

05; 12

© 1990 г

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА НА СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ КЕРАМИКИ

*Г. М. Константинов, М. Ф. Куприянов, Б. Г. Корницкий,
А. Е. Панич, Ю. С. Дудек*

Исследованы изменения структурных, электрофизических параметров, а также параметров, характеризующих размытие фазовых переходов, в зависимости от технологических режимов приготовления сегнетокерамических материалов на основе ЦТС. Показано, что концентрационное соотношение сегнетоэлектрических фаз в области морфотропного перехода существенно зависит от температуры спекания керамики в атмосфере кислорода и коррелирует с электрофизическими параметрами составов. Материалы, полученные при температурах спекания ниже оптимальных, обладают повышенным размытием сегнетоэлектрического фазового перехода. Это связано с экспериментально наблюдаемым возрастанием внутркристаллитных микродеформаций и уменьшением размеров областей когерентного рассеяния в параэлектрическом состоянии.

Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) из области морфотропного перехода (ОМП) обладают повышенной чувствительностью к технологическим режимам приготовления керамики. Это обусловлено значительной ролью микрофлуктуаций компонентов и микродеформаций кристаллитов в формировании концентрационного интервала сосуществования ромбоэдрической (R) и тетрагональной (T) кристаллических фаз в таких материалах [1, 2]. В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния условий получения сегнетокерамических твердых растворов на основе ЦТС на кристаллическую структуру и электрофизические свойства составов из ОМП.

Эксперименты проводились на керамических образцах материалов ПКР-1М и ПКР-8, полученных спеканием в кислородной атмосфере при различных температурах.

Для разделения частично перекрытых дифракционных отражений от R - и T -фаз использовалась аппроксимация одиночных рефлексов функциями Гаусса и Коши аналогично [3]. Концентрации R - и T -фаз рассчитывались по соотношению интегральных интенсивностей дифракционных рефлексов типа 200 и 222, выделенных их общих профилей. Точность определения концентраций сосуществующих фаз составила $\pm 6\%$. Для исключения влияния механической обработки образцы предварительно полировались и отжигались при 600°C в течение 3.5 ч. Электрофизические параметры измерялись на дискообразных образцах с воженными серебряными электродами.

В работе [4] экспериментально показано, что особые технологические условия получения керамики ЦТС ведут к сужению ОМП. Это дает основание ожидать существенной связи между стадиями спекания и кристаллической структурой сегнетокерамик на основе ЦТС.

На рис. 1 представлена зависимость содержания R -фазы X_R при комнатной температуре от температуры спекания $T_{\text{сп}}$ керамических образцов материала ПКР-1М. Спекание керамики проводилось в интервале $T_{\text{сп}}$ 960 — 1125°C . Тем-

температура нижней границы этого интервала на 100°C превышает температуру твердофазного синтеза. После спекания при $T_{\text{сп}} > 1125^\circ\text{C}$ на дифрактограммах регистрировалось присутствие несвязанного оксида свинца, что указывало на нестехиометричность получаемых составов. По этой причине $T_{\text{сп}}=1125^\circ\text{C}$ выбрана в качестве верхней границы интервала $T_{\text{сп}}$. Состав материала ПКР-1М относится к трехкомпонентной системе твердых растворов на основе ЦТС вблизи R -границы ОМП. Как можно видеть, соотношение концентраций R - и T -фаз материала ПКР-1М при комнатной температуре в большой степени зависит от температуры спекания. После спекания при низких температурах ($\approx 960^\circ\text{C}$) $X_R=65\%$. С ростом температуры спекания наблюдается увеличение содержания R -фазы в образцах при комнатной температуре. В интервале $T_{\text{сп}} 1035\text{—}1075^\circ\text{C}$ соотношение R - и T -фаз остается неизменным ($X_R \approx 80\%$). Дальнейшее возрастание $T_{\text{сп}}$ характеризуется заметным уменьшением X_R .

Параметры элементарных ячеек R - и T -фаз при комнатной температуре практически не зависят от $T_{\text{сп}}$.

