

PACS numbers: 42.70.Qs, 68.37.Hk, 68.55.Nq, 77.80.-e, 77.84.-s, 78.20.Ci, 78.67.-n

## Создание наноструктур за счёт сегнето-антисегнетоэлектрического фазового превращения. Оптические материалы с отрицательным коэффициентом преломления

В. М. Ищук, Н. А. Спиридонов

*Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАН Украины,  
ул. Бакинских Комиссаров, 17<sup>а</sup>,  
83049 Донецк, Украина*

Вследствие слабого различия свободных энергий сегнето- (СЭ) и антисегнетоэлектрического (АСЭ) состояний в твёрдых растворах на основе цирконата-титаната свинца, в объёме образцов сосуществуют домены СЭ- и АСЭ-фаз, имеющие размеры порядка 200–300 Å. Когерентный характер межфазных границ приводит к концентрации упругих напряжений вдоль этих границ. Поскольку эквивалентные узлы кристаллической решётки занимают ионы различного размера, упругие напряжения обуславливают локальное расслоение твёрдого раствора: «большие» ионы вытесняются в домены с большими параметрами кристаллической решётки, а «малые» ионы — в домены с меньшими параметрами решётки. Размеры образовавшихся сегрегатов составляют порядка 80–150 Å. За счёт управления процессом локального распада твёрдого раствора можно получать функциональные материалы с разнообразными наборами физических параметров.

Внаслідок малої відмінності вільних енергій сегнето- (СЕ) та антисегнетоелектричного (АСЕ) станів, у твердих розчинах на основі цирконату-титанату олова в об'ємі зразків співіснують домени СЕ- і АСЕ-фаз, що мають розміри порядку 200–300 Å. Когерентний характер міжфазних меж призводить до концентрації пружних напружень вздовж цих меж. Внаслідок того, що еквівалентні вузли кристалічної ґратниці займають йони з різними розмірами, ці напруження обумовлюють локальний розпад твердого розчину: більші за розмірами йони витискаються в домени з більшими параметрами кристалічної ґратниці, а «малі» йони — у домени з меншими параметрами ґратниці. Розміри сегрегатів, що утворилися, складають порядку 80–150 Å. За рахунок керування процесом локального розпаду твердого розчину можна одержувати функціональні матеріали з різноманітними наборами фізичних параметрів.

Domains of ferroelectric (FE) and antiferroelectric (AFE) phases with the

sizes of 200–300 Å coexist in the in lead zirconate-titanate-based solid solutions samples bulk due to the weak difference of free energies of FE and AFE states. The coherent nature of the interphase domain boundaries leads to the concentration of lattice strains near these boundaries. Since ions with different sizes occupy the equivalent lattice sites, elastic stresses cause a local decomposition of the solid solution: ‘large’ ions are pushed into the domains with larger parameters of a crystal lattice, and ‘small’ ions are pushed into the domains with smaller lattice parameters. Sizes of segregates are 80–150 Å, and their distribution over the bulk is determined by the structure of domains. Functional materials with various sets of physical parameters can be fabricated, including textured ceramic piezoelectric materials, by controlling the local decomposition of solid solutions.

**Ключевые слова:** цирконат свинца, сегнетоэлектрик, антисегнетоэлектрик, фазовый переход, локальный распад твёрдого раствора.

