

Пироэлектрический эффект в твердых растворах на основе магнониобата свинца

© Е.П. Смирнова, С.Е. Александров, К.А. Сотников, А.А. Капралов, А.В. Сотников

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

(Поступила в Редакцию 27 декабря 2002 г.)

Проведены комплексные исследования диэлектрических, электрострикционных и пироэлектрических свойств керамических твердых растворов на основе магнониобата свинца $0.9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$ и $0.55\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.45\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ при температурах релаксорного перехода. Рассмотрены основные механизмы, вносящие вклад в индуцированный электрическим полем пироэффект в релаксорах. Показано, что существенную роль в пироэффекте играет электромеханическое взаимодействие, обусловленное эффектом гигантской электрострикции.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-16389-а), программы „Физика твердотельных наноструктур“, а также Программы поддержки ведущих научных школ (грант № 00-15-96754).

Сегнетоэлектрики-релаксоры, обладающие уникальным сочетанием физических свойств (широкие области температурных аномалий, большая величина диэлектрической проницаемости при сильной дисперсии в частотном диапазоне от миллигерц до гигагерц, высокая чувствительность к внешним воздействиям), привлекают внимание исследователей на протяжении нескольких десятилетий [1–4].

Приложение постоянного электрического поля при температурах перехода приводит к появлению выделенного направления с преимущественной ориентацией по полю полярных кластеров, которые, согласно современным представлениям, могут также индуцироваться полем. Эффекты, возникающие при воздействии внешнего электрического поля, такие как индуцированный сегнетоэлектрический переход, сильная диэлектрическая нелинейность, гигантская электрострикция, достаточно хорошо изучены [2–8]. В основе всех этих эффектов лежат процессы, связанные с возникновением и изменением макроскопической поляризации. Индуцированная электрическим полем поляризация зависит от температуры, ее изменение проявляется в виде пиротока [9,10]. При этом важна не только величина приложенного поля, но и температура, при которой поле приложено и снято, а также предыстория образца. В то же время индуцированный пироэффект и его связь с другими эффектами в электрическом поле при одинаковых условиях эксперимента практически не изучались. Основное внимание уделялось возможности практического применения пироэффекта в релаксорах [9–11].

Целью данной работы является комплексное исследование диэлектрических, электрострикционных и пироэлектрических свойств релаксоров при одних и тех же режимах приложения внешнего электрического поля.

В качестве объектов исследования были выбраны твердые растворы на основе магнониобата свинца $0.9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$ (PMN–PT)

и $0.55\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.45\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PMN–PSN), которые являются типичными релаксорами (см., например [12–14]).

1. Методика эксперимента

Керамические диски PMN–PT и PMN–PSN были изготовлены по обычной технологии путем реакции в твердой фазе. В качестве исходных реактивов использовались оксид свинца PbO , карбонат магния MgCO_3 , пятиокись ниобия Nb_2O_5 и оксид скандия Sc_2O_3 . Синтез твердых растворов проводился в две стадии с использованием промежуточных соединений колумбита MgNb_2O_6 (PMN–PT), колумбита и вольфрамита ScNbO_4 (PMN–PSN), что препятствует образованию фазы пирохлора с низкой диэлектрической проницаемостью [15]. Предварительный отжиг проводился при температуре 850°C в течение 2 h, а спекание — при температуре 1250°C в парах оксида свинца. Полнота образования колумбита, вольфрамита и твердых растворов контролировалась методом рентгеноструктурного анализа с использованием CuK_α - и CoK_α -излучения. Полученная керамика была однофазной, обладала структурой перовскита и плотностью 94–97% от теоретической. Кроме того, рентгенодифракционные исследования не выявили в исследованных составах наличия сверхструктуры, что свидетельствует об их разупорядочении [16].

Диэлектрические измерения были выполнены в диапазоне частот от 10 Hz до 1 MHz с помощью автоматических мостов P 5079, E7-12 и E7-14, амплитуда измерительного поля составляла 1 V/cm. Измерения проводились в режиме медленного охлаждения с помощью термоэлектрических элементов Пельтье со скоростью 1 K/min в интервале температур 273–353 K. Зависимость диэлектрической проницаемости от внешнего постоянного электрического поля исследовалась на частоте 1 kHz с использованием стандартной схемы с раздели-

тельным конденсатором, высоковольтным источником и измерительным мостом. Образцы для диэлектрических измерений представляли собой диски диаметром 8 мм и толщиной 0.5–1 мм с электродами из вожженного серебра.

