

УДК 537.226.4

©1994

РАЗМЫТЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМАХ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ПЕРОВСКИТОВ С МОРФОТРОПНОЙ ФАЗОВОЙ ГРАНИЦЕЙ

Н.М.Олехнович, А.Н.Салак, В.К.Савчук, Н.В.Пушкарев, А.Д.Шилин

На основе феноменологического подхода проведено исследование сегнетоэлектрического фазового перехода для метастабильных перовскитных систем твердых растворов $\text{Pb}[\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ и $\text{Pb}[\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]_x[\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]_{1-x}\text{O}_3$, синтезируемых при высоких давлениях и температурах. В системах имеет место морфотропная фазовая граница (МФГ) в области составов $x = 0.3$ и 0.17 соответственно. Показано, что данные системы характеризуются высокой степенью размытия фазового перехода, которая минимальна в области МФГ. Относительная термодинамическая устойчивость обеих систем по мере приближения к МФГ снижается. В системе $\text{Pb}[\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ скорость линейного изменения температуры Кюри от состава на МФГ испытывает скачок.

Среди перовскитов сложного состава известна большая группа сегнетоэлектриков, у которых наблюдается размытый фазовый переход (РФП) из дипольно-упорядоченного в параэлектрическое состояние. Одно из существенных отличий таких сегнетоэлектриков от обычных заключается в том, что фазовый переход происходит не при определенной температуре (точке Кюри), а в пределах некоторой области температур, так называемой области Кюри. Природа РФП в основном связывается с флуктуациями состава [1].

Температурная зависимость обратной величины диэлектрической проницаемости ($1/\varepsilon(T)$) в области $T > T_m$ (T_m — температура, соответствующая максимуму $\varepsilon(T)$) для сегнетоэлектриков с РФП не подчиняется линейному закону Кюри-Вейсса, а имеет более сложный характер. Согласно [2], вблизи максимума $\varepsilon(T)$ она является квадратичной

$$1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m = \frac{(T - T_m)^2}{c}. \quad (1)$$

Здесь значение ε_m — значение диэлектрической проницаемости в максимуме, c — константа. В [3] для описания указанной зависимости использовано эмпирическое соотношение

$$1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m = \frac{(T - T_m)^\gamma}{c}, \quad (2)$$

где γ и s полагаются постоянными, причем $1 < \gamma < 2$. Предельные значения $\gamma = 1$ и $\gamma = 2$ приводят соответственно к закону Кюри-Вейсса и квадратичной зависимости (2). В действительности параметр γ , как показано в [4], зависит от температуры и дисперсии флуктуации состава системы.

РФП также наблюдается для сложных метастабильных перовскитов, синтезируемых при высоких давлениях и температурах. Метастабильные перовскиты помимо всего прочего позволяют расширить класс твердых растворов с морфотропной фазовой границей (МФГ), в области которой составы характеризуются, как правило, аномально высокими значениями сегнето- и пьезоэлектрических параметров [1].

На основе метастабильного перовскита $\text{PbAl}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ [5] получены системы твердых растворов $\text{Pb}[\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ и $\text{Pb}[\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]_x[\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]_{1-x}\text{O}_3$ [6,7]. Каждая из этих систем проявляет сегнетоэлектрические свойства и характеризуется наличием МФГ вблизи составов $x = 0.3$ и 0.17 соответственно.

В данной работе ставилась задача анализа температурной зависимости диэлектрической проницаемости для метастабильных перовскитных систем на основе $\text{PbAl}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ с использованием феноменологического подхода для описания РФП в сложных перовскитах и оценки концентрационного изменения характеристик такого перехода для анализируемых систем, включая область МФГ.

Согласно флуктуационной модели РФП, сегнетоэлектрик состоит из микрообластей, которые различаются составом и соответственно значением температуры Кюри. Распределение данных микрообластей по локальным температурам Кюри ϑ можно представить функцией Гаусса [2]

$$F(\vartheta) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp\left\{-\frac{(\vartheta - T_0)^2}{2\sigma^2}\right\}, \quad (3)$$

где T_0 — средняя температура фазового перехода системы, т.е. температура, при которой половина объема ее находится в спонтанно-поляризованном состоянии; σ — параметр размытия или дисперсия разброса микрообластей по значению температуры Кюри.

