

Зеренная структура и диэлектрические характеристики керамики $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{Nb}_2\text{O}_6$

© А.В. Павленко,^{1,2} А.Г. Абубакаров,¹ Л.А. Резниченко,¹ И.М. Алиев,¹ Л.А. Шилкина,¹ А.В. Назаренко,² И.А. Вербенко,¹ Г.М. Константинов¹

¹ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

² Южный научный центр РАН, 344006 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: tolik_260686@mail.ru

(Поступило в Редакцию 7 ноября 2014 г.)

Изучены зеренное строение и диэлектрические характеристики керамики твердого раствора $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{Nb}_2\text{O}_6$. Установлено, что керамике свойственна однородная, плотная, практически беспористая микроструктура из кристаллитов размером 5–10 мкм. Показано, что при комнатной температуре в $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{Nb}_2\text{O}_6$ петли диэлектрического гистерезиса имеют вытянутую форму, а в области $T = 340\text{--}385\text{ К}$ при охлаждении происходит размытый фазовый переход из параэлектрического состояния в состояние релаксорного сегнетоэлектрика. Продемонстрировано, что масштабирование практически не приводит к изменению керамических характеристик материала.

Введение

Твердые растворы (ТР) ниобатов бария-стронция $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (BSN) являются представителями класса кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков (СЭ) со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) [1]. Обладая уникальными электрооптическими, пиро- и диэлектрическими характеристиками [2], они (преимущественно в виде монокристаллов и низкоразмерных структур) рассматриваются в качестве функциональных сред оптоэлектронных устройств (модуляторы лазерного излучения), микроэлектроники, голографии и пр. Это и обуславливает выбор их в качестве объектов исследования как ряда фундаментально ориентированных, так и прикладных работ [3–6]. Однако анализ литературы свидетельствует о том, что, несмотря на широкие практические возможности, ТР системы $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ изучены не в полной мере. Так, например, их диэлектрические свойства рассматривались лишь в единичных работах, в ограниченном интервале концентраций и в большинстве своем на монокристаллических образцах. При этом результаты весьма противоречивы и неоднозначны. Это, по нашему мнению, обусловлено сложной структурой вольфрамовых бронз [7] и многоступенчатостью процессов образования ТР данной системы, что существенно затрудняет их изготовление. В связи с тем что поликристаллические (керамические) материалы в настоящее время находят все более широкое применение как в виде функциональных элементов, так и в виде, например, базовых структур (мишеней) для напыления тонких СЭ пленок, представляется актуальным и целесообразным восполнение пробелов в изучении свойств ТР системы $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$, приготовленных в виде керамики. В данной бинарной системе ТР состава с $x = 0.5$ занимает практически центральное положение в области растворимости крайних компо-

нентов, что наряду с локализацией его на границе морфотропного перехода из ромбической в тетрагональную фазу определяет высокую технологичность объекта. Кроме того, указанного состава ТР характеризуются наиболее высоким пиковым значением относительной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon/\varepsilon_0$ (ε_0 — электрическая постоянная) ($\sim 80\,000$), достаточно высокой температурой Кюри, T_C ($\sim 390\text{ К}$), прекрасной стабильностью $\varepsilon/\varepsilon_0$ в диапазоне $\sim 300\text{--}360\text{ К}$, четко выраженным максимумом $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и, как отмечается в [2], исключительно большой нелинейной поляризуемостью. Ранее нами в [8,9] представлена работа по оптимизации технологических регламентов синтеза и спекания керамики $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{Nb}_2\text{O}_6$ для крупногабаритных „мишеней“, в которой показано, что оптимальными характеристиками обладают материалы, полученные при температуре спекания из интервала 1648–1673 К. Настоящая работа является продолжением и развитием этих исследований и посвящена более детальному изучению зеренного строения и закономерностей формирования диэлектрических характеристик в керамиках $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{Nb}_2\text{O}_6$.