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

Индукцированный постоянным электрическим полем пирозлектрический отклик в синтезированных образцах изучался с помощью динамического метода — метода модуляции интенсивности лазерного излучения (LIMM), который является модификацией метода Чайновиса [17,18]. При использовании этого метода регистрация пирозлектрического сигнала происходит на частоте модуляции излучения лазера. Это обстоятельство позволяет избавиться от недостатков, присущих другим методам, например методу Байера–Ронди [19]. При использовании последнего измеряемый сигнал может маскироваться токами утечки, возникающими в смещающем поле, термостимулированными токами и другими „паразитными“ сигналами, что приводит часто к получению некорректных результатов [20]. Суть применявшегося метода состоит в возбуждении тепловой волны за счет поглощения модулированного светового излучения верхним электродом образца. Из-за наличия пирозффекта изменение температуры образца приводит к возникновению осциллирующего на частоте модуляции пиротока, амплитуда и фаза которого измерялись синхронным декором. В качестве источника излучения использовался лазерный диод (длина волны $0.78 \mu\text{m}$, мощность до 20 мВт), частота модуляции составляла 1–4 Нз. Пироотклик исследовался в интервале температур от 273 до 353 К во внешних полях вплоть до 20 кВ/см. Изменение и стабилизация температуры образца осуществлялись с помощью элементов Пельтье. Точность поддержания температуры составляла 0.1 К. Глубина проникновения d тепловой волны определяется соотношением $d = (K/\pi f)^{1/2}$, где K — коэффициент температуропроводности, f — частота модуляции света [21]. Толщина измеряемых образцов выбиралась таким образом, чтобы соответствовать глубине проникновения тепловой волны на частоте 1–4 Нз. Измерение пиротока, так же как и электрострикционной деформации, проводилось при охлаждении образца со стабилизацией температуры в каждой точке измерения. После каждого цикла измерений в электрическом поле образец прогревался до температуры 373 К, чтобы исключить влияние предыстории образца на измеряемые свойства. Все измерения проводились на механически свободных образцах.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости продемонстрированы на примере твердого раствора PMN–PSN (рис. 1). Высокие значения диэлектрической проницаемости в максимуме (23 000 для PMN–PSN и 34 000 для PMN–PT на частоте 1 кГц) свидетельствовали о хорошем качестве керамики. Полученные температурные зависимости диэлектрической проницаемости при разных смещающих электрических полях (рис. 2) являются типичными для релаксоров и позволяют проследить сдвиг перехода в сторону более высоких температур при увеличении приложенного поля, а также оценить диапазон температур и полей, оптимальных для измерения пирозлектрических и электрострикционных свойств.

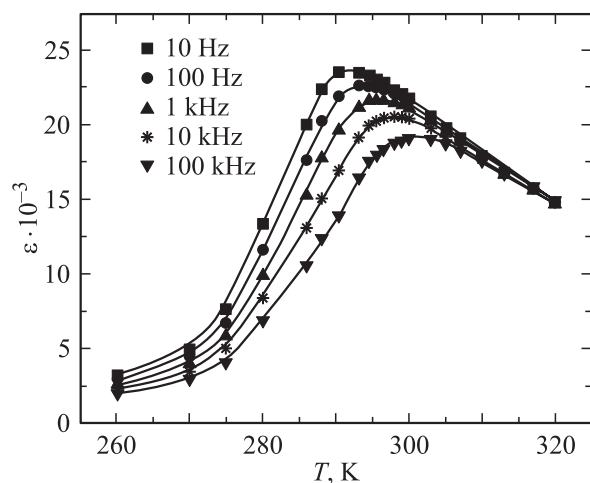


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для твердого раствора PMN–PSN при различных частотах измерительного поля.

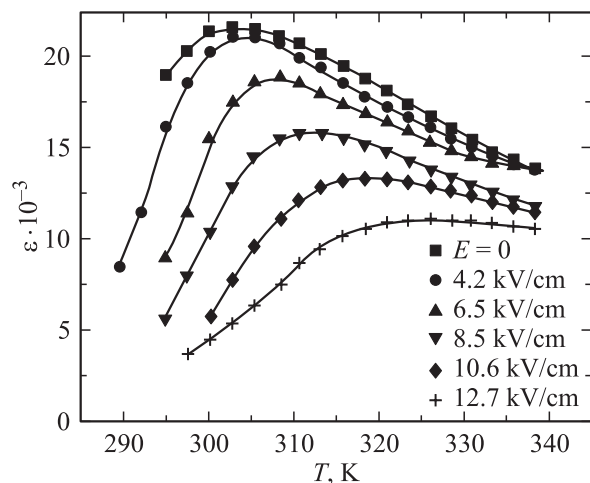


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, измеренной на частоте 1 кГц при различных смещающих полях для твердого раствора PMN–PSN.

