

# Фазовые переходы в поляризованных образцах многокомпонентных твердых растворов на основе цирконата-титаната свинца

© И.В. Юхнов, В.Г. Гавриляченко, А.Ф. Семенчѳв, Г.М. Акбаева

Южный федеральный университет,  
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: yugir@inbox.ru

Исследованы физические свойства многокомпонентных твердых растворов на основе цирконата-титаната свинца, принадлежащих к ромбоэдрической части фазовой диаграммы. Определены условия существования в поляризованных образцах фаз  $R3c$ ,  $R3m$ ,  $P4mm$ . Определена область существования релаксорной фазы.

PACS: 77.84.Dy, 77.84.-S, 77.22.-d, 64.60.-i, 81.30.-t, 64.70.-K

## 1. Введение

Основой многочисленных практически значимых многокомпонентных систем являются бинарные твердые растворы (ТР) состава  $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{PbZrO}_3$  (ЦТС) [1]. Несмотря на то, что система ЦТС известна более 50 лет, ее фазовая диаграмма (ФД) периодически уточняется [2–4]. Так, в работах [2,3] определено более точное положение линии фазовых переходов (ФП) между низкотемпературной  $R3c$  и высокотемпературной ( $R3m$ ) ромбоэдрическими фазами, обнаружена моноклинная фаза, примыкающая к морфотропной области (МО) со стороны ромбоэдрической части ФД [5], вблизи перехода в кубическую фазу выявлен наклон высокотемпературной части МО в сторону малых концентраций Zr [2]. В работе [4] проведено детальное исследование части ФД, примыкающей к МО, в результате чего обнаружена область нечеткой симметрии при переходе в кубическую неполярную фазу, а также ряд гетерофазных областей. Особенности ФД системы ЦТС проявляются и в ФД многокомпонентных ТР. Целью настоящей работы было установить, при каких условиях в ромбоэдрической области ФД многокомпонентных ТР на основе ЦТС можно наблюдать фазовые переходы  $R3c-R3m$  и  $R3m-P4mm$ .

## 2. Образцы и методика эксперимента

Одним из объектов настоящего исследования была пятикомпонентная система на основе ЦТС  $\text{PbTiO}_3-\text{PbZrO}_3-\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3-\text{PbW}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{O}_3-\text{PbW}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3$ ; свойства системы (в частности, ФП) хорошо изучены [6–12]. Прототипом этой системы была трехкомпонентная система  $\text{PbTiO}_3-\text{PbZrO}_3-\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$  [1], в которой доля цинкониобата свинца составляла 30%, а отношение  $\text{Ti}/\text{Zr} \approx 0.85$ , что отвечает ромбоэдрической части ФД вблизи МО. Переход к четырехкомпонентной системе производился так: соотношение  $\text{Ti}/\text{Zr}$  сохранялось, а половина  $\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$  была заменена на  $\text{PbW}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{O}_3$ . Тем же путем получена и пятикомпонентная система:  $\text{PbW}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3$  добавлен за счет половины четвертого

компонента. Керамика этих ТР была получена методом горячего прессования. Образцы имели форму диска диаметром 10 mm и толщину 1 mm. Электроды нанесены на торцевые поверхности методом вжигания серебряной пасты. Диэлектрические свойства образцов исследовались с помощью импедансметров E8-2 и E7-20; пьезоэлектрические характеристики измерялись методом резонанса-антирезонанса, а токи деполяризации образцов (пиротоки) определялись в режиме короткого замыкания образцов при линейном росте общей температуры термостата со скоростью 20 K/min. Поляризация образцов осуществлялась постоянным полем в разных режимах: 1) при комнатной температуре и  $E = 2E_c$  ( $E_c$  — коэрцитивное поле) в течение 15 min; 2) при  $T = 140^\circ\text{C}$  и  $E = 2E_c$  в течение 15 min; 3) при температуре на  $30^\circ\text{C}$  выше температуры максимума диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T_m)$  в поле  $E = E_c$  с последующим охлаждением до комнатной температуры в течение часа.

## 3. Результаты эксперимента

Температурные зависимости  $\varepsilon(T)$  образцов трех- и четырехкомпонентных ТР, не подвергавшихся воздействию электрического поля, имеют характерный для сегнетоэлектриков вид с единственным максимумом

