

05;12

Особенности размытия сегнетоэлектрического фазового перехода в твердых растворах ферровольфрамата-титаната свинца

© И.П. Пронин, Т. Аязбаев, Н.В. Зайцева, Т.А. Шаплыгина, В.А. Исупов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 4 декабря 1995 г.)

Основными характеристиками размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов (РСЭФП) [1] являются температура максимума диэлектрической проницаемости T_m , температура деполяризации T_d образца, поляризованного при низкой температуре и нагреваемого без поля, и степень размытия σ , определяемая из температурной зависимости диэлектрической проницаемости ε' при $T > T_m$,

$$1/\varepsilon' = \left[1/(2\varepsilon'_m\sigma^2) \right] (T - T_m)^2,$$

где ε'_m — величина диэлектрической проницаемости при T_m , измеренная при низкой частоте (обычно 1 кГц).

Степень размытия СЭРФП может определяться не только величиной σ , но и величиной $\Delta T_{md} = T_m - T_d$. Казалось бы, между ΔT_{md} и σ должна быть простая связь. В работе [2] предполагается, что эта зависимость линейна.

В последнее время авторы предприняли ряд работ по выявлению связи ΔT_{md} и σ в различных сегнетоэлектрических твердых растворах. В системе $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) + $x\text{PbTiO}_3$ (PT) (с x от 0 до 0.15) [3] эта связь действительно оказалась линейной $\sigma = (22 + 5)^\circ\text{C} + (0.32 + 0.04)\Delta T_{md}$. В то же время в системе $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ + $x\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PNN) при x от 0 до 0.14 [4] эта связь практически отсутствует: величина σ при $x = 0 - 0.09$ не меняется и равна 52°C , а ΔT_{md} варьируется от 45 до 100°C . При $x > 0.10$ ΔT_{md} падает до величины в несколько градусов, т.е. T_d почти достигает T_m . При этом σ слабо возрастает (до $\approx 60^\circ\text{C}$).

Линейная зависимость ΔT_{md} от σ в системе PMN-PT пояснений не требует: чем больше σ , тем больше ΔT_{md} . Приближение T_d к T_m при $x > 0.10$ объясняется в работе [4] в предположении, что при концентрации PT больше 10 мол.% в кристалле имеется так называемый фазовый переход смятия (т.е. несегнетоэлектрический фазовый переход) (см. гл. 13 в [1]), происходящий при $T > T_m$. Тогда РСЭФП происходит в уже деформированной из-за смятия параэлектрической фазе, которая может оказывать ориентирующее действие на возникающие при РСЭФП полярные области. Если характер искажения решетки при фазовом переходе смятия и РСЭФП одинаков, то направление дипольных моментов полярных областей может определяться искажением решетки неполярной фазы, а знак проекций моментов на это направление —

вектором внешнего электрического поля. Энергия полярных областей, если их деформация согласуется с деформацией окружающей их параэлектрической среды, будет ниже, чем была бы при их возникновении в кубической фазе. Более высокая устойчивость полярных областей и позволит им в этом случае сохранить свою ориентацию вплоть до $T_d \cong T_m$.

В данной работе мы исследовали зависимость ΔT_{md} от σ для твердых растворов $(1-x)\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ (PFW) + $x\text{PbTiO}_3$ с x от 0 до 0.24. Образцы изготавливались из оксидов по керамической технологии в виде дисков с диаметром 8–9 мм и толщиной 1–2 мм. Спекание проводилось в закрытом платиновом тигле в атмосфере паров PbO. Ферровольфрамат свинца спекался при 900°C , состав с $x = 0.16$ — при 800°C (самая низкая температура спекания, найденная для сегнетоэлектрической керамики!). Состав с $x = 0.10$ обжигался при 870°C , состав с $x = 0.16$ — при 930°C , с $x = 0.24$ — при 950°C . Выдержка при указанных температурах составляла 1 ч. Потери PbO не превышали 0.3% от его навески, плотность была равна 7.62–8.03 г/см.

Рентгенографический контроль показал, что образцы всех составов были однофазны, т.е. состояли только из перовскитовой фазы.