С помощью (3) можно найти среднее значение обратной величины диэлектрической восприимчивости $1/\chi$, которая в отличие от ϵ [4] является аддитивной, поскольку $1/\chi$ представляет собой вторую производную от плотности свободной энергии G по поляризации

$$\overline{1/\chi} = \int_0^{\infty} F(\vartheta)(1/\chi)d\vartheta, \quad (4)$$

где χ — значение диэлектрической восприимчивости микрообластей с температурой Кюри ϑ .

Выражение (4) записано без учета взаимодействия спонтанно-поляризованных микрообластей. Такое предположение, по-видимому, допустимо при $T > T_0$, когда большая часть микрообластей не поляризована. Эффект взаимодействия микрообластей при $T < T_0$ частично может быть учтен введением эффективного параметра размытия σ_{eff} .

Поскольку для анализируемых систем метастабильных перовскитов не наблюдается заметного скачка объема при фазовом переходе, обратную величину диэлектрической восприимчивости для отдельной микрообласти в (4) можно оценить в приближении теории фазового перехода второго рода с использованием функции Ландау для выражения плотности свободной энергии через поляризацию P

$$G = G_0 + \alpha_0(\vartheta - T)P^2 + \frac{1}{2}\beta P^4 + \dots$$

Тогда

$$\begin{aligned} 1/\chi &= 2\alpha_0(\vartheta - T), & T < \vartheta, \\ 1/\chi &= \alpha_0(T - \vartheta), & T > \vartheta. \end{aligned} \quad (5)$$

С учетом (3) и (5) выражение для среднего значения обратной величины диэлектрической восприимчивости (4) представляется в виде

$$\overline{1/\chi} = \frac{6\alpha_0\sigma}{\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(T - T_0)^2}{2\sigma^2}\right\} - \alpha_0(T - T_0) \pm 3\alpha_0(T - T_0) \operatorname{erf}\left(\frac{T - T_0}{\sqrt{2}\sigma}\right), \quad (6)$$

где

$$\operatorname{erf}\left(\frac{T - T_0}{\sqrt{2}\sigma}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{(T - T_0)/\sqrt{2}\sigma} \exp\{-z^2\} dz.$$

Знак $-$ перед третьим слагаемым в (6) соответствует области $T < T_0$, а знак $+$ соответствует $T > T_0$.

Из анализа (6) следует, что минимальное значение $\overline{1/\chi}$ имеет место при $T = T_m$, определяемой из интегрального уравнения $\operatorname{erf}\{(T - T_0)/\sqrt{2}\sigma\} = 1/3$. Решение его дает величину смещения минимума $\overline{1/\chi}$ (или максимума ϵ) в зависимости от σ

$$T_m = T_0 + d\sigma, \quad (7)$$

где $d \approx 0.431$. Подстановка (6) в (7) показывает, что значение $\overline{1/\chi}$ в минимуме также увеличивается пропорционально σ

$$(\overline{1/\chi})_m = \frac{6\alpha_0\sigma}{\sqrt{2\pi}} \exp\{-d^2/2\}. \quad (8)$$

С учетом (7), (8) выражение (6) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \overline{1/\chi} &= \frac{\exp\{d^2/2\}}{\chi_m} \left[\exp\left\{-\frac{(T - T_m + d\sigma)^2}{2\sigma^2}\right\} - \frac{\sqrt{2\pi}}{6\sigma}(T - T_m + d\sigma) \pm \right. \\ &\quad \left. \pm \frac{\sqrt{2\pi}}{2\sigma}(T - T_m + d\sigma) \operatorname{erf}\left(\frac{T - T_m + d\sigma}{\sqrt{2}\sigma}\right) \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

