

## Фазовые состояния и сегнетоэлектрические свойства керамики $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_3$

© В.В. Шварцман, С.Е. Аксенов, Е.Д. Политова

Государственный научный центр  
Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,  
103064 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 22 декабря 1999 г.)

Изучены сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства керамики  $\text{Pb}_{0.99}[(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Ti}_y]_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$  с  $x = 0.5$  ( $y = 0.04-0.12$ ) (I) и  $x = 0.4$  ( $y = 0.06-0.09$ ) (II), построены фазовые  $T-x$ - и  $E-T$ -диаграммы. Установлено, что замещение циркония оловом способствует расширению температурной области сосуществования сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической фаз, тогда как повышение содержания титана приводит к сужению области неполярной фазы.

### Введение

Твердые растворы на основе цирконата свинца нашли широкое применение в электронной технике, приборостроении и других областях. Однако изучение особенностей поведения этих оксидов в областях вблизи фазовых переходов по-прежнему актуально как с научной, так и с практической точек зрения.

$\text{PbZrO}_3$  при комнатной температуре имеет ромбическую элементарную ячейку и является антисегнетоэлектриком (АСЭ). При температуре  $\sim 510$  К происходит структурный фазовый переход сначала в ромбоэдрическую сегнетоэлектрическую (СЭ) фазу, интервал существования которой колеблется в пределах  $0-26^\circ\text{C}$ , а затем — в параэлектрическую (ПЭ) фазу [1]. При частичном замещении циркония титаном область стабильности высокотемпературной ромбоэдрической СЭ фазы расширяется, и при содержании титана более 5 at% твердые растворы проявляют СЭ свойства уже при комнатной температуре [2]. Введение в октаэдрические позиции решетки катионов олова сопровождается уменьшением искажения перовскитной ромбоэдрической ячейки СЭ фазы, уменьшается также разность объемов ячеек АСЭ и СЭ фаз, что позволяет дополнительно варьировать температурные и концентрационные области существования этих фаз [3]. Установлено, что интервал температур, в котором свободные энергии АСЭ и СЭ фаз близки, расширяется в сравнении с таковым в составах, не содержащих олово [4]. Учитывая эту особенность, можно ожидать индуцирование перехода из АСЭ и СЭ состояния при относительно низких значениях напряженности электрического поля и в широком интервале температур. Это открывает перспективы использования характерных для таких переходов скачков электромеханических и термодинамических характеристик для преобразования энергии [5], в частности, в криогенных устройствах, эффект охлаждения в которых основан на проявлении электрокалорического эффекта (ЭКЭ) — охлаждение рабочего тела при индуцированном и адиабатических условиях переходе в СЭ состояние [6]. Как следу-

ет из термодинамического рассмотрения, наибольшей величины ЭКЭ достигает при фазовых переходах [7]. Наибольшее экспериментальное значение  $\Delta T = 2.6$  К, вполне достаточное для практической реализации эффекта, было получено для образцов системы  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_3$  при 425 К [8]. Разработка керамики для электрокалорических применений предполагает в первую очередь создание составов, которые испытывают индуцированный фазовый переход при напряженностях электрического поля  $E < 20$  кВ/см, имеющих температуры фазовых переходов в интервале  $\sim 50$  К вблизи комнатной температуры.

В данной работе исследовали фазовые состояния, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства твердых растворов  $\text{Pb}_{0.99}[(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Ti}_y]_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ ,  $x = 0.5$  ( $y = 0.04-0.12$ ) (серия I) и  $x = 0.4$  ( $y = 0.06-0.09$ ) (серия II) с целью оценить перспективность дальнейшего изучения ЭКЭ в этих составах.

