

УДК 537.226.4  
© 1991

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛОКЕРАМИКИ ГЕРМАНАТА СВИНЦА С ОРИЕНТИРОВАННЫМИ ПОВЕРХНОСТНЫМИ СЛОЯМИ

*В. В. Михневич, В. Н. Шут, С. Р. Сырцов*

Изучено влияние режимов термообработки на степень ориентации кристаллитов  $Pb_5Ge_3O_{11}$  стехиометрического состава. Показано, что максимальное значение коэффициента ориентации кристаллитов  $f_c \approx 0.8$  имеют образцы, полученные при температурах кристаллизации  $T_0 = 675 \div 695$  °С и времени термообработки  $t = 4 \div 6$  ч. Толщина ориентированных слоев зависит от времени кристаллизации и составляет 60—140 мкм. Анизотропный рост кристаллитов объясняется влиянием деформационных полей, связанных с возникновением градиента концентрации свинца по толщине образца при термической обработке материала. Существенное влияние на величину  $f_c$  оказывает качество обработки поверхности образцов. Проведено исследование температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрического коэффициента и спонтанной поляризации изотропной и ориентированной стеклокерамики. Пирокоэффициент ориентированной стеклокерамики при комнатной температуре составляет  $\sim 70$  % от величин для монокристалла.

Стеклокерамические материалы с ориентированной текстурой являются весьма перспективными для создания активных элементов пьезо- и пьезодатчиков. Незначительно уступая по чувствительности, они являются более технологичными, дешевыми и эксплуатационно-стойкими, чем обычно применяемые монокристаллы [1]. В связи с этим важной задачей является разработка эффективных методов получения ориентированных структур сегнетоэлектрических стеклокерамических материалов с высокими электрофизическими характеристиками.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния режимов термообработки на степень ориентации кристаллитов  $Pb_5Ge_3O_{11}$  стехиометрического состава и изучению его электрофизических характеристик.

Германат свинца имеет достаточно высокое значение пьезоэлектрического коэффициента  $\gamma \approx 1 \cdot 10^{-8}$  Кл/см<sup>2</sup>·К и относительно низкую величину диэлектрической проницаемости  $\epsilon \approx 40$ . Кроме того, данное соединение в своем составе содержит стеклообразующий оксид  $GeO_2$ , что позволяет получать по стеклокерамической технологии беспористые, прочные образцы  $Pb_5Ge_3O_{11}$  достаточно большой площади без введения дополнительных стеклообразующих оксидов. В [2] сообщалось о возможности получения ориентированных слоев стеклокерамики германата свинца путем введения в шихту избыточного количества оксида свинца  $PbO$ . Однако отклонение от стехиометрического состава при этом приводит к образованию других фаз, которые ослабляют сегнетоэлектрические свойства данной системы.

### 1. Методика эксперимента

Стекла  $5PbO \cdot 3GeO_2$  получали в соответствии с методикой, описанной в [3]. Перед кристаллизацией поверхности стекол полировались. Кристаллизацию осуществляли в изотермических условиях с точностью поддержания температуры  $\pm 3$  °С. Степень ориентации кристаллитов опре-

делялась по данным рентгеноструктурного анализа, проводимого на дифрактометре ДРОН-2, в соответствии с выражением [4]

$$f_c = (P_c - P_{c0}) / (1 - P_{c0}),$$

где  $P_c$  и  $P_{c0} = \Sigma I(00l) / \Sigma I(hkl)$  соответственно стеклокерамики и порошка германата свинца в области дифракционных углов  $2\theta = 20 - 35^\circ$ .

Для снятия температурных зависимостей диэлектрических параметров на частоте 1 кГц использовался измеритель  $L, C, R$  цифровой Е7-8. Исследования выполнялись на образцах с серебряными электродами. Пироэлектрические измерения проводились динамическим методом на частоте 20 Гц. В качестве эталонного пироприемника использовались пластинки монокристаллов  $\text{LiTaO}_3$  с известными свойствами. Перед проведением измерений пироэлектрического коэффициента стеклокерамические образцы поляризовались при следующих режимах: материал нагревался до  $200^\circ\text{C}$  и прикладывалось постоянное электрическое поле напряженностью  $E = 3$  кВ/см, затем температура медленно понижалась, а электрическое поле увеличивалось до  $18 - 20$  кВ/см при комнатной температуре.

