

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

05; 06

Журнал технической физики, т. 59, в. 2, 1989

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ
СЛОИСТЫХ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ
С ВЫСОКОЙ СТЕПЕНЬЮ ТЕКСТУРЫ

В. А. Алешин, В. П. Завьялов, В. Г. Крыштон,
О. А. Бунина, В. С. Филиппев

Высокотемпературные материалы с рабочей температурой 800 К и выше, столь необходимые для промышленности, могут быть созданы на основе висмутсодержащих соединений перовскитоподобной структуры (ВСПС). Кристаллическая структура соединений этого типа построена из перовскитных слоев, связанных между собой висмут кислородными слоями:

$(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{+2}$ [1]. Известно, что монокристаллы ВСПС растут в виде слюдоподобных пластин *C*-ориентации и имеют ярко выраженную спайность параллельно висмут-кислородному слою [2, 3]. Положение оптического погасания в срезах монокристалла $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, параллельных оси *C*, показывает, что он обладает моноклинной симметрией [2]. Полярная ось лежит под углом $\sim 5^\circ$ к плоскости спайности.

Пьезоактивность керамики ВСПС, изготовленной по обычной керамической технологии, не так велика, как можно было бы ожидать из монокристалльных [данных [2, 4]]. Одна из причин низкой пьезоактивности связана с двумерным ограничением возможных вращений вектора спонтанной поляризации кристаллитов. Для улучшения пьезосвойств предлагается использовать текстурированную керамику с контролируемой степенью преимущественной ориентации зерен. Пьезоэлементы из керамики ВСПС с высокой степенью ориентации кристаллитов могут стабильно работать в условиях длительной эксплуатации при температурах 700—1000 К и практически не имеют конкурентов.

Задачей данной работы было выявление закономерностей получения высоких пьезосвойств в текстурированной сегнетокерамике ВСПС посредством наблюдения доменной структуры до и после поляризации керамики с различной степенью ориентации кристаллитов.

В качестве объекта исследования был взят новый пьезокерамический материал [5], представляющий собой твердый раствор из системы $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ — $\text{PbNb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{O}_3$, исследованной ранее [6]. В интервале концентраций 90,0—92,5 мол. % $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ твердый раствор имеет достаточно высокие значения пьезомодуля d_{33} , сохраняющиеся до температуры 770 К. Это отличает его от известных пьезоматериалов на основе натрия-висмут тита-

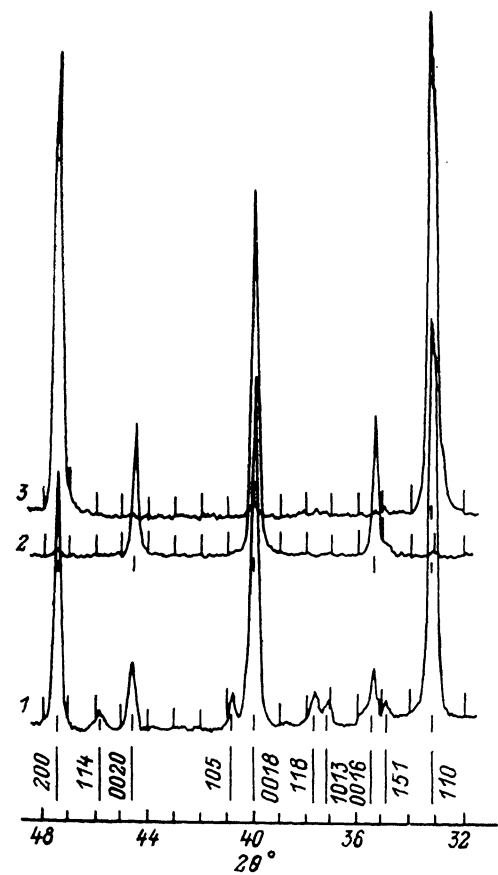


Рис. 1.

ната [7]. Новый материал превосходит их по величине пьезомодуля d_{33} в 2 раза, а по температурной стабильности — в 1.5.

