

05.3

Промежуточная фаза в области морфотропного перехода и ее роль в формировании свойств сегнетопъезоэлектрических материалов

© О.А. Демченко, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, А.В. Турик,
О.Н. Разумовская, С.И. Дудкина

Ростовский государственный университет:
Научно-исследовательский институт физики,
Физический факультет
E-mail: olesia_demch@mail.ru

В окончательной редакции 11 августа 2003 г.

Установлена сложная морфология области морфотропного фазового перехода в трехкомпонентных системах твердых растворов с участием цирконата-титаната свинца. Показано, что в формировании максимумов электрофизических свойств твердых растворов из морфотропной области важную роль играет возникающая промежуточная фаза. Выделена группа твердых растворов, перспективных для применений в устройствах высокотемпературной пьезотехники.

Появившиеся в последнее время публикации [1–4] о существовании в бинарных оксидных системах типа цирконата-титаната свинца (ЦТС) новой промежуточной фазы в области морфотропной фазовой границы (МФГ), обуславливающей высокие пьезоэлектрические свойства соответствующих твердых растворов, побудили нас более детально изучить эту область в двух трехкомпонентных системах, основанных на ЦТС. В качестве третьих компонентов были использованы $BaW_{1/3}Bi_{2/3}O_3$ и „ $SrW_{1/3}Bi_{2/3}O_3$ “. $BaW_{1/3}Bi_{2/3}O_3$ — сегнетоэлектрик со структурой типа перовскита и ромбоэдрической (Rh) приведенной ячейкой при температурах ниже температуры Кюри ($T_C = 450^\circ C$) [5]; „ $SrW_{1/3}Bi_{2/3}O_3$ “ — гипотетическое соединение. Выбор этих соединений обусловлен прогнозируемой возможностью реализации в моделируемых системах высоких значений пьезоэлектрических параметров (обеспечиваемых „сегнетомягкими“ катионами Ba и Sr) и T_C (характерных для Bi-содержащих композиций).

Состав изучаемых твердых растворов соответствует формулам $0.98\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3-0.02\text{BaW}_{1/3}\text{Bi}_{2/3}\text{O}_3$ (система 1) и $0.98\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3-0.02$ „ $\text{SrW}_{1/3}\text{Bi}_{2/3}\text{O}_3$ “ (система 2) ($0.455 \leq x \leq 0.49$). Так как содержание третьих компонентов невелико, фазовые диаграммы систем должны быть близки к фазовой диаграмме базовой системы ЦТС. В связи с этим выбранный интервал вариации x обеспечивает образование твердых растворов в области МФГ. Твердые растворы получены по обычной керамической технологии. Рентгенографические исследования проведены на дифрактометре „Дрон-3“ с использованием $\text{Fe}_{K\alpha}$ -излучения (Mn — фильтр). Диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие характеристики (температура Кюри T_C , диэлектрическая проницаемость неполяризованных ϵ/ϵ_0 и поляризованных $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ образцов, тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$, коэффициент электромеханической связи K_p , пьезомодуль d_{31} , механическая добротность Q_m) определены в соответствии с ОСТ 11 0444-87.

Анализ дифрактограмм (рис. 1) твердых растворов обеих систем показал, что при $x = 0.49$ в интервале углов дифракции $55^\circ < 2\theta < 59^\circ$ расположены рентгеновские линии 002 и 200 тетрагональной (T) фазы, причем интенсивность фона между ними значительно больше, чем за пределами мультиплета. Кроме того, виден очень размытый диффузный максимум, связанный с появлением кластеров новой фазы. Соответствующее ему межплоскостное расстояние $d = 2.04 \text{ \AA}$. При $x = 0.48$ этот диффузный максимум становится более четким и кроме него появляется еще один, слабый, рядом с линией 200 со стороны меньших углов θ . Первый максимум соответствует отражению 200 псевдокубической (PSC) фазы с параметром $a \approx 4.08 \text{ \AA}$, а второй — отражению 200 кластеров Rh-фазы. Более точно определить симметрию промежуточной PSC-фазы в условиях нашего эксперимента не представлялось возможным. Как показывает рис. 1, рентгеновские линии сильно размыты и перекрываются, что обусловлено сложностью фазового состава и близостью параметров ячейки твердых растворов. Области когерентного рассеяния вновь образованных фаз малы ($\leq 300 \text{ \AA}$), и это тоже приводит к уширению линий. Кроме того, в исследуемых твердых растворах кислородные октаэдры наряду с ионами Ti и Zr занимают также ионы W и Bi, имеющие большую рассеивающую способность, в результате чего интенсивность диффузных максимумов увеличивается и еще больше искажается профиль рентгеновских линий. С уменьшением x интенсивности диффузных максимумов возрастают, а интенсивности линий, соответствующие отражениям T -фазы (т.е.

