

05.3;12

Фазовая диаграмма температура–состав–степень композиционного упорядочения твердых растворов скандониобата-скандотанталата свинца

© И.П. Раевский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков,
Е.С. Гагарина, М.А. Малицкая

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

Поступило в Редакцию 14 мая 1998 г.

Установлено, что температура сегнетоэлектрического фазового перехода кристаллов композиционно-упорядочивающихся твердых растворов скандониобата-скандотанталата свинца как с высокой, так и с низкой степенью упорядочения S зависит от состава x линейно. На основе полученных данных впервые рассчитана фазовая $T-x-S$ диаграмма этих твердых растворов.

Твердые растворы тройных оксидов семейства перовскита, обладающих сегнетоэлектрическими (FE) свойствами, являются основой большого числа функциональных материалов: пьезоэлектрических, конденсаторных, пироэлектрических, электрострикционных, электрокалорических, электрооптических [1–4]. В некоторых из тройных оксидов типа $PbB_{0.5}^{3+}B_{0.5}^{5+}O_3$, (B^{3+} –Sc, In, Yb, Lu, Tm; B^{5+} –Nb, Ta) помимо FE фазовых переходов имеются также фазовые переходы типа композиционный порядок–беспорядок в области высоких ($T_i = 1000–1500^\circ\text{C}$) температур [1,5]. Выше T_i ионы 3- и 5-валентных элементов располагаются по внутриоктаэдрическим узлам решетки хаотически, в то время как ниже этой температуры равновесным является упорядоченное состояние (композиционное или кристаллохимическое упорядочение). Поскольку изменение степени S композиционного порядка осуществляется диффузионным путем, достаточно быстрым охлаждением образца после обжига можно “заморозить” высокотемпературное состояние и получить материал с промежуточной степенью упорядочения. Это

открывает чрезвычайно широкие возможности для управления свойствами материалов (которые очень сильно зависят от величины S) варьированием условий получения, без изменения их состава. В то же время данные о зависимости свойств твердых растворов композиционно-упорядочивающихся оксидов от величины S отсутствуют. В частности, построенные для нескольких систем таких твердых растворов [3,4,6,7] фазовые диаграммы температура (T) — состав (x) нельзя считать достоверными, так как составы с различными значениями x имели разную величину S . Изменение условий получения образцов или их последующая термообработка приводят к существенному изменению $T-x$ диаграмм [3,7]. В связи с этим актуальным является построение фазовых $T-x$ диаграмм композиционно-упорядочивающихся твердых растворов с учетом зависимости температур фазовых переходов от величины S ($T-x-S$ диаграммы). Целью работы являлось получение таких данных для бинарной системы взаимных твердых растворов скандониобата свинца $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PSN) и скандотанталата свинца $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (PST), перспективных для многих применений [1–3].

В отличие от предыдущих исследований композиционно-упорядочивающихся твердых растворов, проводившихся только на керамических образцах, в данной работе исследовались кристаллы, поскольку возможности изменения величины S в кристаллах значительно шире, чем в керамике [8,9]. Методика выращивания и исследования кристаллов $\text{PbSc}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_{0.5}\text{O}_3$ описана в [10]. Диэлектрические и оптические исследования кристаллов с высокими значениями S ($S = 0.90-0.95$) показали, что температура T_C перехода из FE в параэлектрическую (PE) фазу приблизительно линейно зависит от x (рис. 1). Изменение величины S кристаллов путем высокотемпературного отжига позволило установить, что у твердых растворов как с большими, так и с малыми значениями x характер зависимости $T_C(S)$ такой же, как и у соответствующих крайних компонентов: $dT_C/dS > 0$ для $x > 0.6$ и $dT_C/dS < 0$ при $x < 0.4$. Построенная по данным для наиболее разупорядоченных ($S < 0.2$) кристаллов зависимость $T_C(x)$ также близка к линейной (рис. 1). Это согласуется с видом $T_C(x)$ керамических образцов, построенных по данным [2] для нескольких составов твердых растворов PSN–PST, отожженных выше T_f (рис. 1). Экстраполяция зависимости $T_C(x)$ для кристаллов на $x = 1$ дает для разупорядоченного PST значение $T_C = -30^\circ\text{C}$, что ниже имеющихся в литературе значений [5,8,11], которые, однако, нельзя считать достаточно достоверными. В пользу

