

05;06;12

Наноструктурированный мультиферроик $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ и его физические свойства

© Э.Н. Убушаева,¹ К.Г. Абдулвахидов,² И.В. Мардасова,² Б.К. Абдулвахидов,²
М.А. Витченко,² А.А. Амиров,³ А.Б. Батдалов,³ А.Г. Гамзатов³

¹ Московский авиационный институт,
125993 Москва, Россия

² Южный федеральный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

³ Научно-исследовательский институт физики Дагестанского НЦ РАН,
367003 Махачкала, Россия
e-mail: phys.kam@mail.ru

(Поступило в Редакцию 6 октября 2009 г. В окончательной редакции 26 февраля 2010 г.)

Изучен поликристаллический мультиферроик $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PEN), полученный твердофазным методом, спеканию которого предшествовала обработка при комнатной температуре синтезированного порошка PFN в наковальнях Бриджмена силовым воздействием в сочетании со сдвиговой деформацией (СВСД). Проведен сравнительный анализ электрофизических свойств и структурных параметров рабочих и эталонного образцов. Показано, что, начиная с величины СВСД, равной 200 МПа, доминирующую роль в формировании физических свойств играют точечные дефекты.

Одной из важнейших задач технологии сегнетокерамики является совершенствование методов получения функциональных поликристаллических сегнетоэлектриков (ФПС) с прогнозируемыми свойствами. Если получение крупнозернистых ФПС и управление их физическими свойствами различными вариациями технологических параметров являются решенными вопросами, то в связи с обнаружением интересных свойств наноразмерных структур (НС) и широкой возможностью их практического применения остается актуальным получение ФПС с нанометровыми размерами кристаллитов со стабильными свойствами.

Среди способов управления физическими свойствами ФПС перспективным является способ целенаправленного воздействия на кинетические параметры твердофазных реакций путем изменения концентраций структурных дефектов синтезированного материала без нарушения стехиометрии, обеспечивающий заданный набор структурно-чувствительных свойств. При этом важную роль в формировании свойств ФПС играют микро- и мезоскопические области (доменная структура, зерна, субзерна, блоки и аморфизированная межкристаллическая прослойка), однородность их размеров и точечные дефекты. Для поликристаллических НС вопрос однородности размеров кристаллитов, а значит и стабильности свойств, является первоочередным, так как многие керамические нанокристаллические структуры получают в метастабильных состояниях с мультимодальным характером распределения зерен по размерам, а ФПС чаще всего предназначены для эксплуатации при изменяющихся во времени внешних воздействиях. Однако решение проблемы однородности размеров можно осуществить путем подбора соответствующей концентрации и типа структурных дефектов методом механоак-

тивации с последующим спеканием сегнетоэлектриков в температурно-временных интервалах, определяемых для каждого состава экспериментальным путем.

Образцы, методика их получения и изучения

Возросший в последнее время интерес к мультиферроикам из-за их широких возможностей для практического применения заставляет исследователей заниматься поиском сложных неорганических соединений-мультиферроиков со стабильной структурой и физическими свойствами. Одним из таких перспективных материалов является керамический мультиферроик $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PFN), получение которого по сравнению с другими мультиферроиками, например BiFeO_3 , в технологическом отношении не представляет собой трудности, а с экспериментальной точки зрения для его исследования пригодны классические методы изучения свойств диэлектриков, полупроводников и ферромагнитных материалов.

Данная работа, где представлена часть результатов комплексного изучения релаксорной керамики PFN, подвергнутой на этапе приготовления СВСД с целью формирования размерных свойств, является продолжением работ по изучению свойств ряда свинецсодержащих сегнетоэлектриков-релаксоров $\text{Pb}B'B''\text{O}_3$ (B' — Sc или In, B'' — Ta или Nb) [1–3]. Ниже приведены результаты изучения PFN методами рентгеновской дифрактометрии, электрофизики и зондовой микроскопии.

