

11,06

## Эволюция фазовых переходов и эффект сохранения энергии в твердых растворах $\text{SrTiO}_3\text{—PbZrO}_3$

© Е.П. Смирнова, Р.С. Пассет, Г.Ю. Сотникова, Н.В. Зайцева, Е.Г. Гук, Г.А. Гаврилов

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

E-mail: esmirnoffa@gmail.com

Поступила в Редакцию 6 марта 2023 г.

В окончательной редакции 6 марта 2023 г.

Принята к публикации 11 марта 2023 г.

Синтезированы твердые растворы  $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{PbZrO}_3$  ( $x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ ) и исследованы их диэлектрические свойства. Измерение петель диэлектрического гистерезиса позволило получить полевые зависимости основных параметров, характеризующих эффект сохранения энергии в этих материалах. Обсуждается связь полученных параметров с эволюцией состояния твердых растворов от релаксоров до антисегнетоэлектриков в данной системе.

**Ключевые слова:** твердые растворы, эффект сохранения энергии, релаксоры, антисегнетоэлектрики.

DOI: 10.21883/FTT.2023.05.55506.30

### 1. Введение

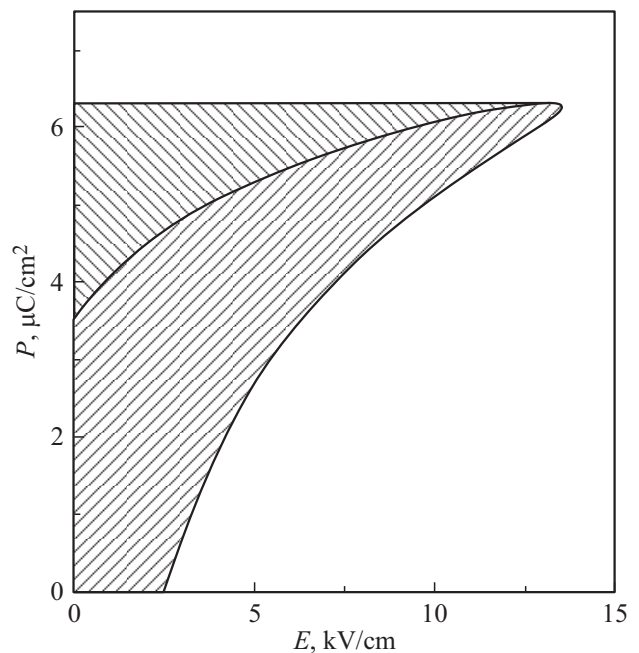
Сверхбыстрый процесс зарядки/разрядки и сверхвысокая плотность выходной мощности позволяют использовать диэлектрики в качестве основных компонентов современных портативных электрических и электронных устройств, в том числе и в быстро развивающейся в настоящее время электроавтомобильной индустрии [1–4].

Следует заметить, что в последние годы характеристики используемых диэлектриков уже не могут удовлетворить растущий спрос на миниатюризацию и интеграцию, что стимулирует дальнейшие исследования с целью получения материалов с более высокой плотностью сохранения (накопления) энергии и большей эффективностью. Среди неорганических диэлектриков наибольший интерес представляют сегнетоэлектрики с присущей им максимально возможной поляризацией  $P_i$ , индуцированной электрическим полем. На рис. 1 представлена петля гистерезиса для классического сегнетоэлектрика — монокристалла  $\text{BaTiO}_3$ , измеренная нами при температуре  $24^\circ\text{C}$  в глубокой сегнетоэлектрической фазе.

Указаны основные параметры, определяющие эффект сохранения энергии в конденсаторе, а именно:  $W_{\text{rec}}$  и  $W_{\text{loss}}$ . Плотность полезной части энергии, запасенной конденсатором при приложении электрического поля  $W_{\text{rec}}$ , можно определить по площади между осью поляризации и кривой разрядки, а потери энергии  $W_{\text{loss}}$  по площади петли (заштрихованные области) [4,5]. Отметим, что по величине плотности накопленной энергии сегнетоэлектрики продолжают уступать ионным батареям или суперконденсаторам [5], но сохраняют главное преимущество в скорости зарядки/разрядки.

