

# Концентрационная зависимость температуры фазового перехода композиционный порядок–беспорядок в твердом растворе $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3\text{--PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$

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

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

E-mail: smotr@iphys.rnd.runnet.ru

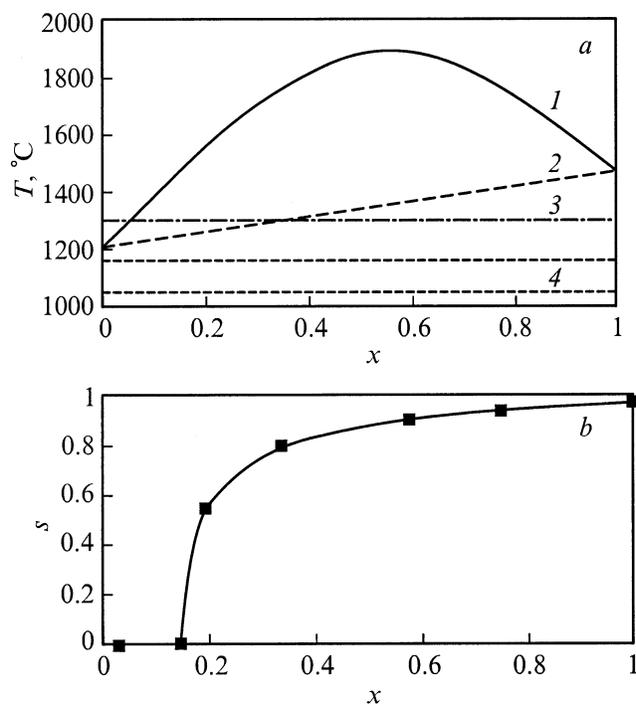
(Поступила в Редакцию 19 января 1999 г.)

Рентгенографически определена степень  $S$  композиционного упорядочения кристаллов полного ряда твердых растворов  $(1-x)\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3\text{--}x\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ , выращенных в одинаковых условиях. Вид зависимости  $S(x)$ , а также изменения величины  $S$  различных составов при высокотемпературном отжиге свидетельствуют о том, что концентрационная зависимость температуры фазового перехода композиционный порядок–беспорядок в данной системе твердых растворов близка к линейной.

