

Комплексное исследование фазовых превращений в керамике $\text{Pb}_{0.9975}[\text{Zr}_{0.495}\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$

© А.Г. Лутохин¹, Э.А. Биляшев², Ю.Н. Захаров¹, Е.А. Решетникова²,
И.П. Раевский¹, Н.А. Корчагина³

¹ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

² Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

³ Педагогический институт Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: LAG1828@mail.ru

Изучено влияние температуры и электрического поля на характер дипольного упорядочения в керамике состава $\text{Pb}_{0.9975}[\text{Zr}_{0.495}\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$. Фазовые переходы регистрировались по аномалиям на температурных зависимостях пирозлектрического тока в динамическом режиме измерения, а также по дилатометрическим и диэлектрическим параметрам. На основе результатов полевых экспериментов построена фазовая E–T-диаграмма.

1. Введение

Цирконат свинца и твердые растворы на его основе уже долгие годы остаются объектами активных исследований. Среди разрабатываемых теоретических проблем одной из основных является изучение влияния различных параметров (состав, температура, давление, электрическое поле) на относительную термодинамическую стабильность сегнетоэлектрического (СЭ) и анти-сегнетоэлектрического (АСЭ) состояний. В последнее время в самостоятельный объект исследований выделяются твердые растворы системы цирконат-станнат-титанат свинца, легированные небольшим количеством ионов лантана или ниобия (ЦСТС:La(Nb) или PLZST, PNZST). В зависимости от состава и температуры в этой системе обнаружены следующие фазовые состояния: параэлектрическое (PE); АСЭ орторомбическое (AFE_O); АСЭ тетрагональное (AFE_T); СЭ ромбоэдрическое высокотемпературное ($\text{FE}_{R(\text{HT})}$); СЭ ромбоэдрическое низкотемпературное ($\text{FE}_{R(\text{LT})}$), а также "multicell cubic" (кубическая фаза с мультиплетной ячейкой — МСС) [1,2]. Методами просвечивающей электронной микроскопии в АСЭ-фазах обнаружены явления, приписываемые образованию модулированных, несоизоморфных структур [3]. Твердые растворы PLZST и PNZST кроме фундаментального интереса к структурным особенностям выявленных фаз, влиянию различных параметров состояния на их относительную стабильность и кинетические закономерности взаимных превращений вызывают все возрастающий интерес в связи с перспективами практического применения этих материалов. Особое внимание привлекают индуцируемые в PLZST и PNZST электрическим полем фазовые переходы $\text{АСЭ} \rightleftharpoons$. Нередко они в значительной степени проявляют признаки переходов первого рода, поэтому характеризуются скачками первых производных термодинамического потенциала, например, поляризации, относительной деформации,

энтропии. Изменение относительной деформации при полевых АСЭ \rightleftharpoons СЭ-переключениях достигает более 0.1%, что может быть использовано для разработки электромеханических преобразователей, керамических движителей. Скачки энтропии при индуцировании полевых переходов в адиабатических условиях приводят к изменению температуры (электрокалорический эффект), что может быть положено в основу работы твердотельных систем охлаждения.

Цель настоящей работы — построение фазовой диаграммы электрическое поле–температура (E–T)-керамики $\text{Pb}_{0.9975}[\text{Zr}_{0.495}\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$ на основе комплексного исследования фазовых превращений путем регистрации переходов между различными дипольно-упорядоченными состояниями как в изотермических, так и в изополевых режимах. Выбор конкретного объекта исследования продиктован тем, что в данном сечении псевдотройной системы цирконат-станнат-титанат свинца за счет достаточно большого содержания ионов олова вблизи температуры Кюри стабилизируется фаза МСС, обычно, разделяющая на температурной оси состояния PE и AFE_T . Хорошо известно, что последнее гораздо легче подвергается полевым превращениям $\text{АСЭ} \rightleftharpoons$ СЭ, чем изоструктурная цирконату свинца фаза AFE_O . Это дает возможность при сравнительно небольших напряжениях электрического поля индуцировать полярную фазу. Введение 10 at.% ионов титана в подрешетку B обычно позволяет при комнатных температурах получить $\text{FE}_{R(\text{LT})}$ -состояние даже в отсутствие внешнего смещающего напряжения. Небольшая добавка ионов ниобия использована для повышения электрической прочности керамики. Выбор методов исследования межфазных переходов определялся тем, что формирование сегнетофазы должно сопровождаться не только появлением макроскопической поляризации, но и аномалиями диэлектрической проницаемости ($\epsilon = \partial P / \partial E$) и пироконффициента ($\gamma = \partial P / \partial T$). В то же время некоторые фазы в