### Экспериментальная часть

Получение образцов. Керамические образцы получали методом твердофазного синтеза из соответствующих оксидов и карбонатов. Вводили 2 at% ниобия с целью повышения удельного сопротивления образцов и уменьшения величины коэрцитивного поля [9,10]. Синтез образцов проводили при температуре  $T_1 = 850^\circ\text{C}$  (6 h). Спекание керамики осуществляли в серии I при температуре  $T_2 = 1300^\circ\text{C}$  (1 h), а для составов с  $y = 0.085-0.095$  при  $T_2 = 1300^\circ$  и при  $T_2 = 1380^\circ\text{C}$  (1 h). Керамику в серии II спекали при  $T_2 = 1380^\circ\text{C}$  (1 h).

Методы измерения. Фазовый состав образцов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА), диэлектрические измерения проводили с помощью автоматизированной установки, позволяющей измерять диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$ , удельную проводимость  $\sigma$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  в диапазоне температур 300–900 К на частотах 100 Hz–100 kHz. Петли диэлектрического гистерезиса наблюдали с помощью

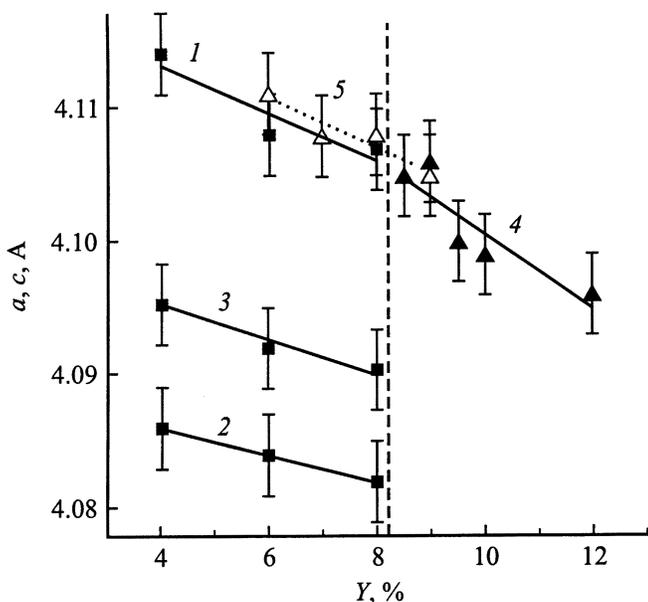
установки на основе схемы Сойера–Тауэра в диапазоне температур 300–600 К при частоте приложенного поля 50 Hz и подаваемом на образец напряжении до 2 kV.

## Экспериментальные результаты

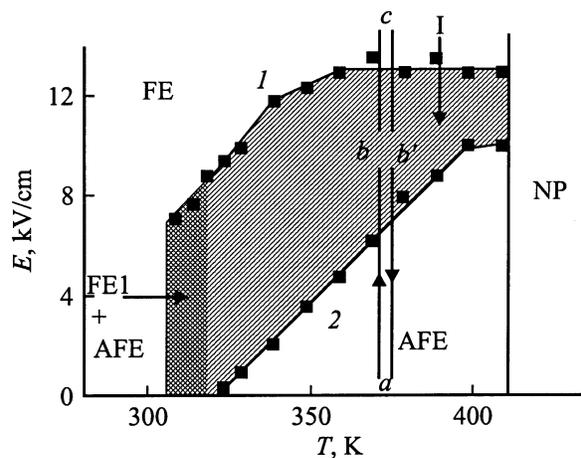
По данным РФА, основной фазой всех образцов является фаза со структурой типа перовскита. На дифрактограммах образцов с  $x = 0.5$  присутствуют дополнительные линии, указывающие на наличие небольшого количества примесных фаз. Образцы системы I с  $y \leq 0.08$  имеют тетрагональную элементарную ячейку, а с  $y \geq 0.085$  — ромбоэдрическую. В серии II элементарная ячейка для всех образцов ромбоэдрическая. Увеличение  $y$  закономерно приводит к уменьшению объема элементарной ячейки в образцах обеих серий (рис. 1). Для образцов I при концентрационном морфотропном переходе от тетрагональной к ромбоэдрической симметрии наблюдается скачкообразное увеличение объема элементарной ячейки.

