

Свойства сегнетокерамики $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$, полученной из ультрадисперсного порошка

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

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

(Поступило в Редакцию 1 августа 2007 г.)

Рентгеноструктурным и диэлектрическим методами изучена релаксорная сегнетокерамика $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$, полученная из ультрадисперсного порошка, спеканию которой предшествовала обработка синтезированного материала в наковальнях Бриджмена силовым воздействием в сочетании со сдвиговой деформацией. Показано, что с помощью этого метода можно управлять степенью упорядочения и диэлектрическими свойствами керамики, не подвергая ее длительным высокотемпературным отжигам.

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

Как известно, целенаправленное упорядочение сегнетоэлектрической релаксорной керамики достигается длительной высокотемпературной обработкой [1–3] с помощью рекристаллизации путем введения добавки, образующей жидкую фазу [4], а монокристаллов — варьированием температурного интервала кристаллизации [5]. Степень дальнего порядка (s) при этом можно оценить по температуре T_{\max} , соответствующей максимуму диэлектрической проницаемости ϵ_{\max} образца. Известно также, что длительный высокотемпературный отжиг разупорядоченного $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (PST) приводит к росту T_{\max} и уменьшению ϵ_{\max} , а аналогичная обработка других релаксорных сегнетоэлектриков, например скандониобата свинца $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ [2,3], приводит к уменьшению T_{\max} и ϵ_{\max} при их упорядочении.

Обычно PST переходит в упорядоченное состояние при температуре $T_0 \approx 1450^\circ\text{C}$, и равновесное состояние в отношении степени порядка осуществляется путем диффузии катионов Sc и Ta. Достаточно резкое охлаждение образца от температуры T_0 приводит к „замораживанию“ одного из многочисленных метастабильных гетерофазных состояний с соответствующими значениями s , T_{\max} , ϵ_{\max} и т.д. Такое состояние в целом является промежуточным между полностью упорядоченным и разупорядоченным состояниями, и PST обладает стабильными электрофизическими и механическими свойствами в определенном интервале величин внешних воздействий. Такому образцу свойственна сложная структура, представляющая собой совокупность сосуществующих упорядоченных и разупорядоченных областей с близкими значениями свободной энергии. Поэтому его макроскопические свойства также являются совокупным результатом соответствующих свойств каждой области.

Если термообработка (кристаллизация) PST осуществляется при температурах, меньших T_0 , то время, необходимое для диффузии катионов Sc и Ta, а значит, и достижения полного порядка в их размещении в идентичных кристаллографических позициях, увеличивается. Но неизбежные потери Pb и O при длительных

высокотемпературных отжигам не позволяют сохранить изначальную стехиометричность, и полного упорядочения свинецсодержащие релаксоры никогда не достигают.

Помимо вариации температуры обработки (кристаллизации) PST, скорости снижения температуры, введения добавок, которые влияют на упорядоченное размещение катионов Sc и Ta в соответствующих кристаллографических позициях, существует возможность влияния на s , заключающаяся в целенаправленном уменьшении энергии активации диффузии катионов Sc и Ta, которое достигается интенсивным силовым воздействием в сочетании со сдвиговой деформацией (СВСД) перед синтезом шихты или до спекания керамики. Ранее в [6–8] было показано, что, предварительно обработав синтезированную шихту интенсивным СВСД, можно управлять электрофизическими свойствами и структурными параметрами свинецсодержащих релаксорных сегнетоэлектриков, но вопрос о возможности управления s релаксоров методом СВСД не затрагивался; остается не изученной и зависимость s от величин СВСД. Поэтому основная цель данной работы — изучение возможности управления s PST посредством интенсивного СВСД на синтезированную шихту и выявление корреляции между s и ϵ керамики PST.

Выбор PST в качестве объекта исследования в данной работе обусловлен тем, что дифракционные профили, соответствующие сверхструктурным отражениям от упорядоченных областей, для него легко разрешаются и имеют достаточно большие интенсивности, что позволяет оценивать s и ее зависимость от СВСД.

Методика подготовки образцов практически не отличалась от приведенной в [9] для индониобата свинца $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$. Изученные в данной работе керамические образцы PST были получены по обычной керамической технологии. Из оксидов Ta_2O_5 , Sc_2O_3 и PbO квалификации „чда“, взятых в стехиометрическом соотношении, был синтезирован PST в закрытом платиновом тигле при температуре 1000°C в течение 4 h. Далее полученный состав растирался в ступке с этиловым

спиртом в течение 10 min. Из высушенной шихты приготавливались одинаковые навески, каждая из которых между наковальнями Бриджмена подвергалась СВСД. Компактированные при одном и том же давлении и сдвиговой деформации четыре порции пресспорошка перетирались в течение 10 min в агатовой ступке с этиловым спиртом. Затем из высушенного порошка PST спрессовывались таблетки диаметром 10 и толщиной 1 mm.