твердых растворах на основе цирконата свинца образуются за счет ротационных переходов, сопровождающихся „смятием структуры“. Их легче всего регистрировать по изменению объема (относительной деформации).

2. Подготовка образцов и методика эксперимента

Синтез твердого раствора выполнялся с помощью твердофазных реакций из индивидуальных оксидов (В режиме $T = 800^\circ\text{C}/3\text{h} + T = 900^\circ\text{C}/4\text{h}$). Керамика получена методом горячего прессования ($T = 1200^\circ\text{C}$). Образцы для исследования готовили в виде тонких (400–450 мкм) прямоугольников (7.5×6.0 мм). Электроды наносились путем вжигания серебряной пасты.

Фазовый состав образцов контролировался рентгенографически на дифрактометре ARL X'TRa ($\text{CuK}\alpha_{1/\alpha 2}$ -излучение). Температурные изменения относительной деформации (u) в присутствии смещающего напряжения регистрировались в кварцевом дилатометре индуктивным датчиком „Микрон 02“. Одновременно с помощью измерителя иммитанса Е7-20 определялись относительная диэлектрическая проницаемость (обозначаемая далее ϵ) и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$. Затем зависимости $\epsilon(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ были изучены повторно с параллельным контролем пирозлектрической активности по пиротокку в динамическом режиме измерения i_{dyn} . Измерения $i_{\text{dyn}}(T)$ проводились на частоте 3.7 Hz с синусоидальной модуляцией потока ИК-излучения. Характер дипольного упорядочения, а также полевые переходы в изотермическом режиме фиксировались по петлям диэлектрического гистерезиса. Поляризация регистрировалась с использованием схемы Сойреа–Тауэра с частотой изменения внешнего электрического поля 0.025 Hz.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости $\epsilon(T)$ и ($\text{tg } \delta(T)$) (рис. 1, *a*), относительной деформации u и коэффициента термического расширения (КТР) α (рис. 1, *b*), полученные в процессе охлаждения в нулевом поле (режим ZFC). Для сравнения штриховыми линиями показаны изменения относительной диэлектрической проницаемости и относительной деформации при последующем нагревании без поля (ZFH). При внимательном анализе зависимости $\epsilon(T)$ можно заметить три аномалии, которые более четко выражены для $\alpha(T)$. Как видно из рис. 1, *b*, первые две связаны с уменьшением $u(T)$, что может быть признаком переходов со смятием структуры. Ранее отмечалось, что это может быть связано с формированием фаз MCC и AFE_T. В районе 100°C слабый перегиб на зависимости $\epsilon(T)$ сопровождается заметным ростом относительной деформации, что косвенно свидетельствует о появлении спонтанной поляризации и возникновении фазы FE_{R(LT)}. Таким образом, на основании полученных результатов

