

УДК 666.651+537.226.4

©1993

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КЕРАМИКИ BaTiO_3 ПРИ СТАРЕНИИ, ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ И МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

В.К.Ярмаркин, С.В.Штельмах, С.М.Поляков

Исследовано изменение соотношения интенсивностей рентгеновских дифракционных линий тетрагональных дублетов $h00$ и $00h$ от поверхности керамики BaTiO_3 в результате ее старения, электрической поляризации, механической обработки и электризации трением. Для оценки толщины поверхностного слоя с измененной структурой использована методика регистрации интенсивности рентгеновских дифракционных линий различного порядка отражения от одной кристаллографической плоскости. Рассматриваемые явления объясняются образованием двойниковой текстуры, вызванной появлением в поверхностных слоях керамики достаточно сильных электрических полей.

Имеется ряд указаний на существование поверхностного слоя с отличными от объема свойствами в сегнетоэлектрических материалах со структурой перовскита, таких как монокристаллический и керамический титанат бария, а также в твердых растворах с перовскитоподобной структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы, аналогичных $(\text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}) \text{Nb}_2\text{O}_6$ [1-3]. Структура этого поверхностного слоя может существенно влиять на электрические свойства различных электронных компонентов из радиокерамики. Разнообразные экспериментальные свидетельства существования такого слоя систематизированы в работе [1]. В настоящей работе приведены данные по исследованию доменной структуры поверхности и объема керамики BaTiO_3 , полученные методом рентгеновской дифракции до и после поляризации керамики внешним электрическим полем и после механической обработки. Показано, в частности, что использование рентгеновского излучения различных длин волн позволяет количественно характеризовать толщину поверхностного слоя, имеющего ориентацию 90° доменов, отличную от объема керамики. В настоящей работе предложен иной метод анализа параметров поверхностного слоя керамики — метод, основанный на использовании рентгеновского излучения одной длины волны по анализу интенсивностей линий рентгеновской дифракции различных порядков отражения от одной и той же кристаллографической плоскости. Кроме того, в данной работе приводятся некоторые соображения относительно механизма образования двойниковой текстуры в поверхностных слоях керамики BaTiO_3 при ее механической обработке, отличающиеся от [1].

1. Методика исследования и подготовки образцов

Методика исследования заключается в регистрации дифракционных линий разного порядка отражения от кристаллографических плоскостей (001) и (100), образующих тетрагональные дублеты. С увеличением порядка отражения увеличивается угол дифракции ϑ , а следовательно, и глубина проникновения рентгеновских лучей t , т.е. изменяется толщина изучаемого слоя.

Исследование структуры проводилось на рентгеновском автоматизированном комплексе ДРОН УМ-1 — ПЭКВМ «Искра-226» в фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Измеряемой величиной было отношение интенсивностей $I(h00)/I(00h)$ линий, отвечающих различным порядкам отражения от кристаллографических плоскостей (100) и (001) тетрагональной решетки BaTiO_3 ($c/a = 1.011$). Для тетрагонального образца в исходном состоянии (после спекания) $I(h00)/I(00h) = 2$ для всех порядков отражения, так как соответствующие факторы повторяемости $p(h00) = 4$, $p(00h) = 2$. Отклонение от этого соотношения указывает на появление преимущественной ориентации кристаллографических плоскостей. Изменение соотношения интенсивностей связано с перестройкой кристаллической структуры, обусловленной процессами вторичного двойникового, т.е. образованием двойниковой текстуры.

Были исследованы образцы химически чистой керамики BaTiO_3 со средним размером зерна 30 мкм. Изучались также образцы керамики после естественного старения, после поляризации внешним электрическим полем $6 \cdot 10^5$ В/м, после механической обработки поверхности керамических образцов на шлифовальной бумаге с размером зерна корунда 7–10 мкм и после трения образцов о поверхность эбонита.

