

04,06,11

Сегнетоэлектрические релаксорные свойства образцов системы (1 – 2x)BiScO₃ · xPbTiO₃ · xPbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (0.30 ≤ x ≤ 0.46)

© А.А. Буш¹, К.Е. Каменцев¹, М.А. Бехтин¹, А.Г. Сегалла²

¹ Московский государственный университет
информационных технологий, радиотехники и электроники,
Москва, Россия

² НИИ „Элпа“,

Москва, Зеленоград, Россия

E-mail: aabush@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 6 ноября 2015 г.)

В окончательной редакции 21 апреля 2016 г.)

На керамических образцах системы твердых растворов (1 – 2x)BiScO₃ · xPbTiO₃ · xPbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (0.30 ≤ x ≤ 0.46) со структурой перовскита выполнены рентгенографические, диэлектрические, пьезоэлектрические и пироэлектрические исследования. Найдено, что симметрия твердых растворов изменяется с ростом x от ромбоэдрической (x ≤ 0.38) до тетрагональной (x ≥ 0.42). Образцы с 0.30 < x ≤ 0.42 имеют характерные для сегнетоэлектриков-релаксоров свойства, проявляющиеся в наличии широкого пика на температурной зависимости диэлектрической проницаемости при T_{me} = 390–440 К, положение которого смещается с частотой в сторону высоких температур, узких ненасыщенных петель диэлектрического гистерезиса, индуцированного электрическим полем перехода в сегнетоэлектрическое состояние при 318 К. Обнаруженные особенности диэлектрических, пьезо- и пироэлектрических свойств изученных твердых растворов объясняются принадлежностью их к сегнетоэлектрикам-релаксорам.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3.734.2014/К проектной части госзадания) и РФФИ (грант № 15-02-04647).

DOI: 10.21883/FTT.2017.01.43947.431

1. Введение

Керамика твердых растворов (1 – x)BiScO₃ · xPbTiO₃ (BS–PT) со структурой перовскита с составами близкими к морфотропной фазовой границе (МФГ) между их ромбоэдрической и тетрагональной фазами (x = 0.64), характеризуется пьезомодулями d₃₃ ~ ~ 400 pC/N [1–16], сопоставимыми по величине с пьезомодулями цирконата-титаната свинца (ЦТС) — широко используемой пьезокерамики [17–19]. При этом точка Кюри керамики BS–PT (T_c ~ 720 К) превышает T_c ЦТС на ~ 100 К, что позволяет повысить температурный диапазон ее использования.

Поэтому система BS–PT вызывает в последнее десятилетие повышенный интерес исследователей. В частности, ведутся интенсивные исследования влияния добавок различных атомов и компонентов на электрофизические свойства керамики этой системы. Такие исследования представляют интерес для раскрытия механизмов возникновения высокой пьезоэлектрической активности в системе BS–PT, они также расширяют возможности создания новых перспективных пьезокерамических материалов. Настоящая работа посвящена изучению системы (1 – 2x)BiScO₃ · xPbTiO₃ · xPbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ на керамических образцах, составы которых близки к МФГ (x = 0.40).

2. Получение образцов

Образцы (1 – 2x)BiScO₃ · xPbTiO₃ · xPbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ ((1 – 2x)BS · xPT · xPMN) с 0.30 ≤ x ≤ 0.46 получались по обычной керамической технологии. Эти составы находятся на пересекающей линию МФГ сечения BS–[0.5PT · 0.5PMN] вблизи МФГ (x = 0.40) между ромбоэдрической и тетрагональной фазами твердых растворов [14]. Помол-смешивание исходных оксидов, взятых в отвечающих формуле твердых растворов пропорциях, и помол синтезированных продуктов осуществлялись с использованием аппарата вихревого слоя, который обеспечивал дисперсность порошков, соответствующую внешней удельной поверхности S_{sp}, равной 4000–6000 см²/g.

Синтез гомогенизированных смесей проводился при T_{s,1} = 1053–1073 К в течение t_{s,1} = 6 h. Величина внешней удельной поверхности S_{sp} синтезированных порошков после помола составляла 6300–7200 см²/g. Полу-сухое прессование цилиндрических заготовок диаметром 14 mm и высотой 10 mm проводилось под одноосным давлением 700 kg/cm². При этом в синтезированные порошки вводилась связка в виде 5 mass% пятипроцентного водного раствора поливинилового спирта плюс 1 mass% глицерина. Спекание заготовок осуществлялось в камерной печи в засыпке из смеси оксидов свинца

и циркония, содержащей 30 mass% PbO при $T_{s2} = 1473$ или 1513 К с выдержкой в течение $t_{s2} = 2$ или 4 h. Плотность спеченной керамики составляла $> 95\%$ от рентгеновской. Из спеченных керамических заготовок путем распиливания и шлифования были получены таблетки диаметром 10 mm и толщиной 0.5 mm.

На плоские поверхности таблеток путем вжигания серебросодержащей пасты наносились электроды, имеющие форму круга диаметром 9 mm. Поляризация образцов проводилась в полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-5 при 373 К с выдержкой 15 min под электрическим полем напряженностью 25 kV/cm и охлаждением под этим полем до 323–333 К.

3. Рентгеновский фазовый анализ

Рентгеновский фазовый анализ синтезированных образцов выполнен на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением.