Образцы II при комнатной температуре находятся в СЭ фазе. Величина спонтанной поляризации  $P_s$ , определенная по петлям диэлектрического гистерезиса, увеличивается от 7 до  $12.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  при повышении  $y$ . Напряженность коэрцитивного поля  $E_c$  составляет  $\sim 4.5 \text{ kV}/\text{cm}$ .

Образцы I, полученные при  $T_2 = 1300^\circ\text{C}$ , характеризуются низкой электрической прочностью и непригодны для изучения петель диэлектрического гистерезиса. Фазовые состояния для них идентифицировали с помощью метода генерации второй гармоники (ГВГ) [11]. В образцах тетрагональной симметрии ( $y \leq 0.08$ ) интен-



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости параметров  $c_t$  (1),  $a_t$  (2),  $a_l$  (3),  $a_{kh}$  (4) для образцов системы  $Pb_{0.99}[(Zr_{1-x}Sn_x)_{1-y}Ti_y]_{0.98}Nb_{0.02}O_3$  (серия I) и  $a_{kh}$  (5) (серия II).



**Рис. 2.** Фазовая диаграмма температура–напряженность электрического поля для образца  $Pb_{0.99}[(Zr_{0.6}Sn_{0.4})_{0.94}Ti_{0.06}]_{0.98}Nb_{0.02}O_3$ . 1 — температурная зависимость напряженности поля  $E_1(T)$ , индуцирующего фазовый переход АСЭ–СЭ; 2 — температурная зависимость напряженности поля, при котором происходит обратный переход в АСЭ фазу  $E_2(T)$ .

сивность сигнала ГВГ мала ( $q < 5$ ), что характерно для centrosymmetric (АСЭ). Для образцов с  $y \geq 0.085$   $q > 20$ , что указывает на нецентросимметричность (СЭ свойства) данных составов. С данными ГВГ согласуется наблюдение при комнатной температуре насыщенных петель гистерезиса для образцов с  $y = 0.085–0.095$ , полученных при  $T_2 = 1380^\circ\text{C}$ . Для этих составов спонтанная поляризация увеличивается от 13 ( $y = 0.085$ ) до  $15.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $y = 0.095$ ), а  $E_c$  составляет  $\sim 4.8 \text{ kV}/\text{cm}$ .