*(Получено 18 октября 2010 г.)*

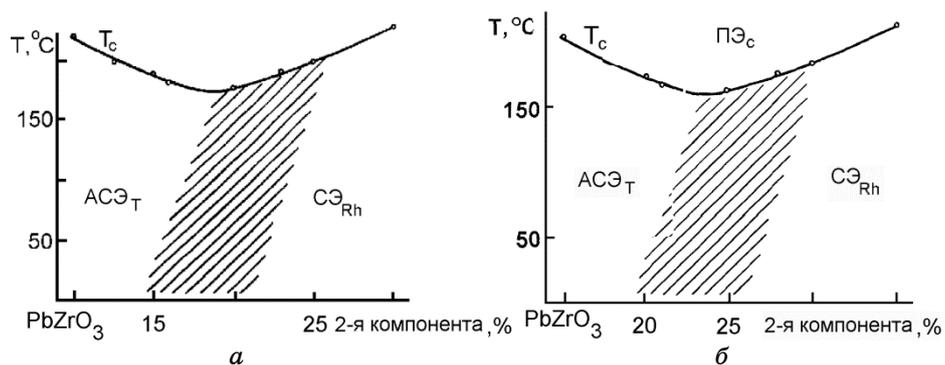
## 1. ВВЕДЕНИЕ

В течение последнего десятилетия показано, что в сложных оксидных соединениях с кристаллической структурой перовскита, вследствие слабого энергетического различия СЭ и АСЭ состояний, домены указанных фаз сосуществуют в широких интервалах изменения внешних термодинамических параметров [1–4]. Неоднородное состояние сосуществующих фаз оказывается стабильным относительно однородного состояния каждой из фаз. Это приводит к ряду замечательных физических эффектов, рассмотренных в [5–7]. Привлекают внимание исследователей эти соединения и с точки зрения прикладного их использования [8].

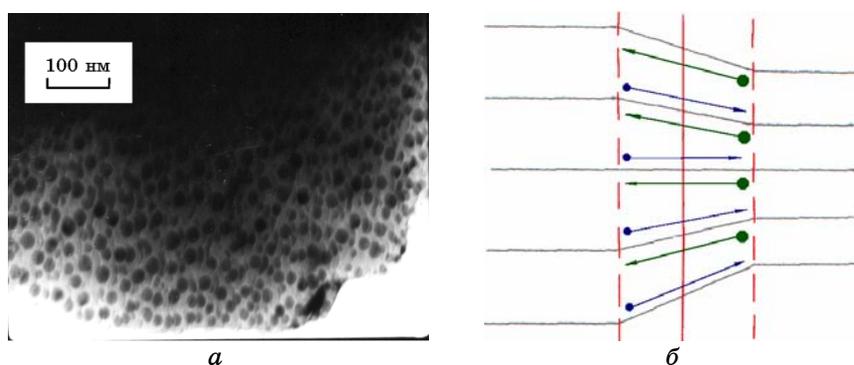
В данной работе приведены результаты исследований, направленных на использование и применение СЭ–АСЭ фазовых переходов (ФП) в материаловедении. В качестве объектов исследований выбраны две системы твердых растворов, одним из компонентов которых является АСЭ цирконат свинца, а вторым — СЭ, приносящий эффекты ангармонизма кристаллического потенциала.

Фазовые диаграммы «состав–температура» ( $y$ – $T$ -диаграммы) рассматриваемых твердых растворов идентичны (рис. 1).

При температурах ниже точки Кюри имеются области СЭ- и АСЭ-состояний, разделенные широкой граничной областью (показанной штриховкой), которая характеризуется сосуществованием доменов СЭ- и АСЭ-фазы. Такое сосуществование было идентифицировано рентгеновским методом и непосредственно наблюдалось методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2) [1, 2, 4, 6]. СЭ-фаза твердых растворов характеризуется ромбоэдрическим типом искажения кристаллической решетки, а АСЭ-фаза — тетрагональ-



**Рис. 1.** Фазовые диаграммы «состав–температура» твердых растворов, исследованных в данной работе, в области сосуществования СЭ- и АСЭ-фаз.



**Рис. 2.** *а* — фотография двухфазной доменной структуры, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии; *б* — схема движения ионов вблизи межфазной границы при локальном распаде твердого раствора.

ным. После воздействия на образцы электрического поля на  $y$ - $T$ -диаграмме появляется область индуцированных СЭ-состояний, и диаграмма приобретает более сложный вид [2, 6], но в данной работе такие эффекты не рассматриваются. Результаты, полученные на двух системах твердых растворов, физически идентичны.

