

05

Нанокристаллитная керамика $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ и ее свойства

© М.А. Витченко, И.В. Мардасова, Э.Н. Ошаева,
К.Г. Абдулвахидов, Е.Я. Файн

Ростовский государственный университет, Ростов-на-Дону
E-mail: kam@phys.rsu.ru

Поступило в Редакцию 29 августа 2006 г.

Получена по керамической технологии релаксорная сегнетокерамика $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, спеканию которой предшествовала обработка синтезированной шихты силовым воздействием в сочетании со сдвиговой деформацией в наковальнях Бриджмена. Разброс размеров кристаллитов керамики составляет интервал 100–1250 nm. Проведен сравнительный анализ свойств рабочих и эталонного образцов. Показано, что силовым механическим воздействием на стадии приготовления можно управлять физическими свойствами сегнетокерамики.

PACS: 61.82.Rx, 77.80.-e, 77.80.Bh

В последнее время возросшие требования, предъявляемые к микроэлектронной технике и функциональной аппаратуре, заставляют исследователей-материаловедов активно заниматься поиском новых материалов с низкоразмерными свойствами. Методы получения таких материалов довольно быстро развиваются, однако еще не исчерпаны возможности применения существующих способов и методов. Формирование низкоразмерных систем может происходить и в результате твердофазных реакций в твердых телах. При этом получаемые объекты чаще всего представляют собой поликристаллические материалы, физические свойства которых напрямую связаны с размерами зерен (кристаллитов) и субзерен. Поэтому умение управлять размерами зерен посредством влияния на кинетику твердофазных реакций является важным моментом технологии получения твердотельных материалов с более качественными и значимыми для практического применения свойствами.

Одним из методов влияния на кинетику твердофазных реакций является ее активация механическим воздействием на исходные компоненты реакции. В настоящее время существует большое количество публикаций, посвященных этой проблеме, например, в [1] приведен обширный обзор работ по механической активации, главная задача которой заключается не только в получении мелкодисперсных исходных компонентов, но и в накоплении в твердом теле энергии в виде точечных дефектов и дислокаций, выполняющих функцию — транспорт вещества в зону реакции. Варьируя концентрацию и типы дефектов, можно воздействовать на скорость реакции, т.е. управлять кинетическими факторами реакции и в конечном итоге физическими свойствами синтезируемых материалов. Однако, как известно, синтез не является окончательным этапом получения керамики. Для придания окончательных механических и электрофизических свойств необходим следующий этап — спекание. Подбирая температурный и временной режимы спекания, можно в ограниченных пределах управлять этими свойствами керамики.

Как известно, важным параметром процесса спекания также является его скорость, а функцию транспорта вещества выполняют точечные дефекты и дислокации, как и при синтезе [2]. Поэтому представляло интерес изучение роли дефектов, внесенных механическим воздействием в синтезированную шихту при формировании зерен спекаемой сегнетокерамики, и в конечном итоге возможность управления ее свойствами.

В настоящее время в литературе практически отсутствуют сведения о получении релаксорной сегнетокерамики перовскитовой структуры, обладающей низкоразмерными свойствами, и в данной работе мы ставили целью получение нанокристаллитной сегнетокерамики индониобата свинца $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PIN), изучение ее структурных параметров и электрофизических свойств.

В качестве объектов исследования были взяты керамические образцы PIN, получению которых предшествовал синтез исходных компонентов в закрытом платиновом тигле по двухстадийному, известному как „колумбитный“, методу. Первый синтез осуществлялся при температуре 1000°C в течение 2 h, а второй синтез — при температуре 1000°C в течение 4 h. Далее одинаковые по массе навески синтезированного порошка PIN подвергались в наковальнях Бриджмена силовому воздействию и сдвиговой деформации (СВД). Величина приложенного

давления равнялась 240 МПа, а величина сдвиговой деформации была постоянной и определялась, как и в [3], по формуле

$$\xi = \text{Ln}(vr/d),$$

где v — угол вращения в rad , r и d — радиус и толщина образца соответственно.