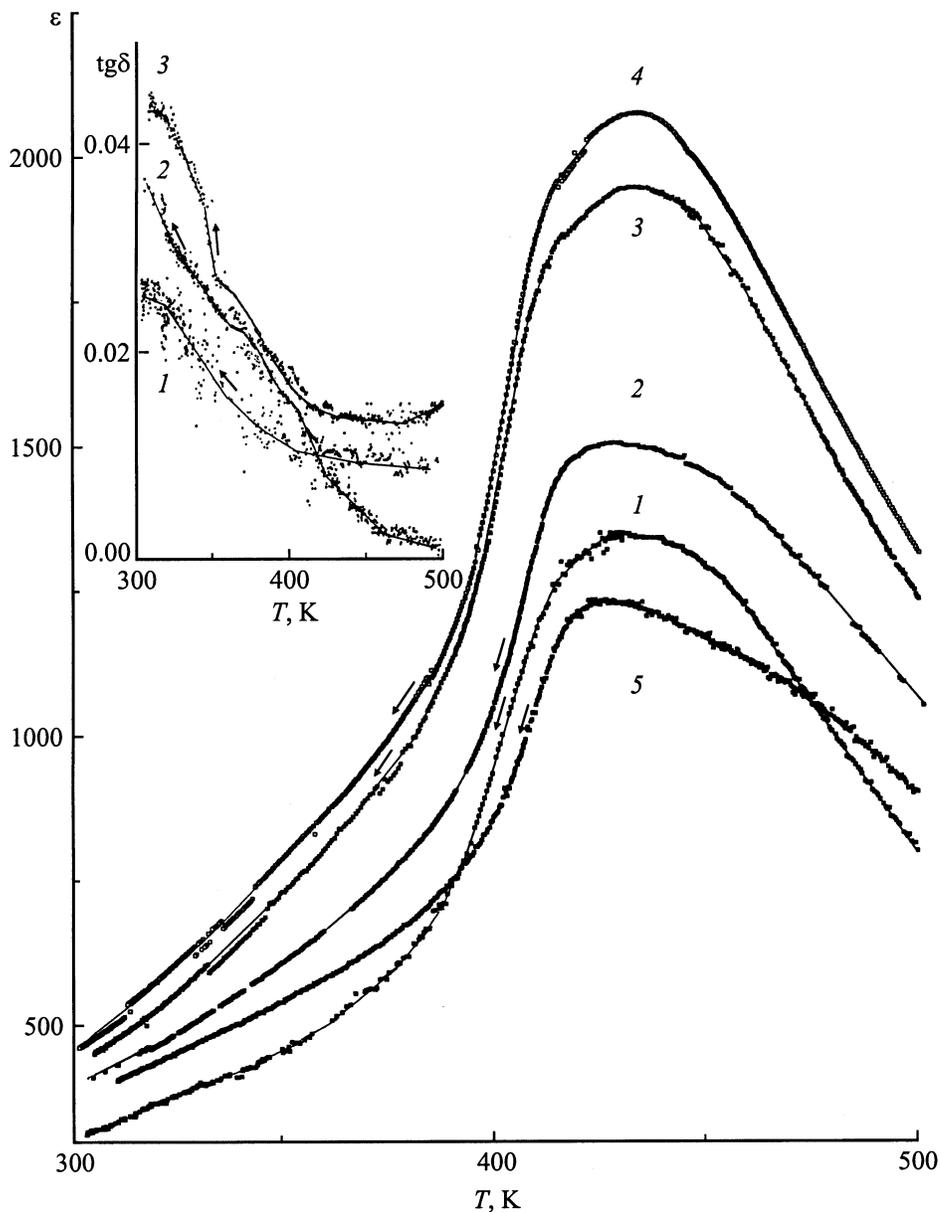
Образцы, находившиеся при комнатной температуре в СЭ фазе, при нагреве испытывают фазовый переход в АСЭ состояние, которое идентифицируется по возникновению двойных петель диэлектрического гистерезиса. Между температурой, при которой исчезают насыщенные СЭ петли, и температурой, выше которой наблюдаются двойные петли, существуют интервалы  $\sim 10–25 \text{ K}$  для образцов II и  $\sim 20–40 \text{ K}$  для образцов I. В этом интервале при небольшой напряженности поля наблюдали ненасыщенные СЭ петли, которые при дальнейшем увеличении напряженности поля искажались (возникла перетяжка) и приобретали вид двойных АСЭ петель. Температура фазового перехода АСЭ–СЭ, определенная по появлению в режиме охлаждения насыщенных петель гистерезиса, повышается при увеличении  $y$  от 300 до 380 К ( $x = 0.4$ ) и от 320 до 350 К ( $x = 0.5$ ).

В обеих сериях увеличение  $y$  сопровождается уменьшением напряженности поля, индуцирующего фазовый переход АСЭ–СЭ ( $E_1$ ), и напряженности поля, при котором происходит обратный переход в АСЭ фазу ( $E_2$ ) (см. таблицу). При этом значения  $E_1$  больше для образцов I.