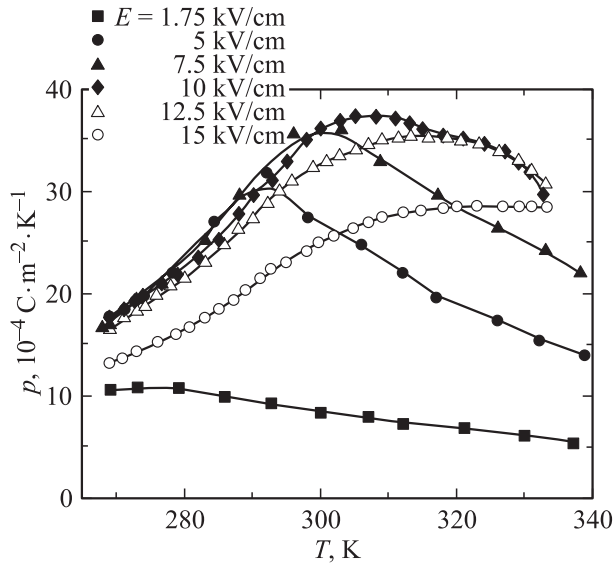


Рис. 3. Зависимость пироэлектрического коэффициента от температуры при различных смещающих полях для твердого раствора PMN-PT.

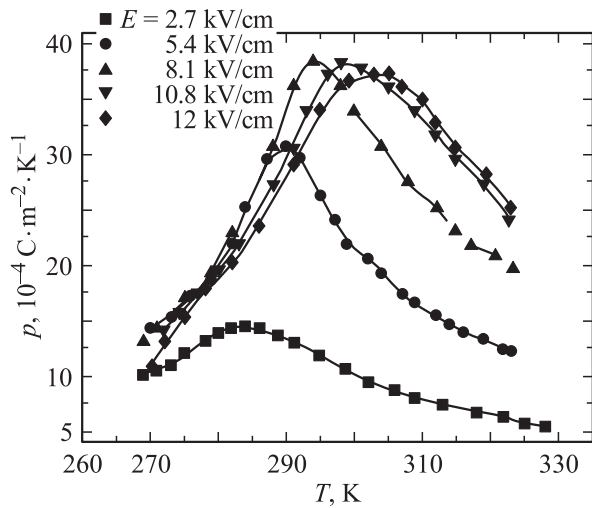


Рис. 4. Зависимость пироэлектрического коэффициента от температуры при различных смещающих полях для твердого раствора PMN-PSN.

Результаты измерения температурной зависимости пироэлектрического коэффициента в смещающем электрическом поле представлены на рис. 3 и 4. В отсутствие приложенного электрического поля во всем интервале измеряемых температур пиросигнал не наблюдался. При напряженности электрического поля, превышающей 2 kV/cm, на температурных зависимостях пирокоэффициентов твердых растворов PMN-PT и PMN-PSN появляются максимумы, размытые по температуре. Положение максимумов зависит от величины приложенного поля: при увеличении напряженности поля максимумы сдвигаются в сторону более высоких температур. На

рис. 5, 6 показаны зависимости пирокоэффициентов от величины приложенного электрического поля, измеренные при различных фиксированных температурах. Как видно из рисунков, эти зависимости также демонстрируют anomalous поведение. Максимальные значения пирокоэффициентов керамик PMN-PT и PMN-PSN представлены в таблице, там же для сравнения даны пироэлектрические коэффициенты некоторых релаксоров, измеренные в работах [22–24] методом Байера–Ронди в образцах, подвергнутых предварительной поляризации. В таблице приведены наиболее достоверные, на наш взгляд, величины, поскольку разброс значений пирокоэффициентов, измеренных этим методом, достигает одного порядка.

