

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3:Mg$

*В.Н. Шут
Витебск, ИТА НАН Беларуси*

Керамика на основе твердых растворов титаната бария-стронция ($Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, BST) является одним из наиболее широко исследуемых объектов в области сегнетоэлектрического материаловедения. Высокие диэлектрические характеристики таких материалов и возможность управлять их параметрами с помощью внешних воздействий (в частности, электрическим полем) обуславливают их широкое использование в элементах памяти, конденсаторах, технике СВЧ [1, 2]. Для модификации свойств BST керамики (адаптации к конкретным приложениям) используют различные примеси. Двухвалентные ионы, такие как Pb^{2+} , Ca^{2+} и Sr^{2+} широко используются в качестве добавок для замены ионов Ba в решетке $BaTiO_3$ [3-5]. Легирование свинцом увеличивает T_C на $3-4^\circ C$ при введении 1 мол% Pb; легирование стронцием уменьшает T_C ($\sim 3^\circ C$ на 1 мол% Sr). С другой стороны, четырехвалентные ионы, такие как Zr^{4+} , Hf^{4+} и Sn^{4+} заменяют ионы Ti. Указанные допанты относятся к изовалентным примесям. Влияние разно-валентных примесей на электрические свойства сильно зависит от положения, которое они занимают в структуре перовскита $BaTiO_3$ и различия валентности между примесями и заменяемыми ионами. Воздействие многих (3-d, 4-d и 5-d) элементов, которые могут выступать в качестве разно-валентных примесей для соединений на основе $BaTiO_3$, было исследовано [6-9]. Заменяемое положение в кристаллической решетке, главным образом, зависит от ионного радиуса примеси. Отношение Ba/Ti в исходных материалах также оказывает влияние на место примеси в решетке $BaTiO_3$. Например, электрические измерения показали, что $BaTiO_3$, легированный европием Er, является слабым полупроводником при комнатной температуре при соотношении Ba/Ti = 1. Европий ведет себя как акцептор (замена места Ti^{4+}) при Ba/Ti > 1, а в качестве донора (предпочтительное замещение места Ba^{2+}) при соотношении Ba/Ti < 1 [10].

В ряде работ сообщалось, что легирование BST соединений магнием приводит к значительному смещению точки Кюри в сторону низких температур, размытию фазового перехода, уменьшению тангенса потерь. Однако, приведенные в литературных источниках данные по изменению характеристик титаната бария-стронция, допированного Mg, существенно отличаются [11-15].

Целью данной работы являлось исследование микроструктуры и диэлектрических свойств легированной магнием BST керамики ($Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$).

Материал и методы. В качестве исходных компонентов для приготовления образцов использовались порошки титаната бария, полученный методом химического осаждения (содержание основных компонентов 99.81%; средний размер первичных кристаллитов 250 нм; соотношение Ba/Ti=0.995; содержание свободного BaO – 0.48 %). Стехиометрический титанат стронция синтезировали из $SrCO_3$, и TiO_2 по стандартной методике при $1100^\circ C$ в течении 1 часа. Порошки титаната бария и титаната стронция смешивали сухим способом с использованием циркониевых мелющих тел в соотношении $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$. Магний вводился в форме водного раствора. Для этого использовались водные растворы магния азотнокислого 6-водного $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Молярная концентрация примеси магния составляла 0; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0. С целью снижения температуры спекания в шихту вводили 0.1 мол.% Mn.

Из полученной шихты прессовали заготовки, имеющие начальную плотность 3.0 г/см^3 . Полученные заготовки спекались при $1340^\circ C$ в течение часа на воздухе. Микроструктуру спеченных образцов изучали с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения MIRA (TESCAN). Диэлектрические измерения проводились с помощью универсального LCR моста E7-8 на частоте 1 кГц. Для электрофизических измерений на поверхности керамики наносились серебряные электроды.

Результаты и их обсуждение. Микроструктура образцов $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$, легированных магнием, приведена на рисунке 1.