Текстурированная керамика изготавливалась в виде блоков диаметром 70 мм и высотой 20 мм методом горячего прессования с вариацией условий спекания. Степень ориентации кристаллитов в образце контролировалась рентгенографически.

На рис. 1 приведены фрагменты дифрактограмм, полученных при одинаковых условиях съемки текстурированного образца с поверхностей, нормаль к которым параллельна ($N \parallel P$) (3) и перпендикулярна ($N \perp P$) (2) оси давления при горячем прессовании. Они сравниваются с дифрактограммой эталона — нетекстурированного порошка того же состава (1). При съемке поверхности среза ($N \parallel P$) наблюдается усиление линий OOL за счет ослабления остальных, в особенности НКО. А при съемке поверхности среза ($N \perp P$) имеет место обратное перерас-

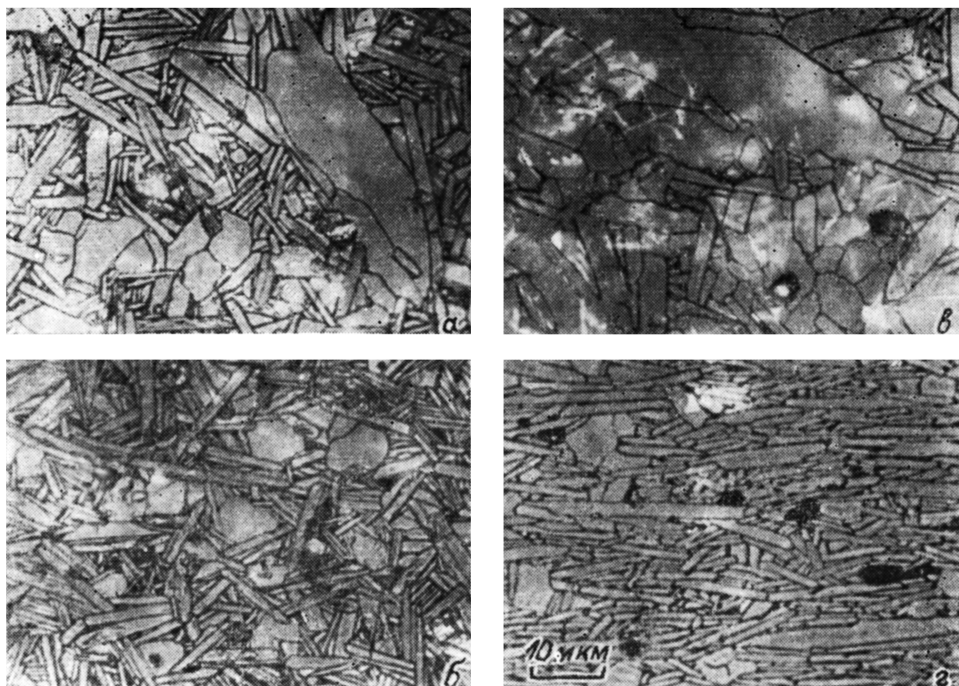


Рис. 2. Микроструктура керамики с различной степенью текстуры.

а, в — срезы ($N \parallel P$), б, г — срезы ($N \perp P$).

пределение интенсивностей. Это свидетельствует об образовании текстуры с преимущественной ориентацией осей С кристаллитов вдоль оси давления. Аксиальная текстура неполяризованной сегнетокерамики имеет симметрию ∞/mmm .

Степень ориентации кристаллитов количественно определялась по методике [8] из соотношения интенсивностей линий на дифрактограмме и оценивалась параметром

$$\eta = \frac{p - p_0}{1 - p_0},$$

где $p = \Sigma I_{OOL} / \Sigma I_{HKL}$, а p_0 — значение p для нетекстурированного порошка. Сумма ΣI_{HKL} включает интенсивности всех линий HKL на дифрактограмме, в том числе и OOL .