## 2. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Шихта твердых растворов была получена совместным соосаждением из смеси водных растворов нитратов и хлоридов металлов-компонентов с последующим двустадийным синтезом при 550 и 850°C. Поликристаллические образцы получены спеканием при температурах 1320–1340°C в контролируемой атмосфере РbО.

Рентгеновские структурные исследования были выполнены на порошковом дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием Гемонохроматора ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение с длиной волны  $1,54056 \text{ \AA}$ ) и газового позиционно чувствительного детектора BRAUN. Разрешение по углу  $2\theta$  составляло  $0,01^\circ$ .

Исследования мезоскопической структуры твердых растворов были выполнены методом Дебая (со шлифа) с последующим фотометрированием рентгенограмм. Использовали  $\text{CoK}_\alpha$ -излучение, отфильтрованное слоем порошка оксида ванадия. Скорость вращения плоского образца составляла 1 об/с, длительность съемки — 20 мин (по 10 мин для каждого положения плоскости образца, симметричного относительно падающего рентгеновского пучка).

Измерения диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик выполнены стандартными методами [9].

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

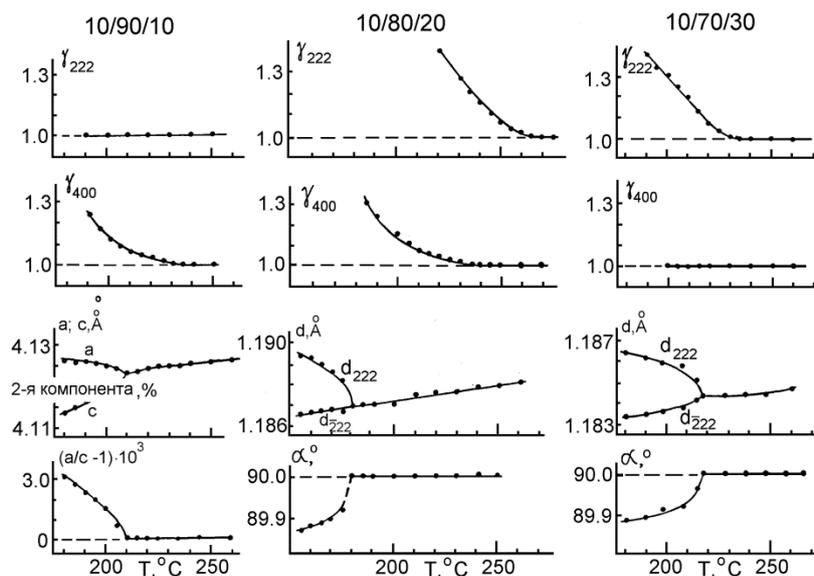
#### 3.1. Рентгеновские исследования в ПЭ фазе

Исследуемые твердые растворы характеризуются высокой степенью размытия параэлектрического (ПЭ) ФП  $\delta$ , когда их состав соответствует области сосуществования СЭ и АСЭ фаз на  $y$ - $T$ -диаграмме (заштрихованная область на рис. 1). При увеличении или уменьшении содержания титана степень размытия ФП значительно снижается.

В работе исследованы зависимости параметров кристаллической решетки и формы линий на рентгеновских дифрактограммах от температуры. Во втором случае были выбраны линии (222) и (400), наиболее характерные для данного класса веществ. Линия (222) является синглетной в случае тетрагонального типа искажений решетки и дуплетной при тетрагональном типе искажений. Линия (400) синглетная при ромбоэдрическом типе искажений и дуплетная при тетрагональном типе искажений кристаллической решетки перовскита.

Поскольку размытие ФП связано с существованием доменов упорядоченных фаз выше точки ПЭ ФП, анализ формы линий позволяет сделать вывод о том, домены каких фаз существуют в ПЭ матрице вещества при высоких температурах.

