

Особенности структурных превращений в сегнетоэлектрической керамике $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (ЦТС) при $x \leq 0,08$

Спиваков А.А.[†], Захаров Ю.Н., Панченко Е.М., Лутохин А.Г.

[†]Aleksander_Spivakov@mail.ru

НИИ Физики ЮФУ, 344090, пр. Стачки, 194.

Features of structural transformations in ferroelectric ceramics $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) with $x \leq 0,08$

A. A. Spivakov, Y. N. Zakharov, E. M. Panchenko, A. G. Lutochin

Institute of Physics SFU, 344090, pr. Stachki, 194

Исследованы диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамической системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (ЦТС) в концентрационном интервале $0,01 < x < 0,08$. На основании полученных данных установлено, что в ЦТС существует область, в которой проявляются три характерные для всего семейства перовскита неустойчивости исходной кубической кристаллической решётки. Показано, что антисегнетоэлектрическая фаза ЦТС существует вплоть до $x=0,07$. Исследования для состава с $x=0,08$ в температурном интервале $-200^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$, не выявили существования антисегнетоэлектрической фазы, что свидетельствует о существовании вертикальной границы между фазами Pbm и R3c.

Ключевые слова: керамика ЦТС, фазовые переходы, антисегнетоэлектрическая фаза.

Dielectric and pyroelectric properties of ceramics $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) in the concentration range $0.01 < x < 0.08$ were investigated. As a matter of record it was found that in the PZT there is a region wherein appear three inherent for the entire family of perovskite instabilities of original cubic lattice. It is shown that the antiferroelectric phase in PZT exists up to $x=0.07$. Studies of a composition with $x = 0.08$ in the temperature range $-200^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$ had not revealed existence of antiferroelectric phase that makes evident the existence of vertical boundary between the Pbm and R3c phases.

Keywords: PZT ceramics; phase transitions; antiferroelectric phase.

1. Введение

Оксиды со структурой перовскита относятся к числу наиболее изученных и технологически важных кристаллических семейств. Имеющиеся среди них сегнетоэлектрики стали основой широкого спектра пьезоэлектрических материалов, и в настоящее время сфера их применения продолжает расширяться [1-3]. Большинство используемых сегнетоматериалов получено на базе твёрдого раствора ЦТС ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$), исследование которого и выявление особенностей его фазовой x-T-диаграммы остаётся актуальной задачей. Одной из особенностей системы ЦТС является проявление в ней трёх характерных для всего семейства перовскита неустойчивостей исходной кубической кристаллической решётки, которые обуславливают: 1. Возникновение антисегнетоэлектрических смещений катионов, приводящее к фазе Pbm (D_{2h}^{16}) в чистом PbZrO_3 и твёрдых растворах с $x < 0,06$; 2. «Поворот» (tilting) кислородных октаэдров, приводящий к ромбоэдрическим искажениям решётки, приобретающей симметрию $R\bar{3}c(D_{3d}^6)$; 3. Появление собственно сегнетоэлектрических фаз, в частности, ромбоэдрической сегнетоэлектрической

фазы с симметрией R3m (C_{3v}^5). Все эти неустойчивости, как было показано в [4], существуют в чистом PbZrO_3 в виде сложного конденсата. В ЦТС так же обнаружена область фазовой x-T-диаграммы, в которой проявляются все три указанные неустойчивости решётки, существенно влияющие друг на друга. Исследованию этой области и возникающих в ней особенностей диэлектрических и пьезоэлектрических свойств вещества посвящена настоящая работа.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Керамические образцы твёрдых растворов системы $(1-x)\text{PbZrO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ получали по обычной керамической технологии. Материалы с $0,01 \leq x \leq 0,08$ (шаг = 0,01), после двухстадийного твердофазного синтеза при температурах $T_1 = T_2 = 870^\circ\text{C}$ и времени $\tau_1 = 5\text{ ч.}$, $\tau_2 = 2\text{ ч}$ с промежуточным помолом и конечным измельчением в шаровой мельнице в течение 48 ч., спекали в интервале 1220 - 1240°C . Время спекания $\tau_{\text{сп}} = 3\text{ ч.}$ Для улучшения спекания материалов на стадии помола в шихту вводили до 0,5% стеклотдобавки $0,4\text{PbO}$ - $0,4\text{B}_2\text{O}_5$ - $0,2\text{GeO}_2$. Рен-

