

Управление физическими свойствами сегнетокерамики $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ интенсивным силовым воздействием и сдвиговой деформацией

© К.Г. Абдулвахидов, М.А. Витченко, И.В. Мардасова, Э.Н. Ошаева, Б.К. Абдулвахидов

Южный федеральный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: kam@phys.rsu.ru

(Поступило в Редакцию 10 января 2007 г. В окончательной редакции 29 марта 2007 г.)

Изучена релаксорная сегнетокерамика $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PIN), полученная твердофазным методом, спеканию которой предшествовала обработка при комнатной температуре синтезированной шихты в наковальнях Бриджмена силовым воздействием в сочетании со сдвиговой деформацией (СВСД). Проведен сравнительный анализ электрофизических свойств рабочих и эталонного образцов, установлено, что силовым механическим воздействием на стадии приготовления можно управлять физическими свойствами сегнетокерамики. Показано, что начиная с некоторой величины СВСД характер изменения электрофизических свойств керамики PIN является немонотонным.

PACS: 77.65-j

Одной из основных задач, стоящих перед исследователями-материаловедами, занимающимися получением и изучением сегнетоматериалов, является совершенствование методов получения сегнетокерамики с заданными свойствами. На практике достижение желаемой цели осуществляется с помощью специальных методов синтеза, например, [1], путем введения добавок в исходные компоненты на этапе синтеза (модифицированием) и управления как внутренними параметрами, влияющими на кинетические характеристики химической реакции на этапе синтеза, так и внешними — длительностью и температурой спекания, а при горячем прессовании — и величиной приложенного усилия [2].

Не вызывает сомнения тот факт, что наделение электрофизическими свойствами образцов сегнетокерамики, получаемой твердофазным методом как по обычной керамической технологии, так и методом горячего прессования, происходит в процессе синтеза. Придание формы, формирование механических свойств и незначительные изменения электрофизических свойств происходят в процессе спекания керамики.

Однако результаты [3–7] показывают, что можно управлять в широких пределах параметрами электрофизических свойств сегнетокерамики даже после синтеза, а одним из методов такого управления может быть интенсивное силовое воздействие в сочетании со сдвиговой деформацией (СВСД), прикладываемое к синтезированному материалу. При невысоких значениях приложенных усилий (менее 1 GPa) основными стадиями СВСД можно считать увеличение площади поверхности частиц за счет уменьшения их размеров, изменение реальной структуры частиц за счет изменения межатомных расстояний и накопления точечных дефектов и дислокаций. Амorfизации структуры при этом не происходит. Так как не существует принципиальных различий функций, выполняемых дислокациями при синтезе и спекании керамики, а они заключаются в транспорте вещества в

зону реакции в первом случае и вещества в приконтактную область спекаемых частиц во втором случае [8,9], то в конечном итоге роль СВСД заключается в уменьшении энергии активации процесса спекания керамики. Однако было бы ошибочным считать, что роль СВСД сводится только к уменьшению энергии активации. Обширная литература по механической активации химических процессов показывает, что физико-химические свойства материалов после механического воздействия отличаются от свойств материалов, получаемых с помощью обычных методов. Здесь проявляются так называемые размерные эффекты [10].

Как известно, при обычном дроблении кристаллов в агатовой ступке разрушение происходит по механизму „магистральной трещины“. При этом микротрещины, возникающие в наиболее напряженных местах объема образца, в свою очередь, являются местами концентрации напряжений. Согласно [7], по достижении окрестности какой-либо микротрещины некоторого критического напряжения эта микротрещина начинает быстро развиваться и превращается в макроскопическую — магистральную трещину, пронизывающую весь образец, и образец раскалывается на несколько частей, каждая из которых раскалывается по тому же сценарию. Так получается мелкодисперсный порошок в обычном методе.

В условиях СВСД разрушения кристаллов не происходит через последовательные стадии дробления. При СВСД в образце формируются поля напряжений, релаксация которых может происходить по разным каналам: выделение тепла, образование различного рода дефектов кристаллов, пластическая деформация и т.д. Доля каждого канала зависит от величины подведенной энергии и скорости нагружения. Но одним из обязательных каналов релаксации напряжений является образование новой поверхности: образец в какой-то момент разваливается на множество мелких частиц, т.е. процесс формирования дисперсной фазы имеет критический ха-

рактически, что возможно лишь в случае, если при СВСД в образце происходит накопление микродефектов. Согласно [11], предположение о накапливающихся в объеме разрушающего образца микродефектах позволяет объяснить наблюдаемую в многочисленных экспериментах особенность рассматриваемого процесса — аномально быструю диффузию примесей в твердых телах, подвергаемых СВСД, когда эффективный коэффициент диффузии возрастает на много порядков.