Образцы поляризовались при охлаждении от 20 до -140°C в постоянном поле 15 кВ/см. При -140°C поле снималось, образец на короткое время закорачивался, а затем при нагревании без поля проводились измерения ε' и $\text{tg } \delta$ при частоте 1 кГц и резонансной и антирезонансной частотах (f_r и f_a) радиальных колебаний (по обычной методике [15]).

На основе полученных данных находилась T_m , а по графику $1/\varepsilon' = F[(T - T_m)^2]$ определялась величина σ . Величина $T_d = T_d^m$ находилась по минимуму в температурной зависимости резонансной частоты, который примерно соответствует температуре начала деполяризации. Находилась также величина $T_d = T_d^e$ — температура конца пьезоколебаний, близкая к температуре полной деполяризации.

На рис. 1 показаны температурные зависимости ε' и $\text{tg } \delta$. Кривые $\varepsilon'(T)$ имеют довольно пологие максимумы. Температуры максимумов повышаются с ростом x . Обращает на себя внимание наличие двух максимумов на кривых $\text{tg } \delta(T)$.

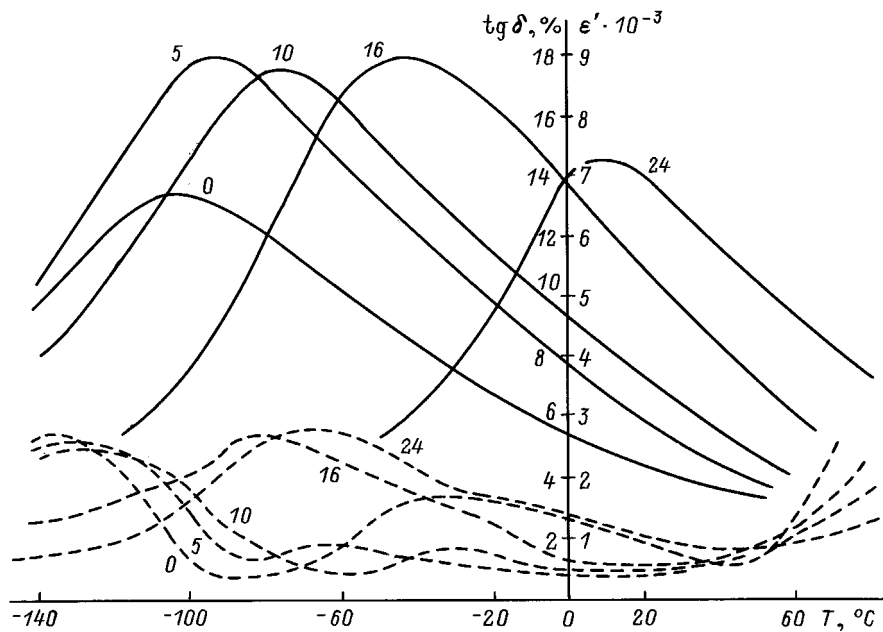


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' (сплошные линии) и диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ (штриховые линии) твердых растворов $(1-x)\text{PFW} + x\text{PT}$. Цифры у кривых — концентрация x в мол.%.

На рис. 2 представлены зависимости T_m , T_d^M , T_d^e , ΔT_{md}^M и σ от концентрации x . Возрастание T_m неудивительно, поскольку температура Кюри титаната свинца составляет 500°C . Возрастает и T_d^M , причем всегда остается ниже T_m . Величина T_d^e также повышается, но при этом она становится все ближе к T_m , а при $x = 0.24$ даже превышает T_m . Видно, что ΔT_{md}^M проходит через пологий максимум при $x = 0.10$, а степень размытия σ слегка уменьшается при изменении x от 0 до 0.05 (от 62 до 55°C), а затем практически не меняется (полагая, что сохранение пьезоколебаний при $T > T_m$ связано с какими-либо побочными факторами, мы исключили величину ΔT_{md}^e из дальнейшего рассмотрения).

На рис. 3 показана зависимость ΔT_{md}^M от σ . Из него можно сделать вывод, что в твердых растворах PFW–PT зависимости ΔT_{md}^M от σ практически нет (так же как в системе PMN–PNN). Другими словами, величина σ примерно одинакова у всех твердых растворов при любой концентрации PT (до $x = 0.24$), тогда как ΔT_{md}^M варьируется в широких пределах.