1. Объекты, методы их получения и исследования

Объектом исследования явилась керамика ТР $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{Nb}_2\text{O}_6$ в виде мелкогабаритных (BSN-50, $\varnothing 10\text{ мм} \times 1\text{ мм}$) и крупногабаритных (BSN-50М, $\varnothing 70\text{ мм} \times 3\text{ мм}$) образцов. Синтез осуществляли методом твердофазных реакций обжигом в две стадии при температурах и временах выдержки $T_1 = 1623\text{ К}$, $\tau_1 = 10\text{ ч}$, $T_2 = 1648\text{ К}$, $T_2 = 2\text{ ч}$ соответственно с промежуточным помолом. Спекание керамических заготовок BSN-50 проводили при $T = 1673\text{ К}$ в течение $\tau = 2\text{ ч}$, а BSN-50М при $T = 1693\text{ К}$, $\tau = 2\text{ ч}$.

Данные рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов свидетельствовали о получении однофазных беспримесных керамик, имеющих при комнатной температуре тетрагональную структуру с параметрами элементарной ячейки $a = 1.2355\text{nm}$, $c = 0.3896\text{nm}$, что хорошо согласуется с [10].

Исследование зеренного строения объектов проводили с помощью цветного лазерного сканирующего 3D-микроскопа KEYENCE VK-9700 и электронного микроскопа Hitachi TM1000. Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости, ϵ/ϵ_0 (ϵ_0 — электрическая постоянная), и тангенса угла диэлектрических потерь, $\text{tg } \delta$, при $T = 300\text{--}580\text{K}$ в диапазоне частот $f = 10\text{--}10^5\text{Hz}$ изучали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра НЮКИ 3522-50 и терморегулятора Варта ТП 703. Петли диэлектрического гистерезиса (ДГ) (зависимость поляризованности, P , от напряженности электрического поля, E) при $T = 293\text{--}410\text{K}$ на частоте 50 Гц получали с помощью осциллографической установки Сойера–Тауэра. Это позволяло оценить остаточную поляризацию, P_R , и коэрцитивное поле, E_C , исследуемых образцов.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены фрагменты изображений поверхности механического скола материала BSN-50,

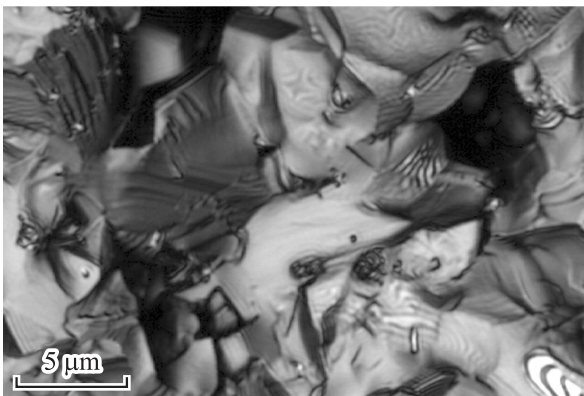
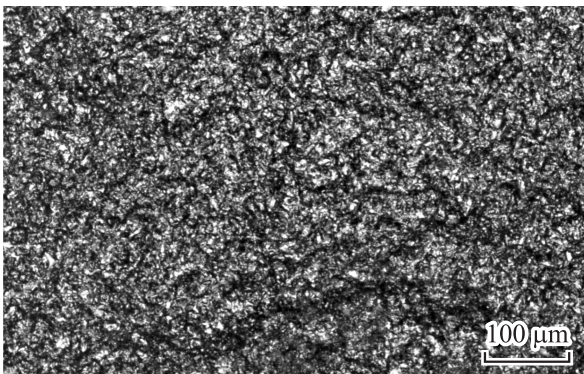
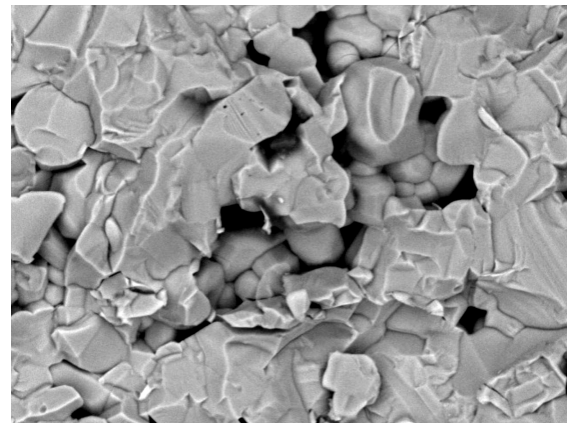
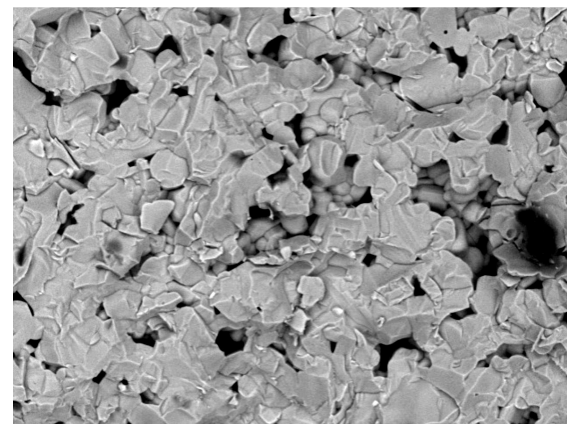


