

06

Диэлектрические свойства и теплоемкость сегнетоэлектрической керамики $(1 - x)\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$

© С.Н. Каллаев¹, А.Р. Билалов¹, Р.М. Ферзилаев¹, З.М. Омаров¹, К. Борманис², С.М. Садыков³

¹ Институт физики ДагНЦ РАН,
Махачкала, Россия

² Институт физики твердого тела Латвийского университета,
Рига, Латвия

³ Дагестанский государственный университет,
Махачкала, Россия

E-mail: kallaev-s@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 5 марта 2012 г.)

Проведены исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости и теплоемкости смешанной системы $(1 - x)\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (где $x = 0.3, 0.4, 0.5$) в широком интервале температур 290–700 К. Показано, что в составе с $x = 0.3$ при $T_m \approx 315$ К реализуется размытый фазовый переход. Для всех исследованных составов при $T \approx 315$ К обнаружена аномалия теплоемкости, характерная для фазового перехода.

Работа выполнена при поддержке ФЦП „Наука и научно-педагогические кадры инновационной России“ и РФФИ,

Сегнетокерамические материалы со структурой типа перовскита, благодаря своим особым физическим свойствам и возможности их варьирования при изменении химического состава, находят широкое применение в различных устройствах и приборах современной техники. В последние годы повышенное внимание уделяется к исследованиям керамических сегнеторелаксоров на основе оксидных твердых растворов, которые обладают своеобразной кристаллической структурой и уникальными физическими свойствами, в частности, огромной диэлектрической проницаемостью, высокими пьезоэлектрическими и электрострикционными коэффициентами. При этом наибольший интерес представляют многокомпонентные смешанные перовскиты и новые явления, наблюдаемые в них. Одним из представителей смешанных сегнеторелаксоров является система $(1 - x)\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PNN– x PT). Соединение PNN относится к семейству кислородных керамических соединений и является представителем материалов с релаксаторным поведением [1] и мультиферроиком [2]. Согласно [1,2] в керамике PNN при температурах $T_m \approx 153$ К и $T_N \approx 5$ К, соответственно, реализуются размытый фазовый переход в ромбоэдрическую фазу (с частотно-зависимым пиком диэлектрической проницаемости ϵ_m) и антиферромагнитный переход. Титанат свинца PT является типичным сегнетоэлектриком, в котором при температуре сегнетоэлектрического перехода из кубической в тетрагональную фазу $T_c \approx 490$ К наблюдается острый частотно-независимый пик ϵ_c . При добавлении PT к PNN появляется морфотропная область, где могут реализоваться несколько фаз (кубическая, псевдокубическая, тетрагональная и ромбоэдрическая) в зависимости от содержания x [3,4]. Так согласно работе [3] морфотропная область (МО) для системы $(1 - x)\text{PNN} - x\text{PT}$ реализуется

в области $0.3 < x < 0.4$, а в работе [4] МО наблюдается в интервале $0.34 \leq x \leq 0.38$. Релаксорные свойства в этой системе начинают проявляться при $x \leq 0.35$ [4–6].

Исследования системы $(1 - x)\text{PNN} - x\text{PT}$ с помощью структурных и электрических методов проводились в ряде работ [4–8]. Однако остается много нерешенных вопросов, касающихся природы фазовых переходов и аномального поведения физических свойств в этом соединении в широком температурном диапазоне. Более того, структура кристалла и ее изменения с температурой в настоящее время являются предметом обсуждения. Все это стимулирует и делает актуальными дальнейшие подробные исследования смешанных релаксорных сегнетоэлектриков. В частности, исследования теплоемкости бинарной системы $(1 - x)\text{PNN} - x\text{PT}$ не проводились. Калориметрические исследования позволяют регистрировать аномалии теплоемкости любой природы и получить важную информацию о характере физических явлений в исследуемых материалах.

В данной работе представлены результаты исследований диэлектрической проницаемости и теплоемкости смешанной системы $(1 - x)\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (где $x = 0.3, 0.4, 0.5$) в широком интервале температур 250–700 К и анализ их поведения с учетом структурных данных.

Образцы для исследований PNN–PT приготавливались с использованием обычной керамической технологии в Институте физики твердого тела Латвийского университета. В качестве исходных материалов использованы оксиды: PbO — чистота 99.5%, NiO — 99.0%, Nb₂O₅ — 99.9%, TiO₂ — 99.9%. Исходная шихта (смесь соответствующих оксидов по составу и весу) была обработана (размолота) в яшмовых мельницах в спирте в течении 12 h. Потом масса сушилась, и проводился

твердофазный синтез при температуре 1000–1050°C в течение 2 h. После размельчения полученных заготовок и гомогенизации массы проводился обжиг керамики при температуре 1200–1230°C в течение одного часа. Из обожженной заготовки вырезались пластины соответствующих размеров.

Измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости проводились стандартным методом с помощью измерительного моста LCR-17 фирмы Intek на частотах от 0.1 до 10.0 kHz. Образец для измерения диэлектрических свойств представлял собой пластину диаметром 5 mm и толщиной 1 mm. На поверхность образца наносились электроды из серебряной пасты, которая обжигалась при температуре 800°C в течение одного часа.

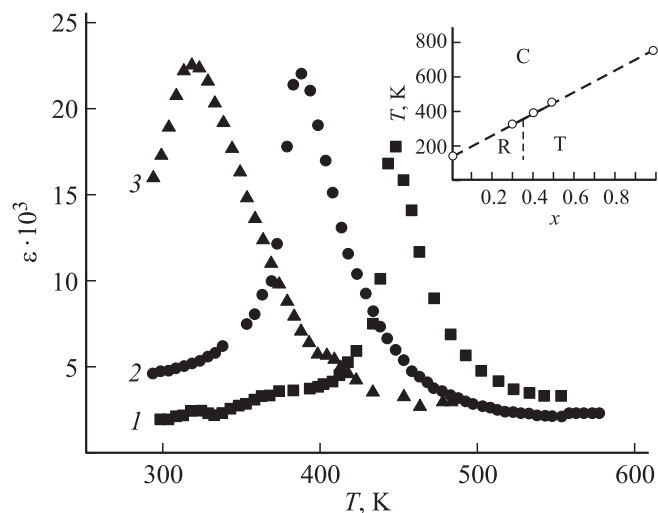


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости пьезокерамики $(1-x)\text{PNN}-x\text{PT}$. x : 1 — 0.5, 2 — 0.4, 3 — 0.3. На вставке: концентрационная фазовая диаграмма.

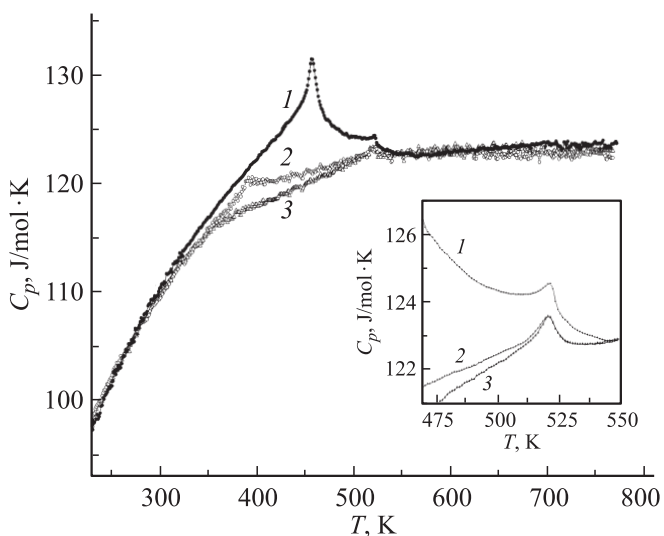


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости пьезокерамики $(1-x)\text{PNN}-x\text{PT}$. x : 1 — 0.5, 2 — 0.4, 3 — 0.3.

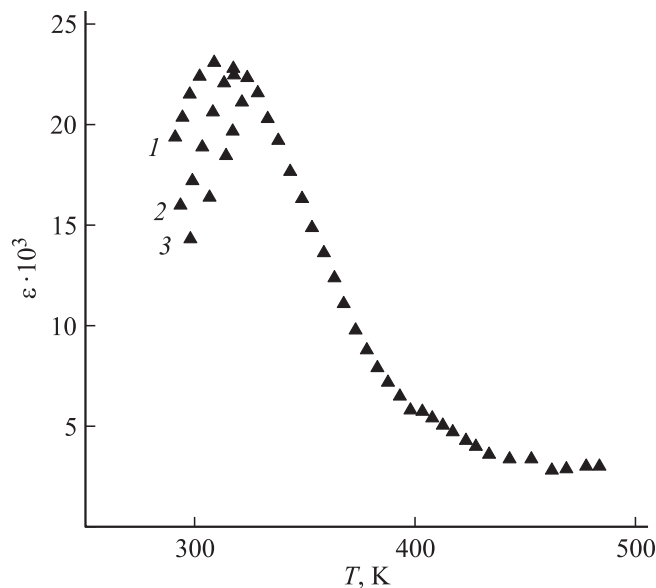


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости пьезокерамики 0.7PNN–0.3PT, измеренные на различных частотах, kHz: 1 — 0.2, 2 — 1.0, 3 — 10.