Измерения электрического потенциала поверхности керамики до и после ее механической обработки и трения о поверхность эбонита были выполнены методом вибрирующего электрода [4] с использованием статического вольтметра с внутренним сопротивлением $2 \cdot 10^{14}$ Ом.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1,а представлены рентгенограммы исходной керамики. Соотношение интенсивностей линий $I(h00)/I(00h)$ в этом случае близко к двум для всех порядков отражения, что указывает на отсутствие какой-либо преимущественной ориентации доменов в пределах глубины проникновения в керамику использованного рентгеновского излучения (в данном случае — до 5.5 мкм). На рентгенограммах керамики BaTiO_3 наблюдаются два вида расщепления линий: расщепления тетрагональных дублетов $h00/00h$ и «спектральное» $\text{K}\alpha_{1,2}$ -расщепление.

На рис. 1,б представлены рентгенограммы от поляризованной керамики. Главное отличие этих рентгенограмм от рентгенограмм исходной керамики заключается в изменении соотношения интенсивностей в тетрагональных дублетах. При этом степень ориентации сегнетоэлектрических доменов в керамике на расстоянии от поверхности, отвечающем глубине проникновения рентгеновских лучей t , может быть вычислена по формуле, предложенной в работе [5]

$$N = (R - R')/R(1 + kR'), \quad (1)$$

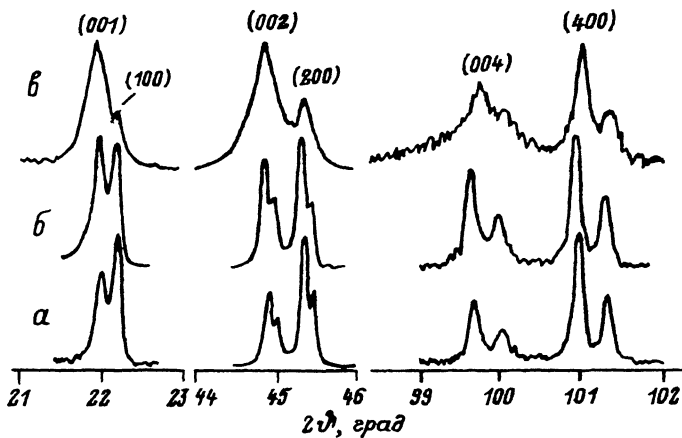


Рис. 1. Рентгеновские дифракционные линии $h00$ и $00h$ свежеспеченной (а), поляризованной (б) и шлифованной (в) керамики $BaTiO_3$.

где N — степень ориентации доменов, $k = [F(h00)/F(00h)]^2$ — отношение квадратов структурных амплитуд (в случае $BaTiO_3$ $c/a = 1.011$ и $k = 1$), $R = I(h00)/I(00h)$ для исходной керамики, $R' = I'(h00)/I'(00h)$ для исследуемой керамики.

На рис. 1, в приведены рентгенограммы поверхности шлифованной керамики, а на рис. 2 — керамики, состаренной при хранении в естественных условиях в течение 2 лет. В этом случае, как это было показано в работе [6], причиной изменения соотношения интенсивностей линий 002 и 200 является появление в тонком поверхностном слое керамики (~ 1 мкм) сильного электрического поля ($10^5 - 10^6$ В/м) в результате заполнения свободными носителями заряда поверхностных электронных состояний, обусловленных хемосорбцией кислорода, структурными дефектами и др. Если при старении и поляризации керамики не наблюдается уширения линий, то при механической обработке (шлифовке) имеет место как изменение соотношения интенсивностей линий, так и искажение их формы, особенно для тетрагональных компонент 002 и 004. При этом расщепление «спектральных» дуплетов $K\alpha_{1,2}$ сохраняется только у компонент $h00$. Искажение формы рентгеновских линий $00h$ заключается в уширении и асимметричном размывании этих линий в сторону малых углов дифракции, соответствующих большим межплоскостным расстояниям в направлении кристаллографической оси c , т.е. имеется некоторый набор кристалликов, в которых параметр кристаллической решетки меняется от c до $c + \Delta c$ (рис. 3).

Можно предположить, что указанные особенности структуры поверхностного слоя керамики (различие в степени размывания линий $h00$ и $00h$, асимметрия максимумов $00h$ и др.) обусловлены значительной анизотропией механических свойств титаната бария в направлениях кристаллографических осей c и a .