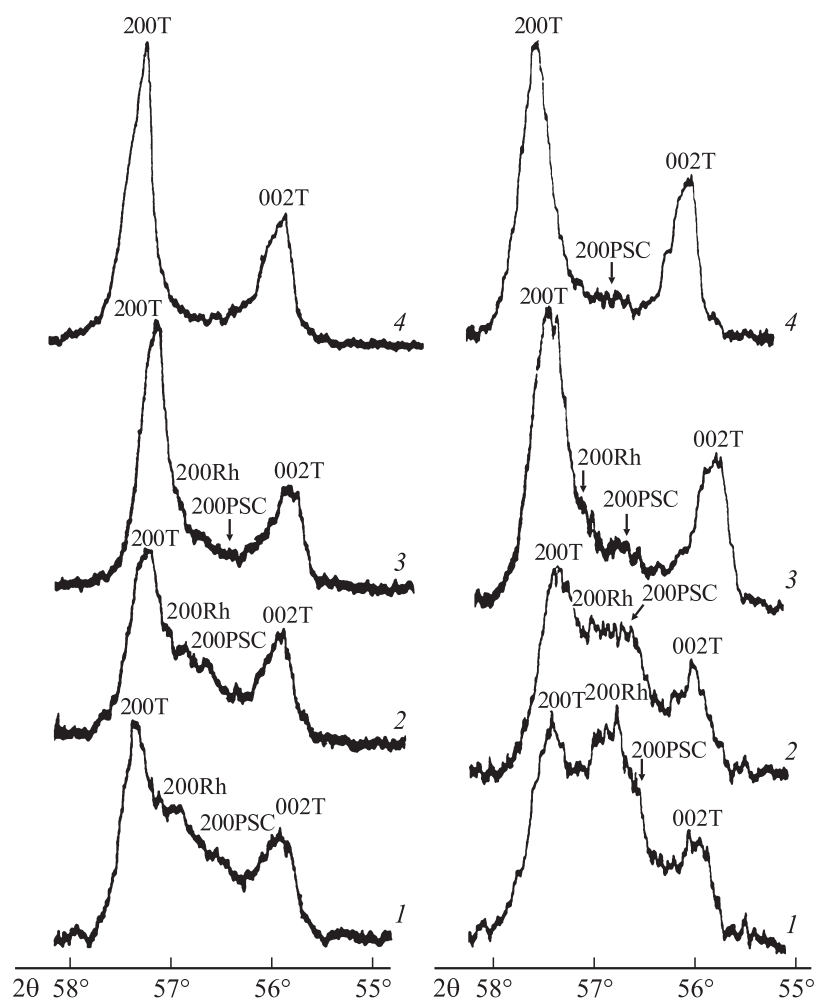


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм твердых растворов систем 1 (слева) и 2 (справа) с $x = 0.455$ (1); 0.465 (2); 0.48 (3); 0.49 (4).

количество T -фазы μ_T^*), уменьшаются при одновременном увеличении их ширины. При $x = 0.46$ содержание PSC- и Rh-фаз почти одинаково (рис. 1), а при $x = 0.455$ Rh-фаза преобладает.

