

Краткие сообщения

05;12

Диэлектрические свойства сегнетоэлектрического твердого раствора $(1 - x)\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3 - x\text{Bi}(\text{Sr,Ti})\text{O}_3$

© А.В. Алпатов,¹ А.И. Бурханов,² К. Борманис,³ А. Калване³

¹ НОУ ВПО Волгоградский институт бизнеса,
400048 Волгоград, Россия
e-mail: alpatov80@mail.ru

² Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет,
400074 Волгоград, Россия

³ Институт физики твердого тела Латвийского университета,
Рига, Латвия

(Поступило в Редакцию 31 мая 2011 г.)

Представлены результаты исследования диэлектрического отклика в керамике $0.98\text{Pb}(\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53})\text{O}_3 - 0.02\text{Bi}(\text{Sr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ в широкой области температур при различных величинах переменных и смещающих полей. Установлено, что в температурном интервале $90-160^\circ\text{C}$, расположенном существенно ниже температуры Кюри, проявляются аномалии в поведении диэлектрической нелинейности. Данные аномалии связываются с существованием размытого структурного фазового перехода в исследуемом материале.

Введение

Известно, что к настоящему времени из сегнетоэлектрических материалов в технике наиболее широкое применение получили твердые растворы на основе $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (ЦТС). Это связано с тем, что данные материалы в области морфотропного фазового перехода обладают высокими значениями целого ряда важных физических параметров (например, пьезоэлектрического коэффициента, диэлектрической проницаемости и т.п.). Изменение соотношений компонент Zr/Ti в ЦТС, создание различных многокомпонентных систем на его основе, позволяют значительно варьировать физические свойства ЦТС [1]. Как показывают многочисленные современные исследования, сегнетоэлектрические твердые растворы на основе системы ЦТС остаются весьма актуальными и с фундаментальной точки зрения, так как позволяют анализировать характер различных физических процессов и механизмов, происходящих в гетерофазных структурах [2–5].

В настоящей работе представлены результаты исследования особенностей диэлектрического отклика в сегнетоэлектрическом твердом растворе $0.98\text{Pb}(\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53})\text{O}_3 - 0.02\text{Bi}(\text{Sr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ в широкой области температур.

Образцы и методика измерения

Твердый раствор $0.98\text{Pb}(\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53})\text{O}_3 - 0.02\text{Bi}(\text{Sr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ был изготовлен по обычной керамической технологии. Электроды нанесены на исследуемый образец с помощью метода вжигания

серебряной пасты. Измерения относительной диэлектрической проницаемости ϵ' в слабом переменном поле проводились на частоте 1 kHz в режимах нагрева и охлаждения со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{min}$ с помощью измерителя иммитанса E7-15. Измерения реверсивных зависимостей диэлектрической проницаемости $\epsilon'_r(E_{\pm})$ проводились на установке мостового типа на частоте 1 kHz при ступенчатой подаче на образец смещающего поля E_{\pm} . Амплитуда измерительного поля не превышала 1 V/cm, величина смещающего поля варьировалась от 0 до $+27\text{ kV}/\text{cm}$. При изучении переполяризационных процессов в

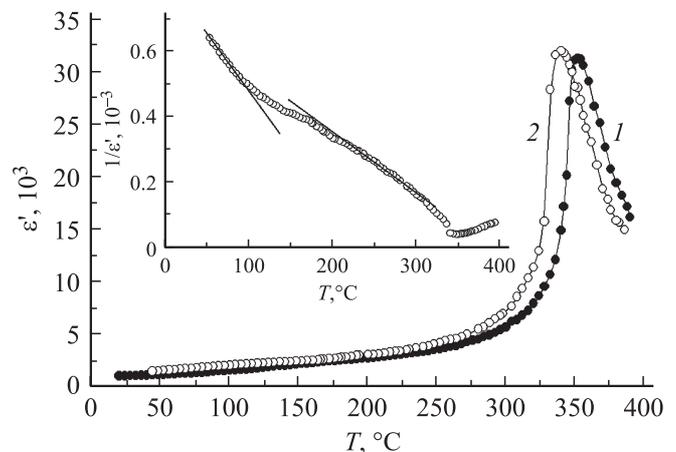


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ в слабых переменных полях: 1 — в режиме нагрева, 2 — в режиме охлаждения образца. Врезка: температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости $1/\epsilon'(T)$ в режиме охлаждения.

