

05.3

## Поведение керамических твердых растворов $33\text{PbYb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-22\text{PbZrO}_3-45\text{PbTiO}_3$ в электрическом поле

© Л.С. Камзина<sup>1</sup>, Г. Ли<sup>2</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, China

E-mail: askam@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 30 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 30 сентября 2019 г.

Принято к публикации 18 декабря 2019 г.

Исследованы температурные зависимости диэлектрических параметров, а также изменение со временем диэлектрической проницаемости в керамических образцах  $33\text{PbYb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-22\text{PbZrO}_3-45\text{PbTiO}_3$  в электрических полях ( $0 < E < 8 \text{ kV/cm}$ ). Показано, что в фазе, существующей ниже температуры морфотропного фазового перехода, помимо ромбоэдрической и тетрагональной фаз присутствует небольшая доля релаксорной псевдокубической фазы. Обнаружено, что в отличие от других релаксоров диэлектрическая проницаемость практически не меняется со временем при приложении электрического поля в фазе ниже температуры морфотропного фазового перехода. Обсуждаются возможные причины такого поведения.

**Ключевые слова:** твердые растворы, релаксоры, морфотропная фазовая граница.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.06.49162.18053

Релаксорные бинарные твердые растворы с составами вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ), такие как  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ , интенсивно исследуются в последние годы из-за их высоких пьезоэлектрических характеристик ( $d_{33} \sim 2500 \text{ pC/N}$  и  $k_{33} \sim 90-92\%$ ). В связи с этим у исследователей появилась надежда, что использование этих соединений обеспечит прорыв в различных пьезоэлектрических приложениях (медицинские преобразователи, приводы, датчики) и приведет к повышению эффективности пьезоэлектрических устройств. Однако одним из основных недостатков этих систем являются очень низкие температуры Кюри ( $T_C$ ) и морфотропного фазового перехода (МФП)  $T_{rt}$  между ромбоэдрической и тетрагональной фазами, что делает их непригодными для высокотемпературных приложений.

Было предпринято много попыток создать материалы с высокими температурами переходов при сохранении высоких пьезоэлектрических характеристик [1–3].

Одной из таких систем является система  $\text{PbYb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-\text{PbZrO}_3-\text{PbTiO}_3$  (PYN–PZ–PT). Впервые о тройной системе PYN–PZ–xPT сообщалось в работе [4], в которой было показано, что симметрия системы меняется от псевдокубической к ромбоэдрической или тетрагональной в зависимости от процентного содержания компонентов. Было найдено, что кристаллические составы, лежащие на МФГ, имеют довольно высокую температуру  $T_C \sim 640 \text{ K}$  и большой пьезоэлектрический коэффициент ( $d_{33} \sim 2000 \text{ pC/N}$ ). Эти свойства делают составы перспективными кандидатами для применения в электромеханических устройствах следующего поколения, работающих при повышенной температуре.

С момента открытия этой тройной системы в литературе опубликован ряд работ, посвященных изучению пьезоэлектрических свойств как монокристаллических, так и керамических составов, лежащих вблизи МФГ [5–8]. Пьезоэлектрические свойства кристаллических образцов PYN–PZ–xPT выше, чем у керамических ( $d_{33}$  для керамики  $\sim 500 \text{ pC/N}$  [7,9]). Заметим, что в работе [8] величина коэффициента  $d_{33}$ , измеренного исходя из униполярной зависимости деформации в электрическом поле  $20 \text{ kV/cm}$ , для керамики  $33\text{PYN}-23\text{PZ}-44\text{PT}$  составляла  $1247 \text{ pC/N}$ .

Исследование керамических образцов связано с простотой и дешевизной изготовления керамик по сравнению с кристаллическими составами. Многие исследователи сфокусировали свое внимание на оптимизации композиций вблизи МФГ и изучении влияния разных добавок, способных улучшить пьезоэлектрические свойства керамик [10,11].

В то же время доступная информация о поведении керамики PYN–PZ–xPT, лежащей на МФГ, в электрическом поле очень ограничена. Сведения о релаксорных свойствах составов, расположенных вблизи МФГ, крайне противоречивы. Так, в работах [8,10] сообщалось, что в керамиках составов  $0.33\text{PYN}-0.23\text{PZ}-0.44\text{PT}$  и  $0.33\text{PYN}-0.18\text{PZ}-0.49\text{PT}$  наблюдался широкий максимум диэлектрической проницаемости, не зависящий от частоты, а ниже  $T_C$  отсутствовала частотная дисперсия. На основании этого авторы сделали вывод, что исследуемые составы ближе к нормальному сегнетоэлектрикам, чем к релаксорным. В работе [4], исследуя диэлектрические свойства этих керамик с разным содержанием PT, авторы пришли к заключению, что фазовая граница между релаксорным псевдокубическим и нормальным

сегнетоэлектрическим состояниями расположена между 10 и 20% РТ, но также не исключили возможность существования псевдокубической структуры вплоть до составов с 40% РТ, расположенных на МФГ.

