

# Пироэлектрические и упругие свойства в области фазового перехода в твердых растворах на основе магнониобата свинца и титаната бария

© Е.П. Смирнова, А.В. Сотников

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: esmirnowa@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 30 декабря 2004 г.

В окончательной редакции 22 мая 2005 г.)

Проведены исследования пироэлектрических, упругих и электрострикционных свойств в области фазового перехода в смещающем электрическом поле в твердых растворах на основе магнониобата свинца и титаната бария. Сравниваются результаты, полученные для релаксорного перехода (твердый раствор магнониобата–скандониобата свинца), а также для обычного сегнетоэлектрического перехода (твердый раствор титаната бария–стронция). Обсуждаются диэлектрический и электромеханический вклады в индуцированный пироэлектрический эффект.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-16389-а) и гранта НШ-2168.2003.2.

PACS: 77.70.+a, 77.84.Dy

Пироэлектрический эффект при действии внешнего постоянного электрического поля изучался в сегнетоэлектриках, как в области фазового перехода, так и вне перехода, главным образом с точки зрения применимости материалов для работы в режиме диэлектрического болометра [1–3]. Особенности перехода практически не принимались во внимание. В то же время, эффекты возникающие при воздействии внешнего электрического поля в релаксорах, такие, как индуцированный сегнетоэлектрический переход, сильная зависимость диэлектрической проницаемости от электрического поля, гигантская электрострикция, либо отличаются по полевым и температурным зависимостям, либо вообще не наблюдаются в обычных сегнетоэлектриках. Характерные черты индуцированного электрическим полем пироэффекта в релаксорах были рассмотрены нами в работе [4]. Прежде всего, это размытые максимумы температурных и полевых зависимостей пироэлектрических коэффициентов, существование диапазона температур в области перехода и диапазона полей, при которых пирокоэффициенты достигают максимальных значений, а также корреляции между полевыми зависимостями пироэлектрического коэффициента и эффективного пьезомодуля, рассчитанного из зависимости электрострикционной деформации от поля.

Цель настоящей работы — исследование при одних и тех же режимах приложения внешнего электрического поля пироэлектрических, упругих и электрострикционных свойств сегнетоэлектриков с обычным фазовым переходом и сравнение этих свойств с соответствующими характеристиками релаксоров. В качестве объектов исследования были выбраны твердый раствор титаната бария–стронция  $0.7\text{BaTiO}_3\text{--}0.3\text{SrTiO}_3$  (BST), обладающий обычным сегнетоэлектрическим переходом, и твердый раствор на основе магнониобата свинца

$0.55\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{--}0.45\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (PMN–PSN), который является типичным релаксором (см., например, [5–7]).

## 1. Методика эксперимента

Керамические образцы BST и PMN–PSN были изготовлены по обычной технологии путем реакции в твердой фазе. Полнота образования твердых растворов контролировалась методом рентгеноструктурного анализа с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ - и  $\text{CoK}_\alpha$ -излучения. Полученная керамика была однофазной, обладала структурой перовскита и плотностью, равной примерно 95% от теоретической. Диэлектрические измерения были выполнены в диапазоне частот от 10 Hz до 1 MHz с помощью автоматических мостов Р 5079, Е7-12 и Е7-14. Измерения проводились в режиме медленного охлаждения с помощью термоэлектрических элементов Пельтье со скоростью 1 K/min в диапазоне температур 353–273 K. Зависимость диэлектрической проницаемости от внешнего постоянного электрического поля исследовалась на частоте 1 KHz с использованием стандартной схемы с разделительным конденсатором и высоковольтным источником. Образцы для диэлектрических измерений представляли собой диски диаметром 8 mm и толщиной 0.5–1 mm с электродами из вожженного серебра.

Измерения продольной электрострикционной деформации проводились на гальваноманометрическом дилатометре в квазистатическом режиме при температурах 253–353 K. Точность измерения относительной деформации составляла  $10^{-6}$ . Измеряемые образцы также имели форму дисков диаметром 8 mm и толщиной 0.5–3 mm с вожженными серебряными электродами.

