствующие об AFE-состоянии [10,11]. Этот факт позволил предположить, что AFE—FE-граница находится вблизи концентрации $x = 0.7$ и не является строго вертикальной. С другой стороны, температурные измерения диэлектрической релаксации в керамике этого же состава позволили предположить о сосуществовании AFE и RFE фаз. Согласно этому предположению, при комнатной температуре преимущественный вклад в диэлектрический отклик дают антисегнетоэлектрические кластеры, а при понижении температуры вклад от сегнетоэлектрических кластеров начинает доминировать и при температуре -173°C , после того как сегнетоэлектрические кластеры занимают, практически, весь объем, образец становится сегнетоэлектриком. Для состава с $x = 0.7$ переход из антисегнетоэлектрической в сегнетоэлектрическую релаксорную фазу происходит, примерно, при 50°C [11]. Целью данной работы является разделение AFE и FE вкладов в поляризацию во внешнем поле для керамики $0.3\text{SrTiO}_3\text{—}0.7\text{PbZrO}_3$ и измерение их температурной зависимости в интервале температур предполагаемого сосуществования AFE и FE фаз (от -100 до $+100^\circ\text{C}$). Модифицированный метод измерения петель диэлектрического гистерезиса PUND (Positive Up, Negative Down) является определяющим методом для такого исследования [12,13]. Известно, что сосуществование двух или больше фаз в

определенном температурном диапазоне является характерной чертой МФГ. У составов вблизи МФГ наблюдаются экстраординарные физические свойства, что стимулирует детальное исследование этой области.

2. Эксперимент

Образцы состава $0.3 \text{ SrTiO}_3\text{--}0.7\text{PbZrO}_3$, синтезированные по обычной керамической технологии, детали синтеза опубликованы в работе [11]. Рентгеноструктурный анализ, проведенный на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, 38 kV, 18 mA) при комнатной температуре, показал, что образцы были однофазными и имели структуру перовскита [10,11]. Плотность образцов составляла 95 % от теоретической величины. Микроструктура и элементный состав, а также размер зерен синтезированной керамики исследовались с помощью электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 40.

Для измерения петель диэлектрического гистерезиса в качестве образцов использовались диски диаметром 10 mm и толщиной 0.38 mm. На образцы вжиганием серебряной пасты были нанесены электроды площадью 12.5 mm^2 . При измерении петель диэлектрического гистерезиса генератором импульсов служил источник высоковольтного напряжения SRS PS-350, управляемый компьютером. Использовались импульсы треугольной формы амплитудой до 1.5 kV и длительностью 30 s. Зависимость тока (отклика на импульсы внешнего поля) от электрического поля E измерялась по падению напряжения на сопротивлении $R = 160 \text{ k}\Omega$, последовательно соединенным с образцом. Измерения падения напряжения на этом сопротивлении проводились мультиметром Agilent 34401A.

Метод PUND (Positive Up, Negative Down) был впервые предложен в конце 80 годов [12–14] для исследования процессов переключения поляризации в сегнетоэлектрических материалах с высокой проводимостью. В данном методе, в отличие от традиционного метода Сойера–Тауэра, для поляризации образца используется серия импульсов внешнего поля, состоящей из двух одинаковых импульсов сначала одной полярности, затем двух импульсов другой полярности (рис. 1, *a*). Это позволяет отделить ток переключения сегнетоэлектрика от токов проводимости и тока смещения (абсорбционного тока) и получить зависимость переключаемой поляризации в чистом виде. Рассмотрим, как PUND-метод работает в случае сегнетоэлектрика.

Ток отклика на импульс внешнего поля E складывается из следующих составляющих: $J = J_d + J_c + J_{sw}$, где: $J_d = dD/dt$ — ток смещения, связанный с поляризацией диэлектрика P_d (здесь $D = \epsilon_0 E + P_d$, $P_d = \epsilon_0 \chi E$, χ — диэлектрическая восприимчивость), $J_c = \sigma E$ — ток проводимости и $J_{sw} = dP_{sw}/dt$ — ток переключения спонтанной поляризации P_{sw} в сегнетоэлектрике. Все три

