

06,11

Индукцированный фазовый переход в прозрачной керамике $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$

© Л.С. Камзина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ASKam@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 22 января 2020 г.

В окончательной редакции 22 января 2020 г.

Принята к публикации 28 января 2020 г.

Исследовались временные зависимости диэлектрической проницаемости и оптическое пропускание в прозрачной сегнетокерамике $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ ($x = 16, 23, 33\%$) в электрических полях $0 < E < 6 \text{ kV/cm}$. Показано, что даже в полях, меньших коэрцитивного поля, в соединениях с $x = 16$ и 23% за короткий промежуток времени происходит резкое уменьшение диэлектрической проницаемости, в то время как в керамике с $x = 33\%$ эти изменения значительно меньше и происходят за более длительное время. Обнаружено, что стабильность индуцированной в поле фазы после выключения поля сильно зависит от состава исследуемых керамик: чем больше величина x , тем стабильнее индуцированная фаза. Наблюдаемое различие во временных зависимостях диэлектрической проницаемости и стабильность индуцированной фазы в керамиках разного состава объясняется разными размерами сегнетоэлектрических доменов.

Ключевые слова: сегнетоэлектричество, релаксоры, фазовые переходы, прозрачная керамика.

DOI: 10.21883/FTT.2020.06.49350.009

1. Введение

Свинецсодержащие твердые растворы со структурой перовскита, состоящие из сегнетоэлектрика и релаксора, привлекают все большее внимание исследователей. Они представляют не только фундаментальный, но и практический интерес, т.к. обладают великолепными диэлектрическими, пьезоэлектрическими и электрострикционными свойствами, что важно для применений. Среди свинецсодержащих твердых растворов особое место занимают керамические соединения, содержащие $(\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ or (PMN) и $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ or (PZT). Выбор таких составов является неслучайным. Эти два типа керамик обладают хорошими пьезоэлектрическими характеристиками, что в свою очередь делает каждую керамику подходящей для разных применений.

Пьезоэлектрические преобразователи на основе PZT с составами вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ) одно из основных применений PZT керамики. Чем ближе композиция к МФГ, тем лучше пьезоэлектрические и др. свойства. Однако недостатками PZT являются высокие диэлектрические потери и большое коэрцитивное поле. Это делает PZT неудобным объектом для ряда применений.

Альтернативными материалами являются электрострикционные материалы, которые обладают большой электрострикцией и малыми коэрцитивными полями. PMN сегодня признан в качестве лучшего представителя релаксорного электрострикционного материала. PMN является релаксором, имеет низкую температуру синтеза, высокую диэлектрическую проницаемость, большую деформацию и широкий максимум диэлектрической про-

ницаемости, а также низкие потери и узкую петлю гистерезиса. Это делает PMN хорошим кандидатом для ряда применений в электронике и микроэлектронике, например, в многослойных конденсаторах, сенсорах и актюаторах. Однако составы PMN имеют относительно низкий коэффициент электромеханической связи по сравнению с PZT.

Твердые растворы $\text{PMN}-x\text{PZT}$ обладают лучшими пьезоэлектрическими и диэлектрическими свойствами, чем отдельно взятые PMN и PZT [1]. Кроме того, свойства этих твердых растворов могут меняться в широких пределах в зависимости от содержания компонента. Составы с малой величиной x являются типичными релаксорами. С увеличением x уменьшается доля релаксорной фазы, и соединение становится нормальным сегнетоэлектриком. Переходная область между релаксорным и нормальным сегнетоэлектрическим поведением наблюдается в составах, расположенных в композиционной области $0.40 < x < 0.50$. Структурный анализ, проведенный в [2], показал, что в этой композиционной области при комнатной температуре наблюдается сосуществование псевдокубической и ромбоэдрической фаз. Для $x < 0.40$ составы имеют псевдокубическую симметрию и ромбоэдрическую для $0.50 < x < 0.70$.