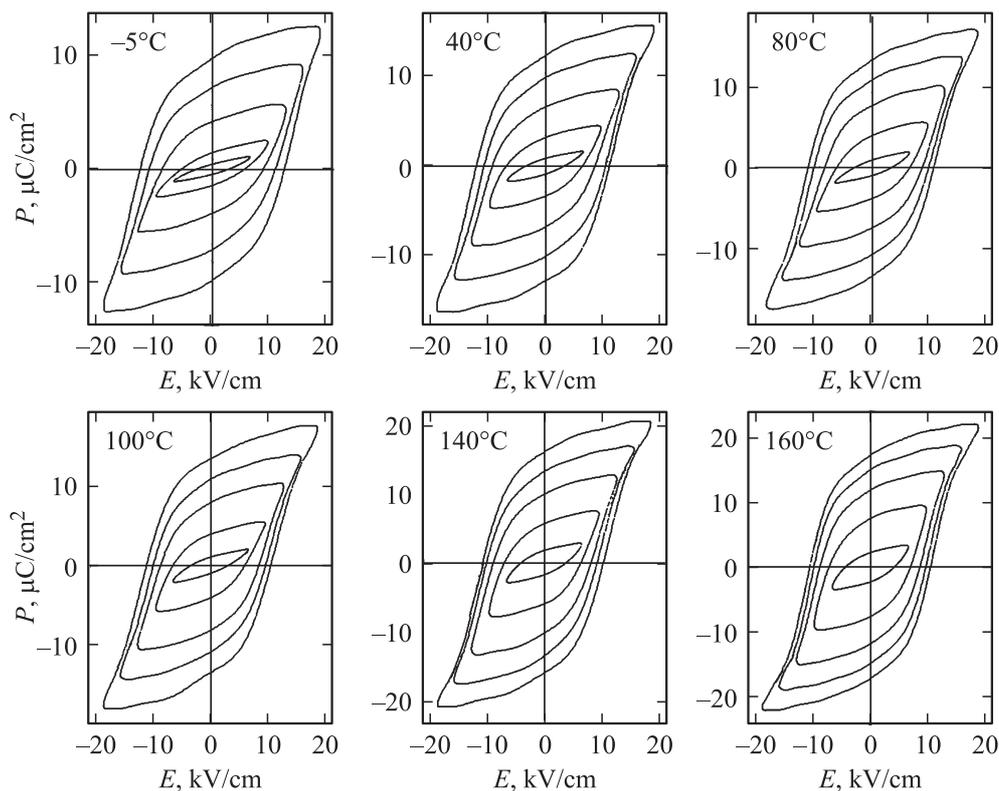


Рис. 2. Температурная эволюция петель поляризации керамики $0.98\text{Pb}(\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53})\text{O}_3-0.02\text{Bi}(\text{Sr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ на частоте 1 Hz.

сильных переменных полях на частотах 0.1, 1 и 10 Hz использовалась модифицированная схема Сойера-Тауэра.

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ керамики $0.98\text{Pb}(\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53})\text{O}_3-0.02\text{Bi}(\text{Sr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$, измеренные в режимах нагрева и охлаждения в слабых переменных полях. Максимум на кривой $\epsilon'(T)$ при температуре T_m обусловлен сегнетоэлектрическим фазовым переходом (СЭФП). Поскольку он размыт незначительно, то T_m можно считать примерно равной температуре Кюри T_c . Наличие температурного гистерезиса максимума, по всей видимости, свидетельствует о реализации при T_c СЭФП первого рода.

На зависимости $1/\epsilon'(T)$, показанной на врезке к рис. 1, помимо аномалии при температуре $\sim 340^\circ\text{C}$, связанной с СЭФП, наблюдается еще одна в температурной области $\sim 90-160^\circ\text{C}$ в виде изгиба кривой $1/\epsilon'(T)$. Такого рода аномалии могут указывать на существование размытого структурного фазового перехода (ФП) при $T < T_c$, о чем свидетельствует целый ряд исследований, в которых изучались подобные объекты. Например, структурный ФП ниже T_c был выявлен в [2,4,5] при ис-

следовании многокомпонентных систем на основе ЦТС, а также цинкониобата свинца [6].