## 2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость коэффициента ориентации кристаллитов  $f_c$  от температуры термообработки  $T_0$  для образцов, выдержанных при данной температуре в течение 4 ч. Видно, что стеклокерамика, полученная при низких температурах отжига, является практически изотропной, т. е. отсутствуют направления, в которых ориентация кристаллитов предпочтительна. С ростом  $T_0$  монотонно увеличивается число зерен, полярная ось  $c$  которых направлена перпендикулярно поверхности образца. Фактор  $f_c$  достигает максимальной величины  $\sim 0.8$  при температурах кристаллизации  $675 - 695^\circ\text{C}$ . При температурах термообработки, близких к температуре плавления вещества ( $740^\circ\text{C}$ ), степень ориентации снижается до  $\sim 0.6$ .

Приведенные нами рентгеноструктурные исследования указывают на изотропный характер зародышеобразования кристаллитов в стеклофазе. Учитывая, что в рассматриваемом диапазоне температур термообработки

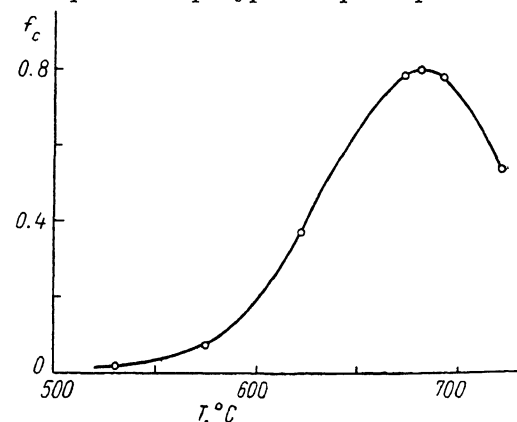


Рис. 1. Зависимость степени ориентации кристаллитов от температуры термообработки (при  $t = 4$  ч).

наблюдается монотонный рост зерен с повышением  $T_0$  [8], можно предположить, что увеличение  $f_c$  связано с преимущественным ростом кристаллитов с полярной осью  $c$ , перпендикулярной поверхности образца, за счет кристаллитов другой ориентации. Причина такого анизотропного роста, на наш взгляд, заключается в следующем. Практически для всех свинецсодержащих соединений, приготовление которых включает высокотемпературные циклы, характерно явление сегрегации свинца. Механизм этого явления хорошо объясняется на основе междоузельных перемещений ионов малого радиуса (в нашем случае Pb) в упругом квазинеподвижном каркасе [5]. Согласно [6, 7], в германате свинца обогащение поверхности свинцом начинается уже при  $T > 150^\circ\text{C}$ . При  $T > 600^\circ\text{C}$  происходит изменение состава по объему образца. Аналогичные явления имеют место и в материалах, полученных по стеклокерамической технологии. Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают образование обогащенных

свинцом фаз  $Pb_3GeO_5$  и  $PbO$  в образцах с высоким значением  $f_c$ . На рентгенограммах регистрируются пики, имеющие максимальную интенсивность для данных соединений. Изменение состава по толщине образца является причиной образования деформационных полей, направленных по градиенту концентрации  $Pb$ , т. е. по нормали к поверхности. Анизо-

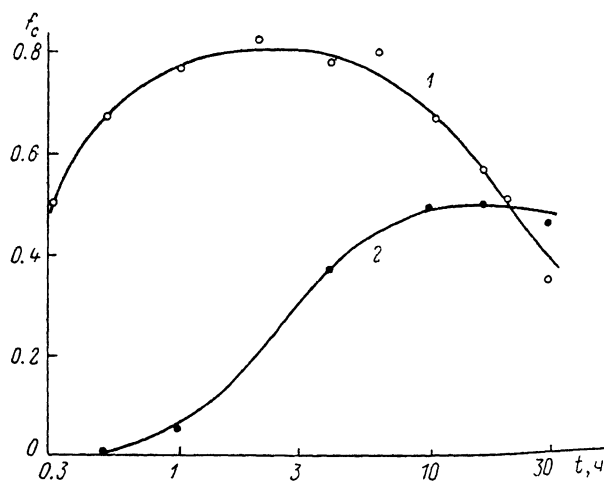


Рис. 2. Зависимость степени ориентации кристаллитов от времени термообработки при  $T_0 = 690$  (1) и  $630$  °C (2).

тропия упругих свойств  $Pb_5Ge_3O_{11}$  по осям  $a$  и  $c$  приводит к тому, что кристаллиты с различной ориентацией имеют разную свободную энергию. При этом в движущей силе кристаллизации существенную роль начинает играть ориентационный член, обусловленный различием ориентаций взаимодействующих кристаллитов [8]. В процессе роста зерен система стремится перейти в низшее энергетическое состояние с преимущественной ориентацией осей с кристаллитов перпендикулярно поверхности.