В работах [3,4] изучались диэлектрические свойства керамик $\text{PMN}-x\text{PZT}$ с разной величиной x . Было показано, что МФГ между тетрагональной и псевдокубической (ромбоэдрической) фазами лежит вблизи $x \sim 0.4-0.5$. Обычно фазовый переход между ромбоэдрической и тетрагональной фазами в бинарных и тройных системах типа $\text{PMN}-x\text{PT}$, $\text{PIN}-\text{PMN}-\text{PT}$ и ряда других [5-7] про-

исходит не сразу, а через промежуточную моноклинную или орторомбическую фазы.

Ситуация в соединениях $\text{PMN}-x\text{PZT}$, как показано в работах [2,8], существенно отличается от предыдущей. Никаких фаз (моноклинной или орторомбической) не обнаружено при МФП, а в переходной области наблюдается переход из ромбоэдрической фазы с ближним порядком в ромбоэдрическую фазу с дальним порядком. Этот переход не требует вращения поляризации. Отсутствие промежуточной фазы, и при этом наличие достаточно большого пьезоэффекта, делают соединения $\text{PMN}-x\text{PZT}$ особенно привлекательными для исследователей.

Наиболее интересным объектом для изучения является прозрачная сегнетоэлектрическая керамика $\text{PMN}-x\text{PZT}$, т.к. при высокой прозрачности и прекрасных электрооптических свойствах она может быть использована для различных оптических применений из-за низкой стоимости продукции, простоты приготовления керамики разных размеров и форм с хорошим контролем состава.

В наших работах [9,10] мы впервые приготовили прозрачную керамику $\text{PMN}-x\text{PZT}$ с $x = 10, 16, 23$ и 33% с высокой прозрачностью ($\sim 65\%$) и большой величиной электрооптического эффекта. Дальнейшие немногочисленные исследования оптических и диэлектрических свойств, проведенные в электрических полях [11,12], показали, что доминирующим фактором в поведении этих свойств в поле является доменная структура. Тем интереснее исследовать связь доменной структуры с другими, еще не изученными, свойствами. Совсем нет сведений о ее влиянии на кинетику процесса поляризации при индуцировании фазового перехода в электрическом поле.

Составы $\text{PMN}-x\text{PZT}$ ($x < 0.40$) относятся к релаксорам. Напомним, что необычные свойства релаксоров связаны с полярными нанообластями (PNR), которые возникают при высоких температурах, растут при понижении температуры и замерзают ниже температуры Фогеля–Фулчера T_{VF} , не образуя дальнего порядка (стекольное состояние). Свойства системы в таком замороженном неравновесном состоянии должны зависеть от времени, а также от поведения PNR, которое определяется составом, температурой, внешним полем и рядом других факторов. Приложение электрического поля может трансформировать релаксорное состояние в сегнетоэлектрическое упорядоченное состояние с дальним порядком. Именно такие процессы, индуцированные электрическим полем, играют важную роль в поведении релаксорных соединений и интенсивно исследуются для того, чтобы выявить природу PNR и их эволюцию под действием различных внешних условий.

В настоящей работе изучена кинетика индуцированного фазового перехода в прозрачной сегнетокерамике $\text{PMN}-x\text{PZT}$ с разным содержанием x ($x = 16, 23, 33\%$) и ее связь с доменной структурой. Измерены оптическое пропускание и временные зависимости изменения диэлектрической проницаемости в различных электрических полях.

2. Исследуемые образцы и методика эксперимента

Высокопрозрачная керамика $\text{PMN}-x\text{PZT}$ ($x = 16, 23, 33$) с соотношением $\text{Ti}:\text{Zr}$ равным 53:47, изготавливалась с использованием необычного двухступенчатого метода спекания, описанного в нашей работе [9]. Для того чтобы увеличить вероятность образования перовскитовой фазы и уменьшить присутствие пироклорной фазы при приготовлении керамики, вместо цирконата свинца использовался цирконат–титанат свинца.

Полученные образцы были высокого оптического качества. Для оптических измерений спеченные образцы полировались до толщины 0.5 mm. Диэлектрические и оптические свойства этих прозрачных керамик подробно исследовались в наших работах [9–11] и в работе [12]. Образцы, изучаемые в данной работе, имели следующие характерные температуры: $\text{PMN}-16\text{PZT}$ температура Кюри $T_c \sim 320$ K, температура Фогеля–Фулчера $T_{\text{VF}} = 285-295$ K; $\text{PMN}-23\text{PZT}$ — $T_c \sim 340$ K, $T_{\text{VF}} = 315-320$ K, $\text{PMN}-33\text{PZT}$ — $T_c \sim 380-390$ K, $T_{\text{VF}} \sim 360$ K.