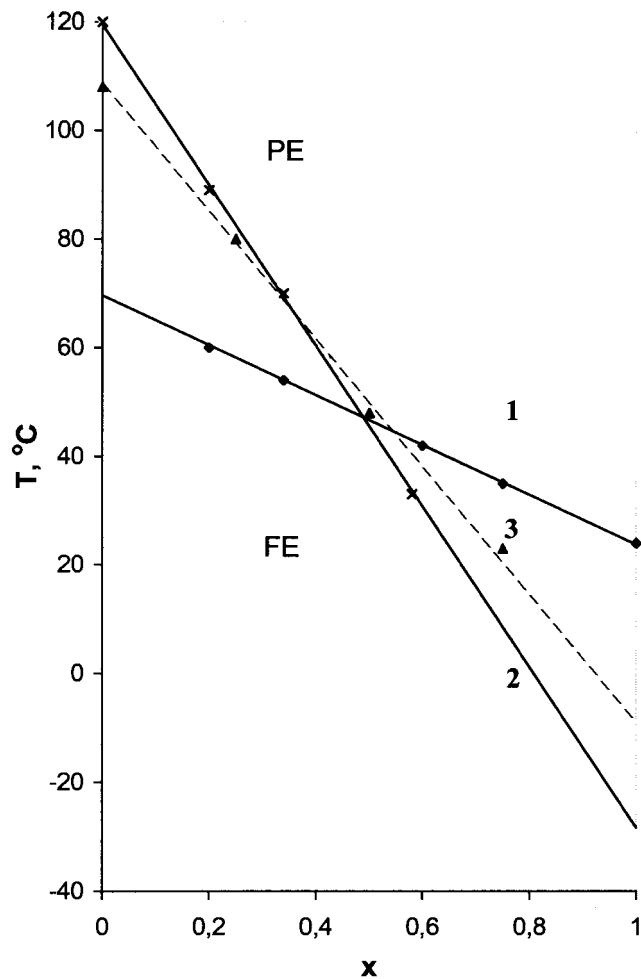


Рис. 1. Фазовые $T - x$ диаграммы твердых растворов $\text{PbSc}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_{0.5}\text{O}_3$, построенные по данным исследования кристаллов (1, 2) и керамических образцов (3). FE — сегнетоэлектрическая фаза, PE — параэлектрическая фаза. 1 — упорядоченные ($S = 0.90-0.95$) кристаллы; 2 — разупорядоченные ($S < 0.2$) кристаллы; 3 — разупорядоченные ($S < 0.2$) керамические образцы (по данным [2,5]).

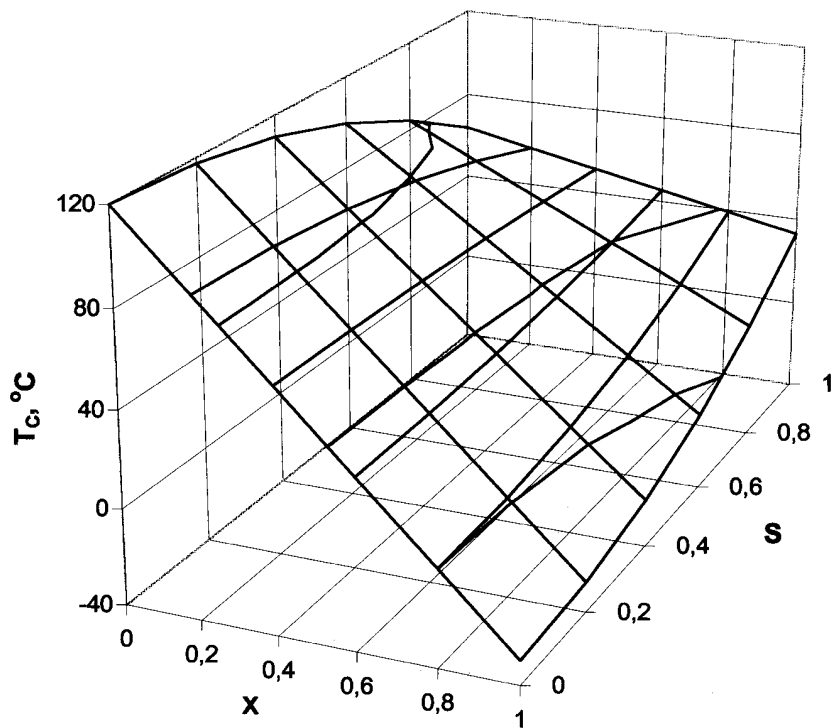


Рис. 2. Фазовая $T - x - S$ диаграмма твердых растворов $\text{PbSc}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_{0.5}\text{O}_3$, рассчитанная по данным рис. 1.