Индукцированный постоянным электрическим полем пьезоэлектрический отклик в синтезированных образцах изучался с помощью динамического метода — метода модуляции интенсивности лазерного излучения (Laser Intensity Modulation Method — LIMM) [8]. При использовании этого метода регистрация пьезоэлектрического сигнала происходит на частоте модуляции излучения лазера, что позволяет исключить паразитные сигналы различного происхождения. Пироотклик исследовался в диапазоне температур от 273 до 353 К во внешних полях до 20 кВ/см. Изменение и стабилизация температуры образца осуществлялись с помощью элементов Пельтье. Точность поддержания температуры составляла 0.1 К. Измерение пиротока, так же как и электрострикционной деформации, проводилось при охлаждении на механически свободных образцах, которые прогревались после каждого цикла измерений в электрическом поле до температуры 373 К для того, чтобы исключить влияние предыстории образца на измеряемые свойства. Упругие коэффициенты  $C_L$  исследуемой керамики определялись из скорости продольной упругой волны, измеренной ультразвуковым эхо-импульсным методом.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Измерения температурной зависимости относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  для твердого раствора BST (максимальное значение  $\varepsilon_m$  составляло 12 000) показали, что сегнетоэлектрический фазовый переход происходит при температуре  $T_m = 306$  К, что соответствует фазовой диаграмме системы  $(1-x)\text{Ba}-x\text{SrTiO}_3$  [9]. Ранее в результате исследования температурного гистерезиса диэлектрической проницаемости было установлено, что этот фазовый переход является, как и в случае титаната бария, переходом первого рода [9]. Температурные исследования мягкой моды в монокристаллах этой системы подтвердили вывод о фазовом переходе первого рода при  $x > 0.2$  [10]. При приложении постоянного смещающего электрического поля переход размывается с понижением максимальной величины диэлектрической проницаемости и незначительным увеличением  $T_m$  примерно на 3 К при напряженности приложенного поля 12 кВ/см.

Типичные для релаксоров температурные зависимости диэлектрической проницаемости, измеренные в твердом растворе PMN-PSN в диапазоне частот 10 Гц–100 кГц, а также при смещающих полях до 12.7 кВ/см, были опубликованы в работе [4]. Наблюдаемый сдвиг температуры перехода  $T_m$  в сторону более высоких температур при увеличении приложенного поля составлял более 30 К.

Результаты измерения относительных скоростей продольных упругих волн  $V_L^{\text{rel}}$  для керамики BST и PMN-PSN представлены на рис. 1. По мере понижения температуры скорость  $V_L^{\text{rel}}$  уменьшается, достигая минимума резко в случае BST и плавно в случае PMN-PSN, а затем снова возрастает. Обращает на себя внимание

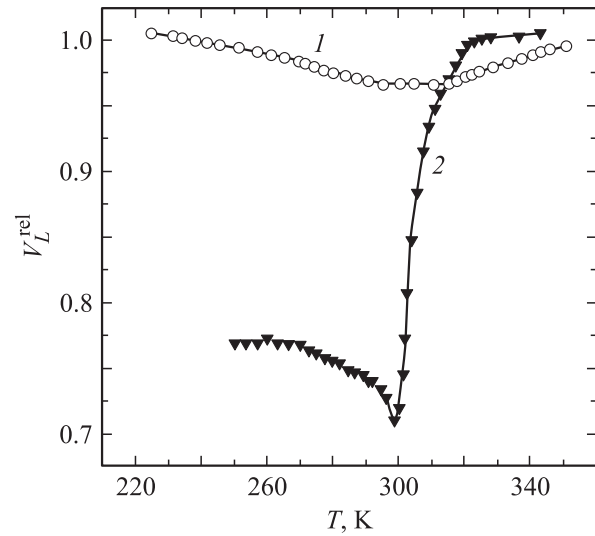


Рис. 1. Зависимость относительной величины скорости продольной упругой волны от температуры для твердых растворов PMN-PSN (1) и BST (2).

