УДК 538.91

ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ (1 − *x*)PMN-*x*PT (0.18 ≤ *x* ≤ 0.42) В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

© 2020 г. А. А. Павелко^{1,} *, Ю. Н. Захаров¹, Г. А. Лутохин¹, И. П. Раевский¹, Л. А. Резниченко¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет", Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия *E-mail: aapavelko@sfedu.ru Поступила в редакцию 19.03.2020 г.

Послупила в редакцию 19.03.2020 г. После доработки 10.04.2020 г. Принята к публикации 27.05.2020 г.

Приведены результаты исследования диэлектрических и пироэлектрических свойств керамических твердых растворов системы (1 - x)PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃-xPbTiO₃ в условиях воздействия постоянного электрического поля. Определен диапазон концентраций, в котором в указанных объектах развивается гигантская пироэлектрическая активность. В составах с $0.18 \le x \le 0.20$ выявлены критические величины поля, соответствующие максимуму пироактивности, и в тоже время, минимуму либо положительному излому значений относительной диэлектрической проницаемости на *E*,*T*-диаграмме.

DOI: 10.31857/S0367676520090264

введение

Гигантская пьезочувствительность монокристаллов твердых растворов сегнетоэлектриков-релаксоров (1 - x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-xPbTiO₃ (PMN-PT) и PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃-PbTiO₃ вот уже более 10 лет является предметом многочисленных исследований [1-4]. Значительно более высокие пьезосвойства кристаллов, по сравнению с керамикой. связывают с тем, что в кристаллах электрическое поле Е можно прикладывать в определенном кристаллографическом направлении [3]. Вместе с тем, получить столь же высокие (более 1500-2000 пКл/Н) значения коэффициентов прямого пьезоэлектрического эффекта у поликристаллических материалов, даже текстурированных, пока не удается [2]. В 2006 г. произошел прорыв в объяснении гигантской пьезочувствительности монокристаллов релаксоров – было показано, что максимальные значения пьезокоэффициентов наблюдаются не при нулевой, а при некоторой конечной напряженности электрического поля, что связывается с наличием критической точки на фазовой Е, Т-диаграмме и критическим поведением системы вблизи этой точки [4]. Это предположение позволяет объяснить и полученные более 15 лет назад результаты, свидетельствующие о резком увеличении пьезочувствительности керамик PMN-PT в постоянном электрическом поле [5]. Подобные результаты для большой группы сегнетомягких пьезокерамик были получены позже в работе [6]. Было высказано предположение [7], что и эффект гигантской индуцированной полем пироактивности, наблюдавшийся в керамических образцах PMN–PT и некоторых других релаксоров [8, 9], также является критическим явлением.

Целью данной работы является определение влияния внешнего постоянного электрического поля на величину и температурную зависимость пироэффекта и диэлектрической проницаемости, в ранее исследованных предварительно заполяризованных керамических образцах системы (1 - x)PMN-xPT для $0.18 \le x \le 0.42$ [10].

ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Предметом предпринятых в настоящей работе исследований явились твердые растворы (TP) системы (1 - x)PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃-*x*PbTiO₃ (0.18 $\leq x \leq$ \leq 0.42). Керамические образцы TP в выбранном концентрационном интервале анализируемой системы получены по колумбитной технологии, препятствующей появлению промежуточной фазы со структурой пирохлора, которая существенно ухудшает многие электрофизические свойства керамики. Технология заключается в применении в качестве исходных компонентов предварительно синтезированного ниобата магния и оксидов свинца и титана. Соединение MgNb₂O₆ синтезировано при $T_1 = 1000^{\circ}$ С, $\tau_1 = 4$ ч, $T_2 = 1050^{\circ}$ С, $\tau_2 = 4$ ч. Синтез TP конкретного состава производился в одну ста-



Рис. 1. Зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ на частоте 1 кГц и пирокоэффициента $\gamma(T)$ для состава 0.82PMN-0.18PT, измеренные в режиме нагрева в поле (FH – a, δ) при различных значениях E напряженности постоянного внешнего электрического поля. Величины напряженности E (кВ/см) указаны рядом с соответствующими кривыми $\varepsilon(T)$ и $\gamma(T)$.

дию при $T_1 = 1000^{\circ}$ С, $\tau = 8$ ч. Температуры спекания варьировались от 1200 до 1240°С, в зависимости от состава. В качестве исходных реагентов использованы PbO, TiO₂, MgO – "ос. ч.", Nb₂O₅ – "нбо-пт".

Поисковые измерительные образцы изготавливали в виде дисков (10×1 мм). Электроды наносили двукратным вжиганием серебросодержащей пасты при температуре 800° С в течение 0.5 ч. Формирование поляризованного состояния осуществляли методом "горячей" поляризации, при которой электрическое поле к образцам прикладывали при высокой температуре.

Величина пироэлектрической активности γ определялась по пиротоку в динамическом режиме измерения (i_{dyn}) . Измерения $i_{dyn}(T)$ проводили на частоте 3.7 Гц синусоидальной модуляцией потока ИК-излучения. Параллельно измерителем иммитанса E7-20 регистрировались температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T) = \varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, где $\varepsilon_{33}^T - диэлектрическая проницаемость поляризованного образца, а <math>\varepsilon_0$ – 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".

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ, ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 для 0.82PMN-0.18PT показаны температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 на частоте 1 кГц и пирокоэффициента γ , измеренные в режиме нагрева в поле (FH — рис. 1*a*, 1*б*) при различных значениях *E* напряженности постоянного внешнего электрического поля. Величины напряженности *E* указаны рядом с соответствующими кривыми $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и $\gamma(T)$. Аналогичные данные были получены также и в режиме охлаждения в поле (FC) для керамик с 0.18 $\leq x \leq 0.34$ при шаге изменения концентрации 2 мол. %. На основе данных рис. 1 для x = 0.26; 0.32 и 0.34 построены зависимости $\gamma_{max}(E)$ и $T_{max, \varepsilon}(E)$, представленные на рис. 2.

