

УДК 537.226

© 1990

## ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ , ПОЛУЧЕННОГО ПО СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

О. Ю. Малеваная, В. В. Милневич, С. Р. Сырцов, В. Н. Шут

Исследовано влияние температуры термообработки на микроструктуру и свойства  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ , полученного по стеклокерамической технологии. Показано, что определяющую роль в изменении электрофизических характеристик данной системы играют внутренние напряжения, величина которых зависит от параметров микроструктуры. Обсуждены возможные механизмы возникновения и релаксации внутренних напряжений.

Диэлектрические свойства германата свинца состава  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ , полученного по стеклокерамической технологии, существенно зависят от параметров микроструктуры, которые в свою очередь определяются технологическими режимами его тепловой обработки. В [1] показано, что хорошо развитые сегнетоэлектрические свойства в стеклокерамике  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  наблюдаются при размере кристаллитов  $d \geq 1$  мкм. При меньших размерах зерна сегнетоэлектрический фазовый переход (ФП) сильно размывается, поляризация становится неустойчивой. Однако подробных исследований эволюции микроструктуры и связанных с ней изменений свойств проведено не было. Настоящая работа посвящена исследованию влияния температуры термообработки на микроструктуру и электрофизические характеристики германата свинца, полученного по стеклокерамической технологии.

Стекла, имеющие молярный состав  $5\text{PbO} \cdot 3\text{GeO}_2$ , были приготовлены из материалов  $\text{PbO}$  и  $\text{GeO}_2$  марки о. с. ч. Тщательно смешанную и отожженную шихту плавил в платиновом тигле и выдерживали в расплавленном состоянии в течение нескольких часов с последующей закалкой расплава между двумя медными пластинками. С целью гомогенизации стекла перемалывали, нагревали выше температуры плавления и закачивали повторно. В результате получали пластины толщиной 0.5—1 мм и площадью до 300 мм<sup>2</sup>, которые подвергали изотермической обработке при температурах выше температуры образования сегнетоэлектрической  $\alpha$ -модификации  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  (490 °C) [2] в течение 6 ч. Исследования микроструктуры проводили с помощью металлографического микроскопа ММР-2Р и электронного растрового микроскопа РЭМ-100У. Размер зерна определяли по принципу линейного анализа для однофазно-полиэдрической структуры [3]. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2. Для исследования температурных зависимостей диэлектрических параметров на частоты 1 кГц использовали измеритель  $L, C, R$  цифровой Е7-8. Измерения удельной электропроводности на постоянном токе проводили на тераомметре Е6-13А. Перед измерениями образцы с напыленными в вакууме серебряными электродами отжигали при  $T=200$  °C в переменном электрическом поле с напряженностью  $E=0.5$  кВ/см в течение 1 ч.

Зависимость среднего размера зерна от температуры термообработки  $T_0$  представлена на рис. 1. В области, близкой к температуре образования  $\alpha$ -модификации  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ , размеры кристаллитов не превышают нескольких десятых долей микрона и изменяются незначительно с увеличением

температуры термообработки. При данных условиях реализуются высокая скорость зародышеобразования и низкая скорость роста зерен. Интенсивный рост кристаллитов начинается при  $T_0 > 650$  °С, и при 720 °С их

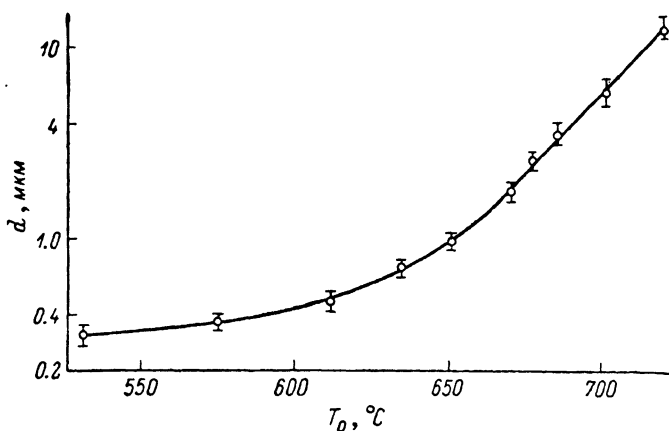


Рис. 1. Зависимость среднего размера зерна от температуры термообработки.