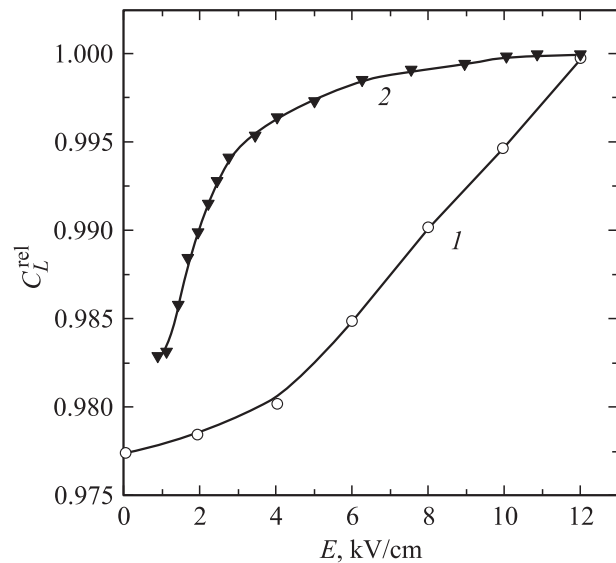
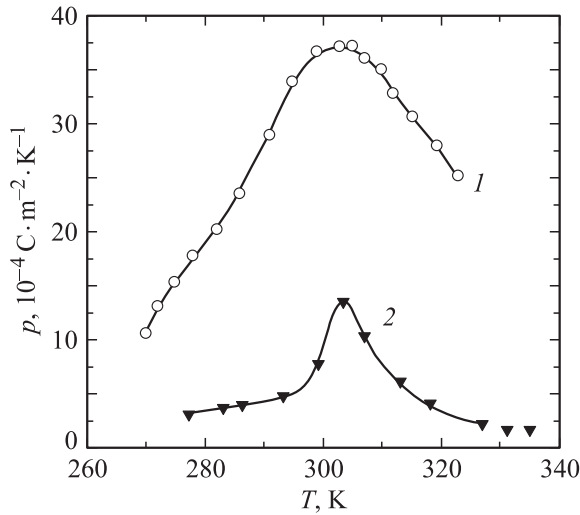


Рис. 2. Зависимость относительной величины модуля упругости от электрического поля при температурах, близких к  $T_m$ , для твердых растворов PMN-PSN (1) и BST (2).

тот факт, что аномалия скорости в BST выражена гораздо сильнее, чем в PMN-PSN, где сравнительно слабое изменение  $V_L^{\text{rel}}$  происходит в широком диапазоне температур релаксорного перехода. Отметим, что при увеличении степени упорядочения твердого раствора и переходе от релаксора к обычному сегнетоэлектрическому переходу происходит сужение аномалии скорости звука [7]. Модуль упругости керамических образцов  $C_L$  определялся по формуле  $C_L = \rho V_L^2$ , где  $\rho$  — плотность образца. На рис. 2 приведены зависимости относительной величины модуля упругости  $C_L^{\text{rel}}$  от величины смещающего поля для твердых растворов PMN-PSN



**Рис. 3.** Зависимость пироэлектрического коэффициента от температуры для керамических твердых растворов PMN-PSN (1) и BST (2) при  $E = 12 \text{ kV/cm}$ .

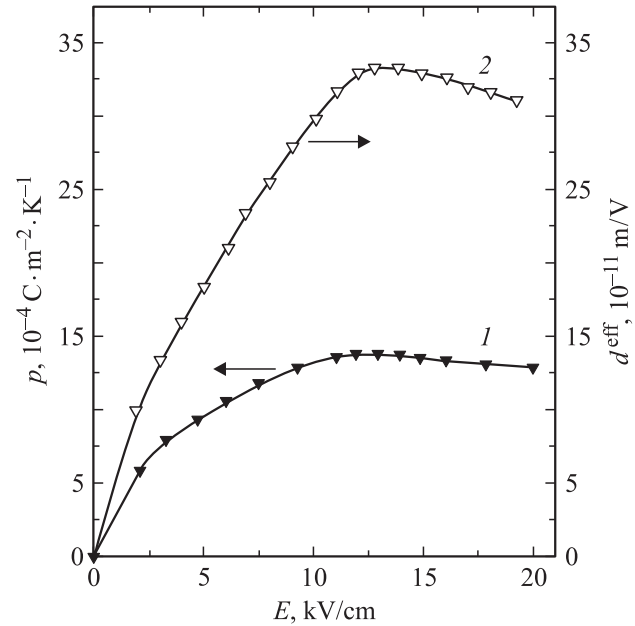
и BST, измеренные при температуре на 5 K ниже соответствующих температур максимумов диэлектрической проницаемости, т.е. в области релаксорного перехода PMN-PSN и вблизи температуры обычного сегнетоэлектрического перехода BST. Видно, что изменение модуля упругости составляет для этих составов около 2%.

