

# Исследование тепловых и диэлектрических свойств пьезокерамики на основе титаната бария с примесью олова

© О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова, К.Н. Пензов, R. Steinhäuser\*, H.T. Langhammer\*, H. Beige\*

Тверской государственный университет,  
Тверь, Россия

\* Martin-Luther-University,  
Halle–Wittenberg, Germany

E-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru

(Поступила в Редакцию 30 марта 2009 г.  
В окончательной редакции 21 апреля 2009 г.)

Исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрического коэффициента пьезокерамики  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  однородного состава и с градиентом концентрации олова. Проведены измерения коэффициента тепловой диффузии. Осуществлен расчет профиля поляризации исследуемых материалов TSW-методом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-02-97502-р\_центр\_a и программы Минобразования РНП 2.1.1.3674.

Керамические сегнетоэлектрические материалы находят широкое применение в радиоэлектронике, гидроакустике, ультразвуковой технике, квантовой электронике [1,2]. Они имеют ряд преимуществ перед монокристаллическими диэлектриками, поскольку, во-первых, их изготовление проще и дешевле, чем выращивание монокристалла соответствующего состава. Во-вторых, варьируя состав монокристаллов или монокристаллических твердых растворов, входящих в состав керамики, можно получать материалы с определенными физическими свойствами, необходимыми для конкретных применений. Керамика на основе беспримесного титаната бария или твердых растворов типа  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  и  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  является одним из классических примеров данного типа материалов [1]. В частности, в последнее время для ряда практических применений начали производить функциональную керамику с градиентом состава [3–6]. В то же время, несмотря на широкое применение данных материалов, вопрос о характере распределения поляризации и тем более влияния градиента концентрации на профиль поляризации остается открытым.

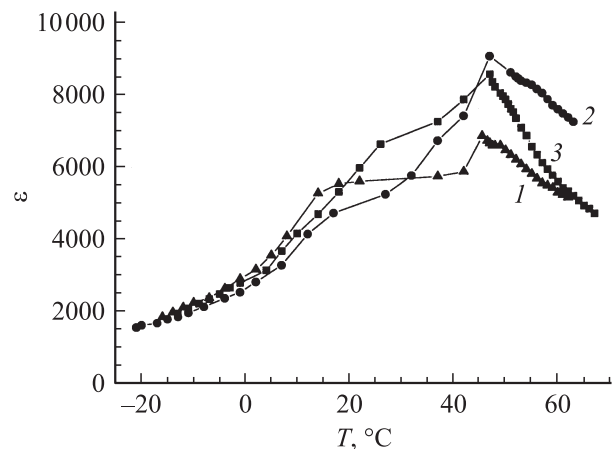
В качестве материала исследований использовалась функциональная керамика  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  (BTS). В работе исследовались образцы BTS с  $x = 0.075$  (BTS7.5), 0.10 (BTS10), 0.125 (BTS12.5) и 0.15 (BTS15), а также образцы с градиентом олова  $0.075 \leq x \leq 0.15$ , состоящие из двух (составы BTS7.5 и BTS15), трех (BTS7.5, BTS10 и BTS15) и четырех (BTS7.5, BTS10, BTS12.5 и BTS15) слоев с разной концентрацией олова [7].

Поскольку, согласно [2], при введении олова фазовый переход у керамики BTS происходит при более низких температурах, для образцов с градиентом состава были проведены измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости с целью установления температурных областей сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз (рис. 1). Как видно из представленных зависимостей диэлектрической проницаемости, в

отличие от керамики BTS с однородной концентрацией примеси олова [2] у образцов градиентного состава температура максимума диэлектрической проницаемости не зависит от числа слоев с разной концентрацией олова и фактически равна

$$T_{\max \epsilon}^{\text{grad}} = \frac{|T_{\max \epsilon}^{x1} + T_{\max \epsilon}^{x2}|}{2}, \quad (1)$$