Качественно характер текстуры оценивался визуально с помощью металлографического микроскопа. Выявление микроструктуры осуществлялось термическим травлением. На рис. 2 представлены фотографии микроструктуры образцов с различной степенью текстурирования. При $\eta=0.2$ текстура выражена слабо, на ее наличие указывает лишь различие размеров кристаллитов срезов ($N \parallel P$) и ($N \perp P$) (рис. 2, а, б). При $\eta=0.4$ наблюдается уже более упорядоченное расположение кристаллитов, а при $\eta=0.9$ (рис. 2, в, г) четко выражена преимущественная ориентация кристаллитов, которые растут в виде пластин высотой 1—1.5 мкм, шириной 3—10 мкм и длиной 10—20 мкм и уложены своей плоскостью перпендикулярно оси давления.

Для исследования диэлектрических и пьезоэлектрических свойств измерительные образцы вырезались параллельно и перпендикулярно оси текстуры. При комнатной темпера-

туре относительная диэлектрическая проницаемость, измеренная в двух направлениях, составляет $\epsilon(\parallel)/\epsilon_0=130$, $\epsilon(\perp)/\epsilon_0=150$ и практически не зависит от степени текстуры. Только при высокой степени ориентации кристаллитов ($\eta > 0.8$) $\epsilon(\parallel)$ заметно уменьшается и анизотропия диэлектрической проницаемости несколько увеличивается (рис. 3).

На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости (рис. 4) наблюдаются характерные для сегнетоэлектриков максимумы в точке Кюри ($T_k=920$ К). При этом четко выявляется анизотропия диэлектрических свойств керамики, зависящая от степени текстуры. Отношение максимальных значений диэлектрической проницаемости $\epsilon_m(\perp)/\epsilon_m(\parallel)$ составляет 2.8 при $\eta=0.2$ (2) и 6.1 при $\eta=0.9$ (1).

Поляризация образцов осуществлялась в полиэтилсилоксановой жидкости при температуре 460 К полем $E=6$ МВ/м в течение 20 мин с последующим охлаждением под полем

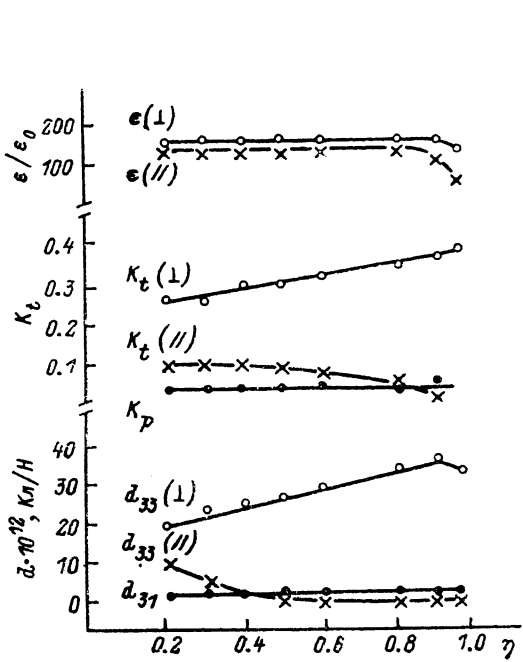


Рис. 3. Зависимость диэлектрических и пьезоэлектрических свойств керамики ВСПС от степени текстуры η .

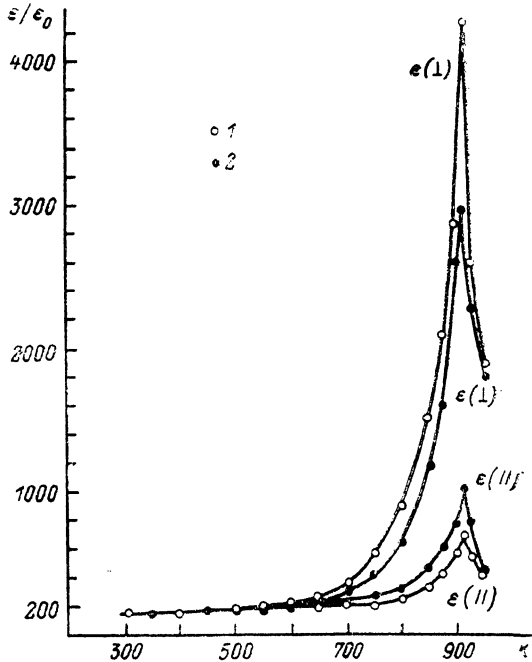


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости керамики ВСПС от температуры.