Электрическое поле индуцирует значительный пироток в области перехода не только в релаксорах, но и в обычных сегнетоэлектриках (рис. 3). Максимум в зависимости пироэлектрического коэффициента от температуры в BST размыт, хотя и в значительно меньшей мере, чем в релаксоре PMN-PSN, что, как очевидно, связано с влиянием электрического поля на сегнетоэлектрический переход.

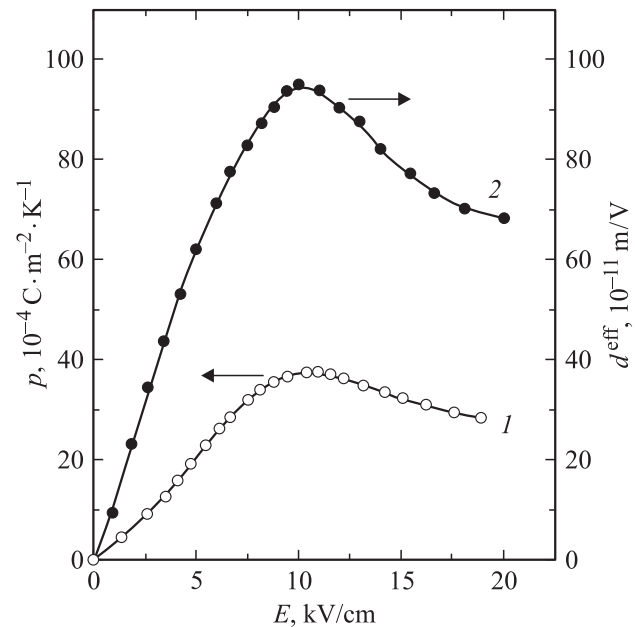
На рис. 4 и 5 представлены полевые зависимости пироэлектрического коэффициента  $p$  для керамики BST и PMN-PSN, а также эффективного пьезомодуля  $d^{\text{eff}}$ , рассчитанного из зависимости продольной электрострикционной деформации  $S$  от поля. Как известно, электрострикционную деформацию можно рассматривать как результат индуцированного полем пьезоэффекта  $S = QP^2 = ME^2 = d^{\text{eff}}E$ , где  $Q$  и  $M$  — коэффициенты электрострикции, причем  $M$  является функцией электрического поля  $E$ ,  $d^{\text{eff}} = ME$  — эффективный пьезомодуль, зависящий от поля при данной температуре в области перехода. Следует заметить, что, как и в случае релаксора PMN-PSN [4], зависимости  $p(E)$  и  $d^{\text{eff}}(E)$  для BST имеют максимумы при одних и тех же значениях электрического поля  $E$ . В то же время, полевая зависимость выражена слабее для обычного сегнетоэлектрического перехода, чем для релаксорного, что, очевидно, обусловлено меньшей диэлектрической нелинейностью.

Полученные экспериментальные результаты позволяют не только выявить и сравнить упругие, электрострикционные и пироэлектрические свойства типичного

релаксора и типичного сегнетоэлектрика с обычным переходом, но и оценить вклад вторичного пироэффекта в измеряемый пироток, индуцируемый полем. Как и в случае обычного пироэффекта, мы разделяем два вклада в индуцированный пироэффект. Это прежде всего диэлектрический вклад, он в нашем случае определяется температурной зависимостью индуцированной поляризации, к которой с понижением температуры может



**Рис. 4.** Зависимости пироэлектрического коэффициента  $p$  (1) и эффективного пьезомодуля  $d^{\text{eff}}$  (2) от величины приложенного поля для керамики BST ( $T = 303 \text{ K}$ ).



