

A.A. Bokov¹, I.P. Rajewski¹, J. Dudek², M.A. Malicka¹

Osobliwe punkty na fazowym diagramie T-x dla Pb (Zr_{1-x}Ti_x) O₃

1. WSTĘP

Roztwory stałe Pb/Zr_{1-x}Ti_x/O₃ (PZT) są przedmiotem intensyw-nych badań tak ze względu na ich praktyczne wyko-rzystanie, jak i teoretyczne wyjaśnienie optymalnych parame-trów w pobliżu morfotropowej przemiany fazowej tych roztwo-rów. Położenie granicy morfotropowej na diagramie fazowym Pb/Zr_{1-x}Ti_x/O₃ zmienia się z temperaturą i przy temperaturze pokojowej występuje dla $x \approx 0,44$. Stosunkowo niedawno pojawi-ły się informacje [1-4], że w diagramie fazowym T-x układu PbTiO₃ - PbZrO₃ istnieje potrójny punkt krytyczny w otocze-niu $x = x_0 = 0,06$ (przy $x < x_0$ ma miejsce przemiana fazowa z paraelektrycznej w ferroelektryczną romboedryczną będącą przemianą I rodzaju, a przy $x > x_0$ będącą przemianą II ro-dzaju). Dowody istnienia potrójnego punktu krytycznego w PZT

¹ Instytut Fizyki Uniwersytetu w Rostowie (ZSRR).

² Instytut Problemów Techniki Uniwersytetu Śląskiego, Sosnowiec, ul. Śnieżna 2.

otrzymano przy badaniu temperaturowych zależności spontanicznej deformacji sieci krystalicznej, polaryzacji resztkowej i przenikalności elektrycznej mono- i polikryształów $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ o małej koncentracji tytanu ($0 < x < 0,1$).

W świetle przytoczonych danych zachodzi pytanie, czy istnieją inne osobliwe punkty na diagramie PZT. Wiadomo, że w PbTiO_3 tj. przy $x = 1$ w punkcie Curie znów obserwuje się przemianę fazową I rodzaju i dlatego w obszarze $x_0 < x < 1$ winien istnieć drugi potrójny punkt krytyczny.

Z pracy [5] wiadomo, że warunkiem koniecznym przemiany fazowej II rodzaju jest kondensacja nie więcej niż jednego modu drgań sieci. O ile w PZT przejście z fazy paraelektrycznej - regularnej, w ferroelektryczne: tetragonalną i romboedryczną, związane jest z kondensacją jednej mody [6], to drugi punkt potrójny może znajdować się tak po prawej, jak i po lewej stronie granicy morfotropowej.

W związku z powyższym, interesujące wydaje się określenie rodzaju przemiany fazowej zachodzącej w punkcie Curie dla szerszego przedziału koncentracji aniżeli w pracach [1-4]. W tym celu autorzy przeprowadzili badania temperaturowych zależności właściwego przewodnictwa elektrycznego σ i przenikalności elektrycznej ϵ monokryształów $\text{Pb}/\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x/\text{O}_3$ z $x = 0$ i $x = 0,04$ (przejście z fazy paraelektrycznej w romboedryczną) i z $x = 0,44$ (przejście z paraelektrycznej w tetragonalną ferroelektryczną fazę).

2. OPIS EKSPERYMENTU

Kryształy były otrzymywane metodą masowej krystalizacji z roztworu stopionych soli opisaną w pracy [7]. Pomiarów przeprowadzono na polidomenowych płaskich płytkach krystalicznych

z krawędzią dużej płaszczyzny ~ 1 mm i grubością $\sim 0,1$ mm. Stosowano ciekłe elektrody, które nanoszono na naturalne płaszczyzny kryształu, prostopadłe pseudokubicznemu kierunkowi [100].