Зависимость $X_R(T_{\text{сп}})$ коррелирует с поведением коэффи-

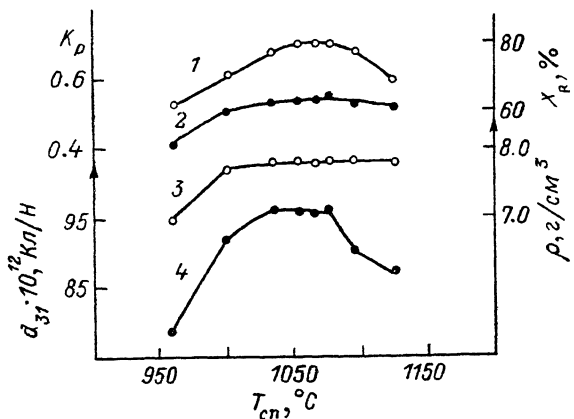


Рис. 1. Зависимости концентрации R -фазы X_R при комнатной температуре (1), коэффициента электромеханической связи K_p (2), плотности (3), пьезомодуля d_{31} (4) от температуры спекания в кислородной атмосфере керамических образцов материала ПКР-1М.

циента электромеханической связи K_p и пьезомодуля d_{31} от $T_{\text{сп}}$. Зависимости $K_p(T_{\text{сп}})$ и $d_{31}(T_{\text{сп}})$ также представлены на рис. 1 (кривые 2, 4). Наименьшими значениями электрофизических параметров обладают образцы, полученные при низких $T_{\text{сп}}$. С увеличением $T_{\text{сп}}$ наблюдается возрастание K_p и d_{31} . Для образцов с интервалом $T_{\text{сп}} 1035\text{—}1075^\circ\text{C}$ K_p и d_{31} , достигнув максимальных значений, изменяются слабо. После спекания при $T_{\text{сп}} > 1075^\circ\text{C}$ пьезомодуль d_{31} сегнетокерамических образцов существенно уменьшается, тогда как K_p уменьшается гораздо слабее.

Необходимо отметить, что характер зависимости реальной плотности керамики ρ от $T_{\text{сп}}$ (рис. 1, кривая 3) отличается от зависимости $X_R(T_{\text{сп}})$. Для образцов, полученных при низких $T_{\text{сп}}$, реальная плотность керамики невелика. Увеличение $T_{\text{сп}}$ от 960 до 1035°C сопровождается уплотнением керамики. После этого во всем изученном интервале температур спекания ρ остается практически постоянной.

На рис. 2 представлены результаты исследования структурных и электрофизических параметров материала ПКР-8 от температуры спекания керамики в кислородной атмосфере в интервале $1100\text{—}1260^\circ\text{C}$. Состав материала, представляющего пятикомпонентную систему твердых растворов на основе ЦТС, выбран вблизи T -границы ОМП. После спекания при относительно низких температурах содержание R - и T -фаз в образцах при комнатной температуре примерно одинаково. С ростом $T_{\text{сп}}$ увеличивается концентрация T -фазы (X_T), причем после спекания при 1220°C $X_T=80\%$. Дальнейшее увеличение $T_{\text{сп}}$ сопровождается уменьшением X_T до 68%. Приведенные на этом же рисунке зависимости электрофизических параметров ($d_{31}, K_p, K_{31}, \epsilon/\epsilon_0$), как и для ПКР-1М, коррелируют с зависимостью содержания сосуществующих в ОМП фаз от $T_{\text{сп}}$ с той лишь разницей, что в образцах материала ПКР-8 с ростом $T_{\text{сп}}$ увеличивается содержание T -фазы, а в образцах материала ПКР-1М — R -фазы. Существенным является тот факт, что максимальные значения основных электрофизических параметров наблюдаются в образцах с максимальной концентрацией одной из фаз в ОМП.