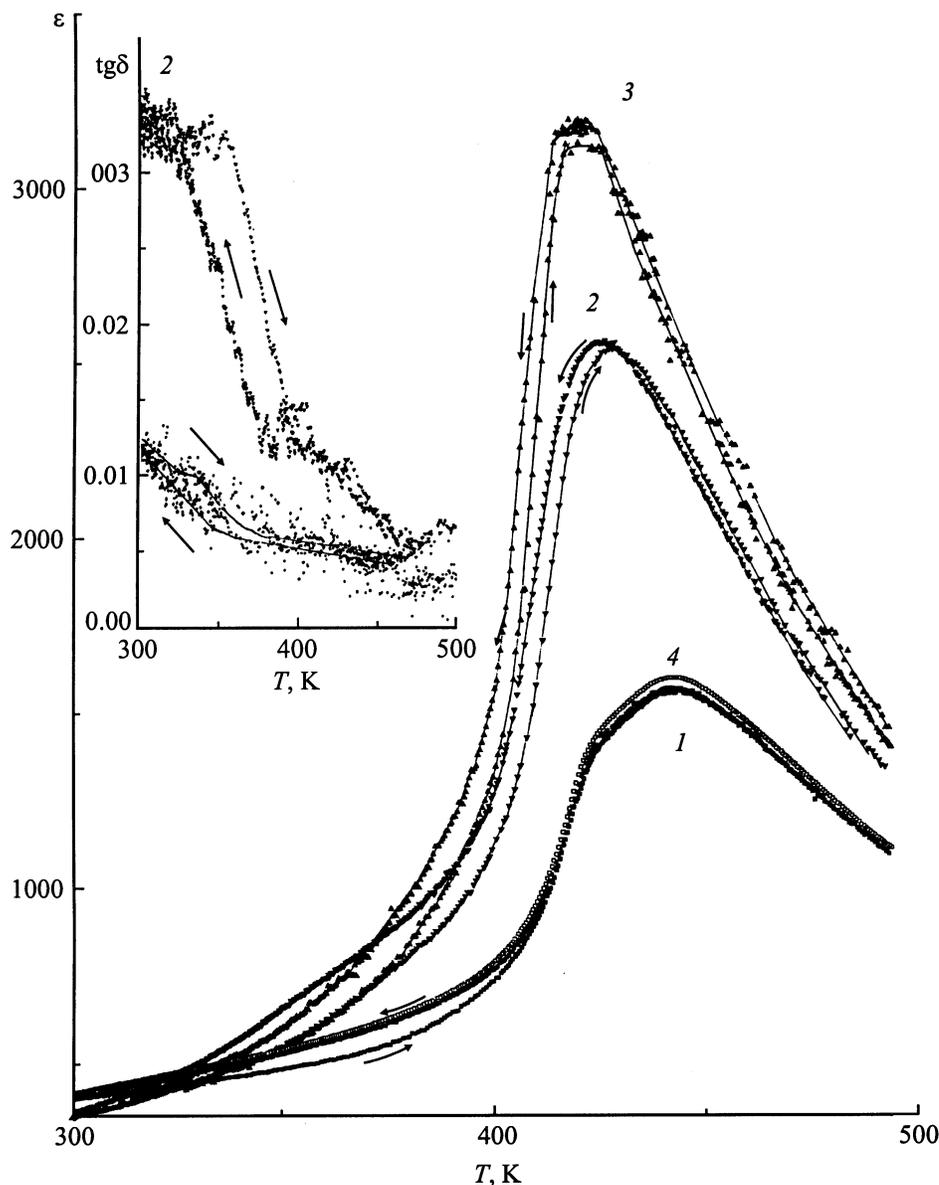
На рис. 2 представлена  $T$ – $E$ -диаграмма для образцов с  $y = 0.06$  (II). При приложении и снятии электрического поля изменение состояния

Значения спонтанной поляризации ( $P_s$ ), напряженности коэрцитивного поля ( $E_c$ ) при комнатной температуре и напряженностей полей, при которых происходят индуцированный АСЭ–СЭ фазовый переход ( $E_1$ ) и обратный переход СЭ–АСЭ ( $E_2$ )

