

05

## Изменение структуры аморфного материала на основе титаната свинца при его кристаллизации

© Л.Н. Коротков, С.А. Константинов, Ю.В. Бармин, И.В. Бабкина,  
А.В. Бондарев, В.В. Посметьев, С.Н. Кожухарь

Воронежский государственный технический университет  
E-mail: 1\_korotkov@mail.ru

Поступило в Редакцию 6 мая 2002 г.

Изучены закономерности формирования равновесной кристаллической структуры титаната свинца в процессе его кристаллизации из аморфного состояния. Первоначально термообработка обуславливает структурную релаксацию в аморфном состоянии. В дальнейшем формируется промежуточное состояние, характеризующееся сосуществованием в аморфной матрице кубических фаз со структурой перовскита и пирохлора. В финале при комнатной температуре реализуется равновесная тетрагональная фаза.

Титанат свинца ( $\text{PbTiO}_3$ ) является одним из основных компонентов сегнетоэлектрических материалов, применяемых в различных устройствах электронной техники. В случаях, когда титанат свинца получают методами вакуумного распыления [1–3] либо осаждением из металлорганических соединений [3–6], материал первоначально, как правило, является аморфным и только после термообработки приобретает сегнетоэлектрические свойства. Условия термического отжига существенно влияют на свойства материала, что естественно связать с изменениями реальной структуры последнего.

Возможность варьирования структурой и размерами кристаллитов делает аморфные и аморфно-кристаллические соединения, полученные на основе сегнетоэлектрических кристаллов, интересными объектами с точки зрения изучения закономерностей влияния нарушений трансляционной симметрии кристаллической решетки на мезо- и микроскопическом уровнях на кооперативные явления, реализующиеся в этих материалах.

Первые исследования такого рода были предприняты более двадцати лет тому назад и в значительной степени связаны с изучением аморфного и аморфно-кристаллического титаната свинца [7–9]. Однако, несмотря на известное число публикаций, посвященных этому объекту, детальным исследованиям, направленным на изучение структурных изменений в этом соединении в процессе кристаллизации в широком интервале температур, не предпринималось. Поэтому целью данной работы явилось изучение особенностей формирования равновесной кристаллической структуры титаната свинца.

Образцы для экспериментов получали в виде тонких пластинок  $\sim 3 \times 3 \times 0.01$  mm методом спиннингования. Для этого порошок предварительно синтезированного  $\text{PbTiO}_3$  расплавляли в кварцевой ампуле при температуре около  $1300^\circ\text{C}$ , затем струя расплава подавалась на поверхность быстро вращающегося медного диска, в результате чего происходила закалка расплава.

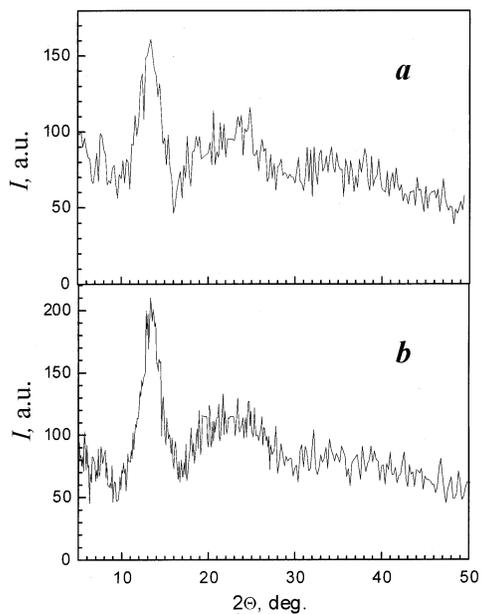
Анализ химического состава, проведенный с использованием спектрального рентгеновского микроанализатора JXA-840, выявил следующий состав полученных закалкой образцов: Pb (15.59 at.%), Ti (14.07 at.%), O (63.49 at.%) и Si (6.85 at.%).

