

Рост монокристаллов в морфотропной области твердых растворов натровисмутового титаната

© А.М. Антоненко, М.Г. Гавшин, А.Ю. Кудзин

Днепропетровский государственный университет,
320625 Днепропетровск, Украина

(Поступила в Редакцию 8 января 1997 г.)

Высокие пьезоэлектрические свойства керамики ЦТС объясняют наличием морфотропной фазовой границы (МФГ). Изучению механизма поведения керамики в окрестности МФГ уделялось много внимания [1,2]. Однако наиболее эффективно исследование монокристаллов. Кристаллы ЦТС выращивались только методом спонтанной кристаллизации [3] и имели дефекты, малые размеры, что не позволяло подробно изучать их свойства.

В ряде работ [4–6] показано, что имеется другой класс перовскитных материалов, обладающих высокими пьезоэлектрическими свойствами, которые также связывают с наличием морфотропной области. Таким материалом являются твердые растворы на основе $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (НВТ). Было установлено, что МФГ в системах $\text{Me}_x(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{TiO}_3$, где Me — Pb, Sr, Ca, Ba..., наблюдается при $0.12 < x < 0.14$. Составы с $x < 0.12$ имеют ромбоэдрическое искажение, а с $x > 0.14$ — тетрагональное.

Ранее были выращены и исследованы кристаллы НВТ [7]. В настоящей работе проведено выращивание и исследование диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрических свойств, структурных особенностей и доменной структуры кристаллов из морфотропной области $\text{Ba}_{0.14}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.86}\text{TiO}_3$ (БНВТ).

При росте кристаллов $\text{Ba}_x(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{TiO}_3$ методом Чохральского было установлено, что из шихты с концентрацией добавки $0.8 < x < 0.16$ растут кристаллы с одинаковыми свойствами.

Рентгеноструктурный анализ показал, что эти кристаллы при комнатной температуре имеют структуру типа перовскита с тетрагонально искаженной решеткой ($a = 3.870 \text{ \AA}$, $c = 3.940 \text{ \AA}$). Как и в случае НВТ [8], сверхструктурных линий на рентгенограмме обнаружено не было, что указывает на неупорядоченное расположение ионов Na, Bi, Ba в положениях элементарной ячейки с координационным числом 12. Сравнивая параметры решетки кристалла и керамики, а также исходя из того, что кристаллы лучшего качества растут при $x = 0.14$, можно идентифицировать состав кристаллов как $\text{Ba}_{0.14}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.86}\text{TiO}_3$.

Диэлектрические измерения проводились по стандартной методике на частотах 1, 10, 100 kHz. На рис. 1 представлены температурные зависимости ϵ' для кристаллов НВТ и БНВТ. Из этого рисунка видно, что в кристалле НВТ имеются "полочка" при 200°C и размытый фазовый переход при 320°C, который обычно считают переходом антисегнетоэлектрик–сегнетоэластик [9] или

антисегнетоэлектрик–сегнетоэлектрик [10]. В кристалле БНВТ вместо "полочки" наблюдаются размытый фазовый переход при температуре 99°C и размытый переход при 290°C. Переход при 99°C является релаксорным, так как максимум ϵ' с ростом частоты уменьшается и смещается в область высоких температур. Энергия активации $U = 0.22 \text{ eV}$. Из сравнения кристаллов следует, что "полочка", наблюдаемая в НВТ при 200°C, имеет релаксорное происхождение. Положение максимума ϵ' в рамытом переходе при 320°C в НВТ и 290°C в БНВТ от частоты не зависит.

Для измерения пьезоэффекта на образцы напыляли платиновые электроды, затем их поляризовали в силиконовом масле при температуре 60°C в поле 4–6 kV/mm. Пьезоэлектрические измерения проводились методом резонанса-антирезонанса [11]. Температурные зависимости пьезомодуля d_{33} и коэффициента электромеханической связи k_{33} представлены на рис. 2. Пьезоэлектрические свойства в НВТ исчезают при температуре