Универсальный измеритель E7-11 использовался для диэлектрических измерений. Для оптических измерений применялся He–Ne-лазер.

Перед каждым измерением образец сначала нагревался без поля до температур, превышающих температуру T_{maxc} на ~ 50 K, и выдерживался при этой температуре 10–15 min для того, чтобы устранить в образцах эффекты памяти, связанные с приложением электрического поля. После отжига образцы 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 на частоте 1 kHz. Измерения проводились непосредственно после отжига образцов.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 показана зависимость пропускания образцов $\text{PMN}-x\text{PZT}$ с разным содержанием x от длины волны света, опубликованная нами в работе [9]. Из рисунка видно, что образцы $\text{PMN}-33\text{PZT}$ имеют более низкую прозрачность в видимой и инфракрасной области по сравнению с образцами с меньшим x . Пропускание образцов $\text{PMN}-16\text{PZT}$ и $\text{PMN}-23\text{PZT}$ при комнатной температуре в области 600–2100 nm составляло $\sim 65\%$, а образцов $\text{PMN}-33\text{PZT}$ $\sim 40\%$, потери на отражение были 20–25%. Изучение микроструктуры исследуемых керамик и наблюдение сегнетоэлектрических доменов с помощью пьезорезонансного силового микроскопа, проведенное нами в работе [9], показало, что керамики $\text{PMN}-16\text{PZT}$ и $\text{PMN}-23\text{PZT}$ содержат мелкие нерегулярные пальчиковые домены, в то время как

состав PMN₃₃PZT характеризуется присутствием больших сегнетоэлектрических макродоменов в комбинации с небольшой долей пальчиковых доменов. Именно присутствие доменов больших размеров приводит к увеличению рассеяния света и уменьшению прозрачности.

На рис. 2–4 представлены временные зависимости изменений диэлектрической проницаемости (ϵ/ϵ_0) в разных электрических полях для составов PMN–16PZT (рис. 2), PMN–23PZT (рис. 3) и PMN–33PZT (рис. 4), где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость до приложения поля, ϵ — диэлектрическая проницаемость в разные моменты времени. Поле прикладывалось к образцам в течении 300–4000 с., после чего выключалось. Заметим, что поле прикладывалось ко всем образцам в стекольной фазе. Поэтому измерения на рис. 3 и 4 производились при комнатной температуре, а на рис. 2 при 280 К, т.к. в

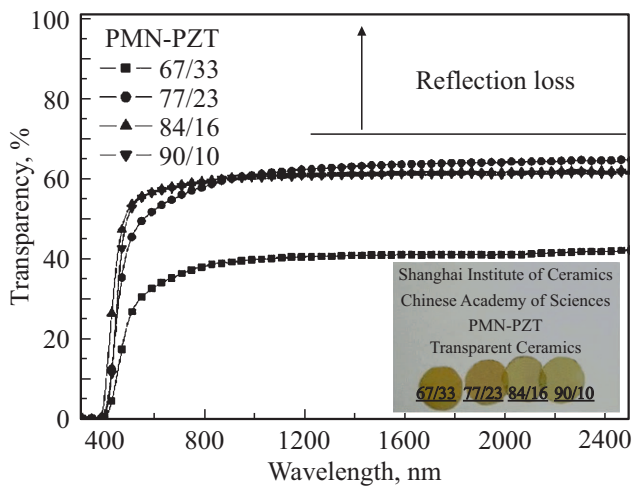


Рис. 1. Оптическое пропускание в видимой и инфракрасной областях спектра в прозрачной керамике PMN–*x*PZT (*x* = 10, 16, 23, 33) толщиной 0.5 mm.