Отмеченные выше взаимосвязи структурных и электрофизических параметров с $T_{\text{сп}}$ находят свое отражение и в особенностях размытия температурных фазовых переходов в изученных материалах. Во всех исследованных в работе образцах температурные фазовые переходы оказались слабо размытыми. В параэлектрической кубической фазе при высоких температурах поведение диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ подчиняется закону Кюри—Вейсса. При приближении к температуре максимума диэлектрической проницаемости T_m в некотором температурном интервале имеет место отклонение экспериментальной зависимости $\epsilon(T)$ от закона Кюри—Вейсса. В этом интервале температур поведение диэлектрической проницаемости описывается законом, близким квадратичному, что характерно для размытых фазовых переходов [5, 6].

Для количественной оценки степени размытия фазовых переходов в различных составах в настоящей работе использованы следующие параметры. По всем экспериментальным кривым $\epsilon(T)$ рассчитывалась величина температурного интервала невыполнения закона Кюри—Вейсса (ΔT). Кроме этого, в интервале температур, внутри которого поведение $1/\epsilon(T)$ можно было описывать квадратичной зависимостью от температуры, вычислялся параметр σ , характеризующий размытие фазовых переходов при гауссовом распределе-

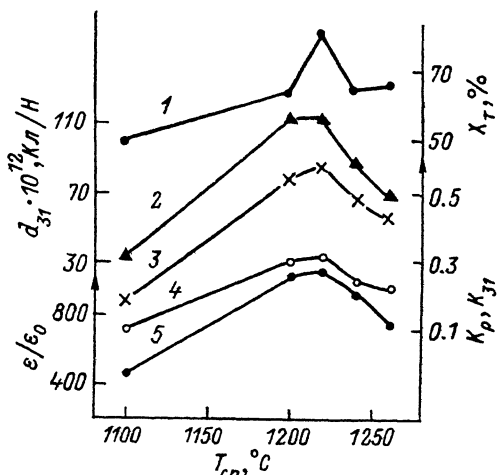


Рис. 2. Зависимости концентрации Т-фазы X_T при комнатной температуре (1), пьезомодуля d_{31} (2), коэффициентов электромеханической связи K_P (3), K_{31} (4), относительной диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 (5) от температуры спекания в кислородной атмосфере керамических образцов материала ПКР-8.

нии микрообъемов образца по температурам Кюри [6, 7]. Вблизи T_m рассчитывался параметр Δ_c , численно равный интервалу температур, внутри которого производная $d\epsilon/dT$ уменьшает свое значение [8]. Рассчитывался также параметр $\Delta_d = (T_m - T_1) / (\epsilon(T_m) - \epsilon(T_k))$, где $\epsilon(T_m)$ — максимальное значение диэлектрической проницаемости; $\epsilon(T_k)$ — диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре; T_1 — температура, при которой $\epsilon = [\epsilon(T_m) - \epsilon(T_k)]/2$.

На рис. 3 показаны зависимости параметров σ , ΔT , Δ_c , рассчитанных в сегнетоэлектрической области, от температуры спекания материала ПКР-1М. С ростом $T_{\text{сп}}$ от 960 до 1035°C параметры размытия фазовых переходов существенно уменьшаются. Дальнейшее увеличение $T_{\text{сп}}$ не приводит к заметному изменению степеней размытия фазовых переходов. Сравнивая характер изменения структурными и электрофизическими параметрами материала ПКР-1М (рис. 1) с зависимостями степеней размытия фазовых переходов в составах, можно отметить следующее. Спекание керамики при низких $T_{\text{сп}}$ ($T_{\text{сп}} < 1035^\circ\text{C}$) приводит к значительному уменьшению содержания R-фазы в образцах при комнатной температуре по сравнению с керамикой, спеченной при оптимальных $T_{\text{сп}}$, соответствующих максимальным значениям электрофизических параметров. В этом же интервале $T_{\text{сп}}$ размытие фазовых переходов оказывается наибольшим. После спекания при $T_{\text{сп}} > 1075^\circ\text{C}$ X_R при комнатной температуре уменьшается, при этом уменьшаются и величины K_P и d_{31} , тогда как степень размытия фазовых переходов остается неизменной. Причины обнаруженной взаимосвязи заключены, по-видимому, в особенностях изменения микрофлуктуаций компонентов твердого раствора по объему кристаллитов и концентраций структурных дефектов при различных условиях получения керамики.