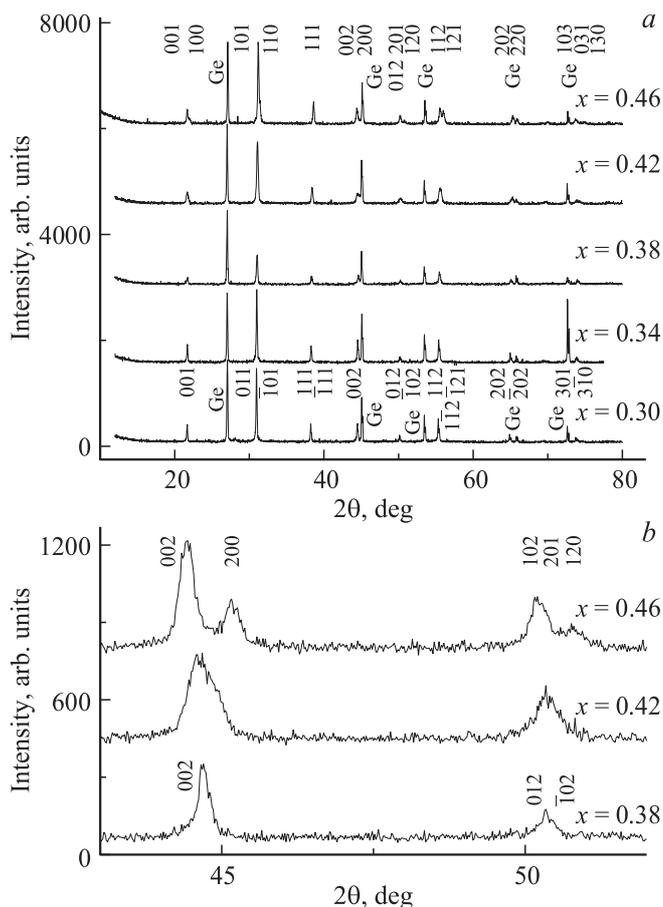


Рис. 1. a) Дифрактограммы образцов $(1 - 2x)\text{BS} \cdot x\text{PT} \cdot x\text{PMN}$ с добавлением в них порошка кристаллов Ge в качестве внутреннего эталона ($x = 0.30, 0.34, 0.38, 0.42$ и 0.46). **b)** Фрагменты дифрактограмм образцов с $x = 0.38$ и с $x = 0.42, 0.46$, иллюстрирующие соответственно ромбоэдрический и тетрагональный типы расщепления рефлексов (200) и (210) ($\text{CuK}\alpha$ -излучение).

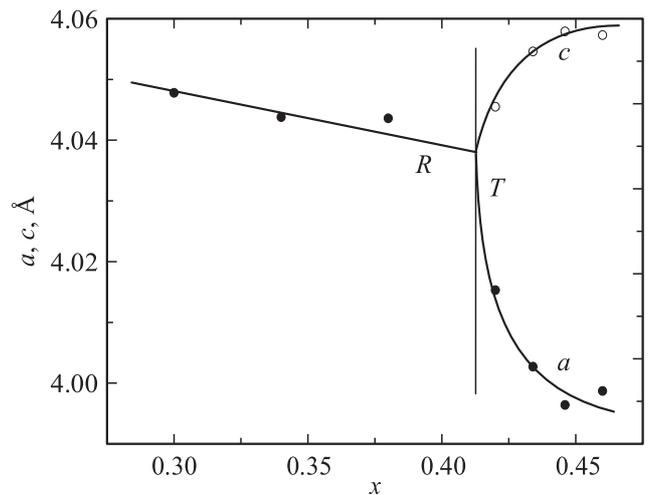


Рис. 2. Зависимость размеров элементарной ячейки a и c перовскитной фазы в образцах твердых растворов $(1 - 2x)\text{BS} \cdot x\text{PT} \cdot x\text{PMN}$ от их состава.

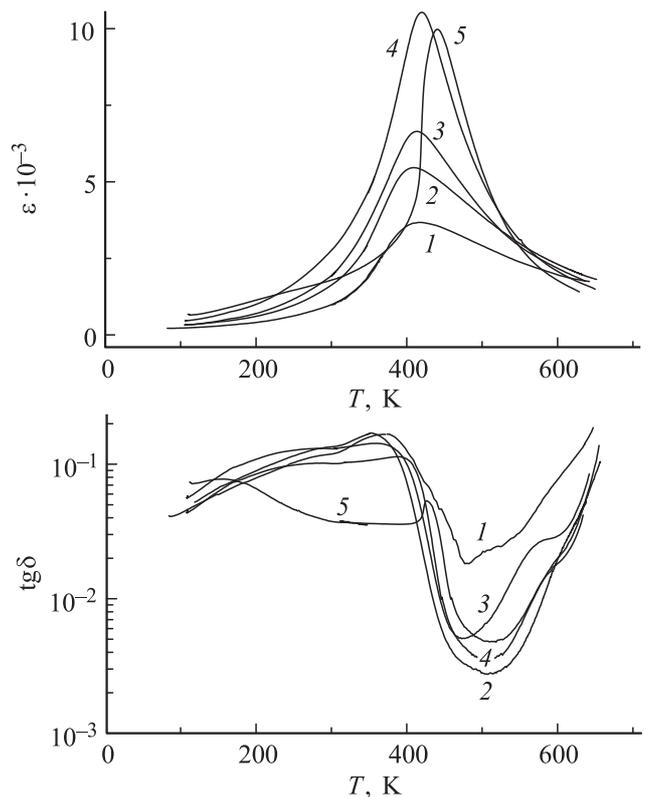


Рис. 3. Зависимости $\epsilon(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ для керамических образцов $(1 - 2x)\text{BS} \cdot x\text{PT} \cdot x\text{PMN}$ с $x = 0.30$ (1), 0.34 (2), 0.38 (3), 0.42 (4) и 0.46 (5), измеренные на частоте 100 kHz.

Установлено, что образцы практически однофазны и состоят из твердых растворов со структурой перовскита. При $x \geq 42$ на дифрактограммах наблюдаются характерные для тетрагонального искажения перовскитной структуры расщепления рефлексов (100), (110), (200)