Учитывая, что в керамических образцах германата свинца, полученных методом горячего прессования, наблюдается преимущественная ориентация кристаллитов по направлению приложения внешнего давления [9], есть основание считать, что в рассматриваемой системе реализуется моди-

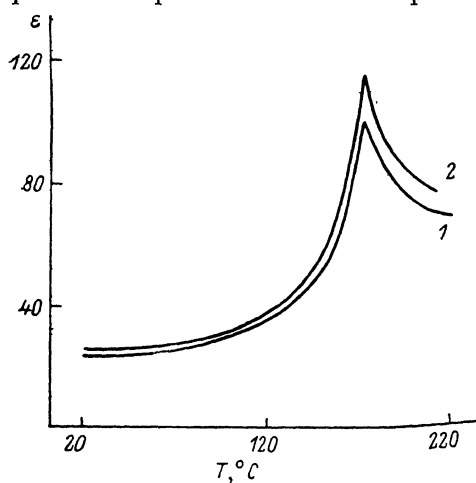


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости изотропной (1) и ориентированной (2) стеклокерамики.

фицированный вариант деформационного отжига, когда роль внешних воздействий играют внутренние напряжения, возникающие вследствие сегрегации свинца. Действительно, на анизотропный рост зерен могут оказывать влияние и электрические поля, вызванные образованием заряженных дефектов в процессе сегрегации  $Pb$  [10].

Зависимость степени ориентации кристаллитов от времени термообработки при фиксированных температурах представлена на рис. 2. При температурах, соответствующих интенсивному процессу роста зерен ( $690$  °C),  $f_c$  достигает максимального значения достаточно быстро ( $\sim 1$  ч).

Высокое значение коэффициента  $f_c \sim 0.8$  в данном случае обусловлено интенсивностью процесса сегрегации свинца [7] и, следовательно, возникновением значительных деформационных полей. С увеличением продолжительности процесса кристаллизации массопотери Pb с поверхности и его обратная диффузия приводят к уменьшению градиента концентрации свинца и частичному снятию внутренних напряжений в системе,

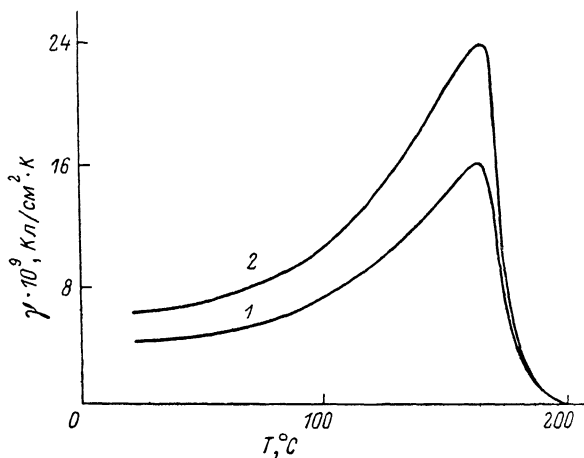


Рис. 4. Температурные зависимости пьезоэлектрического коэффициента изотропной (1) и ориентированной (2) стеклокерамики.

что и является причиной снижения степени ориентации. При  $T_0 = 630^\circ\text{C}$  более низкая скорость роста зерен и менее интенсивный процесс сегрегации Pb приводят к более плавному повышению степени ориентации кристаллитов со времени и уменьшению максимальной величины  $f_c \sim 0.5$ .

Следует подчеркнуть, что приведенные выше закономерности справедливы для образцов  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ , поверхность которых перед кристаллизацией тщательно полировалась. Если же пластинки имели шероховатую поверхность, то существенной ориентации при всех режимах термообработки достичь не удавалось.

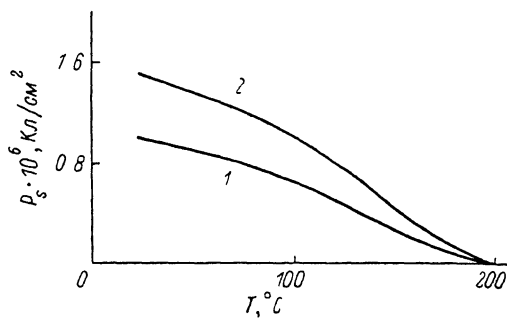


Рис. 5. Температурные зависимости спонтанной поляризации изотропной (1) и ориентированной (2) стеклокерамики.

Послойная шлифовка поверхностных слоев стеклокерамики дает возможность оценить толщину ориентированных слоев по рентгеноструктурному анализу. Она увеличивается со временем кристаллизации и составляет 30—70 мкм для образцов толщиной  $d = 400 \div 500$  мкм. С уменьшением  $d$  имеется тенденция к уменьшению толщины ориентированных слоев.

