

ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbZrO}_3$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Ю.В. Радюш, Н.М. Олехнович

Институт твёрдого тела и полупроводников НАН Беларуси, Минск, Ул. П. Бровки, 17.

Релаксорные сегнетоэлектрики, занимающие важное место среди сложных оксидов типа $\text{AB}_m\text{B}'_{1-m}\text{O}_3$, проявляют особые диэлектрические свойства. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (ϵ') для релаксорных сегнетоэлектриков в слабых электрических полях характеризуется широким максимумом. Величина ϵ' в максимуме (T_m) испытывает частотную дисперсию. Температура T_m возрастает с частотой и явно не обозначает температуру фазового перехода, так как в её окрестности не наблюдается макроскопического фазового изменения. Вместе с тем при температурах намного выше T_m наблюдается спонтанная поляризация, связанная с наличием статистически расположенных в параэлектрической матрице дипольно упорядоченных кластеров, размер и концентрация которых зависит от температуры и внутренних факторов, связанных со структурным разупорядочением и флуктуациями состава.

Для выяснения природы релаксорного состояния и поиска новых материалов такого типа важным является применение высоких давлений как при синтезе сложных оксидных систем, так и при исследовании их структурных и физических характеристик. Высокое давление выступает эффективным фактором при синтезе указанных систем, так как оно препятствует испарению летучих компонент и способствует увеличению степени упорядочения катионов в перовскитной решётке. Известно [1, 2], что существующие при нормальном давлении сегнетоэлектрические кластеры с ромбоэдрической структурой в $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) при воздействии высокого давления (выше 4ГПа) при комнатной температуре трансформируются в антисегнетоэлектрические кластеры, характеризующиеся удвоенной ромбической элементарной ячейкой. Перовскитная керамика PMN, синтезированная при высоких давлениях и температурах, состоит из двух фаз [3]. Одна из них проявляет свойства дипольно упорядоченной фазы с размытым переходом, вторая является релаксорным сегнетоэлектриком, отличным от имеющего место в керамике нормального давления. При отжиге, при температуре 800°C керамика высокого давления PMN переходит в состояние обычного релаксора.

В керамике высокого давления твёрдых растворов $(1-x)\text{PMN} - x\text{PbTiO}_3$ при $x < 0.4$ наблюдается сегнетоэлектрический размытый фазовый переход, но в отличие от PMN в ней релаксорная компонента не проявляется даже при небольших концентрациях PbTiO_3 . После отжига при 800°C она переходит в релаксорное состояние, которое по сравнению с PMN нормального давления характеризуется сравнительно малым значением ϵ и малой его дисперсией в области T_m [4].

В данной работе приводятся результаты исследования структурных характеристик и диэлектрического отклика керамики твёрдых растворов $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbZrO}_3$ ($(1-x)\text{PMN}-x\text{PZ}$), синтезированной при высоких давлениях и температурах. Образцы данных твёрдых растворов синтезировались при давлении 5ГПа и температуре 1300-1700К в течении 3-6 минут. Синтез проводился в два этапа. На первом этапе из смеси исходных оксидов марки ос.ч. после помола прессовались брикеты, которые подвергались предварительной термообработке при нормальном давлении при 1050К в атмосфере PbO в течении 4 часов. Затем, после помола брикетов, из полученной шихты прессовались брикеты для синтеза в камере высокого давления. Образцы, синтезированные при высоком давлении, ступенчато отжигались на воздухе при разных температурах от 700 до 1200К. Рентгенографический анализ синтезированных образцов проводился на автоматизированном дифрактометре

ДРОН-3 в монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Диэлектрическая проницаемость ϵ' и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ измерялись при помощи измерителей иммитанса E7-12 и E7-14 на частотах 10^2 - 10^6 Гц в интервале температур 77-700К при скорости изменения температуры 2-3К мин⁻¹.

Установлено, что керамика высокого давления твёрдых растворов $(1-x)\text{PMN}-x\text{PZ}$ в зависимости от состава имеет различный характер искажения перовскитной кристаллической решётки. В области $0 \leq x < 0.7$ структура является псевдокубической и характеризуется некоторым уширением рентгеновских дифракционных линий. При $0.7 \leq x < 0.9$ имеет место ромбоэдрический характер искажения кристаллической решётки, а в области примерно $x > 0.9$ – ромбической, подобно как для PZ.