Однако обычные сегнетоэлектрики демонстрируют значительные диэлектрические потери  $W_{\text{loss}}$ , что приво-

дит к уменьшению эффективности сохранения энергии, обратно пропорциональной, в том числе, и величине диэлектрических потерь. Сегнетоэлектрики-релаксоры и антисегнетоэлектрики со структурой перовскита имеют сравнительно узкие петли гистерезиса в определенном температурном диапазоне и, следовательно, небольшие диэлектрические потери [4–7]. Учитывая возможность достижения высоких величин индуцированной поляризации, такие материалы признаны



**Рис. 1.** Типичная петля диэлектрического гистерезиса  $P\text{—}E$  для сегнетоэлектрика. Площади заштрихованных участков определяют основные параметры, которые характеризуют сохранение,  $W_{\text{rec}}$ , и потери,  $W_{\text{loss}}$ , энергии.

перспективными для разработки устройств сохранения (накопления) энергии с относительно высокой эффективностью [4–6].

Твердые растворы сегнетоэлектриков со структурой перовскита могут проявлять свойства, существенно отличающиеся от свойств исходных компонентов. Примером таких твердых растворов является система  $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{--}x\text{PbZrO}_3$ , которая сочетает в себе, в зависимости от  $x$ , как твердые растворы–релаксоры, так и твердые растворы–антисегнетоэлектрики [8,9]. Наблюдается трансформация состояния, которая включает в себя эволюцию от виртуального сегнетоэлектрика  $\text{SrTiO}_3$  с последующим возникновением релаксорного состояния (при  $x \sim 0.1$ ) и некоторой области сосуществования фаз вблизи  $x \sim 0.7$  до антисегнетоэлектрической фазы при  $x \geq 0.7$ . Очевидно, эта система представляет собой модельный объект для исследования и сравнения эффекта сохранения (накопления) энергии при эволюции фазовых переходов от релаксоров до антисегнетоэлектриков, что стимулирует ее исследование.

## 2. Эксперимент

Керамические образцы системы  $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{--}x\text{PbZrO}_3$  с  $x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$  были синтезированы по обычной керамической технологии. Процесс синтеза проводился в атмосфере оксида свинца для предотвращения потерь свинца и нарушения стехиометрии.

Рентгеноструктурный анализ, проведенный с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ , Ni-фильтр, 38 kV, 18 mA) при комнатной температуре показал, что все образцы были однофазными и обладали структурой перовскита. Плотность образцов составляла 95–96% от теоретического значения. Параметры решетки твердых растворов, измеренные с использованием германия как эталона, варьировались практически линейно от  $a = 3.905 \text{ \AA}$  ( $\text{SrTiO}_3$ ) до  $4.146 \text{ \AA}$  ( $\text{PbZrO}_3$ ) с ростом концентрации цирконата свинца  $x$ .

Измерение спектров диэлектрической проницаемости в диапазоне 10 Hz–1 MHz проводились при комнатной температуре с помощью анализатора PSM 1735. Амплитуда переменного электрического поля составляла 1 V/cm.

Сегнетоэлектрические/антисегнетоэлектрические петли (петли гистерезиса зависимости поляризации  $P$  от электрического поля  $E$ ) на частоте 10 Hz, наблюдались с использованием измерителя петель диэлектрического гистерезиса Easy Check TF300 (AixACCT, Germany), сопряженного с источником высокого напряжения TRECK Model 609E-6. Образцы для измерения представляли собой диски диаметром 9 и толщиной около 0.5 mm с воженными серебряными электродами.

Параметры, характеризующие сохранение (накопление) энергии рассчитывались по известным соотношениям [10]:

$$W_{\text{rec}} = \int_{P_r}^{P_i} E dP, \quad (1)$$

$$W_{\text{st}} = \int_0^{P_i} E dP = W_{\text{rec}} + W_{\text{loss}}, \quad (2)$$

$$\eta = \left( \frac{W_{\text{rec}}}{W_{\text{st}}} \right) \cdot 100\%, \quad (3)$$

где  $P_i$  — поляризация насыщения или максимальная поляризация для ненасыщенных петель;  $P_r$  — остаточная поляризация;  $E$  — напряженность приложенного электрического поля,  $W_{\text{loss}}$  — плотность энергии, рассеянной в образце, которая определяется площадью внутри  $P$ – $E$  петли,  $W_{\text{st}}$  — суммарная плотность энергии, запасенной образцом–конденсатором, изготовленным из данного материала,  $W_{\text{rec}}$  — плотность полезной части запасенной энергии ( $W_{\text{rec}} = W_{\text{st}} - W_{\text{loss}}$ ). Очевидно, что величины  $W_{\text{st}}$  и  $W_{\text{rec}}$  во многом определяются величиной максимальной при данном электрическом поле индуцированной поляризации  $P_i$ .