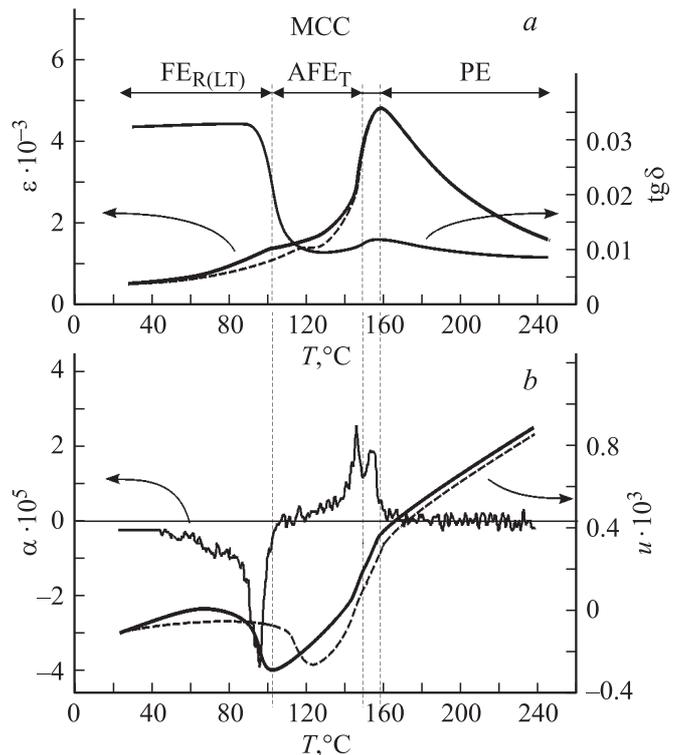


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ (*a*), относительной деформации u и коэффициента термического расширения α (*b*). Сплошные линии соответствуют результатам, полученным в режиме ZFC, штриховые — в режиме ZFH.

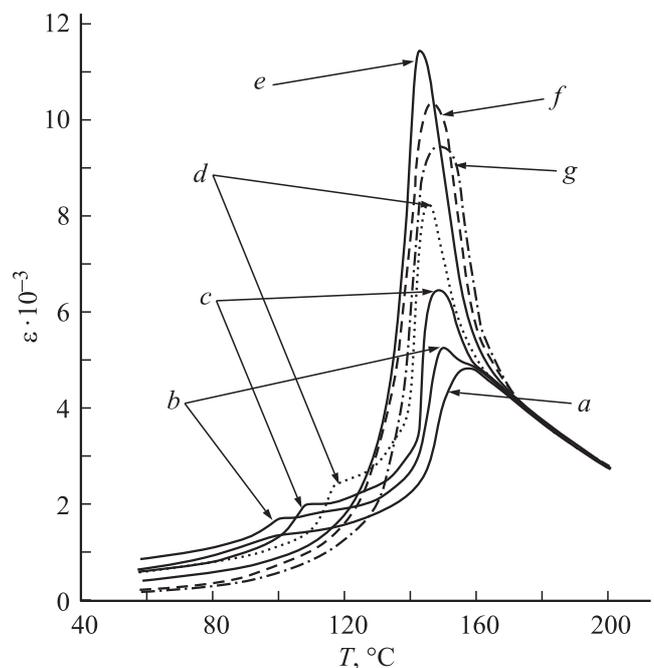


Рис. 2. Зависимости $\epsilon(T)$, полученные в режимах ZFC (*a*) и FC (*b–g*). E , kV/cm: *b* — 2.2, *c* — 4.5, *d* — 6.7, *e* — 7.8, *f* — 8.9, *g* — 10. FC — охлаждение в поле.