Рисунок 2 иллюстрирует полевые зависимости температур максимумов диэлектрической проницаемости $T_{max, \varepsilon}(E)$, а также высот максимумов пироэлектрического коэффициента $\gamma_{max}(E)$, соответственно. В поле рис. 2 представлены условные обозначения, расшифровывающие кривые по содержанию PbTiO₃ в системе *x* и направлению изменения температуры исследованных образцов FC – охлаждение, FH – нагрев.

Выбор образцов керамики с x = 0.18; 0.26; 0.32 и 0.34 для представления результатов основан на предварительных исследованиях дисперсии $\varepsilon(T)$ керамик PMN—PT в интервале частот от 25 Гц до 500 кГц, проведенных в [10], где было показано, что концентрация x = 0.2 является реперной точкой, от которой керамика PMN—PT резко усиливает релаксорные свойства с уменьшением x, а также начинает значительно их ослаблять при его увеличении.

Таким образом, на рис. 2 представлены: типичный сегнетоэлектрик-релаксор с x = 0.18; слабый релаксор с x = 0.26 со стороны нижней границы морфотропной области (MO) для PMN–PT; очень слабые релаксоры с x = 0.32 и x = 0.34 в MO.



Рис. 2. Зависимости температур максимумов диэлектрической проницаемости $T_{max, \epsilon}(E)$, а также пироэлектрического коэффициента $\gamma_{max}(T)$ от напряженности постоянного внешнего электрического поля *E* по данным измерений в режиме охлаждения в поле FC и нагрева в поле FH.

Рассмотрим их в порядке нарастания концентрации PbTiO₃.

Для x = 0.18 характерны: значительное уменьшение высот максимумов диэлектрической проницаемости ε_{max} с ростом E; наличие температурного гистерезиса при FH и FC; достижение точек максимума и минимума на зависимостях FH $\gamma_{max}(E)$ и $T_{max, \varepsilon}(E)$, соответственно, при $E \sim 3$ кВ/см. Это позволяет предположить, что при $E \sim 3$ кВ/см устанавливается критический характер изменения пироэлектрического коэффициента в исследованном образце, что аналогично критической точке на линии фазового перехода жидкость—пар [4].

Для состава с x = 0.26 также наблюдается значительное, но безгистерезисное уменьшение $\varepsilon_{max}(E)$; $\gamma_{max}(E)$ достигает максимальных значений при 1 кВ/см и далее не изменяется с ростом *E* так же, как и T_{max} , $\varepsilon(E)$.

Максимальные значения $\gamma_{max}(E)$ керамики PMN-PT определены при x = 0.32 и соответствуют в интервале полей напряженностей от 3 до 6 кВ/см (35–37) · 10⁻⁴ Кл · K⁻¹ · м⁻². Здесь также наблюдается безгистерезисная зависимость $\varepsilon_{max}(E)$ при FH и FC.

Дальнейшее повышение концентрации x до 0.42 приводит к резкому снижению $\gamma_{max}(E)$, как это показано на рис. 2 для x = 0.34. Максимальные значения $\gamma_{max}(E)$ в исследованном ряде керамик РМN–РТ, достигаемые в МО при x = 0.32 можно предположительно связать [11] с индуцированием электрическим полем дополнительных вкладов в пироэффект пьезоэффекта в микрообластях с кристаллографическими ориентациями вектора поляризации [011] и [111].

выводы и заключение

Таким образом, установлено, что в керамиках системы (1 - x)PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃-xPbTiO₃ в смещающем электрическом поле развивается гигантская пироэлектрическая активность, увеличивающаяся к концу интервала $0.14 \le x \le 0.32$. При этом в составах с $0.14 \le x \le 0.20$ выявлены критические величины поля, соответствующие ее максимуму, и в тоже время, минимуму либо положительному излому значений относительной диэлектрической проницаемости на Е.Т-лиаграмме. Этот эффект может соответствовать предположению, что наблюдаемые в этой керамике высокие индуцированные полем значения $\gamma(T)$ обусловлены, как и в других релаксорах, критическим поведением, связанным с наличием на Е, Т-диаграмме критической точки типа жидкость-пар.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание в сфере научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.) с использованием оборудования ЦКП НИИ физики Южного федерального университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Park S.-E., Hackenberger W. // Curr. Opin. Sol. Mater. Sci. 2002. V. 6. P. 11.
- Messing G.L., Trolier-McKinstry S., Sabolsky E.M. et al. // Crit. Rev. Sol. St. 2004. V. 29. P. 45.
- 3. Fu H., Cohen R.E. // Nature. 2000. V. 403. P. 281.
- Kutnjak Z., Petzelt J., Blinc R. // Nature. 2006. V. 441. P. 956.
- Zhao J., Zhang Q. M., Kim N. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1995. V. 34. P. 5658.
- Turik S.A., Reznitchenko L.A., Rybjanets A.N. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. Art. № 064102.
- Raevskaya S.I., Emelyanov A.S., Savenko F.I. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. Art. № 060101.
- Giniewicz J.R., Bhalla A.S., Cross L.E. // Ferroelectr. 1991. V. 118. P. 157.
- Смирнова Е.П., Сотников А.В. // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 95; Smirnova E.P., Sotnikov A.V. // Phys. Sol. St. 2006. V. 48. № 1. Р. 102.
- 10. Павелко А.А., Захаров Ю.Н., Лутохин А.Г. и др. // Констр. комп. матер. 2009. № 1. С. 69.
- Davis M., Damjanovic D., Setter N. // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. P. 2811.