В ходе эксперимента образец аморфного материала нагревали до определенной температуры ( $T_{an}$ ), при которой в течение  $\sim 20$  min осуществляли термический отжиг.

Измерение кривых интенсивности рассеянного рентгеновского излучения  $I(2\theta)$  после каждой процедуры термического отжига проводили в режиме „регистрации по точкам“ с набором импульсов в каждой точке в течение 40 s на дифрактометре „ДРОН-3“ ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение) в геометрии отражения с использованием фокусировки по Брэггу–Брентано. Монохроматизация излучения достигалась использованием графитового монохроматора МПП-РД 50, расположенного в дифрагированном пучке.

На рис. 1, *a* представлена зависимость  $I(2\theta)$  для образца, не подвергнутого термической обработке. Она имеет вид, типичный для аморфного материала. Термический отжиг, проводимый в условиях эксперимента при температурах ниже  $\cong 600^\circ\text{C}$ , не приводит к выделению в объеме образца кристаллической фазы (рис. 1, *b*). Вместе с тем он обуславливает некоторое смещение первого максимума  $I(2\theta)$  в направлении больших углов и увеличение его высоты.

Учитывая, что наибольший вклад в интенсивность рассеивания дают атомы свинца [10], можно оценить радиус первой координационной сфе-



**Рис. 1.** Дифрактограммы для исходного (*a*) и подвергнутого термической обработке при температуре 570°C (*b*) образца  $\text{PbTiO}_3$ .

ры  $R_1$  (расстояние Pb–Pb), воспользовавшись выражением, полученным для случая одноатомного аморфного тела [10].

$$R_1 = \frac{7.73 \cdot \lambda}{4\pi(\sin \theta)}. \quad (1)$$

Найденные значения  $R_1$  (см. таблицу) приблизительно соответствуют параметру  $a = 3.899 \text{ \AA}$  [11] элементарной ячейки кристаллического  $\text{PbTiO}_3$ . Это позволяет предположить, что структуры ближнего порядка некристаллического и кристаллического  $\text{PbTiO}_3$  существенно не различаются. Однако упаковка атомов в аморфном состоянии является более плотной. Этот вывод согласуется с результатами EXAFS исследований [9], показавшими некоторое возрастание расстояния Pb–Ti и Pb–O ( $\sim 5\%$ ) в титанате свинца после кристаллизации материала. Уменьшение радиуса  $R_1$  в результате термообработки свидетельствует

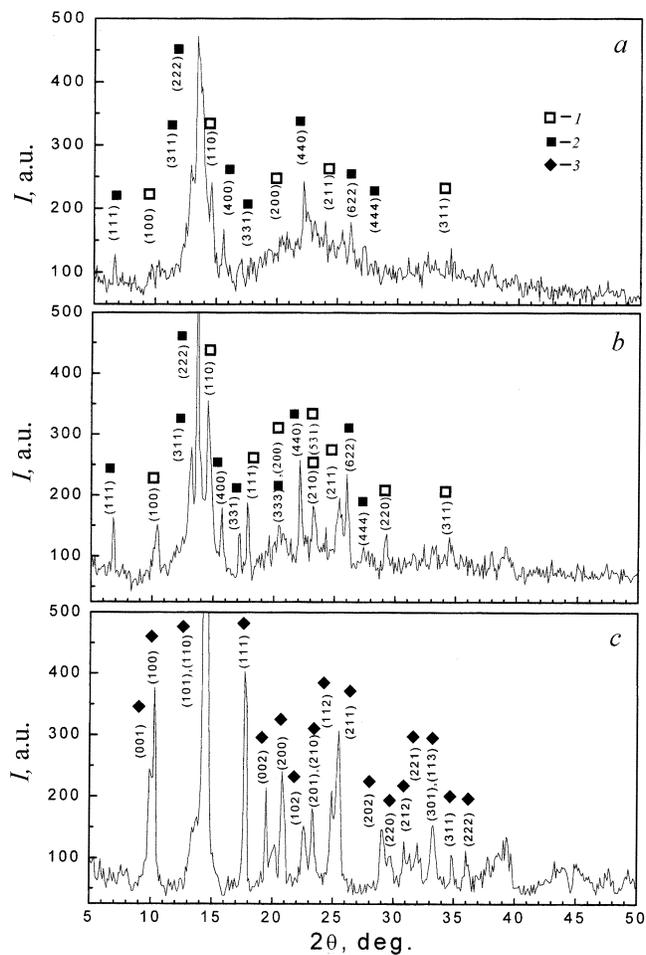
Структура титаната свинца после отжига при различных температурах