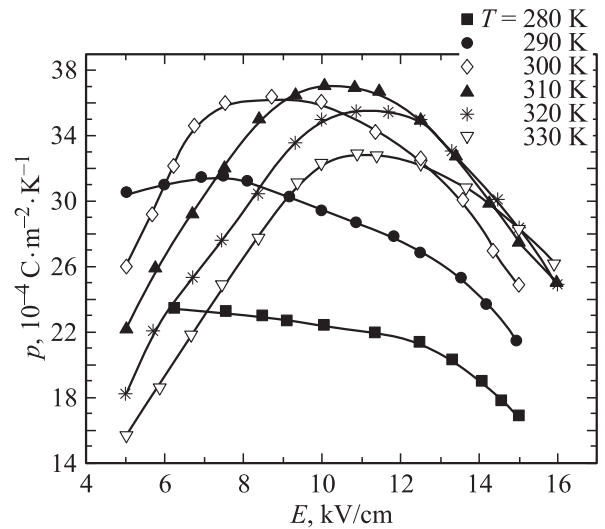


Рис. 5. Зависимость пироэлектрического коэффициента от величины приложенного поля при различных температурах в области релаксорного перехода для керамического твердого раствора PMN-PT.

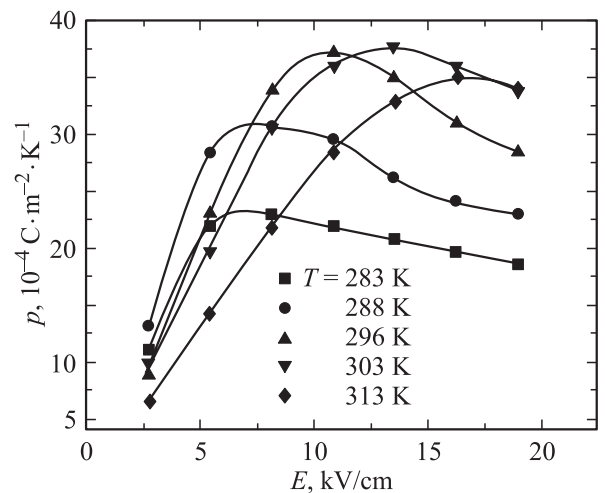


Рис. 6. Зависимость пироэлектрического коэффициента от величины приложенного поля при температурах релаксорного перехода для керамики PMN-PSN.

Максимальные значения пьезоэлектрических коэффициентов керамик PMN–PT и PMN–PSN (приведены также пьезокоэффициенты для других релаксоров)

Состав	$p_3, 10^{-4} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	Литературная ссылка
PMN–PT	38	Наст. раб.
PMN–PSN	58	» »
0.93 PMN–0.07 PT	51	[22]
0.65 PMN–0.35 PT	50	[23]
0.95PSN–0.05 PT	53	[24]

Модуляционный метод и схожие условия измерения пьезоэлектрических свойств непосредственно в смещающем электрическом поле были использованы в работах [9,10]. Осцилляция температуры измеряемого образца в этих работах осуществлялась модуляцией излучения черного тела с последующей регистрацией сигнала на частоте модуляции.

Отметим, что полученные в работах [9,10] температурные и полевые зависимости пьезокоэффициентов известного релаксора — частично упорядоченного скандотанталата свинца — качественно совпадают с зависимостями, измеренными нами для керамик PMN–PT и PMN–PSN, величины коэффициентов также близки.

Как известно, сегнетоэлектрик при температурах релаксорного перехода, как всякая среда с центром инверсии, не обладает ни пьезоэффектом, ни пьезоэффектом. При приложении электрического поля индуцируется поляризация, которая зависит от температуры и определяет, согласно существующим представлениям, пьезоотклик в релаксорах. В то же время в любой пьезоактивной среде существует не только первичный пьезоэффект, связанный с зависимостью поляризации „зажатого“ образца от температуры, но и вторичный пьезоэффект при условии, что образец может свободно деформироваться [25,26]. Заметим еще раз, что это условие выполнялось при наших измерениях. При изменении температуры тепловое расширение образца приводит к деформации, которая за счет пьезоэффекта вносит дополнительный вклад в температурную зависимость поляризации. Наблюдаемый в релаксорах пьезоотклик, очевидно, в значительной мере определяется электромеханическими свойствами среды в смещающем электрическом поле, поскольку существует такой эффект, как гигантская электрострикция [6,7,27]. Поляризация, индуцированная электрическим полем, является причиной возникновения в области релаксорного перехода электрострикционной деформации S , пропорциональной квадрату поляризации P или (в первом приближении) квадрату поля E

$$S = QP^2 = ME^2, \quad (1)$$

где Q — коэффициент электрострикции по поляризации, M — коэффициент электрострикции по полю.