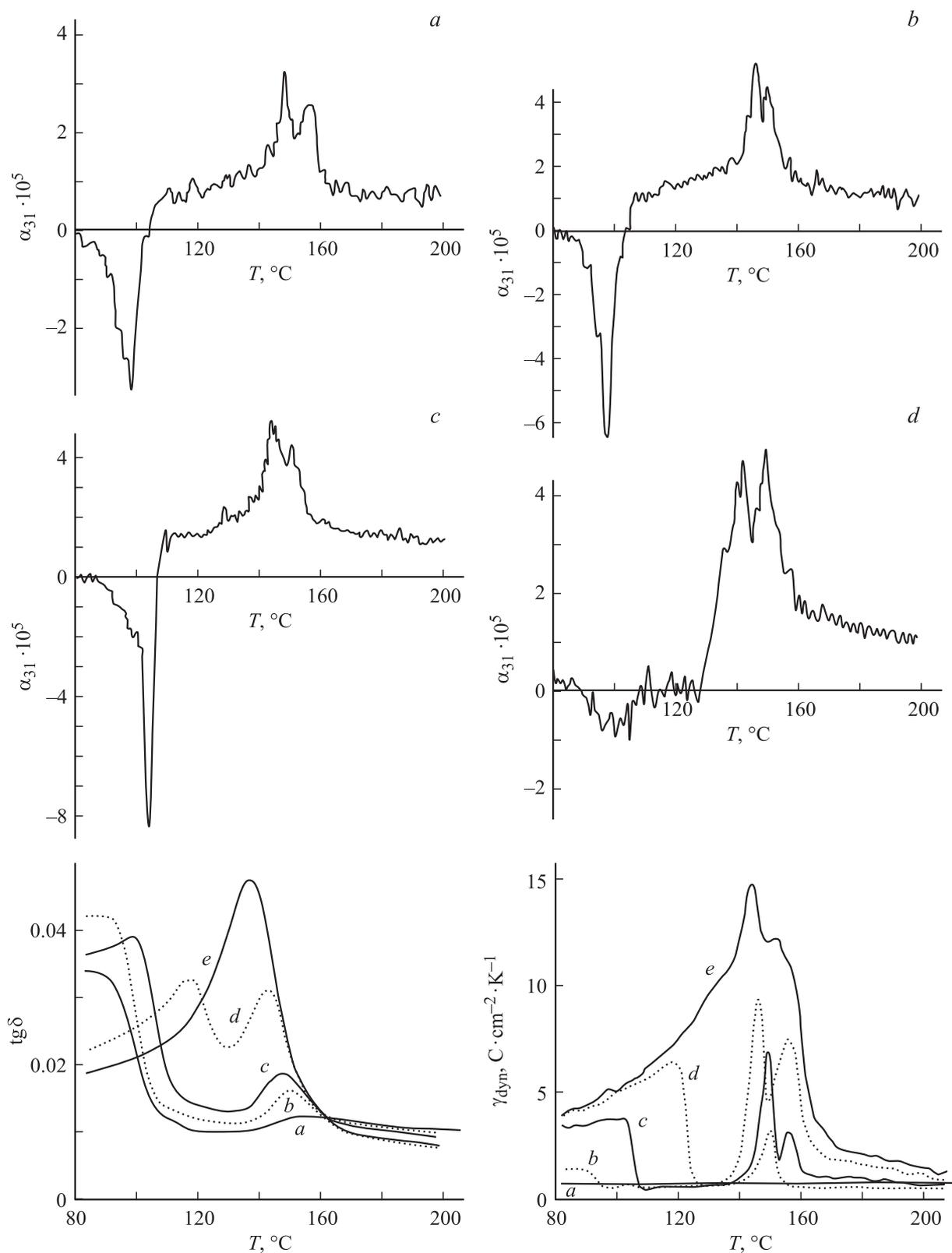


Рис. 3. Зависимости $\alpha_{31}(T)$, $\text{tg } \delta(T)$ и $\gamma_{\text{dyn}}(T)$, полученные в режиме ZFC (a) и FC (b–e), при различных значениях напряженности электрического поля. E , kV/cm: b — 2.2, c — 4.5, d — 7.8, e — 10.

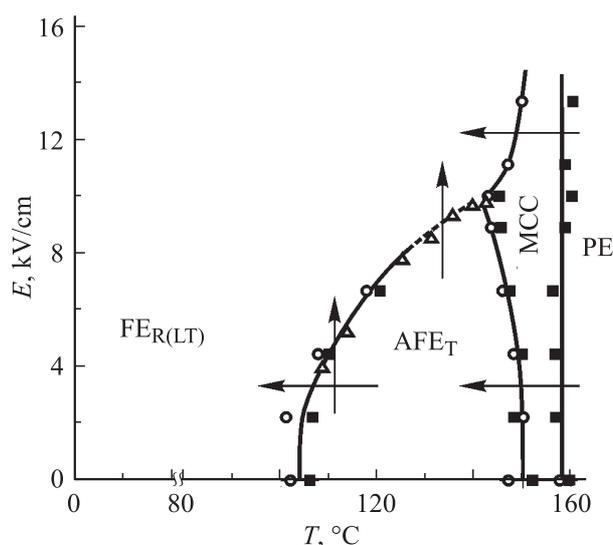


Рис. 4. E - T -фазовая диаграмма керамики состава $\text{Pb}_{0.9975}[\text{Zr}_{0.495}\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$.