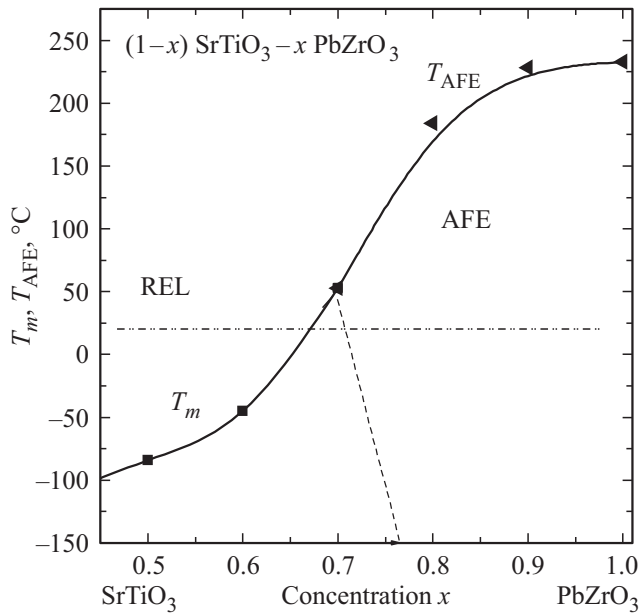
## 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Диэлектрические измерения синтезированных составов подтвердили результаты, полученные ранее при исследовании системы твердых растворов  $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{--}x\text{PbZrO}_3$  [8,9]. Фрагмент фазовой диаграммы, построенной на основе полученных данных и результатов работ [8,9], приведен на рис. 2.

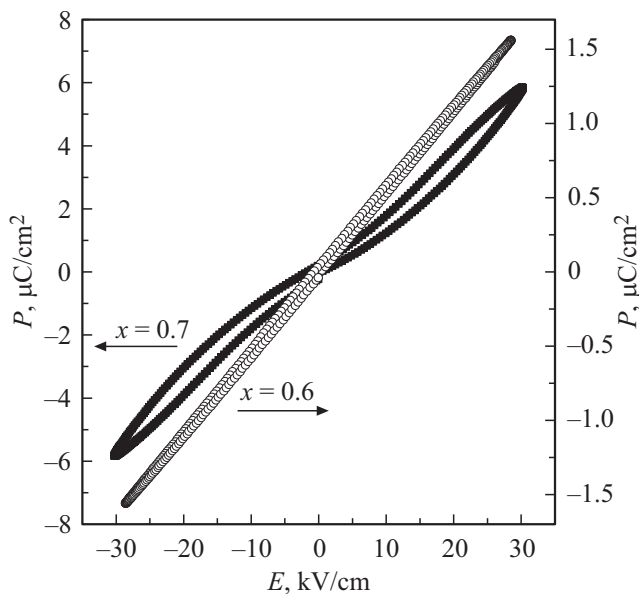
Как уже указывалось, отличительной особенностью этой системы является трансформация сегнетоэлектрической фазы в релаксорное состояние при  $x \sim 0.1$  и предполагаемая морфотропная фазовая граница (МФГ) между сегнетоэлектрической релаксорной RFE и антисегнетоэлектрической AFE фазами при  $x \sim 0.7$ . На фазовой диаграмме показана концентрационная зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости  $T_m$  на частоте  $f = 1 \text{ KHz}$  для составов — релаксоров и температуры антисегнетоэлектрического перехода  $T_{\text{AFE}}$  для составов антисегнетоэлектриков ( $f = 1 \text{ KHz}$ ). Горизонтальная штрих-пунктирная линия соответствует  $24^\circ\text{C}$ , температуре измерения петлей диэлектрического гистерезиса. Пунктирной линией обозначена предполагаемая фазовая граница между сегнетоэлектрической релаксорной и антисегнетоэлектрической фазами.