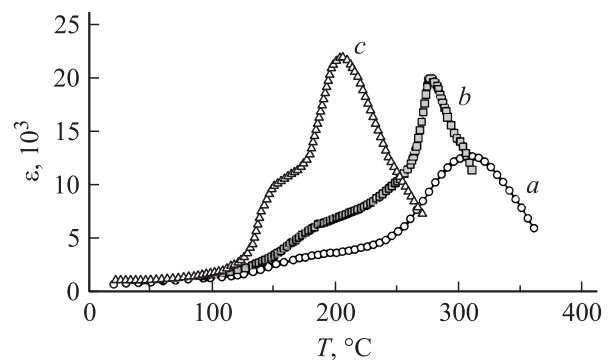
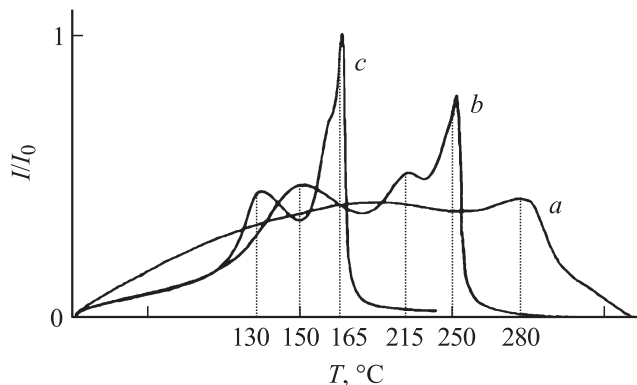
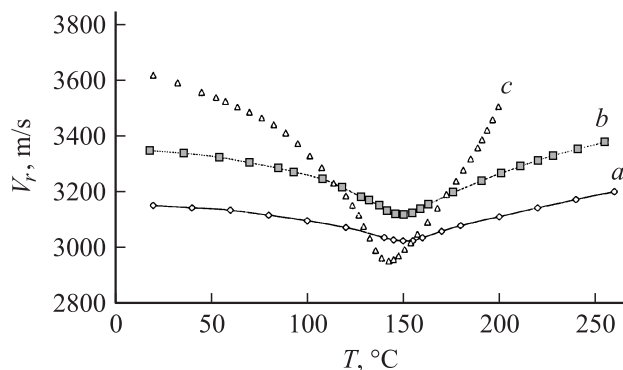


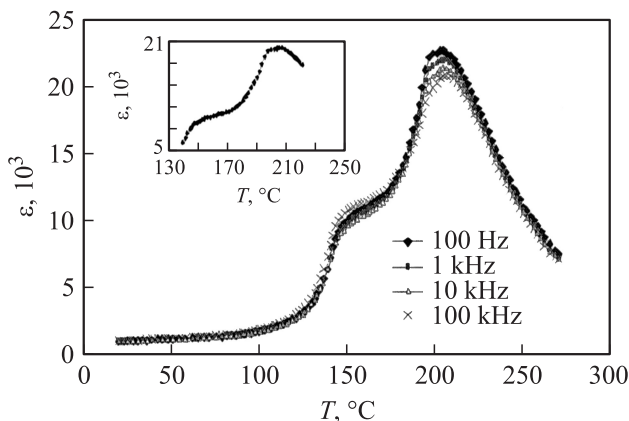
Рис. 1. Зависимости  $\varepsilon(T)$  для поляризованных образцов.  $a$  — трехкомпонентный ТР,  $b$  — четырехкомпонентный ТР,  $c$  — пятикомпонентный ТР.



**Рис. 2.** Пиротоки образцов трех- (a), четырех (b) и пятикомпонентной (c) систем.



**Рис. 3.** Температурные зависимости скорости звука радиальных колебаний  $V_r$  для образцов исследованных составов: a — трехкомпонентный, b — четырехкомпонентный, c — пятикомпонентный.



**Рис. 4.** Зависимости  $\epsilon(T)$  поляризованных образцов пятикомпонентного состава на разных частотах измерительного поля. На вставке —  $\epsilon(T)$  на частоте 1 kHz.

при  $T_m$ . У поляризованных образцов всех рассматриваемых систем ТР наблюдается существенно иное поведение  $\epsilon(T)$ . Из рис. 1 видно, что в области температур  $120^\circ\text{C} < T < T_m$  появляется аномалия S-типа, ее интенсивность усиливается с ростом числа компонент ТР. Эти аномалии сопровождаются максимумами

пиротока (рис. 2), коэффициента электромеханической связи  $k_p$  и модулей упругой податливости  $S_{11}$  [11], а также минимумами скорости звука радиальных колебаний  $V_r$  (рис. 3). На рис. 4 приведены зависимости  $\epsilon(T)$  образцов пятикомпонентного ТР, измеренные на разных частотах. Видно, что в области  $T_m$  имеется заметная дисперсия  $\epsilon$  и сдвиг  $T_m$  в сторону высоких температур по мере роста частоты измерительного поля. По нашим данным выше  $T_m$  зависимость  $1/\epsilon(T)$  квадратичная вплоть до  $T = 300^\circ\text{C}$ . Такое поведение является характерным для релаксоров. Кроме рассмотренной выше аномалии на зависимости  $\epsilon(T)$  образцов пятикомпонентной системы при  $T_{sp} < T_m$  имеется уступ (рис. 4), наблюдающийся вне зависимости от того, поляризован образец или деполяризован. Наши данные подтверждают вывод работы [7] о существовании при  $T_{sp} \approx 197^\circ\text{C}$  спонтанного ФП сегнетоэлектрик–релаксор. В трех- и четырехкомпонентных системах дисперсия  $\epsilon$  в области  $T_m$  есть, но выражена слабее. Отметим, что низкотемпературная аномалия не обнаруживает релаксорного поведения.