Обращает на себя внимание факт существования в области МФГ в изучаемых системах участков постоянства (или очень малых изменений) структурных и электрофизических характеристик (рис. 2). Эти участки примыкают (или близко расположены) к границе перехода в однофазные (T или Rh) области. Вне этих областей параметры образцов изменяются существенно при вариации составов, при этом электрофизические характеристики имеют экстремальные значения в области МФГ именно на участках постоянства структурных параметров (максимумы $\varepsilon/\varepsilon_0$, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, $\text{tg } \delta$, d_{31} , K_p , минимумы Q_m), где количество промежуточной фазы максимально.

По-видимому, достижению максимумов электрофизических характеристик благоприятствует расслоение системы в области МФГ на T - и Rh -фазы при достаточно высокой ($\sim 18\%$) концентрации промежуточной фазы. В столь сложной гетерофазной системе облегчено движение межфазных и доменных границ, что приводит к увеличению отклика на внешние электрические и механические воздействия. Таким образом, можно говорить о важной роли промежуточной фазы в формировании электрофизических свойств исследуемых твердых растворов.

Анализ рис. 2 и известных библиографических данных [6] показал, что диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие характеристики твердых растворов чаще всего изменяются плавно (как и структура) в однофазных областях вдали от МФГ; немонотонно (как и структура) в гетерогенных областях в окрестности МФГ, где возникают кластеры новой фазы; экстремально вблизи морфотропных границ или внутри области МФГ (на участках постоянства структурных параметров), когда количество промежуточной фазы максимально. Такой ход параметров в области МФГ так же, как и в системе ЦТС, свидетельствует о сложной морфологии этого фрагмента фазовой диаграммы, природа которой, как и причины двухфазности морфотропной области, явились в свое время [6,7] и остаются предметом дискуссии.

* Процентное содержание T - и PSC-фаз (μ_T , μ_{PSC}) оценивали по формулам $\mu_T = 100 - (\mu_{PSC} + \mu_{Rh})$, где $\mu_{PSC} = (I_{200}^{PSC} \cdot 100) / (I_{200}^T + I_{002}^T + I_{200}^{Rh} + I_{200}^{PSC})$ — содержание PSC-фазы, $\mu_{Rh} = (I_{200}^{Rh} \cdot 100) / (I_{200}^T + I_{002}^T + I_{200}^{Rh} + I_{200}^{PSC})$ — содержание Rh-фазы, (I_{200} и I_{002} — интенсивности в максимуме рентгеновских линий соответствующих фаз). Области чисто T - и Rh -составов нами не изучались.