Согласно [7], коэффициенты линейной сжимаемости кристаллов титаната бария в этих направлениях отличаются более чем в два раза и составляют соответственно $-4.08 \cdot 10^{-12}$ и $-1.94 \cdot 10^{-12}$ м²/Н. Это наводит на мысль о возможности формирования при шлифовке анизотропных ме-

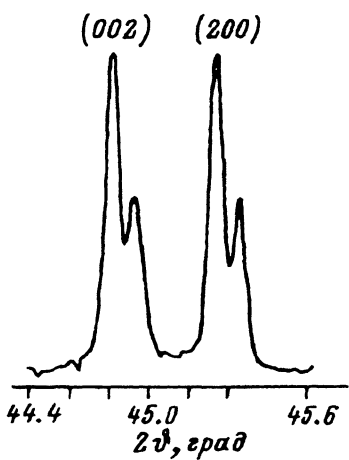


Рис. 2. Рентгеновские дифракционные линии 200/002 состаренной керамики BaTiO₃.

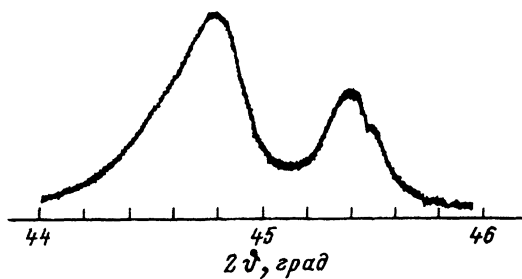


Рис. 3. Рентгеновские дифракционные линии 200/002 шлифованной керамики BaTiO₃.

ханических напряжений, уравновешенных в объеме отдельных микрокристаллов, аналогичных микронапряжениям II рода в физическом металловедении [8].

В таблице приведены данные о степени ориентации 90° доменов, рассчитанные по формуле (1), при поляризации и шлифовке керамики, из которых видно, что эта величина резко возрастает в процессе механической обработки керамики BaTiO₃. С увеличением глубины изучаемого слоя степень ориентации 90° доменов уменьшается.

В работе [9] было высказано предположение о том, что причиной образования преимущественной ориентации доменов в поверхностном слое керамики BaTiO₃ при ее механической обработке является электрическое поле зарядов, скапливающихся на поверхности образца в местах выхода краевых дислокаций, образующихся в результате пластической деформации керамики, предшествующей ее разрушению. Несмотря на отсутствие в [9] прямых экспериментальных доказательств справедливости этого механизма, предположение о возникновении в процессе механической обработки керамики достаточно сильных электрических полей, способных переориентировать домены, представляется достаточно правдоподобным ввиду аналогичного характера изменения отношения интенсивностей ли-

Зависимость степени ориентации 90° доменов при поляризации и шлифовке от толщины поверхностного слоя t

hkl	2θ , град	t , мкм	Степень ориентации N , %	
			при поляризации	при шлифовке
001/100	22	1	30	*
002/200	45	2,5	21	80
004/400	100	5,5	18	40

* Величина N не измерялась из-за перекрытия линий дублета.

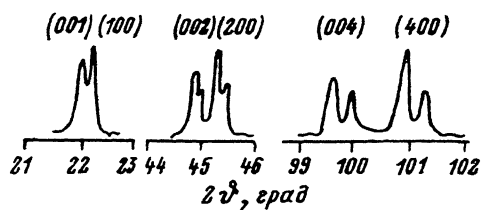


Рис. 4. Рентгеновские дифракционные $h00/00h$ керамики $BaTiO_3$, электризованной трением о поверхность эбонита.

ний рентгеновской дифракции $I(h00)/I(00h)$ при поляризации керамики от внешнего источника, старении (с учетом предложенной в работе [6] электронной модели старения) и при ее механической обработке.