Рис. 1. Фрагменты изображений поверхности механического скола керамики BSN-50.



TM-1000_1184 2013.08.08 09:30 L D4.5 $\times 2.5k$



TM-1000_1183 2013.08.08 09:29 L D4.5 $\times 1.2k$

Рис. 2. Фрагменты изображений поверхности механического скола керамической мишени BSN-50M.

полученные в режиме конфокального сканирования на лазерном 3D-микроскопе с длиной волны лазерного излучения $\lambda = 408\text{nm}$ (фиолетовый) при увеличениях 400х и 3000х. Видно, что материалу свойственна однородная, плотная, практически беспористая микроструктура из кристаллитов размером $5\text{--}10\mu\text{m}$, что говорит о достаточно высоком качестве исследуемого объекта. Характер прохождения механического скола (преимущественно по зернам) свидетельствует о более высокой прочности межзеренных границ по сравнению с самим зерном, а морфология образовавшейся поверхности свидетельствует о достаточно высокой внутризеренной однородности.

На рис. 2 приведены фрагменты изображений поверхности механического скола керамической мишени BSN-50M. Видно, что зеренная структура, как и в случае малогабаритного образца, однородная, плотная, в основном беспористая. Кристаллиты имеют практически те же самые размеры $5\text{--}10\mu\text{m}$, однако немного изменился характер механического скола, прошедшего как по зернам, так и по их границам. Это позволило охарактеризовать форму зерен — неправильные многогранники округлой