Получению керамики предшествовал синтез прекурсора по „колумбитному“ методу при температуре 1000°C в течение 2 h. Последующий синтез с оксидом свинца PbO осуществлялся при температуре 1000°C в те-

чение 1 h. Из синтезированного PFN приготавливались одинаковые по массе навески и подвергались обработке СВСД в наковальнях Бриджмена [2]. Нижняя наковальня вращалась с фиксированной скоростью. По шесть компактов, обработанных при фиксированных величинах СВСД, растирались в ступке с этиловым спиртом в течение 0.5 h, и обычным прессованием при комнатной температуре изготавливался для спекания образец в виде диска диаметром 10 mm. Аналогичным образом были приготовлены семь рабочих образцов, отличающихся только по величине силового воздействия. Далее рабочие образцы вместе с эталоном спекались в закрытом платиновом тигле при температуре 1000°C в течение 2 h. С целью избежания потерь PbO спекание происходило в засыпке из цирконата свинца PbZrO_3 . Полученные керамические образцы имели толщину 0.5 и диаметр 9 mm.

Фазовый состав и структурные параметры образцов при комнатной температуре изучались на рентгеновском дифрактометре HZG-4B. Точность измерения параметра решетки a составляла $\pm 0.001 \text{ \AA}$. Морфология микроstructures образцов изучалась с помощью сканирующего зондового микроскопа NanoEduktor. Для электрофизических измерений в качестве электродов наносился аквадаг. Диэлектрические измерения проводились на стандартном измерительном оборудовании. Электропроводность излучалась по схеме вольтметра-амперметра с помощью электрометра В7-30, а пироток — в квазистатическом режиме с помощью фотоэлектрического усилителя Ф116/2. Скорость изменения температуры $\Delta T/\Delta t$ составляла 1.9° C/s .

Экспериментальные результаты и обсуждение

Прежде всего, отметим, что PFN является мультиферроиком, в котором наблюдаются три сегнетоэлектрических ФП (35, 80 и 107°C) [4] и один магнитный ФП (−130°C) из парамагнитного в антиферромагнитное состояние [5]. При электрофизических измерениях характерная для PFN высокая проводимость часто маскирует эффекты структурных изменений, обусловленные спонтанной деформацией в окрестностях температур сегнетоэлектрических ФП, и по этой причине не всегда можно фиксировать все фазовые переходы. По этой же причине в PFN в многочисленных работах не была обнаружена дисперсия ϵ , и он не был включен в класс релаксорных сегнетоэлектриков. Однако результаты [4–7] показывают, что для $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ характерны черты релаксоров, и выражение, представляющее собой разность поляризуемостей ионов B' и B'' , приведенное в качестве эмпирического критерия релаксоров [8,9], неприменимо к PFN.

Предварительное рентгендифрактометрическое изучение порошковых образцов PFN после СВСД показало,

что рост давления до 200 МПа сопровождается достаточно резким увеличением интегральных интенсивностей I_{110} , I_{220} и концентраций дислокаций. Большая часть подводимой механической энергии расходуется на измельчение блоков мозаики. До этого давления приращение интегральной интенсивности $+\Delta I$, обусловленное ростом степени мозаичности блоков намного превосходит долю ослабления интенсивности $-\Delta I$, вызванную статическим и динамическим искажениями. Здесь концентрация точечных дефектов еще мала, а дислокаций — максимальна.

Дальнейшее увеличение СВСД приводит к более активной генерации точечных дефектов, уменьшению размеров областей когерентного рассеяния и концентраций дислокаций. Оценка полных среднеквадратичных смещений $\sqrt{U^2}$, проведенная по формуле:

$$\overline{U^2} = \frac{9a^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2}}{16\pi^2 [(h_2^2 + h_2k_2 + k_2^2) - (h_1^2 + h_1k_1 + k_1^2)]} \times \ln \left[\frac{(I_1/I_2)_{\text{work}}}{(I_1/I_2)_{\text{etalon}}} \right],$$

где $\overline{U^2}$ — сумма среднеквадратичных динамических и статических искажений, α — угол ромбоэдричности, h и k — индексы дифракции, I_1 и I_2 — интегральные интенсивности узлов 110 и 220 соответственно, показала, что $\sqrt{U^2}$ с ростом величин СВСД уменьшается плавно (рис. 1).