где  $T_{\max \epsilon}^{x1}$  — температура максимума диэлектрической проницаемости для BTS однородного состава с минимальной концентрацией олова ( $x = 0.15$ ), входящего в состав слоистой структуры,  $T_{\max \epsilon}^{x2}$  — аналогичная температура для состава с максимальной концентрацией олова ( $x = 0.075$ ). Число слоев с разной концентрацией олова определяет только ход температурной зависимости диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектри-



**Рис. 1.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамики BTS с градиентом состава. 1 — двухслойный образец (составы BTS7.5 и BTS15), 2 — трехслойный (BTS7.5, BTS10 и BTS15), 3 — четырехслойный (BTS7.5, BTS10, BTS12.5 и BTS15).

ческой фазе (рис. 1). У образца с двумя слоями разной концентрации олова в интервале температур от 15 до 40°C диэлектрическая проницаемость не зависит от температуры (кривая 1), что делает этот состав наиболее пригодным для практического применения.

Распределение поляризации по толщине образцов анализировалось при помощи TSW-метода (Thermal Square Wave Method at single-frequency), использующего прямоугольную тепловую волну одной частоты [8–10]. Координатные зависимости эффективного значения пироккоэффициента в данном методе определяются по временным зависимостям пироотклика с использованием цифровых методов обработки сигнала. Распределение эффективного пироккоэффициента по толщине образца тождественно профилю поляризации, поскольку при наличии в образце неоднородного распределения поляризации пироккоэффициент, рассчитанный по величине пиротока, зависит от степени монодоменизации образца, т. е. является эффективным пироккоэффициентом [8], и, согласно [11], равен

$$\gamma_{\text{eff}} = \frac{dP}{dT} = \frac{d(kP_s)}{dT} = k \frac{dP_s}{dT} + P_s \frac{dk}{dT}, \quad (2)$$

где  $k$  — коэффициент униполярности,  $P$  — макроскопическая поляризация,  $P_s$  — спонтанная поляризация,  $T$  — температура. Второе слагаемое в этом уравнении характеризует вклад в пироток токов переключения и при использовании в эксперименте малых плотностей теплового потока равно нулю. В результате имеем

$$\gamma_{\text{eff}} = k \frac{dP_s}{dT} = k\gamma_{\text{mono}} = \frac{P}{P_s} \gamma_{\text{mono}} = P \frac{\gamma_{\text{mono}}}{P_s}. \quad (3)$$

Здесь  $\gamma_{\text{mono}}$  — пироккоэффициент образца, а величина  $\gamma_{\text{mono}}/P_s$  постоянна для любого сегнетоэлектрического материала.

Необходимый для расчета профиля поляризации коэффициент тепловой диффузии измерялся на образцах однородного состава по методике, описанной авторами [12–14]. Температура измерений составляла  $T = 25^\circ\text{C}$ , что соответствует сегнетоэлектрической фазе для образцов BTS7.5 и BTS10 и области Кюри для образцов с BTS12.5 и BTS15. Полученные значения коэффициента тепловой диффузии составляют соответственно  $2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  и  $2.5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Измерения пироккоэффициента проводились для сторон образцов, соответствующих выходу отрицательного ( $-P_s$ ) и положительного ( $+P_s$ ) концов вектора поляризации. Образцы сканировались тепловой волной частотой 0.1 Hz. Источником тепла являлся ИК-диод с длиной волны 930–960 nm, модуляция которого осуществлялась прямоугольными импульсами с помощью генератора сигнала специальной формы G6-28 и преобразователя мощности. Пироток преобразовывался в напряжение операционным усилителем OP297, рабочая частота которого при используемом в эксперименте коэффициенте усиления  $250 \text{ V}/\mu\text{A}$  составляет 1000 Hz. Запись сигнала осуществлялась двенадцатибитным аналого-цифровым преобразователем ЛА-70М4

с частотой дискретизации 13 kHz. Координатные зависимости пироккоэффициента рассчитывались для разных сторон, полученные кривые „сшивались“ на середине образца.