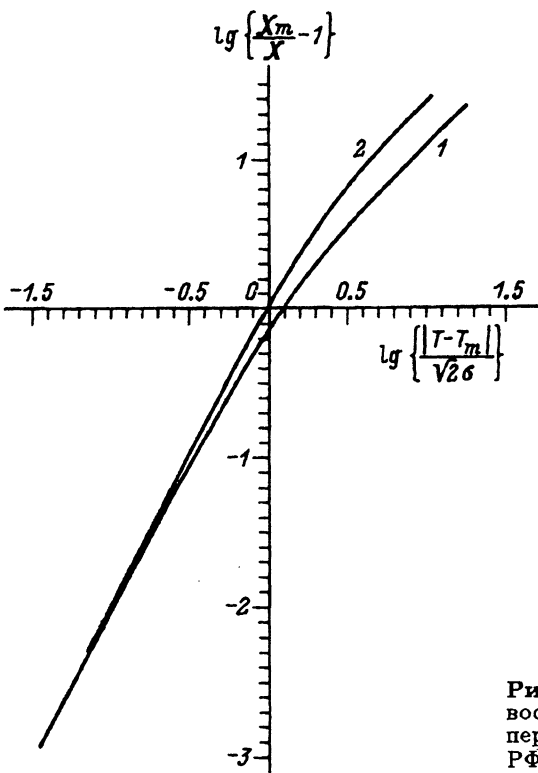


Рис. 1. Зависимость диэлектрической восприимчивости от приведенной температуры (9) для сегнетоэлектрика с РФП: $T > T_m$ (1), $T < T_m$ (2).

Анализ (9) позволяет определить характер температурной зависимости $\epsilon(T)$ при РФП (рис. 1). В области $(T - T_m)/\sqrt{2}\sigma < 0.8$ при $T > T_m$ зависимость обратной величины диэлектрической проницаемости имеет квадратичный характер в соответствии с (1)

$$\frac{1}{\epsilon - 1} - \frac{1}{\epsilon_m - 1} = \frac{0.76}{\epsilon_m - 1} \frac{(T - T_m)^2}{2\sigma^2}. \quad (10)$$

При высоких температурах, когда $(T - T_m)/\sqrt{2}\sigma > 3.5$, диэлектрическая проницаемость изменяется, согласно (9), в соответствии с законом Кюри-Вейсса. Следовательно, анализ (9) подтверждает, что показатель γ в (2) не является постоянной величиной, а изменяется от 2 до 1 по мере увеличения температуры выше T_m .

В области $(T_m - T)/\sqrt{2}\sigma < 1.1$ при $T < T_m$ зависимость обратной величины диэлектрической проницаемости также близка к квадратичной

$$\frac{1}{\epsilon - 1} - \frac{1}{\epsilon_m - 1} = \frac{1.047}{\epsilon_m - 1} \frac{(T_m - T)^2}{2\sigma_{\text{eff}}^2}. \quad (11)$$

На основании выражения (9) были проанализированы температурные зависимости диэлектрической проницаемости для различных составов метастабильных систем твердых растворов $\text{Pb}[\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ и $\text{Pb}[\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]_x[\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]_{1-x}\text{O}_3$. Параметр