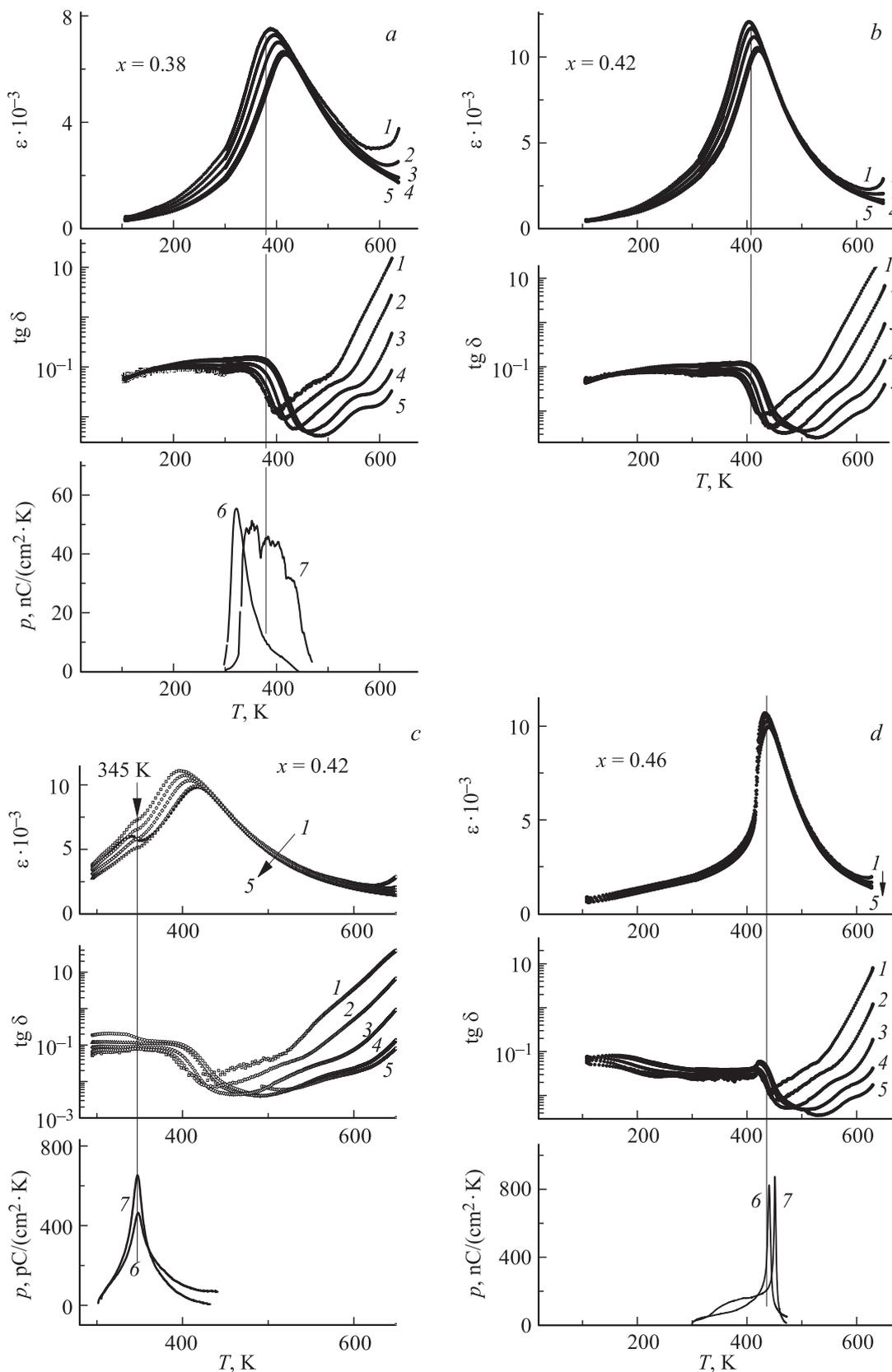


Рис. 4. В двух верхних рядах — зависимости $\varepsilon(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ для образцов $(1 - 2x)\text{BS} \cdot x\text{PT} \cdot x\text{PMN}$ с $x = 0.38$ (a), 0.42 (b, c) и 0.46 (d), измеренные на частотах 0.1 (1), 1 (2), 10 (3), 100 (4), 200 kHz (5). Все измерения, кроме показанных на части b, выполнены на неполяризованных образцах, измерение на части b — на поляризованном образце. В нижнем ряду — температурные зависимости нормированных на площадь электродов и скорость нагрева TSDC образцов, поляризованных при комнатной температуре (6) и при 500 K (7).

и др., отсутствующие в области $x \leq 0.38$ (рис. 1). Все рефлексы дифрактограмм при $x \geq 0.42$ индицируются на основе параметров тетрагональной элементарной ячейки $a_T \approx 4.00 \text{ \AA}$, $c_T \approx 4.06 \text{ \AA}$, а при $x \leq 0.38$ — на основе ромбоэдрической (псевдокубической) элементарной ячейки с $a_R \approx 4.05 \text{ \AA}$, $\alpha \approx 90^\circ$ (рис. 1). В результате индицирования дифрактограмм были определены размеры перовскитной элементарной ячейки. Вид их зависимости от состава (рис. 2) указывает на то, что в изучаемой системе $(1 - 2x)\text{BS} \cdot x\text{PT} \cdot x\text{PMN}$ вблизи $x = 0.40$ проходит МФГ между ромбоэдрической ($x < 0.40$) и тетрагональной ($x > 0.40$) фазами твердых растворов.

4. Исследования диэлектрических характеристик

Измерения диэлектрической проницаемости ε и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ образцов выполнены в области температур 100–700 К с помощью автоматизированных LCR-измерителя МТ-4090 фирмы Motech на частотах $f = 0.1, 1, 10, 100$ и 200 кГц и измерителя иммитанса Е7-20 на частотах 0.25– 10^6 Нз при амплитуде измерительного переменного напряжения 1 В.

На зависимостях $\varepsilon(T)$ при T_{me} , расположенных в области 390–440 К, наблюдаются выраженные максимумы, которым соответствуют максимумы $\text{tg } \delta$, лежащие при несколько меньших температурах — $T_{m \text{tg } \delta}$ (рис. 3, 4). Для $x \leq 0.42$ положение T_{me} смещается с частотой в сторону высоких температур, при $T < T_{me}$ наблюдается выраженная диэлектрическая дисперсия (рис. 4). Величина смещения T_{me} при увеличении частоты от 0.1 до 200 кГц составляет ~ 26 К в области ромбоэдрических составов ($x = 0.30\text{--}0.38$), ширина пиков на зависимости $\varepsilon(T)$ при этом равна ~ 150 К. При повышении x от 0.42 до 0.46 величина смещения T_{me} с частотой снижается от 18 до 4 К, при этом ширина пика на зависимости $\varepsilon(T)$ уменьшается от 110 до 70 К.

Уменьшение x в области тетрагональной фазы понижает температуру максимума диэлектрической проницаемости T_{me} (от 440 К при $x = 0.46$ до 422 К при $x = 0.42$, $f = 100$ кГц) и несколько повышает величину максимума диэлектрической проницаемости ε_m (от 10 000 до 10 540, рис. 3–5). В ромбоэдрической области T_{me} практически не изменяется с составом и лежит для $f = 100$ кГц вблизи 414 К, при этом величина ε_m снижается от 6620 ($x = 0.38$) до 3660 ($x = 0.30$) (рис. 3–5).

На рис. 6 для образца с $x = 0.42$ приведена температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^{-1}(T)$, измеренная на частоте 1 МГц. При высоких температурах эта зависимость аппроксимируется в соответствии законом Кюри–Вейсса $\varepsilon(T) = C_{CW}/(T - T_0)$ (C_{CW} — постоянная Кюри–Вейсса, T_0 — температура Кюри–Вейсса) прямой линией. При понижении температуры ниже $T_B = 640$ К наблюдаются отклонения от закона Кюри–Вейсса.