В связи с отмеченным выше для выяснения природы фазового состояния в керамическом твердом растворе 33РУН–22РЗ–45РТ (РУН–РЗ–45РТ), расположенном на МФГ, представляется актуальным изучение поведения диэлектрических свойств (диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь) в электрических полях. Совсем не исследовались возможность индуцирования сегнетоэлектрической фазы из псевдокубической в электрическом поле и кинетика процесса поляризации при индуцировании.

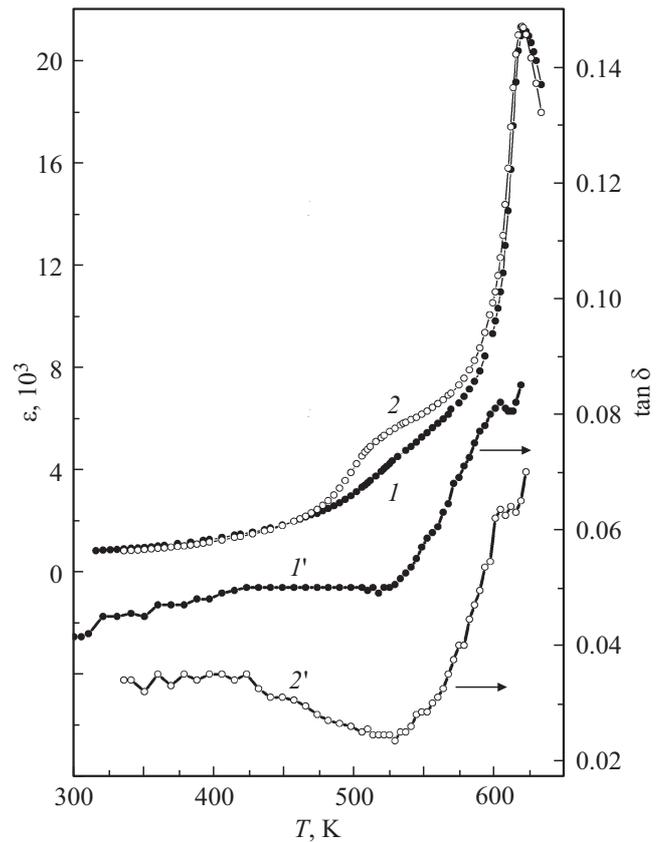
Фазовый состав исследуемых образцов выбран неслучайно. Именно в образцах такого состава ( $x \sim 44, 45\%$ ) обнаружена не только высокая температура Кюри ( $T_C \sim 600\text{--}620\text{ K}$ ), но и высокая температура МФП из ромбоэдрической в тетрагональную фазу  $T_{rt} \sim 508\text{ K}$  [8]. Только в таком составе синтезированных образцов наблюдалось сосуществование двух фаз — ромбоэдрической и тетрагональной в соотношении 1:1. Составы с меньшим содержанием РТ являются ромбоэдрическими, а с большим — тетрагональными.

Приготовление керамики через колумбитовую фазу описано в работе [10]. Такой способ спекания применяется для уменьшения содержания пироклорной фазы. Для диэлектрических измерений использовался измеритель иммитанса Е7-15. Перед каждым измерением образцы отжигались в течение 15 min при температуре, превышающей на 50 K температуру максимума диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ), чтобы устранить в образцах эффекты памяти, связанные с приложением электрического поля.

Температурные зависимости  $\epsilon$  и тангенса угла потерь ( $\text{tg } \delta$ ) измерялись на частоте 1 kHz в нескольких режимах приложения поля: нагрев и охлаждение в отсутствие электрического поля (ZFН, ZFC), нагрев в отсутствие электрического поля после охлаждения в поле (ZFНаFC). Напряженность электрического поля варьировалась от 0 до 8 kV/cm.

При измерении временных зависимостей  $\epsilon$  образцы после отжига охлаждались без поля до фиксированной температуры, при которой к ним прикладывалось постоянное электрическое поле разной напряженности. После приложения электрического поля осуществлялась регистрация изменения диэлектрической проницаемости со временем. Измерения проводились непосредственно после отжига образцов.

На рис. 1 представлены температурные зависимости  $\epsilon$  ( $I, 2$ ) и  $\text{tg } \delta$  ( $I', 2'$ ), измеренные при нагревании в отсутствие электрического поля ( $I, I'$ ) и после охлаждения в электрическом поле 4.5 kV/cm (ZFНаFC) ( $2, 2'$ ). В неполяризованных образцах на кривой  $\epsilon$  виден только один максимум, соответствующий  $T_C$ . На кривых  $\text{tg } \delta$  (кривая  $I'$ ) кроме максимума при  $T_C$  наблюдается также его возрастание при температуре, соответствующей МФП.