составляющие тока содержатся в первом положительном J_1 и первом отрицательном импульсах плотности тока J_3 . Приложение повторного импульса внешнего поля той же полярности не приводит к переключению поляризации P_{sw} (участки *c* и *d* на рис. 1, *b* одинаковы) и в этом случае ток переключения dP_{sw}/dt равен нулю, поэтому импульсы J_2 и J_4 содержат только две составляющие $J_{2,4} = J_d + J_c$. Следовательно, используя разность величин $J_1 - J_2$ и $J_3 - J_4$, можно непосредственно получить ток переключения поляризации J_{sw+} и J_{sw-} . После интегрирования плотности тока J_{sw+} и J_{sw-} по времени, можно определить величину переключаемой поляризации в чистом виде, $P_{sw+} = P_1 - P_2$ и $P_{sw-} = P_3 - P_4$, где P_{1-4} — отклики поляризации на соответствующие импульсы внешнего поля. Отметим, что величина P_{sw} при $E = 0$ равна остаточной поляризации P_r (рис. 1, *b*).

Метод PUND может быть применим не только для изучения поляризации сегнетоэлектриков с большой проводимостью, но и для разделения AFE- и FE-вкладов. Так, в работе [15] с помощью этого метода продемонстрирована возможность одновременного наблюдения AFE- и FE-петель гистерезиса в мультиферроике ErMn_2O_5 . В случае идеального антисегнетоэлектрика на зависимости $P(E)$ существуют двойные петли с т. н. „перетяжкой“ около нулевого поля (рис. 1, *c*). Заметим, что отсутствие остаточной поляризации P_r при $E = 0$ означает обратимость индуцированной в антисегнетоэлектриках поляризации. На рис. 1, *c* видно, что зависимости $P(E)$ одинаковы для серии из двух импульсов одной и той же полярности 1 и 2 (3 и 4) (участки *a* и *c* такие же, как *b* и *d*). В таком случае применение PUND метода не дает никаких преимуществ по сравнению с методом Сойера–Тауэра. Однако, если в материале одновременно существуют FE- и AFE-состояния, то с помощью PUND-метода можно исключить переключаемую сегнетоэлектрическую поляризацию, которая может маскировать характерную для антисегнетоэлектрических петель „перетяжку“. Для этого вполне достаточно рассмотреть импульсы поляризации P_2 и P_4 , содержащие только те вклады, которые связаны с проводимостью и обратимой индуцированной поляризацией (проявляется в токе смещения) и, в том числе, от AFE-состояния. В результате, данные о FE-вкладе можно получить по разностным величинам $P_{sw+} = P_1 - P_2$ ($P_{sw-} = P_3 - P_4$), а об AFE-вкладе и о проводимости — по отклику поляризации $P_2(P_4)$.

3. Результаты эксперимента и обсуждение

Изображение микроструктуры синтезированной керамики, полученное с помощью электронного микроскопа, представлено на рис. 2. Гистограмма распределения зерен по размерам показана на вставке к рис. 2. Средний размер зерен находится, преимущественно, в диапазоне от 2 до $3 \mu\text{m}$. Элемент-

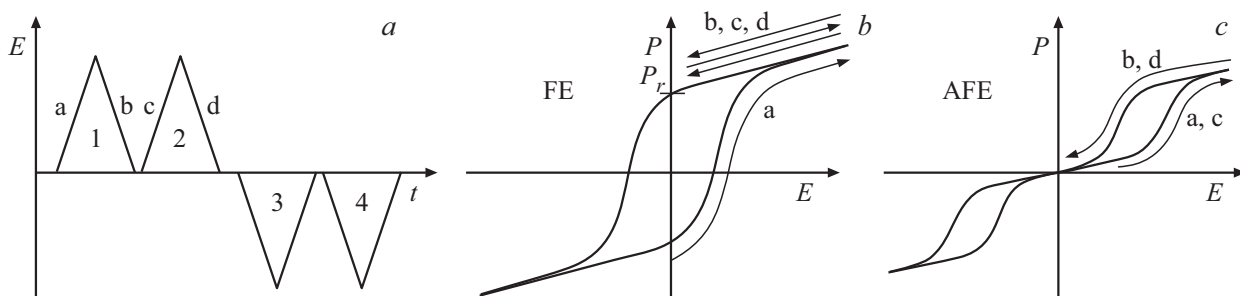


Рис. 1. Измерение методом PUND диэлектрической поляризации в сегнетоэлектрике и антисегнетоэлектрике: *a* — импульсы внешнего поля; *b* — сегнетоэлектрический гистерезис; *c* — антисегнетоэлектрический гистерезис. Стрелками и буквами показаны участки на зависимости $P(E)$, соответствующие передним и задним фронтам импульсов внешнего поля.