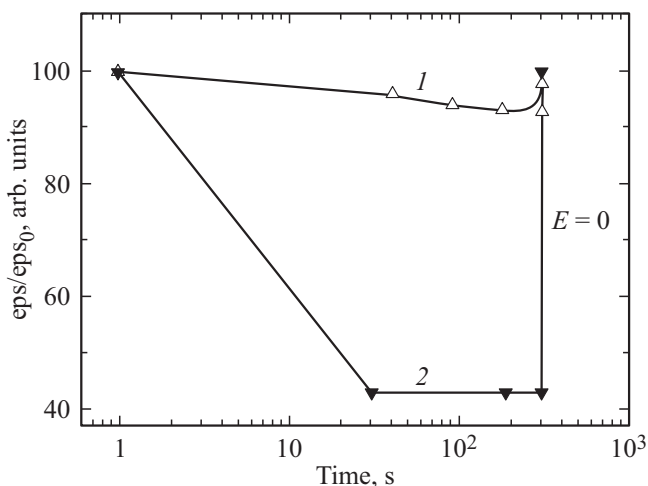


Рис. 2. Относительные изменения диэлектрической проницаемости (ϵ/ϵ_0) (ϵ_0 — величина в нулевом поле) со временем при температуре 280 К в прозрачной керамике PMN–16PZT в разных электрических полях (E , kV/cm): 1 — 1, 2 — 3.

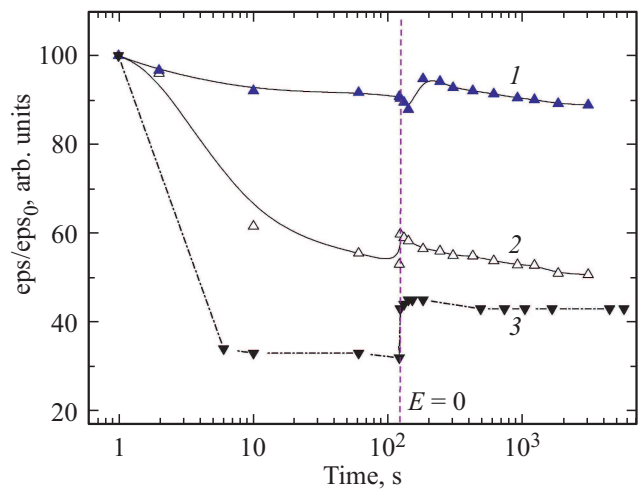


Рис. 3. Относительные изменения диэлектрической проницаемости (ϵ/ϵ_0) со временем при температуре 300 К в прозрачной керамике PMN–23PZT в разных электрических полях (E , kV/cm): 1 — 1, 2 — 2, 3 — 6.

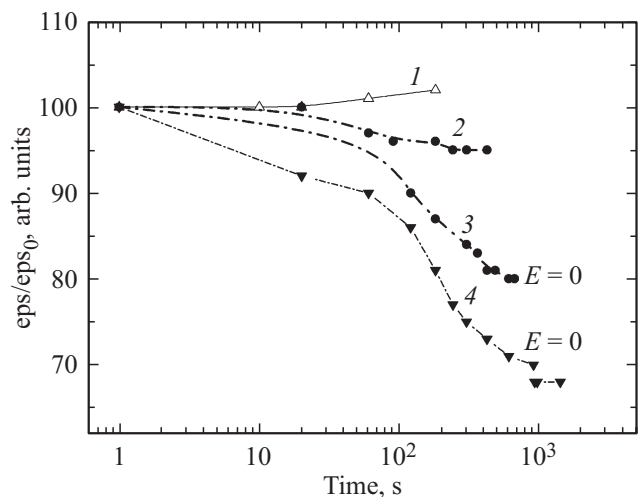


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости (ϵ/ϵ_0) от времени при температуре 300 К в прозрачной керамике PMN–33PZT в разных электрических полях (E , kV/cm): 1 — 0.75, 2 — 2, 3 — 3, 4 — 5.

этом составе керамики температура T_{vf} ниже комнатной. Видно, что приложение электрического поля ~ 1 kV/cm не приводит к существенным изменениям ϵ во всех трех составах (кривые 1 рис. 2–4). С дальнейшим увеличением электрического поля в соединениях PMN–16PZT и PMN–23PZT за короткий промежуток времени происходит резкое уменьшение ϵ (рис. 2, кривая 2 и рис. 3, кривые 2, 3), в то время как в керамике PMN–33PZT эти изменения значительно меньше и происходят за более длительное время (рис. 4, кривые 2–4).