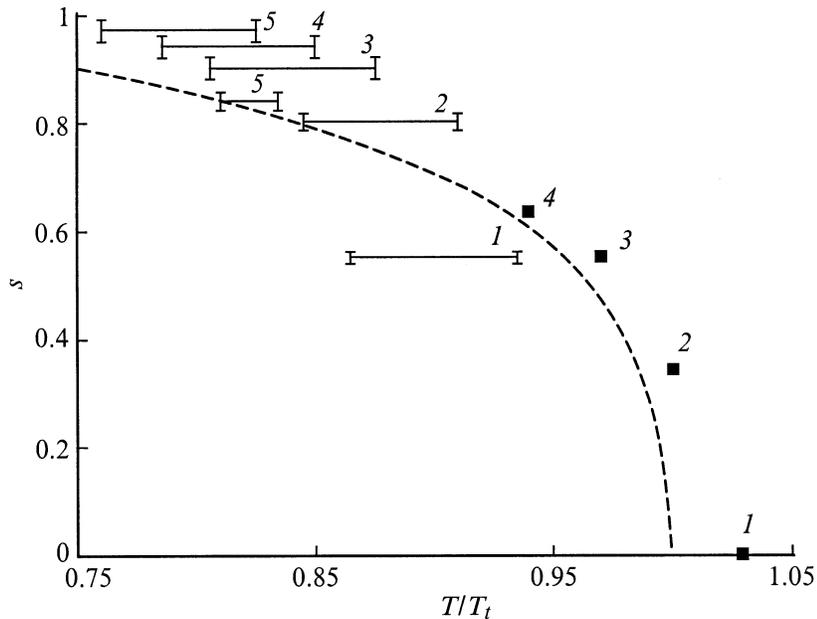
В некоторых из тройных оксидов семейства перовскита типа  $\text{PbB}_{0.5}^{3+}\text{B}_{0.5}^{5+}\text{O}_3$ , ( $\text{B}^{3+}$  — Sc, In, Yb, Lu, Er, Tm;  $\text{B}^{5+}$  — Nb, Ta, Sb) помимо сегнетоэлектрических фазовых переходов имеются также фазовые переходы типа композиционный порядок–беспорядок в области высоких ( $T_f = 1000\text{--}1500^\circ\text{C}$ ) температур [1–4]. Выше  $T_f$  ионы трех- и пентавалентных 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. Это обуславливает сильную зависимость свойств композиционно-упорядочивающихся оксидов от условий получения, в первую очередь от соотношения между  $T_f$  и температурами обжига керамики или роста кристаллов [1–6]. В настоящее время значения  $T_f$  определены для пяти тройных перовскитов:  $\text{PbB}_{0.5}^{3+}\text{Nb}_{0.5}^{5+}\text{O}_3$  ( $\text{B}^{3+}$  — Sc, In, Yb, Lu) и  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$  [1,4]. В то же время, хотя эффекты композиционного упорядочения наблюдались в ряде твердых растворов (ТР) тройных перовскитов [2,7,8], данные о концентрационной зависимости  $T_f$  для таких ТР отсутствуют. Цель работы — получение данных о виде  $T_f(x)$  в системе ТР  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3\text{--PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$  (PSN–PST), значения  $T_f$  крайних компонентов которой надежно установлены ( $1210^\circ\text{C}$  для PSN и  $1450\text{--}1500^\circ\text{C}$  для PST [1]). В отличие от предыдущих исследований композиционно-упорядочивающихся ТР, проводившихся только на керамических образцах [2,4,7,8], в данной работе исследовались кристаллы, поскольку связь между величиной  $S$  и условиями получения или термообработки в кристаллах выражена значительно четче, чем в керамике [5,6,9].

Кристаллы полного ряда твердых растворов  $\text{PbSc}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_{0.5}\text{O}_3$  были выращены методом массовой кристаллизации из раствора–расплава с использова-

нием унифицированного свинцово-боратного растворителя ( $\text{PbO}\text{--}0.26\text{B}_2\text{O}_3$ ), единого температурного диапазона кристаллизации ( $1160\text{--}1050^\circ\text{C}$ ) и одинаковой скорости охлаждения расплава ( $5.5^\circ\text{C/h}$ ). Состав кристаллов определялся с помощью растрового микроскопа-



**Рис. 1.** *a* — соотношение между температурой  $T_f$  фазового перехода композиционный порядок–беспорядок, температурой отжига  $T_a$  и температурным диапазоном кристаллизации твердых растворов  $(1-x)\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3\text{--}x\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ . 1 — зависимость  $T_f(x)$ , рассчитанная с использованием выражения (1); 2 — линейная аппроксимация зависимости  $T_f(x)$ ; 3 — температура отжига  $T_a$ ; 4 — температурный диапазон кристаллизации. *b* — средние значения степени  $S$  композиционного упорядочения кристаллов твердых растворов  $(1-x)\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3\text{--}x\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ , не подвергавшихся после выращивания дополнительной термообработке.



**Рис. 2.** Температурная зависимость равновесных значений  $S_e$  степени композиционного упорядочения, рассчитанная по методу Кирквуда [3] (пунктир). Горизонтальные отрезки 1–5 соответствуют температурным диапазонам кристаллизации кристаллов твердых растворов  $(1-x)\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ , (в предположении, что  $T_t$  линейно зависит от  $x$ ). Точками показаны средние значения степени  $S$  композиционного упорядочения таблеток, опрессованных из растертых в порошок кристаллов твердых растворов с различными значениями  $x$ , после отжига при  $T_a = 1310^\circ\text{C}$ . 1 —  $x = 0.20$ ; 2 —  $x = 0.34$ ; 3 —  $x = 0.58$ ; 4 —  $x = 0.75$ ; 5 —  $x = 1.00$ .