Спекание керамики твердых растворов на основе ЦТС происходит при температурах, существенно превышающих температуру Кюри. Поэтому размытие

фазовых переходах и соотношении концентраций, сосуществующих в ОМП фаз в составах, определяются структурными дефектами и микро неоднородностями, «заложеными» в параэлектрическом состоянии.

На рис. 4 приведены полуширины дифракционных отражений 200 и 400 от $T_{сн}$ материала ПКР-1М. Исследования проводились в кубической параэлектрической фазе при температуре 500 °С, которая более чем на 100 градусов превышает температуру максимума диэлектрической проницаемости. На этом же рисунке показано изменение параметра размытия фазового перехода Δ_d в зависимости от $T_{сн}$. Как можно видеть, увеличение $T_{сн}$ от 960 до 1055 °С вызывает уменьшение полуширин дифракционных рефлексов, при этом уменьшается и степень размытия фазового перехода в составах (Δ_d на рис. 4, а также ΔT , σ , Δ_c на рис. 3). Расчеты, проведенные с использованием аппроксимации ди-

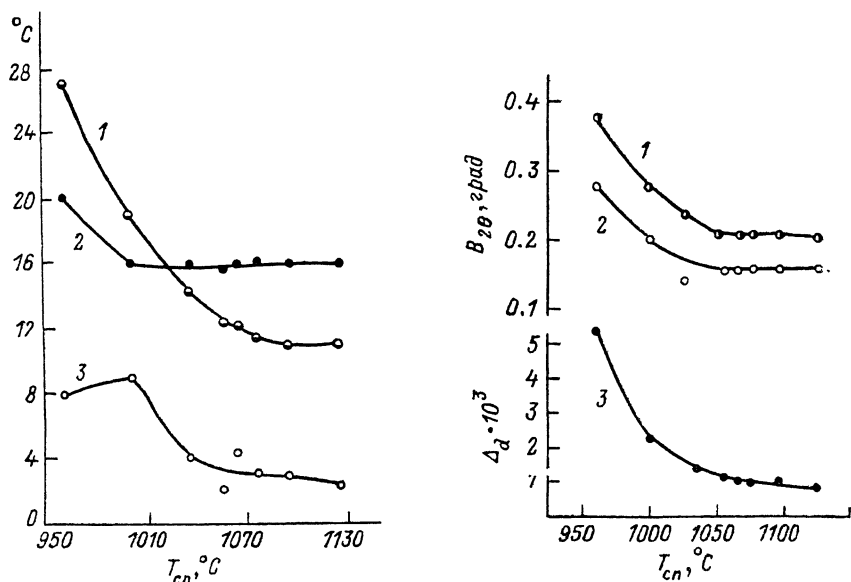


Рис. 3. Зависимости степеней размытия фазовых переходов от температуры спекания в кислородной атмосфере образцов материала ПКР-1М.

1 — $\sigma(T_{сн})$, 2 — $\Delta T(T_{сн})$, 3 — $\Delta_c(T_{сн})$.

Рис. 4. Полуширины дифракционных рефлексов 400 (1) и 200 (2) в кубической параэлектрической фазе ($T=500$ °С) и параметр размытия пика $\epsilon(T)$ (3) в зависимости от температуры спекания в кислородной атмосфере керамических образцов материала ПКР-1М.

фракционных отражений функциями Коши, показали, что наблюдаемое уменьшение полуширин рефлексов связано с уменьшением величин внутрикристаллитных микродеформаций от $2 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-5}$ и ростом средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) от 450 до превышающих 1000 Å. Следовательно, наблюдаемые эффекты изменения концентрационного соотношения R-и T-фаз и степеней размытия фазовых переходов в зависимости от режимов приготовления сегнетокерамики обусловлены в первую очередь изменением внутрикристаллитных микродеформаций и размеров ОКР в параэлектрической кубической фазе. С уменьшением микродеформаций и возрастанием размеров ОКР в образцах стабилизируется одна из возможных в ОМП фаз, а степени размытия температурных фазовых переходов уменьшаются.