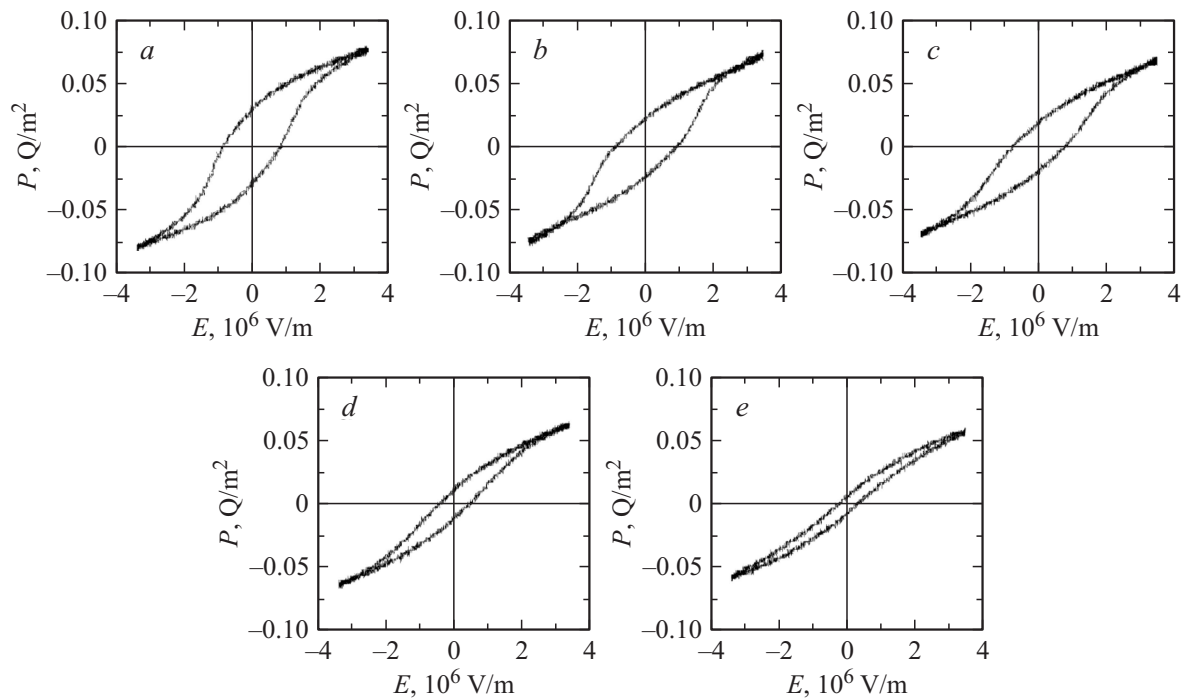


Рис. 3. Петли диэлектрического гистерезиса керамики BSN-50 при различных температурах, К: *a* — 300, *b* — 330, *c* — 360, *d* — 378, *e* — 390 К.

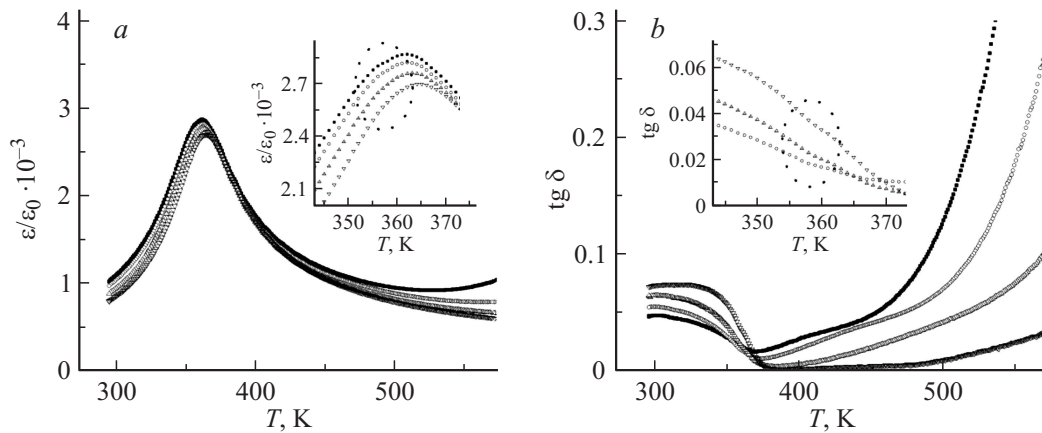


Рис. 4. Зависимости от температуры $\varepsilon/\varepsilon_0$ (*a*) и $\text{tg } \delta$ (*b*) керамики BSN-50 в интервале $T = 300\text{--}580$ К на частотах $f = 10^2, 10^3, 10^4$ и 10^5 Hz (направление роста f указано стрелками).

формы. Все это в совокупности с результатами [8] говорит о том, что при масштабировании керамики BSN-50 керамические параметры материала практически не изменяются, что, несомненно, является положительным фактором, определяющим возможность последующего сопоставления свойств мало- и крупногабаритных изделий. Результаты исследования петель ДГ в керамике BSN-50, демонстрирующие ее СЭ свойства, приведены на рис. 3. При $T = 300$ К объекту свойственны петли вытянутой формы, характерные для СЭ с размытым фазовым переходом (ФП). Достичь их „насыщения“ удалось в полях $E \sim 3.2 \cdot 10^6$ В/м с характерными значениями $P_R = 0.024$ Q/m² и $E_C = 7.2 \cdot 10^5$ В/м. При нагревании