Поскольку пьезоэффект является результатом линеаризации стрикции в электрическом поле, электрострикционную деформацию можно формально описать с помощью эффективного пьезомодуля d^{eff} , зависящего от поля,

$$S = M(E)E^2 \equiv d^{\text{eff}}E. \quad (2)$$

Саму же деформацию можно рассматривать как результат индуцированного пьезоэффекта. Значение эффективного пьезомодуля d_{33}^{eff} в лучших электрострикционных материалах достигает величины 10^{-9} m/V , что соответствует максимальным значениям пьезомодулей пьезокерамики и монокристаллов и указывает на важность учета вторичного пьезоэффекта при исследовании релаксоров.

На рис. 7 представлены полевые зависимости эффективного пьезомодуля d_{33}^{eff} , рассчитанного из зависимости продольной электрострикционной деформации от поля, и пьезокоэффициента для твердого раствора PMN–PSN. Обращает на себя внимание тот факт, что зависимости практически идентичны и имеют максимум при одном и том же значении поля.

Рассмотрим роль электромеханического взаимодействия в индуцированном пьезоэффекте в релаксорах. Соответствующая часть термодинамического потенциала Φ для свободного образца имеет вид

$$\Phi = -(\varepsilon E^2 + \eta E^4 + \dots) - ME^2w, \quad (3)$$

где ε — восприимчивость, η — нелинейная восприимчивость, член $ME^2w = ME^2c\alpha T$ определяет электромеханический вклад в термодинамический потенциал, так как w является компонентой механического напряжения, соответствующего изменению температуры [26]. Здесь c — упругий модуль, α — коэффициент теплового расширения, T — температура. Все коэффициенты термодинамического потенциала взяты при постоянном

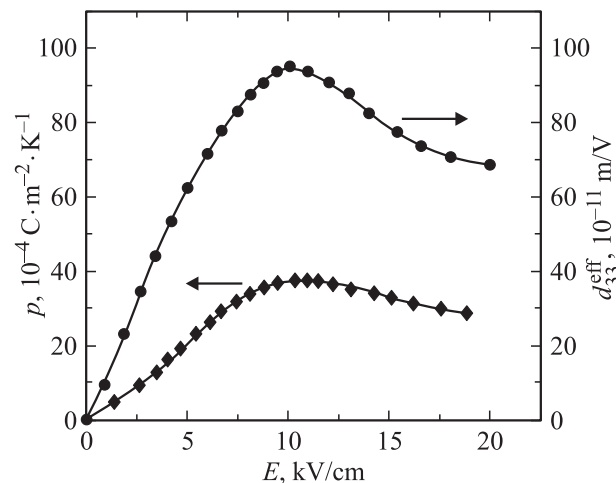


Рис. 7. Зависимости пьезоэлектрического коэффициента p_3 и эффективного пьезомодуля d_{33}^{eff} от величины приложенного поля для керамики PMN–PSN ($T = 296 \text{ K}$).

механическом напряжении, тензорные индексы для простоты опущены.

Поскольку в области релаксорного перехода не только восприимчивость, но и коэффициент электрострикции M зависит от поля [7], учтем эту зависимость в первом приближении, добавив дополнительный член в термодинамический потенциал:

$$M' = Q\varepsilon_0^2\varepsilon^2, \quad M'' = -2Q\varepsilon_0^2\varepsilon\eta, \quad (4)$$

$$\Phi = -(\varepsilon E^2 + \eta E^4 + \dots) - (M'E^2 + M''E^4 + \dots)w. \quad (5)$$

Следует заметить, что и коэффициент теплового расширения, и упругий модуль также зависят от поля, однако их изменение составляет, как показывают наши измерения, несколько процентов и на данном этапе рассмотрения мы ими пренебрегаем. Кроме того, ограничимся первыми поправками, учитывающими диэлектрическую нелинейность и полевую зависимость электрострикционного коэффициента M . Принимая во внимание, что $\partial\Phi/\partial E = -D$ и по определению $p = \partial D/\partial T$, получим выражение для пироэлектрического коэффициента

$$p = (\partial\varepsilon/\partial T)E + (\partial\eta/\partial T)E^3 + (\partial M'/\partial T)c\alpha TE + M'c\alpha E + (\partial M''/\partial T)c\alpha TE^3 + M''c\alpha E^3. \quad (6)$$