Состав образца	$P_s, \mu\text{C}/\text{cm}^2$	$E_c, \text{kV}/\text{cm}$	$E_1, \text{kV}/\text{cm}$	$E_2, \text{kV}/\text{cm}$
$x = 0.5, y = 0.085$	12.9	4.8	11 ( $T = 390 \text{ K}$ )	8.4 ( $T = 390 \text{ K}$ )
$x = 0.5, y = 0.09$	13.5	4.8	7.3 ( $T = 390 \text{ K}$ )	2.4 ( $T = 390 \text{ K}$ )
$x = 0.5, y = 0.095$	15.5	4.8	5.8 ( $T = 390 \text{ K}$ )	2 ( $T = 390 \text{ K}$ )
$x = 0.4, y = 0.06$	7.2	4.5	13 ( $T = 400 \text{ K}$ )	8 ( $T = 400 \text{ K}$ )
$x = 0.4, y = 0.08$	10.1	4.6	7 ( $T = 400 \text{ K}$ )	3 ( $T = 400 \text{ K}$ )
$x = 0.4, y = 0.09$	12.5	4.5	4.3 ( $T = 400 \text{ K}$ )	0.6 ( $T = 400 \text{ K}$ )



**Рис. 3.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta(T)$  для образцов  $\text{Pb}_{0.99}[(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Ti}_y]_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$  (серия I) с  $y = 0.09$  (5), полученных при  $T_2 = 1300^\circ\text{C}$  и образцов с  $y = 0.085$  (1), 0.09 (2), 0.095 (3) (частота измерительного поля  $f = 100 \text{ kHz}$ ),  $y = 0.095$  ( $f = 1 \text{ kHz}$ ) (4), полученных при  $T_2 = 1380^\circ\text{C}$ .



**Рис. 4.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$  и  $\text{tg } \delta(T)$  для образцов  $Pb_{0.99}[(Zr_{1-x}Sn_x)_{1-y}Ti_y]_{0.98}Nb_{0.02}O_3$  (серия II) с  $y = 0.06$  (1), 0.08 (2), 0.09 (3) (частота измерительного поля  $f = 100$  kHz),  $y = 0.06$  ( $f = 1$  kHz) (4), полученных при  $T_2 = 1380^\circ\text{C}$ .

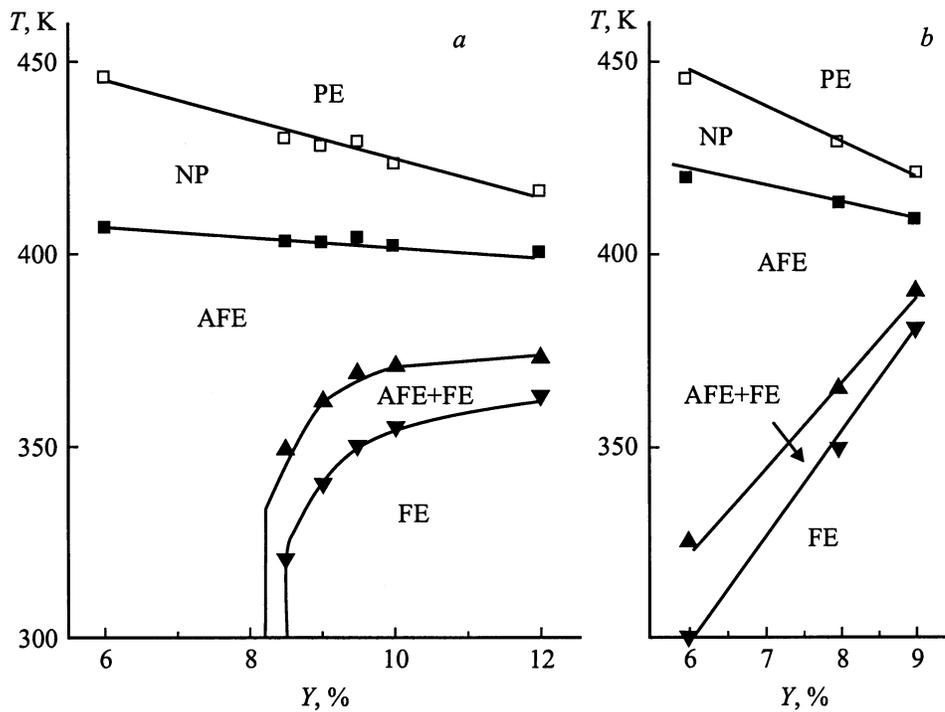
образца описывается следующей фазовой траекторией:  $a(\text{АСЭ}) \rightarrow b(\text{АСЭ}) \rightarrow c(\text{СЭ}) \rightarrow b'(\text{СЭ}) \rightarrow a(\text{АСЭ})$ . В заштрихованной области (I) образцы, претерпевшие при приложении поля фазовый переход в СЭ состояние, сохраняют это состояние и при последующем уменьшении напряженности поля до значения  $E_2$ .