У керамик однородного состава исследовались координатные зависимости эффективного значения пироккоэффициента, имеющие место в процессе нагрева. Измерения проводились при стабилизации температуры вначале для одной стороны образца, при повторном нагреве — для другой стороны. Перед температурными измерениями проводилась поляризация образцов в полях  $0.6 \text{ kV}/\text{mm}$ . Для составов BTS7.5 и BTS10 поляризация осуществлялась перед нагревом; для составов BTS12.5 и BTS15 — после предварительного охлаждения до температуры сегнетофазы: BTS12.5 при  $+8^\circ\text{C}$ , BTS15 при  $+3^\circ\text{C}$ , затем поляризованный образец дополнительно охлаждался до температуры на  $30^\circ\text{C}$  ниже температуры максимума диэлектрической проницаемости.

Необходимо отметить, что сразу после поляризации имеет место значительная постоянная составляющая тока, текущего с образца через операционный усилитель, релаксирующая до нуля в течение 10–15 min. Естественно предположить, что постоянный ток, быстро релаксирующий во времени, обусловлен перераспределением свободного экранирующего заряда во внешней цепи.

Температурные зависимости пироккоэффициента, полученные на частоте модуляции теплового потока 10 Hz, для керамик BTS7.5, BTS10, BTS12.5 и BTS15 приведены на рис. 2. Сравнение пироэлектрических профилей керамики с разной концентрацией олова показало отсутствие принципиальных различий в характере распределения поляризации по толщине керамик BTS при различных концентрациях олова. Основное различие — зависимость положения области Кюри от концентрации примеси олова. В качестве примера на рис. 3 представлены пироэлектрические профили керамики BTS7.5, измеренные при различных температурах. У всех исследуемых

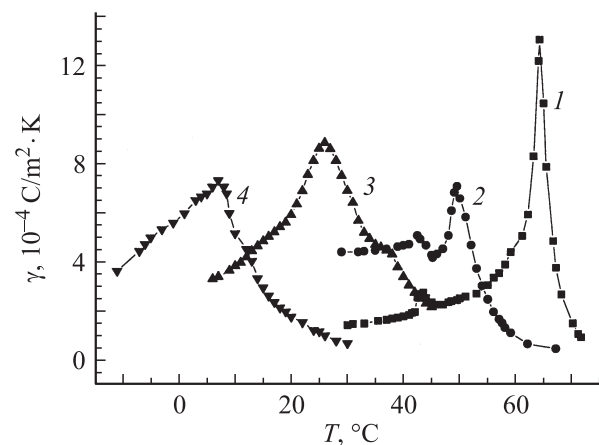
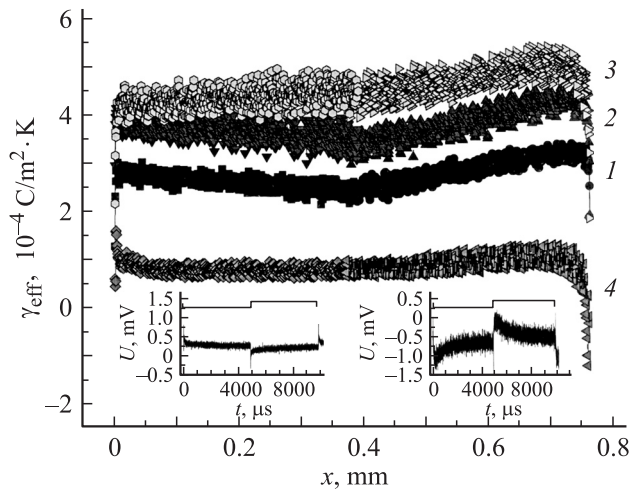


Рис. 2. Температурная зависимость пироккоэффициента керамики BTS однородного состава. 1 — BTS7.5, 2 — BTS10, 3 — BTS12.5, 4 — BTS15.