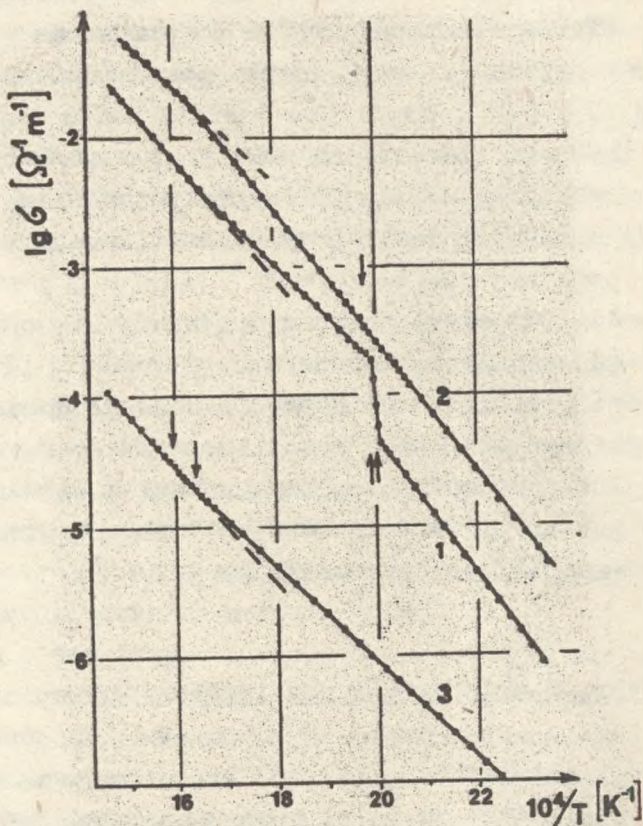
Przenikalność elektryczną obliczono z pomiarów pojemności wykonanych przy użyciu półautomatycznego mostka pojemności BM 484 produkcji Tesla przy częstotliwości 1,6 kHz i dokładności pomiaru $\pm 0,1\%$.

Przewodnictwo elektryczne mierzono metodą opisaną przez Gurewicza [8] wg schematu b na str. 29.

Wartości przykładanego napięcia stałego dobierano tak, aby zabezpieczyć liniowość charakterystyk prądowo-napięciowych oraz ich przechodzenie przez początek współrzędnych. Wszystkie pomiary prowadzono w stabilizowanej temperaturze. Dokładność stabilizacji wynosiła do $\pm 0,1$ K.

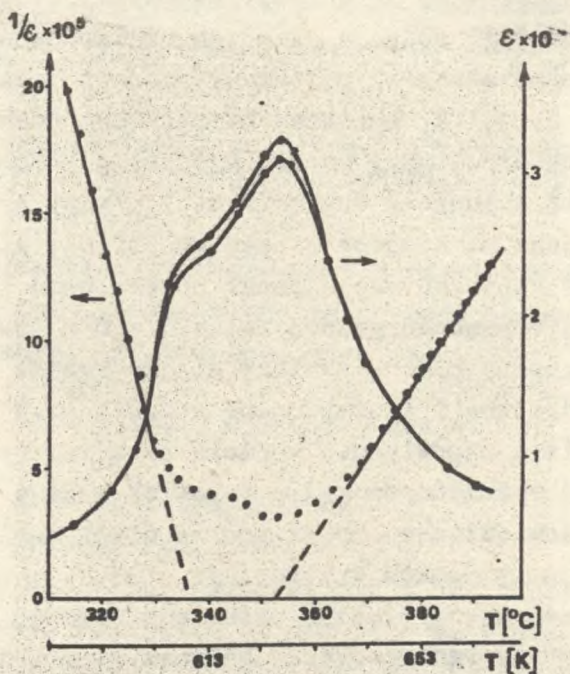
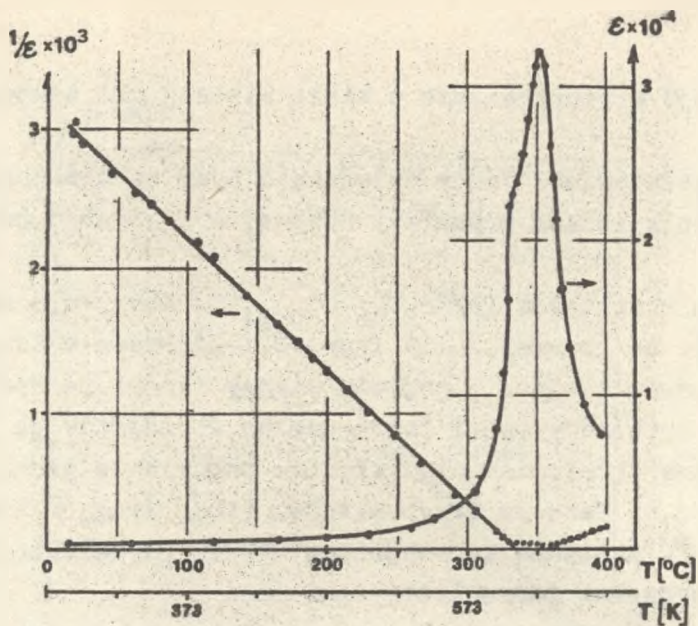
3. UZYSKANE REZULTATY I ICH INTERPRETACJA