С увеличением содержания магния размер кристаллитов керамики уменьшается. Особенно сильно данный эффект проявляется при концентрации Mg > 1.5 мол %. Полученные нами результаты отличаются от литературных данных по материалам аналогичного состава. Так сообщалось [13], что средний размер зерна не легированных образцов Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ составляет 7 мкм (температура спекания 1400°C). При введении 0.5 мол % магния микроструктура укрупняется, а при дальнейшей повышении концентрации Mg рост зерен затормаживается. Отличие наших результатов, по-видимому, обусловлено следующим обстоятельством. В [13] использовались строго стехиометрические порошки титаната бария. В наших экспериментах исходные материалы имели небольшой избыток титана (Ba/Ti=0.995). При избыточном содержании титана возможно образование фазы Ba₆Ti₁₇O₄₀. Известно, что в системе BaTiO₃ – Ba₆Ti₁₇O₄₀ формируется эвтектика при температурах выше 1300°C [16]. При жидкофазном синтезе малые зерна растворяются в жидкой фазе и вещество осаждается на быстрорастущих кристаллитах. С другой стороны, в системе MgO–TiO₂ могут образовываться три устойчивые фазы Mg₂TiO₄, MgTiO₃, MgTi₂O₅, которые имеют достаточно высокую температуру плавления (около 1600°C). Следовательно, при образовании указанных выше фаз даже в минимальных количествах на границах зерен (что вероятно при избытке титана и больших концентрациях магния), они могут препятствовать развитию микроструктуры.

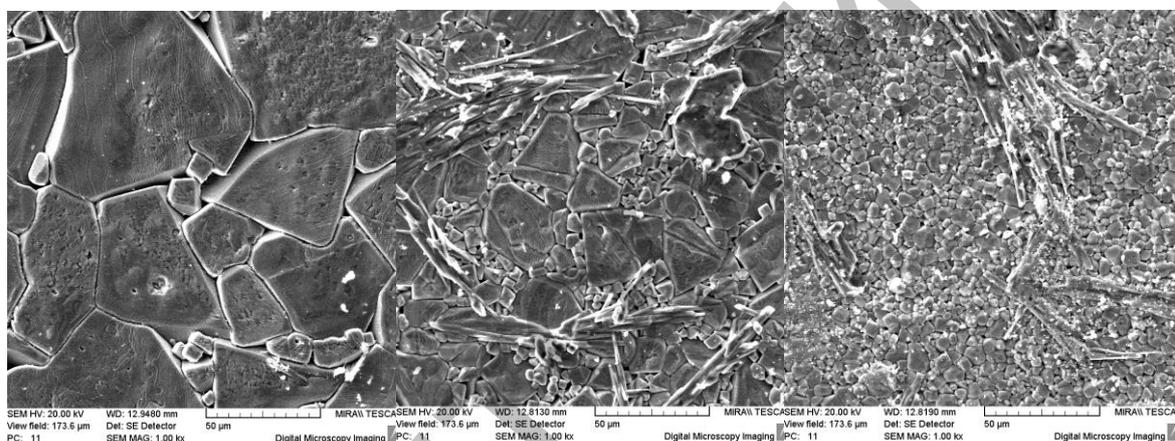
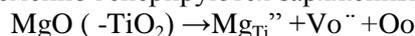


Рис. 1 – Микроструктура керамики Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃:Mg: содержание магния а) - 0, б)- 0.5, в)-1.0.

Результаты исследований диэлектрических свойств образцов Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃:Mg приведены на рисунках 2, 3.

Диэлектрические характеристики также значительно отличаются от свойств материалов систематизированных в [13]. В. Su and T. W. Button сообщали, что температура Кюри быстро уменьшается с увеличением содержания магния: T_C = 70°C для C_{Mg} = 0 мол.%, T_C = 20°C для C_{Mg} = 1.0 мол.%, T_C = -25°C для C_{Mg} = 2.0 мол.%. Дальнейшее увеличение концентрации Mg не влияет на точку Кюри. В нашем случае температура фазового перехода смещается до T_C = 45°C при C_{Mg} = 1.0 мол.% и дальше наблюдается стабилизация точки Кюри. Полученные результаты объясняются следующим образом. Ионные радиус магния составляет 0.65 Å, что близко к ионному радиусу титана - 0.68 Å. Поэтому Mg обычно замещает в решетке В позицию Ti, а для сохранения электронейтральности в перовскитной решетке одновременно генерируются заряженные кислородные вакансии:



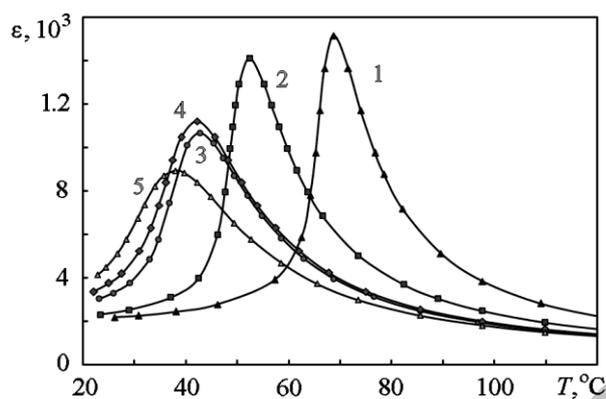


Рис. 2 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамики $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3:\text{Mg}$ при различной концентрации магния: 1 - 0; 2 - 0.5; 3 - 1.0; 4 - 1.5; 5 - 2.0 мол.%

Присутствие ионов магния и заряженных вакансий приводит к локальной деформации элементарных ячеек и соответственно уменьшению температуры Кюри. Если же Mg оказывается на позиции Ba, то кислородные вакансии не генерируются, что невелирует эффект допирования. Мы использовали исходные порошки, с избытком титана ($\text{Ba}/\text{Ti}=0.995$). Это уменьшает вероятность расположения ионов магния в B-подрешетке. Отметим, что в [12, 15, 16] смещение температуры фазового перехода было близко к полученным нами результатам. Однако, в указанных работах не сообщается о стехиометрии исходных порошков.

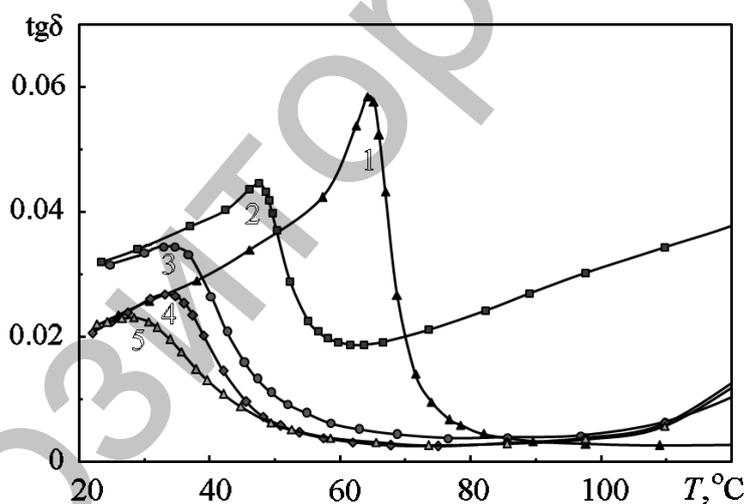


Рис. 3 – Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь керамики $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3:\text{Mg}$ при различной концентрации магния: 1 - 0; 2 - 0.5; 3 - 1.0; 4 - 1.5; 5 - 2.0 мол.%

С другой стороны, при рассмотренном механизме дефектообразования высока вероятность образования комплексов $\text{Mg}_{\text{Ti}}''-\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$. Кислородные вакансии являются наиболее подвижными в перовскитных структурах. Мобильные комплексы мигрируют к границам сегнетоэлектрических доменов, вызывая их закрепление (эффект пиннинга). В результате потери в сегнетоэлектрической фазе уменьшаются (рис. 3). Но при высоких температурах наличие вакансий и дефектов, наоборот, способствует росту тангенса угла диэлектрических потерь.

Заключение. Исследованы микроструктура и диэлектрические свойства легированной магнием керамики состава $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$. С увеличением содержания магния размер кристаллитов керамики монотонно уменьшается. Показано, что температура фазового перехода смещается до $T_C = 45^\circ\text{C}$ при $C_{\text{Mg}} = 1.0$ мол.%. При дальнейшем увеличении

содержания Mg имеет место стабилизация точки Кюри, наблюдается размытие фазового перехода. Такое поведение обусловлено наличием избытка титана в исходных порошках, что уменьшает вероятность расположения ионов магния в В-подрешетке. Увеличение концентрации Mg способствует снижению тангенса угла диэлектрических потерь керамики $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$.

