

06; 09

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА МОРФОТРОПНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ЦТС

Г. М. Константинов, М. Ф. Курьянов, В. А. Сервули,
А. А. Лебединский, С. М. Зайцев, Е. Г. Фесенко

Исследованы изменения структурных и электрофизических параметров, происходящие под действием электрического поля в сегнетокерамике из области морфотропного перехода системы твердых растворов на основе ЦТС. Экспериментально показано, что возрастание числа доменных переориентаций, отличных от 180-градусных, в интервале сосуществования фаз связано не только с уменьшением спонтанной деформации элементарных ячеек, но и с индуцированными электрическим полем фазовыми переходами между сосуществующими фазами. Эти переходы вызывают различное изменение параметров элементарных ячеек в кристаллитах, по-разному ориентированных относительно направления приложенного поля.

Введение

Высокая чувствительность составов из области морфотропного перехода (ОМП) в системах твердых растворов на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) к внешним воздействиям обусловлена неустойчивостью кристаллической структуры фаз, сосуществующих в этой области. Воздействие электрического поля, механических напряжений или повышение температуры может приводить к изменению структурных характеристик и соответственно электрофизических свойств составов из ОМП, так как меняется энтропийный член свободной энергии.

Поскольку ромбоэдрическая (R) и тетрагональная (T) кристаллические фазы, присутствующие в ОМП систем типа ЦТС, являются сегнетоэлектрическими, то под влиянием электрического поля в них происходят доменные переориентации. Переключение вектора спонтанной поляризации (P_s) на углы, отличные от 180 град, всегда приводит к изменению упругомеханического состояния доменов. Таким образом, влияние электрического поля на кристаллическую структуру реальных сегнетоэлектриков (монокристаллов, керамики, тонких пленок) обусловлено не только самим полем, но и изменением энергии упругой деформации доменов. В результате действие электрического поля может вызывать перераспределение концентраций R - и T -фаз в ОМП, а также изменять параметры элементарных ячеек [1-3].

Необходимо отметить, что в интерпретации результатов экспериментальных исследований влияния электрического поля на структурные параметры составов из ОМП имеются разногласия (например, [4-7]). Целью настоящей работы являлось изучение методами прецизионного рентгеноструктурного анализа влияния электрического поля на структуру кристаллических фаз в ОМП и выявление корреляций структурных изменений с электрофизическими свойствами. В качестве объектов исследования выбрана сегнетокерамика системы $(x) \text{PbTiO}_3 - (0.98 - x) \text{PbZrO}_3 - 0.02 \text{Pb} (\text{W}_{0.5} \text{Cd}_{0.5}) \text{O}_3$ с x в широком интервале, включающем ОМП.

Эксперимент

Образцы были приготовлены методом горячего прессования и представляли собой диски диаметром 10 и толщиной 1 мм. Для устранения эффектов влияния механической обработки поверхности образцы отжигались при темпера-

туре 600 °С в течение трех часов с последующим медленным охлаждением со скоростью около 2 град/мин.

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-2.0 (Cu K_α -излучение) в специальной приставке, позволяющей подавать на образец плоской формы постоянное электрическое поле. Одна из сторон образцов покрывалась металлическим электродом вжиганием серебра, на другую сторону наносился тонкий прозрачный для рентгеновского излучения аквадаговый слой с достаточно хорошей проводимостью. Края образцов заливались парафином для исключения воздушного пробоя. Сторона образца, покрытая тонким проводящим слоем аквадага, выводилась на ось гониометра. Это позволило наблюдать структурные изменения в кристаллитах керамики под действием электрического поля, приложенного перпендикулярно кристаллографическим плоскостям, находящимся в отражающем положении.

Для разделения частично перекрывающихся рефлексов, соответствующих R - и T -фазам в ОМП, применялось шаговое сканирование дифракционных профилей таких отражений с последующей обработкой данных на ЭВМ «Электроника ДЗ-28» по методике, описанной в [8]. Величина шага перемещения детектора составляла 0.05 град по углу 2θ , время экспозиции варьировалось от 40 до 100 с. в зависимости от интенсивности отражений. Концентрации фаз и степени доменных переориентаций, отличных от 180-градусных, оценивались по соотношению интенсивностей дифракционных отражений [5, 8] с точностью $\pm 5\%$. Параметры элементарных ячеек определялись с точностью $\pm 0.002 \text{ \AA}$.