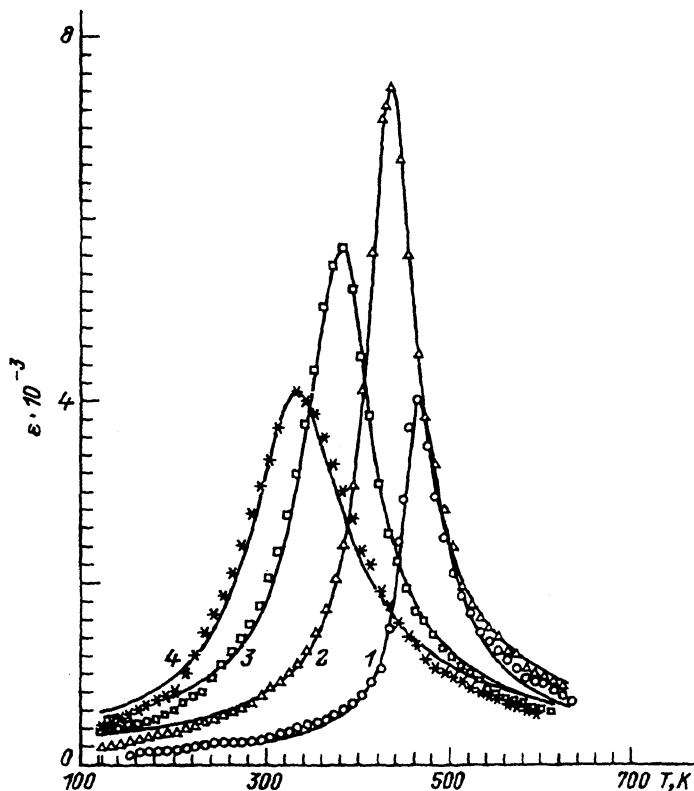


Рис. 2. Температурная зависимость проницаемости для $\text{Pb}[\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$. $x = 0.2$ (1), 0.3 (2), 0.4 (3), 0.5 (4). Сплошные линии — расчет по (9), точки — эксперимент.

размытия σ определялся по тангенсу угла наклона линейного участка зависимости

$(\epsilon_m - 1)/(\epsilon - 1) - 1$ от $(T - T_m)^2$ в соответствии с (10). Аналогично, применяя (11), определяли эффективный параметр σ_{eff} в области $T < T_m$, величина которого, как указывалось выше, может отличаться от σ , найденного для области $T > T_m$.

Расчитанные по найденным значениям параметров σ и σ_{eff} температурные зависимости $\epsilon(T)$ в большей части температурного интервала хорошо согласуются с экспериментальными (рис. 2). На крыльях кривой в области низких и высоких температур для большинства составов имеет место некоторое различие рассчитанных и экспериментальных значений. Характер данного отклонения не имеет определенной закономерности от состава твердого раствора — рассчитанная кривая может идти выше или ниже экспериментальной. Такой факт (особенно в области $T > T_m$) позволяет предположить, что указанное расхождение связано в некоторой степени с возможным отклонением распределения флуктуаций состава анализируемых систем от гауссовского закона. Эти системы, как будет показано ниже, характеризуются высокой дисперсией разброса микрообластей по локальным значениям температуры Кюри. В пользу сделанного предположения свидетель-

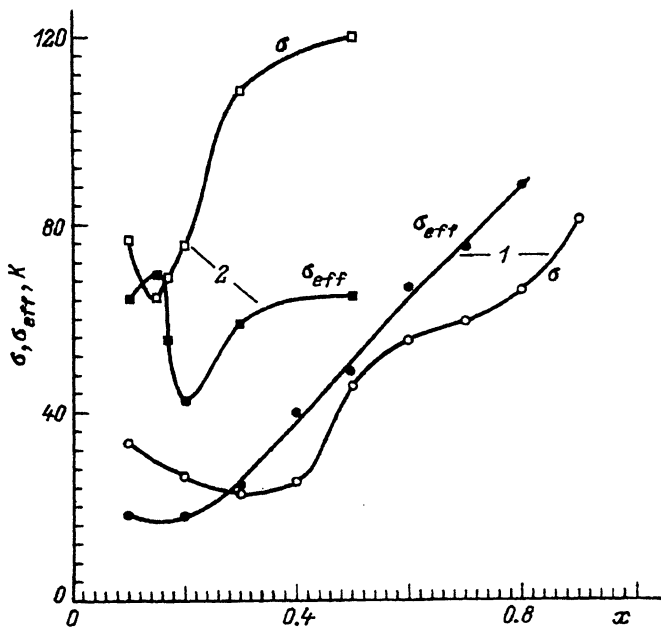


Рис. 3. Зависимость параметра размытия σ и σ_{eff} от концентрации $PbAl_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ в системах $Pb[Al_{1/2}Nb_{1/2}]_xZr_{1-x}O_3$ (1) и $Pb[Al_{1/2}Nb_{1/2}]_x[Zn_{1/3}Nb_{2/3}]_{1-x}O_3$ (2).

ствует тот факт, что для составов с меньшей дисперсией флуктуаций состава (параметром размытия σ) наблюдается меньшее различие между рассчитанными и измеренными значениями диэлектрической проницаемости в области высоких температур.