Экспериментальные результаты обобщены на рис. 3 (параметр асимметрии рентгеновских линий  $\gamma = S_l/S_r$ , где  $S_l$  и  $S_r$  — площади под контуром линии слева и справа от перпендикуляра, опущенного из вершины линии). Как видно, для образцов из заштрихованной области  $y$ - $T$ -диаграммы обе линии (222) и (400) являются асимметричными в широком температурном интервале в ПЭ фазе. Это является следствием существования двухфазных (СЭ + АСЭ) доменов в ПЭ матрице вещества при  $T > T_c$  (см. ниже п. 4.1).



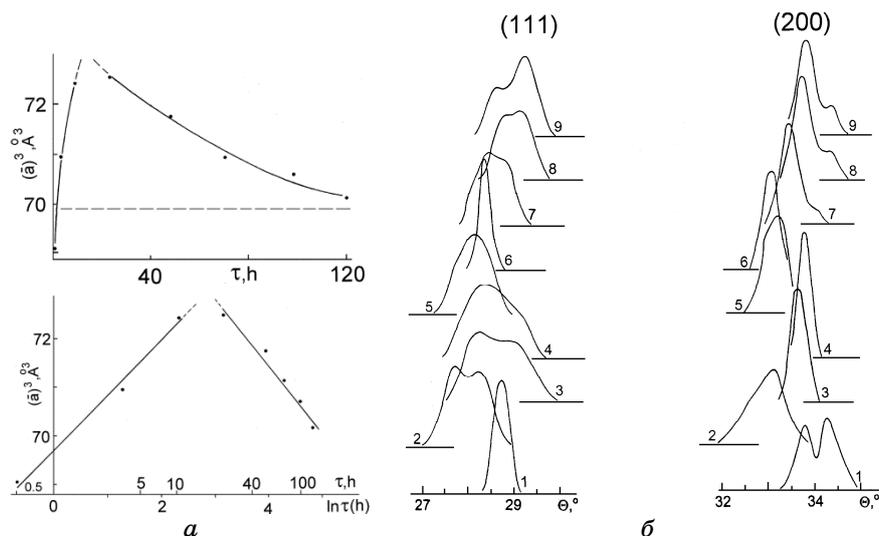
**Рис. 3.** Температурные зависимости параметров кристаллической решетки и формы брэгговских линий для твердых растворов из трех различных участков диаграммы фазовых состояний, приведенной на рис. 1.

### 3.2. Долговременная релаксация

Полученные ранее результаты [10, 11] показывают, что мезоскопическая структура исследуемых твердых растворов непосредственно связана с сосуществованием доменов СЭ- и АСЭ-фаз при температурах ниже точки Кюри и обусловлена локальным распадом и ионной сегрегацией вблизи межфазных доменных границ.

Образцы твердых растворов отжигали при 600°C в течение 22 ч. Затем образцы были закалены на комнатную температуру, выполняли их старение в течение времени  $t$  и съемку рентгеновских дифрактограмм. Дифрактограммы, которые были сняты при 600°C (после отжига), характеризуются наличием только синглетных брэгговских линий. В процессе старения вид дифрактограмм усложняется. Помимо брэгговских линий появляются значительно менее интенсивные размытые диффузные линии (гало) в интервале углов  $\theta = 25\text{--}27^\circ$  (гало 1) и  $\theta = 29\text{--}32^\circ$  (гало 2). Интенсивность, положение и форма гало меняются со временем старения. Меняются также форма и положение линий, характеризующих кристаллическую структуру исследуемых твердых растворов.

На рисунке 4 показаны зависимости от времени старения объема элементарной ячейки и изменение формы и положения брэгговских линий, а на рис. 5 — временные зависимости формы, положений и



**Рис. 4.** Зависимости от времени старения объема элементарной ячейки (*а*) и изменение формы и положения брэгговских линий (*б*) в процессе старения твердого раствора, в котором сосуществуют домены СЭ- и АСЭ-фаз. Время старения  $\tau$ , ч: 1 — 0,25, 2 — 0,5, 3 — 3,5, 4 — 23, 5 — 48, 6 — 72, 7 — 96, 8 — 120.