В керамических материалах на основе системы ЦТС, полученных при температурах существенно ниже температур оптимального спекания, однородность распределения компонентов твердого раствора по объему кристаллитов, величины внутрикристаллитных микродеформаций и размеров ОКР определяются в основном условиями твердофазного синтеза материалов и, по-видимому, далеки от идеальных. Это связано с наличием большого количества структурных дефектов в зернах малого размера, обладающих протяженной поверхностью. Достижение полной однородности распределения компонентов твердого

раствора внутри зерна и между отдельными зернами на стадии твердофазного синтеза маловероятно. При спекании синтезированных порошков при близких к оптимальным температурах величины внутрикристаллитных микродеформаций по проведенным оценкам уменьшаются на порядок, а размеры ОКР увеличиваются более чем в два раза. Наряду с ростом кристаллических зерен при этом достигается максимально возможная степень однородности распределения компонентов твердого раствора в объеме образцов, а также упорядочение ионов разного сорта в эквивалентных кристаллографических позициях в элементарных ячейках. Эти эффекты служат причиной увеличения содержания и стабилизации одной из кристаллических фаз в ОМП с относительно малой концентрацией структурных дефектов, что сопровождается уменьшением степеней размытия фазовых переходов и возрастанием ряда электрофизических параметров в составах. Симметрия фазы, увеличивающей свое содержание при комнатной температуре, определяется соотношением концентраций компонентов твердого раствора (расположением состава относительно границ ОМП). В составах материала ПКР-1М стабилизируется R -фаза, материала ПКР-8 — T -фаза.

Увеличение температур спекания синтезированных продуктов выше оптимальных ведет к уменьшению однородности распределения компонентов в результате микроскопических потерь отдельных компонентов (переход в несвязное состояние, потери на образование аморфной фазы, заполняющей межзеренные границы), а также в результате возможного разупорядочения ионов в решетке. Эти эффекты способствуют дестабилизации соотношения R - и T -фаз, при этом электрофизические параметры получаемых материалов ухудшаются.

Выводы

1. Экспериментально установлено, что в керамике сегнетоэлектрических твердых растворов на основе ЦТС в ОМП соотношения концентраций R - и T -фаз зависят от температуры спекания в атмосфере кислорода, что определяет значения электрофизических параметров.

2. Причины взаимосвязи концентрационного соотношения R - и T -фаз в ОМП с технологическими режимами спекания керамики заключены в определенной фазовой неустойчивости составов и их высокой чувствительности к изменениям концентраций структурных дефектов, размеров ОКР, микрофлуктуаций компонентов в параэлектрическом состоянии.

3. Температурные фазовые переходы в изученных материалах являются слабо размытыми, величины размытия возрастают по мере увеличения внутрикристаллитных микродеформаций и уменьшения размеров ОКР в параэлектрической кубической фазе.

Список литературы

- [1] Исупов В. А. // ФТТ. 1980. Т. 22. Вып. 1. С. 172—177.
- [2] Курпьянов М. Ф., Жаворонко Г. П., Шилькина Л. А., Панич А. Е. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 5. С. 861—864.
- [3] Константинов Г. М., Курдай В. В., Комаров В. Д. и др. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 4. С. 778—782.
- [4] Kakegawa K., Mahri J., Takahashi T. et al. // Sol. St. Commun. 1977. Vol. 24. P. 769—773.
- [5] Кириллов В. В., Исупов В. А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1971. Т. 35. № 12. С. 2602—2606.
- [6] Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л., 1985. 396 с.
- [7] Исупов В. А. // ФТТ. 1986. Т. 28. Вып. 7. С. 2235—2238.
- [8] Зазарченко И. Н., Мужортов В. М., Никитин Я. С. и др. Деп. в ВИНТИ. № 8374-В86. 1986. 72 с.

Ростовский государственный
университет

Поступило в Редакцию
29 марта 1989 г.
В окончательной редакции
7 июня 1989 г.