

## СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЦТС З ДОМІШКАМИ

При дослідженні впливу електричних полів на структуру і властивості матеріалів ЦТС з домішками показано, що неоднорідність у зразках змінюється за рахунок руху доменних і міжфазних границь, що призводить до зміни кристалічної ґратки і виникненню індукованих фазових переходів.

It was showed under investigation of influence of electric fields on the structure and properties of ZTP materials with additions, that unhomogeneity of the samples changes due to movement of domain and interphase sides that leads to modification of crystal lattice and appearance of induced phase transmissions.

Доменна структура матеріалів на основі цирконата-титаната свинцю (ЦТС) приваблює до себе дослідників у зв'язку із залежністю електрофізичних властивостей від кількості рухомих доменних стінок. Але пряме вивчення доменної структури, її вплив на діелектричні, п'єзоелектричні властивості в сегнетоелектриках ЦТС сильно заважають малі розміри зерен і складність інтерпретації її доменної структури. Процес поляризації сегнетокераміки являє собою переорієнтацію певним чином орієнтованих доменів. На рівні кристалографічної ґратки процес поляризації являє собою зміщення підґраток кисню, свинцю, цирконію і т.д. відносно деякої системи координат.

На фазовій діаграмі (ФД) твердих розчинів ЦТС спостерігається міжфазовий максимум (МФМ), що відокремлює тверді розчини з тетрагональним і ромбоєдричним спотвореннями елементарних комірок. Спочатку МФМ розглядали як межу різкого структурного переходу в твердих розчинах при зміні складу. Надалі показали, що вона складає 10-16 % мол. [1].

Однак питання про протяжність області існування двох фаз в ЦТС зі складними домішками і вплив електричного поля на структуру в області низьких температур недостатньо вивчені і тому були проведені рентгенографічні дослідження.

Для вивчення протяжності області існування фаз з тетрагональним і ромбоєдричним спотвореннями при низьких температурах у ЦТС зі складними домішками параметри елементарних комірок розраховували за дифракційним відби-

ванням від площин  $\sum h^2 k^2 l^2 = 4, 6, 10, 12$ . Наявність областей з ромбоєдричним спотворенням оцінювалось в кубічному наближенні за появою дифракційного максимуму (222), а областей з тетрагональним спотворенням – за появою триплету (103), (301), (310). Для ЦТС (50:50) з домішками скла ( $\text{Sr}(\text{Ta}, \text{Mn})\text{O}_3$ ) дифракційні максимуми з  $\sum h^2 k^2 l^2 = 4, 6$  розщеплені, що свідчить про тетрагональне спотворення елементарних комірок, а розщеплення дифракційних максимумів з  $\sum h^2 k^2 l^2 = 12$  на два максимуми вказує на присутність областей з ромбоєдричним спотворенням елементарної комірки. В ЦТС (47:53) дифракційні максимуми з  $\sum h^2 k^2 l^2 = 4, 6, 12$  показують на наявність ромбоєдричних спотворень фаз, розщеплення дифракційних максимумів з  $\sum h^2 k^2 l^2 = 10$  на три максимуми свідчить про присутність тетрагонального спотворення елементарних комірок. Для ЦТС (50:50) з домішками скла,  $\text{MnO}_2$ , дифракційні максимуми з  $\sum h^2 k^2 l^2 = 10, 12$  відповідають (222), зникає розщеплення і зупиняється зміна ширини максимуму  $\sum h^2 k^2 l^2 = 10$  при співвідношенні (47:53).

Таким чином, область співіснування фаз з тетрагональним і ромбоєдричним спотворенням в ЦТС з складними домішками при низьких температурах складає 5-10 % мол.

Вивчені залежності параметрів елементарних комірок від складу твердих розчинів для поляризованих і неполяризованих зразків: у

зразках з тетрагональним спотворенням елементарних комірок збільшується параметр  $c$  вздовж осі, а з ромбоєдричним спотворенням – відбувається збільшення параметру  $a$  вздовж ребра псевдокубічної комірки. При цьому, така розрахункова величина, як об'єм елементарної комірки у поляризованих зразків, при зміні симетрії від тетрагональної до ромбоєдричної збільшується стрибкоподібно, в той час як у неполяризованих зразків спостерігається плавна зміна об'єму. Це зумовлено тим, що після поляризації ребро псевдокубічної комірки для зразків з ромбоєдричним спотворенням кристалів збільшується на більшу величину, ніж параметр  $c$  елементарних комірок з тетрагональним спотворенням.

В залежності від полярності електричного поля середні параметри елементарних комірок змінюються по-різному. Зміна параметру  $c$  при отриманні дифрактограми з поверхні зразку, до якої прикладався позитивний потенціал менший, ніж з поверхні з відсутнім електродом. Ця відмінність пояснюється поверхневим ефектом в приелектродних областях, при цьому у від'ємного електроду виникає дуже тонкий шар з великим спотворенням елементарних комірок. Параметри елементарних комірок після поляризації зразків змінювались в усіх досліджуваних твердих розчинах. Термічна деполяризація зразків приводить до вихідних параметрів елементарних комірок. Така зміна параметрів властива тільки матеріалам, що відповідають за складом морфотропної області. Найбільша інтенсивність процесу зміни періодів кристалічної ґратки

відповідає тим значенням електричного поля, при яких найбільш інтенсивно відбуваються доменні переорієнтації. Явище зміни періодів кристалічної ґратки можна пояснити тим, що зразки твердих розчинів характеризуються великою степінню неоднорідності за складом, механічною напругою, внутрішнім електричним полем, дифрактністю. В процесі прикладення електричного поля неоднорідність збільшується за рахунок доменних і міжфазних границь, доменних переорієнтацій та індукованих ФП. Все це приводить до того, що переміщення і зміна локальних механічних напруг і електричного поля викликають додаткові механічні і електричні навантаження, які деформують кристалічну ґратку. Крім цього, зміна періодів кристалічної ґратки при дії електричного поля пояснюється зміною концентрації компонент у фазах, які залежать від концентрації компонент у зразку і концентрації тетрагональної і ромбоєдричної фаз в зразку. При зміні концентрації фаз в зразку відбувається зміна концентрації компонент у фазах, що і приводить до зміни періодів ґратки в твердих розчинах ЦТС [2].

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Исупов В.А.* О причинах противоречий области сосуществования фаз в твердых растворах ЦТС // ФТТ. - 1980. - **22**, №6. - С.172-177.
2. *Петренко О.Г.* Дефекти структури та властивості перовскітових сполук. – Донецьк: "Юго-Восток", 1997.