

## СТРУКТУРНІ МОДЕЛІ У ПЕРОВСКІТАХ

Запропонована дислокаційна модель для сегнетоелектриків, базується на розгляді локальних електричних полів точкових дефектів і домішок поблизу лінійних недосконалостей, що дозволяє прогнозувати вплив складних добавок нестехіометрії на фізичні властивості матеріалів.

The dislocations model for ferroelectrics, based on examination of local electric fields of point defects and admixtures near by line imperfections is proposed. It allows to predict the influence of the complex additives and non-stoichiometry on the physical properties.

Широке застосування сегнетоелектриків на основі цирконату-титанату свинцю (ЦТС) у значній мірі зумовлене можливістю суттєвої зміни фізичних параметрів та отримання різних сукупностей властивостей шляхом модифікації, зміни складу та структури твердих розчинів. Великий об'єм експериментальних даних з вивчення модифікації призвів до виникнення уявлень про "сегнетожорсткі" (СЖ) та "сегнетом'які" (СМ) добавки. Позначення пов'язані з "жорсткістю" або "м'якістю" п'єзоелектрика по відношенню до деполіризації, тобто до переорієнтації сегнетоелектричних доменів. СЖ характеризується підвищеним коерцитивним полем, утрудненням рухливості доменних границь, а СМ – навпаки.

Існує однозначна кореляція між СМ або СЖ характером впливу складних добавок на фізичні властивості та відповідно їх донорними або акцепторними властивостями [1].

Незважаючи на це фізичні причини взаємозв'язку СМ або СЖ властивостей з концентраціями вакансій недостатньо відомі. Дефекти кристалічної ґратки взаємодіють з рухливою доменною стінкою опосередковано через пов'язані з ними пружні та електричні поля. З геометричних міркувань випливає, що взаємодія доменної стінки з точковими дефектами менш ефективна, ніж взаємодія з протяжними дефектами. Іони свинцю і кисню разом утворюють щільну упаковку у перовскітовій структурі кристалів ЦТС. Тому не зрозуміло, чому локальні поля, які утворюються вакансіями свинцю та кисню, повинні впливати на рухомість доменних стінок протилежно. Це стосується і локальних полів асоціатів точкових дефектів. Внесок релаксації таких диполів в орієнтаційну поляризацію повинен бути також

одного знака для донорних і акцепторних домішок.

Вирішальний аргумент проти однозначного взаємозв'язку степені СМ, СЖ з концентрацією вакансій кисню (свинцю) отриманий при експериментальному вивченні властивостей ЦТС з різною концентрацією вакансій [2]. Але більш плідним виявляється розгляд ролі не точкових, а лінійних дефектів – дислокацій.

Розглянемо запропоновану дислокаційну модель у сегнетоелектриках. Згідно з існуючими фізичними уявленнями внесок орієнтаційної поляризації у діелектричні величини у слабких електричних полях визначається коливаннями доменних стінок або локальних виступів на них – зародків доменних стінок з іонним напрямком поляризації. Дефекти кристалічної структури впливають на рух доменних стінок опосередковано через пов'язані з ними локальні та електричні поля. У даній моделі розглядається взаємодія сегнетоелектричних доменних границь з локальними електричними полями дислокацій. Експериментально взаємодія дислокацій з доменними границями в ЦТС підтверджується нами за допомогою просвітлюючої електронної мікроскопії [2,3]. Припускається, що чим сильніше локальне електричне поле дислокації, тим більша ефективність рухомої доменної стінки як стопора. Отже, збільшення кількості дислокацій та їх локальних полів, зменшення рухливості доменних стінок призводять до росту степеня СЖ сегнетоелектрика.

В іонних кристалах локальні електричні поля виникають у результаті накопичення у пружних полях дислокації заряджених власних точкових дефектів (атмосфери Дебая-Хюккеля) та доміш-

кових іонів (атмосфери Коттрела). Згідно з висновками теорії дислокацій [4], в атмосферах Дебая-Хюккеля здебільшого накопичуються точкові дефекти з найменшою енергією утворення. Такими дефектами ЦТС є іонні вакансії свинцю, які зумовлюють негативний заряд атмосфер Дебая-Хюккеля.