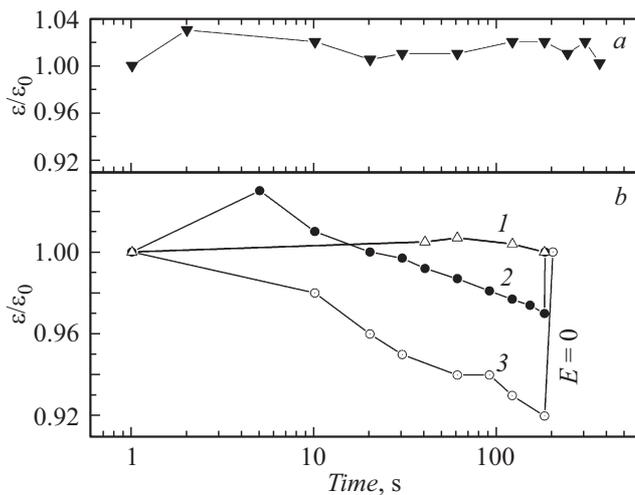


**Рис. 1.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ( $I, 2$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $I', 2'$ ), измеренные при нагревании на частоте 1 kHz.  $I, I'$  — в отсутствие электрического поля;  $2, 2'$  — после охлаждения в поле 4.5 kV/cm (ZFНаFC).

При поляризации образца даже в таком небольшом поле (4.5 kV/cm) МФП при  $\sim 520\text{ K}$  отчетливо проявляется на кривой  $\epsilon$  (кривая 2). Наблюдаемая аномалия соответствует МФП и переходу образца из ромбоэдрической в тетрагональную фазу.

Сравнивая положения максимумов на кривых  $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$ , можно видеть, что они не совпадают. Это свидетельствует о том, что исследуемая керамика является релаксором. Поскольку температуры максимумов различаются незначительно (5–10 K), доля релаксорной фазы невелика. Следовательно, помимо сосуществования двух фаз (ромбоэдрической и тетрагональной) в данной керамике должна присутствовать и небольшая доля релаксорной кубической фазы. В связи с этим представлялось интересным исследовать возможность индуцирования в электрическом поле сегнетоэлектрической фазы с дальним порядком из смешанной псевдокубической фазы.

Хорошо известно, что в релаксорах полярные нанобласти размером  $\sim 10\text{--}50\text{ nm}$ , возникающие при высокой температуре  $\sim 650\text{ K}$  (температура Бернса), при охлаждении образца замерзают при некоторой температуре (температура замерзания, или температура Фогеля–Фулчера  $T_f$ ), приобретают слабую кинетику,



**Рис. 2.** Изменения относительной диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon/\varepsilon_0$ ) ( $\varepsilon_0$  — величина в нулевом поле) со временем в керамике 33PYN–22PZ–45PT в разных электрических полях ( $E$ ) и при различных температурах ( $T$ ).  $E$ , kV/cm и  $T$ , К соответственно: а) 8 и 300; б) 1 — 5 и 424; 2 — 4 и 440; 3 — 5 и 452.

но не образуют дальнего порядка. Свойства кристалла в таком неравновесном состоянии должны зависеть от времени. Приложение постоянного электрического поля индуцирует в релаксорных системах сегнетоэлектрический фазовый переход.

Многочисленные экспериментальные исследования, проведенные на разных релаксорах [12–15], показали, что индуцированный фазовый переход в сегнетоэлектрическую фазу в электрическом поле, превосходящем пороговое, зависит от времени и проходит в два этапа. Первый этап — инкубационный период, связанный с незначительным изменением поляризации в части образца, находящейся в стеклоподобной фазе, в течение которого наблюдается практически логарифмическая зависимость оптических, диэлектрических и акустических характеристик. Второй этап происходит спустя время  $\tau$  и связан с быстрым ростом поляризации и образованием дальнего порядка. Обнаружено, что время  $\tau$  зависит от близости температуры измерения к температуре Фогеля–Фулчера  $T_f$ : чем ближе температура измерения к  $T_f$ , тем меньшее поле нужно приложить к образцу, чтобы индуцировать сегнетоэлектрическую фазу. Показано, что чем больше доля релаксорной фазы, тем больше инкубационный период [13]. Именно наличие времени задержки и такой логарифмической зависимости служило подтверждением присутствия неэргодической стекловидной фазы.