Из полученного соотношения видно, что существует вклад в пироотклик, непосредственно связанный с температурной зависимостью как линейной, так и нелинейной части диэлектрической проницаемости, на который указывали авторы работ [9,10]. Заметим, что в рассматриваемом интервале температур релаксорного перехода отсутствуют и спонтанная, и остаточная поляризации. Диэлектрический вклад определяется температурной зависимостью индуцированной поляризации и в принципе может быть назван индуцированным первичным пироэффектом. Кроме того, линеаризованная стрикция (индуцированный пьезоэффект) определяет вклад, связанный с электромеханическим взаимодействием, что является проявлением вторичного пироэффекта. В случае керамики пирокоэффициент p_3 , измеренный вдоль направления поля, обусловлен главным образом коэффициентами M'_{33} и M''_{333} . Поскольку эффективный пьезомодуль d_{33}^{eff} может быть представлен как

$$d_{33}^{\text{eff}} = M'_{33}E_3 + M''_{333}E_3^3 + \dots, \quad (7)$$

его зависимость от поля должна проявляться в полевой зависимости пирокоэффициента, что подтверждается экспериментом. По нашим предварительным оценкам вторичный пироэффект, связанный с индуцированным пьезоэффектом, вносит определяющий вклад в измеряемый пироток. Однако окончательный вывод требует дальнейших комплексных исследований, включающих в себя измерение теплового расширения и модуля упругости.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская, С.Н. Попов. ФТТ **2**, 2906 (1960).
- [2] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л. (1971).
- [3] D. Vieland, Jie-Fang Li. J. Appl. Phys. **90**, 6, 2995 (2001).
- [4] V. Bobnar, Z. Kutniak, R. Pirc, R. Blinc, A. Levstik. Phys. Rev. Lett. **84**, 5892 (2000).
- [5] F. Chu, N. Setter, A.K. Tagantsev. J. Appl. Phys. **74**, 5129 (1993).
- [6] L.E. Cross, S.J. Jang, R.E. Newnham, S. Nomura, K. Uchino. Ferroelectrics **23**, 187 (1980).
- [7] V.A. Isupov, E.P. Smirnova. Ferroelectrics **90**, 141 (1989).
- [8] N.K. Yushin, E.P. Smirnova. Tech. Phys. Lett. **21**, 385 (1995).
- [9] R.W. Whatmore, P.C. Osbond, N.M. Shorrocks. Ferroelectrics **76**, 351 (1987).
- [10] N.M. Shorrocks, R.W. Whatmore, P.C. Osbond. Ferroelectrics **106**, 387 (1990).
- [11] R. Watton, M.A. Todd. Ferroelectrics **118**, 279 (1991).
- [12] D. Vieland, S.J. Jang, L.E. Cross, M. Wuttig. J. Appl. Phys. **69**, 414 (1991).
- [13] Z.-Y. Cheng, R.S. Katiyar, X. Xiao, A.S. Bhalla. Phys. Rev. B **57**, 8166 (1998).
- [14] Н.К. Юшин, Е.П. Смирнова, С.Н. Дороговцев, С.И. Смирнов, Г. Гулямов. ФТТ **29**, 2947 (1987).
- [15] S.L. Swartz, T.R. Shrout. Mat. Res. Bull. **17**, 1245 (1982).
- [16] J.R. Giniewich, A.S. Bhalla, L.E. Cross. Ferroelectrics **211**, 281 (1998).
- [17] S.B. Lang, D.K. Das-Gupta. Ferroelectrics **39**, 1249 (1981).
- [18] B. Ploss, R. Emmerich, S. Bauer. J. Appl. Phys. **72**, 5363 (1992).
- [19] R.L. Byer, C.B. Rony. Ferroelectrics **3**, 333 (1980).
- [20] M. Daglish. Integrated Ferroelectrics **22**, 473 (1998).
- [21] Г. Карслоу, Д. Егер. Теплопроводность твердого тела. Наука, М. (1964).
- [22] D.J. Taylor, D. Damianovich, A.S. Bhalla. Ferroelectrics **118**, 143 (1991).
- [23] Jae-Hwan Park, Byung-Kook Kim, Kug-Hyun Song, Soon Ja Park. Mat. Res. Bull. **30**, 435 (1995).
- [24] J.R. Giniewicz, A.S. Bhalla, L.E. Cross. Ferroelectrics **118**, 157 (1991).
- [25] Д. Най. Физические свойства кристаллов. Мир, М. (1967).
- [26] У. Кэди. Пьезоэлектричество и его применение. ИЛ, М. (1949).
- [27] V.V. Lemanov, N.K. Yushin, E.P. Smirnova, A.V. Sotnikov, E.A. Tarakanov, A.Yu. Maksimov. Ferroelectrics **134**, 139 (1992).