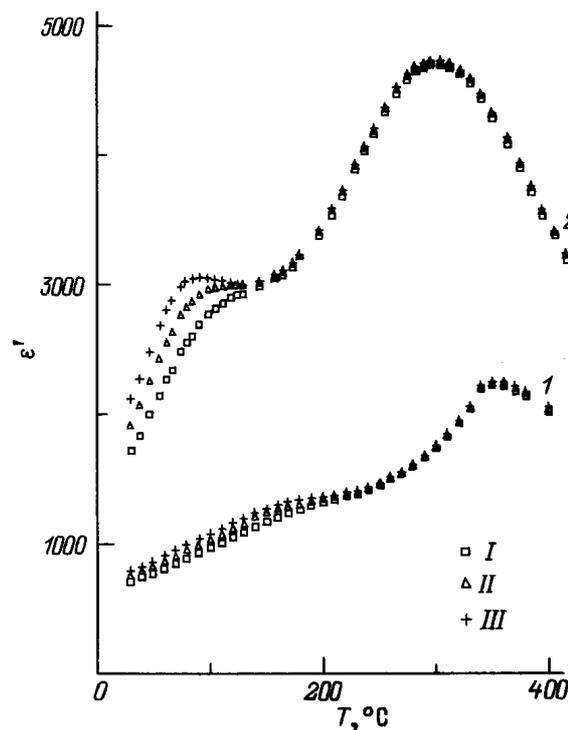


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости монокристаллов НВТ (1) и БНВТ (2) при различных частотах. f (kHz): I — 1, II — 10, III — 100.

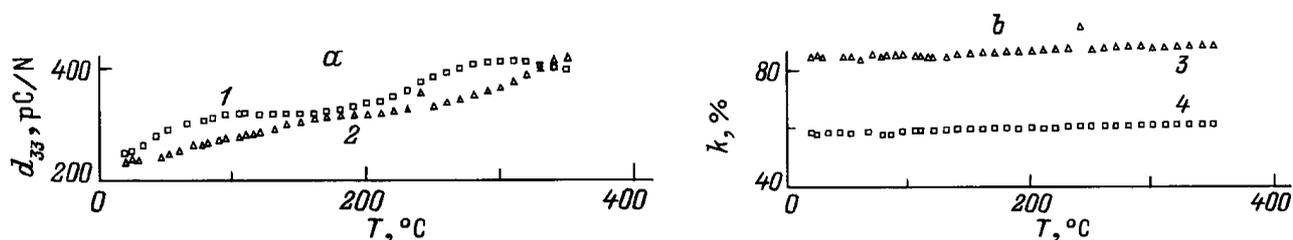


Рис. 2. Температурная зависимость пьезомодулей (а) и коэффициентов электромеханической связи (б) монокристаллов НВТ (2, 3) и БНВТ (1–4).

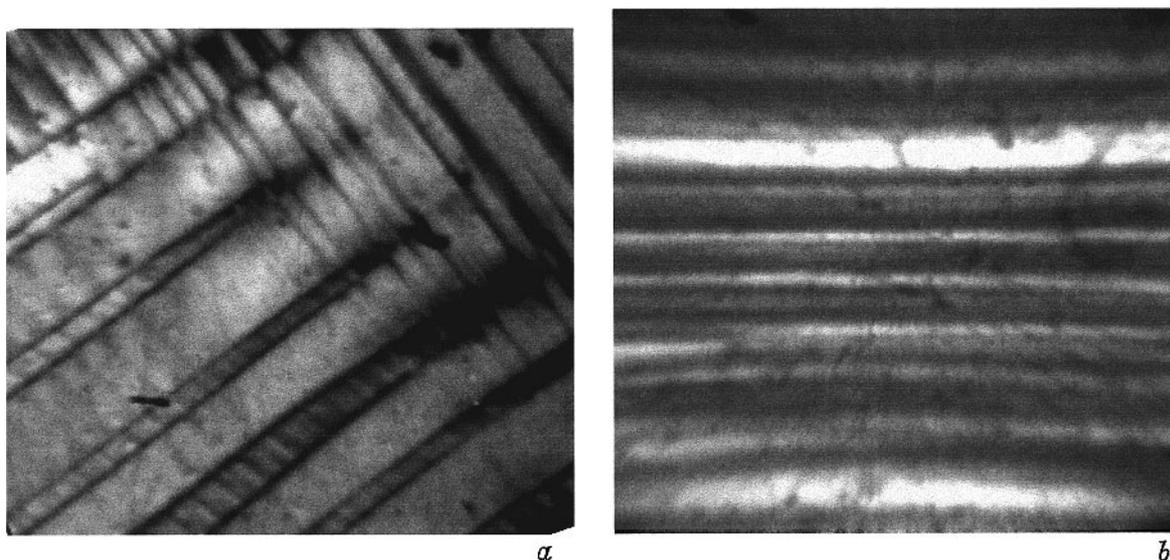


Рис. 3. Доменная структура монокристаллов НВТ (а) и БНВТ (б) при комнатной температуре.