На рис. 2, а, б представлены временные зависимости изменений диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon/\varepsilon_0$ ) в разных электрических полях (3–8 kV/cm) и при разных температурах ( $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость до приложения поля,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость в разные моменты времени). Поле прикладывалось к

образцу в течение 200–400 с, после чего выключалось. Из рис. 2, а видно, что при комнатной температуре и полях до 8 kV/cm никаких изменений относительной величины  $\varepsilon/\varepsilon_0$  в течение длительного времени не происходит. Это может быть связано с несколькими причинами. Во-первых, величина прикладываемого поля значительно меньше величины коэрцитивного поля ( $E_{coer} \sim 15–20$  kV/cm). Во-вторых, комнатная температура, при которой проводились измерения, довольно далека от температуры МФП ( $T_{rt} \sim 520$  К), и для индуцирования тетрагональной фазы требуются большие поля.

По мере приближения температуры измерений к температуре МФП наблюдается незначительное уменьшение величины  $\varepsilon/\varepsilon_0$  (кривые 2, 3 на рис. 2, б), связанное, по-видимому, с уменьшением числа межфазных границ и укрупнением части ромбоэдрических доменов. Индуцировать тетрагональную фазу с дальним порядком в полях, используемых в настоящей работе, не удалось. Никакого времени задержки, присущего релаксорам, не обнаружено, что можно объяснить очень малой долей релаксорной фазы в объеме образца. Выключение электрического поля приводит к скачкообразному возрастанию величины  $\varepsilon$  до значения  $\varepsilon_0$  (кривые 2, 3 на рис. 2, б). Заметим, что в прозрачной керамике  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-23\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ , исследуемой нами в работе [16], даже в полях, значительно меньших коэрцитивного поля, происходит мгновенное изменение диэлектрических и акустических свойств, связанное с возникновением частично упорядоченной сегнетоэлектрической фазы.

Таким образом, в результате проделанной работы (на примере керамики PYN–PZ–45PT, лежащей на МФГ) показано, что в фазе, существующей ниже температуры МФП, помимо ромбоэдрической и тетрагональной фаз присутствует и небольшая доля псевдокубической релаксорной фазы. Индуцировать из этой псевдокубической фазы тетрагональную (или моноклинную) фазу с дальним порядком, как это наблюдалось в других релаксорах, в полях, используемых в настоящей работе, не удалось. Для установления причины такого поведения необходимы дальнейшие исследования временных зависимостей диэлектрической проницаемости в больших электрических полях и при более высоких температурах, что и планируется осуществить в дальнейшем.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Zhang S.J., Rhee S., Randall C.A., Shrout T.R. // Jpn. J. Appl. Phys. 2002. V. 41. Pt 1. N 2A. P. 722–726.
- [2] Zhang S.J., Randall C.A., Shrout T.R. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. N 15. P. 3150–3152.

- [3] *Yasuda N., Ohwa H., Kume M., Yamashita Y.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. Pt 2. N 2A. P. L66–L68.
- [4] *Im K.V., Choo W.K.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. V. 36. Pt 1. N 9B. P. 5989–5993.
- [5] *Ohuchi H., Tsukamoto S., Ishii M., Hayakawa H.* // J. Eur. Ceram. Soc. 1999. V. 19. N 6-7. P. 1191–1195.
- [6] *Yoon K.H., Lee Y.S., Lee H.R.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. N 6. P. 3596–3600.
- [7] *Yoon K.H., Lee H.K., Lee H.R.* // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. N 11. P. 2753–2758.
- [8] *Zhu W.M., Ye Z.G.* // Ceram. Int. 2004. V. 30. N 7. P. 1443–1448.
- [9] *Zhang S.J., Rehrig P.W., Randall C.A., Shrout T.R.* // J. Cryst. Growth. 2002. V. 234. N 2-3. P. 415–420.
- [10] *Luo X., Zeng J., Shi X., Zheng L., Zhao K., Man Z., Li G.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. N 7. P. 8456–8460.
- [11] *Lim J.B., Zhang S., Shrout T.R.* // Ceram. Int. 2012. V. 38. N 1. P. 277–282.
- [12] *Colla E.V., Koroleva E.Y., Okuneva N.M., Vakhrushev S.B.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. N 9. P. 1681–1684.
- [13] *Камзина Л.С., Кулакова Л.А.* // ФТТ. 2016. Т. 58. В. 1. С. 177–181.
- [14] *Камзина Л.С., Кулакова Л.А.* // ФТТ. 2017. Т. 59. В. 10. С. 1945–1948.
- [15] *Камзина Л.С., Кулакова Л.А.* // ФТТ. 2018. Т. 60. В. 5. С. 955–959.
- [16] *Камзина Л.С., Кулакова Л.А., Li G.* // ФТТ. 2019. Т. 61. В. 1. С. 104–108.