**Рис. 3.** Пирозлектрические профили, полученные в процессе нагрева керамики BTS7.5.  $T$ , °С: 1 — 27, 2 — 43, 3 — 60, 4 — 72. Координата 0 на оси абсцисс соответствует  $-P$ . На вставках показаны формы пироотклика, наблюдаемые при  $T = 72^\circ\text{C}$  на сторонах  $+P$  (справа) и  $-P$  (слева) на частоте модуляции 0.1 Hz.

составов асимметрия в распределении поляризации в поверхностном слое после прохождения пиротоком максимального значения проявляется одинаковым образом: со стороны, соответствующей  $+P$ , возникает слой с инверсной поляризацией; с обратной стороны, соответствующей  $-P$ , — слой с более высоким значением поляризации. Толщина инверсного слоя, определяемая по частоте теплового потока, при которой пироотклик меняет фазу, составляет порядка  $30 \mu\text{m}$ . В отличие от кристаллов ДТГС [15] толщина инверсного слоя у керамик BTS остается постоянной при дальнейшем росте температуры. Направление поляризации в глубине образца остается неизменным, это обстоятельство следует из того, что смена фазы пироотклика наблюдается только при частоте выше 90 Hz на стороне, соответствующей  $+P$ , на низких частотах основной пиросигнал фазу не меняет (правая вставка на рис. 3). На стороне, соответствующей  $-P$ , после прохождения пиротоком максимального значения, наоборот, вблизи поверхности наблюдается слой с более высоким значением поляризации, о чем свидетельствуют формы пироотклика, наблюдаемые на экране осциллографа на высоких частотах и записанные на АЦП на частоте 0.1 Hz (левая вставка на рис. 3).

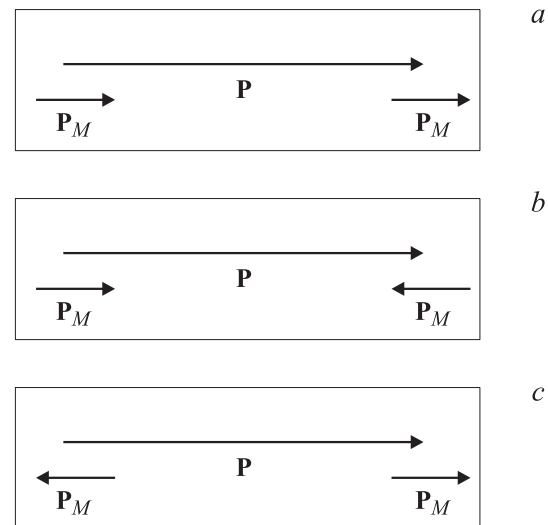
После охлаждения из параэлектрической фазы поляризованное состояние не восстанавливается: со стороны, соответствующей  $+P$ , продолжает существовать слой с инверсной поляризацией; с обратной стороны, соответствующей  $-P$ , — слой с более высоким значением поляризации. Различие в состоянии поляризации на сторонах, соответствующих  $+P$  и  $-P$ , проявляется только у образцов, находящихся в районе области Кюри, и у деполаризованных образцов. У поляризованных образцов BTS, находящихся в области сегнетоэлектри-

ческой фазы, наблюдается симметричное распределение поляризации на обеих сторонах образцов.

