

05;12

## Особенности размытия сегнетоэлектрического фазового перехода в твердых растворах ферровольфрамата-титаната свинца

© И.П. Пронин, Т. Аязбаев, Н.В. Зайцева, Т.А. Шаплыгина, В.А. Исупов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 4 декабря 1995 г.)

Основными характеристиками размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов (РСЭФП) [1] являются температура максимума диэлектрической проницаемости  $T_m$ , температура деполяризации  $T_d$  образца, поляризованного при низкой температуре и нагреваемого без поля, и степень размытия  $\sigma$ , определяемая из температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$  при  $T > T_m$ ,

$$1/\varepsilon' = \left[ 1/(2\varepsilon'_m\sigma^2) \right] (T - T_m)^2,$$

где  $\varepsilon'_m$  — величина диэлектрической проницаемости при  $T_m$ , измеренная при низкой частоте (обычно 1 кГц).

Степень размытия СЭРФП может определяться не только величиной  $\sigma$ , но и величиной  $\Delta T_{md} = T_m - T_d$ . Казалось бы, между  $\Delta T_{md}$  и  $\sigma$  должна быть простая связь. В работе [2] предполагается, что эта зависимость линейна.

В последнее время авторы предприняли ряд работ по выявлению связи  $\Delta T_{md}$  и  $\sigma$  в различных сегнетоэлектрических твердых растворах. В системе  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) +  $x\text{PbTiO}_3$  (PT) ( $x$  от 0 до 0.15) [3] эта связь действительно оказалась линейной  $\sigma = (22 + 5)^\circ\text{C} + (0.32 + 0.04)\Delta T_{md}$ . В то же время в системе  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  +  $x\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PNN) при  $x$  от 0 до 0.14 [4] эта связь практически отсутствует: величина  $\sigma$  при  $x = 0 - 0.09$  не меняется и равна  $52^\circ\text{C}$ , а  $\Delta T_{md}$  варьируется от 45 до  $100^\circ\text{C}$ . При  $x > 0.10$   $\Delta T_{md}$  падает до величины в несколько градусов, т.е.  $T_d$  почти достигает  $T_m$ . При этом  $\sigma$  слабо возрастает (до  $\approx 60^\circ\text{C}$ ).

Линейная зависимость  $\Delta T_{md}$  от  $\sigma$  в системе PMN-PT пояснений не требует: чем больше  $\sigma$ , тем больше  $\Delta T_{md}$ . Приближение  $T_d$  к  $T_m$  при  $x > 0.10$  объясняется в работе [4] в предположении, что при концентрации PT больше 10 мол.% в кристалле имеется так называемый фазовый переход смятия (т.е. несегнетоэлектрический фазовый переход) (см. гл. 13 в [1]), происходящий при  $T > T_m$ . Тогда РСЭФП происходит в уже деформированной из-за смятия параэлектрической фазе, которая может оказывать ориентирующее действие на возникающие при РСЭФП полярные области. Если характер искажения решетки при фазовом переходе смятия и РСЭФП одинаков, то направление дипольных моментов полярных областей может определяться искажением решетки неполярной фазы, а знак проекций моментов на это направление —

вектором внешнего электрического поля. Энергия полярных областей, если их деформация согласуется с деформацией окружающей их параэлектрической среды, будет ниже, чем была бы при их возникновении в кубической фазе. Более высокая устойчивость полярных областей и позволит им в этом случае сохранить свою ориентацию вплоть до  $T_d \cong T_m$ .