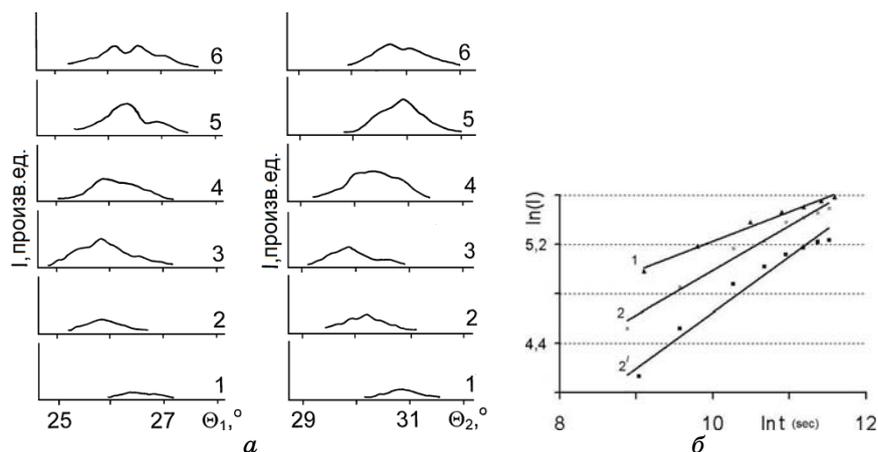
интенсивности диффузных линий.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

##### 4.1. Двухфазное зародышеобразование

Исследуемые твердые растворы при температурах, превышающих точку Кюри, имеют сложную композитную структуру. В первом приближении можно считать, что в ПЭ матрице образцов существуют двухфазные (СЭ + АСЭ) домены, которые можно рассматривать как сочлененные домены СЭ- и АСЭ-фаз. Такая структура может быть понятной, исходя из следующих соображений.

В сегнетоэлектриках объем элементарной кристаллической ячейки возрастает при ФП в упорядоченное состояние по сравнению с таковым в ПЭ-фазе. Для антисегнетоэлектриков этот объем уменьшается при ФП. Поэтому, если домены низкотемпературной фазы сохраняются в объеме образцов выше точки ПЭ ФП, это сопровождается возрастанием упругой энергии (вследствие различия конфигурационных объемов фаз). В случае появления двухфазного (СЭ + АСЭ) домена его конфигурационный объем не отличается от конфигурационного объема ПЭ-фазы, не будет повышаться и упру-



**Рис. 5.** Временные зависимости формы, положений (а) и интенсивности диффузных линий (б) твердого раствора, в котором сосуществуют домены СЭ- и АСЭ-фаз. Время старения  $\tau$ , ч: 1 — 0,25, 2 — 0,5, 3 — 3,5, 4 — 23, 5 — 48, 6 — 72, 7 — 96, 8 — 120.

гая энергия образца в целом. Отношение объемов СЭ- и АСЭ-фаз внутри такого домена зависит от относительной стабильности СЭ- и АСЭ-состояний для каждого конкретного твердого раствора (от расположения на фазовой  $y$ - $T$ -диаграмме относительно границы, разделяющей области СЭ- и АСЭ-состояний), от разности конфигурационных объемов ПЭ-состояния и каждого из упорядоченных состояний.

Дополнительная стабилизация такого двухфазного образования в ПЭ-матрице образцов обеспечивается межфазным взаимодействием СЭ- и АСЭ-фаз внутри двухфазного домена [1, 2], которое обусловлено дальнедействующими полями, генерируемыми параметрами порядка фаз. В частности, это же взаимодействие обеспечивает стабильность двухфазного состояния при низких температурах (заштрихованная область  $y$ - $T$ -диаграммы на рис. 1).

#### 4.2. Локальный распад твердого раствора

Сосуществующие домены СЭ- и АСЭ-фаз имеют различные межплоскостные расстояния и разделены межфазными границами (МФГ).