Для состава–релаксора ( $x = 0.6$ ), слева от МФГ, при комнатной температуре наблюдались характерные для температур выше  $T_m$  ненасыщенные петли гистерезиса, а для составов–антисегнетоэлектриков ( $x = 0.7, 0.8, 0.9$ ), справа от МФГ, — характерные двойные

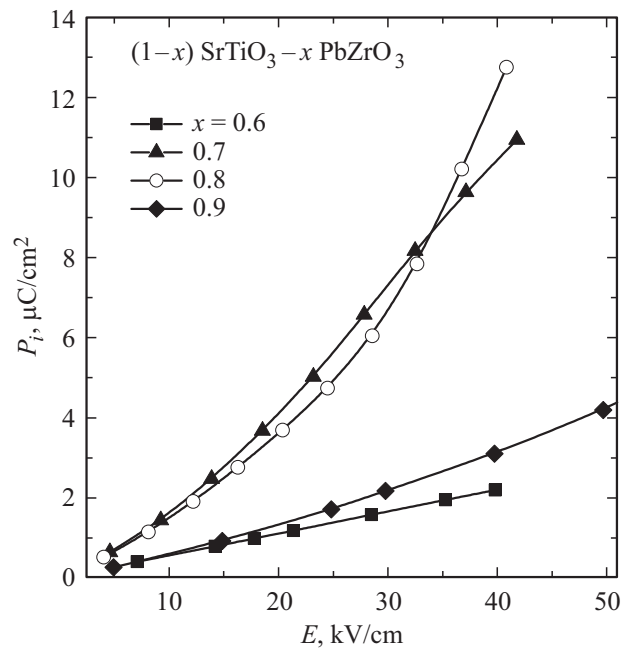
$P$ – $E$  петли (рис. 3). Особенностью твердого раствора  $0.3\text{SrTiO}_3$ – $0.7\text{PbZrO}_3$  является температурная зависимость вида петель диэлектрического гистерезиса. Если при комнатной температуре наблюдаются антисегнетоэлектрические двойные  $P$ – $E$  петли, то при температуре 78 К наблюдаются ненасыщенные петли, присущие сегнетоэлектрикам–релаксорам [8]. Этот факт отражен в наклонной линии (МФГ границе) на фазовой диаграмме



**Рис. 2.** Фазовая диаграмма системы твердых растворов  $(1-x)\text{SrTiO}_3$ – $x\text{PbZrO}_3$  ( $0.5 \leq x \leq 1$ ), полученная на основании диэлектрических и  $P$ – $E$  измерений. Пунктирная линия соответствует предполагаемой МФГ границе.



**Рис. 3.** Петли гистерезиса релаксора ( $x = 0.6$ ) и антисегнетоэлектрика ( $x = 0.7$ ), измеренные при  $24^\circ\text{C}$ .



**Рис. 4.** Зависимость максимальной при данном поле  $E$  индуцированной поляризации  $P_i$  от величины измерительного поля.

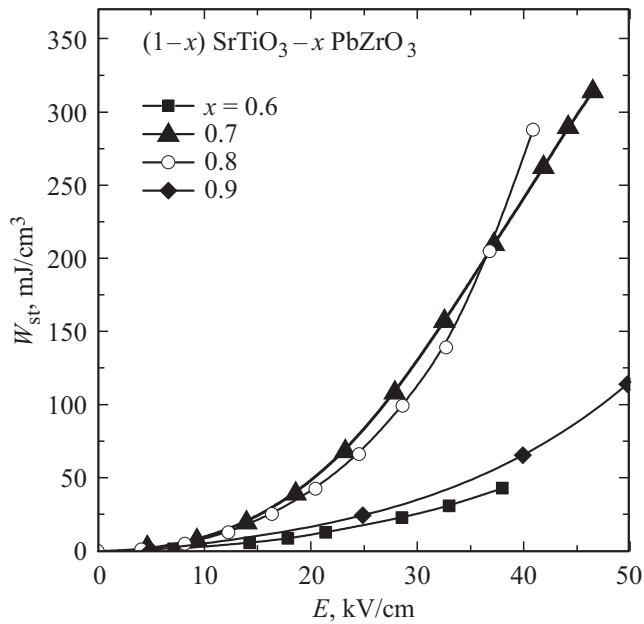
ме, разделяющей релаксорную и антисегнетоэлектрическую фазы (рис. 2).

Индукцированная поляризация  $P_i$  для твердых растворов, расположенных вблизи МФГ ( $x = 0.7$  и  $0.8$ ) оказалась, примерно, в 6 раз больше, чем для составов далеких от МФГ ( $x = 0.6$  и  $0.9$ ) (рис. 4). Величина суммарной плотности запасенной энергии  $W_{st}$  резко повышается с увеличением приложенного электрического поля  $E$  для составов с концентрацией цирконата свинца  $x = 0.7, 0.8$  (составы вблизи МФГ), слабо зависит от поля для  $x = 0.6$  и  $x = 0.9$  в диапазоне полей  $E \leq 45 \text{ kV/cm}$  (рис. 5).