Отметим, что с целью разрушения формируемой ячеистой структуры поверхностных слоев, блокирующей передачу силового воздействия в более глубокие слои шихты, нижняя наковальня по заданной программе циклически меняла направление вращения. Компактированные таким образом четыре порции пресспорошка перетирались в агатовой ступке с этиловым спиртом в течение 10 min. Далее из высушенной шихты прессовался образец в виде диска толщиной 1 mm и диаметром 10 mm. Аналогичным образом были получены пять рабочих образцов. Одновременное спекание эталонного и рабочих образцов осуществлялось в атмосфере PbO при температуре 1000°C в течение 2 h. Изучение образцов на рентгеновском дифрактометре HZG-4B показало отсутствие примесных фаз. В качестве электродов для электрофизических измерений наносился аквадаг. Диэлектрические измерения проводились на стандартном измерительном оборудовании, а поляризационные характеристики изучались на установке, собранной по схеме Сойера–Тауэра. Изучение микроструктуры поверхности керамических образцов осуществлялось с помощью микроскопа NANOEDUKATOR.

Результаты изучения диэлектрической проницаемости ϵ одного из рабочих и эталонного образцов представлены на рис. 1, из которого видно, что образец, прошедший СВЧД, имеет большую величину диэлектрической проницаемости в максимуме ϵ_{max} и меньшее значение температуры максимума T_{max} . Фазовый переход рабочего образца менее размыт, чем эталонного образца.

Как известно, одним из фундаментальных свойств, характеризующих сегнетоэлектрик, является поляризация P , величину и направление которой можно изменить внешним электрическим полем или механическим напряжением (переполаризация). Поляризация сегнетоэлектрика в сегнетофазе зависит не только от величины и направления приложенного электрического поля, но и от предыстории образца. Изучение температурной зависимости спонтанной поляризованности (P_s) эталонного и рабочих образцов показало, что величина P_s рабочих образцов

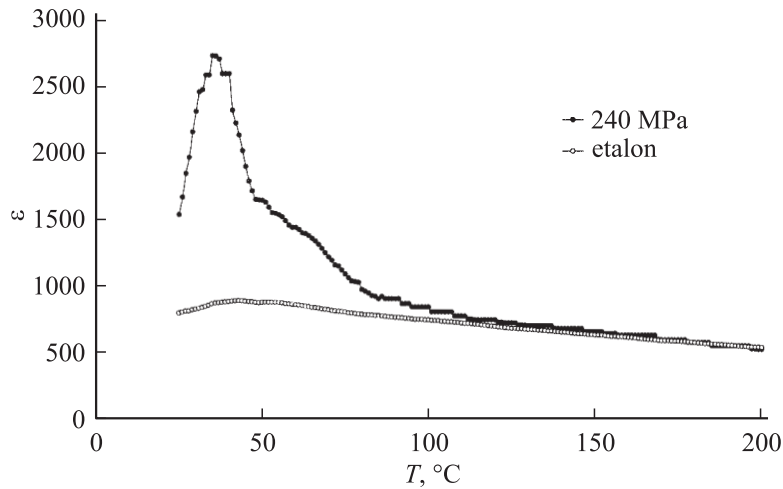


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для эталонного и рабочего (240 МПа) образцов PIN.

в области фазового перехода превышает P_s эталонного образца более чем в десять раз (рис. 2). Наблюдаемый перегиб на зависимости $P_s(T)$ может быть обусловлен двумя причинами. В монокристаллах PIN он обусловлен наличием в образце химически неоднородных областей, размеры которых составляют от десятков до нескольких сотен нанометров. Границы таких областей сопряжены между собой не совсем когерентно. В керамических образцах к уже известной причине добавляется и вторая — различие в размерах зерен (кристаллитов). Зерна, как известно, в поликристаллах содержат в себе блоки, которые, в свою очередь, состоят из разориентированных относительно друг друга на несколько угловых градусов субзерен. При малых углах граница субзерна представляет собой семейство параллельных дислокаций, лежащих в одной плоскости („дислокационная стенка“), или несколько пересекающихся семейств с разными векторами Бюргера („дислокационная сетка“) [4]. Создаваемое дислокациями поле деформаций может существенно повлиять на особенности термодинамических величин образца в области фазового перехода [5]. Фазовые переходы в таких образцах размыты и зависимость $\epsilon(T)$ выше T_{\max} не подчиняется закону