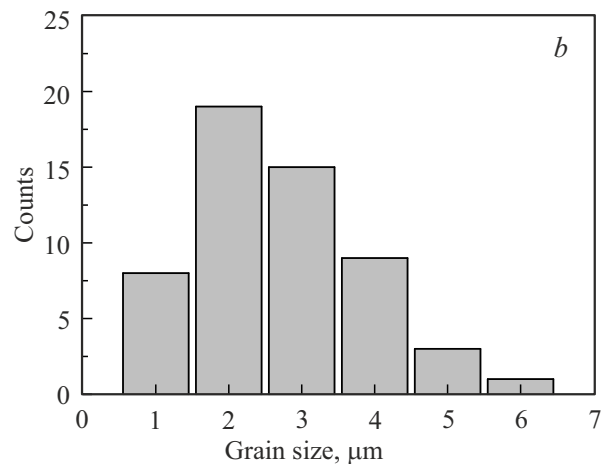
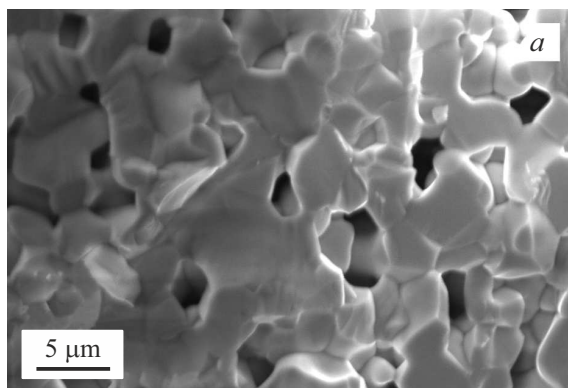


Рис. 2. Микроструктура (*a*) и гистограмма распределения зерен по размерам (*b*) керамики $0.3\text{SrTiO}_3\text{--}0.7\text{PbZrO}_3$.

ный состав по данным СЭМ соответствует формуле $0.3018\text{SrTiO}_3\text{--}0.6979\text{PbZrO}_3$, что, практически, совпадает с исходной формулой $0.3\text{SrTiO}_3\text{--}0.7\text{PbZrO}_3$.

На рис. 3 показаны петли гистерезиса, полученные традиционным методом Сойера–Тауэра при температурах -100 и 26°C и при приложении электрического поля E амплитудой до 35 kV/cm . Форма петель при этих температурах практически совпадает с петлями для $0.3\text{SrTiO}_3\text{--}0.7\text{PbZrO}_3$ при температурах -170 и 26°C , ранее опубликованных в работе [11]. При -100°C видна ненасыщенная петля гистерезиса с остаточной поляризацией $3\text{ }\mu\text{C/cm}^2$, характерная для сегнетоэлектриков-релаксоров, а при температуре 26°C форма петли более узкая со слабо заметной „перетяжкой“, которая может свидетельствовать об антисегнетоэлектрической двойной петле.

Далее полярное состояние этого же образца исследовалось PUND-методом. Как уже предполагалось, для определения переключаемой поляризации достаточно из первого импульса поляризации вычесть второй, $P_{sw+}(t) = P_1(t) - P_2(t)$, а для определения AFE вклада достаточно взять второй импульс поляризации $P_2(t)$. Для другой полярности соответственно используются импульсы $P_3(t)$ и $P_4(t)$. На рис. 4 при температурах

-100 и 26°C хорошо видны два типа петель гистерезиса: двойная петля с перетяжкой, характерная для антисегнетоэлектриков и сегнетоэлектрическая петля, связанная только с переключаемой поляризацией.

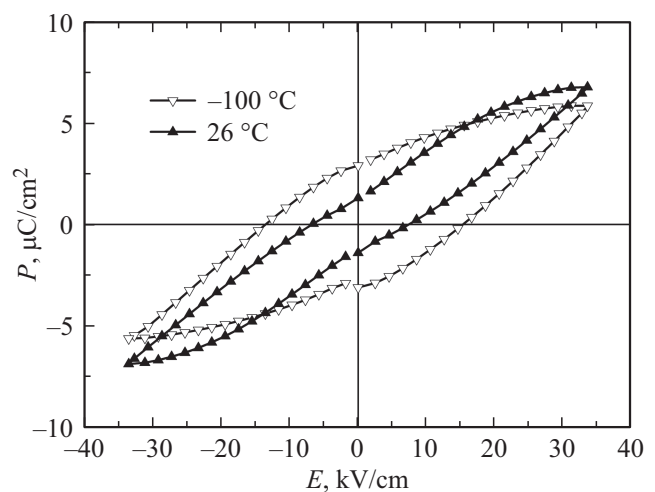


Рис. 3. Петли гистерезиса для керамики $0.3\text{SrTiO}_3\text{--}0.7\text{PbZrO}_3$, полученные традиционным методом Сойера–Тауэра.