С целью получения большей информации об электрофизических особенностях керамики $0.98\text{Pb}(\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53})\text{O}_3-0.02\text{Bi}(\text{Sr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ в области предполагаемого низкотемпературного ФП, нами были проведены исследования диэлектрической нелинейности в области температур, включающей интервал $90-160^\circ\text{C}$.

На рис. 2 показано поведение петель поляризации (ПП) в керамике $0.98\text{Pb}(\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53})\text{O}_3-0.02\text{Bi}(\text{Sr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ при различных температурах,

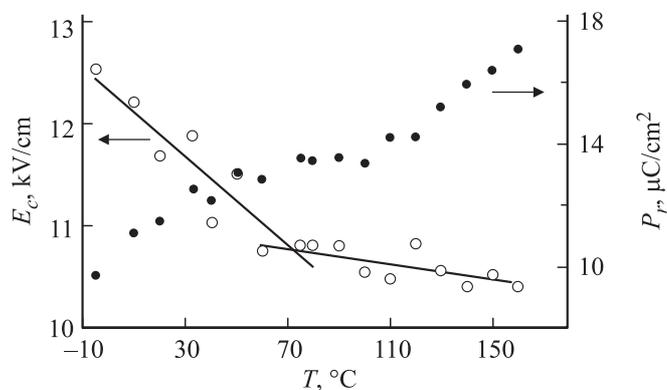


Рис. 3. Температурные зависимости коэрцитивного поля $E_c(T)$ и остаточной поляризации $P_r(T)$, полученные из петель поляризации на частоте 1 Hz.

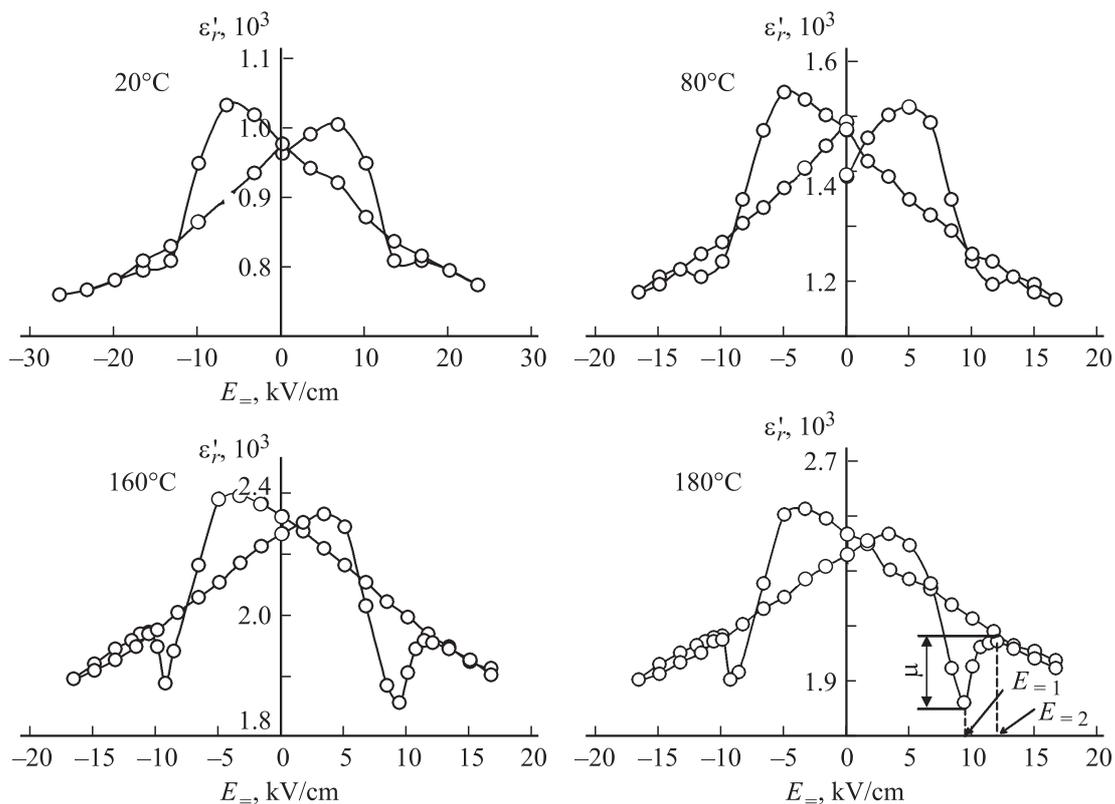


Рис. 4. Реверсивные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'_r(E_-)$ для керамики $0.98\text{Pb}(\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53})\text{O}_3 - 0.02\text{Bi}(\text{Sr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ при различных температурах.