Список литературы

1. A.K. Tagantsev, V.O. Sherman, K.F. Astafiev, I. Venkatesh, N.J. Setter // J. Electroceram. – 2003. – V. 11. – P. 5–66.
2. P. Bao, T.J. Jakson, X. Wang, M.J. Lancaster // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2008. – V. 41. – P. 063001–063021.
3. V.N. Shut, S.R. Syrtsov, V.L. Trublovsky, A.D. Poleyko, S.V. Kostomarov, L.P. Mastyko // Ferroelectrics. – 2009. – V. 386. – P. 125–132.
4. F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 86, № 11. – P. 6355–6366.
5. P.-J. Wang, Z.-Q. Zeng, Z.-L. Gui and L.-T. Li // Mater. Lett. – 1997. – V. 30. – № 4. – P. 275–277.
6. M.W. Cole, P.C. Joshi, M.H. Ervin // J. Appl. Phys. – 2001. – V. 89. – P. 6336–6340.
7. B. Kong, S. Li, T.S. Zhang, J.W. Zhai, F.Y.C. Boey // Prog. Mater. Sci. – 2010. – V. 55. – P. 840–893.
8. J.J. Zhang, J.W. Zhai, M.W. Zhang, P. Qi, X. Yu, X. Yao // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – V. 42. – № 7. – P. 075414–20.
9. V.V. Mitic, Z.S. Nikolic, V.B. Pavlovic, V. Paunovic, M. Miljkovic, B. Jordovic, L. Zivkovic // J. Am. Ceram. Soc. – 2010. – V. 93. – № 1. – P. 132–137. 10. L.A. Xue, Y. Chen, R.J. Brook // Mater. Sci. Eng. B: Solid State Mater. – 1988. – V. 1. – № 2. – P. 193–201.
11. S.-H. Yoon, C.A. Randall, K.-H. Hur // J. Appl. Phys. – 2010. – V. 108. – P. 064101-9.
12. M. Zhang, J. Zhai, B. Shen, X. Yao // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – V. 94. – № 11. – P. 3883–3888.
13. B. Su, T.W. Button // J. Appl. Phys. – 2004. – V. 95. – № 3. – P. 1382–1385.
14. W. Cai, C.L. Fu, J.C. Gao, C.X. Zhao // Advances in Appl. Ceram. – 2011. – V. 110. – № 3. – P. 181–185.
15. J. Jeong, Y.H. Han // Jpn. J. Appl. Phys. – 2004. – V. 43. – P. 5373–5377.
16. H.-F. Cheng // J. Appl. Phys. – 1989. – V. 66. – P. 1382–1388/

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ ТГС-ТГС:Cr⁺³

*В.Н. Шут**, И.Ф. Кашевич*, С.Е. Мозжаров***

**Витебск, ВГУ имени П.М. Машерова; **ИТА НАН Беларуси*

Исследование данной работы относится к области, посвященной созданию, изучению и использованию сегнетоэлектриков с контролируемой доменной структурой. Эта область исследований в последние годы сформировалась в виде отдельного направления науки и технологии – доменной инженерии (domain engineering). В рамках этого направления особое внимание уделяется периодическим доменным структурам (ПДС): методам их создания и свойствам, как с точки зрения фундаментальных основ доменной инженерии, так и практического применения. Актуальность таких исследований обусловлена, в первую очередь, перспективным использованием сегнетоэлектриков с ПДС в устройствах опто- и акустоэлектроники и вычислительной технике.

Целью работы было исследование оптической активности (вращение плоскости поляризации) сегнетоэлектрических кристаллов с послойно-периодическим распределением примеси, наблюдение дифракционных явлений на образцах, полученных из таких кристаллов, а также разработка методики и получение спектров поглощения.

Материал и методы. Исследовались кристаллы триглицинсульфата с послойно-периодическим распределением примеси ионов хрома (ТГС-ТГС:Cr⁺³), получаемые из растворов по разработанной методике [1]. Полученные кристаллы ТГС-ТГС:Cr⁺³ с различным периодом примесной структуры, (рис.1) раскалывались по плоскости спайности (перпендикулярно вектору спонтанной поляризации) на образцы толщиной 1–2 мм и полировались. Для наблюдения дифракционных явлений образцы подвергались кратковременному травлению.