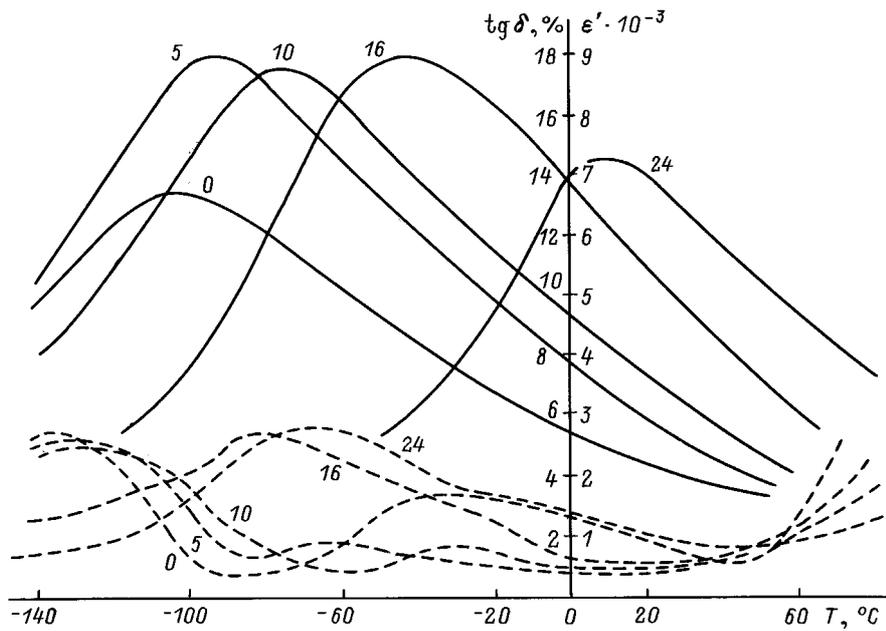
В данной работе мы исследовали зависимость  $\Delta T_{md}$  от  $\sigma$  для твердых растворов  $(1-x)\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  (PFW) +  $x\text{PbTiO}_3$  с  $x$  от 0 до 0.24. Образцы изготавливались из оксидов по керамической технологии в виде дисков с диаметром 8–9 мм и толщиной 1–2 мм. Спекание проводилось в закрытом платиновом тигле в атмосфере паров PbO. Ферровольфрамат свинца спекался при  $900^\circ\text{C}$ , состав с  $x = 0.16$  — при  $800^\circ\text{C}$  (самая низкая температура спекания, найденная для сегнетоэлектрической керамики!). Состав с  $x = 0.10$  обжигался при  $870^\circ\text{C}$ , состав с  $x = 0.16$  — при  $930^\circ\text{C}$ , с  $x = 0.24$  — при  $950^\circ\text{C}$ . Выдержка при указанных температурах составляла 1 ч. Потери PbO не превышали 0.3% от его навески, плотность была равна 7.62–8.03 г/см.

Рентгенографический контроль показал, что образцы всех составов были однофазны, т.е. состояли только из перовскитовой фазы.

Образцы поляризовались при охлаждении от 20 до  $-140^\circ\text{C}$  в постоянном поле 15 кВ/см. При  $-140^\circ\text{C}$  поле снималось, образец на короткое время закорачивался, а затем при нагревании без поля проводились измерения  $\varepsilon'$  и  $\text{tg } \delta$  при частоте 1 кГц и резонансной и антирезонансной частотах ( $f_r$  и  $f_a$ ) радиальных колебаний (по обычной методике [15]).

На основе полученных данных находилась  $T_m$ , а по графику  $1/\varepsilon' = F[(T - T_m)^2]$  определялась величина  $\sigma$ . Величина  $T_d = T_d^m$  находилась по минимуму в температурной зависимости резонансной частоты, который примерно соответствует температуре начала деполяризации. Находилась также величина  $T_d = T_d^e$  — температура конца пьезоколебаний, близкая к температуре полной деполяризации.

На рис. 1 показаны температурные зависимости  $\varepsilon'$  и  $\text{tg } \delta$ . Кривые  $\varepsilon'(T)$  имеют довольно пологие максимумы. Температуры максимумов повышаются с ростом  $x$ . Обращает на себя внимание наличие двух максимумов на кривых  $\text{tg } \delta(T)$ .



**Рис. 1.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (сплошные линии) и диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  (штриховые линии) твердых растворов  $(1-x)\text{PFW} + x\text{PT}$ . Цифры у кривых — концентрация  $x$  в мол.%.

На рис. 2 представлены зависимости  $T_m$ ,  $T_d^M$ ,  $T_d^e$ ,  $\Delta T_{md}^M$  и  $\sigma$  от концентрации  $x$ . Возрастание  $T_m$  неудивительно, поскольку температура Кюри титаната свинца составляет  $500^\circ\text{C}$ . Возрастает и  $T_d^M$ , причем всегда остается ниже  $T_m$ . Величина  $T_d^e$  также повышается, но при этом она становится все ближе к  $T_m$ , а при  $x = 0.24$  даже превышает  $T_m$ . Видно, что  $\Delta T_{md}^M$  проходит через пологий максимум при  $x = 0.10$ , а степень размытия  $\sigma$  слегка уменьшается при изменении  $x$  от 0 до 0.05 (от  $62$  до  $55^\circ\text{C}$ ), а затем практически не меняется (полагая, что сохранение пьезоколебаний при  $T > T_m$  связано с какими-либо побочными факторами, мы исключили величину  $\Delta T_{md}^e$  из дальнейшего рассмотрения).