В работах [1, 4, 6] нами выполнены исследования методом просвечивающей электронной микроскопии структуры сосуществующих СЭ- и АСЭ-доменов (рис. 2). Было показано, что размеры доменов составляют порядка 200–300 Å, МФГ имеют когерентный характер. Не было обнаружено и концентрации деформаций вблизи

МФГ. Это позволяет сделать заключение о внутренней структуре указанных границ. Переход через МФГ (указанную МФГ можно назвать затравочной или «голой») сопровождается непрерывным сопряжением кристаллических плоскостей. Такой когерентный характер должен сопровождаться возрастанием упругой энергии решетки вдоль границ.

В рассматриваемых веществах эквивалентные узлы кристаллической решетки занимают ионы, имеющие различные размеры и/или различные заряды. Внутри однофазного домена (вдали от его границ) каждый из ионов не подвергается воздействию сил (правильнее сказать, что результирующая сила, действующая на каждый из ионов, равна нулю).

Другая ситуация складывается вблизи МФГ. Баланс сил нарушается. «Большие» ионы вытесняются в домены с большим конфигурационным объемом и, соответственно, с большими межплоскостными расстояниями. «Маленькие» ионы вытесняются в домены с меньшими межплоскостными расстояниями. Такой процесс сопровождается, с одной стороны, снижением упругой энергии вдоль МФГ, и, с другой стороны, возрастанием энергии, обусловленной отклонением состава твердого раствора от равновесного. Указанный процесс заканчивается, когда структура новой МФГ будет соответствовать минимуму энергии. Такая МФГ является «одетой». Далее термин МФГ будем использовать именно для такой границы.

Таким образом, образование гетерофазной структуры сопровождается нарушением химической однородности образцов. При высоких температурах, когда нет сосуществования СЭ- и АСЭ-фаз, образцы остаются однородными.

#### 4.3. Долговременная релаксация

Анализ временных зависимостей, формы диффузных линий, также как и отсутствие этих линий на дифрактограммах, снятых при 600°C, еще раз подтверждают связь долговременной релаксации и образования сегрегатов с межфазными доменными границами. Процесс установления равновесного состояния в твердых растворах, в которых реализуется состояние сосуществующих СЭ- и АСЭ-фаз, является долговременным — он продолжается не менее 5 суток. Процесс является многостадийным [10, 11]. Оценка размеров сегрегатов (исходя из формы диффузных линий) дает значения порядка 80–150 Å.

Процессы долговременной релаксации немонотонные, что связано с условием «сильного отклонения от равновесности» на начальной стадии сразу после закалки. В случае «слабого отклонения от равновесности» процесс является монотонным и описывается экспоненциальным законом.

#### 4.4. Создание текстурированных наноструктур

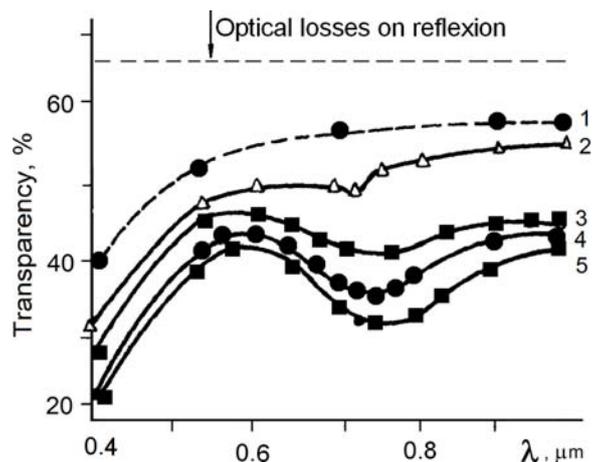
Поскольку неоднородная структура и сегрегаты вдоль межфазных границ рождаются в процессе ФП, а самим переходом можно легко управлять (электрическим полем, давлением и т.д.) и он является долговременным, то легко можно управлять и микроструктурой твердых растворов. В частности, можно создавать текстурированную структуру рассматриваемых материалов при  $T > T_c$ , которая остается стабильной после отключения внешних воздействий на образцы.