Наблюдаемое на рис. 2–4 различие в поведении ϵ в керамиках разного состава, скорее всего, связано с разной доменной структурой. Так как в составах PMN–16PZT и PMN–23PZT домены более мелкие, то изменения диэлектрической проницаемости со

временем происходят практически мгновенно после включения поля, превышающего пороговое (рис. 2, 3). В PMN–33PZT — домены крупные, и чтобы индуцировать сегнетоэлектрическую фазу с дальним порядком нужно большее время (рис. 4). Увеличение содержания PZT компоненты приводит к уменьшению релаксорных свойств и приобретению черт нормального сегнетоэлектрика. Действительно, керамика PMN–33PZT имеет квадратную петлю гистерезиса, характерную для нормальных сегнетоэлектриков, а составы PMN–16PZT — узкую ненасыщенную петлю, что свойственно релаксорам [9]. Составы PMN–23PZT занимают промежуточное положение.

Поведение индуцированной в поле фазы и ее стабильность после выключения поля сильно зависят от состава исследуемых керамик. Так в составе PMN–16PZT с наиболее выраженными релаксорными свойствами выключение электрического поля приводит к скачкообразному возрастанию величины ϵ практически до первоначального значения (рис. 2, кривая 2). В составах PMN–23PZT после выключения электрического поля величина ϵ (рис. 3, кривые 2, 3) возрастает незначительно и ее значение меньше, чем до приложения поля. Это может быть связано с возвращением не всего объема кристалла, а только небольшой доли заполяризованных областей в релаксорное состояние. Эта частично упорядоченная сегнетоэлектрическая структура остается практически стабильной после выключения поля (рис. 3, кривая 3) во временном интервале, используемом в настоящей работе (до двух h). В составах PMN–33PZT, близких к нормальному сегнетоэлектрику, индуцированная фаза с дальним порядком остается полностью стабильной и после выключения электрического поля.

Наиболее наглядно процесс изменения ϵ иллюстрируется рис. 5, на котором представлено изменение величины ϵ/ϵ_0 при увеличении электрического поля во всех трех составах. Каждое поле прикладывалось последовательно и выдерживалось в течение двух минут. Измерения диэлектрической проницаемости проводились спустя две минуты после приложения поля. Из кривых 1–3 видно, что приложение поля до 1 kV/cm в течение двух min изменяет величину ϵ/ϵ_0 всего на 5% во всех трех составах, в то время как приложение поля ~ 2 kV/cm в течение того же времени приводит к существенным изменениям ϵ/ϵ_0 : в составах PMN–16PZT почти на 60% и в составах PMN–23PZT на 40%, причем изменения происходят практически мгновенно после включения поля. Изменения величины ϵ/ϵ_0 в составах PMN–33PZT в том же поле менее существенны и составляют ~ 5 –7%.

Как уже было сказано выше, уменьшение ϵ свидетельствует об увеличении объема сегнетоэлектрической фазы. Используя данные рис. 2–5, на рис. 6 (кривые 1–3) представлена зависимость изменения фракции сегнетоэлектрической фазы от величины электрического поля для трех составов керамик за один и тот же промежуток времени (2 min). В составе PMN–16PZT

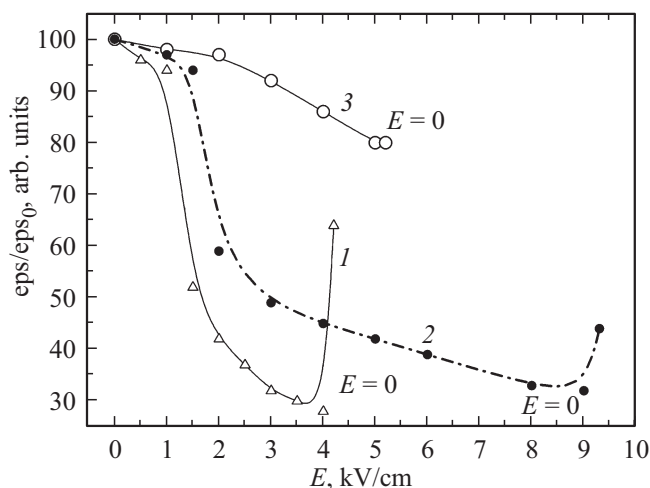


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля для керамики PMN–16PZT при 275 К (кривая 1), PMN–23PZT при 300 К (кривая 2) и PMN–33PZT при 300 К (кривая 3). Каждое поле прикладывалось в течение 2 min.