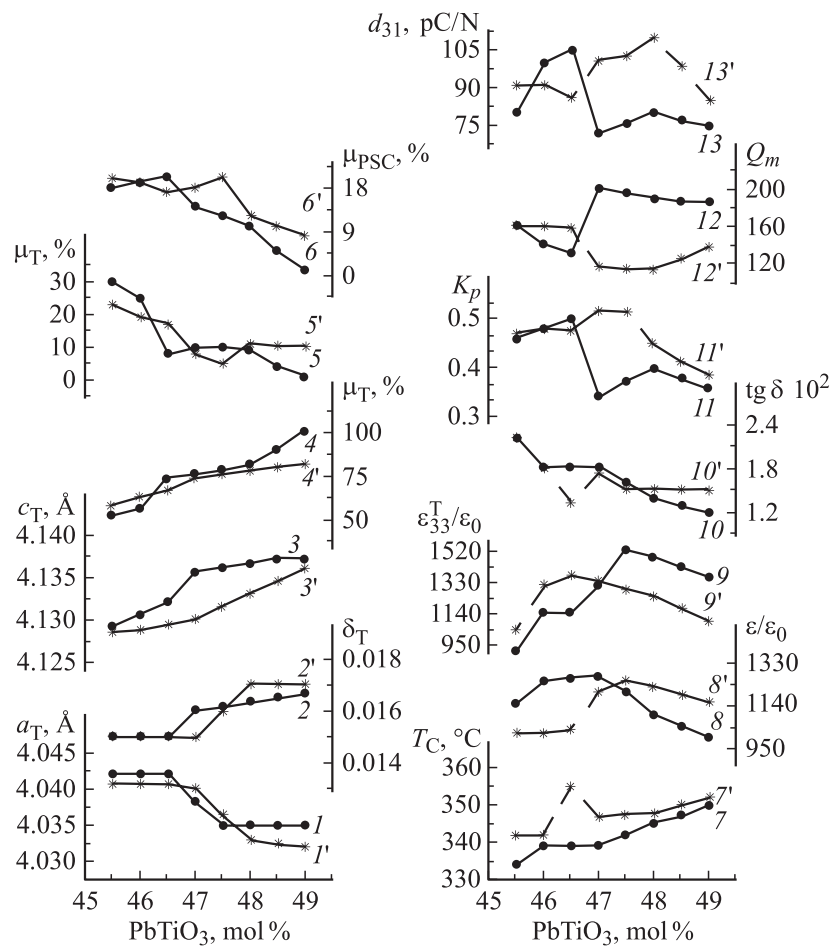


Рис. 2. Концентрационные зависимости структурных (слева) и электрофизических (справа) характеристик твердых растворов систем 1 (сплошные линии) и 2 (пунктирные линии) ($a_T(1, 1')$, $\delta_T^*(2, 2')$, $c_T(3, 3')$, $\mu_T(4, 4')$, $\mu_{Rh}(5, 5')$, $\mu_{PSC}(6, 6')$, $T_C(7, 7')$, $\varepsilon/\varepsilon_0(8, 8')$, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0(9, 9')$, $\text{tg } \delta(10, 10')$, $K_p(11, 11')$, $Q_m(12, 12')$, $d_{31}(13, 13')$; δ_T^* — однородный параметр деформации Т-ячейки, определяемый по формуле $\delta_T = 2/3(c/a - 1)$).

С ростом числа компонентов вид фазовых диаграмм усложняется. В этих системах дополнительный вклад в распад твердых растворов могут вносить различия в диффузионной активности разных катионов. Не случайно, на наш взгляд, именно поэтому впервые в [8] промежуточная фаза была обнаружена в наиболее сложной из известных многокомпонентных систем, включающей 8 типов катионов.

Может быть выделена группа твердых растворов (с $x = 0.456 \div 0.47$), перспективных для практических применений. Достаточно высокие T_C ($\sim 365^\circ\text{C}$), K_p (~ 0.53), d_{31} ($\sim 100\text{pC/N}$) при низких $\text{tg } \delta$ ($\sim 1.8 \cdot 10^{-2}$) и Q_m (~ 120) обуславливают возможность использования твердых растворов с такими параметрами в качестве основы высокотемпературных преобразователей с широкой полосой пропускания. По сравнению со всеми известными высокотемпературными материалами, имеющими пониженные или низкие величины $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ ($\sim 50 \div 500$), благоприятствующие их использованию в высокочастотных устройствах, в настоящей работе впервые получены твердые растворы со значительно более высокими значениями $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ ($1300 \div 1400$). Это делает их незаменимыми для применений в устройствах высокотемпературной пьезотехники, работающих в среднечастотном диапазоне.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 02-02-17781).

Список литературы

- [1] *Noheda B., Cox D.E., Shirane G., Gonzalo J.A., Cross L.E., Park S.-E.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. P. 2059.
- [2] *Noheda B., Gonzalo J.A., Guo R., Park S.-E., Cox D.E., Shirane G.* // Phys. Rev. 2000. V. 61. N 13. P. 8687.
- [3] *Тополов В.Ю., Турик А.В.* // ФТТ. 2001. Т. 43. № 8. С. 1525–1527.
- [4] *Тополов В.Ю., Турик А.В.* // ФТТ. 2002. Т. 44. № 7. С. 1295–1301.
- [5] *Венецьев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А.* Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.
- [6] *Турик А.В.* // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 1. С. 171–173.
- [7] *Исупов В.А.* // Физика твердого тела. 1970. Т. 12. № 5. С. 1380–1385.
- [8] *Богосова Я.Б., Константинов Г.М., Куприянов М.Ф.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1993. Т. 57. № 6. С. 89–91.