расположенных ниже T_c , в зависимости от амплитуды измерительного поля на частоте 1 Hz. Хорошо прослеживается эволюция ПП от двуугольников Рэлея к типичному виду ПП в сегнетоэлектрике при полях, больших коэрцитивных E_c . Рис. 3 иллюстрирует поведение температурных зависимостей остаточной поляризации $P_r(T)$ и коэрцитивных полей $E_c(T)$, полученных из ПП (рис. 2). На зависимости $P_r(T)$ можно выделить три характерных температурных участка, отличающихся наклоном кривой $P_r(T)$ или скоростью приращения $P_r(\Delta P_r/\Delta T)$. В диапазоне температур от $T \approx -5^\circ\text{C}$ до $T \approx +30^\circ\text{C}$ $\Delta P_r/\Delta T \approx 0.075 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}/^\circ\text{C}$. Затем этот параметр существенно уменьшается ($\Delta P_r/\Delta T \approx 0.012 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}/^\circ\text{C}$), т.е. кривая $P_r(T)$ „выходит на плато“. При $T > 100^\circ\text{C}$ P_r вновь увеличивается с повышением температуры (здесь $\Delta P_r/\Delta T \approx 0.063 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}/^\circ\text{C}$). Из поведения $E_c(T)$ следует, что в области температур, соответствующих плато на кривой $P_r(T)$, зависимость E_c от температуры ослабевает, что проявляется в виде излома кривой $E_c(T)$ при $T \approx 70^\circ\text{C}$.

Такое поведение $P_r(T)$ и $E_c(T)$, по-видимому, свидетельствует о том, что в области температур от $+30$ до $+100^\circ\text{C}$ изменяется фазовое состояние керамики $0.98\text{Pb}(\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53})\text{O}_3 - 0.02\text{Bi}(\text{Sr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$. Учитывая результаты [3], где представлена фазовая $x - T$ диаграмма, можно предположить, что на температурном участке

от $T \approx -5$ до $T \approx +30^\circ\text{C}$ исследуемая керамика находится в моноклинной фазе (пространственная группа Cm). Температурная область ($30 - 100^\circ\text{C}$) соответствует области сосуществования моноклинной и тетрагональной ($P4mm$) фаз, т.е. так называемой морфотропной фазовой границе (МФГ) $Cm - P4mm$. При температурах $T > 100^\circ\text{C}$ исследуемая керамика постепенно переходит в тетрагональную фазу. Следует отметить, что согласно результатам исследований, приведенных в [7], данная МФГ, может соответствовать сосуществованию ромбоэдрической ($R3m$) и тетрагональной фаз. Таким образом, можно предположить, что в области МФГ существуют, по крайней мере, три фазы — ромбоэдрическая, промежуточная моноклинная и тетрагональная [8].

Это предположение находится в соответствии с результатами исследования реверсивных зависимостей $\epsilon'_r(E_-)$ для $0.98\text{Pb}(\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53})\text{O}_3 - 0.02\text{Bi}(\text{Sr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$. Измерения $\epsilon'_r(E_-)$ проходили в диапазоне температур от $T = -160$ до 180°C . Из анализа реверсивных зависимостей следует, что кроме максимумов $\epsilon'_r(E_-)$, соответствующих коэрцитивным полям $\pm E_c$ в ходе $\epsilon'_r(E_-)$ при некоторых значениях смещающего поля $E_- > E_c$, начиная с $T \approx 20^\circ\text{C}$, проявляется локальный минимум $\epsilon'_r(E_-)$ (рис. 4). Данный минимум $\epsilon'_r(E_-)$ иллюстрирует наличие эффекта пьезоэлектрического зажатия антипараллельных доменов (эффект Драугарда-Янга) [9]. Для численной