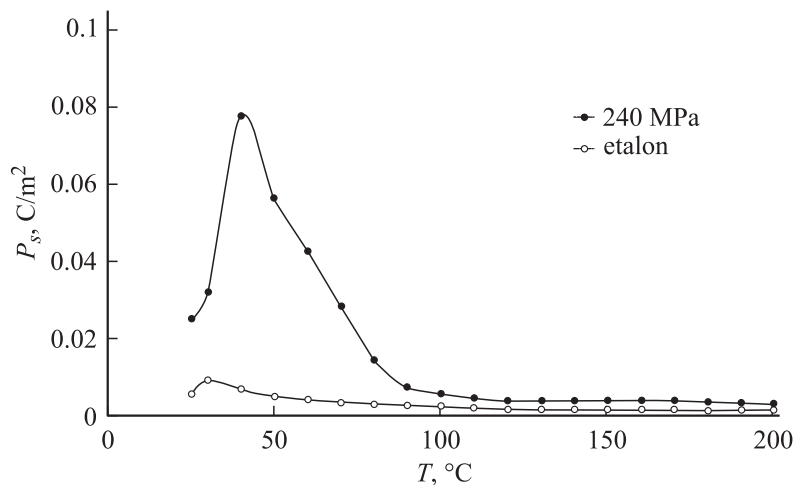


Рис. 2. Температурная зависимость спонтанной поляризованности для эталонного и рабочего (240 МПа) образцов PIN.

Кюри–Вейсса, а принимает следующий вид:

$$1/\varepsilon = 1/\varepsilon_{\max} + C(T - T_{\max})^m,$$

где C — постоянная Кюри–Вейсса, m — функция размеров зерен [6].

Рентгendifрактометрическое изучение показало, что дифракционные профили, соответствующие основным (наиболее интенсивным) перовскитовым индексам рабочих образцов, уширены по сравнению с профилями эталонного образца примерно в два раза. Оценка размером ОКР, проведенная по формуле

$$L_{hkl} = k\lambda/\beta \cos \theta_{\text{НКЛ}},$$

где $k = 1$, β — полуширина дифракционного профиля, показала, что интервал размеров ОКР составляет 20–30 нм. Средняя величина микроискажений $\Delta d/d$ в данном случае равна 0.00317. Таким образом, вклад в общее уширение дифракционного профиля вносят доли, связанные как с малостью ОКР, так и с микроискажениями.

Параметр решетки a и угол ромбоэдричности α рабочего образца равны 4.1063 \AA и 89.925° соответственно, а параметры эталонного образца составляют значения, равные $a = 4.1017 \text{ \AA}$ и $\alpha = 89.897^\circ$.

Оценка размеров кристаллитов, проведенная с помощью микроскопа, показала, что кристаллиты эталонного образца имеют разброс размеров в интервале $500\text{--}5000 \text{ nm}$, а рабочие образцы — в интервале $100\text{--}1250 \text{ nm}$. Отметим, что на практике для получения мелкокристаллитной керамики применяются специальные добавки, блокирующие рост кристаллитов, хотя они и подавляют некоторые электрофизические свойства сегнетокерамики.

Таким образом, результаты данной работы показывают, что, предварительно обработав синтезированную шихту методом СВСД, можно получать по обычной керамической технологии сегнетокерамику с нанокристаллитной структурой, отличающуюся от обычной сегнетокерамики структурными параметрами и электрофизическими свойствами.

Список литературы

- [1] Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 307.
- [2] Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М., 1978. С. 358.
- [3] Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М., 2000. С. 272.
- [4] Рид В.Т. Дислокации в кристаллах. М., 1957. С. 341.
- [5] Дубровский И.М., Кривоглаз М.А. // ЖЭТФ. 1979. Т. 77. В. 3. № 9. С. 1017.
- [6] Барфут Дж., Тейлор Дж. Полярные диэлектрики и их применения. М., 1981. С. 528.