

Управление величинами температурного гистерезиса и размытия диэлектрической аномалии в области сегнето-антисегнетоэлектрического фазового перехода в керамике $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0.03 \leq x \leq 0.05$)

© Ю.Н. Захаров, С.И. Раевская, В.З. Бородин, В.Г. Кузнецов, И.П. Раевский

Научно-исследовательский институт физики при Ростовском государственном университете, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: zakharov@ip.rsu.ru

Установлена возможность обратимо изменять величины температурного гистерезиса и размытия диэлектрической аномалии, соответствующей переходу между антисегнетоэлектрической (АСЭ) и сегнетоэлектрической (СЭ) фазами в керамике $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0.03 \leq x \leq 0.05$) варьированием температур нагрева и охлаждения в ходе термоциклирования. Полученные результаты свидетельствуют о том, что АСЭ-СЭ переход в $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ является размытым фазовым переходом первого рода.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов Министерства образования РФ (А04-2.9-889) и РФФИ (05-02-90568 ННС_а).

PACS: 77.80.Dj, 77.84.Dy

Твердые растворы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) широко исследуются уже около 50 лет в связи с выраженными пьезоэлектрическими свойствами. При малом содержании титана ($0 \leq x \leq 0.057$) в PZT при комнатной температуре стабильна антисегнетоэлектрическая (АСЭ) фаза. При повышении температуры в этих составах происходит переход в сегнетоэлектрическую (СЭ) фазу, сопровождаемый скачкообразным увеличением диэлектрической проницаемости ϵ , и далее переход в параэлектрическую (ПЭ) фазу, которому соответствует максимум $\epsilon(T)$. Вследствие того что обе аномалии $\epsilon(T)$ являются резкими, составы PZT традиционно рассматриваются как сегнетоэлектрики с неразмытыми фазовыми переходами [1]. Вместе с тем данные рентгеноструктурных и нейтронографических исследований свидетельствуют о наличии широких переходных многофазных областей, разделяющих СЭ и АСЭ фазы [1,2]. Поскольку АСЭ-СЭ фазовые переходы в PZT сопровождаются большим температурным гистерезисом, можно предполагать, что они являются размытыми фазовыми переходами первого рода.

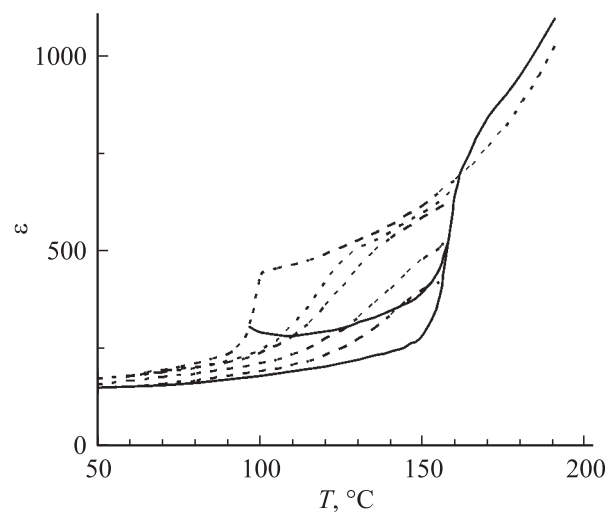
Ранее нами для размытого фазового перехода первого рода между АСЭ фазами в кристаллах $\text{NaNbO}_3 : \text{Gd}$, который также характеризуется большим температурным гистерезисом, была установлена сильная зависимость площади петли температурного гистерезиса $\epsilon(T)$, а также величины размытия аномалии $\epsilon(T)$ от температур нагрева и охлаждения образца в ходе термоциклирования [3]. В настоящей работе исследуется влияние условий термоциклирования на вид $\epsilon(T)$ керамических образцов $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0.03 \leq x \leq 0.05$) с целью подтверждения размытого характера СЭ-АСЭ перехода.