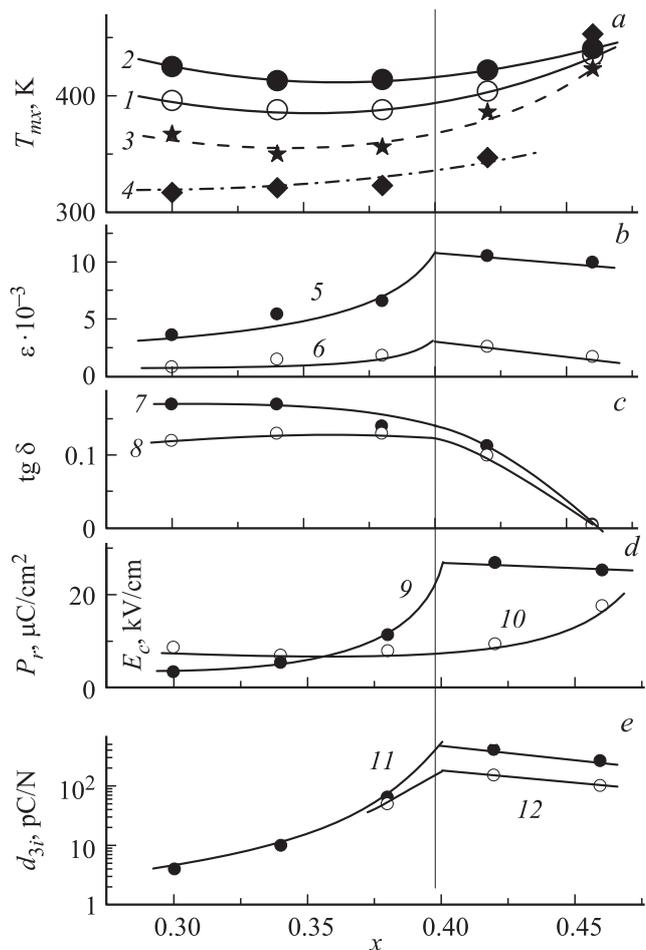


Рис. 5. Концентрационные зависимости в системе $(1 - 2x)\text{BS} \cdot x\text{PT} \cdot x\text{PMN}$. *a*) 1 — T_{me} ($f = 0.1$ кГц), 2 — T_{me} ($f = 200$ кГц), 3 — $T_{m \text{tg } \delta}$ ($f = 100$ кГц), 4 — $T_{m \text{TSDC}}$ поляризованных при 296 К образцов; *b*) 5 — $\varepsilon_m(T_{me}, f = 100$ кГц), 6 — $\varepsilon(296 \text{ К}, f = 100$ кГц); *c*) 7 — $\text{tg } \delta(T_{m \text{tg } \delta}, f = 100$ кГц), 8 — $\text{tg } \delta(296 \text{ К}, f = 100$ кГц); *d*) 9 — остаточной поляризации P_r , 10 коэрцитивного поля E_c ; *e*) 11 — d_{31} (296 К), 12 — $|d_{31}|$ (296 К).

На зависимостях $\text{tg } \delta(T)$ при температурах $T_{m \text{tg } \delta}$, лежащих на 40–50 К ниже T_{me} , наблюдаются широкие максимумы (рис. 3, 4). Положения и величины этих максимумов зависят от частоты измерительного поля. С увеличением в образцах содержания BS величины максимумов $\text{tg } \delta$ возрастают от 0.02 при 0.1 кГц и 0.04 при 200 кГц до 0.1 и 0.3 соответственно. По-видимому, эти максимумы связаны с динамикой полярных микро- и нанодоменов. Кроме того, на зависимостях $\text{tg } \delta(T)$ образцов с низким содержанием BS ($x = 0.46$) наблюдается довольно острый максимум, лежащий примерно на 15 К ниже T_{me} (рис. 3).

На зависимости $\varepsilon(T)$ поляризованных образцов с $x = 0.42$, измеренной при первом нагреве, на низкотемпературном склоне основного максимума $\varepsilon(T)$ при T_{me} наблюдается дополнительный максимум при $T_c = 345$ К

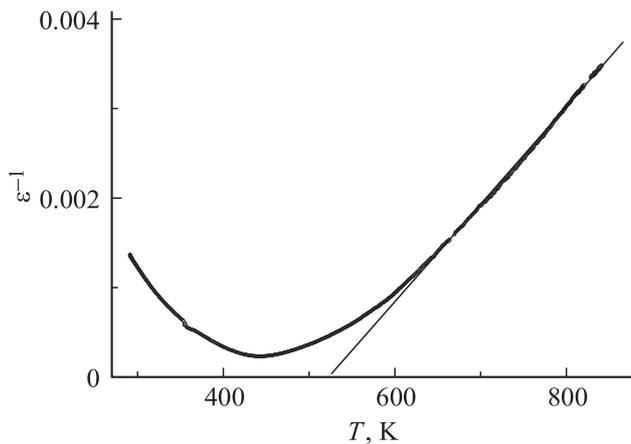


Рис. 6. Температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^{-1}(T)$ образца с $x = 0.42$, измеренная на частоте 1 МГц.

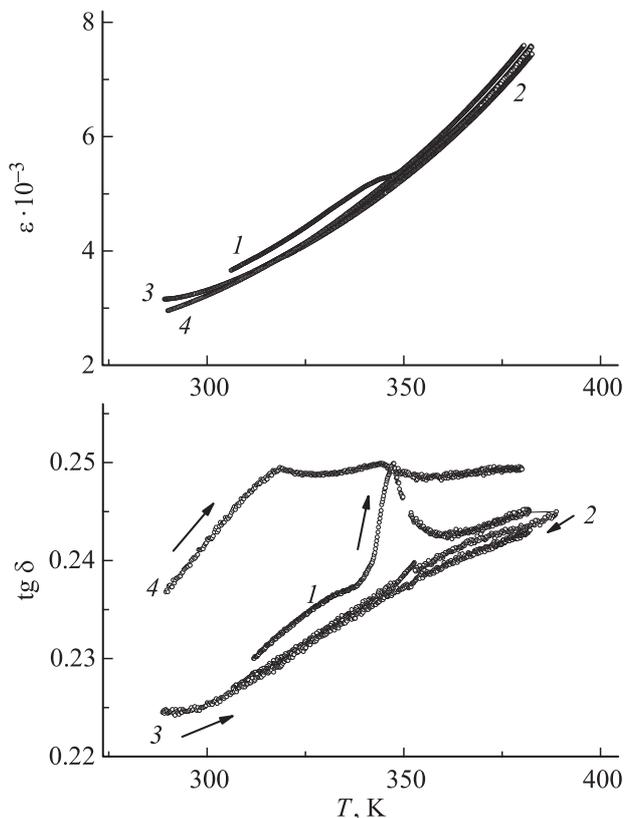


Рис. 7. Зависимости $\varepsilon(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ образца с $x = 0.42$. 1, 2 — первый нагрев поляризованного образца и его охлаждение, 3 — второй нагрев деполяризованного образца, 4 — третий нагрев при приложении смещающего поля напряженностью 2 кВ/см (все измерения выполнены на частоте 1 МГц).