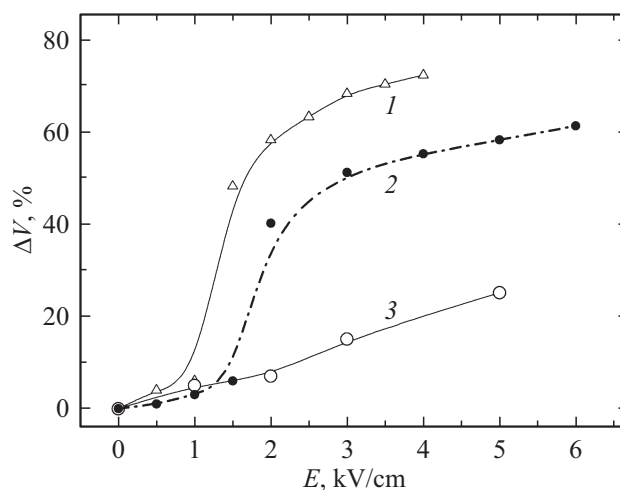


Рис. 6. Зависимость изменения фракции сегнетоэлектрической фазы от величины электрического поля для трех составов керамик за один и тот же промежуток времени (2 min): PMN–16PZT (кривая 1), PMN–23PZT (кривая 2), PMN–33PZT (кривая 3).

(рис. 6, кривая 1) доля релаксорной параэлектрической фазы велика, сегнетоэлектрические домены мелкие и даже небольшого электрического поля достаточно, чтобы индуцировать в определенной части объема сегнетоэлектрическую фазу, однако эта индуцированная фаза существует только в присутствии электрического поля (рис. 2). С увеличением содержания PZT фракция релаксорной фазы в объеме образца уменьшается, домены укрупняются, и доля сегнетоэлектрической индуцированной фазы уменьшается (рис. 6, кривые 2, 3). В составе PMN–33PZT, близком к нормальному сегнетоэлектрику, фракция релаксорной фазы ничтожна,

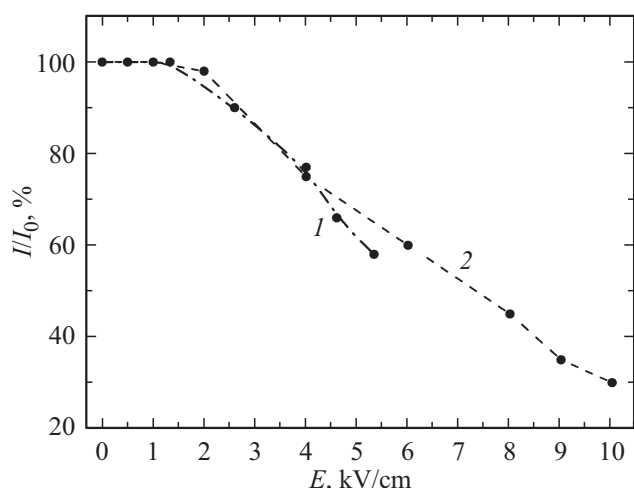


Рис. 7. Зависимость относительного изменения интенсивности оптического пропускания (I/I_0) от напряженности электрического поля (I_0 — первоначальное значение оптического пропускания в отсутствие электрического поля): 1 — наши измерения, 2 — данные, взятые из работы [12].

и доля, индуцированной в поле фазы, невелика ($\sim 20\%$ в поле 5 kV/cm) (кривая 3).