Электрофизические измерения проводились на образцах, покрытых с обеих сторон серебряными электродами. Петли диэлектрического гистерезиса изучались на осциллографической установке, собранной по схеме Сойера—Тауэра, на частоте 50 Гц. Зависимости реверсивной диэлектрической проницаемости от величины квазипостоянного смещающего поля измерялись при помощи моста Е8-2 на частоте 1 кГц.

Результаты и обсуждение

Ширина интервала (Δx) сосуществования фаз в рассматриваемой системе составляет приблизительно 4 мол.%. Сравнение с результатами исследования ОМП в системе ЦТС с большей концентрацией третьего компонента [8] показывает уменьшение протяженности ОМП при уменьшении содержания дополнительных компонентов. Это подтверждает выводы [2] о том, что в отсутствие внешних воздействий формирование интервала сосуществования фаз обусловлено микрофлуктуациями состава твердого раствора и технологическими неоднородностями, свойственными процессам получения реальной сегнетокерамики.

На рис. 1 представлены зависимости структурных параметров системы от x . ОМП характеризуется плавным изменением в ней концентраций R - и T -фаз. В ОМП наблюдается сближение параметров a_T и c_T T -фазы. Объем T -ячейки возрастает почти пропорционально уменьшению x . При близких концентрациях R - и T -фаз (для $x=0.465$, $X_T=44\%$) наблюдается приблизительно равенство объемов ячеек фаз. Следует отметить также характерное уменьшение однородного параметра деформации δ_T при приближении к середине ОМП, наблюдавшееся ранее в других системах (например, [5, 8, 9]). Параметры ячейки (рис. 1, 1, 4, 6) R -фазы изменяются в ОМП незначительно.

При приложении внешнего электрического поля (E) в изучаемых образцах определены изменения степеней доменных переориентаций, отличных от 180-градусных. На рис. 2 показаны зависимости таких переориентаций в T - (η_T) и в R -фазах (η_R) от величины и направления E для состава с $x=0.465$, расположенного в центре ОМП. Как можно видеть, с увеличением E возрастают доменные переориентации в обеих фазах, причем при одинаковых значениях напряженности поля $\eta_R > \eta_T$, что связано в первую очередь с меньшей спонтанной деформацией R -ячейки и облегчением доменных поворотов вследствие этого. Кроме того, число направлений вектора P_s , допускаемых симметрией, в R -фазе больше, чем в T -фазе ($N_R=8$, $N_T=6$). В сильных полях наблюдаются характерные насыщения $\eta(E)$, свидетельствующие о реализации всех возможных для этих полей доменных поворотов. Снижение поля до нуля приводит

к частичной разориентации доменов. В малых полях обратной полярности имеет место заметное уменьшение η_T , η_R , свидетельствующее о возрастании в этих полях обратных переключений доменов. Причем в R -фазе этот эффект более выражен. Дальнейшее возрастание напряженности электрического поля обратной полярности вызывает существенное увеличение η_T и η_R . В результате на зависимостях $\eta_T(E)$, $\eta_R(E)$ определяются минимумы в области $E = -4$ кВ/см. Следует подчеркнуть, что при максимальных значениях напряженности поля обратной полярности степени не 180-градусных переориентаций оказываются выше, чем при тех же величинах напряженности поля в прямом направлении. Вполне вероятно, что в сегнетокерамике при изменении полярности поляризирующего поля возникают добавочные переориентации доменов, механически зажатых и непереориентируемых полем прямой полярности.

Установлено, что при действии электрического поля параметры ячеек T - и R -фаз изменяются. Однако эти изменения происходят не во всех доменах