средний размер превышает 10 мкм, а отдельных кристаллитов 40 мкм. При размерах зерна  $d \geq 1$  мкм образцы прозрачны и имеют желтоватый оттенок.

На рис. 2 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости германата свинца, полученного при различных режимах термообработки. Образцы, закристаллизованные при температуре выше 670 °С, обладают ярко выраженными сегнетоэлектрическими свойствами, при этом средний размер зерна кристаллитов превышает 2 мкм. Фазовый переход происходит при  $T_c = 175$  °С, что находится в хорошем соответствии с  $T_c = 177$  °С для монокристаллов. Значительно более низкие величины  $\epsilon$  по сравнению с монокристаллами объясняются произвольной ориентацией зерен в стеклокерамике. При меньших  $T_0$  и соответственно более мелкозернистой структуре фазовый переход смещается в сторону более низких температур, одно-

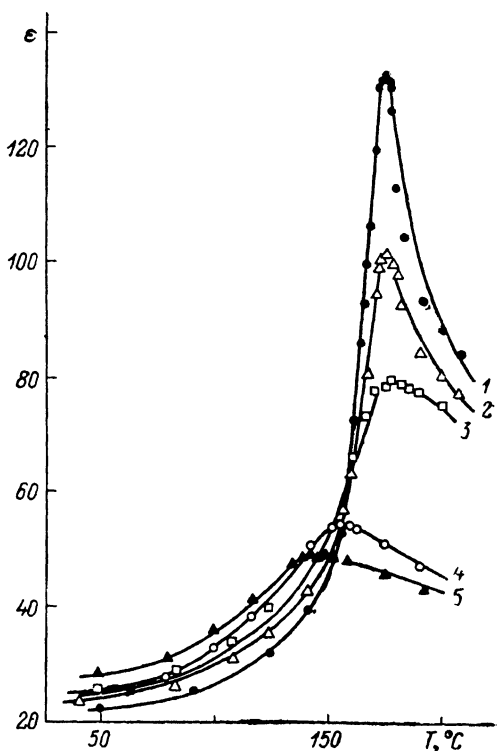


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости при различных размерах зерна.

$d$ , мкм: 1 — 11, 2 — 3.5, 3 — 2.7, 4 — 1.0, 5 — 0.3.

временно увеличивается его размытие. Это согласуется с результатами исследований поликристаллических тонких пленок  $Pb_5Ge_3O_{11}$  [4], в которых отмечается смещение температуры фазового перехода при  $d < 2$  мкм.

Сравнение зависимости  $T_c$   $Pb_5Ge_3O_{11}$ , полученного по стеклокерамической технологии, с зависимостью температуры ФП в монокристаллах того же

состава от величины гидростатического давления [5] (рис. 3) дает основание предположить, что для исследуемого интервала размеров кристаллитов в стеклокерамике германата свинца определяющую роль играют внутренние напряжения, величина которых является функцией размера кристаллитов. Наличие внутренних напряжений было подтверждено с помощью рентгеноструктурных исследований по смещению рентгеновских линий. Количественно величины напряжений оценивались по известной формуле

$$\sigma_{\text{аксн}} = \varepsilon_{\text{аксн}} E = -\frac{1}{2} \Delta \cdot 20 \operatorname{ctg} \theta E, \quad (1)$$

где  $\Delta 2\theta$  — смещение дифракционного пика,  $\varepsilon_{\text{аксн}}$  — относительная деформация,  $E$  — модуль Юнга. Величина  $\sigma_{\text{аксн}}$  для образцов с наименьшим раз-