Исследования показали, что характер температурной зависимости действительной ϵ' и мнимой ϵ'' составляющих диэлектрической проницаемости керамики высокого давления твёрдых растворов $(1-x)\text{PMN}-x\text{PZ}$ качественно различен для составов примерно с $x < 0.7$ и $x > 0.7$. Для керамики с $x < 0.7$, отожжённой при 700К, на кривых $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ выделяются две области. Первая низкотемпературная область характеризуется некоторым перегибом на кривой $\epsilon'(T)$ и максимумом на кривой $\epsilon''(T)$, поведение которых подобно поведению релаксорного сегнетоэлектрика. Однако, по сравнению с керамикой высокого давления PMN [3] указанные аномалии выражены значительно слабее (рис. 1). Вторая область на кривых $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ представляет собой практически не зависящий от частоты широкий максимум, который может быть связан с размытым сегнетоэлектрическим фазовым переходом.

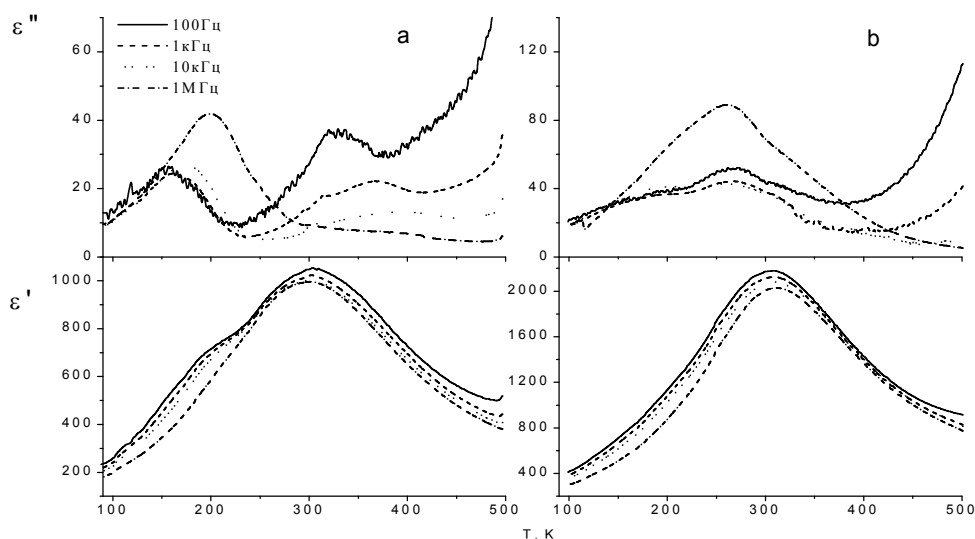


Рис. 1. Температурная зависимость действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей диэлектрической проницаемости керамики высокого давления, отожжённой при 700К: PMN (a); $(1-x)\text{PMN}-x\text{PZ}$ ($x=0.1$) (b).

Таким образом, керамика высокого давления твёрдых растворов $(1-x)\text{PMN}-x\text{PZ}$ в области концентраций $x < 0.7$ состоит из двух сегнетоэлектрических фаз. Одна из них является релаксором (R_{hp}), а другая – сегнетоэлектрик с размытым фазовым переходом (F_{hp}). Температуры максимума ϵ'' для R_{hp} фазы в зависимости от состава и температуры отжига на 50-150К ниже T_m'' для F_{hp} фазы.

Вид зависимости $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ для исследованной керамики с $x < 0.7$ существенно изменяется с увеличением температуры отжига. Для составов с малым содержанием PZ (примерно $x < 0.4$) эффект отжига в общем такой, как для керамики высокого давления PMN

[3]. После отжига при $T \leq 900\text{K}$ температурные зависимости ϵ' и ϵ'' характеризуются одним типичным для релаксорного сегнетоэлектрика дисперсионным максимумом (рис. 2а). В результате, по мере увеличения температуры отжига керамика указанных составов переходит в релаксорное состояние (R_n), которое по диэлектрическим свойствам близко к имеющему место для керамики синтезированной при нормальном давлении [5].