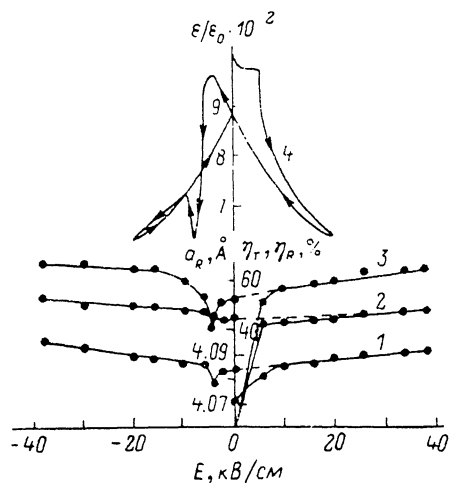
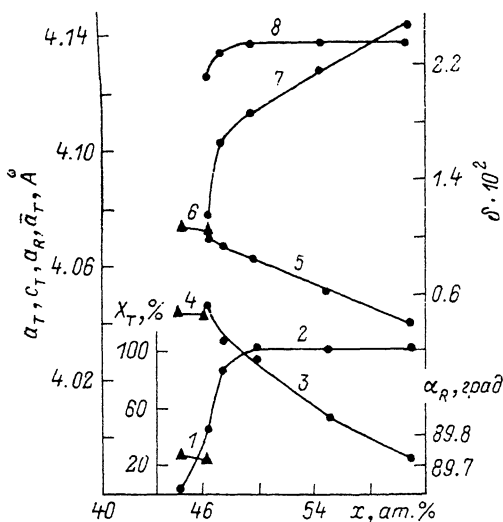


Рис. 1. Концентрационные изменения структурных параметров.

1 - $a_R(x)$, 2 - $x_T(x)$, 3 - $a_T(x)$, 4 - $\delta(x)$, 5 - $a_T(x)$, 6 - $a_R(x)$, 7 - $\delta(x)$, 8 - $c_T(x)$.

Рис. 2. Влияние электрического поля на параметры состава из ОМП.

1 - $a_R(E)$, 2 - $\eta_T(E)$, 3 - $\eta_R(E)$, 5 - $\epsilon/\epsilon_0(E)$.

(как показано в [6, 7]), а зависят от направления кристаллографических осей доменов относительно вектора E . В R -фазе положения дифракционных отражений 222 и $22\bar{2}$ не зависят от напряженности поля. При действии поля имеет место лишь перераспределение интенсивностей, соответствующее 109 (71)-градусным доменным переключениям. Положение же дифракционного максимума 200 зависит от величины прикладываемого поля. Это свидетельствует о том, что под действием электрического поля имеет место неодинаковое изменение параметров ячеек в кристаллитах, отличающихся ориентацией кристаллографических осей по отношению к вектору E . В T -фазе, напротив, угловое положение рефлексов 002 и 200 на дифрактограммах остается неизменным, а угол дифракции отражения 222 изменяется под действием поля. Изменение объемов ячеек указанных кристаллитов коррелирует с изменением степени доменных переориентаций в R - и T -фазах. Эти изменения наблюдаются в составах из ОМП или расположенных вблизи нее (для $x=0.55$ и 0.61 изменение не превышало ошибки измерения). Для состава с $x=0.465$ ход изменения параметра $(a)_{200}$ кристаллитов R -фазы, расположенных кристаллографической плоскостью (100) перпендикулярно направлению E , представлен на рис. 2 (кривая 1). С ростом напряженности поля наблюдается плавное увеличение $(a_R)_{200}$. В высоких полях кривая, описывающая изменение параметра, стре-

мится к насыщению, как и η_R (E). При уменьшении E до нуля значение $(a_R)_{200}$ не возвращается к исходному ($a_R=4.071 \text{ \AA}$) до приложения поля. Увеличение напряженности поля обратной полярности от нуля до $E=-4 \text{ кВ/см}$ сопровождается уменьшением $(a_R)_{200}$. Последующее возрастание поля обратной полярности вызывает новое увеличение $(a_R)_{200}$. При максимальном поле обратной полярности $(a_R)_{200}$ оказывается несколько большим, чем при соответствующем поле прямой полярности. Сравнивая зависимости объемов ячеек кристаллитов и степени доменных переориентаций (η), совершенных под действием электрического поля, можно проследить четкую их взаимосвязь. Для составов из ОМП и вблизи нее наблюдаются тенденции к насыщению анализируемых зависимостей в сильных полях и характерный минимум при действии полей обратной полярности с относительно малой напряженностью.