На рис. 3—5 представлены температурные зависимости электрофизических характеристик изотропной стеклокерамики и стеклокерамики с ориентированными слоями ( $f_c = 0.65$ ,  $t = 10$  ч,  $T_0 = 690^\circ\text{C}$ ,  $d = 450$  мкм). Фазовый переход, определяемый по максимуму величины диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , наблюдается при  $T_c = 175^\circ\text{C}$  (рис. 3), что находится в хорошем соответствии с данными для монокристаллов. При комнатной температуре  $\epsilon_{op}$  ориентированной стеклокерамики незначительно превышает соответствующую величину для изотропной  $\epsilon_{из}$ . В точке Кюри это различие выражено более ярко.

Изменение пьезоэлектрических коэффициентов  $\gamma_{\text{ор}}/\gamma_{\text{из}} \approx 1.35$  (рис. 4). Повышенное значение  $\gamma$  в керамике с ориентированными слоями связано с тем, что на исследуемых частотах модуляции длина тепловой волны ( $\lambda_T \sim 100$  мкм) соизмерима с толщиной ориентированного приповерхностного слоя, дающего наибольший вклад в пиротклик. Отметим, что пьрокоэффициент достигает максимальной величины при более низких температурах, чем  $T_c$ , и спадает до нуля лишь при  $T \sim 200$  °С. Такое поведение зависимости  $\gamma = f(T)$  характерно для систем с размытым фазовым переходом и обусловлено локальной флуктуацией состава и наличием неоднородных напряжений в отдельных кристаллитах [3].

Непосредственное измерение величины спонтанной поляризации  $P_s$  исследуемых образцов по петлям гистерезиса затруднено ввиду сегнетожесткости системы. Не удавалось выйти на насыщение петель при комнатной температуре при приложении напряжений вплоть до пробоя материала. Температурные зависимости  $P_s = f(T)$  (рис. 5) построены по данным исследования пьезоэлектрического коэффициента. Известно [11], что для одноосных керамических сегнетоэлектриков при условии произвольной ориентации отдельных зерен максимальное значение спонтанной поляризации составляет 50 % от соответствующей величины монокристалла. В нашем случае даже для стеклокерамики с ориентированными слоями получились заниженные значения  $P_s$ . Это связано с наличием межкристаллитных прослоек, оказывающих влияние на величину спонтанной поляризации, а также с тем, что при используемом методе расчета  $P_s$  учитывается лишь вклад быстрых процессов поляризации, определяющих величину динамического пиротклика [12].

Заметим, что приведенные результаты получены на образцах толщиной 400—500 мкм, в то время как толщина ориентированных поверхностных слоев составляет 60—140 мкм. Следует ожидать, что дальнейшее совершенствование технологии получения структур, ориентированных по всему объему, позволит максимально приблизить свойства стеклокерамики к свойствам монокристаллов  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ .

Авторы выражают благодарность О. Ю. Малевой за помощь при проведении эксперимента.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Рез И. С. Обзор возможных новых применений пьезокерамики и сегнетоэлектрических явлений в народном хозяйстве. Физика диэлектриков и полупроводников. Сб. науч. трудов. Волгоград, 1986.
- [2] Shimanuki S., Hashimoto S., Inomata K. // *Ferroelectrics*. 1983. V. 51. P. 53—58.
- [3] Малевая О. Ю., Михневич В. В., Сырцов С. Р., Шут В. Н. // *ФТТ*. 1990. Т. 32. № 2. С. 422—427.
- [4] Lotgerling F. K. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1959. V. 9. P. 113—123.
- [5] Томашпольский Ю. Я., Либнин Е. Н., Колотыркин И. Я., Петрова О. В. Сегнето- и пьезоэлектрики в ускорении научно-технического прогресса. 1984. С. 26—30.
- [6] Колотыркин И. Я., Петрова О. В., Томашпольский Ю. Я. // *Изв. АН СССР, неорг. матер.* 1985. Т. 21. № 11. С. 1968—1970.
- [7] Томашпольский Ю. Я., Пентегова М. В. и др. // *Электронная техника, сер. 6. Материалы*. 1976. № 2. С. 71—74.
- [8] Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М.: Мир, 1974. 540 с.
- [9] Nagata K., Uchida Y., Okazaki K., Shmitt H. // *J. Appl. Phys.* 1985. V. 24. Suppl. 24-2. P. 744—746.
- [10] Gardoee G. J., Newnham R. E., Bhalla A. S. // *Ferroelectrics*. 1981. V. 33. P. 155—163.
- [11] Redin R., Marks G., Antoniak C. // *J. Appl. Phys.* 1963. V. 34. N 3. P. 600—610.
- [12] Косоротов В. Ф., Кременчугский Л. С., Самойлов В. Б., Щедрина Л. В. Пьезоэлектрический эффект и его практические применения. Киев: Наукова думка, 1989. 224 с.