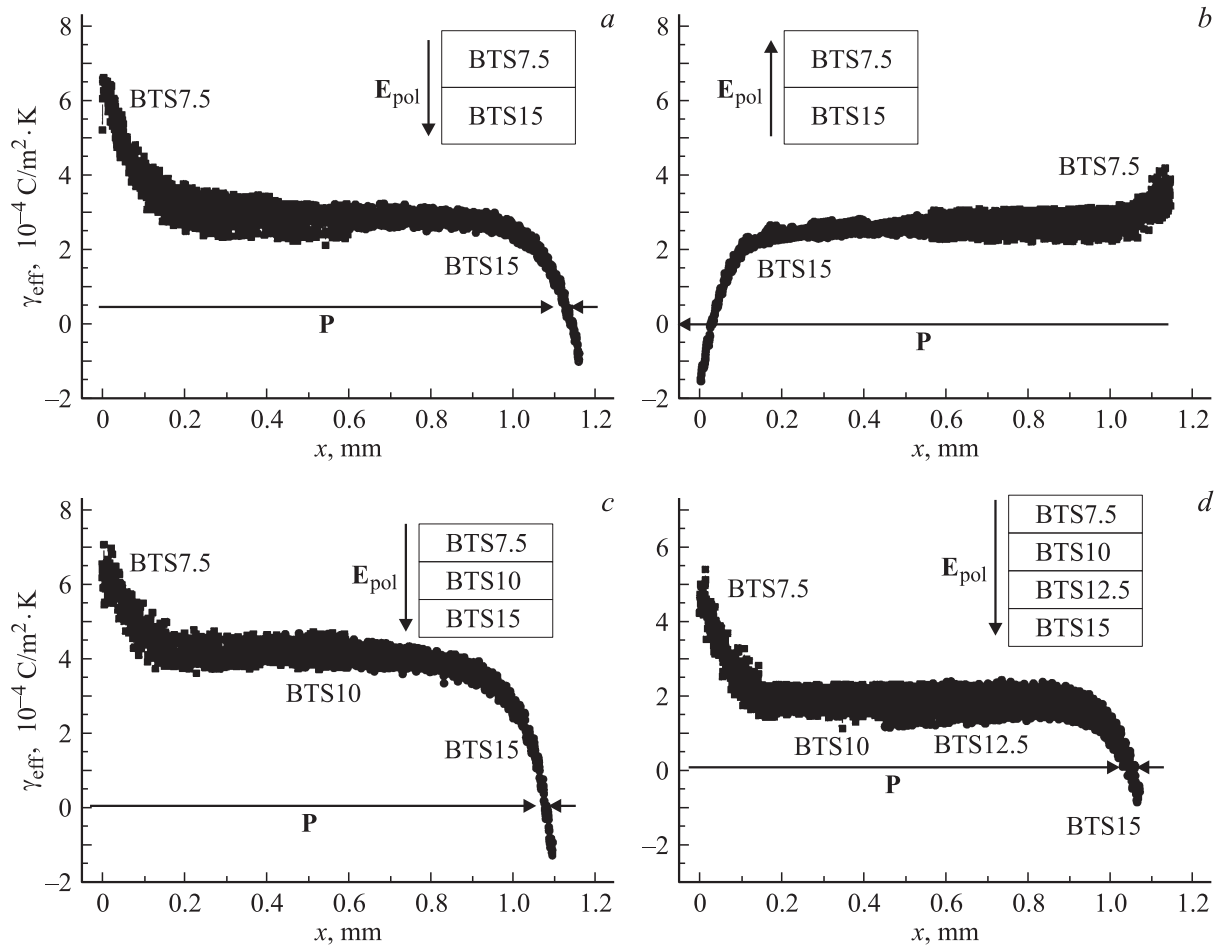
Обращает на себя внимание дополнительный максимум пироккоэффициента (рис. 2, кривые 1 и 2), имеющий место при температуре  $44^\circ\text{C}$  у керамик BTS10 и BTS7.5. Аналогичные аномалии наблюдаются у этих материалов и на температурной зависимости диэлектрической проницаемости. При этих температурах у керамик BTS имеет место структурный фазовый переход из тетрагональной фазы в ромбическую [16], таким образом введение олова, понижая температуру сегнетоэлектрического фазового перехода (соответствующего структурному переходу кубическая—тетрагональная фаза), повышает температуру перехода из тетрагональной фазы в ромбическую, что влияет на ход температурной зависимости пиротока.