В связи с этим нами были выполнены измерения электрического потенциала исходной и шлифованной поверхностей керамических образцов. Было установлено, что непосредственно после обработки образцов на шлифовальной бумаге указанные потенциалы достигают значения 20–100 В и имеют одинаковые величину и знак (отрицательный). Это свидетельствует о трибоэлектрической природе полей, возникающих в поверхностных слоях керамики при ее механической обработке, т.е. в результате электризации керамики трением. Для проверки этого предположения были измерены потенциалы, получены рентгенограммы от поверхности керамического диска, потертого о поверхность эбонита. Найдено, что потенциал обеих (обработанной и необработанной) поверхностей керамического образца, т.е. всего образца как целого, положительный и равен приблизительно 30 В. На рентгенограммах керамики наблюдается примерно такое же изменение соотношения интенсивностей $I(h00)/I(00h)$, как и в случае поляризованной керамики, но без присущего шлифованным образцам значительного уширения линий, связанного, как отмечалось выше, с пластической деформацией материала и появлением в нем остаточных механических напряжений (рис. 4).

Иллюстрацией возможности практического использования изложенных представлений может служить анализ данных, приведенных в работе [5]. Так, обсуждая механизмы, ответственные за изменение коэффициента электромеханической связи керамики на основе $PbTiO_3$ при изменении ее состава, авторы, по нашему мнению, упускают из вида, что полученные ими рентгенограммы поверхностных слоев керамики характеризуются существенным отличием соотношения интенсивностей дифракционных линий 200 и 002 от соответствующего соотношения интенсивностей для объема керамики, что может являться следствием механической обработки поверхности образцов, предшествующей их рентгенографическому исследованию. Таким образом, полученные в работе [5] данные не могут быть использованы ни «за» ни «против» существующих представлений о механизме увеличения коэффициента электромеханической связи керамики при изменении ее состава в рассматриваемом в этой работе случае.

Изложенные результаты позволяют сделать следующие выводы.

Поверхностные слои сегнетокерамических материалов толщиной 1–5 мкм в силу различных обстоятельств (старение керамики, ее поляризация от внешнего источника, механическая обработка, электризация трением и др.) могут иметь отличную от объема кристаллическую структуру, признаками которой являются преимущественная ориентация оси с 90° доменов перпендикулярно поверхности образцов (двойниковая текстура), а в случае механической обработки — микродеформация ре-

шетки. Непосредственной причиной ориентации доменов во всех случаях служит появление в поверхностных слоях керамики по разным физическим причинам достаточно сильных электрических полей. Наличие у поверхности керамики тонких слоев со свойствами и структурой, отличными от объема, затрудняет сопоставление объемных свойств материалов с их структурой, определяемой поверхностно-чувствительными методами (такими, как рентгеноструктурный анализ и др.), и может служить причиной заметного отличия свойств материалов в тонких слоях (порядка 1 мкм и менее) от свойств соответствующих «толстых» образцов, особенно при использовании механической обработки поверхности керамики в процессе изготовления изделий.

Авторы выражают благодарность А.Л.Авдееву за помощь в проведении измерений электрического потенциала поверхности керамики.

Список литературы

- [1] Seth V.K., Gatins G.J., Schulze W.A. // *Ferroelectrics*. 1988. V. 27. P. 243.
- [2] Текстер-Проскуракова Г.Н., Шефтель И.Т., Лаверко Е.Н., Поляков С.М. // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1989. № 25. С. 446.
- [3] Поляков С.М., Гиндин Е.И., Лаверко Е.Н., Штельмах С.В., Шустров В.А. // *ФТТ*. 1992. Т. 34. № 10. С. 3035-3042.
- [4] Губкин А.Н. *Электреты*. М.: Наука, 1978. 192 с.
- [5] Xue W.E., Lu P.W., Lin K.P., Fu G.F., Wang Y.L. // *IEEE 7th International symposium on application of ferroelectrics*. University of Illinois at Urbana-Champaign, USA, 1991. P. 321.
- [6] Lomasov V.N., Shustrov B.A., Yarmarkin V.K. // *Ibid.* P. 411.
- [7] Верещагин Л.Ф. *Избранные труды. Твердое тело при высоких давлениях*. М.: Наука, 1981. 286 с.
- [8] Тейлор А. *Рентгеновская металлография: Пер. с англ.* М.: Металлургия, 1965. 663 с.
- [9] Cutter J.A., McPherson R. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1972. V. 55. P. 334.

НПО «Позитрон»
НИИ «Гириконд»
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
1 февраля 1993 г.