микроанализатора "Camebax-Micro" с точностью до 2%. Среднее значение  $S$  определялось с помощью рентгенографических исследований измельченных в порошок кристаллов. Методики исследования подробно описаны в [9].

В работе [10] в рамках простой термодинамической модели было получено выражение для  $T_t$  ТР композиционно-упорядочивающихся тройных перовскитов, в соответствии с которым зависимость  $T_t(x)$  должна иметь максимум

$$T_{tx} = \frac{T_{t0}(1-x) + T_{t1}x}{x^2 - x + 1}. \quad (1)$$

Здесь  $T_{t0}$  и  $T_{t1}$  — значения  $T_t$  крайних компонентов ТР (соответствующих  $x = 0$  и 1). Оценки с использованием выражения (1) показали, что  $T_t$  в системе ТР PSN–PST с увеличением  $x$  резко возрастает и для составов с  $x > 0.15$  превышает значение  $T_t$  для PST. Максимальное значение  $T_t$  достигается при  $x = 0.5$  и составляет  $1900^\circ\text{C}$  (рис. 1, *a*). Ранее нами было установлено [5,6], что кристаллы PSN и PST растут разупорядоченными (даже при температурах, меньших чем  $T_t$ , где разупорядоченное состояние является неравновесным), после чего степень упорядочения  $S$  начинает изменяться посредством диффузии, стремясь к равновесному при температуре кристаллизации значению  $S_e$ . Таким образом, для данного кристалла величина  $S$  зависит от отношения  $t/\tau$ , где  $t$  — время кристаллизации, а  $\tau$  — время, необходимое для достижения посредством диффузии значения  $S_e$ , равновесного при температуре кристаллизации  $T_{cr}$ .

В свою очередь  $\tau$  зависит от  $T_{cr}$ , а  $S_e$  — от величины отношения  $T_{cr}/T_t$ . Как видно из рис. 2, средние значения  $S$  кристаллов PST, выращенных в различных температурных интервалах, достаточно хорошо согласуются с рассчитанной по методу Кирквуда [3] зависимостью равновесного значения  $S_e$  от  $T_{cr}/T_t$ .

Согласно изложенным выше представлениям о механизме роста кристаллов PSN и PST, если зависимость  $T_t(x)$  в системе PSN–PST описывается выражением (1), то средние значения  $S$  кристаллов ТР с  $x > 0.15$  при использовавшемся температурном диапазоне кристаллизации должны быть не ниже, чем у PST, и только при  $x < 0.1$  можно ожидать заметного уменьшения  $S$  с уменьшением  $x$  (рис. 1, *a*). На самом деле с ростом  $x$  от 0 до 0.15 средняя величина  $S$  остается меньше 0.1, затем в интервале 0.20–0.35 она возрастает от 0.5 до 0.8, после чего постепенно увеличивается с ростом  $x$  вплоть до  $S = 0.97$  при  $x = 1$  (рис. 1, *b*). В то же время если предположить, что  $T_t$  в системе PSN–PST линейно изменяется с  $x$ , то экспериментальные значения  $S$  кристаллов ТР достаточно хорошо согласуются с расчетной зависимостью равновесного значения  $S_e$  от  $T_{cr}/T_t$  (рис. 2). Наилучшее согласие экспериментальных данных с расчетной зависимостью  $S(T_{cr}/T_t)$  достигается, если в качестве  $T_{cr}$  для составов с малым  $x$  брать верхнюю границу температурного диапазона кристаллизации, а для составов с  $x > 0.4$  — нижнюю границу. Это обстоятельство может быть объяснено, если предположить, что при температурах кристаллизации скорость

упорядочения составов с большим содержанием PST существенно выше, чем у составов, близких к PSN. Такое различие, скорее всего, связано со значительным различием значений  $T_i$  для PSN и PST.