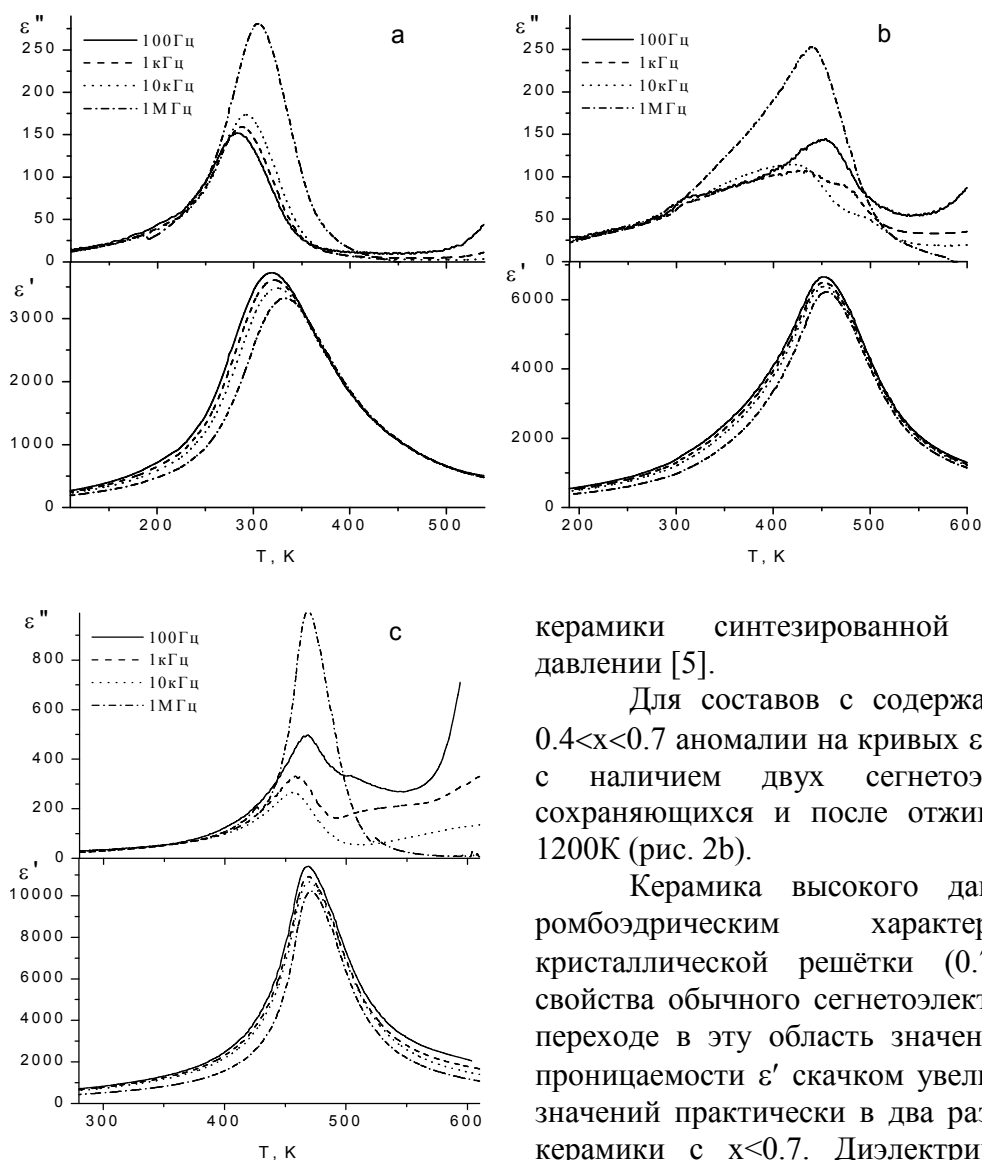


Рис. 2. Температурная зависимость действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей диэлектрической проницаемости керамики высокого давления $(1-x)\text{PMN}-x\text{PZ}$: а) $x=0.2$ ($T_{\text{отж}}=1100\text{K}$); б) $x=0.6$; в) $x=0.7$ ($T_{\text{отж}}=1200\text{K}$).

Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (грант Ф04М-014).

Литература.

1. J. Kreisel, B. Dhit, P. Bouvier, J.-M. Kiat // *Phys. Rev. B*. **65**, 2002, p.172101
2. B. Chabane, et al. // *Phys. Rev. Lett.* **90**, N25, 2003, p.257601
3. N M Olekhnovich et al. // *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (2003) 6879-6887
4. Ю.В. Радюш и др. // *Изв. РАН Серия физическая* №8, т.67, 2003, с.1161-1164.
5. M. Yokosuka // *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 1998, p.5257.