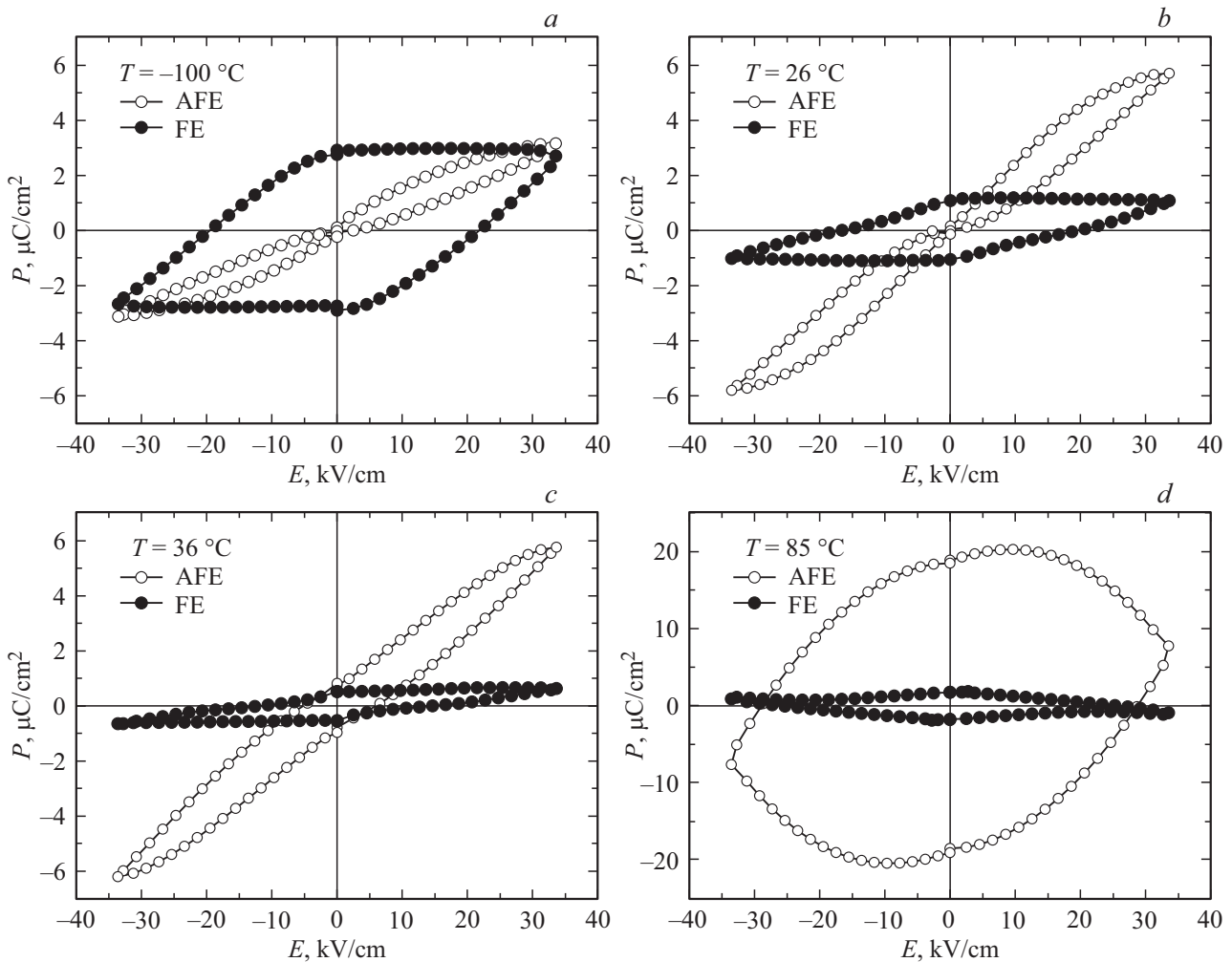


Рис. 4. Температурная эволюция P – E -петель гистерезиса, полученных PUND-методом. Черными кружками показаны петли для разностной поляризации $P_1 - P_2$ ($P_3 - P_4$), соответствующий переключаемой поляризации (FE вклад), светлыми — петли для поляризации $P_2(P_4)$, соответствующей AFE вкладу.