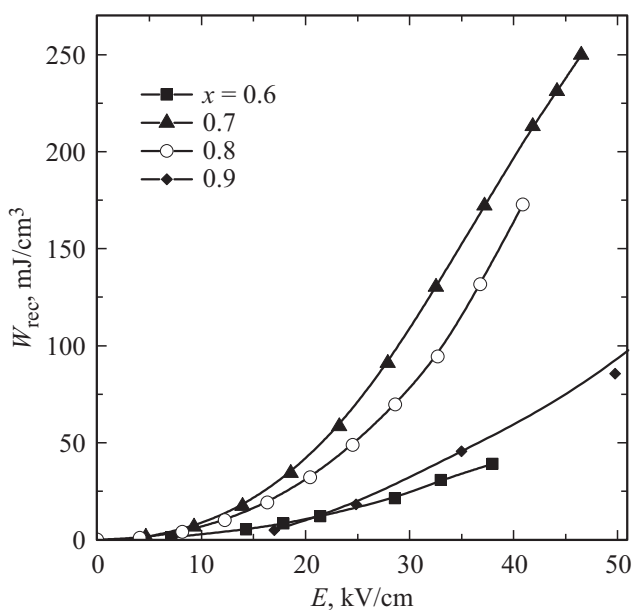
При дальнейшем повышении приложенного электрического поля ( $45 < E \leq 110 \text{ kV/cm}$ ) антисегнетоэлектрик с  $x = 0.9$  также демонстрирует резкий рост, достигая  $W_{st} = 914 \text{ mJ/cm}^3$ . В данном случае, для всех изучаемых твердых растворов скорость роста величины  $W_{st}$  определяется как величиной поля, так и положением на фазовой диаграмме. Зависимости от поля плотности полезной части запасенной энергии  $W_{rec}$ , то есть плотности той части запасенной энергии, которая непосредственно может быть использована в устройствах, подобны полевым зависимостям  $W_{st}(E)$  для тех же составов (рис. 6).

Эффективность сохранения энергии определяется коэффициентом  $\eta = W_{rec}/W_{st}$ . Эффективность падает с ростом поля  $E$ , но с разной скоростью для различных концентраций цирконата свинца  $x$  (рис. 7). Наибольшей эффективностью ( $\eta = 95.9\%$  при  $E = 7 \text{ kV/cm}$ ) обладает релаксор с  $x = 0.6$ . Падение  $\eta(E)$  для этого состава составляет около 5% при увеличении  $E$  до  $40 \text{ kV/cm}$ , что свидетельствует о стабильности этого параметра. Антисегнетоэлектрик ( $x = 0.7$ ) демонстрирует мень-

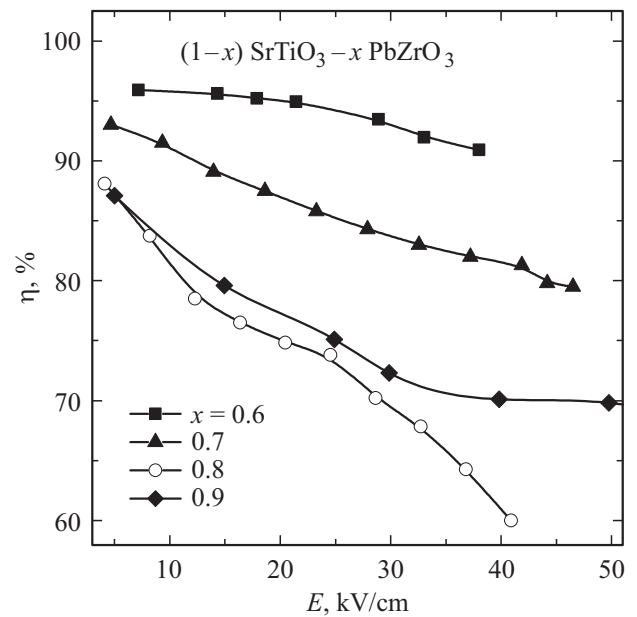
шую эффективность с коэффициентом  $\eta = 92.2\%$  при  $E = 7 \text{ kV/cm}$  и с последующим понижением  $\eta$  на 15% при  $40 \text{ kV/cm}$ , в то время как составы с  $x = 0.8, 0.9$  имеют меньшие значения эффективности и падение  $\eta$  около 30% при тех же напряженностях поля. Противоречие между ростом  $W_{\text{rec}}$  и падением коэффициента эффективности  $\eta$  с увеличением приложенного поля  $E$  указывает на необходимость оптимального сочетания