Хотя рентгеноструктурное излучение при комнатной температуре не выявило присутствия посторонних фаз в составе спеченных керамических образцов, диэлектрические измерения показали существенное различие в свойствах каждого образца. На рис. 2 приведены результирующие графики, построенные по максимальным значениям диэлектрической проницаемости ϵ_{max} и температуры T_{max} , соответствующих высокотемпературному ФП (107°C). Как видно, с ростом давлений обработки синтезированного материала температура T_{max} понижается, а ϵ_{max} после некоторого уменьшения в

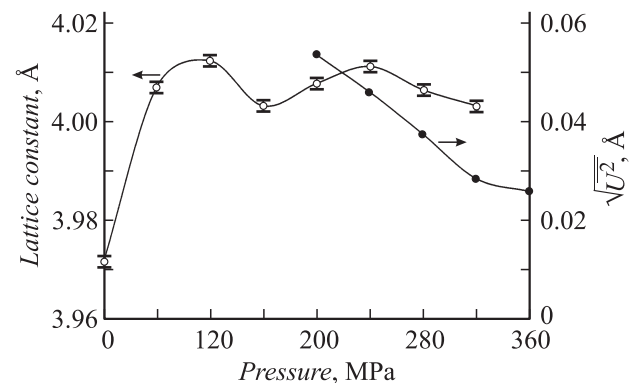


Рис. 1. Зависимость параметра решетки a и полных среднеквадратичных смещений $\sqrt{U^2}$ $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ от давления при обработке.

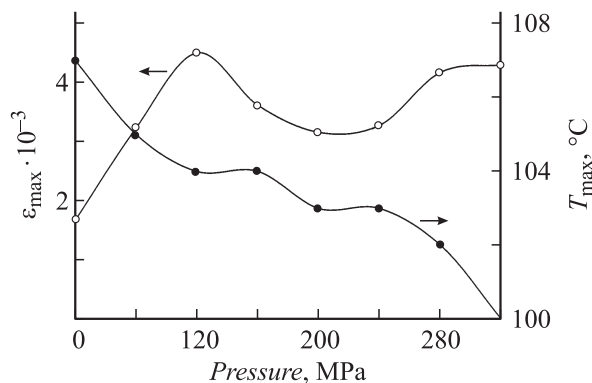


Рис. 2. Зависимость значений диэлектрической проницаемости ϵ_{\max} и температуры T_{\max} керамики $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ от давления при обработке.

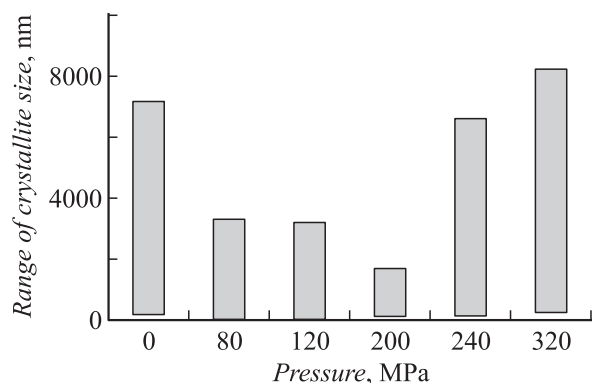


Рис. 3. Зависимость разброса размеров кристаллитов керамики $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ от давления при обработке.

интервале значений давления 120–200 МПа монотонно растет. Аналогичное поведение зависимости T_{\max} от приложенного давления было обнаружено и в работе [10].