С целью дополнительной проверки вида  $T_i(x)$  был проведен отжиг таблеток, опрессованных из растертых в порошок кристаллов TP с различными значениями  $x$ , при  $T_a = 1310^\circ\text{C}$ . Эта температура превышает  $T_i$  составов с  $x < 0.3$ , если  $T_i$  линейно зависит от  $x$ . В случае, если  $T_i(x)$  в соответствии с [10] имеет вид кривой с максимумом,  $T_a$  значительно меньше  $T_i$  большинства исследованных составов TP (рис. 1, а). Отжиг проводился в герметически закрытом алундовом тигле в засыпке из порошка PST. Тигель нагревался вместе с печью до  $T_a$ , выдерживался при этой температуре 1.5 h, после чего производилась закалка до комнатной температуры. Рентгенографические исследования показали, что в результате отжига средняя величина  $S$  у всех составов уменьшились, а у состава с  $x = 0.2$  сверхструктурные линии, связанные с упорядочением, исчезли. Этот результат можно рассматривать как прямое доказательство того, что зависимость  $T_i(x)$  в системе TP PSN–PST близка к линейной, так как в этом случае  $T_a$  больше, чем  $T_i$  состава с  $x = 0.2$ . Кроме того, если считать, что  $T_i$  линейно зависит от  $x$ , то средние значения  $S$  других отжигавшихся составов хорошо согласуются с расчетной зависимостью  $S_e$  от  $T_a/T_i$  (рис. 2).

Таким образом, вид зависимости  $S(x)$  кристаллов PSN–PST, выращенных в одинаковых условиях, а также характер изменения  $S$  этих TP при высокотемпературном отжиге свидетельствуют о том, что в системе PSN–PST зависимость  $T_i(x)$  близка к линейной. Отличие экспериментальной и рассчитанной в рамках модели [10] зависимостей  $T_i(x)$  для TP PSN–PST, возможно, связано с тем, что PSN и PST являются сегнетоэлектриками как в разупорядоченном, так и в упорядоченном состоянии, в то время как все другие известные в настоящее время композиционно-упорядочивающиеся тройные перовскиты в разупорядоченном состоянии являются сегнетоэлектриками, а в упорядоченном — антисегнетоэлектриками [4]. Для окончательных выводов необходимы дополнительные исследования TP других композиционно-упорядочивающихся тройных перовскитов.

Работы выполнены при частичной поддержке РФФИ (проект № 96-02-17463).

## Список литературы

- [1] C.G.F. Stenger, A.J. Burgraaf. Phys. Stat. Sol. (a) **61**, 2, 653 (1980).
- [2] Z. Chen, N. Setter, L.E. Cross. Ferroelectrics **37**, 1–4, 619 (1981).
- [3] A.A. Bokov, I.P. Rayevsky. Ferroelectrics **90**, 1–4, 125 (1989).
- [4] A.A. Bokov, I.P. Rayevsky. Ferroelectrics **144**, 1–4, 147 (1993).

- [5] И.П. Раевский, А.А. Боков, В.Г. Смотраков, С.М. Зайцев, В.П. Филипенко. Неорганические материалы **22**, 5, 807 (1986).
- [6] А.А. Боков, И.П. Раевский, В.Г. Смотраков, С.М. Зайцев. Кристаллография **32**, 5, 1301 (1987).
- [7] В.А. Исупов, Е.Н. Исупова, Р.Ю. Соколова, Г.А. Смоленский. Неорганические материалы **20**, 5, 825 (1984).
- [8] А.А. Боков, И.П. Раевский, В.Ю. Шонов. Неорганические материалы **26**, 11, 2371 (1990).
- [9] V. Eremkin, V. Smotrakov, E. Gagarina, I. Raevski. J. Korean Phys. Soc. **32**, Suppl. S1597 (1998).
- [10] A.A. Bokov. Ferroelectrics **90**, 155 (1989).