Если в случае монокристаллов наличие вблизи поверхности слоя с меньшим значением поляризации связано с существованием полидоменного поверхностного слоя, что в ряде случаев подтверждалось и прямым наблюдением доменной структуры (кристаллы SBN [17], ниобата лития [18]), то в случае керамики надежно утверждать именно о полидоменном слое нельзя. В данном случае вблизи поверхности возможно как наличие слоя, не обладающего сегнетоэлектрическими свойствами, так и возникновение миграционной поляризации [1]. Последняя, согласно [1], индуцируется в процессе прохождения области Кюри объемными зарядами, возникающими за счет перемещения свободных зарядов в кристаллических зернах и граничных несегнетоэлектрических слоях.

В то же время из [1] следует симметричное распределение миграционной поляризации вблизи поверхностей керамики  $\text{BaTiO}_3$ , соответствующих разным ис-



**Рис. 4.** Модели распределения начальной  $P$  и миграционной  $P_M$  поляризации в керамике на основе  $\text{BaTiO}_3$ .  $a$  — данные [1],  $b$  и  $c$  — наблюдаемые в эксперименте для BTS ( $b$ ) и бесприимесного  $\text{BaTiO}_3$  ( $c$ ).



**Рис. 5.** Координатные зависимости эффективного значения пирокoeffициента керамики BTS с градиентом состава. Координата 0 на оси абсцисс соответствует  $-P$ . Стрелки — направление поляризации в образце. На вставках показано направление предварительной поляризации образцов.

ходным направлениям вектора спонтанной поляризации (рис. 4, *a*). Как свидетельствуют приведенные выше экспериментальные результаты по керамике BTS, у этих материалов кроме слоя с меньшим значением поляризации, находящегося непосредственно вблизи поверхности, на незначительной глубине от поверхности возникает поляризация, направление которой совпадает с направлением начальной (т.е. спонтанной) поляризации у стороны, соответствующей  $-P$ , и противоположно ей со стороны, соответствующей  $+P$ . Такое возможно, только если направление миграционной поляризации, создаваемой объемным зарядом, будет соответствовать приведенному на рис. 4, *b*.

Контрольное измерение пироэлектрического профиля и наблюдение форм пироотклика в состаренной беспримесной керамике  $BaTiO_3$  показало наличие слоев с одинаковым направлением поляризации у обеих сторон. Поляризация в слоях, согласно фазе наблюдаемого на экране осциллографа пироэлектрического сигнала, направлена из глубины к поверхности образца. Толщина слоев составляет около  $50 \mu m$ . Подобное распределение

поляризации в образце возможно, если миграционная поляризация направлена согласно рис. 4, *c*.

Таким образом, согласно модели, основанной на анализе экспериментальных результатов (рис. 4, *b*), независимо от направления предварительной поляризации керамики BTS в процессе нагрева и прохождения области Кюри вблизи обеих поверхностей локализуется положительный заряд, а на определенной глубине — отрицательный. Старение же керамики  $BaTiO_3$  без примеси олова приводит к обратному распределению миграционной поляризации вблизи поверхностей образца (рис. 4, *c*), что свидетельствует о решающей роли примеси олова в распределении объемного заряда, индуцирующего миграционную поляризацию. Расхождение моделей миграционной поляризации у беспримесной керамики  $BaTiO_3$  (рис. 4, *c*), полученной на основе анализа экспериментальных данных и предлагаемой ранее авторами [1] (рис. 4, *a*), обусловлено новыми возможностями используемого в данной работе TSW-метода, позволяющего фиксировать не только наличие пиротока вблизи поверхности, но и определять направление поляризации.