Рис. 4 также иллюстрирует общую картину температурной эволюции полярного состояния $0.3\text{SrTiO}_3\text{--}0.7\text{PbZrO}_3$. В области низких температур около -100°C , в поле до 35 kV/cm (рис. 4, *a*) существует двойная антисегнетоэлектрическая петля гистерезиса с максимальной поляризацией $3\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ наряду с сегнетоэлектрической петлей с остаточной поляризацией $P_r = 2.9\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ и коэрцитивном полем 20 kV/cm . Заметим, что этой величины остаточной поляризации вполне достаточно чтобы замаскировать двойную петлю. Поэтому на рис. 3 антисегнетоэлектрическая петля, измеренная традиционным методом почти неразличима.

При увеличении температуры от -100 до 26°C на сегнетоэлектрических петлях наблюдается уменьшение остаточной поляризации с 2.9 до $1\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ (рис. 4, *a* и 4, *b*). Одновременно с этим величина максимальной поляризации в случае двойной петли возрастает от 3 до $5.7\text{ }\mu\text{C/cm}^2$. При температуре 36°C (рис. 4, *c*) происходит изменение формы антисегнетоэлектрической

петли — характерная перетяжка практически исчезает, и петля приобретает форму вытянутого эллипса. В случае сегнетоэлектрической петли остаточная поляризация уменьшается до минимальной величины $P_r = 0.5\text{ }\mu\text{C/cm}^2$. Отдельно построенная температурная зависимость остаточной поляризации $P_r(T)$ (рис. 5) показывает, что сегнетоэлектрическая фаза существует в температурной области ниже 36°C . Выше температуры 36°C начинается рост „ложной“ остаточной поляризации, связанный с ростом проводимости и с увеличением влияния объемного заряда, которые, в свою очередь, приводят к „несегнетоэлектрической“ форме петли гистерезиса при 85°C (рис. 4, *d*). В случае антисегнетоэлектрического отклика, при температуре 85°C петля принимает форму „мяча для регби“, что также свидетельствует о росте активной проводимости. Признаки двойной петли наблюдаются также при 85°C , в виде слабо заметных искажений формы „мяча для регби“ около нулевого значения поля.

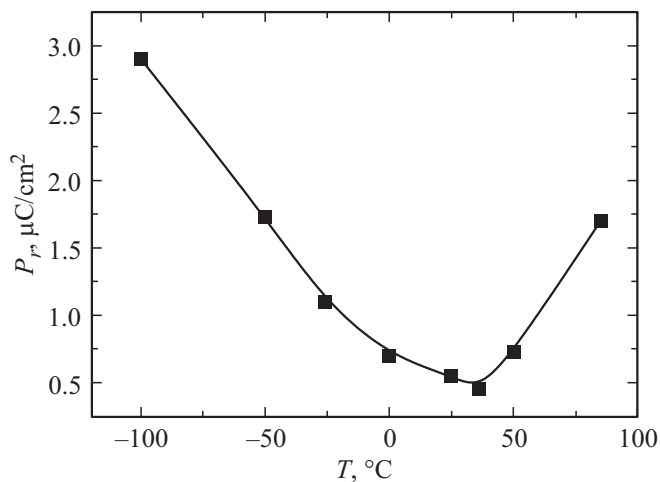


Рис. 5. Температурная зависимость остаточной поляризации, измеренной PUND-методом для твердого раствора $0.3\text{SrTiO}_3\text{--}0.7\text{PbZrO}_3$.