образца петля ДГ становится уже, меньше по амплитуде и исчезает при $T \sim 390$ К, что свидетельствует о переходе объекта в этой области температур из полярного в неполярное состояние. Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ керамики BSN-50 в рассматриваемом температурно-частотном диапазоне, полученные в режиме охлаждения, представлены на рис. 4. При комнатной температуре на частоте $f = 10^5$ Hz материалу свойственны $\varepsilon/\varepsilon_0 \sim 800$ и $\text{tg } \delta \sim 0.05$. С ростом температуры наблюдаются увеличение $\varepsilon/\varepsilon_0$ и формирование „горба“ (наиболее ярко выраженного в случае низких f) при $T \sim 385$ К (вставка на рис. 4, *a*), положение которого не зависит от f , а затем в интервале $T = 358\text{--}383$ К — максимумов, T_m , сдвига-

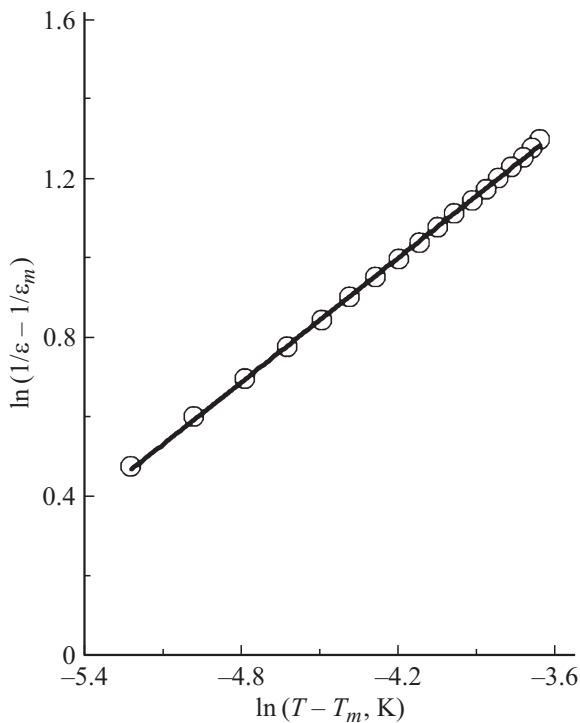


Рис. 5. Зависимость $\ln(\varepsilon_0/\varepsilon - \varepsilon_0/\varepsilon_m)$ от $\ln(T)$ керамики BSN; сплошная линия — аппроксимация по формуле (1).

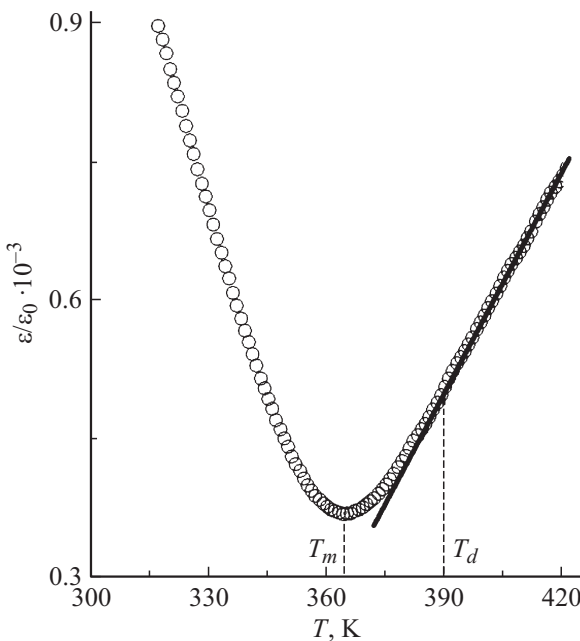


Рис. 6. Зависимость $(\varepsilon/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ при $f = 10^5$ Hz керамики BSN-50. Сплошная линия — иллюстрация выполнения закона Кюри–Вейсса.