На рис. 2 представлена также зависимость реверсивной диэлектрической проницаемости ϵ от величины смещающего поля. При возрастании поля наблюдается слабое снижение ϵ , переходящее затем в более резкое. Этот эффект обусловлен интенсивными не 180-градусными доменными переключениями. При снижении поля ϵ возрастает. Приложение поля обратной полярности приводит к дальнейшему увеличению ϵ , связанному с обратными переключениями доменов. Наблюдающийся резкий спад ϵ при напряженности поля около -5 кВ/см связан с резким возрастанием количества 90- и 109 (71)-градусных поворотов, а также сжатием 180-градусных доменов. 180-градусные доменные стенки достаточно быстро исчезают с увеличением поля, что приводит

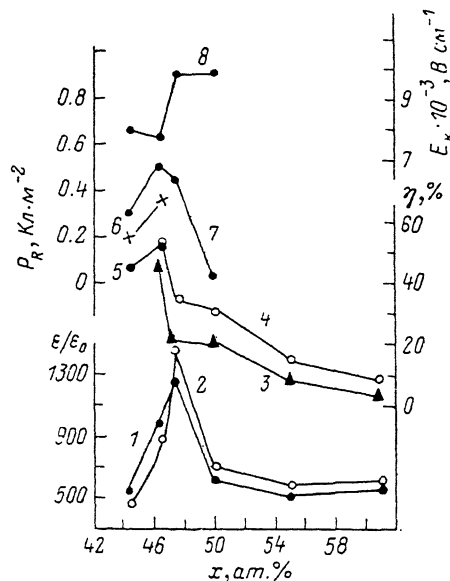


Рис. 3. Концентрационные изменения электрофизических параметров.

1 — $\epsilon/\epsilon_0(x)$, 2 — $\epsilon_{33}/\epsilon_0(x)$, 3 — $\eta_{ост}^R(x)$, 4 — $\eta_{max}^R(x)$, 5 — $\eta_{ост}^R(x)$, 6 — $\eta_{max}^R(x)$, 7 — $P_R(x)$, 8 — $E_R(x)$.

к некоторому росту ϵ и появлению локального минимума на кривой $\epsilon(E)$. Дальнейшее снижение ϵ обусловлено увеличением числа доменных переключений, отличных от 180-градусных. Зависимость реверсивной диэлектрической проницаемости коррелирует с наблюдаемыми изменениями η_R и $\eta_{ост}$ от напряженности внешнего электрического поля.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости электрофизических параметров, обусловленные изменением кристаллической структуры составов изучаемой системы. Уменьшению спонтанной деформации T -фазы в ОМП (рис. 1) соответствует возрастание количества 90-градусных доменных переориентаций под действием электрического поля. Кривая 3 на рис. 3 показывает степень остаточных переориентаций после снятия поля ($\eta_{ост}^R$), кривая 4 характеризует число переориентаций при максимальной величине переполяризующего поля (η_{max}^R). Оба параметра достигают наибольших значений в центре ОМП. В R -фазе $\eta_{ост}^R$ и η_{max}^R (кривые 5, 6 на рис. 3) также оказываются максимальными вблизи центра ОМП ($x=0.465$). Как отмечалось выше, в этой точке объемы ячеек R - и T -фаз, их спонтанные деформации, а также концентрации фаз в их смеси наиболее близки. Необходимо отметить, что δ_R на R границе и в центре ОМП приблизительно одинаковы. Следовательно, возрастание $\eta_{ост}^R$ и η_{max}^R вблизи $x=0.465$ не следует связывать с уменьшением δ_R в ОМП. Эффект возрастания η_R в центре ОМП можно объяснить лишь индуцированными фазовыми переходами части доменов T -фазы в R -фазу с последующей ориентацией вектора P , вдоль вектора поля. Однако резкое возрастание η_T внутри ОМП может быть

обусловлено не только заметным уменьшением δ_T , но и индуцированным фазовых переходов из R -фазы в T -фазу с благоприятной ориентацией вектора спонтанной поляризации. Существование таких переходов предполагалось Исуповым [1-3]. Особая роль здесь принадлежит доменам T -фазы, расположенным кристаллографической плоскостью (111) перпендикулярно вектору E , а также доменам R -фазы, плоскость (100) которых перпендикулярна E . Часть рассматриваемых доменов может испытывать механическое зажатие в результате межзеренного и внутризеренного механического взаимодействия. Под действием электрического поля часть наиболее деформированных доменов может перейти в другую фазу, возможную для них в ОМП, с последующим поворотом вектора спонтанной поляризации, что и приводит к увеличению числа доменных переориентаций. Очевидно, что такой процесс будет энергетически выгоден за счет уменьшения энергии упругой деформации. После реализации фазовых переходов наиболее зажатых доменов (т. е. доменов с уменьшенным объемом элементарной ячейки) в другую фазу средние параметры ячеек доменов, не испытавших фазового перехода, должны возрасти, что согласуется с наблюдаемым изменением $(a_{11})_{200}(E)$ кристаллитов R -фазы, ориентированных плоскостью (100) перпендикулярно E (аналогичные изменения \bar{a}_T наблюдались и в кристаллитах T -фазы, плоскость (111) которых расположена перпендикулярно E).