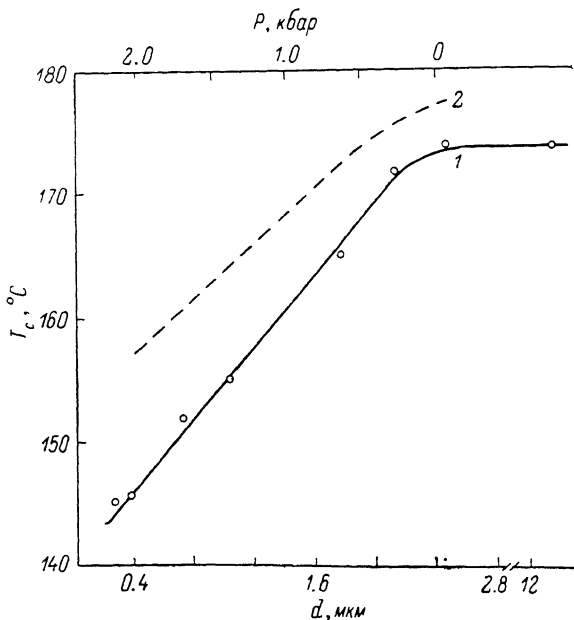


Рис. 3. Зависимости температуры фазового перехода стеклокерамики  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  от размера зерна (1) и монокристалла того же состава от гидростатического давления [5] (2).

мером зерна составляет  $\sim 1$  кбар и уменьшается с увеличением размеров кристаллитов.

Причины возникновения напряжений и механизм их релаксации для германата свинца, полученного по стеклокерамической технологии, на наш взгляд, следующие. При формировании керамики из исходного стекла материал находится в парафазе ( $T_0 > 500$  °C) и имеет гексагональную симметрию, причем температурные коэффициенты расширения по осям  $a$  и  $c$  различны [6]. Следовательно, при охлаждении такой структуры в ней должны возникнуть напряжения, величина которых может быть определена по формуле Кингери [7]

$$\sigma_K = (\alpha_a - \alpha_c) \Delta T E, \quad (2)$$

где  $\alpha_a$ ,  $\alpha_c$  — температурные коэффициенты расширения по осям  $a$  и  $c$ ;  $\Delta T$  — разность температуры отжига и комнатной. Наши оценки этих напряжений дают величину  $\sigma_K \sim 0.2$  кбар. Кроме того, при переходе через точку  $T_c$  симметрия кристалла меняется от гексагональной ( $C_6$ ) к тригональной ( $C_3$ ), что должно привести к появлению дополнительных напряжений. По изменению параметров элементарной ячейки в результате перестройки кристаллической решетки при ФП можно показать, что их величины составляют  $\sigma_{\text{ФП}} \sim 0.1$  кбар. Как уже отмечалось, экспериментально найденные величины  $\sigma_{\text{аксн}} \sim 1$  кбар. Поэтому, вероятно, напряжения возникают уже непосредственно в процессе кристаллизации стекол  $\sigma_{\text{кр}}$  как

при очень быстром росте кристаллитов  $\beta$ -фазы  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ , так и при переходе из  $\beta$ - в  $\alpha$ -модификацию германата свинца [2].

В отличие от перовскитных систем, в которых релаксация напряжений связывается в основном с разбиением кристаллитов на  $90^\circ$ -ные домены [8], в германате свинца возможно разбиение лишь на  $180^\circ$ -ные домены. При этом релаксации напряжения не происходит. Частичное снятие напряжений  $\sigma_{\text{кр}}$ , возникающих при кристаллизации, имеет место в процессе тепловой обработки образцов в интервале температур, соответствующих высокой скорости роста кристаллитов ( $T_0 > 650^\circ\text{C}$ ). Движущая сила процесса роста зерен обусловлена изменением свободной энергии системы при укрупнении структуры как в результате уменьшения поверхности кристаллитов, так и вследствие уменьшения вклада внутренних деформаций в сво-

