

Фазовые переходы сегнетоэлектрик—антисегнетоэлектрик, обусловленные давлением, в твердых растворах на основе цирконата-титаната свинца

© Н.А. Спиридонов¹, В.М. Ищук¹, Н.Г. Кисель¹, В.Н. Спиридонов²

¹ НТЦ „Реактивэлектрон“ НАН Украины,
Донецк, Украина

² Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
Донецк, Украина

E-mail: valerii.ishchuk@gmail.com

Проведены исследования фазовых переходов сегнетоэлектрик—антисегнетоэлектрик, обусловленных гидростатическим давлением, в твердых растворах на основе цирконата-титаната свинца при введении в *B*-узел 20 ат.% олова и композитов на основе указанных керамик. В композитах давление перехода для одного состава твердого раствора может варьироваться в широких пределах в зависимости от типа связующего. Последнее обусловлено стеклованием связующего, образованием вследствие этого жесткого каркаса, препятствующего передаче давления на керамическую основу.

Сегнетоэлектрики (СЭ) и антисегнетоэлектрики (АСЭ) интенсивно исследуются долгое время, однако в понимании природы АСЭ-состояния еще много „белых пятен“. Еще в меньшей степени изучены фазовые переходы (ФП) между этими состояниями. И совсем мало экспериментальных работ, в которых были бы проведены исследования ФП, вызванных гидростатическим давлением.

Цель настоящей работы — изучение поведения твердых растворов на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) — $\text{Pb}(\text{Sn}_{0.20}\text{Zr}_{0.80-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ с $0.03 \leq x \leq 0.13$ — в условиях гидростатического нагружения. Эти твердые растворы на диаграмме состояний расположены вблизи границы областей СЭ- и АСЭ-упорядочения.

Керамические образцы для исследований получались по обычной технологии двукратным обжигом оксидов и карбонатов при 850°C и в температурном интервале 1150–1230°C. Рентгеновские исследования были проведены на дифрактометре ДРОН-3 с использованием отфильтрованного $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Фазовые переходы СЭ → АСЭ изучались при высоких гидростатических давлениях при комнатной температуре в автономной камере высокого давления. В качестве рабочей жидкости использовалась смесь трансформаторного масла с керосином, давление измерялось манганиновым манометром, точность определения давления ± 20 бар. Давление ФП фиксировалось по резкому излому на зависимостях плотности выделившегося электрического заряда *q* от давления *P* (рис. 1).

Композитные образцы содержали 80 vol.% синтезированного порошка ЦТС и 20 vol.% органического связующего. Воздушные поры в образцах обычными оптическими методами не обнаружены. Electroды получались путем впрессовывания алюминиевой фольги или латунной мелкозернистой сетки при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$.

Увеличение концентрации титана в твердых растворах приводит к следующему изменению фазового состава керамики:

— при $x = 0-0.03$ образцы однофазны, искажения перовскитной кристаллической решетки являются орторомбическими, дипольное упорядочение — антисегнетоэлектрическое;

— при $x = 0.05-0.08$ в объеме образцов сосуществуют орторомбическая АСЭ-фаза и ромбоэдрическая СЭ-фаза, доля СЭ-фазы возрастает с ростом содержания титана в твердых растворах;

— при $x = 0.10$ и при большем содержании титана образцы однофазны, искажения кристаллической решетки имеют ромбоэдрический характер, дипольное упорядочение — сегнетоэлектрическое.

Давление, необходимое для перевода образцов из СЭ-состояния в АСЭ-состояние, возрастает с ростом содержания титана (рис. 1, вставка). Отмечается нели-

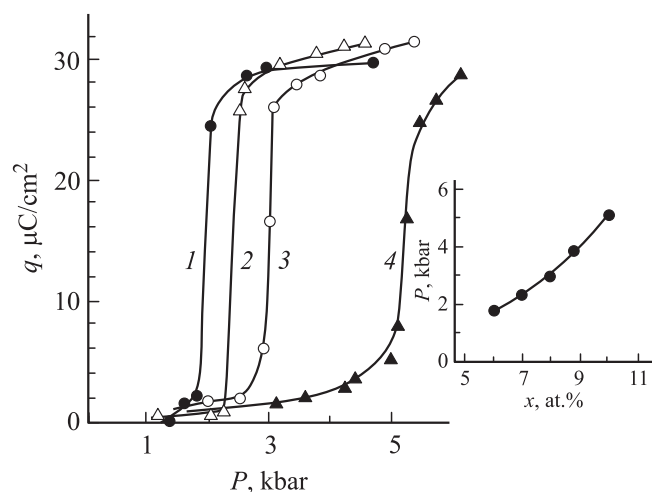


Рис. 1. Зависимости плотности выделившегося заряда *q* от давления *P* поляризованной керамики $\text{Pb}(\text{Sn}_{0.20}\text{Zr}_{0.80-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$. Содержание титана *x*: 1 — 0.06, 2 — 0.07, 3 — 0.08, 4 — 0.10. На вставке — фазовая *x*–*P*-диаграмма (зависимость давления перехода СЭ → АСЭ от содержания титана).