Dla kryształów PbZrO_3 ($x = 0$) stwierdzono występowanie w punkcie Curie (T_c) skoku na temperaturowych zależnościach σ (rys. 1). Zmienia się także skokowo energia aktywacji przewodnictwa elektrycznego z $\Delta E = 2,1$ eV przy $T < T_c$ do $\Delta E = 1,6$ eV przy $T > T_c$. Zgodnie z [9] skoki takie są właściwością przejść I rodzaju. Wprowadzenie jonów Ti nie powoduje powstania nowych poziomów domieszkowych, odpowiedzialnych za przewodnictwo elektryczne - wartości ΔE w ferroelektrycznych fazach PbZrO_3 i $\text{Pb/Zr}_{0,96}\text{Ti}_{0,04}$ są praktycznie jednakowe. Jednakże skoki σ i ΔE w punkcie Curie znikają (rys. 1, krzywe 2 i 3). Należy także wziąć pod uwagę fakt, że zaobserwowane ostre zmiany σ i ΔE nie są związa-



Rys. 1. Temperaturowe zależności przewodnictwa elektrycznego kryształów: PbZrO_3 - 1, $\text{Pb/Zr}_{0,96}\text{Ti}_{0,04}/\text{O}_3$ - 2, $\text{Pb/}_3\text{Zr}_{0,56}\text{Ti}_{0,44}/\text{O}_3$ - 3. Zamieszczone strzałki wskazują temperatury przemian fazowych.

ne z mającym miejsce w PbZrO_3 przejściem z fazy ferroelektrycznej w antyferroelektryczną, gdyż w obszarze tego przejścia fazowego zmiany takie w ogóle nie występują. Zostało to potwierdzone przy pomiarach σ w kryształach $\text{Pb/Zr}_{0,96}\text{Ti}_{0,04}/\text{O}_3$, w których przejście w fazę antyferroelektryczną



Rys. 2a,b. Temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej i jej odwrotności dla kryształu $\text{Pb/Zr}_{0,44}\text{Ti}_{0,56}$. Wyznaczone stałe Curie-Weissa: $C = 3,0 \cdot 10^5 \text{K}$, $C' = -1,06 \cdot 10^5 \text{K}$

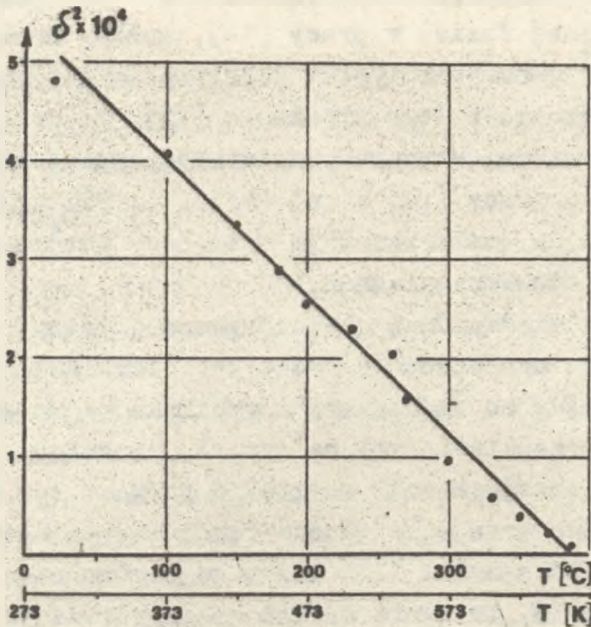
występuje w temperaturze o wiele niższej niż temperatura Curie.