можно сделать вывод о том, что в образце состава $\text{Pb}_{0.9975}[\text{Zr}_{0.495}\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$ в процессе охлаждения последовательно стабилизируются следующие фазовые состояния: Температурные интервалы их существования показаны двойными стрелками на рис. 1, а. Следует отметить, что диэлектрический максимум $\varepsilon(T)$ на границе устойчивости двух кубических фаз, по-видимому, свидетельствует о неравновесном характере этого перехода и возможной фиксации подвижных дипольных моментов на дефектах, микронеоднородностях, возникающих в процессе формирования МСС-фазы. Такой вывод косвенно подтверждается заметным уширением рефлексов кубической перовскитной структуры при переходе в фазу МСС [4]. Сопоставление результатов, полученных в режимах ZFC и ZFH (скачки деформации, значительный температурный гистерезис), свидетельствует о том, что $\text{EF}_{\text{R(LT)}} \rightleftharpoons \text{AFE}_T$ является переходом первого рода. Поэтому вблизи соответствующей межфазовой границы состояние образца сильно зависит от его температурно-полевого предыстории. Как показали исследования петель диэлектрического гистерезиса, полярную фазу можно необратимо индуцировать при температурах, заметно превышающих $\sim 100^\circ\text{C}$.

Под действием внешнего электрического поля сегнетофаза стабилизируется относительно AFE_T , что приводит к смещению низкотемпературных аномалий зависимостей $\varepsilon(T)$, $\alpha_{31}(T)$, $\text{tg } \delta(T)$ и $\gamma_{\text{dyn}}(T)$, приведенных на рис. 2 и 3. Одновременно $\varepsilon(T)$ несколько повышается на границе $\text{EF}_{\text{R(LT)}}/\text{AFE}_T$. Но особенно сильно (почти на 200%) $\varepsilon(T)$ увеличивается вблизи перехода AFE_T -МСС. По-видимому, этот эффект связан с постепенным индуцированием СЭ-областей в АСЭ-матрице. Однако для окончательного вывода требуются дополнительные исследования.

При $E \geq 3.0 \text{ kV/cm}$ диэлектрический максимум выглядит как синглет, но на температурных зависимостях поперечного КТР вплоть до $E \approx 9.0 \text{ kV/cm}$ наблюдаются эффекты, обусловленные двумя этапами спада относительной деформации при последовательном образовании фаз МСС и AFE_T . Максимум диэлектрической проницаемости наблюдается на границе $\text{AFE}_T/\text{МСС}$. Его температура сначала уменьшается (что характерно для поведения АСЭ-температур Кюри в присутствии смещающих напряжений), а при $E > 8 \text{ kV/cm}$ начинает расти, что может быть признаком стабилизации полярной фазы $\text{EF}_{\text{R(LT)}}$ вплоть до $T_{\text{max}}(\varepsilon)$. Это следует из характера изменений зависимостей $\text{tg } \delta(T)$ и $\gamma_{\text{dyn}}(T)$ (рис. 3).

По результатам выполненных комплексных экспериментов построена фазовая E - T -диаграмма керамики состава $\text{Pb}_{0.9975}[\text{Zr}_{0.495}\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$ (рис. 4). Явно выраженная принадлежность перехода $\text{AFE}_T \rightarrow \text{EF}_{\text{R(LT)}}$ к переходам первого рода приводит к значительному температурному и полемому гистерезису положения соответствующей межфазовой границы, так, что обратимое индуцирование макроскопической поляризации возможно только при $T > 125^\circ\text{C}$.

Список литературы

- [1] W.-H. Chan, Z. Xu, Y. Zhang, T.F. Hung, H. Chen. *J. Appl. Phys.*, **94**, 4563 (2003).
- [2] Э.А. Бикяшев, Е.А. Решетникова, И.В. Лисневская, Т.Г. Лупейко, М.И. Толстунов. *Неорган. материалы* **45**, 606 (2009).
- [3] H. Hui, T. Xiaoli. *Phys. Rev. B* **72**, 1 (2005).
- [4] Э.А. Бикяшев, Е.А. Решетникова. IX Междунар. науч. конф. „Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии“. Тездокл. Кисловодск (2009). С. 244.

Окончание публикации материалов ВКС-ХІХ.