Оказалось, что релаксорные сегнетоэлектрики достаточно чувствительны к таким силовым воздействиям, и в данной работе представлены результаты микроскопических, электрофизических и рентгеноструктурных исследований релаксорной сегнетокерамики — индониобата свинца PIN.

Методика подготовки образцов

Получение релаксорной сегнетокерамики PIN, как и многих свинецсодержащих сложных оксидов перовскитовой структуры, в большинстве случаев сопровождается образованием нежелательной пироклорной фазы, для избавления от которой часто применяется так называемый „колумбитный“ метод синтеза. Из оксидов In_2O_3 и Nb_2O_5 марки „чда“, взятых в стехиометрическом соотношении, был синтезирован прекурсор в закрытом платиновом тигле при температуре 1000°C в течение 2 h, а завершающий совместный синтез прекурсора и оксида свинца PbO, взятых также в стехиометрическом соотношении, был проведен при температуре 1000°C в течение 4 h. Далее полученный состав растирался в ступке с этиловым спиртом в течение 30 min. Из высушенной шихты приготавливались строго дозированные навески, каждая из которых между наковальнями Бриджмена подвергалась СВСД. Необходимость строгой дозировки обрабатываемого материала обусловлена, во-первых, тем, что его избыток, определяемый экспериментально, вызывает проскальзывание кристаллитов между наковальнями и силовое воздействие сводится к нулевому эффекту, и, во-вторых, для выявления закономерностей изменения физических свойств керамики в зависимости от величин СВСД.

Как и в работе [12], с целью устранения ячеистой структуры поверхностных слоев шихты, образующейся при вращении наковальни в одном направлении и блокирующей передачу усилия в более глубокие слои, сдвиговая деформация осуществлялась периодическим изменением направления вращения одной из наковален. Она имела во всех опытах одно и то же значение и определялась, как и в [13], по формуле

$$\xi = \ln(vr/d), \quad (1)$$

где v — угол вращения в радианах, равный в данном случае 12, r и d — радиус и толщина образца соответственно. Компактированные при одном и том же давлении и сдвиговой деформации пять порций

пресспорошка перетирались в течение 10 min в агатовой ступке с этиловым спиртом. Далее из высушенной шихты прессовался образец в виде диска толщиной 1 и диаметром 10 mm. Аналогичным образом при различных давлениях были обработаны и получены восемь рабочих образцов. Эталонный и рабочие образцы все вместе спеклись в закрытом платиновом тигле в атмосфере оксида свинца PbO при температуре 1000°C в течение 2 h. Рентгенодифрактометрическое изучение образцов на дифрактометре HZG-4B не показало присутствия пироклорной фазы. Микроструктура, размеры кристаллитов и их разброс по размерам контролировались с помощью микроскопа NANOEDUCATOR в режиме сканирования.

Для проведения электрофизических измерений в качестве электродов наносился аквадаг. Диэлектрические измерения проводились на частоте 1 kHz с помощью измерительного моста E7-8. Поляризационные характеристики изучались с помощью осциллографической установки, собранной по схеме Сойера–Тауэра.

Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведена гистограмма зависимости разброса размеров кристаллитов ΔL керамики от величины приложенных давлений. Заметим, что минимальные размеры кристаллитов и их разброс имеет керамика, полученная после обработки под давлением 160 МПа. Дальнейший рост давления привел к значительному росту разброса размеров кристаллитов. В некоторых образцах наблюдались одиночные кристаллиты с линейными размерами, доходившими до $40 \mu\text{m}$.

Изучение температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ показало, что с ростом давления до 120 МПа температура максимума диэлектрической проницаемости T_{max} достаточно резко растет, а рост ϵ_{max} наблюдается до давления 160 МПа (рис. 2). Дальнейшее увеличение давления приводит к существенному уменьшению этих значений.