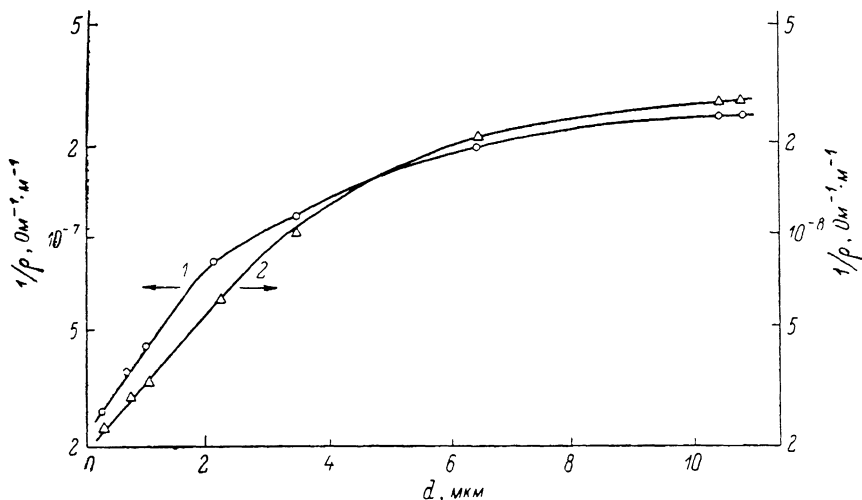


Рис. 4. Зависимости электропроводности стеклокерамики  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  от размера зерна при  $180^\circ\text{C}$  (1) и  $140^\circ\text{C}$  (2).

бодную энергию. Поэтому рост кристаллитов должен сопровождаться уменьшением внутренних напряжений [9]. Дополнительная релаксация напряжений возможна в результате нарушения сплошности и образования микротрещин в процессе охлаждения, причем степень релаксации при этом увеличивается с ростом размера зерна [10].

Особенности электропроводности  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ , полученного по стеклокерамической технологии, также могут быть объяснены с учетом возникновения внутренних напряжений. Согласно [11], электропроводность в поликристаллических материалах определяется свойствами потенциальных барьеров между кристаллитами. Величина барьеров существенно зависит от  $\epsilon$ , которая в свою очередь определяется величиной внутренних напряжений. Можно показать [12], что  $\lg \rho \sim \text{const } \sigma$ . Зависимости электропроводности стеклокерамики  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  с различными размерами зерна в парафазе при  $T=180^\circ\text{C}$  и сегнетофазе при  $T=140^\circ\text{C}$  согласуются с данным подходом (рис. 4). Из этого рисунка видно, что напряжения при небольших размерах зерна ( $d < 2$  мкм) существуют уже в парафазе. В сегнетофазе возникают дополнительные напряжения  $\sigma_{\text{ФП}}$ , связанные с искажением решетки при переходе из гексагональной в тригональную систему, поэтому напряжения в сегнетофазе начинают сказываться при больших размерах зерна ( $d < 3.5$  мкм).

Изменение режимов термической обработки в значительной степени влияет и на величину диэлектрических потерь материала (рис. 5). С понижением температуры отжига и соответственно с уменьшением размера зерна  $\text{tg } \delta$  уменьшается во всем диапазоне исследуемых температур. При комнатных температурах  $\text{tg } \delta \sim 10^{-3}$  и незначительно отличается для об-

разцов с различными параметрами микроstructures. По характеру зависимости  $\text{tg } \delta = f(T)$  видно, что существенный вклад в диэлектрические потери вносят потери, связанные со сквозной проводимостью. Это в основном и объясняется уменьшением величины потерь с уменьшением размера зерна. Дополнительно уменьшается и вклад в  $\text{tg } \delta$  колебаний доменных стенок в результате «зажатия» доменной структуры.

Как уже отмечалось, при уменьшении размера зерна заметно увеличивается размытие ФП (рис. 2). Это приводит к тому, что в образцах с мелкокристаллической структурой ( $d < 2 \text{ мкм}$ ) при температурах выше  $T_c$  вместо обычного закона Кюри—Вейсса выполняется квадратичный закон

$$1/\epsilon = 1/\epsilon_m + (T - T_c)^2 / 2\epsilon_m \gamma^2, \quad (3)$$

где  $\epsilon_m$  — максимальное значение величины диэлектрической проницаемости,  $\gamma$  — коэффициент размытия. Наряду с обычной причиной размытия ФП, связанной с локальной флуктуацией состава (например, отношения  $\text{Pb}/\text{Ce}$ ), в кристаллах существенную роль, по-видимому, играет наличие неоднородных напряжений, обусловленных отклонением однородных напряжений в отдельных кристаллитах от средней