Взаимосвязь сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической фаз в твердых растворах $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{--}x\text{PbZrO}_3$ рассматривалась на основе исследования спектров диэлектрической проницаемости и скорости звука в работе [11]. Экспериментальная фазовая диаграмма и взаимосвязь между фазами в системе анализировались в рамках феноменологической модели Лифшица. Отмечалось, что антисегнетоэлектрическое состояние подавляется в области сегнетоэлектрического релаксорного состояния ниже концентрации $x_{c2} = 0.7$. В то же время, фазовая граница между антисегнетоэлектрической и сегнетоэлектрической релаксорной фазами (AFE–RFE) начинается при концентрации в точке $x = x_{c2}$, и простирается до критической точки $x = x_{c3}$, причем $0.7 < x_{c3} < 0.8$. То есть предсказанная область сосуществования фаз, как вариант морфотропной фазовой границы, находится именно в этом концентрационном диапазоне. Проведенное исследование позволило оценить температурный диапазон сосуществования и проследить температурную эволюцию соотношения AFE и RFE фаз. В частности, по петлям гистерезиса методом PUND установлена температурная область существования FE вклада ниже 36° . Таким образом, метод PUND по сравнению с традиционным методом измерения петель Сойера–Тауэра позволяет не только выделить переключаемую спонтанную поляризацию в сегнетоэлектриках с высокой проводимостью, но и выделить AFE-вклад в материалах, где предполагается сосуществование сегнетоэлектричества и антисегнетоэлектричества.

4. Заключение

Исследование, проведенное PUND методом, показало возможность выделения вклада в измеряемую поляризацию как отклика сегнетоэлектрической релаксорной фа-

зы, так и отклика антисегнетоэлектрической фазы, сосуществующих в твердом растворе $0.3\text{SrTiO}_3\text{--}0.7\text{PbZrO}_3$. Полученные результаты позволили проследить эволюцию релаксорного состояния от -100 до 36°C и трансформацию в, преимущественно, антисегнетоэлектрическое состояние при более высоких температурах. Таким образом, было подтверждено сосуществование AFE и RFE фаз для твердых растворов $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{--}x\text{PbZrO}_3$ при $x = 0.7$ и уточнен температурный диапазон сосуществования сегнетоэлектрической релаксорной и антисегнетоэлектрической фаз, который можно оценить, примерно, как $-100\text{--}+36^\circ\text{C}$. Полученный результат указывает на особый вид морфотропной фазовой границы, в частности, для системы твердых растворов $\text{SrTiO}_3\text{--PbZrO}_3$.

Финансирование работы

Работа финансировалась за счет средств госзадания Минобрнауки РФ (тема FFUG-2024-0042).

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. Мир, М. (1974). 289 с.
- [2] T. Granzow, S. Glinsek, E. Defay. Encyclopedia of Smart Materials, Piezoelectric Ceramics **4**, 22 (2022).
- [3] L. Bian, Q. Wang, K. Li, Sh. He, G. Jiang, Yu. Yang. Ceram. Int. B **50**, 3, 5739 (2024).
- [4] M.-S. Yoon, H.M. Jang. J. Appl. Phys. **77**, 3991 (1995).
- [5] L.P. Silva Neto, J.O. Rossi, A.R. Silva. Mater. Sci. Forum **727–728**, 505 (2012).
- [6] Е.П. Смирнова, Р.С. Пассет, Г.Ю. Сотникова, Н.В. Зайцева, Е.Г. Гук, Г.А. Гаврилов. ФТТ **65**, 5, 863 (2023).
- [7] E.Sh. Lori, E.E. Supeni. Int. J. Sci. Res. **8**, 1, 2082 (2018).
- [8] M. Zhang, Y. He, H. Pan, Y.-H. Lin. Nat. Commun. **17**, 1, 4445 (2026).
- [9] S. Banerjee, and R.N. Singh. Ferroelectrics **211**, 89 (1998).
- [10] Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, О.Е. Кыватковскій, М. Weihnacht, V.V. Lemanov. J. Appl. Phys. **101**, 084117 (2007).
- [11] Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, М. Weihnacht, W. Hassler, V.V. Lemanov. J. Eur. Ceram. Soc. **21**, 1341 (2001).
- [12] J.F. Scott, L. Kammerdiner, M. Parris, S. Traynor, V. Ottenbacher, A. Shawabkeh, W. Oliver. J. Appl. Phys. **64**, 787 (1988).
- [13] J. Scott, C. Araujo, H.B. Meadows, L.D. McMillan, A. Shawabkeh. J. Appl. Phys. **66**, 1444 (1989).
- [14] К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискон. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд. Бинум, М. (2011), 440 с.
- [15] M. Fukunaga, Y. Noda. J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 6, 064706 (2008).

Редактор А.Н. Смирнов