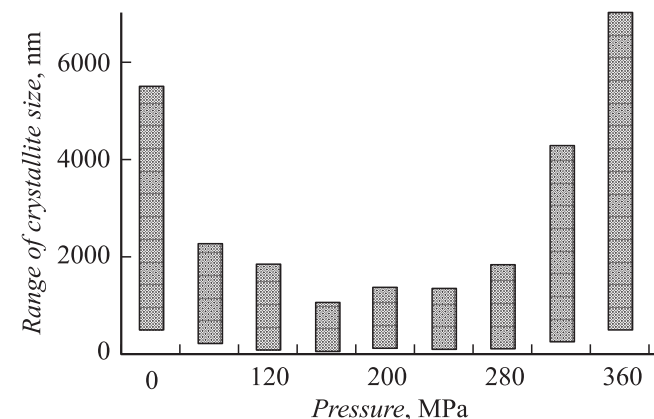


Рис. 1. Зависимость разброса размеров кристаллитов керамики $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ от давления обработки.

Фазовые переходы всех образцов имели размытый характер, одной из причин которого является сосуществование упорядоченных и разупорядоченных областей с близкими значениями свободной энергии. Зависимость $\varepsilon(T)$ выше T_{\max} и не подчиняется закону Кюри–Вейсса, а принимает следующий вид:

$$1/\varepsilon = 1/\varepsilon_{\max} + C(T - T_{\max})^m, \quad (2)$$

где C — постоянная Кюри–Вейсса, m — функция размеров зерен [14].

В результате рентгенодифрактометрического изучения образцов при комнатной температуре было обнаружено, что параметр решетки a монотонно изменяется с ростом давления обработки, достигая максимума при давлении 160 МПа (рис. 3). Поведение угла ромбоэдричности α аналогично поведению зависимости параметра решетки $a(P)$.

Как известно, одним из фундаментальных свойств сегнетокерамики является спонтанная поляризация P_s , от величины которой зависит ее практическое применение. Поляризация сегнетоэлектрика в сегнетофазе зависит не только от величины и направления приложенного

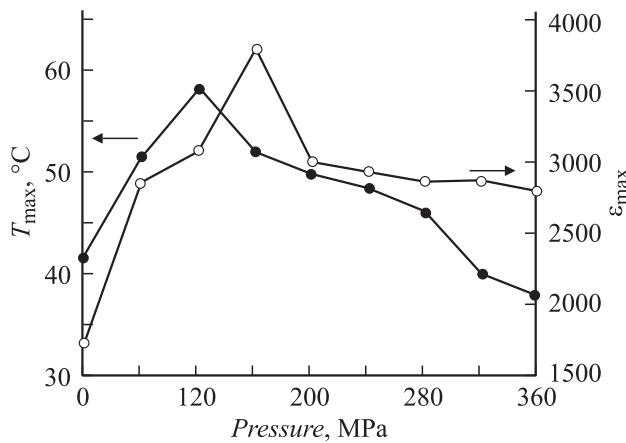


Рис. 2. Зависимость значений температуры T_{\max} и диэлектрической проницаемости ε_{\max} керамики $PbIn_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ от давления обработки.

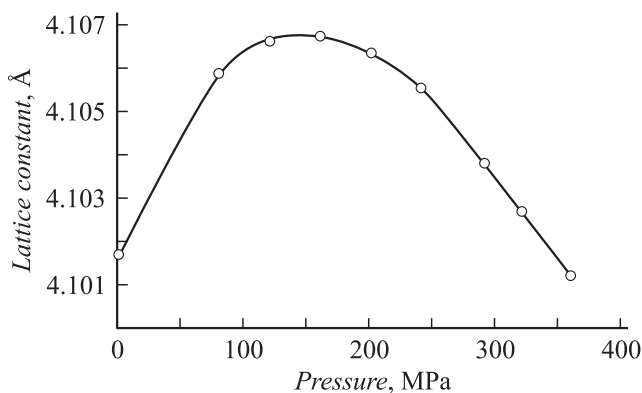


Рис. 3. Зависимость параметра решетки a керамики $PbIn_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ от давления обработки.