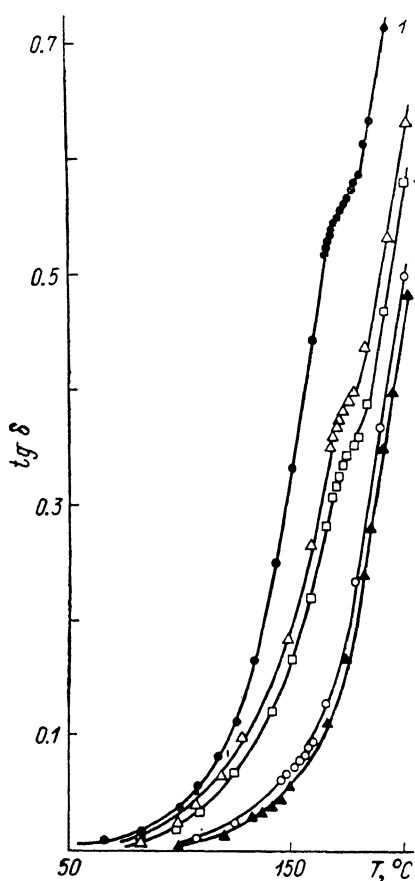


Рис. 5. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь при различных размерах зерна.

$d$ , мкм: 1 — 11, 2 — 3.5, 3 — 2.7, 4 — 1.0, 5 — 0.1

величины и проявляющихся в уширении дифракционных рентгеновских пиков. Коэффициент размытия зависит от параметров микроstructures при  $d=0.3 \text{ мкм}$   $\gamma=66 \text{ K}^{-1}$ , при  $d=1 \text{ мкм}$   $\gamma=38 \text{ K}^{-1}$ .

Таким образом, основные особенности влияния микроstructures на диэлектрические свойства германата свинца, полученного по стеклокерамической технологии, могут быть объяснены на основе учета внутренних напряжений, величина которых и степень их релаксации определяются размером кристаллитов.

Отметим, что изучение влияния размерного эффекта на свойства германата свинца, полученного путем кристаллизации из стекла, имеет важное практическое значение, так как позволяет целенаправленно изменять его электрофизические характеристики, изменяя параметры микроstructures при контролируемой кристаллизации стекол.

Авторы выражают благодарность В. П. Боброву и Т. Е. Дащенко за помощь в проведении измерений.

#### Список литературы

- [1] Glass A. M., Nassau K., Shiever J. W. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48, N 12. P. 5213—5216.
- [2] Nassau K., Shiever J. W., Joy D. C., Glass A. M. // J. Cryst. Growth. 1977. V. 42. P. 574—578.

- [3] Избранные методы исследования в металлловедении / Под ред. Г.-Й. Хунгера. М.: Металлургия, 1985. 416 с.
- [4] Schmitt H., Müser H. E., Karthein R. // *Ferroelectrics*. 1984. V. 56. P. 141—144.
- [5] Gesi K., Azawa K. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1974. V. 13. N 5. P. 897—898.
- [6] Iwasaki H., Miyazawa S., Koizumi H., Sugii K., Niizeki N. // *J. Appl. Phys.* 1972. V. 43. N 12. P. 4907—4915.
- [7] Кингери У. О. Введение в керамику. Изд. 2-е. М.: Стройиздат, 1967. 499 с.
- [8] Takashige M., Nakamura T. // *Ferroelectrics*. 1983. V. 52. P. 115—122.
- [9] Вест А. Химия твердого тела. М.: Мир, 1988. Т. 2. 334 с.
- [10] Леви Е. А., Ходаковская Р. Я., Руденко Л. В. // *Изв. АН СССР, георг. матер.* 1989. Т. 25. № 3. С. 496—501.
- [11] Heuwang W. // *Sol. St. Electron.* 1961. V. 3. P. 51—58.
- [12] Janega P. L. // *Sol. St. Electron.* 1986. V. 29. N 1. P. 59—66.

Витебское отделение  
института физики твердого тела  
и полупроводников АН БССР  
Витебск

Поступило в Редакцию  
18 июля 1989 г.