(рис. 4, с), положение которого не зависит от частоты измерительного поля. При этой же температуре на зависимости $\text{tg } \delta(T)$, измеренной на частоте 1 МГц, имеется выраженный максимум (рис. 7, кривая 1).

На зависимости $\text{tg } \delta(T)$ неполяризованного образца с $x = 0.42$, измеренной в режиме нагрева с приложением постоянного смещающего электрического поля напряженностью 2 кВ/см, наблюдаются два локальных максимума при 318 и 345 К (рис. 7, кривая 4). Эти максимумы отсутствуют при измерениях на деполяризованных образцах без приложения к ним постоянного смещающего электрического поля (рис. 7, кривые 2, 3).

Наблюдаемые резкие нарастания величин ε и $\text{tg } \delta$ при $T > 550$ К с максимумами и перегибами обусловлены, по-видимому, ростом проводимости и релаксационными механизмами поляризации кислородных вакансий [20].

5. Исследования петель диэлектрического гистерезиса

Петли диэлектрического гистерезиса образцов (рис. 8) были измерены методом Сойера–Тауэра в электрическом поле частотой 50 Гц при комнатной температуре. Образцы тетрагональных твердых растворов проявляют характерные для обычных сегнетоэлектриков насыщенные петли диэлектрического гистерезиса с остаточной поляризацией P_r , равной 25–28 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, и коэрцитивным полем E_c , равным 10–17 кВ/см. Твердые растворы ромбоэдрической симметрии с $x = 0.30$ –0.38 имеют узкие ненасыщенные петли гистерезиса, их амплитуды возрастают с ростом амплитуды поляризующего поля, для них $P_r = 3.5$ –11.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 7$ –9 кВ/см.

Петли гистерезиса предварительно поляризованных образцов с $x = 0.42$ имеют необычный униполярный вид, отличный от вида симметричных петель классических сегнетоэлектриков. Они существенно асимметричны относительно оси абсцисс ($P = 0$), остаточная поляризация в двух взаимно противоположных направлениях равна соответственно $P(+)=40.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ и $P(-)=4.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (рис. 8, d).

6. Исследования пьезоэлектрических свойств

С использованием метода измерения пьезозаряда при колеблющейся сжимающей механической нагрузке было установлено, что поляризованные образцы тройных твердых растворов $(1-2x)\text{BS} \cdot x\text{PT} \cdot x\text{PMN}$ проявляют при комнатной температуре выраженный пьезоэлектрический эффект, при этом были определены значения пьезомодулей d_{33} . Пьезомодули d_{31} , коэффициенты электромеханической связи планарной k_p и толщинной k_t мод колебаний, а также механическая добротность радиальной и толщинной мод колебаний (Q_M^{rad} и Q^t) были определены с применением метода резонанса-антирезонанса [18]. Зависимости величин пьезомодулей d_{33} и $|d_{31}|$ исследуемых образцов от их состава представлены на рис. 5, e.

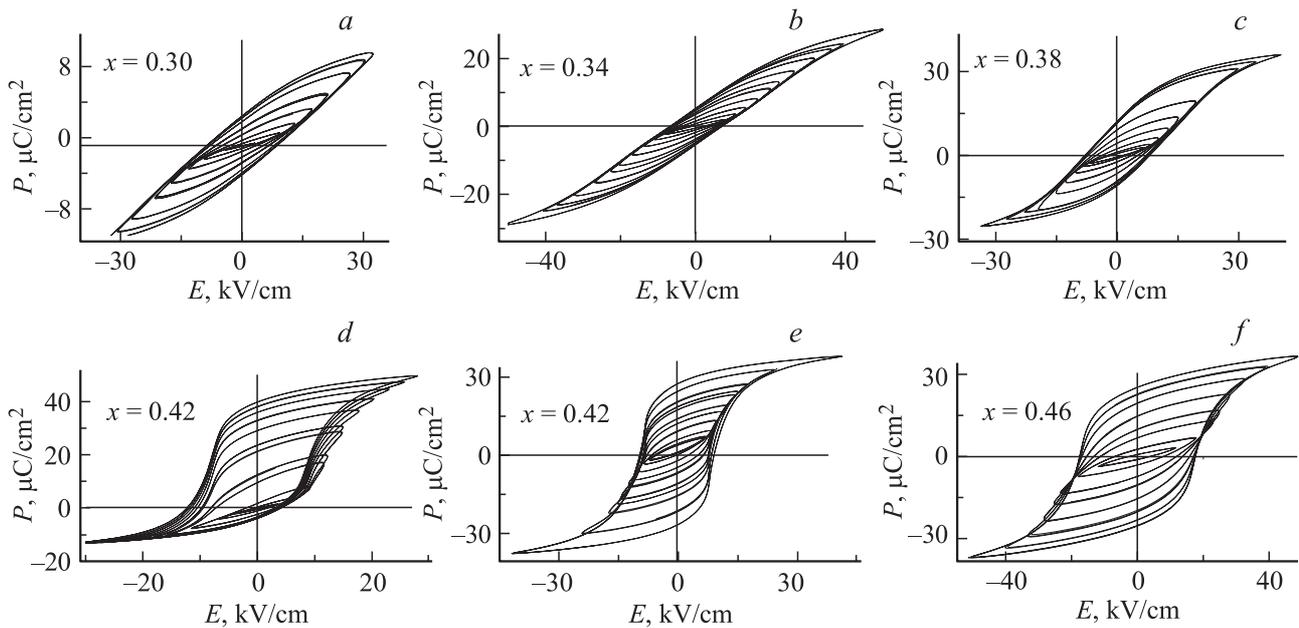


Рис. 8. Петли диэлектрического гистерезиса образцов $(1 - 2x)\text{BS} \cdot x\text{PT} \cdot x\text{PMN}$ на частоте 50 Hz при $x = 0.30$ (a), 0.34 (b), 0.38 (c), 0.42 (d,e), 0.46 (f) (d — предварительно поляризованный образец, остальные — неполяризованные образцы).