до 380 К. Если поле прикладывалось вдоль оси текстуры ($E \parallel P$), то поляризованная керамика имеет симметрию ∞mm , и матрица ее пьезомодулей содержит следующие независимые компоненты: d_{31} , d_{33} , d_{15} . При поляризации перпендикулярно оси текстуры ($E \perp P$) симметрия керамики $mm2$, и пьезосвойства описываются пятью независимыми величинами: d_{31} , d_{32} , d_{33} , d_{15} , d_{24} .

Зависимость пьезомодулей и коэффициентов электромеханической связи толщиной (K_t) и радиальной (K_p) мод колебаний от степени текстуры приведена на рис. 3. Пьезоэлектрические коэффициенты толщиной моды колебаний существенно зависят от степени текстуры. Для образцов ($E \perp P$) с ростом ηK_t увеличивается от 0.27 до 0.35, при этом d_{33} возрастает почти вдвое, достигая $40 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н, а для образцов ($E \parallel P$) d_{33} уменьшается при этом от $10 \cdot 10^{-12}$ до $1.6 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н. Таким образом, наблюдается четко выраженная анизотропия пьезосвойств толщиной моды колебаний, которая тем больше, чем выше степень текстуры. При $\eta=0.9$ $K_t(\perp)/K_t(\parallel)=8$, $d_{33}(\perp)/d_{33}(\parallel)=20$. Сегнетокерамика с таким сильным различием этих параметров, измеренных по разным направлениям, получена впервые.

Для радиальной моды колебаний пьезоэлектрические коэффициенты практически изотропны. Независимо от степени текстуры K_p , d_{31} и d_{32} имеют постоянную величину. Различие пьезомодулей d_{31} и d_{32} не превышает точности их измерения. Практически важные значения отношений K_t/K_p и d_{33}/d_{31} , характеризующие направленность чувствительности пьезоэлемента, увеличиваются с ростом степени текстуры только за счет изменения K_t и d_{33} . При $\eta=0.9$ достигаются весьма высокие значения $K_t(\perp)/K_p=8$ и $d_{33}(\perp)/d_{31}=10$.

На рис. 5 представлены доменные структуры сегнетокерамики ВСПС с различной степенью текстурирования до и после приложения поляризующего поля, полученные на просвечивающем электронном микроскопе BS-613 методом одноступенчатых платино-углеродных реплик. Обработка поверхности для выявления доменной структуры заключалась в ее химическом травлении после шлифовки и полировки.

Характер травления поверхности среза ($N \perp P$) при сопоставлении с данными о доменной структуре титаната висмута [9] позволяет заключить, что до поляризации (рис. 5, а, з,