На основе проведенного анализа установлен характер концентрационной зависимости параметра размытия σ для обеих систем (рис. 3). Как видно из рис. 3, рассматриваемые метастабильные системы твердых растворов характеризуются высокой степенью размытия фазового перехода. Параметр размытия для составов с большим содержанием алюминоинобата свинца может достигать значений, превышающих 100 К. Обращает внимание факт, что параметр σ для $Pb[Al_{1/2}Nb_{1/2}]_x[Zn_{1/3}Nb_{2/3}]_{1-x}O_3$ намного больше, чем для системы $Pb[Al_{1/2}Nb_{1/2}]_xZr_{1-x}O_3$. Такое различие, по-видимому, связано с тем обстоятельством, что оба исходных соединения первой системы $PbAl_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ и $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ проявляют РФП, а во второй системе у одного из компонентов ($PbZrO_3$) фазовый переход обычного типа.

Концентрационная зависимость параметра размытия для обеих систем носит немонотонный характер. Особого внимания при этом заслуживает тот факт, что в области МФГ кривые $\sigma(x)$ для каждой из систем твердых растворов проходят через минимум. При этом величина $x(1-x)/\sigma^2$, пропорциональная среднему количеству элементарных дипольных единиц в пределах одной микрообласти [8], на МФГ достигает максимального значения. В некоторой мере можно предполагать, что такое поведение σ и $x(1-x)/\sigma^2$ связано со снижением флуктуаций состава твердых растворов в области МФГ и увеличением сред-

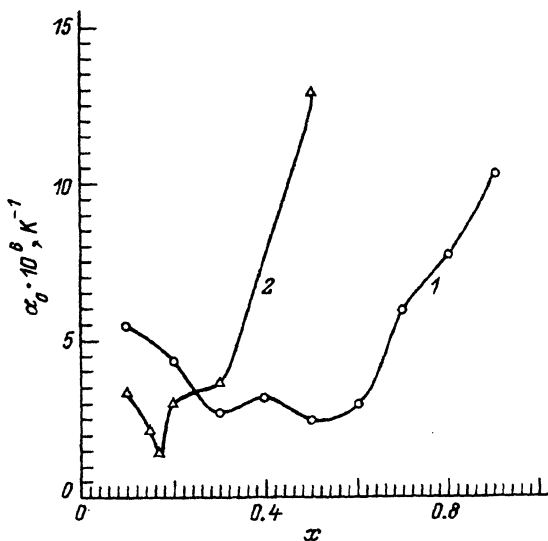


Рис. 4. Изменение с составом параметра α_0 для $\text{Pb}[\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ (1) и $\text{Pb}[\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]_x[\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]_{1-x}\text{O}_3$ (2).

него размера микрообластей. Это согласуется с представлениями [1], что спонтанная поляризация и деформация, достигающие в области МФГ наибольших значений, могут приводить к увеличению критических размеров зародышей локальных сегнетоэлектрических фаз. Следует, однако, отметить, что для детального выяснения данного вопроса требуется более строгий анализ с учетом изменения характера анизотропии спонтанной поляризации сегнетоэлектрика, при переходе через область МФГ.

Сравнение σ_{eff} с σ показывает, что их соотношение зависит от типа и состава системы (рис. 3). Для каждой из систем в области МФГ σ_{eff} близко к σ . При $x < x_{\text{МФГ}}$ для $\text{Pb}[\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ $\sigma_{\text{eff}} < \sigma$ и уменьшается по мере уменьшения содержания $\text{PbAl}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ в системе, а для $x > x_{\text{МФГ}}$ эффективный параметр размытия $\sigma_{\text{eff}} > \sigma$. В системе твердых растворов $\text{Pb}[\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]_x[\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]_{1-x}\text{O}_3$ за пределами МФГ $\sigma_{\text{eff}} < \sigma$.

Зная параметр размытия σ и значение ε в максимуме, по соотношению (8) можно оценить параметр α_0 , являющийся важной характеристикой сегнетоэлектрической системы. Его концентрационная зависимость позволяет судить об относительной термодинамической устойчивости системы при различных составах. Результаты такой оценки α_0 представлены на рис. 4. Видно, что по мере приближения к МФГ со стороны меньших или больших концентраций алюмо ниобата свинца параметр α_0 уменьшается. Это означает, что при приближении к МФГ относительная термодинамическая устойчивость системы снижается.