правильности построенных нами $T - x$ диаграмм как упорядоченных, так и разупорядоченных твердых растворов PSN–PST свидетельствует тот факт, что они пересекаются при $x < 0.5$. Так как составы по обе стороны точки пересечения x_0 имеют различные знаки dT_C/dS , то T_C состава с $x = x_0$ не должна зависеть от S . Согласно данным работы [2], T_C керамики состава $x = 0.5$ при увеличении S от 0 до 0.7 повышается, однако изменение T_C очень мало. Это свидетельствует о том, что x_0 немного меньше 0.5, что хорошо согласуется с нашими данными. Таким образом, в отличие от других известных систем твердых растворов композиционно-упорядочивающихся тройных перовскитов,

где зависимости $T_C(x)$ имеют минимум [4,6,7,12], значения T_C как разупорядоченных, так и упорядоченных образцов твердых растворов PSN–PST приблизительно линейно изменяются с x . Возможно, такое различие связано с тем, что PSN и PST являются сегнетоэлектриками как в разупорядоченном, так и в упорядоченном состоянии, в то время как другие композиционно-упорядочивающиеся тройные перовскиты в разупорядоченном состоянии являются сегнетоэлектриками, а в упорядоченном — антисегнетоэлектриками [12].

Согласно термодинамической модели [13], T_C композиционно-упорядочивающихся сегнетоэлектриков зависит от S квадратично: $T_C(S) = T_C(0) - AS^2$, где A — феноменологический параметр, $T_C(0)$ — значение T_C при $S = 0$. Полученные результаты позволили определить значения A для отдельных составов и построить зависимость $T_C(x, S)$, т. е. фазовую $T-x-S$ диаграмму твердых растворов PSN–PST (рис. 2).

Установленные закономерности позволяют прогнозировать изменение вида фазовых $T-x$ диаграмм композиционно-упорядочивающихся твердых растворов в зависимости от S и значительно сократить объем экспериментальных исследований при оптимизации режимов получения новых материалов.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, проект № 96–02–17463.

Список литературы

- [1] Cross L.E. // *Ferroelectrics*. 1987. V. 76. N 1–4. P. 241–267.
- [2] Zhili Chen, Setter N., Cross L.E. // *Ferroelectrics*. 1981. V. 37. N 1–4. P. 619–622.
- [3] Shebanov L.A., Birks E.H., Borman K.J. // *Ferroelectrics*. 1989. V. 90. N 1–4. P. 165–172.
- [4] Исупов В.А., Исупова Е.Н., Соколова Н.Ю. и др. // *Неорганические материалы*. 1984. Т. 20. В. 5. С. 825–827.
- [5] Stenger C.G.F., Burgraaf A.J. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1980. V. 61. N 2. P. 653–664.
- [6] Даниленко И.М., Политова Е.Д., Венецьев Ю.Н. // *Неорганические материалы*. 1987. Т. 23. В. 7. С. 1192–1195.
- [7] Боков А.А., Раевский И.П., Шонон В.Ю. *Неорганические материалы* // 1990. Т. 26. В. 11. С. 2371–2374.
- [8] Раевский И.П., Смотраков В.Г., Боков А.А. и др. // *Неорганические материалы*. 1986. Т. 22. В. 5. С. 807–810.

- [9] *Vokov A.A., Rayevskii I.P., Smotrakov V.G.* et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 1986. V. 93. N 2. P. 411–417.
- [10] *Eremkin V., Smotrakov V., Gagarina E.* et al. // J. Korean Phys. Soc. 1998. V. 32. P. S1597–S1600.
- [11] *Камзина Л.С., Крайник Н.Н., Сапожникова Л.М.* и др. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 19. С. 1760–1764.
- [12] *Vokov A.A., Rayevsky I.P.* // Ferroelectrics. 1993. V. 144. N 1–4. P. 147–156.
- [13] *Боков А.А., Раевский И.П., Смотраков В.Г.* // ФТТ. 1983. Т. 25. В. 7. С. 2025–2027.