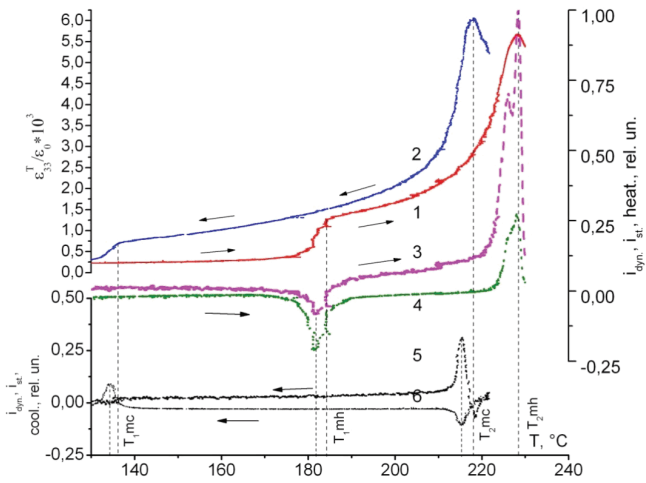


Рис.1. Температурные зависимости $\epsilon(T)$ при нагреве – 1 и охлаждении – 2; $i_{st}(T)$ – 3, $i_{dyn}(T)$ – 4 при нагреве; $i_{st}(T)$ – 5, $i_{dyn}(T)$ – 6 при охлаждении T_{1mh} , T_{1mc} – температуры ФП (Pbam \leftrightarrow R3m) при нагреве и охлаждении, T_{2mh} , T_{2mc} – температуры ФП (Pm3m \leftrightarrow R3m) в парафазу и обратно при нагревании и охлаждении по данным $\epsilon(T)$ для образцов с $x = 0,02$.

тгеноструктурные исследования, проведенные методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра Дрон-3 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, схема фокусировки по Бреггу–Брентано) показали, что при комнатной температуре полученная керамика с $0,01 \leq x \leq 0,05$ имеет перовскитовую структуру с псевдомонотонным искажением прототипической ячейки. Истинная симметрия орторомбическая с параметрами: $a = 5,78 \text{ \AA}$, $b = 11,730 \text{ \AA}$, $c = 8,203 \text{ \AA}$, соответствующими фазе Pbam; посторонних примесей не обнаружено. Структурные параметры керамик $0,06 \leq x \leq 0,08$ $a_R = 4,148 \text{ \AA}$ и $\alpha_R = 89^\circ 43'$ ($0,07$) соответствовали фазе R3c. Образцы для исследования изготавливались в виде дисков диаметром 10мм и толщиной 1мм с электродами из вожженного серебра на больших поверхностях. Поляризация проводилась путем охлаждения через точку Кюри в постоянном электрическом поле напряженностью $E \approx 5 \text{ кВ/см}$ до $T_{комн}$. Нагрев и $\epsilon(T) = \epsilon_{33} / \epsilon_0$, $\text{разл. } \epsilon_{33}$, в температурном интервале от -200°C до 300°C , проводились в гелиевом рефрижераторном криостате замкнутого типа (CCS-150, изготовитель Cryogenics) с оптически прозрачным

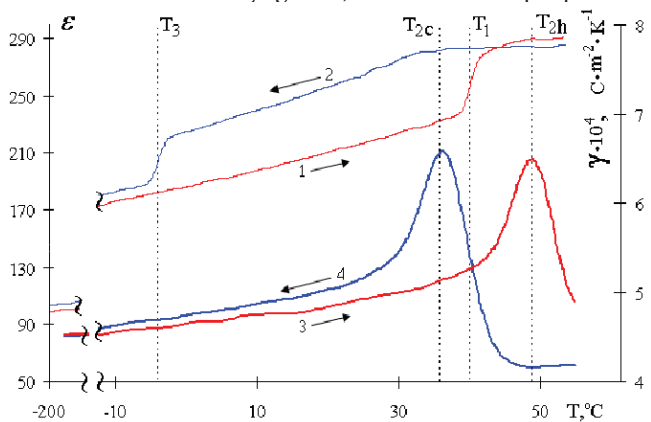


Рис.2. Температурные зависимости $\epsilon(T)$: кривая 1 - нагрев, 2-охлаждение; $i_{dyn}(T)$: кривая 3-нагрев, 4-охлаждение для состава с $x=0,06$. Пунктирными линиями отмечены температуры, соответствующие фазовым переходам. Нагрев: T_1 – (Pbam \rightarrow R3c) ступень на $\epsilon(T)$ - кривая 1; T_{2h} – (R3c \rightarrow R3m) пик $i_{dyn}(T)$ - кривая 3. Охлаждение: T_{2c} – (R3m \rightarrow R3c) пик $i_{dyn}(T)$ - кривая 4; T_3 – (R3c \rightarrow Pbam) ступень на $\epsilon(T)$ - кривая 2.