ющихся в область более высоких температур по мере увеличения f , связанных с СЭ → параэлектрическим (ПЭ) ФП [1,11]. На кривых $\text{tg } \delta(T)$ при увеличении температуры наблюдается уменьшение $\text{tg } \delta$ и формирование аномалий при $T \sim 353\text{--}358$ К (вставка на рис. 4, b) и

минимумов при $T = 358\text{--}383$ К. При $T > 383$ К наблюдается снижение $\varepsilon/\varepsilon_0$, сопровождающееся усилением по мере увеличения температуры дисперсии, а в случае $\text{tg } \delta$ — плавное (при $T = 373\text{--}453$ К) и затем резкое (при $T > 453$ К) увеличение, что связано с ростом электропроводности материала при этих температурах. Высокотемпературный склон кривой $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ при $T_m < T < T_d$ (T_d — температура Бернса, ниже которой появляются полярные нанобласти) хорошо аппроксимируется формулой

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C_1}, \quad (1)$$

где γ — параметр размытия ФП, ε_m и T_m — соответственно высота и температура максимума $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$. Установленное высокое значение $\gamma \sim 1.99$ и выполнение закона Кюри–Вейсса лишь при $T \geq T_d$ (рис. 6) свидетельствуют о высокой степени размытия СЭ–ПЭ ФП. При аппроксимации зависимости $T_m(f)$ наилучшие результаты были достигнуты в случае использования соотношения Фогеля–Фулчера (рис. 7)

$$f = f_0 \exp\left(\frac{E_{\text{act}}}{k(T_m - T_f)}\right), \quad (2)$$

где f_0 — частота попыток преодоления потенциального барьера E_{act} , k — постоянная Больцмана, T_f — температура Фогеля–Фулчера, интерпретируемая как температура „статического замораживания“ электрических диполей или перехода в состояние дипольного стекла. Рассчитанные значения E_{act} и f_0 (0.015 eV и 10^{11} Hz соответственно) близки к наблюдаемым в

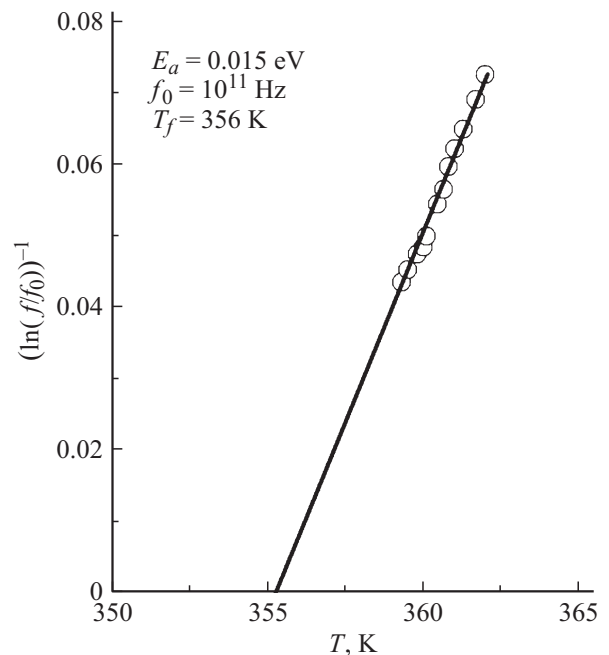


Рис. 7. Зависимость $(\ln(f/f_0))^{-1}(T)$ керамики BSN-50. Прямая линия — результат расчета по соотношению Фогеля–Фулчера.