Концентрація вакансій (домішок) поблизу дислокації визначається не лише вільною енергією їх утворення у неспотвореній кристалічній матриці, але й величиною пружного поля.

На якісному рівні вплив багатьох факторів на фізичні властивості ми пояснюємо, розглядаючи викликані ними зміни у вакансійних і домішкових атмосферах дислокацій.

#### **Вплив нестехіометрії по РвО на властивості не модифікованого ЦТС.**

У не модифікованих ЦТС із збільшенням відхилення від стехіометрії зростає коерцитивне поле  $E_C$ , зменшуються діелектричні величини. Запропонована модель пояснює збільшення СЖ ростом кількості стопорів – граничних дислокацій з вектором Бюргерса  $1/2 \langle 110 \rangle$ , які оточують планарні дефекти – площини кристалографічного зсуву, що відповідають за нестехіометрію. Внесок у зниження рухливості сегнетоелектричних доменних стінок дають також електричні поля, які виникають при взаємодії вакансій і домішок з планарними дефектами.

#### **Модифіковані добавки.**

Запропонована модель пояснює вплив добавок на властивості ЦТС підсиленням чи послабленням електричного заряду вакансійних атмосфер дислокацій зайвим зарядом домішкових іонів в атмосферах Коттрела. Іони донорних домішок, які мають надлишковий додатний заряд порівняно із заміщеним іоном, компенсують від'ємні заряди вакансій свинцю в атмосферах Дебая-Хюккеля та послаблюють локальні електричні поля дислокацій. Навпаки, надлишковий від'ємний заряд іонів акцепторних домішок підсилює локальні поля. У першому випадку рухливість доменних стінок зростає і п'єзокераміка стає СМ. У другому випадку гальмування доменних стінок підсилюється, і це призводить до отримання СЖ ЦТС.

У матеріалах ЦТС з домішками скла швидше відбувається перекристалізація кристалічної фази, утворення додаткових катіонних і аніонних вакансій, зміна вакансій свинцю та кисню, і вирівнювання їх концентрації по зразку.

#### **Вплив нестехіометрії по РвО на властивості модифікованої ЦТС.**

У матеріалах з добавками, як і у не модифікованих ЦТС, збільшення нестехіометрії призводить до монотонної зміни властивостей у сторону зниження СМ. У СЖ матеріалах з добавками збільшення нестехіометрії спочатку призводить до зміни властивостей у сторону СМ, а потім, після досягнення максимумів, усі властивості змінюються у протилежному напрямку поблизу низькосвинцевої межі області гомогенності.

У рамках запропонованої моделі різний характер впливу нестехіометрії на властивості ЦТС з СМ та СЖ добавками можна пояснити так.

Локальне електричне поле  $E_{лок}$ , яке визначає ефективність дислокації як стопора доменної стінки, у СЖ матеріалі значно вище, ніж у СМ. При збільшенні нестехіометричного дефіциту оксиду свинцю кількість стопорів в обох випадках зростає і одночасно знижуються поля домішкових іонів, що припадають на одну дислокацію. У результаті величина  $E_{лок}$  у СЖ матеріалі знижується, а у СМ – збільшується. Сумарна ефективність стопорів, що визначає величину коерцитивного поля, змінюється як добуток кількості стопорів на локальні електричні поля [2].

Отже, запропонована нова дислокаційна модель сегнетоелектриків ЦТС базується на розгляді локальних електричних полів точкових дефектів і домішок поблизу лінійних недосконалостей. Модель дозволяє якісно прогнозувати вплив модифікуючих добавок, нестехіометрії та інших факторів на фізичні властивості.

#### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. *Фесенко Е.Г.* Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. - М.: Атомиздат, 1972.
2. *Петренко О.Г.* Дефекти структури та властивості перовскітових сполук. - Донецьк: "Юго-Восток", 1997.
3. *Приседский В.В.* Химия нестехиометрических сегнетоэлектриков  $A^{II}B^{IV}O_3$ : Дис. ... док. хім. наук. - Донецьк, 1984.
4. *Хирт Дж., Лоте И.* Теория дислокаций. - М.: Наука, 1972.