Измерение теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH (Германия). Скорость изменения температуры образца составляла $5\text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Точность измерения теплоемкости не превышала 3%.

На рис. 1 и 2 приведены результаты исследований температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и теплоемкости C_p пьезокерамики $(1-x)\text{PNN}-x\text{PT}$ различных составов. Температуры фазовых переходов, определенные по максимуму диэлектрической проницаемости ϵ и аномалиям удельной теплоемкости C_p , системы $(1-x)\text{PNN}-x\text{PT}$ с различным содержанием компоненты PbTiO_3 ($x = 0.5, 0.4, 0.3$) равны $T_m \approx 455, 385, 315\text{ K}$ соответственно. Как видно из рис. 1 и 2 с уменьшением величины x температура фазового перехода существенно смещается в область низких температур, причем величина диэлектрической проницаемости в области T_m растет и увеличивается температурная область размытия фазового перехода.

Согласно работам [4–6] для составов 0.65PNN–0.35PT и 0.66PNN–0.34PT при T_m наблюдается фазовый переход в тетрагональную фазу, а для составов с $x = 0.30$ и 0.29 — в ромбоэдрическую фазу. На основании полученных результатов исследования и структурных данных, приведенных другими авторами [4–6], на вставке рис. 1 приведена фазовая диаграмма T_m от x (где C — кубическая, T — тетрагональная и R — ромбоэдрическая фазы).

На рис. 3 приведена температурная зависимость диэлектрической проницаемости для состава 0.7PNN–0.3PT для различных частот измерительного поля. Из рисунка видно, что для состава 0.7PNN–0.3PT наблюдается частотно-зависимый пик диэлектрической проницаемости, характерный для размытых фазовых

переходов. Для других исследованных составов с $x = 0.4$ и 0.5 такая зависимость не наблюдалась. Более того, из рис. 2 нетрудно видеть, что аномалия при $T_m \approx 315$ К на температурной зависимости теплоемкости состава $0.7\text{PNN}-0.3\text{РТ}$ размывается и приобретает вид типичный для сегнеторелаксоров [9,10].

Анализ температурной зависимости диэлектрической проницаемости для состава $0.7\text{PNN}-0.3\text{РТ}$ показывает, что в области температур выше T_m $\varepsilon(T)$ меняется по характерному для размытых фазовых переходов степенному закону $1/\varepsilon = A + B(T - T_m)^n$, где $n = 1, 90$, A и B — постоянные коэффициенты. Для составов с $x = 0.5$ и 0.4 зависимость $\varepsilon(T)$ описывается соотношением Кюри–Вейса ($n \approx 1, 0$).

На температурной зависимости теплоемкости сегнетокерамики $(1 - x)\text{PNN}-x\text{РТ}$ при температуре ≈ 520 К (рис. 2) наблюдается аномалия, характерная для фазового перехода. Следует отметить, что высокотемпературная аномалия на зависимости $C_p(T)$ при $T \approx 520$ К, которая наблюдается для всех составов (вставка на рис. 2), обнаружена впервые.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена зависимость T_m от x системы $(1 - x)\text{PNN}-x\text{РТ}$. Показано, что состав с $x = 3$ является сегнеторелаксором. На температурной зависимости теплоемкости для всех исследованных составов обнаружена аномалия, характерная для фазового перехода.

Список литературы

- [1] Г. Смоленский, А.И. Аграновская. ЖТФ, **28**, 7, 1491 (1958).
- [2] T. Shirakami, M. Mituskawa, T. Imai, K. Urabe. Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, **39**, L678 (2000).
- [3] S. Takahashi, S. Miyao, S. Yoneda, M. Kuwabara. Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 4245 (1993).
- [4] C. Lei, K. Chen, X. Zhang, J. Wang. Sol. St. Comm., **123**, 445 (2002).
- [5] S. Singh, A. Kumar Singh, D. Pandey. Phys. Rev. B, **76**, 054 102 (2007).
- [6] B. Fang, D. Wu, Qingbo Du, L. Zhou, Y. Yan. Materials Sciences and Applications, **1**, 66 (2010).
- [7] C. Lei, K. Chen, X. Zhang. Materials Letters, **54**, 8 (2002).
- [8] S. Tsukada, Y. Ike, J. Kano. Appl. Phys. Lett., **89**, 212 903 (2006).
- [9] С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, Р.Г. Митаров, А.Р. Билалов, К. Борманис, С.А. Садыков. ЖЭТФ **138**, 475 (2010).
- [10] Н.В. Горев, И.Н. Флеров, В.С. Бондарев. ЖЭТФ **123**, 599 (2003).