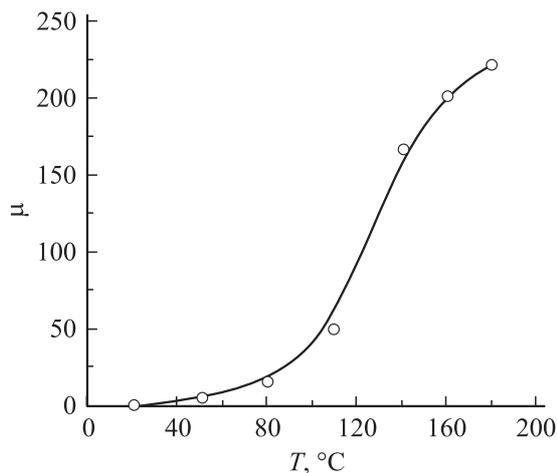


Рис. 5. Температурная зависимость глубины локального минимума $\mu(T)$.

характеристики проявления данного эффекта мы ввели величину μ — глубину локального минимума, которая определялась как разница в значениях ϵ'_r при $E_{=1}$, соответствующему локальному минимуму $\epsilon'_r(E_{=})$, и при $E_{=2}$, соответствующему снятию зажатия антипараллельных доменов (см. рис. 4, $T = 180^\circ\text{C}$): $\mu = \epsilon'_r(E_{=2}) - \epsilon'_r(E_{=1})$.

Из хода температурной зависимости $\mu(T)$ (рис. 5), следует, что существенное изменение значений μ происходит при $T > 100^\circ\text{C}$. Это, вероятно, обуславливается следующими причинами. При $T > 100^\circ\text{C}$ соотношение фаз в исследованной системе на основе ЦТС, находящейся на МФГ, начинает меняться при повышении температуры в сторону увеличения содержания тетрагональной фазы. Естественно, при этом будет меняться доменная структура, которая и будет определять в дальнейшем макроскопические свойства материала. То есть, когда с увеличением температуры содержание 180° доменов в тетрагональной фазе растет, будет происходить и резкий рост зависимости $\mu(T)$, связанный с пьезоэлектрическим зажатием антипараллельных 180° доменов. Кроме того, как следует из рис. 5, кривая $\mu(T)$ начинает выходить на насыщение, что может указывать на достижение при этих температурах максимального количества существующих при данных условиях антипараллельных доменов.

Заключение

В заключение сформулируем основные выводы, которые следуют из настоящей работы.

1. Выявленный температурный гистерезис максимума на зависимости $\epsilon'(T)$ может свидетельствовать о том, что СЭФП в керамике $0.98\text{Pb}(\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53})\text{O}_3-0.02\text{Bi}(\text{Sr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ является ФП первого рода.

2. Характер диэлектрической нелинейности в исследованной керамике свидетельствует о том, что в области температур $90^\circ\text{C} < T < 160^\circ\text{C}$ происходит размытый структурный ФП.

Список литературы

- [1] Горши А.В., Дудкевич В.П., Курпьянов М.Ф., Панич А.Е., Турик А.В. Пьезоэлектрическое приборостроение. Т. I. Физика сегнетоэлектрической керамики. М.: ИПРЖ, 1999. 368 с.
- [2] Юхнов И.В., Гавриляченко В.Г., Семенчев А.Ф., Акбаева Г.М. // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 7. С. 1372–1374.
- [3] Noheda B., Cox D.E., Shirane G., Guo R., Jones B., Cross L.E. // Phys. Rev. 2001. Vol. 63. N 1. P. 014 103.
- [4] Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н., Ярославцева Е.А., Дудкина С.И., Демченко О.А., Юрасов Ю.И., Есис А.А., Андрюшина И.Н. // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 8. С. 1469–1475.
- [5] Бурханов А.И., Шильников А.В., Мамаков Ю.Н., Акбаева Г.М. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 9. С. 1665–1670.
- [6] Mingron S., Wenwu C. // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. P. 192 909.
- [7] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Соколов А.И., Юшин Н.К. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 396 с.
- [8] Демченко О.А., Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Турик А.В., Шилкина Л.А., Дудкина С.И. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 9. С. 64–70.
- [9] Drougard M.F., Young D.R. // Phys. Rev. 1954. Vol. 94. N 6. P. 1561.