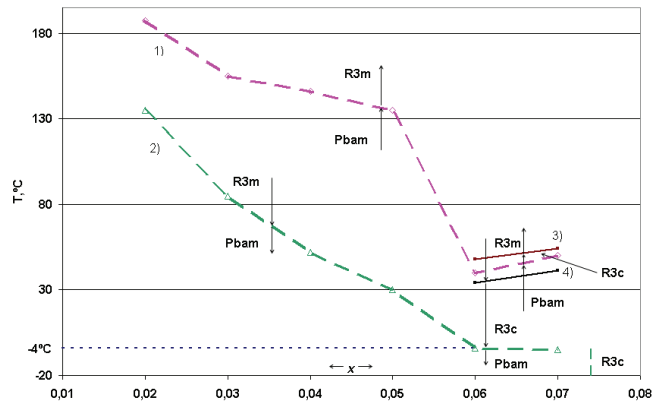


Рис.3. x-T фазовая диаграмма твердых растворов системы $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$ с $0,01 \leq x \leq 0,08$. Кривая 1 - граница ФП (Pbam \rightarrow R3m) для $0,01 \leq x \leq 0,05$ и (Pbam \rightarrow R3c) для $x=0,06; 0,07$ при нагреве. Кривая 2 - граница ФП (R3m \rightarrow Pbam) для $0,01 \leq x \leq 0,05$ и (R3c \rightarrow Pbam) для $x=0,06; 0,07$ при охлаждении. Линия 3 - граница ФП (R3c \rightarrow R3m) для $x=0,06; 0,07$ при нагреве. Линия 4 - граница ФП (R3m \rightarrow R3c) для $x=0,06; 0,07$ при охлаждении.

окном для подачи на них модулированного по синусоидальному закону ИК-излучения. Температурные зависимости пиротоков в динамическом $i_{dyn}(T)$ на частоте 3,7 Гц и квазистатическом $i_{st}(T)$ (при скорости нагрева-охлаждения 3К/мин) режимах измерения параллельно регистрировались синхронным нановольтметром и усилителем постоянного тока. Также одновременно измерителем иммитанса E7-20 фиксировались температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости где - диэлектрическая проницаемость поляризованного образца, а ϵ_0 - проницаемость вакуума. Протоколирование информации, ее обработка и управление программатором-регулятором температуры выполнялись с помощью персонального компьютера, оснащенного системой сбора данных и программным обеспечением «L-CARD».

На рис.1 приведены типичные для поляризованных образцов ЦТС с $0,01 \leq x \leq 0,05$ температурные зависимости $\epsilon(T)$, $i_{st}(T)$ и $i_{dyn}(T)$ при нагреве и охлаждении.

Кривые 1, 2 иллюстрируют поведение $\epsilon(T)$ при нагреве (heat.) и охлаждении (cool.), 3 – $i_{dyn}(T)$ и 4- $i_{st}(T)$ при нагреве, 5, 6 - те же зависимости при охлаждении в относительных единицах (rel.un.) соответственно. Для удобства анализа рисунка, аномальные изменения $\epsilon(T)$, $i_{st}(T)$ и $i_{dyn}(T)$ выделены пунктирными линиями на температурной шкале. Здесь T_{1mh} , T_{1mc} температуры фазовых переходов (ФП) из антисегнето- в сегнетоэлектрическое состояние (Pbam \leftrightarrow R3m) при нагреве и охлаждении, а T_{2mh} , T_{2mc} – температуры ФП (Pm3m \leftrightarrow R3m) в параэлектрическое состояние и обратно в сегнетофазу соответственно по данным $\epsilon(T)$.

При нагревании в области T_{1mh} $\epsilon(T)$ испытывает ступенчатый подъем, который сопровождается появлением максимумов $i_{st}(T)$ и $i_{dyn}(T)$, что свидетельствует о возникновении в образце макроскопической поляризованности при Pbam \leftrightarrow R3m переходе. Дальнейший нагрев до температуры Кюри (T_{2mh}) демонстрирует пик $\epsilon(T)$ и максимумы $i_{st}(T)$ и $i_{dyn}(T)$, которые спадают до нуля при $T > T_{2mh}$, что указывает на переход образца в парафазу. При охлаждении, под действием внутреннего поля смещения, остаточная поляризованность вновь индуциру-

ется и исчезает только при переходе через T_{lmc} в антисегнетоэлектрическое состояние. Последующий нагрев с большим температурным гистерезисом восстанавливает макроскопическую поляризованность после фазового перехода $Pb_{am} \rightarrow R3m$. Повышение содержания $PbTiO_3$ до 0,06-0,07 приводит к уменьшению удельного содержания антисегнетоэлектрической (АСЭ) фазы за счет увеличения сегнетоэлектрической (СЭ) компоненты в исследуемых образцах, что сохраняет в них пирозлектрический ток при циклических изменениях температуры и, как следствие, макроскопическую поляризованность до минус 200°C. На рис 2 представлены температурные зависимости $\epsilon(T)$ и $i_{dyn.}(T)$ для состава с $x=0,06$.