Если охлаждение от высоких температур осуществлять в электрическом поле, то распределение осей спонтанной поляризации (а значит, и распределение направлений межфазных СЭ–АСЭ-границ) зарождающихся двухфазных доменов будет задаваться направлением поля. В этом случае после охлаждения в образцах создается текстура, которая при комнатной (и близкой к ней) температуре стабилизируется сегрегатами на межфазных границах. Образцы являются макроскопически поляризованными, и в них легко возбудить пьезоэлектрический резонанс. Если же выполнить дополнительную поляризацию образцов полем, направление которого совпадает с направлением поля в процессе термоэлектрической обработки, то материалы обладают набором свойств, которые недоступны при других видах обработки материалов.

#### 4.5. Оптические материалы с отрицательным коэффициентом преломления

Как известно из результатов исследования распространения электромагнитного излучения СВЧ-диапазона в композитах диэлектрик–металл, возможно явление отрицательного коэффициента преломления при длинах волн, соответствующих периоду распределения металлических включений в диэлектрической матрице. Для оптического диапазона такие структуры создать пока не удалось вследствие ряда принципиальных ограничений (этот вопрос в данной работе не обсуждается).

Если в процессе фазовых превращений в твердых растворах из заштрихованной области диаграммы на рис. 1 локальный распад осуществить таким образом, чтобы сегрегаты обладали металлической проводимостью (основная матрица является диэлектриком с проводимостью порядка  $10^{-14}$ – $10^{-16}$  Ом·см), то можно получать оптические материалы с отрицательным коэффициентом преломления в диапазоне длин волн, соответствующих размерам доменов сосуществующих фаз. В качестве примера на рис. 6 показаны зависимости прозрачности одного из таких материалов от длины световой волны. Как видно, на этих зависимостях имеются провалы, соответствующие реализации режима отрицательного преломления



**Рис. 6.** Зависимость светопропускания от длины волны электромагнитного излучения прозрачного композитного материала в виде диэлектрической матрицы с металлопроводными сегрегатами. Увеличение номера у кривых соответствует увеличению проводимости сегрегатов.

света. Глубиной модуляции можно управлять за счет изменения проводимости сегрегатов. Возможно подбирать оптический диапазон, в котором реализуется режим отрицательного преломления света, за счет изменения положения твердого раствора на диаграмме «состав–температура» или за счет изменения положения на диаграмме «электрическое поле–температура» путем изменения разности потенциалов на электродах элемента. Однако наиболее интересные результаты получены на тонкопленочных структурах.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. V. M. Ishchuk, E. A. Zavadskiy, and O. V. Presnyakova, *Sov. Phys.—Solid State*, **26**: 437 (1984).
2. V. M. Ishchuk, N. I. Ivashkova, and S. V. Matveev, *Phase Transitions*, **53**: 23 (1995).
3. V. M. Ishchuk, V. N. Baumer, and V. L. Sobolev, *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**: L177 (2005).
4. V. M. Ishchuk and S. V. Matveev, *Ferroelectrics*, **163**: 89 (1994).
5. V. M. Ishchuk, *Ferroelectrics*, **256**: 75 (2001).
6. V. M. Ishchuk, *Ferroelectrics*, **289**: 1 (2003).
7. V. M. Ishchuk, *Ferroelectrics*, **289**: 33 (2003).
8. V. M. Ishchuk, V. L. Sobolev, N. A. Spiridonov, *J. Appl. Phys.*, **101**: 124103 (2007).
9. *IEEE Standard on Piezoelectricity. IEEE Standard 176–1978* (1978).
10. V. M. Ishchuk, Z. A. Samoylenko, and V. L. Sobolev, *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**: 11371 (2006).
11. V. M. Ishchuk, Z. A. Samoylenko, and V. L. Sobolev, *Ferroelectrics*, **377**: 36 (2008).