Przedstawione fakty świadczą o tym, że domieszka tytanu zmienia rodzaj przemiany fazowej z I rodzaju na II rodzaj.

Dla kryształów $\text{Pb/Zr}_{0,56}\text{Ti}_{0,44}\text{O}_3$ obserwuje się dwie anomalie na krzywej $\xi(T)$ (rys. 2): pierwszą w temperaturze 335°C odpowiadającą przejściu między fazami ferroelektrycznymi - romboedryczną i tetragonalną (przejście to jest warunkowane istnieniem niewielkiego pochylenia granicy morfotropowej na fazowym diagramie T-x [10], drugą w temperaturze 353°C związaną z przejściem między paraelektryczną fazą i tetragonalną ferroelektryczną fazą.

Za stwierdzeniem, że w temperaturze T_c obserwuje się w PZT przemianę II rodzaju świadczą następujące fakty: brak histerezy temperaturowej przemiany fazowej (przy dokładności pomiaru do 0,1 K, zgodność temperatury Curie-Weissa z temperaturą przemiany, bardzo wysoka wartość ξ w T_c i brak skoku σ i ΔE w punkcie Curie (rys. 1) (przy przemianie I rodzaju, jaka ma miejsce w czystym PbTiO_3 , między fazą tetragonalną a kubiczną takie skoki obserwowano [11]). W ferroelektrycznej - romboedrycznej fazie $\xi = C' / (T - T'_0)$, gdzie T'_0 równa się temperaturze przemiany między fazami ferroelektrycznymi romboedryczną i tetragonalną a $C/C' = -2,8$ (C i C' - stałe Curie-Weissa odpowiednio w fazie paraelektrycznej i ferroelektrycznej romboedrycznej) a zatem odpowiada przedziałowi -2 i -4, przewidzianemu przez teorię dla przemian II rodzaju i dla potrójnego punktu krytycznego [12].

Dla pełnej identyfikacji przemiany fazowej wymagane są przede wszystkim rentgenowskie badania strukturalne. Korzystając z pracy [10], w której przedstawiono temperaturowe



Rys. 3. Temperaturowa zależność jednorodnego parametru deformacji dla ceramiki $\text{Pb/Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$

zależności parametrów tetragonalnej komórki ceramiki $\text{Pb/Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$, wykreślono zależność jednorodnego parametru deformacji δ od temperatury (rys. 3)

$$\delta = (c_t - a_0)/a_0, \quad \text{gdzie:}$$

c_t - parametr komórki tetragonalnej,

a_0 - parametr komórki regularnej

odczytamy przy tej samej temperaturze z ekstrapolacji z fazy paraelektrycznej. Pozwoliło to uchwycić zależność $\delta \sim (T_c - T)^2$. Korzystając ze znanego [13] dla ferroelektryków związku jednorodnego parametru deformacji z polaryzacją spontaniczną

($\delta \sim P_s^2$) potwierdzonego eksperymentalnie również dla PbTiO_3 (w tetragonalnej fazie) w pracy [14], możemy napisać, że $P_s \sim (T_c - T)^4$, co jest typową zależnością dla potrójnego punktu krytycznego i jego otoczenia [12]. Trudno jednak powiedzieć, po której stronie punktu krytycznego znajduje się rozpatrywany w pracy [10] skład $\text{Pb/Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$, gdyż skok χ przy T_c - jeśli istnieje - to jest bardzo mały ($\Delta\delta/\delta$ 20°C i nie przewyższa 0,1).

Przejście między fazą romboedryczną i tetragonalną (związane z granicą morfotropową) może być oczywiście tylko przejściem I rodzaju, co zgadza się z wynikami badań strukturalnych [10] i przedstawionymi na rys. 1, ukazującymi zmianę ΔE . Poniżej przejścia $\Delta E = 1,5\text{eV}$, a powyżej 1,8 eV.