Поскольку для анализируемых перовскитных систем имеют место высокая степень размытия фазового перехода и немонотонный характер концентрационной зависимости параметра размытия σ , возникает вопрос определения для них макроскопической температуры Кюри T_0 по температуре максимума диэлектрической проницаемости T_m .

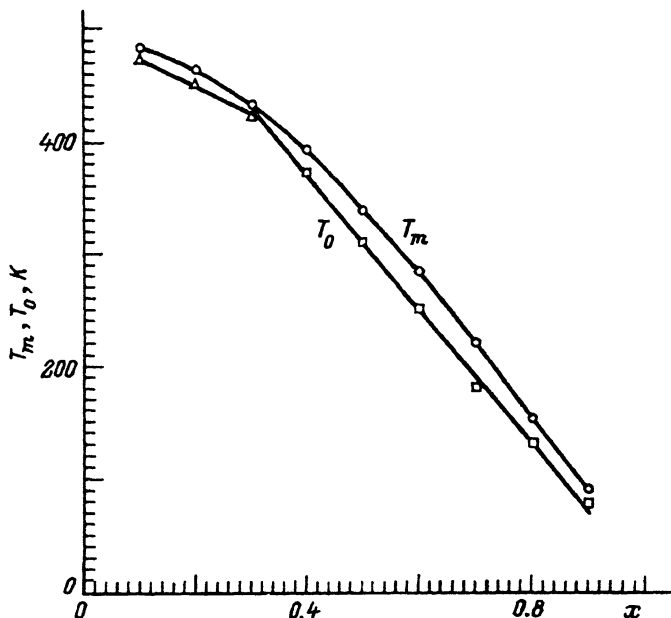


Рис. 5. Концентрационная зависимость температуры максимума кривой диэлектрической проницаемости T_m и макроскопической температуры Кюри T_0 твердых растворов системы $\text{Pb}[\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$.

Результаты проиллюстрируем на примере системы твердых растворов $\text{Pb}[\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ (рис. 5). Видно, что скорость изменения с концентрацией макроскопической температуры Кюри T_0 в отличие от T_m на МФГ испытывает скачок. В областях $0 < x < 0.3$ и $0.3 < x < 1$ изменение T_0 подчиняется линейному закону. Наличие скачка скорости изменения T_0 от состава в области МФГ, очевидно, отражает факт концентрационного фазового перехода, связанного с изменением типа искажения перовскитной кристаллической решетки.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что метастабильные перовскитные системы твердых растворов $\text{Pb}[\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ и $\text{Pb}[\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]_x[\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]_{1-x}\text{O}_3$, получаемые при высоких давлениях и температурах, характеризуются высокой степенью размытия сегнетоэлектрического фазового перехода. Изменение параметра размытия от состава систем описывается кривой с минимумом в области морфотропной фазовой границы. Относительная термодинамическая устойчивость систем по мере приближения к МФГ снижается. Скорость линейного изменения от состава температуры Кюри для $\text{Pb}[\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ на МФГ испытывает скачок.

Список литературы

- [1] 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.
- [2] Кириллов В.В., Исупов В.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1971. Т. 35. № 12. С. 2602-2606.
- [3] Butcher S.J., Thomas N.W. // J. Phys. Chem. Solids. 1991. V. 52. N 4. P. 595-601.

- [4] Moreira R.L., Lobo R.P.S.M. // J. Phys. Soc. Japan. 1992. V. 61. N 6. P. 1992-1995.
- [5] Урбанович С.И., Олехнович Н.М., Акимов А.И. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1981. Т. 17. № 7. С. 1310-1311.
- [6] Олехнович Н.М., Жабко Т.Е., Шилин А.Д., Янович В.Д. // Тр. Всес. конф. «Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов». Благовещенск, АКНИЛ ДВО АН СССР, 1990. С. 279-288.
- [7] Олехнович Н.М., Шилин А.Д., Салак А.Н., Жабко Т.Е. // ДАН РБ. 1993. Т. 37. № 3. С. 35-38.
- [8] Ролов Б.Н. // ФТТ. 1964. Т. 6. № 7. С. 2128-2130.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН Беларуси
Минск.

Поступило в Редакцию
19 ноября 1993 г.

Витебский государственный
педагогический институт