На рис. 5, *a, b* представлены пирозлектрические профили для образцов, состоящих из двух слоев с разной концентрацией олова (7.5 и 15%), поляризованных в противоположном направлении (см. вставки). Как видно из приведенных координатных зависимостей, у образцов BTS с градиентом состава имеет место асимметричное распределение поляризации с противоположных слоев образца. Причем в данном случае главную роль в проявлении асимметрии играет не направление вектора спонтанной поляризации в образце, а направление градиента состава (т.е. с какой стороны температура измерения соответствует температуре сегнетоэлектрической фазы составляющих компонентов, а с какой — параэлектрической). Слой с инверсной поляризацией существует вблизи поверхности, соответствующей материалу BTS15, независимо от направления предварительной поляризации образца (рис. 5, *a, b*).

У трехслойного и четырехслойного образцов слой с инверсной поляризацией также находится со стороны состава BTS15 (рис. 5, *c, d*). Сравнение пирозлектрических профилей одинаково поляризованных многослойных керамик BTS (рис. 5, *a, c* и *d*) показывает, что максимальную поляризацию в центральной части имеет образец, 2/3 которого составляют материалы (BTS7.5 и BTS10), находящиеся при температуре измерения в сегнетоэлектрической фазе. Четырехслойный образец имеет минимальное значение поляризации в центральной области.

Таким образом, градиент состава керамики BTS при условии наличия составляющих, находящихся при комнатной температуре в разных фазах (сегнетоэлектрической и параэлектрической), позволяет осуществлять неоднородное распределение поляризации и в поляризованных образцах при комнатной температуре.

## Список литературы

- [1] К. Окадзаки. Технология керамических диэлектриков. Энергия, М. (1976). 336 с.
- [2] Физика сегнетоэлектрических явлений / Под ред. Г.А. Смоленского. Наука, Л. (1985). 396 с.
- [3] S. Zhong, S.P. Alpay, Z.-G. Ban. Appl. Phys. Lett. **86**, 092 903 (2005).
- [4] S. Zhong, S.P. Alpay, J.V. Mantese. Appl. Phys. Lett. **87**, 102 902 (2005).
- [5] G. Akcay, S. Zhong, B.S. Allimi, S.P. Alpay, J.V. Mantese. Appl. Phys. Lett. **91**, 012 904 (2007).
- [6] S.B. Lang, R. Guo, S. Muensit. Ferroelectrics **303**, 93 (2004).
- [7] A. Movchikova, O. Malyshkina, G. Suchanek, G. Gerlach, R. Steinhausen, Н.Т. Langhammer, Ch. Pientschke, Н. Beige. J. Electroceram. **20**, 43 (2008).
- [8] О.В. Малышкина, А.А. Мовчи́кова. ФТТ **48**, 965 (2006).
- [9] О.В. Малышкина, А.А. Мовчи́кова, G. Suchanek. ФТТ **49**, 2045 (2007).
- [10] О.В. Малышкина, А.А. Мовчи́кова. ФТТ **51**, 1307 (2009).
- [11] В.К. Новик, Н.Д. Гаврилова, Н.Б. Фельдман. Пирозлектрические преобразователи. Сов. радио, М. (1979). 176 с.
- [12] S.B. Lang. Ferroelectrics **11**, 315 (1976).
- [13] E.S. Yeack, R.L. Melcher, S.S. Yha. J. Appl. Phys. **53**, 3947 (1982).
- [14] А.А. Богомолов, Н.Н. Черешнева, Т.А. Пашина, С.В. Лэнг. В сб.: Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики / Под ред. В.М. Рудяка. Изд-во ТьГУ, Тверь (1993). С. 79.
- [15] А.А. Богомолов, О.В. Малышкина. Изв. РАН. Сер. физ. **57**, 199 (1993).
- [16] N. Yasuda, H. Ohwa, S. Asano. Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 5099 (1996).
- [17] О.В. Малышкина, А.А. Мовчи́кова, С.С. Маркова, Б.Б. Педько. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **12**, 90 (2007).
- [18] О.В. Малышкина, А.С. Смирнова, Б.Б. Педько. Изв. РАН. Сер. физ. **67**, 1070 (2003).