Обсудим теперь поведение характеристик размытия фазового перехода в изученных твердых растворах. В системе PFW–PT в отличие от системы PMN–PNN характер кривых $T_d(x)$ не дает оснований для предположения о существовании фазового перехода сматия. Поэтому приведенное в [4] объяснение поведения T_d и ΔT_{md} в данном случае не годится. Здесь сохранение пьезоколебаний при T_m и выше T_m , когда полярные области отделены друг от друга неполярными областями и, лишённые взаимной поддержки, могут легко дезориентироваться, можно объяснить рядом причин.

1) Тривиальная неравновесность твердых растворов, когда наряду с основной сегнетоэлектрической фазой

имеется примесь другой сегнетоэлектрической фазы с более высокой температурой Кюри. Тогда основная фаза ответственна за поведение $\epsilon'(T)$, а примесная — за величину T_d^e и обе вместе — за наличие двух максимумов $\text{tg } \delta$ на рис. 1. Но рентгенографический контроль не показал присутствия примесной фазы (трудно предполагать действие этой причины и в твердых растворах PMN–PNN, где ΔT_{md}^M меняется при $x = 0.09-0.10$ резко, к тому же там примесная фаза, если она есть, является несегнетоэлектрической фазой со структурой типа перовскита). На величину T_d^M наличие примесной сегнетоэлектрической фазы, по-видимому, влиять не должно.

2) Существование в ионно-неупорядоченной фазе субмикроскопических ионно-упорядоченных областей, имеющих более высокую температуру Кюри. Состав с $x = 0.25$ (близкий к изученному составу с $x = 0.24$) мог бы иметь упорядочение типа $\text{Pb}(\text{Fe})_{0.5}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.5}\text{O}_3$, где имеется подрешетка трехвалентного железа и TiW подрешетка со средней валентностью 5. Такие твердые растворы с довольно большой разницей в рядах подрешеток, находящихся на грани о ионного упорядочения, могут представлять собой ионно-неупорядоченную матрицу, содержащую субмикроскопические ионно-упорядоченные области (с "рентгено-аморфным" упорядочением из-за малых размеров этих областей). Ионно-упорядоченная сегнетоэлектрическая фаза может иметь (и, как правило, имеет [6]) другую температуру Кюри. Если она выше T_m , то и пьезоколебания сохраняются до $T > T_m$. Наличие двух максимумов $\text{tg } \delta$ на рис. 1 согласуется с данным предположением. Ионно-упорядоченные сегнетоэлектрические области, ориентированные полем, могут повлиять и на общую устойчивость остаточной поляризации кристалла

(или зерна керамики), приближая T_d^M к T_M и уменьшая ΔT_{md}^M . Однако вряд ли они повлияют на величину σ , поскольку она определяется в основном поведением матрицы.

3) Влияние заряженных дефектов решетки, диффундирующих на заряженные границы полярных областей и стабилизирующих эти области и их ориентацию. Если при РСЭФП T_m близка к комнатной температуре $T_{кт}$ (как это имеет место при $x = 0.16$ и 0.24), то уже при комнатной температуре в кристалле присутствует то или иное количество полярных областей (таких, у которых локальная температура Кюри выше $T_{кт}$). Приложение сильного поляризующего поля при $T_{кт}$ ориентирует их дипольные моменты по полю. Заряженные дефекты, диффундируя в решетке, садятся на заряженные границы полярных областей, закрепляются на них и в свою очередь закрепляют эти границы, стабилизируя полярные области и их ориентацию. Локальная температура Кюри этих областей должна повышаться из-за воздействия заряженных дефектов. По мере оседания дефектов на границах их концентрация понижается, так что при последующем охлаждении на границы новых полярных областей садится относительно мало заряженных дефектов и стабилизации новых полярных областей не проис-