На рис. 7 (кривая 1) приведены результаты измерений оптического пропускания в электрических полях для керамики PMN–23PZT. Аналогичная зависимость наблюдалась для прозрачной керамики того же состава авторами работы [12] (кривая 2). Видно хорошее совпадение обеих кривых. Уменьшение пропускания обусловлено ростом электрически индуцированных полярных областей или доменов. Возникновение в поле частично упорядоченной сегнетоэлектрической структуры или доменов больших размеров может приводить, соответственно, к большим доменным стенкам, которые рассеивают падающий свет. Сравнивая рис. 5 и 7 можно видеть, что характер поведения диэлектрического и оптического откликов при изменении величины постоянного электрического поля идентичен. Это еще раз подтверждает преобладающий вклад доменов в пропускание прозрачной керамики. Подобные зависимости наблюдались и для керамик PMN–16PZT и PMN–33PZT.

4. Заключение

В настоящей работе изучены оптическое пропускание и изменение со временем диэлектрической проницаемости в разных электрических полях в прозрачной сегнетокерамике PMN– x PZT с $x = 16, 23, 33\%$.

Обнаружено, что в составах с меньшим содержанием PZT (PMN–16PZT и PMN–23PZT) приложение электрического поля, большего некоторого порогового, вызывает практически мгновенное уменьшение диэлектрической проницаемости, связанное с фазовым переходом в сегнетоэлектрическую фазу с дальним порядком. В составах PMN–33PZT изменения диэлектрической

проницаемости значительно меньше и происходят за более длительное время.

Показано, что поведение индуцированной в поле фазы и ее стабильность после выключения поля сильно зависят от состава исследуемых керамик. В керамике с наиболее ярко выраженными релаксорными свойствами (PMN–16PZT) выключение электрического поля приводит к скачкообразному возрастанию величины ϵ до первоначального значения, наблюдаемого до приложения электрического поля. В составах, близких к нормальному сегнетоэлектрику (PMN–33PZT), индуцированная в поле фаза с дальним порядком остается полностью стабильной и после выключения электрического поля.

Наблюдаемое различие во временных зависимостях диэлектрической проницаемости в керамиках разного состава, скорее всего, связано с разными размерами сегнетоэлектрических доменов. Именно присутствие в кубической релаксорной фазе сегнетоэлектрических доменов больших размеров (PMN–33PZT) приводит к уменьшению доли релаксорной фазы и увеличению времени, необходимого для индуцирования сегнетоэлектрической фазы с дальним порядком.

Благодарности

Автор благодарен проф. G. Li из Шанхайского института керамики за предоставление высококачественных образцов прозрачной керамики.

Конфликт интересов

У автора отсутствует конфликт интересов

Список литературы

- [1] R. Yimnirun, S. Ananta, E. Meechoowas, S. Wonsaenmai. *J. Phys.* **36**, 1615 (2003).
- [2] G. Singh, V.S. Tiwari. *J. Appl. Phys.* **101**, 014115 (2007).
- [3] R. Yimnirun, S. Ananta, P. Laoratakul, S. Songklanakarin. *J. Sci. Technol.* **26**, 529 (2004).
- [4] Shujun Zhang, Sung-Min Lee, Dong-Ho Kim, Ho-Yong Lee, Thomas R. Shrout. *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 3859.
- [5] S.-E. Park, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- [6] J. Kuwata, K. Uchino, S. Nomura. *Ferroelectrics* **37**, 579 (1981).
- [7] D. Vieland, J.F. Li. *J. Appl. Phys.* **89**, 1826 (2001).
- [8] Wenhui He, Tong Jiang, Qiang Li, Xiaoqing Xi, Qingfeng Yan. *J. Am. Ceram. Soc.* **100**, 1724 (2017).
- [9] W. Ruan, G.R. Li, J.T. Zeng, L.S. Kamzina, H.R. Zeng, L.Y. Zheng, A.L. Ding. *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 2103 (2012).
- [10] Л.С. Камзина, Wei Ruan, Guorong Li, Jiangtao Zeng. *ФТТ* **54**, 1899 (2012).
- [11] Л.С. Камзина, Л.А. Кулакова, G. Li. *ФТТ* **61**, 104 (2019).
- [12] Wei Zhao, Wei Ruan, Jiangtao Zeng, Lizhu Huang, Kunyu Zhao, Liaoying Zheng, Huarong Zeng, Yibo Zhou, Heji Yang, Xuezheng Ruan, Guorong Li. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 062907 (2014).

Редактор Т.Н. Василевская