**Рис. 5.** Зависимость суммарной плотности энергии  $W_{\text{st}}$ , запасенной образцами-конденсаторами, изготовленными из твердых растворов  $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{PbZrO}_3$ .



**Рис. 6.** Зависимость  $W_{\text{rec}}$  от электрического поля  $E$  для твердых растворов  $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{PbZrO}_3$ .



**Рис. 7.** Коэффициент эффективности сохранения энергии  $\eta$  в зависимости от электрического поля  $E$  для твердых растворов  $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{PbZrO}_3$ .

этих параметров для материала, используемого в качестве накопителя энергии.

Следует заметить, что полученные величины  $W_{\text{rec}}$  являются типичными для объемных керамических материалов и полей до  $50 \text{ kV/cm}$  (см., например, [6,9]). Значительные величины (на порядок больше, чем у объемных образцов) наблюдались только в тонких пленках и в полях до сотен  $\text{kV/cm}$ , например, [6,10].

Известно, что твердые растворы на основе цирконата свинца обладают морфотропной фазовой границей [11]. В области МФГ сосуществование и нестабильность фаз, присущих исходным компонентам, делает структуру особенно чувствительной к внешним воздействиям, таким, например, как электрическое поле. Именно составы, лежащие на МФГ, обладают экстраординарными электромеханическими свойствами и широко используются в качестве пьезоэлектрических материалов для различных применений, включая ультразвуковые преобразователи, датчики и актюаторы. Обсуждение природы экстраординарных свойств в области МФГ продолжается до настоящего времени. Предполагалось, что сосуществование двух фаз (ромбоэдрической и тетрагональной) облегчает переориентацию поляризации, что приводит к сильному пьезоэлектрическому эффекту [11]. В следующем предположении эффект ассоциировался с индуцированным электрическим полем переходом из ромбоэдрической в тетрагональную фазу, где суммарная поляризация стягивается в направлении  $[001]$  [12]. После открытия моноклинной фазы на МФГ эффект объяснялся поворотом поляризации из полярных направлений в направлении приложенного электрического поля при наличии одной (или нескольких) моноклинных фаз [13].

Моноклинная фаза рассматривается в данном случае, как некий структурный низкосимметричный мост между высокосимметричными ромбоэдрической и тетрагональными фазами, который облегчает переориентацию поляризации. Эта модель, тем ни менее, не была полностью принята. Существуют данные, что моноклинные фазы реально представляют собой сосуществование микродоменов ромбоэдрической и тетрагональной фаз [14–16].

В случае твердых растворов с МФГ на основе релаксоров предполагается, что особая чувствительность среды к внешним воздействиям обусловлена существованием полярных областей (PNR) в области МФГ. Связанная с PNR динамическая природа МФГ, при которой мягкая мода для твердого раствора магнониобата-титаната свинца PMN — 0.32PT, расположенного на МФГ, ведет себя почти идентично поведению мягкой моды чистого магнониобата свинца PMN, получила экспериментальное подтверждение, например, при изучении неупругого рассеяния нейтронов в температурном диапазоне 100–600 К [17]. Отметим также полученное в работе [18] подтверждение динамической природы МФГ при выявлении пиков акустического затухания при температуре Бернса для твердых растворов  $(1-x)$  PFW —  $x$  PT ( $0.25 \leq x \leq 0.35$ ), расположенных на МФГ.

Система  $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{PbZrO}_3$  принадлежит к многочисленному семейству твердых растворов на основе цирконата свинца и демонстрирует границу между сегнетоэлектрической релаксорной и антисегнетоэлектрической фазами при концентрации  $x \approx 0.7$ . Есть все основания предполагать, по аналогии с твердыми растворами с МФГ на основе классических релаксоров, что МФГ у этой системы обусловлена сосуществованием и фрустрацией полярных нанодоменов (PNR) со стороны релаксорной фазы и антисегнетоэлектрических кластеров. Такой вид морфотропной фазовой границы до сих пор не наблюдался. Для подтверждения этого предположения нужны детальные исследования МФГ этой системы, включая температурные зависимости неупругого рассеяния нейтронов и рентгеновской дифракции высокого разрешения.