Сканирование зондовым микроскопом предварительно протравленных поверхностей керамических образцов показало, что минимальные размеры кристаллитов были достигнуты при величине СВСД, равной 120 МПа, и составили 30 нм (рис. 3). Параметр решетки a и диэлектрическая проницаемость ϵ образца, обработанного при этой величине СВСД, достигают максимальных значений (см. рис. 1, 2). Несмотря на достаточно большой разброс размеров зерен этот образец, скорее всего, имеет наилучшее согласие размеров кристаллитов и толщины межкристаллитной аморфизированной прослойки. В противном случае в разных кристаллитах образца за счет неоднородных напряжений при переходе из парафазы в сегнетофазу могут иметь место такие нежелательные эффекты, как зажатие доменов, растрескивание образца и т. д.

Обработка материала при величине СВСД, равной 20 МПа, привела к резкому сокращению интервала разброса размеров зерен, а ϵ_{\max} имела минимальное значение среди образцов, обработанных силовым воздействием. Рост зерен, достаточно большой их разброс по

размерам и увеличение диэлектрической проницаемости, достигаемых при дальнейшем увеличении СВСД, можно объяснить интенсификацией процесса диффузии и рекристаллизационными процессами, развивающимися в PFN при спекании.

Изучение температурной зависимости удельной электропроводности $\sigma(T)$ образцов показало, что характерная для области ФП аномалия, заключающаяся в резком увеличении σ при ФП (35°C), явно наблюдается только для эталонного образца (рис. 4), а ФП при 80 и 107°C сопровождаются незначительными аномалиями σ . Для зависимостей $\sigma(T)$ всех образцов характерен экспоненциальный рост после температуры T_{\max} (107°C), соответствующей высокотемпературному ФП. Образец, обработанный при величине СВСД, равной 200 МПа, имел проводимость на два порядка выше, чем образцы, обработанные при меньших значениях СВСД. Последующее увеличение значений силового воздействия привело к уменьшению σ в области высокотемпературного ФП (107°C) на порядок по сравнению с проводимостью эталонного образца. Энергия активации локальных уровней E_a , измеренная из наклона зависимости $\ln(\sigma) = f(1/T)$, для эталонного и образцов, обработанных при СВСД менее 200 МПа, с ростом величины силового воздействия растет и заключена в пределах 1.71–1.87 eV, а обработка при величине силового воздействия, равной 200 МПа, привела к уменьшению E_a до 0.36 eV. Однако с дальнейшим ростом СВСД характер изменения E_a был немонотонным, но его значение не превышало 0.5 eV при силовом воздействии, равном 320 МПа. Приложенное усилие, равное 200 МПа, является некоторой пороговой величиной, после которой доминирующую роль в элементарных актах диффузии при спекании керамики и транспортных свойствах заряда при электрических измерениях начинают играть не столько удельные поверхности зерен $s_{\text{specific}} = S/V$, сколько точечные дефекты, генерируемые в процессе СВСД, на что указывают резкий скачок проводимости и уменьшение E_a .

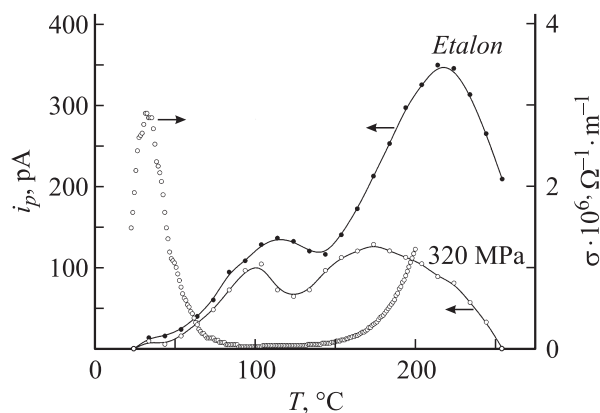


Рис. 4. Температурные зависимости удельной электропроводности σ эталонного образца и пиротока I_p эталонного и рабочего (320 МПа) образцов керамики $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$.