Образцы ромбоэдрических твердых растворов с высоким содержанием BS ($x = 0.30$ и 0.34) проявляют низкую пьезоэлектрическую активность. Величины их модулей d_{33} составляют примерно 10 pC/N , величины модулей d_{31} определить не удалось. Пьезомодули d_{33} и d_{31} образцов со средним содержанием скандата висмута ($x = 0.38$) имеют величины d_{33} порядка 50 pC/N . Образцы тетрагональных твердых растворов проявляют пьезоэлектрические свойства, сравнимые со свойствами образцов промышленных марок системы ЦТС. По мере приближения составов образцов к МФГ ($x = 0.40$) происходит значительное повышение пьезоэлектрических параметров. Лучший по пьезоэлектрическим свойствам состав с $x = 0.42$ имеет $d_{33} = 410 \text{ pC/N}$, $|d_{31}| = 150 \text{ pC/N}$, $k_p = 0.43$, $k_t = 0.48$ при $T_m(f = 0.1 - 200 \text{ kHz}) = 390 - 420 \text{ K}$.

Интересным и важным результатом проведенных исследований является обнаружение возможности получения вблизи МФГ системы $(1 - 2x)\text{BS} \cdot x\text{PT} \cdot x\text{PMN}$ керамики с достаточно высокими пьезосвойствами при весьма низкой механической добротности ($Q_M^{\text{rad}} = 21 - 23$, $Q' = 18 - 26$ для $x = 0.42$). Эти значения добротности в 2–3 раза ниже, чем у широко используемых высокоэффективных сегнетомягких материалов системы ЦТС типа PZT-5A, PZT-5H (США, Великобритания) и отечественных ЦТС-19, ЦТС-36, ЦТС-46, НЦТС-1 [17–19]. Снижение механической добротности толщинных колебаний пьезоэлементов, используемых в ультразвуковой (УЗ) дефектоскопии и толщинометрии, медицинской УЗ-диагностической аппаратуре, звуковидении (гидроакустике) и т.п., повышает разрешающую способность УЗ-аппаратуры.

7. Изучение токов термостимулированной деполяризации

Изучение токов термостимулированной деполяризации (thermally stimulated depolarization current — TSDC) в режиме короткого замыкания образцов проведено с помощью электрометра В7-30 с использованием двух разных режимов предварительной поляризации: а) приложение к образцам в течение 10 min постоянного электрического поля напряженностью 20 kV/cm при комнатной температуре; б) приложение к нагретым до 500 K образцам постоянного электрического поля 5 kV/cm и охлаждение их под полем до комнатной температуры за $\sim 1 \text{ h}$. Температурные зависимости TSDC измерялись в режиме нагрева образца с постоянной скоростью, равной $\sim 0.2 \text{ K/s}$.

TSDC образца с $x = 0.46$ имеют заметные значения при $T < T_m$, с ростом температуры выше T_m они резко убывают до низких значений, а при T_m TSDC имеют выраженный максимум (рис. 4, d).

В образцах с $x < 0.46$ высокие значения TSDC и максимумы на их температурных зависимостях (рис. 4, a, c) наблюдаются при температурах, лежащих заметно ниже T_m (на 60 и $\sim 80 \text{ K}$ ниже T_m , определенной при 0.1 и 200 kHz соответственно).

TSDC образцов, поляризованных при 500 K , имеют более высокие значения, чем TSDC образцов, поляризованных при комнатной температуре, максимумы на температурных зависимостях TSDC таких образцов проявляются при более высоких температурах, для состава с $x = 0.38$ они существенно уширены.

8. Обсуждение

Отсутствие заметной зависимости от частоты положения максимума диэлектрической проницаемости T_{me} образца с $x = 0.46$ и совпадение T_{me} с выраженным максимумом на температурной зависимости TSDC характерны для обычных сегнетоэлектриков, в которых ниже T_{me} возникает результирующая спонтанная поляризация отличная от нуля. Поэтому можно заключить, что для данного образца T_{me} соответствует его точке Кюри T_c , ниже $T_{me} = T_c$ основной вклад в TSDC вносит пирозлектрический эффект, при этом TSDC, нормированный на площадь электродов и скорость нагрева образца, соответствует пирозлектрическому коэффициенту образца.

Данные о смещении с частотой положения T_{me} в сторону высоких температур, наличии при $T < T_{me}$ выраженной диэлектрической дисперсии, проявлении узких ненасыщенных петель диэлектрического гистерезиса, наличии острого максимума TSDC поляризованных образцов, положение T_{mTSDC} которого лежит на ~ 80 К ниже T_{me} , и высоких значений их TSDC при $T < T_{mTSDC}$ позволяют заключить, что твердые растворы с $x \leq 0.42$ являются сегнетоэлектриками-релаксорами типа PMN [21,22].

Поскольку состав $0.5\text{PMN} \cdot 0.5\text{PT}$ релаксорные свойства не проявляет [23], их возникновение в изучаемой системе обусловлено, очевидно, дополнительным разупорядочением разновалентных катионов в позициях А и В перовскитной структуры, вызванным входением в эти позиции помимо Pb^{2+} и $(\text{Ti}^{4+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Nb}^{5+}) \text{Bi}^{3+}$ и Sc^{3+} соответственно.

Температура T_B перехода из параэлектрического в эргодическое релаксорное состояние (ER), ниже которой в неполярной матрице появляются полярные нанообласти (PNR), может, согласно [22], быть определена по отклонению зависимости $\varepsilon(T)$ от закона Кюри–Вейсса. Для изучаемых образцов твердых растворов она составляет $T_B = 640$ К, что близко к данным по T_B классического сегнетоэлектрика-релаксора PMN (~ 620 К [22]).

Поляризация этих полярных нанообластей имеет динамический характер, т.е. направление их дипольного момента может изменяться из-за теплового движения, порождая диэлектрическую релаксацию [22]. Релаксация PNR объясняет специфические свойства релаксоров в ER-состоянии, такие как наличие размытого и весьма высокого пика диэлектрической проницаемости на ее температурной зависимости при T_{me} , проявление необычной диэлектрической дисперсии при $T < T_{me}$, отсутствие насыщения петель диэлектрического гистерезиса [22].