#### 4. Обсуждение результатов

Аномалии физических свойств образцов пятикомпонентного ТР изучались ранее, и об их природе высказывались разные мнения [6–12]. S-образная аномалия имеет все признаки ФП. Если поляризованный образец нагреть не выше  $T_{sp}$ , то при последующем охлаждении эта аномалия имеет гистерезис, характерный для ФП первого рода [12]. При измерении зависимости  $\epsilon(T)$  при одновременном воздействии сильного постоянного поля аномалия S-типа не проявляется; очевидно, поляризующее поле делает устойчивой низкотемпературную фазу, т.е. результат тот же, что и при поляризации по одному из режимов, указанных в разделе 2. Если поляризовать образец в области плато (при температуре  $T \approx 160^\circ\text{C}$ ), затем убрать поле и охладить образец в режиме короткого замыкания, то S-образная аномалия  $\epsilon$  проявляется, однако гистерезис ФП, связанного с ней, уменьшается. Если производить поляризацию при температуре  $T \approx 185^\circ\text{C}$ , затем выключить поле и охладить образец в режиме короткого замыкания, то в нем индуцируется тетрагональная фаза. В этом случае при охлаждении S-образная аномалия исчезает, а при последующем нагревании отмечается только один максимум пиротока [11,12], указывающий на разрушение поляризованного состояния в процессе нагревания до  $T_m$ . По-видимому, S-образная аномалия  $\epsilon$  обусловлена ФП  $R3c-R3m$  [9,12], характерным для чистого ЦТС. Этим объясняется максимум пиротока, сопровождающий эту аномалию, так как при ФП  $R3c-R3m$  спонтанная поляризованность уменьшается. В поляризованном образце четырехкомпонентной системы видны признаки трех последовательных ФП:  $R3c-R3m-P4mm-Pm3m$ , на что указывают максимумы пиротока (рис. 2, кривая 4).

Таким образом, можно утверждать, что в многокомпонентных ТР на основе ЦТС при постоянном соотношении Ti/Zr можно получить устойчивые фазовые состояния, характерные для ЦТС. В части ФД, отвечающей ромбоэдрической области, в многокомпонентных ТР можно определить области устойчивости фаз  $R3c$  и  $R3m$ , а также наблюдать ФП между ними. Отметим, что эти фазы получены в поляризованных образцах. Определены также условия индуцирования тетрагональной фазы в ромбоэдрической части ФД. Можно предполагать, что область неустойчивой во времени симметрии, определенная в ЦТС авторами работы [4], отвечает релаксарной фазе ТР на основе ЦТС.

## Список литературы

- [1] Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская. Новые пьезокерамические материалы. Изд-во Рост. ун-та, Ростов н/Д (1983). 160 с.
- [2] V.V. Eremkin, V.G. Smotrakov, E.G. Fesenko. *Ferroelectrics* **110**, 137 (1990).
- [3] R. Eitel, C.A. Randall. *Phys. Rev. B* **75**, 094 106 (2007).
- [4] Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, Е.А. Ярославцева, С.Н. Дудкина, О.А. Демченко, Ю.И. Юрасов, А.А. Есис, И.Н. Андрюшина. *ФТТ* **50**, 1469 (2008).
- [5] D.M. Hatch, H.T. Stokes, R. Ranjan, S.K. Mishra, D. Pandey, B.J. Kennedy. *Phys. Rev. B* **65**, 212 101 (2002).
- [6] A.V. Shilnikov, J.O. Otsarev, A.J. Burkchanov, V.N. Nesterov, G.M. Akbaeva. *Ferroelectrics* **235**, 125 (1999).
- [7] А.Н. Бурханов, А.В. Шильников, Ю.Н. Мамаков, Г.М. Акбаева. *ФТТ* **44**, 1665 (2002).
- [8] G.M. Akbaeva, I.N. Zakharchenco, V.Z. Borodin, E.G. Sitalo. *Integrated Ferroelectrics* **58**, 1403 (2003).
- [9] L.E. Pustovaya, Yu.N. Zakharov, A.A. Nesterov, I.N. Zakharchenco, I.G. Lupeyko. *Ferroelectrics* **214**, 143 (1998).
- [10] Ю.Н. Захаров, Г.М. Акбаева, В.З. Бородин, Б.А. Дудко, О.В. Наскалова. *Изв. АН. Сер. физ.* **64**, 1146 (2000).
- [11] Г.М. Акбаева, В.Г. Гавриляченко, Е.М. Кузнецова, А.С. Семенчѳв, И.В. Юхнов. *Пьезотехника. Сб. тр. ПГПУ, Ростов н/Д* (2005). С. 269.
- [12] И.В. Юхнов, Г.М. Акбаева, В.Г. Гавриляченко. *Девятый Междунар. симп. „Порядок–беспорядок и свойства оксидов. ODP0-9“*. Изд-во РГПУ, Ростов н/Д (2006). С. 215.