Рассмотрим теперь зависимость поведения пиротока (i_p) от значения приложенного давления (см. рис. 4). Характерным для температурной зависимости $i_p(T)$ эталонного образца является наличие размытых аномалий в окрестностях температур 35, 80 и 120°C, соответствующих ФП в этих точках. Обработка СВСД привела к более четкому пиротоклику в окрестности 35°C и смещению максимума i_p , наблюдаемого в окрестности 120 и 107°C. Однако характерным для всех обработанных образцов является подавление величины i_p по сравнению с эталонным образцом того же состава, но не подвергнутого силовому воздействию.

В PFN, как в гетерофазном объекте, в некоторых температурных интервалах могут сосуществовать несколько фаз с близкими значениями свободной энергии. Такие фазы представляют собой области с разными степенями дальнего порядка s , значениями точек Кюри T_c , различными направлениями векторов спонтанной поляризованности P_s и т. д. Приложение к образцу электрических полей или его высокотемпературная обработка переводит образец в состояние, которое для некоторых областей может быть стабильным, а для других — метастабильным. Точно так же обработка синтезированных образцов при различных значениях СВСД приводит к подавлению некоторых фаз, и по этой причине не наблюдаются четкие аномалии при ФП в некоторых обработанных образцах.

Существует возможность преимущественного подавления примесной проводимости по сравнению с собственной проводимостью в результате силового воздействия. Возможными причинами могут быть уменьшение энергии активации диффузионных процессов примесей в результате силового воздействия (увеличение эффективного коэффициента диффузии примесей), уменьшение длины путей их выхода в межкристаллитное пространство за счет измельчения более крупных кристаллитов, выход примесей на поверхность образца и последующее испарение в атмосферу в процессе спекания керамики. По всей видимости, кривая пиротоклика рабочего образца, приведенная на рис. 4, является результатом частичного подавления примесной проводимости, на что указывает уменьшение значения i_p после СВСД. Однако этот вопрос требует дополнительных и более детальных исследований.

Таким образом, приведенные результаты показывают возможность получения наноструктурированного мультиферроика PFN и управления его физическими свойствами методом СВСД. При обработке синтезированного PFN давлением до 200 МПа решающую роль в формировании физических свойств керамики играют дислокации (измельчение блоков мозаики и, как следствие, рост интегральной интенсивности), а дальнейшее увеличение приложенных усилий приводит к доминированию роли точечных дефектов (уменьшение интегральной интенсивности и уширение дифракционных профилей), генерируемых в процессе механического воздействия.

Список литературы

- [1] Витченко М.А., Мардасова И.В., Ошаева Э.Н., Абдулвахидов К.Г., Файн Е.Я. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 4. С. 45–50.
- [2] Абдулвахидов К.Г., Витченко М.А., Мардасова И.В. и др. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 11. С. 69–73.
- [3] Абдулвахидов К.Г., Витченко М.А., Мардасова И.В., Ошаева Э.Н. // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 5. С. 131–133.
- [4] Мардасова И.В. Дис. канд. физ.-мат. наук. Ростов-на-Дону: РГУ, 2004.
- [5] Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М., 1972. 248 с.
- [6] Абдулвахидов К.Г., Мардасова И.В., Витченко М.А. и др. // XVIII Всеросс. конф. по физике сегнетоэлектриков. СПб, 2008. С. 265.
- [7] Wang J.T., Mbonye M.K. Cheng Zhang. // Int. J. Mod. Phys. B. 2003. Vol. 17. N 18–20. P. 3732–3737.
- [8] Chu F., Reaney J.M., Setter N. // Ferroelectrics. 1994. Vo. 151. P. 343.
- [9] Evans R.C. An Introduction to Crystal Chemistry. Cambridge, 1952. 179 p.
- [10] Naohiko Yausuda, Yoshitaka Ueda // Phys. Condens. Matter. 1989. Vol. 1. P. 5179–5185.