сегнетоэлектриках-релаксорах, а $T_f = 355$ К позволяет связать выявленные аномалии на кривых $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ в этой области температур с переходом керамики BSN-50 из релаксорного в макродоменное состояние. Достигнутые результаты свидетельствуют о том, что в керамике BSN-50 в области $T = 340\text{--}385$ К имеет место размытый ПЭ–СЭ ФП в состоянии релаксорного СЭ, что коррелирует с данными, представленными в [1,11], с небольшими различиями в температуре и степени размытия ФП. Последнее, по нашему мнению, может быть обусловлено различной технологией изготовления экспериментальных образцов, в пользу чего свидетельствует следующее. Размытие ФП в ТР $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ связано с флуктуациями химического состава по объему материала из-за неупорядоченного расположения атомов Ва и Сг в структуре, вследствие чего характеристики, определяющие свойства материала, меняются от одного микроучастка к другому, что и приводит к расширению области ФП [1]. Основу структуры ТВБ составляет трехмерная сетка октаэдров NbO_6 , сцепленных вершинами таким образом, что образуются чередующиеся пятичленные и четырехчленные циклы. Пространства внутри циклов образуют три вида пустот, расположенных в структуре параллельно друг другу и тетрагональной оси c : тригональные (С), тетрагональные (А1) и пентагональные (А2). ТР $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ при $x = 0.40\text{--}0.55$ свойственно такое катионное распределение, когда все тетрагональные положения заняты ионами Сг, а пентагональные — равными количествами ионов Сг и Ва [1]. По всей видимости, именно степень упорядоченности распределения Сг и Ва в А2 позициях, зависящая от способа и режимов изготовления экспериментальных образцов, и является причиной появления флуктуаций химического состава в BSN-50. Свой вклад в объемные флуктуации состава и размытие ФП (особенно в случае поликристаллических образцов), несомненно, вносят и особенности дефектной подсистемы. В частности, внедрение Ва в А1 позиции, появление при синтезе кислородных вакансий и примесей и прочее благоприятствуют формированию в объекте случайных электрических полей, дестабилизирующих СЭ подсистему.

Выводы

Установлено, что:

— керамике BSN-50 свойственна однородная, плотная, практически беспористая микроструктура из кристаллитов размером $5\text{--}10\ \mu\text{m}$, а тип их разрушения при сколе керамики свидетельствует о более высокой прочности межзеренных границ по сравнению с самим зерном; масштабирование BSN-50 практически не приводит к изменению зеренного „ландшафта“,

— при комнатной температуре в керамике формируются петли вытянутой формы при $E \sim 3.2 \cdot 10^6$ В/м, $R_R \sim 0.024$ Ом/м² и $E_C \sim 7.2 \cdot 10^5$ В/м, которые при нагревании образца становятся уже, меньше по амплитуде и исчезают при $T_d \sim 390$ К,

— в керамике BSN-50 в области $T = 340\text{--}385$ К происходит размытый СЭ–ПЭ ФП в состояние релаксорного СЭ.

Заключение

Полученные результаты целесообразно использовать при разработке новых функциональных материалов на основе ТР ниобатов бария-стронция и создания на базе этих керамик тонкопленочных СЭ изделий, перспективных для эксплуатации в современной технике.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части гос. задания темы № 213.01-11/2014-21, 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К) и ФЦП (ГК № 14.575.21.0007).

Список литературы

- [1] Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением, М.: Наука, 1982. 400 с.
- [2] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрические и родственные им материалы М.: Мир, 1981. 736 с.
- [3] Волк Т.Р., Салобутин В.Ю., Ивлиева Л.И., Полозков Н.М., Панкрат Р., Вёлеке М. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 11. С. 2066–2073.
- [4] Гладкий В.В., Кириков В.А., Пронина Е.В., Волк Т.Р., Панкрат Р., Вёлеке М. // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 11. С. 2052–2057.
- [5] Якушин Е.Д. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 2. С. 325–328.
- [6] Neurgaonkar R.R., Cory W.K., Oliver J.R., Khoshnevisan M., Sharp E.J. // *Ferroelectrics*. 1990. Vol. 102. N 1. P. 3–14.
- [7] Lee W.J., Fang T.T. // *J. Am. Ceram.* 1998. Vol. 81. N 1. P. 193–197.
- [8] Абубакаров А.Г., Резниченко Л.А., Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Толмачев Г.Н., Алихаджиев С.Х., Хасбулатов С.В. Сб. тр. II Междунар. междисциплинарного молодежного симпозиума „Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)“ („LFRM-2013“). Ростов-на-Дону–Туапсе, 2013. Т. 1. С. 97–105.
- [9] Абубакаров А.Г., Вербенко И.А., Павленко А.В., Толмачев Г.Н., Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Алиев И.М., Алихаджиев С.Х. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2014. Vol. 78. № 8. С. 943–947.
- [10] Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 38, card 1428. JCPDS. Swarthmore. Pennsylvania, USA, 1948.
- [11] Huang W.H., Viehland D., Neurgaonkar R.R. // *J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 76. P. 490–496.