Аналогичные зависимости наблюдались в образцах с $x=0,07$. На основании рисунка 2, и анализа данных для состава с $x=0,07$ в данных образцах наблюдается следующая последовательность фазовых переходов при нагреве: сначала происходит фазовый переход $Pb_{am} \rightarrow R3c$, который фиксируется на зависимости диэлектрической проницаемости, но не отмечается на зависимостях пиротока как в динамическом, так и в квазистатическом режимах измерения ($T_1 \sim 42^\circ C$ и $T_1 \sim 50^\circ C$ для $x=0,06$ и $0,07$ соответственно). Затем происходит фазовый переход $R3c \rightarrow R3m$, который сопровождается максимумами пиротока в обоих режимах измерения ($T_{2h} \sim 48^\circ C$ и $T_{2h} \sim 58^\circ C$). Последовательность фазовых переходов при охлаждении и их температуры следующие: $R3m \rightarrow R3c$: $T_{2c} \sim 34^\circ C$ и $T_{2c} \sim 50^\circ C$; $R3c \rightarrow Pb_{am}$ $T_3 \sim -3^\circ C$, и $T_3 \sim -5^\circ C$ для $x=0,06$ и $0,07$ соответственно. Полученные результаты для всех значений x позволили построить x - T фазовую диаграмму в области концентраций $0,01 < x < 0,08$, представленную на рис 3. Основным отличием данной диаграммы от ранее известных [5-8] является то, что на ней область существования антисегнетоэлектрической фазы продлена до $x=0,07$.

Выводы.

Установлено, что в поляризованных образцах с $0,01 \leq x \leq 0,05$ с охлаждением через фазовый переход $R3m \rightarrow Pb_{am}$ в антисегнетоэлектрическую фазу макроскопическая поляризованность исчезает (динамиче-

ский и квазистатический пиротоки равны 0), а диэлектрическая проницаемость испытывает ступенеобразное (~20%) уменьшение. Последующий нагрев с большим температурным гистерезисом восстанавливает макроскопическую поляризованность после фазового перехода $Pb_{am} \rightarrow R3m$. Повышение содержания $PbTiO_3$ до 0,07 приводит к уменьшению удельного содержания антисегнетоэлектрической фазы за счет увеличения сегнетоэлектрической компоненты в исследуемых образцах, что сохраняет в них пирозлектрический ток при циклических изменениях температуры и, как следствие, макроскопическую поляризованность до минус 200°C. В ЦТС обнаружена область ($0,06 < x < 0,07$), в которой проявляются все три характерные для перовскитов неустойчивости исходной кубической кристаллической решетки. В образцах с $x=0,06$ и $0,07$ обнаружен фазовый переход $Pb_{am} \rightarrow R3c$ при их нагреве и охлаждении, что свидетельствует о том, что фаза Pb_{am} существует в образцах ЦТС до $x=0,07$. Дальнейшее увеличение x до $0,08$ и выше исключает возможность образования антисегнетоэлектрической фазы в керамиках бинарной системы ЦТС, что указывает на существование вертикальной концентрационной границы между фазами Pb_{am} и $R3c$ на x - T фазовой диаграмме.

Литература.

1. M. E. Lines and A. M. Glass. «Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials» Clarendon, Oxford. (1977).
2. D. E. Cox, B. Noheda, G. Shirane, Y. Uesu, K. Fujishiro, and Y. Yamada, Appl. Phys. Lett. **79**, 400 (2001).
3. F. Cordero, F. Craciun, C. Galassi. Journal of Physics and Chemistry of Solids, **69**, 2172 (2008).
4. W. Cochran, A. Zia. Phys. Stat. Sol., **25**, 273 (1968).
5. B. Jaffe, W. Cook, H. Jaffe. «Piezoelectric ceramics», Academic Press, London and New York, 127 (1971).
6. V.V. Eremkin, V.A. Smotrakov and E.G. Fesenko. Ferroelectrics. **110**, 137 (1990).
7. R. Eitel, C. A. Randall. Phys. Rev. B, **75**, 094106 (2007).
8. F. Cordero, F. Trequattrini, F. Craciun and C. Galassi. J. Phys.: Condens. Matter, **23**(41), 415901 (2011).