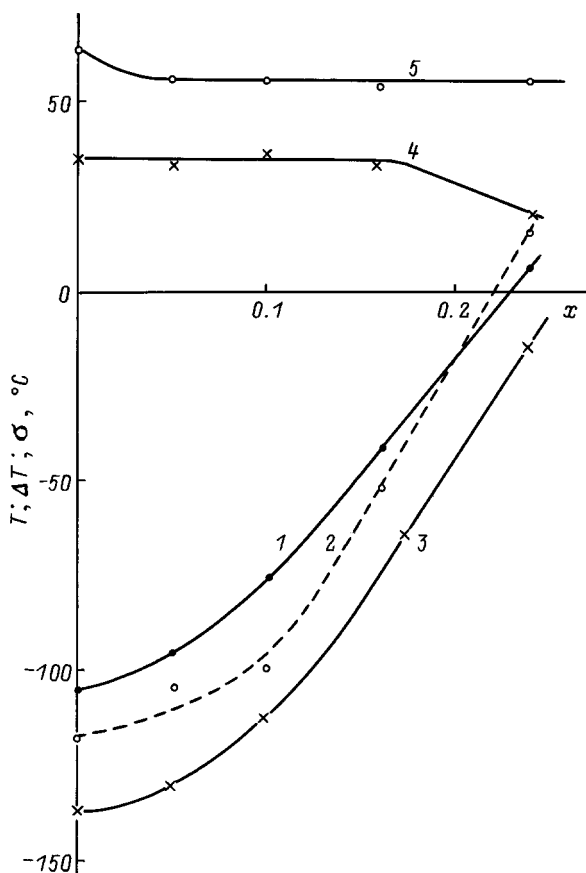


Рис. 2. Зависимости T_m (1), T_d^M (2), T_{md}^E (3), ΔT_{md}^M (4) и σ (5) твердых растворов $(1+x)\text{PFW} + x\text{PT}$ от концентрации x .

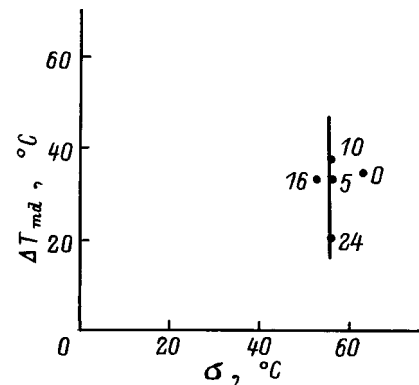


Рис. 3. Зависимость ΔT_{md}^M (σ) для твердых растворов $(1-x)\text{PFW} + x\text{PT}$.

ходит. При этом опять же можно считать основную часть объема ответственной за поведение σ , а закрепленные полярные области — за поведение T_d^c . По-видимому, при этом повышается общая устойчивость остаточной поляризации, что приведет к приближению T_d^c к T_m . Сильное влияние заряженных дефектов решетки очень вероятно в системе PFW–PT, содержащей ионы железа, легко меняющего свою валентность.

Подводя итоги, можно отметить, что все изученные составы системы PFW–PT имеют почти одинаковую величину σ , тогда как ΔT_{md}^M существенно различна у разных составов, уменьшаясь при увеличении содержания PT до $x = 0.24$. Рассмотренные три возможных объяснения поведения параметров размытия фазового перехода в изученной керамике имеют общую черту: величина σ определяется основной фазой или матрицей, а ΔT_{md}^M — или зернами примесной сегнетоэлектрической фазы, или ориентированными и закрепленными субмикроскопическими сегнетоэлектрическими областями. Уменьшение ΔT_{md}^M связано, по-видимому, с влиянием этих областей на устойчивость остаточной поляризации матрицы.

Список литературы

- [1] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 396 с.
- [2] Исупов В.А. // ФТТ. 1992. Т. 34. Вып. 7. С. 2025–2030.
- [3] Аязбаев Т., Зайцева Н.В., Исупов В.А. и др. // ФТТ. 1996. Т. 38. Вып. 1. С. 208.
- [4] Аязбаев Т., Зайцева Н.В., Исупов В.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 15. С. 75–79.
- [5] Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применения в ультразвуке. М.: ИЛ, 1952. 446 с.
- [6] Stenger C.G.F., Scholten F.L., Burgraaf A.J. // Sol. St. Commun. 1979. Vol. 32. P. 989–995.