При понижении температуры из-за возрастания взаимодействия между PNR, характерное время переориентации PNR (а следовательно, и характерное время диэлектрической релаксации) увеличивается, достигая при некоторой температуре T_f бесконечно больших значений. Происходит замораживание динамики PNR,

при $T < T_f$ они становятся статическими [22], т.е. направления дипольных моментов отдельных PNR случайным образом фиксируются в разных направлениях. Ниже T_f возникает неэргодическое релаксорное (NR) стеклоподобное состояние. Поскольку направления PNR в NR-состоянии остаются случайными, макроскопическая симметрия NR-состояния остается неполярной. В сегнетоэлектриках-релаксорах типа PMN NR-фаза может быть необратимо переведена в сегнетоэлектрическое состояние приложением достаточно сильного внешнего электрического поля.

В нашем случае наблюдаемые на поляризованных образцах выраженные пьезо- и пирозлектрические эффекты указывают на то, что образцы при поляризации переходят из сегнетоэлектрического релаксорного в сегнетоэлектрическое состояние. При нагреве таких поляризованных образцов в них при T_c происходит фазовый переход из сегнетоэлектрического в сегнетоэлектрическое релаксорное состояние, который проявляется в виде выраженного максимума на температурной зависимости TSDC в области T_c , а также дополнительного максимума на температурных зависимостях $\varepsilon(T)$ и $\text{tg} \delta(T)$ при T_c (рис. 4, с и 7), положение которых не зависит от частоты измерительного поля. Для поляризованного образца с $x = 0.42$ такой максимум ε наблюдается при $T_c = T_{mTSDC} = 345$ К.

Принадлежность изучаемых твердых растворов с $x \leq 0.42$ к сегнетоэлектрикам-релаксорам типа PMN позволяет объяснить наблюдаемые особенности зависимости $\text{tg} \delta(T)$, измеренной при приложении к образцам постоянного смещающего электрического поля. На зависимости $\text{tg} \delta(T)$, измеренной в режиме нагрева неполяризованных образцов с $x = 0.42$ с приложением к ним смещающего электрического поля напряженностью 2 kV/cm , наблюдаются два максимума при 318 и 345 К (кривая 4 на рис. 7). Они вызваны, по всей видимости, индуцированным электрическим полем фазовым переходом из сегнетоэлектрического релаксорного в сегнетоэлектрическое состояние и обратным переходом из сегнетоэлектрического в сегнетоэлектрическое релаксорное состояние соответственно. Аналогичные переходы в PMN в поле 2.7 kV/cm происходят при 210 и 220 К [24]. Поскольку при поляризации образцов в них индуцируется сегнетоэлектрическое состояние, на зависимости $\text{tg} \delta(T)$ поляризованного образца наблюдается только один максимум при 345 К (кривая 1 на рис. 7), соответствующий переходу из сегнетоэлектрического в сегнетоэлектрическое релаксорное состояние. Указанные максимумы $\text{tg} \delta$ отсутствуют при измерениях на неполяризованном образце без приложения к нему смещающего электрического поля (кривые 2, 3 на рис. 7).

Таким образом, добавление к классическому сегнетоэлектрику-релаксору PMN компонентов BS–PT повышает более чем на 100 К температурную область проявления сегнетоэлектрических релаксорных свойств и позволяет получить новые высокотемпературные сегнетоэлектрические релаксорные твердые растворы.

Повышение температур максимумов TSDC и их уширение при измерениях на поляризованных при 500 К образцах вызвано, по-видимому, перераспределением зарядов при поляризации образцов с нагревом, которое вызывает образование неравновесных электростатических состояний, вносящих дополнительный вклад в поляризацию.

Обнаруженные особенности петель диэлектрического гистерезиса определяются принадлежностью изучаемых образцов к сегнетоэлектрикам-релаксорам.

Наблюдаемые на неполяризованных образцах твердых растворов ромбоэдрической симметрии с $x = 0.30-0.38$ узкие ненасыщенные петли гистерезиса с возрастающими с поляризующим полем амплитудами характерны для сегнетоэлектриков-релаксоров [22].

Униполярный вид петель гистерезиса предварительно поляризованных образцов можно объяснить, используя результаты [25]. В этой работе наблюдались подобные униполярные петли гистерезиса на кристаллах сегнетоэлектрика-релаксора PMN в области сверхнизких частот ($4.4 \cdot 10^{-5}$ Hz). Их происхождение связывается авторами [25] с наличием в кристаллах случайных внутренних локальных электрических полей E_i , возникающих в объеме релаксора вследствие флуктуаций состава и понижения локальной симметрии. Поле E_i искажает форму зависимости локальной свободной энергии от поляризации $F(P)$, которая становится асимметричной двухминимумной функцией. Одна часть образца может находиться в метастабильном состоянии с мелким минимумом F , а другая — в стабильном с глубоким минимумом F . Эти две части определяют две составляющие поляризации P_1 и P_2 , вторая из которых из-за высокого энергетического барьера практически не принимает участия в процессе переполяризации. По всей видимости, такое объяснение можно отнести и к нашему случаю, при этом $P_1 = 22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, а $P_2 = 18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P(+)=P_1+P_2 = 40.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P(-)=P_1-P_2 = 4.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

9. Выводы

1. Выполненный рентгеновский фазовый анализ синтезированных керамических образцов системы $(1-2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ с $x = 0.30-0.46$ указывает на принадлежность их к твердым растворам со структурой перовскита. Определенные концентрационные зависимости симметрии и размеров элементарной ячейки твердых растворов показывают, что вблизи $x = 0.40$ проходит линия МФГ между ромбоэдрической ($x < 0.40$) и тетрагональной ($x > 0.40$) фазами твердых растворов.

2. Найдено, что на зависимостях $\varepsilon(T, f)$ в области 390–440 К проявляются выраженные максимумы. С ростом в образцах содержания BS в поведении этих максимумов возникают и усиливаются особенности, характерные для сегнетоэлектриков-релаксоров: уширение максимумов $\varepsilon(T)$ и смещение с ростом частоты их положения T_{me} в сторону высоких температур. На поляризованных образцах с $x = 0.42$ на низкотемпературном

склоне максимума $\varepsilon(T)$ при T_{me} наблюдается второй максимум при $T_c = 345$ К, положение которого не зависит от частоты. Этот максимум связывается с фазовым переходом из индуцированного при поляризации образца сегнетоэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое релаксорное состояние.

3. На зависимости $\text{tg} \delta(T)$ образца с $x = 0.42$, измеренной при приложении смещающего электрического поля $2 \text{ kV}/\text{cm}$, проявляются максимумы при 318 и 345 К, вызванные соответственно индуцированным электрическим полем фазовым переходом из сегнетоэлектрического релаксорного в сегнетоэлектрическое состояние и обратным переходом в сегнетоэлектрическое релаксорное состояние.