Исследовались полученные по обычной керамической технологии образцы керамики $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0.03 \leq x \leq 0.05$) в виде дисков диаметром 10 мм и

толщиной 1 мм с электродами из вожженного серебра на больших поверхностях. Рентгеноструктурные исследования показали, что при комнатной температуре полученная керамика является однофазной и имеет перовскитную структуру орторомбической симметрии.

Измерения диэлектрической проницаемости ϵ осуществлялись на частоте 0.1–100 kHz с использованием мостов переменного тока Р 5083 и ЦЕ 2002 в ходе непрерывного нагрева или охлаждения со скоростью 3–5 K/min.

На рисунке представлены результаты исследований температурных зависимостей ϵ в циклах „нагрев–охлаждение“ для образца с $x = 0.03$ при различных



Зависимости $\epsilon(T)$ керамики $\text{PbZr}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_3$, измеренные в ходе охлаждения (штриховые линии) и нагрева (сплошные линии) при различных значениях температур предшествующего нагрева и охлаждения. Частота измерений 100 Hz.

значениях максимальной температуры нагрева T_{mh} и минимальной температуры охлаждения T_{mc} . Качественно такой же характер изменения вида $\varepsilon(T)$ в зависимости от условий термоциклирования наблюдался и для других исследованных составов PZT.

В первой серии экспериментов величина T_{mc} сохранялась постоянной ($\approx 50^\circ\text{C}$), а T_{mh} от цикла к циклу понижалась. Из рисунка видно, что, когда T_{mh} превышает температуру начала резкого роста ε при нагреве на 20 и более градусов, в ходе охлаждения наблюдается резкая ступенька $\varepsilon(T)$ и величина температурного гистерезиса $\varepsilon(T)$ максимальна. При более низких T_{mh} зависимости $\varepsilon(T)$, измеренные в ходе охлаждения, размываются тем сильнее, чем ниже T_{mh} . Когда T_{mh} сравнима с температурой начала резкого роста ε при нагреве или ниже нее, кривые $\varepsilon(T)$ при нагреве и охлаждении практически сливаются.

Во второй серии экспериментов постоянной сохранялась величина $T_{mh} = 180^\circ\text{C}$, а T_{mc} от цикла к циклу изменялась. Если T_{mc} превышала температуру, соответствующую совпадению зависимостей $\varepsilon(T)$ при нагреве и охлаждении, при последующем нагреве значения ε на пологом участке $\varepsilon(T)$ были более высокими, а ступенька $\varepsilon(T)$ — более размытой.

Подобный характер изменения вида $\varepsilon(T)$ при варьировании T_{mh} и T_{mc} в ходе термоциклирования наблюдался нами ранее для кристаллов $\text{NaNbO}_3 : \text{Gd}$ [3]. Сильная зависимость вида $\varepsilon(T)$ от граничных температур термоциклирования обусловлена тем, что фазовый переход в разных областях образца происходит при различных температурах. Вблизи средней температуры перехода образец является гетерофазным: часть объема находится в низкотемпературной фазе, а часть — в высокотемпературной. Изменяя режим термоциклирования, можно сохранять гетерофазное состояние в пределах области температурного гистерезиса и варьировать относительное содержание низкотемпературной и высокотемпературной фаз.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что АСЭ-СЭ переход в $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ с малым содержанием титана является размытым фазовым переходом первого рода.

Список литературы

- [1] Э.А. Завадский, В.М. Ишук. Метастабильные состояния в сегнетоэлектриках. Наукова думка, Киев (1987).
- [2] Е.М. Морозов, В.П. Смирнов, В.В. Климов, С.П. Соловьев. Кристаллография **23**, 1, 119 (1978).
- [3] I.P. Raevski, S.I. Raevskaya, S.A. Prosandeev, V.A. Shuvaeva, A.M. Glazer, M.S. Prosandeeva. J. Phys.: Condens. Matter **16**, 15, L221 (2004).