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$  для всех образцов имеют максимум при  $T_m$  (рис. 3,4). Температура этого максимума на 10–30 К (I) и на 20–40 К (II) превышает температуру исчезновения двойных петель диэлектрического гистерезиса. Для образцов II положение максимума  $T_m$  смещается от 446 ( $y = 0.06$ ) до 420 К ( $y = 0.09$ ), а для образцов I — от 446 ( $y = 0.06$ ) до 416 К ( $y = 0.12$ ).

Для всех образцов обеих серий вблизи максимума  $\varepsilon$  наблюдается некое плато на зависимости  $\varepsilon(T)$ , ширина которого уменьшается при увеличении концентрации титана. Максимальное значение  $\varepsilon_m$  увеличивается при увеличении  $y$ .

Фазовый переход из АСЭ в СЭ фазу сопровождается низкотемпературными аномалиями типа ступеньки на зависимостях  $\text{tg } \delta(T)$ ,  $\lg \sigma(T)$ ,  $1/\varepsilon(T)$ , размытие которых увеличивается при уменьшении  $y$ . Для низкотемпературных аномалий характерен гистерезис, уменьшающийся при увеличении  $y$ .

Для образцов I, полученных при  $T_2 = 1300^\circ\text{C}$ , степень размытия наблюдаемых аномалий больше, а значение  $\varepsilon_m$  меньше, чем для образцов, полученных при  $T_2 = 1380^\circ\text{C}$ .



**Рис. 5.** Фазовая диаграмма состав–температура для образцов  $\text{Pb}_{0.99}[(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Ti}_y]_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ : *a* —  $x = 0.5$  (серия I), *b* —  $x = 0.4$  (серия II).

Температуры, соответствующие наблюдаемым аномалиям диэлектрических характеристик, не зависят от частоты электрического поля, при которой производилось измерение.

## Обсуждение результатов

По результатам наблюдения петель диэлектрического гистерезиса, измерений температурных зависимостей диэлектрических характеристик и интенсивности сигнала ГВГ построена диаграмма концентрация–температура (рис. 5). Видно, что четкая граница между СЭ и АСЭ состояниями в изученных составах отсутствует, наблюдается промежуточная область сосуществования этих фаз. При этом для твердых растворов I данная область существенно шире, чем для твердых растворов II. В промежуточной области твердые растворы представляют собой смесь АСЭ и СЭ фаз, что подтверждается видом петель гистерезиса: при повышении напряженности  $E$  ненасыщенная сегнетоэлектрическая петля искажается, трансформируясь в двойную петлю с широкой перетяжкой. Это подтверждается и изменением характера размытия диэлектрических аномалий при СЭ–АСЭ фазовом переходе. При удалении по концентрации от морфотропной границы между тетрагональной АСЭ и ромбоэдрической СЭ фазами наблюдается сужение двухфазной области (как по данным диэлектрических измерений, так и по наблюдению петель гистерезиса).