**Рис. 5.** Зависимости пироэлектрического коэффициента  $p$  (1) и эффективного пьезомодуля  $d^{\text{eff}}$  (2) от величины приложенного поля для керамики PMN-PSN ( $T = 303 \text{ K}$ ).

добавляться остаточная или спонтанная поляризация. Кроме того, линейаризованная стрикция (индуцированный пьезоэффект) определяет вторичный пироэффект, т.е. вклад, связанный с электромеханическим взаимодействием. Электромеханический вклад в термодинамический потенциал для свободного образца имеет вид  $\Phi^3 = ME^2C\alpha T = d^{\text{eff}}EC\alpha T$ , где  $C$  — упругий модуль,  $\alpha$  — коэффициент теплового расширения,  $T$  — температура. Отсюда для вторичного пироэффекта получаем  $p^{\text{II}} \approx d^{\text{eff}}C\alpha$ . Используя экспериментальные значения  $d^{\text{eff}}$  и  $C_L$  и литературные значения  $\alpha \approx 4 \cdot 10^{-6}$  [11], получим для PMN–PSN  $p^{\text{II}} \approx 4.5 \cdot 10^{-4} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ , что составляет примерно 12% от максимальной величины пирокоэффициента. Аналогичная оценка, проведенная для BST с использованием коэффициента теплового расширения, приведенного в литературе, дала величину  $p^{\text{II}} \approx 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ , что составляет около 30% от максимальной величины пирокоэффициента. Таким образом, вклады вторичного пироэффекта для исследованных составов близки по абсолютной величине. Однако относительная величина вклада вторичного пироэффекта существенно выше в твердом растворе BST, который имеет меньшую величину пирокоэффициента, измеренного в электрическом поле, чем релаксор PMN–PSN. Полученный результат еще раз подтверждает особую роль индуцированной электрическим полем поляризации в релаксорах, которая определяет не только существование гигантской электрострикции, но и значительного пироэлектрического эффекта в релаксорах. Электромеханический вклад, как показывает данное исследование, составляет до 30% наблюдаемого в сегнетоэлектриках с переходом первого рода, индуцированного полем пироэлектрического отклика, что необходимо учитывать при применении таких материалов.

Авторы благодарят В.В. Леманова за обсуждение результатов и внимание к работе.

## Список литературы

- [1] R.W. Whatmore, P.C. Osbond, N.M. Shorrock. *Ferroelectrics* **76**, 351 (1987).
- [2] N.M. Shorrock, R.W. Whatmore, P.C. Osbond. *Ferroelectrics* **106**, 387 (1990).
- [3] R. Watton, M.A. Todd. *Ferroelectrics* **118**, 279 (1991).
- [4] Е.П. Смирнова, С.В. Александров, К.А. Сотников, А.А. Капралов, А.В. Сотников. *ФТТ* **45**, 1245 (2003).
- [5] D. Viehland, S.J. Jang, L.E. Cross, M. Wuttig. *J. Appl. Phys.* **69**, 414 (1991).
- [6] Z.-Y. Cheng, R.S. Katiyar, X. Yao, A.S. Bhalla. *Phys. Rev. B* **57**, 8166 (1998).
- [7] Н.К. Юшин, Е.П. Смирнова, С.Н. Дороговцев, С.И. Смирнов, Г. Гулямов. *ФТТ* **29**, 2947 (1987).
- [8] S.B. Lang, D.K. Das-Gupta. *Ferroelectrics* **39**, 1249 (1981).
- [9] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. *Phys. Rev. B* **52**, 3151 (1996).
- [10] D.A. Tenne, A. Soukiassian, X.X. Xi, H. Choosurwan, R. Guo, A.S. Bhalla. *Phys. Rev. B* **70**, 174302 (2004).
- [11] J.R. Giniewich, A.S. Bhalla, L.E. Cross. *Ferroelectrics* **211**, 281 (1998).