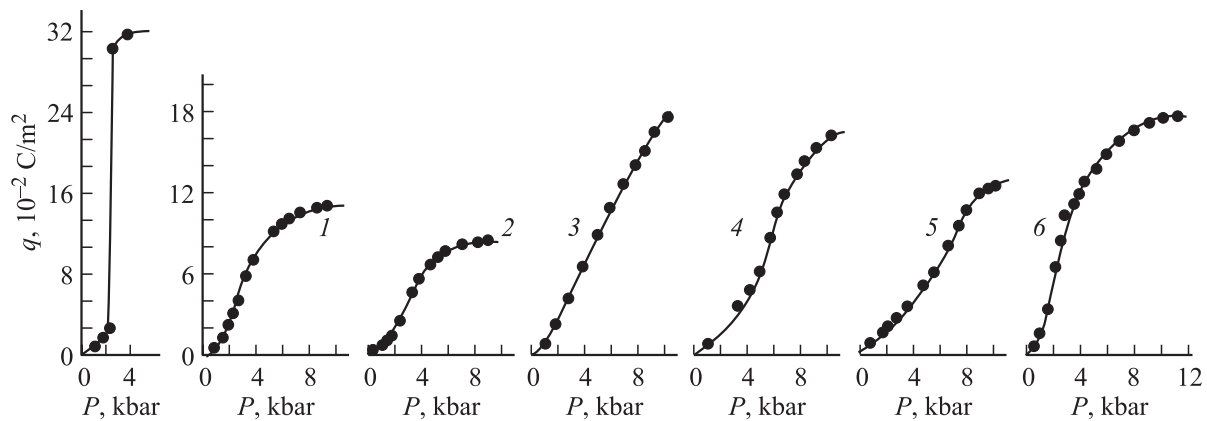


Рис. 2. Зависимости плотности выделившегося заряда q от давления P на основе керамики $\text{Pb}(\text{Sn}_{0.20}\text{Zr}_{0.73}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3$. 1–6 — зависимости для композитов с различными связующими. Слева — зависимость $q(P)$ для керамики.

нейность зависимости критического давления от содержания титана $P_{\text{PT}}(x)$. Для сравнения в нелегированных твердых растворах ЦТС эта зависимость является линейной в этом интервале концентраций титана, тогда как при содержании олова 30 at.% степень нелинейности возрастает. Еще более интересные эффекты наблюдаются при содержании олова 40 и 60 at.%. Появляется область концентраций титана, в которой при изменении температуры до приложения электрического поля всегда проявляется последовательность фазовых переходов $\text{АСЭ} \xleftarrow{T_c} \text{ПЭ}$ (параэлектрик), а после приложения поля с напряженностью, большей критической $E_{\text{PT}}(T, x)$, имеет место последовательность переходов $\text{СЭ} \xrightarrow{T_0(E, x)} \text{АСЭ} \xleftarrow{T_c} \text{ПЭ}$ [1,2]. Такое поведение — увеличение степени нелинейности зависимости $P_{\text{PT}}(x)$ и возникновение области индуцированных СЭ-состояний — является следствием так называемого низкотемпературного ангармонизма [3,4], обусловленного несоответствием размеров титана занимаемому им межионному пространству в структуре перовскита. Рост содержания олова приводит к смещению границы областей СЭ- и АСЭ-упорядочения на диаграмме состояний ЦТС в сторону увеличения содержания титана, что и ведет к возрастанию вклада ангармонизма в нелинейность зависимости $P_{\text{PT}}(x)$.

Зависимости плотности выделившегося заряда q от гидростатического давления P в композитных образцах с различными высокомолекулярными органическими связующими приведены на рис. 2 для твердого раствора с 7 at.% титана. Здесь же для сравнения приведена аналогичная зависимость для керамического образца высокого качества. Обращает на себя внимание следующее: вид графиков $q(P)$ и давление перехода $\text{СЭ} \xrightarrow{P} \text{АСЭ}$ зависят от вида связующего. Оба эти фактора, по нашему мнению, определяются способностью связующего передавать давление: стеклованием связующего, образованием вследствие этого жесткого каркаса, препятствующего передаче давления на керамическую основу.

Список литературы

- [1] Э.А. Завадский, В.М. Ищук. Метастабильные состояния в сегнетоэлектриках. Наук. Думка, Киев (1987). 256 с.
- [2] V.M. Ishchuk. *Ferroelectrics*, **255**, 73 (2001).
- [3] М.И. Плотников, К.П. Митрофанов, Ю.Н. Веневцев. Письма в ЖЭТФ, **17**, 140 (1973).
- [4] R.V. Vedrinskii, E.S. Nazarenko, M.P. Lemeshko, V. Nassif, O. Proux, A.A. Novakovich, Y. Joly. *Phys. Rev. B* **73**, 134 109 (2006).