На рис. 3 показана зависимость  $\Delta T_{md}^M$  от  $\sigma$ . Из него можно сделать вывод, что в твердых растворах PFW–PT зависимости  $\Delta T_{md}^M$  от  $\sigma$  практически нет (так же как в системе PMN–PNN). Другими словами, величина  $\sigma$  примерно одинакова у всех твердых растворов при любой концентрации PT (до  $x = 0.24$ ), тогда как  $\Delta T_{md}^M$  варьируется в широких пределах.

Обсудим теперь поведение характеристик размытия фазового перехода в изученных твердых растворах. В системе PFW–PT в отличие от системы PMN–PNN характер кривых  $T_d(x)$  не дает оснований для предположения о существовании фазового перехода сматия. Поэтому приведенное в [4] объяснение поведения  $T_d$  и  $\Delta T_{md}$  в данном случае не годится. Здесь сохранение пьезоколебаний при  $T_m$  и выше  $T_m$ , когда полярные области отделены друг от друга неполярными областями и, лишённые взаимной поддержки, могут легко дезориентироваться, можно объяснить рядом причин.

1) Тривиальная неравновесность твердых растворов, когда наряду с основной сегнетоэлектрической фазой

имеется примесь другой сегнетоэлектрической фазы с более высокой температурой Кюри. Тогда основная фаза ответственна за поведение  $\epsilon'(T)$ , а примесная — за величину  $T_d^e$  и обе вместе — за наличие двух максимумов  $\text{tg } \delta$  на рис. 1. Но рентгенографический контроль не показал присутствия примесной фазы (трудно предполагать действие этой причины и в твердых растворах PMN–PNN, где  $\Delta T_{md}^M$  меняется при  $x = 0.09\text{--}0.10$  резко, к тому же там примесная фаза, если она есть, является несегнетоэлектрической фазой со структурой типа перовскита). На величину  $T_d^M$  наличие примесной сегнетоэлектрической фазы, по-видимому, влиять не должно.

2) Существование в ионно-неупорядоченной фазе субмикроскопических ионно-упорядоченных областей, имеющих более высокую температуру Кюри. Состав с  $x = 0.25$  (близкий к изученному составу с  $x = 0.24$ ) мог бы иметь упорядочение типа  $\text{Pb}(\text{Fe})_{0.5}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.5}\text{O}_3$ , где имеется подрешетка трехвалентного железа и TiW подрешетка со средней валентностью 5. Такие твердые растворы с довольно большой разницей в рядах подрешеток, находящихся на грани о ионного упорядочения, могут представлять собой ионно-неупорядоченную матрицу, содержащую субмикроскопические ионно-упорядоченные области (с "рентгено-аморфным" упорядочением из-за малых размеров этих областей). Ионно-упорядоченная сегнетоэлектрическая фаза может иметь (и, как правило, имеет [6]) другую температуру Кюри. Если она выше  $T_m$ , то и пьезоколебания сохраняются до  $T > T_m$ . Наличие двух максимумов  $\text{tg } \delta$  на рис. 1 согласуется с данным предположением. Ионно-упорядоченные сегнетоэлектрические области, ориентированные полем, могут повлиять и на общую устойчивость остаточной поляризации кристалла

(или зерна керамики), приближая  $T_d^M$  к  $T_m$  и уменьшая  $\Delta T_{md}^M$ . Однако вряд ли они повлияют на величину  $\sigma$ , поскольку она определяется в основном поведением матрицы.

3) Влияние заряженных дефектов решетки, диффундирующих на заряженные границы полярных областей и стабилизирующих эти области и их ориентацию. Если при РСЭФП  $T_m$  близка к комнатной температуре  $T_{кт}$  (как это имеет место при  $x = 0.16$  и  $0.24$ ), то уже при комнатной температуре в кристалле присутствует то или иное количество полярных областей (таких, у которых локальная температура Кюри выше  $T_{кт}$ ). Приложение сильного поляризующего поля при  $T_{кт}$  ориентирует их дипольные моменты по полю. Заряженные дефекты, диффундируя в решетке, садятся на заряженные границы полярных областей, закрепляются на них и в свою очередь закрепляют эти границы, стабилизируя полярные области и их ориентацию. Локальная температура Кюри этих областей должна повышаться из-за воздействия заряженных дефектов. По мере оседания дефектов на границах их концентрация понижается, так что при последующем охлаждении на границы новых полярных областей садится относительно мало заряженных дефектов и стабилизации новых полярных областей не проис-