N	$T_{an}, ^\circ\text{C}$	Структура	Объем аморфной фракции, %	Радиус $R_1, \text{Å}$	Параметры элементарной ячейки		
					$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$a, c, \text{Å}$ (литер. данные)
1	470	Аморф.	100	3.785			
2	500	Аморф.	100	3.784			
3	540	Аморф.	100	3.764			
4	570	Аморф.	100	3.746			
5	600	Аморф.	81				
6	620	PbTiO <sub>3</sub> (куб., перовскит)	69		4.39		3.96 [14]
		Pb <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (куб., пирохлор)			11.58		10.4 [11]
		Аморф.					
7	670	PbTiO <sub>3</sub> (куб., перовскит)	0		4.39		
		Pb <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (куб., пирохлор)			11.62		
		Аморф.					
		PbTiO <sub>3</sub> (тетр., перовскит)			3.917	4.177	3.899 4.153 [11]

о структурной релаксации в аморфном материале и, очевидно, может быть связано с уменьшением свободного объема [12].

После отжига при температуре  $\cong 600^\circ\text{C}$  на характерном для аморфного состояния фоне интенсивности рентгеновского рассеивания формируются резкие пики (рис. 2, *a*), указывающие на возникновение в аморфной матрице областей кристаллической фазы. Анализ позиций брэгговских пиков, наблюдаемых при комнатной температуре, показывает, что они обусловлены присутствием кубической фазы PbTiO<sub>3</sub> со структурой перовскита и кубической фазы Pb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> со структурой пирохлора. Появление последней, судя по литературным данным [3,9,13], не характерно для титана свинца и, по-видимому, связано с присутствием в материале атомов кремния [13].

Кубическая фаза PbTiO<sub>3</sub>, реализующаяся в обычном кристаллическом титанате свинца выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода  $T_C \cong 490^\circ\text{C}$ , в данном случае остается стабильной вплоть до комнатной температуры. Об этом недвусмысленно свидетельствует



**Рис. 2.** Дифрактограммы для образца  $\text{PbTiO}_3$ , подвергнутого термической обработке при температурах 600 (a), 620 (b) и 670°C (c). Рефлексы, соответствующие кубическим фазам:  $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  — 1,  $\text{PbTiO}_3$  — 2 и тетрагональной фазе  $\text{PbTiO}_3$  — 3.

отсутствие рефлексов, характерных для тетрагональной фазы (сравните дифрактограммы  $a$ ,  $b$  и  $c$  на рис. 2). Принимая во внимание, что на начальной стадии кристаллизации формирующаяся структура является нанокристаллической, можно предположить, что по крайней мере одной из причин, приводящей к стабилизации параэлектрической фазы, является размерный эффект [14,15].

Вместе с тем, как видно из таблицы, параметры элементарных ячеек обеих кристаллических фаз заметно ( $\sim 10\%$ ) превосходят значения, известные из литературы [11]. По-видимому, это связано с нарушением локальной стехиометрии исследуемого соединения. Можно предположить, что обнаруженное увеличение размеров элементарных ячеек обусловлено частичным замещением ионов  $Ti^{4+}$  ионами  $Pb^{4+}$  и  $Pb^{2+}$ , которое при соответствующих режимах термического отжига наблюдается в кристаллическом титанате свинца [16].