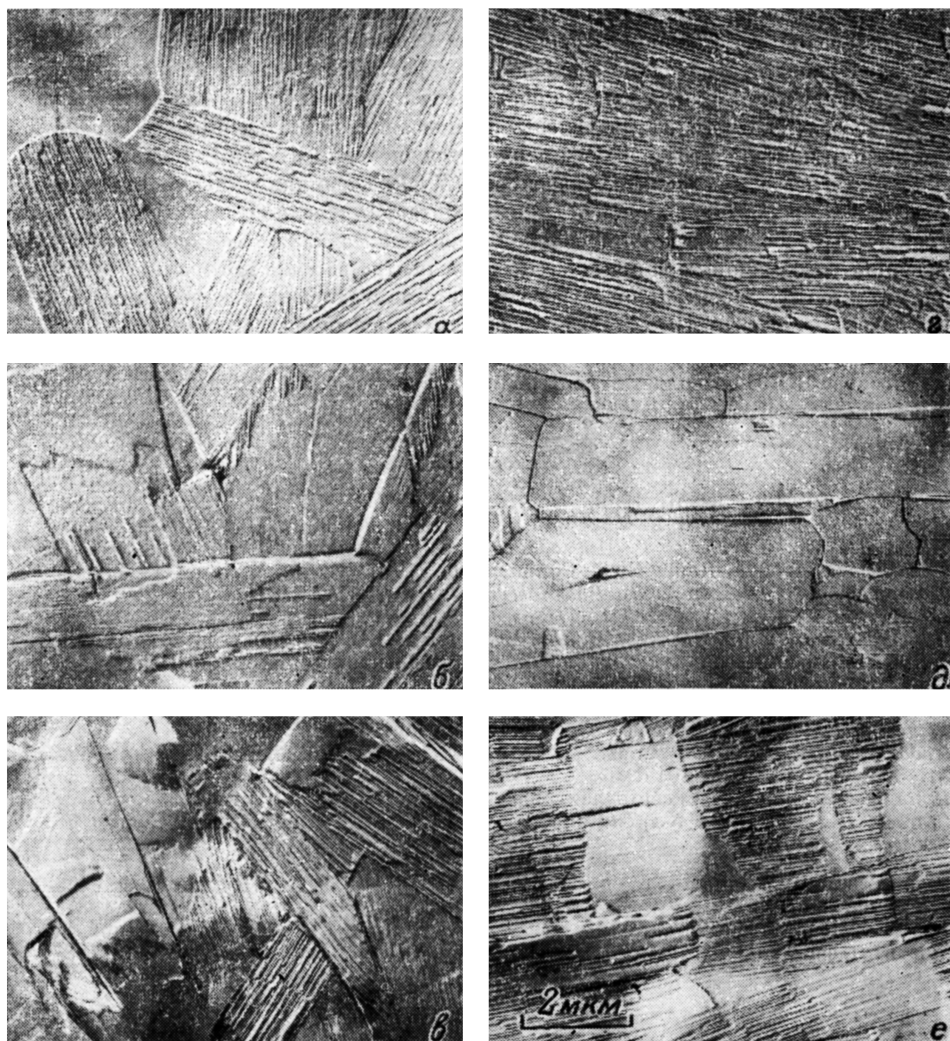


Рис. 5. Доменная структура сегнетокерамики ВСПС в зависимости от степени текстуры η . а — неполяризованный образец, б — после поляризации полем $E \perp P$, в — полем $E \parallel P$ при $\eta=0.2$; з — неполяризованный образец, д — после поляризации полем $E \perp P$, е — полем $E \parallel P$ при $\eta=0.9$.

доменная структура представлена в основном большим количеством 180-градусных доменных стенок, параллельных развитым граням кристаллитов.

Поляризация электрическим полем, перпендикулярным оси текстуры, приводит к существенному изменению характера доменной структуры. В случае невысокой степени текстуры (рис. 5, б) некоторые кристаллиты монодоменизируются, в других (ориентированных не столь удачно по отношению к поляризирующему полю) сохраняются непереориентировавшиеся домены и видны отдельные доменные границы. При высокой степени текстуры (рис. 5, д) наблюдается практически полное исчезновение доменных границ, т. е. векторы спонтанной поляризации всех кристаллитов ориентированы вдоль направления поляризующего поля.

Приложение электрического поля параллельно оси текстуры не меняет характера доменной структуры в керамике с высокой степенью ориентации кристаллитов (рис. 5, е).

Доменная структура поляризованной керамики свидетельствует о том, что переориентация доменов происходит лишь в кристаллитах, у которых развитая грань параллельна направлению поля. Это позволяет утверждать, что спонтанная поляризация лежит в плоскости развитой грани кристаллита, т. е. параллельна висмут-кислородным слоям в структуре ВСПС. Такое предположение высказано в [10] на основании анализа кристаллической структуры $PbBi_2Nb_2O_9$ и подтверждено затем [4] наблюдением петель диэлектрического гистерезиса на монокристаллах $Bi_4Ti_3O_{12}$ и $PbBi_2Nb_2O_9$.