Как уже отмечалось, температура максимума  $\varepsilon(T)T_m$  выше, чем температура исчезновения двойной петли диэлектрического гистерезиса, значение которой совпадает с положением максимума  $d\varepsilon/dT$ . Похожее поведение  $\varepsilon(T)$  наблюдали и другие исследователи в твердых растворах  $\text{Pb}_{0.99}[(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Ti}_y]_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ , [12],  $(\text{Pb,Sr})\text{ZrO}_3$  [13],  $\text{Pb}(\text{Zn,Sn})\text{O}_3$  [14,15]. Эта особенность может быть объяснена наличием области сосуществования АСЭ и ПЭ фаз. В [12] такое поведение связывают с наличием промежуточной кубической фазы с мультиплетной элементарной ячейкой. В [13] на основании данных об аномалиях на температурной зависимости относительного удлинения подобное размытие максимума  $\varepsilon(T)$  связывают с наличием между тетрагональной АСЭ и ПЭ промежуточных неполярных фаз, природа которых до конца не выяснена. В [16] предлагают считать переходы между этими фазами не переходами между двумя АСЭ фазами, а переходами типа “смятия”. Данные по петлям гистерезиса, снижение  $T_m$  и сужение этой промежуточной области в изученных нами системах при увеличении содержания титана согласуются с таким рассмотрением.

Таким образом, в образцах изученных твердых растворах путем приложения относительно небольших полей  $E \propto 8\text{--}14\text{ kV/cm}$  можно вызвать индуцированный фазовый переход из АСЭ в СЭ состояние, идентифицируемый по наблюдению двойных петель диэлектрического гистерезиса. В обеих сериях повышение концентрации титана приводит к стабилизации СЭ состояния. С дру-

гой стороны, при увеличении содержания олова, как и ожидалось, область сосуществования СЭ и АСЭ фаз расширяется. Более того, АСЭ состояние становится более стабильным. Так, в образцах с одинаковым содержанием титана для индуцирования АСЭ–СЭ фазового перехода необходимо прикладывать поля большей напряженности для образцов с большей концентрацией олова.

Полученные данные позволяют сделать вывод о перспективности изучения ЭКЭ в образцах серии I с  $y = 0.085–0.095$  и серии II с  $y = 0.06–0.08$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-03-32848).

## Список литературы

- [1] Иона Ф., Ширани Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Шувалова. М.: Мир, 1970. 352 с.
- [2] Венецев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 202 с.
- [3] Jaffe B., Roth R.S., Marzullo S. // J. Res. Bur. Stand. 1955. Vol. 55. P. 239.
- [4] Jaffe B. Proc. // Inst. Radio Engrs. 1961. Vol. 49. P. 1264.
- [5] Pan W., Zhang Q., Bhalla A., Cross L.E. // J. Amer. Ceram. Soc. 1989. Vol. 72. N 4. P. 571.
- [6] Sinyavsky Y.V., Brodyansky V.M. // Ferroelectrics. 1992. Vol. 32. P. 321.
- [7] Биркс Е.Х. Фазовые переходы и некоторые сопутствующие им явления в сегнетоэлектриках. Рига, 1994. С. 171–182.
- [8] Tuttle B.A., Payne D.A. // Ferroelectrics. 1981. Vol. 37. P. 603–610.
- [9] Thacher P.D. // Journ. Appl. Phys. 1968. Vol. 39. N 4. P. 1996.
- [10] Gerson R., Jaffe H. // J. Phys. Chem. Solids. 1963. Vol. 24. P. 979.
- [11] Аксенов С.Е., Ловкова Е.В., Политова Е.Д., Стефанович С.Ю. // Труды III Междунар. конф. "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение". Александров: ВНИИСИМС, 1995. Т. 2. С. 364.
- [12] Berlincourt D., Krueger H.H.A., Jaffe B. // J. Phys. Chem. Solids. 1964. Vol. 25. P. 659.
- [13] Крайник Н.Н. // ЖТФ. 1958. Т. 28. Вып. 1. С. 525.
- [14] Смоленский Г.А., Аграновская А.И., Калинина А.М., Федотова Т.М. // ЖТФ. 1955. Т. 25. С. 2134.
- [15] Венецев Ю.Н., Жданов Г.С. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1957. Т. 21. № 3. С. 411.
- [16] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. // Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука. 1971. 377 с.