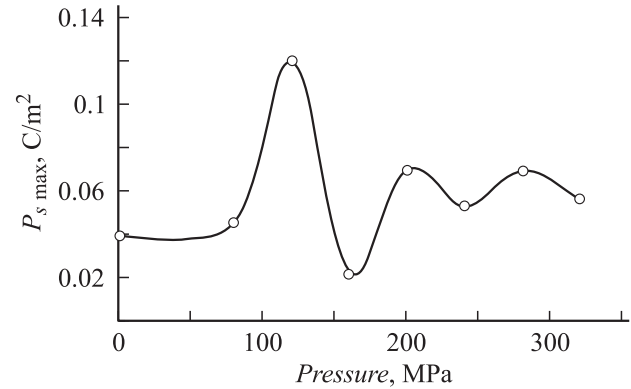


Рис. 4. Зависимость максимального значения спонтанной поляризованности керамики $PbIn_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ от давления обработки.

электрического поля, но и от предыстории образца. У образцов, изученных в данной работе, P_s с ростом давления обработки до 120 МПа росла монотонно, а дальнейший рост давления привел к уменьшению P_s (рис. 4).

Обсуждение результатов и выводы

Одним из основных механизмов спекания керамики, как было отмечено в [8,9], является диффузионный перенос вещества в приконтактную область припекаемых кристаллитов, сопровождающийся вытеснением пор в область межзеренных границ и на поверхность образца. Приконтактные области, для которых характерно несоответствие кристаллических решеток спекающихся кристаллитов, представляют собой области с повышенной плотностью дислокаций.

Согласно [15], диаметр D растущего кристаллита зависит от времени выдержки при максимальной температуре и определяется по формуле

$$D - D_0 = kt^{1/2}, \quad (3)$$

где k — коэффициент пропорциональности, а D_0 — диаметр кристаллита при $t = 0$.

Согласно этой формуле, рост кристаллита может продолжаться до тех пор, пока образец не превратится в монокристалл. Однако на практике это не наблюдается. Причиной этого являются примеси, практически присутствующие во всех реальных кристаллах, особенно на границах кристаллитов. Некоторые границы кристаллитов с трудом преодолевают эти примеси. Каждое такое преодоление сопряжено с необходимостью того, чтобы границы зерен образовались вновь после того, как они преодолели примеси на площади, равной площади сечения примеси. Поверхностная энергия границ кристаллитов образуется за счет уменьшения площади поверхности других частей кристаллитов [16]. В этом смысле примеси обуславливают пределы роста кристаллитов. В данном случае, по всей видимости, по такому

сценарию происходит рост и наблюдается широкий разброс размеров (500–5500 nm) кристаллитов керамики PIN, не прошедшей обработку давлением.

На начальном этапе спекания сегнетоэлектрические кристаллиты, из которых состоит обработанный методом СВСД спрессованный порошок — заготовка, в структурном отношении далеки от совершенства. Количество дефектов микроскопического (вакансии как анионной, так и катионной подрешеток) и макроскопического (дислокации, трещины) характера, содержащихся в кристаллитах, зависит от значений давления, приложенного в процессе обработки.

Рост давления обработки до 160 МПа, как видно из рис. 1, приводит к уменьшению размеров кристаллитов и сужению интервалов их разброса. При этих значениях давления одновременно с увеличением удельной поверхности происходит повышение плотности дислокаций в кристаллитах, что легко обнаруживается по уширению дифракционных пиков на рентгенограммах. Количество точечных дефектов и дислокаций, выполняющих функцию транспорта „строительного материала“ между кристаллитами, по всей видимости, еще не достаточно для интенсивного роста кристаллитов за промежутки времени, равный 2 h, но как фактор, ответственный за структурно-чувствительные свойства, дефекты проявляют себя с первых же значений приложенных давлений. Воздействие на синтезированный материал давлением более 160 МПа приводит к увеличению концентрации точечных дефектов и дислокаций, и возможно, что начиная с этого давления преобладающим механизмом диссипации подводимой энергии при СВСД является не столько уменьшение размеров кристаллитов, сколько генерирование точечных дефектов. При наличии разветвленной дислокационной сетки, пронизывающей объем кристаллита (а она непременно образуется при СВСД), облегчается диффузия атомов вдоль такой сетки. Как было указано выше, эффективный коэффициент диффузии вдоль дислокаций (дислокационной трубки) при этом возрастает и имеет следующий вид:

$$D_{a\text{tr}}^{\perp} = D_a + \xi_{\perp} D_{\perp}, \quad (4)$$

где $\xi_{\perp} \ll 1$ и равно отношению времени движения атома в дислокационной трубке ко времени движения атома в бездефектном объеме кристаллита, D_a — равновесное значение коэффициента диффузии, D_{\perp} — коэффициент диффузии в дислокационной трубке.