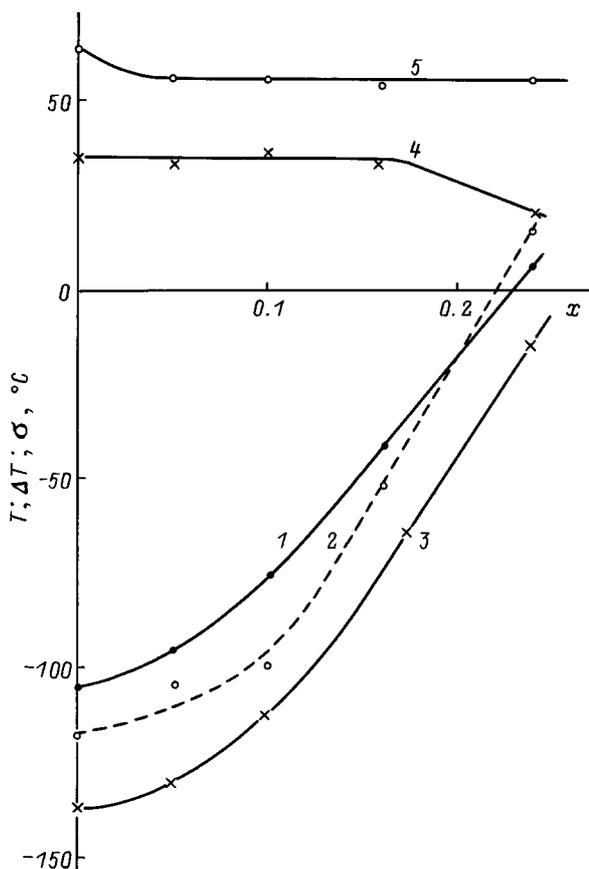


Рис. 2. Зависимости  $T_m$  (1),  $T_d^M$  (2),  $T_{md}^E$  (3),  $\Delta T_{md}^M$  (4) и  $\sigma$  (5) твердых растворов  $(1+x)\text{PFW} + x\text{PT}$  от концентрации  $x$ .

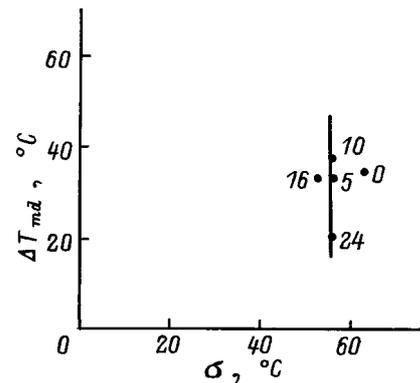


Рис. 3. Зависимость  $\Delta T_{md}^M(\sigma)$  для твердых растворов  $(1-x)\text{PFW} + x\text{PT}$ .

ходит. При этом опять же можно считать основную часть объема ответственной за поведение  $\sigma$ , а закрепленные полярные области — за поведение  $T_d^c$ . По-видимому, при этом повышается общая устойчивость остаточной поляризации, что приведет к приближению  $T_d^c$  к  $T_m$ . Сильное влияние заряженных дефектов решетки очень вероятно в системе PFW–PT, содержащей ионы железа, легко меняющего свою валентность.

Подводя итоги, можно отметить, что все изученные составы системы PFW–PT имеют почти одинаковую величину  $\sigma$ , тогда как  $\Delta T_{md}^M$  существенно различна у разных составов, уменьшаясь при увеличении содержания PT до  $x = 0.24$ . Рассмотренные три возможных объяснения поведения параметров размытия фазового перехода в изученной керамике имеют общую черту: величина  $\sigma$  определяется основной фазой или матрицей, а  $\Delta T_{md}^M$  — или зернами примесной сегнетоэлектрической фазы, или ориентированными и закрепленными субмикроскопическими сегнетоэлектрическими областями. Уменьшение  $\Delta T_{md}^M$  связано, по-видимому, с влиянием этих областей на устойчивость остаточной поляризации матрицы.

## Список литературы

- [1] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 396 с.
- [2] Исупов В.А. // ФТТ. 1992. Т. 34. Вып. 7. С. 2025–2030.
- [3] Аязбаев Т., Зайцева Н.В., Исупов В.А. и др. // ФТТ. 1996. Т. 38. Вып. 1. С. 208.
- [4] Аязбаев Т., Зайцева Н.В., Исупов В.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 15. С. 75–79.
- [5] Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применения в ультразвуке. М.: ИЛ, 1952. 446 с.
- [6] Stenger C.G.F., Scholten F.L., Burgraaf A.J. // Sol. St. Commun. 1979. Vol. 32. P. 989–995.