Для повышения эффективности поляризации керамики ВСПС и улучшения ее пьезоэлектрических свойств необходимо расположить кристаллиты развитыми гранями параллельно друг другу, т. е. сформировать кристаллическую текстуру, и приложить поле перпендикулярно оси текстуры. Эффективность поляризации будет тем выше, чем больше степень ориентации кристаллитов. Это подтверждается экспериментальными данными (рис. 3). Максимальными пьезосвойствами обладает срез ($N \perp P$) керамики с максимальной степенью текстуры, а минимальными — срез ($N \parallel P$). Характером доменной структуры объясняется анизотропия пьезосвойств текстурированной керамики, а также ее преимущество перед изготовленной по обычной керамической технологии, где за счет хаотического распределения кристаллитов по ориентациям пьезосвойства оказываются в два раза ниже [7, 11].

В заключение отметим, что сочетание высоких значений пьезосвойств $d_{33}(\perp)$, $K_t(\parallel)$ и величин отношений $K_t(\perp)/K_p$, $d_{33}(\perp)/d_{31}$ с высокой температурой Кюри в сегнетопьемоматериалах на основе ВСПС позволяет использовать их в пьезоэлектрических датчиках, работающих в широком температурном интервале.

Литература

- [1] *Aurivilius B.* Ark. Kemi, 1949, v. B1, N 4, p. 499—512.
- [2] *Cummins S. E., Cross L. E.* J. Appl. Phys., 1968, v. 39, N 5, p. 2268—2274.
- [3] *Яффе Б., Кук У., Яффе Г.* Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974. 288 с.
- [4] *Takusawaga K.* Sci. Rept. Elec. Comm. Lab., 1974, v. 44, N 2, p. 74—77.
- [5] *Фесенко Е. Г., Данцигер А. Я., Разумовская О. Н.* и др. А. С. 1154247. — Оpubл. в Б. И., 1985, № 17.
- [6] *Проскуряков Л. М., Завьялов В. П., Полянова И. А.* Тез. докл. II Всес. конф. по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов. Звенигород, М.: Наука, 1983, с. 49.
- [7] *Ривкин В. Н., Росляков Н. И.* Тез. докл. VI межотраслевой конф. Донецк, 1978, с. 9.
- [8] *Lotgering F. K. J.* Inorg. Nucl. Chem., 1959, v. 9, N 52, p. 113—123.
- [9] *Подольский В. А., Дуда В. М., Дудник Е. Ф.* и др. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1975, т. 39, № 5, с. 1010—1014.
- [10] *Иона Ф., Ширани Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 555 с.
- [11] *Igarashi H., Matsunaga K., Taniai T., Okazaki K.* Bull. Amer. Ceram. Soc., 1978, v. 57, N 9, p. 845—847.

Ростовский государственный университет.
Научно-исследовательский институт физики

Поступило в Редакцию
29 июля 1987 г.

В окончательной редакции
20 декабря 1987 г.

О ВЫКЛЮЧЕНИИ ТОКОМ УПРАВЛЕНИЯ ФОТОННО-ИНЖЕКЦИОННЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ТИРИСТОРОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ

Б. И. Григорьев, В. И. Корольков, В. Г. Никитин, Д. Л. Нугманов, Н. Ю. Орлов, А. В. Рожков

В [1] предложен фотонно-инжекционный импульсный тиристор (ФИИТ) на основе $P-p-N-n^0-p^0-n^+$ -гетероструктуры в системе GaAs—AlGaAs. При работе в импульсном режиме ФИИТ имеет ряд преимуществ по сравнению с тиристором традиционной конструкции. Во-первых, достигается значительное увеличение размеров области первоначального включения за счет высокого уровня легирования и большой толщины широкозонного N -эмиттера светодиодной части гетероструктуры ($W_N \gg L_p$). Во-вторых, использование оптических связей позволяет исключить диффузионно-дрейфовые процессы в высокоомных базовых p, n^0 -областях и довести характерные времена нарастания тока до ~ 0.2 нс [2]. В-третьих,