Отметим, что также существенную роль в диффузии атомов играют границы кристаллитов, и коэффициент диффузии по границам, согласно [8], выражается следующим образом:

$$D_{a\text{tr}}^b = D_a + 2\lambda D_b / L_d, \quad (5)$$

где λ — расстояние между дислокациями, D_b — коэффициент диффузии вдоль границ, L_d — размер кристаллита.

С ростом давлений обработки существенно растут кристаллиты вследствие рекристаллизационных процессов (достройки кристаллической решетки одного кристаллита за счет другого), интенсифицируемых многократным увеличением коэффициента диффузии и увеличением стока вакансий на поверхность кристаллита, в результате чего параметр решетки a уменьшается. Поэтому на зависимости $a(P)$ начиная с некоторого значения давления наблюдается спад параметра a . Однако, как известно, рекристаллизационные процессы сопровождаются увеличением количества пор в образце, что, в свою очередь, приводит к уменьшению его диэлектрической проницаемости и других электрофизических свойств, что и наблюдалось нами в данной работе.

Необходимость согласования спонтанной деформации кристаллитов при фазовом переходе и вытекающие отсюда требования к соотношению объема кристаллитов и аморфизированной межкристаллитной прослойки накладывают ограничения на размеры кристаллитов. Толщина межкристаллитной прослойки образца, полученного при давлении обработки 120 МПа, позволяет при фазовом переходе свободно деформироваться кристаллитам с минимальным разбросом по размерам, поэтому максимальное значение спонтанной поляризованности P_s имеет образец, полученный после обработки именно при этом давлении.

Таким образом, в данной работе на примере индониобата свинца $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ показана возможность управления с помощью метода СВСД электрофизическими свойствами и структурными параметрами релаксорных сегнетоэлектриков, изменения которых начиная с некоторых значений СВСД имеют немонотонный характер.

Список литературы

- [1] Панич А.Е., Дудек Ю., Куприянов М.Ф., Абдулвахидов К.Г. // Зарубежная радиоэлектроника. Успехи радиоэлектроники. 1996. № 9. С. 24–26.
- [2] Горюхи А.В., Дудкевич В.П., Куприянов М.Ф., Панич А.Е., Турик А.В. Пьезоэлектрическое приборостроение. Т. 1. Физика сегнетоэлектрической керамики. М.: ИРПЖ Радиотехника, 1999. 368 с.
- [3] Абдулвахидов К.Г., Мардасова И.В. // Тез. докл. Междунар. симпозиума „Порядок, беспорядок и свойства оксидов“. Сочи, 2002. Ч. 1. С. 1.
- [4] Абдулвахидов К.Г., Мардасова И.В., Буракова М.А. // Тез. докл. Междунар. конф. по физике электронных материалов. Калуга, 2002. С. 48.
- [5] Абдулвахидов К.Г., Мардасова И.В., Буракова М.А., Пустовая Л.Е. // Тез. докл. Междунар. симп. „Порядок, беспорядок и свойства оксидов“. Сочи, 2003. С. 3.
- [6] Витченко М.А., Абдулвахидов К.Г., Мардасова И.В., Ошаева Э.Н., Константинова Я.Б. // Тез. докл. IX Междунар. симп. „Упорядочение в металлах и сплавах“. Сочи, ОМА-9. Т. 1. С. 97.

- [7] *Аринштейн А.Э.* // ДАН. 1999. Т. 364. № 6. С. 778–781.
- [8] *Гегузин Я.Е.* Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. 344 с.
- [9] *Гегузин Я.Е.* Физика спекания. М.: Наука, 1984. 312 с.
- [10] *Уваров Н.Ф., Болдырев В.В.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 307–328.
- [11] *Аринштейн А.Э.* // ДАН. 1997. Т. 354. № 5. С. 485–488.
- [12] *Витченко М.А., Мардасова И.В.* и др. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 4. С. 45–50.
- [13] *Валиев Р.З., Александров И.В.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
- [14] *Барфут Дж., Тейлор Дж.* Полярные диэлектрики и их применения. М.: Мир, 1981. Ч. 1. Гл. 7. С. 528.
- [15] *Кингери У.Д.* Введение в керамику. М.: Изд-во лит. по строительству, 1967. 500 с.
- [16] *Окадзаки К.* Технология керамических диэлектриков. М.: Энергия, 1976. 336 с.