#### 4. Заключение

Проведены измерения параметров  $W_{st}$ ,  $W_{rec}$ ,  $\eta$ , характеризующих сохранение энергии в конденсаторах на основе твердых растворов  $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{PbZrO}_3$ . Особенностью этой системы является зависящая от концентрации цирконата свинца  $x$  трансформация от сегнетоэлектриков–релаксоров ( $x \approx 0.1$ ) через промежуточную фазу (морфотропную фазовую границу) при  $x \approx 0.7$  до антисегнетоэлектрической фазы ( $x > 0.7$ ) при комнатной температуре. Максимальные величины  $W_{st}$  и  $W_{rec}$  при эффективности преобразования энергии  $\eta$  выше 90% получены для состава ( $x = 0.7$ ), расположенном на морфотропной фазовой границе. Высказано предположение о сосуществовании полярных нанодоменов

и антисегнетоэлектрических кластеров в области МФГ, что обусловило увеличение эффекта сохранения энергии по сравнению с релаксором ( $x = 0.6$ ) и антисегнетоэлектриками ( $x = 0.8, 0.9$ ).

#### Благодарности

Авторы благодарят А.В. Сотникова за плодотворное обсуждение и рекомендации.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Prateek, V.K. Thakur, R.K. Gupta. Chem. Rev. **116**, 7, 4260 (2016).
- [2] Z. Yao, Z. Song, H. Hao, Z. Yu, M. Cao, S. Zhang, M.T. Lanagan, H. Liu. Adv. Mater. **29**, 20, 1601727 (2017).
- [3] Q. Li, F.-Z. Yao, Y. Liu, G. Zhang, H. Wang, Q. Wang. Annu. Rev. Mater. Res. **48**, 219 (2018).
- [4] H. Palneedi, M. Peddigari, G.-T. Hwang, D.-Y. Jeong, J. Ryu. Adv. Funct. Mater. **28**, 42, 1803665 (2018).
- [5] Z. Liu, T. Lu, J. Ye, G. Wang, X. Dong, R. Withers, Y. Liu. Adv. Mater. Technol. **3**, 9, 1800111 (2018).
- [6] P. Zhao, Z. Cai, L. Wu, Ch. Zhu, L. Li, X. Wang. J. Adv. Ceram. **10**, 6, 1153 (2021).
- [7] S. Pal, P.P. Biswas, M. Rath, M.S.R. Rao, M. Miryala, M. Murakami, P. Murugavel. J. Phys. D **54**, 4, 045302 (2021).
- [8] E.P. Smirnova, A.V. Sotnikov, M. Weihnacht, W. Häßler, V.V. Lemanov. J. Eur. Ceram. Soc. **21**, 1341 (2001).
- [9] E.P. Smirnova, A.V. Sotnikov, O.E. Kvyatkovskii, M. Weihnacht, V.V. Lemanov. J. Appl. Phys. **101**, 084117 (2007).
- [10] Z. Liu, T. Lu, J. Ye, G. Wang, X. Dong, R. Withers, Y. Liu. Adv. Mater. Technol. **3**, 9, 1800111 (2018).
- [11] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe. Piezoelectric Ceramics. Academic Press, London (1971). 317 p.
- [12] S.E. Park, T.R. Shrout. J. Appl. Phys., **82**, 4, 1804 (1997).
- [13] M. Davis. PhD Thesis. EPFL (2006).
- [14] A.G. Khachatryan, S.M. Shapiro, S. Semenovskaya. Phys. Rev. B **43**, 13, 10832 (1991).
- [15] Y.M. Jin, Y.U. Wang, A.G. Khachatryan. J. Appl. Phys., **94**, 5, 3629 (2003).
- [16] Y.U. Wang. Phys. Rev. B **73**, 1, 014113 (2006).
- [17] H. Cao, C. Stock, G. Xu, P.M. Gehring, J. Li, D. Viehland. Phys. Rev. B, **78**, 10, 104103 (2008).
- [18] E. Smirnova, A. Sotnikov, M. Shevelko, N. Zaitseva, H. Schmidt. J. Mater. Sci. **56**, 7, 4753 (2021).

Редактор К.В. Емцев