Проведенное рассмотрение позволяет объяснить возрастание η_R и η_T в ОМП и взаимосвязи $\eta_R(E)$, $\eta_T(E)$ и $a_R(E)$, $\bar{a}_T(E)$. Следует подчеркнуть, что рассмотренный эффект различного изменения параметров ячеек в кристаллитах, по-разному ориентированных относительно E , под действием поля имел место только в составах из интервала сосуществования фаз, а также в составах, близких к нему ($x=0.445, 0.465, 0.475, 0.5$). Причем по мере отдаления от ОМП величина наблюдаемых эффектов ослабевает. Так, для $x=0.55$ и 0.61 параметры ячеек всех кристаллитов не зависели от напряженности прикладываемого поля в пределах ошибки эксперимента.

На рис. 3 представлены также концентрационные зависимости реориентационной поляризации P_R , коэрцитивного поля E_K , относительной диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 , а также диэлектрической проницаемости ϵ_{33}/ϵ_0 , измеренной после переполяризации. Как можно видеть, поведение электрофизических параметров в ОМП коррелировано с поведением структурных параметров δ_R , δ_T , η_R , η_T и с концентрационными соотношением R - и T -фаз. Максимальное значение диэлектрической проницаемости приходится на T -границу ОМП. Ее изменение после поляризации хорошо изучено (например, [4, 9]). В центре интервала сосуществования фаз наблюдается наибольшее значение P_R , связанное с возрастанием степени доменных переключений под действием электрического поля. Величина E_K в середине ОМП минимальна, что обусловлено уменьшением спонтанной деформации элементарных ячеек фаз.

Заключение

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что в ОМП концентрации R - и T -фаз изменяются плавно, а спонтанные деформации ячеек в центре интервала сосуществования фаз имеют наименьшие значения. Морфотропный переход сопровождается сближением объемов элементарных ячеек разных фаз.

В изученной системе максимальное значение P_R приходится на точку концентраций компонентов, в которой объемы ячеек R - и T -фаз наиболее близки, а параметр δ_T минимален. Увеличение P_R в ОМП обусловлено возрастанием количества доменных переориентаций под действием электрического поля. Экспериментально показано, что увеличение числа не 180-градусных доменных переключений в интервале сосуществования фаз связано не только с уменьшением спонтанной деформации, но и с индуцированным электрическим полем фазовыми переходами между сосуществующими фазами. Эти переходы вызывают различное изменение параметров элементарных ячеек в кристаллитах, по-разному ориентированных относительно направления поля. Такие фазовые переходы могут происходить не только внутри ОМП, но и в составах, близких к интервалу сосуществования фаз.

Литература

- [1] *Исупов В. А.* // ФТТ. 1968. Т. 10. Вып. 4. С. 1244—1246.
- [2] *Исупов В. А.* // ФТТ. 1980. Т. 22. Вып. 1. С. 172—177.
- [3] *Исупов В. А.* // Диэлектрики и полупроводники. Киев, 1981. Вып. 19. С. 3—5.
- [4] *Турик А. В., Куприянов М. Ф., Сидоренко Е. Н., Зайцев С. М.* // ЖТФ. 1980. Т. 50. Вып. 10. С. 2146—2150.
- [5] *Квапулинский Я., Суровьяк З., Куприянов М. Ф.* и др. // ЖТФ. 1979. Т. 49. Вып. 5. С. 1049—1052.
- [6] *Klitov V. V., Ronotarjev Yu. A., Didkovskaja O. S., Saley V. S.* // Ferraelectrics. 1978. Vol. 17. P. 501—503.
- [7] *Салей В. С., Климов В. В.* // Диэлектрики и полупроводники. Киев, 1981. Вып. 19. С. 15—19.
- [8] *Константинов Г. М., Кудрай В. В., Комаров В. Д.* и др. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 4. С. 778—782.
- [9] *Фесенко Е. Г., Данцигер А. Я., Разумовская О. Н.* Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону, 1983. 160 с.

Ростовский государственный
университет

Поступило в Редакцию
17 апреля 1987 г.
В окончательной редакции
22 июля 1988 г.