120°C, а в БНВТ — при 200°C. Однако при измерении пьезоэффекта под полем 4–6 kV/mm пьезоэлектрические свойства в НВТ и БНВТ наблюдаются вплоть до температуры 360°C, при этом величина коэффициента электромеханической связи практически не зависит от температуры. Измерить пьезоэффект выше 360°C не удалось из-за увеличения проводимости. Это служит основанием утверждать, что температуры 320°C для НВТ и 290°C для БНВТ не являются точками перехода сегнетоэластик–антисегнетоэлектрик.

С помощью поляризационного микроскопа исследовалась доменная структура кристаллов НВТ и БНВТ (рис. 3). Никакой перестройки доменной структуры в кристаллах НВТ и БНВТ под действием электрического поля зарегистрировано не было. При комнатной температуре доменная структура полностью соответствует кристаллической структуре: ромбоэдрической для НВТ и тетрагональной для БНВТ. Кристалл НВТ состоит из ферроэластических доменов, переключаемых механическим напряжением при высокой температуре, и его можно перевести в монокристаллическое состояние, которое сохраняется при комнатной температуре. БНВТ ферроэластичен во всем температурном интервале и

легко монодоменируется под действием механического напряжения. Однако монокристаллическое состояние не сохраняется после снятия механического напряжения даже при охлаждении от 700°C до комнатной температуры.

Температурные зависимости доменной структуры для этих кристаллов принципиально различны. В кристалле НВТ доменная структура исчезает при 520°C, что соответствует переходу в кубическую параэлектрическую модификацию. При температуре 295°C имеет место состояние, когда кристалл становится оптически изотропным. Это так называемая точка "изотропизации" [12]. В области 227–327°C кристалл имеет нечетко оформленную доменную структуру, а при 327°C становится тетрагональным. При нагревании кристалла БНВТ изменение доменной структуры поляризационно-оптическим методом не наблюдалось вплоть до максимально достигнутой температуры 1100°C, т. е. от комнатной температуры до 1100°C кристалл не изменяет точечной группы симметрии. Таким образом, изменения диэлектрических свойств БНВТ при 99 и 290°C происходят в одной тетрагональной фазе.

Список литературы

- [1] Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская. Новые пьезокерамические материалы. Изд-во Ростов. Ун-та (1983). 156 с.
- [2] Б. Яффе, Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. М. (1974). 288 с.
- [3] В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, О.Е. Фесенко, С.Г. Шмалько. Тез. докл. Всесоюз. конф. "Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов". М. (1984). Ч. 2. С. 298.
- [4] Tadashi Takenaka, Koichiro Sakata. *Sensors and Materials*, 3, 123 (1988).
- [5] Н.В. Зайцева, В.А. Исупов, Н.Н. Парфенова, И.П. Пронин, Т.А. Шаплыга. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **26**, 9, 1905 (1990).
- [6] Tadashi Takenaka, Koichiro Sakata, Kohji Toda. *Ferroelectrics* **106**, 375 (1990).
- [7] Т.В. Крузина, Е.В. Сняжков. Физика активных диэлектриков. Днепропетровск (1980). С. 45.
- [8] В.В. Иванова, А.Г. Капышева, Ю.Н. Веневцев, Г.С. Жданов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **26**, 3, 354 (1962).
- [9] В.А. Исупов, Т.В. Крузина. Изв. АН СССР. Сер. физ. **48**, 6, 1178 (1984).
- [10] K. Sakata, Y. Masuda. *Ferroelectrics* **7**, 347 (1974).
- [11] IRE Standards on Piezoelectric Crystals. Measurements of Piezoelectric Ceramics. Proc. IREE **49**, 7, 1166 (1961).
- [12] И.П. Пронин, П.П. Сырников, В.А. Исупов, Г.А. Смоленский. Письма в ЖТФ **8**, 21, 1309 (1982).