4. Петли тетрагональных твердых растворов при $x = 0.46-0.42$ имеют типичный для сегнетоэлектриков вид с остаточной поляризацией $P_r = 25-28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ и коэрцитивным полем $E_c = 10-17 \text{ kV}/\text{cm}$. Ромбоэдрические составы $x = 0.30-0.38$ проявляют характерные для сегнетоэлектриков-релаксоров узкие ненасыщенные петли с $P_r = 3.5-11.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ и $E_c = 7-9 \text{ kV}/\text{cm}$. Поляризованные образцы с $x = 0.42$ имеют выраженные униполярные петли диэлектрического гистерезиса, их униполярность связывается с наличием в кристаллах случайных внутренних локальных электрических полей E_i , искажающих форму зависимости локальной свободной энергии от поляризации $F(P)$, которая становится асимметричной двухминимумной функцией.

5. Установлено, что поляризованные образцы рассматриваемой системы проявляют пьезоэлектрический эффект, характеристики которого возрастают при приближении состава к МФГ. Максимальные пьезоэлектрические модули d_{3i} и коэффициенты электромеханической связи $k_{p(i)}$ обнаружены у состава с $x = 0.42$: $d_{33} = 410 \text{ pC}/\text{N}$, $|d_{31}| = 150 \text{ pC}/\text{N}$, $k_p = 0.43$, $k_t = 0.48$. Этот же состав имеет весьма низкую механическую добротность $Q_M^{\text{rad}} = 21-23$, $Q^t = 18-26$, что делает его перспективным для ряда приложений.

На температурных зависимостях TSDC образцов в области 320–430 К наблюдаются выраженные максимумы. Для тетрагонального твердого раствора с $x = 0.46$ температура этого максимума T_{TSDC} практически совпадает с температурой максимума диэлектрической проницаемости T_{me} , что характерно для обычных сегнетоэлектриков, для которых $T_{me} = T_c$. Для составов с $x \leq 0.42$ температура максимумов TSDC лежит на 60–80 К ниже T_{me} , что обусловлено их релаксорными свойствами. При температурах этих максимумов происходит переход из индуцированного при поляризации образцов электрическим полем сегнетоэлектрического состояния в эргодическое релаксорное состояние.

Таким образом, ряд составов изучаемой системы проявляет выраженные релаксорные свойства, которые во многом сходны со свойствами классического релаксора PMN, однако температуры проявления релаксорных свойств образцов $(1-2x)\text{BS} \cdot x\text{PT} \cdot x\text{PMN}$ лежат более чем на 100 К выше, чем для PMN. Высокие значения

пьезомодулей и низкие значения механической добротности образцов с $x = 0.42$ делают их перспективными для ряда пьезоэлектрических приложений.

Список литературы

- [1] R.E. Eitel, C.A. Randall, T.R. Shrout, P.W. Rehrig, W. Hackenberger, S.-E. Park. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 5999 (2001).
- [2] R.E. Eitel, C.A. Randall, T.R. Shrout, S.-E. Park. *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, (Pt 1), 2099 (2002).
- [3] Y. Shimojo, R. Wang, T. Sekiya, T. Nakamura, L.E. Cross. *Ferroelectrics*. **284**, 121 (2003).
- [4] R.E. Eitel, Th.R. Shrout, C.A. Randall. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 8146 (2004).
- [5] Y. Inaguma, A. Miyaguchi, M. Yoshida, T. Katsumata, Y. Shimojo, R. Wang, T. Sekiya. *J. Appl. Phys.* **95**, 231 (2004).
- [6] R.E. Eitel, S.J. Zhang, T.R. Shrout, C.A. Randall, I. Levin. *J. Appl. Phys.* **96**, 2828 (2004).
- [7] S. Zhang, C.A. Randall, T.R. Shrout. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 6199 (2004).
- [8] S.J. Zhang, R.E. Eitel, C.A. Randall, T.R. Shrout, E.F. Alberta. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 262904 (2005).
- [9] S. Chen, X. Dong, C. Mao, F. Cao. *J. Amer. Ceram. Soc.* **89**, 3270 (2006).
- [10] J. Chaigneau, J.M. Kiat, C. Malibert, C. Bogicevic. *Phys. Rev. B* **76**, 094111 (2007).
- [11] C.J. Stringer, N.J. Donnelly, T.R. Shrout, C.A. Randall, E.F. Alberta, W.S. Hackenberger. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 1781 (2008).
- [12] T. Zou, X. Wang, W. Zhao, L. Li. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 121 (2008).
- [13] A. Sehirlioglu, A. Sayir, F. Dynys. *J. Appl. Phys.* **106**, 014102 (2009).
- [14] А.А. Буш, К.Е. Каменцев, А.М. Лаврентьев, А.Г. Сегалла, Ю.К. Фетисов. *Неорганические материалы* **47**, 865 (2011).
- [15] J. Chen, H. Shi, G. Liu, J. Cheng, S. Dong. *J. Alloys Compd.* **537**, 280 (2012).
- [16] J. Chen, J. Cheng, S. Dong. *J. Adv. Dielectrics* **4**, 1430002 (2014).
- [17] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. *Пьезоэлектрическая керамика*. Пер. с англ. Мир, М. (1974). 288 с.
- [18] ОСТ 11 0444-87. *Материалы пьезокерамические. Технические условия*. Введены 01.01.88. Группа Э-10. 41 с.
- [19] А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, В.П. Сахненко, А.Н. Клевцов, С.И. Дудкина, Л.А. Шилкина, Н.В. Дергунова, А.Н. Рыбьянец. *Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна пьезоэлектрических материалов*. Изд-во Ростов. ун-та, Ростов н/Д (2001–2002). Т. 1. 408 с. Т. 2. 365 с.
- [20] B.S. Kang, S.K. Choi, C.H. Park. *J. Appl. Phys.* **94**, 1904 (2003).
- [21] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. Наука, Л. (1971). 476 с.
- [22] A.A. Bokov, Z.-G. Ye. *J. Mater. Sci.* **41**, 31 (2006).
- [23] R. Skulski, P. Warwzala, K. Cwikiel, D. Bocherek. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **18**, 1049 (2007).
- [24] R. Sommer, N.K. Yushin, J.J. van der Klink. *Phys. Rev. B* **48**, 13230 (1993).
- [25] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.В. Пронина. *ФТТ* **45**, 1238 (2003).