Дальнейшая термическая обработка ( $T_{an} \cong 620$  и  $670^\circ C$ ) привела к увеличению интенсивности рентгеновских рефлексов (рис. 2), что свидетельствует об увеличении общего объема кристаллических фаз (см. таблицу). При этом имела место трансформация кубических модификаций титаната свинца в тетрагональную.

Примечательно, что режим термического отжига, в результате которого становятся заметны тетрагональные искажения решетки, приблизительно соответствует условиям термообработки, при которых в окрестностях  $490^\circ C$  начинает формироваться аномалия на температурной зависимости диэлектрической проницаемости [17], свидетельствующая о сегнетоэлектрическом фазовом переходе.

После заключительной процедуры отжига линии, обусловленные кубической фазой  $Pb_2Ti_2O_7$ , исчезают и на дифрактограмме остаются только пики, соответствующие тетрагональной модификации титаната свинца (рис. 2,  $c$ ). Сформировавшаяся решетка имеет значения параметров  $a$  и  $c$ , близкие к значениям, известным из литературы [11].

Таким образом, изложенные в работе результаты показали, что структура ближнего порядка титаната свинца в кристаллической и аморфной модификациях, по-видимому, существенно не различается, однако в последнем случае она характеризуется большей плотностью упаковки атомов. Термический отжиг, проводимый в области температур кристаллизации, обуславливает на начальном этапе структурную релаксацию в аморфном состоянии. Дальнейшая термообработка приводит к формированию состояния, которое при комнатной температуре

характеризуется сосуществованием кубической фазы  $\text{PbTiO}_3$  со структурой перовскита и кубической фазы  $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  со структурой пирохлора в аморфной матрице. При последующем отжиге формируется равновесная тетрагональная фаза.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант N 02-02-16267 и грант N 02-02-06073.

## Список литературы

- [1] *Multani N.S., Ayyub P., Palkar V.R.* et al. // Bull. Matter. Sci. 1984. V. 6. N 2. P. 327–338.
- [2] *Kitabatake M., Mitsuyu T., Wasa K.* // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. P. 1780–1784.
- [3] *Shiosaki T., Shimizu T.* // Ferroelectrics. 1995. V. 170. P. 47–55.
- [4] *Xu Yu., Mackenzie J.D.* // Integrated Ferroelectrics. 1992. V. 1. P. 17–42.
- [5] *Masuda Y.* // Ferroelectrics. 1995. V. 170. P. 65–75.
- [6] *Bersani D., Lottici P., Montenero A.* et al. // J. of Non Cryst. Solids. 1995. V. 192 & 193. P. 490–493.
- [7] *Takashige M., Nakamura T.* // J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49. Suppl. B. P. 143.
- [8] *Nakamura T., Takashige M.* // J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49. Suppl. B. P. 38.
- [9] *Nakamura T., Takashige M., Terauchi H.* et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1984. V. 23. N 10. P. 1265–1273.
- [10] *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высш. школа, 1980. 328 с.
- [11] *Power Diffraction File.* Alphabetical Index Inorganic Compounds. Pennsylvania: International Centre for Diffraction Data. U.S.A. 1977.
- [12] *Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К.* Аморфные металлы (Пер. с японского). М.: Металлургия, 1987. 328 с.
- [13] *Яффе Б., Кук У., Яффе Г.* Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974. С. 108.
- [14] *Chattopadhyay S., Ayyub P., Palkar V.R.* et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 13177–13183.
- [15] *Zhong W.L.* // J. Korean Phys. Soc. 1998. V. 32. S265–S269.
- [16] *Титов С.В.* Эффекты модифицирования в ниобатах щелочных металлов, титанате свинца, цирконате свинца и их твердых растворах. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Ростов–на–Дону, 2001.
- [17] *Коротков Л.Н., Гриднев С.А., Константинов С.А.* и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2001. Т. 65. С. 1124–1128.