Jeśli zatem przejście fazowe ferro-para-elektryczne jest rzeczywiście przejściem II rodzaju po obydwu stronach granicy morfotropowej, to linia morfotropowego przejścia fazowego na fazowym diagramie przecina się z linią punktów Curie, a ten punkt przecięcia wyznacza (wg terminologii [15]), podwójny punkt krytyczny.

W pracy [15] zwrócono uwagę, że fluktuacyjne poprawki mogą prawdopodobnie doprowadzić do pojawienia się w tym punkcie osobliwości węzłowego punktu na linii odpowiadającej przejściom II rodzaju.

Taką osobliwość obserwowano faktycznie w pracy [16].

Dokładne sprawdzenie twierdzenia o istnieniu podwójnego punktu krytycznego w PZT byłoby bardzo interesujące, gdyż punkty takie na diagramach T-x dla ferroelektryków nie były odkryte.

LITERATURA

- [1] Clarke R., Glazer A.M. J. Phys. C: Solid State Phys., 1974, v. 7, N 10, p. 2147-2156.
- [2] Clarke R., Glazer A.M. Ferroelectrics, 1976, v. 14, p. 695-697.
- [3] Watmore R.W., Clarke R., Glazer A.M. J. Phys. C: Solid State Phys., 1978, v. 11, N14, p. 3089-3102.
- [4] Roleder K., Hańderek J. Phase Transit., 1982, v. 2, N4, p. 285-292.
- [5] Cochran W., Zia A. Phys. Stat. Sol., 1968, v. 25, N1, p. 273-283.
- [6] Shirane G., Axe J.D., Harada J., Remeika J.P. Phys. Rev. B: Solid State, 1970, v. 2, N1, p. 155-159.
- [7] Leontiev N.G., Smotrakov W.G., Fesenko E.G. Izv. AN. SSSR. Nieorg. Materiały, 1982, t. 18, N. 3, s. 449-453.
- [8] Gurevicz V.N. Elektroprovodnost segnetoelektrikov. M.: Izd. Komiteta standartov, mer i izmerit. priborov pri SM SSSR, 1969, 29 s.
- [9] Fridkin W.M. Segnetoelektriki - połuprowodniki. M: Nauka 1976, 408 s.
- [10] Kruczán Ia.Ia., Frejmanis W.A. W kn.: Fizyczne swojstwa segnetoelektryczeskich materiałow. Riga, 1981, s. 56-63.
- [11] Barabanowa L.A., Gawrilaczenko W.G., Smotrakov W.G., Fesenko E.G. W kn.: Połuprowodniki-segnetoelektriki. Rostov n/D, 1978, wyp. 2, s. 128-133.
- [12] Blinc R., Żieks B. Segnetoelektryki i antisegnetoelektryki: Dinamika reszетки. M. Mir, 1975 398 s.
- [13] Fesenko E.G. Semejstwo perovskita i segnetoelektriczestvo M.: Atomizdat, 1972, 248 s.

- [14] Gawrilaczenko V.G., Spinko R.I., Martynienko M.A., Fesenko E.G. FTT, 1970, t. 12 N 5, s. 1532-1534.
- [15] Landau L.D., Lifszic E.M. Statisticzeskaja fizyka. M.: Nauka, 1976, cz. I, 586 s.
- [16] Sawaguchi E. J. Phys. Soc. Japan, 1953, v. 8, N5, p. 615-629.

A.A. Bokov, I.P. Rayevski, J. Dudek, M.A. Malicka

Peculiar points on the T-x phase diagram for
 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$

A b s t r a c t

The temperature dependences of dielectrical permittivity and the electric conductivity for $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ single crystals have been investigated. The additional evidence for the existence of the tricritical points have been obtained in the low x-range on the T-x phase diagram of this solid solutions. On the base of obtained results and the literature data for X-ray structural investigations the hypothesis have been made. That the point of crossing lines on the phase diagram estimated the trausions into paraelectric phase and the morphotropic boundary is a dual crytical point and on the right-hand side is a tricritical point.