Аналогичным образом были приготовлены семь рабочих образцов, отличающихся по величине приложенного давления. Анализ микроструктуры поверхностей рабочих образцов, проведенный с помощью микроскопа NanoEduktor показал, что разброс размеров кристаллитов после силового воздействия укладывается в интервал 50–1000 nm. Одновременное спекание эталонного и рабочих образцов осуществлялось также в закрытом платиновом тигле при температуре 1200°C в течение 4 h. С целью сведения к минимуму пористости спеченных образцов никаких связующих компонент при приготовлении керамики не применялось.

Контроль фазового состава после синтеза шихты и спекания образцов осуществлялся на рентгеновском дифрактометре HZG-4B на $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении. Диэлектрические измерения керамических образцов проводились на частоте 1 kHz с помощью моста E7-8.

Рентгеноструктурное изучение как эталонного, так и рабочих образцов показало наличие сверхструктурных отражений, соответствующих удвоенной перовскитовой ячейке. Для расчета s были взяты отражения, соответствующие сверхструктурному 311 и основному рефлексу 222. Расчет велся для пространственной группы $Fm\bar{3}m$ без учета теплового и поляризационного факторов. Оценка степени упорядочения проводилась по формуле

$$s^2 = (I_{311}/I_{222})_{\text{exp}} / (I_{311}/I_{222})_{\text{cal}},$$

где знаменатель формулы вычисляется при $s = 1$.

Сравнение степеней порядка эталонного и рабочих образцов керамики показывает, что s имеет немонотонный характер изменения в зависимости от величин приложенных давлений в процессе обработки (рис. 1).

С целью установления взаимосвязи между ϵ и s для измерения ϵ были взяты те же керамические образцы. Температурные зависимости ϵ_{max} и T_{max} эталонного и рабочих образцов, приведенные на рис. 2, показывают, что с ростом значений СВСД ϵ_{max} и T_{max} растут. Однако, как известно из [1–3], для упорядоченного в результате высокотемпературной обработки PST характерно меньшее значение ϵ_{max} и более высокая температура T_{max} по сравнению с этими параметрами до термообработки образца. Рост ϵ_{max} обработанного СВСД образца можно объяснить тем, что в процессе силового воздействия помимо увеличения удельной поверхности кристаллитов синтезированного материала происходит накопление точечных дефектов и дислокаций в кристаллитах, что в совокупности влияет на плотность спекаемого

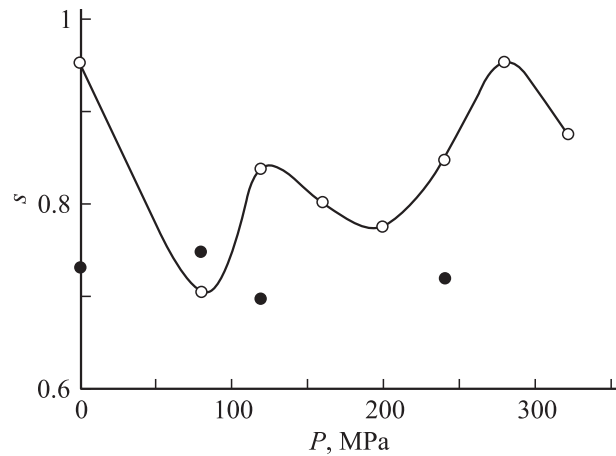


Рис. 1. Зависимость степени дальнего порядка от величины приложенного давления в процессе обработки PST: —○— после спекания PST, •— после синтеза PST.

образца — она увеличивается после СВСД, если при этом не развиваются рекристаллизационные процессы, сопровождающиеся увеличением пор. Известно, что более плотная сегнетокерамика обладает более высоким значением ϵ [10]. Известно также, что рост или подавление ϵ напрямую связаны с размерами зерен и субзерен, толщиной аморфизированной межкристаллитной прослойки и с концентрацией примесей.

Наблюдаемый немонотонный характер изменения s рабочих образцов, обработанных при определенных величинах давлений, может быть обусловлен несколькими причинами. Прежде всего отметим, что стартовые условия перед спеканием для всех образцов были различными, т.е. образцы находились в состояниях различной степени метастабильности, что подтверждается тем, что обработка синтезированного PST при различных величинах СВСД приводит к различным значениям s , определяемым рентгенодифрактометрическим методом (рис. 1). Вероятной причиной немонотонного поведения s является то, что в зависимости от площади

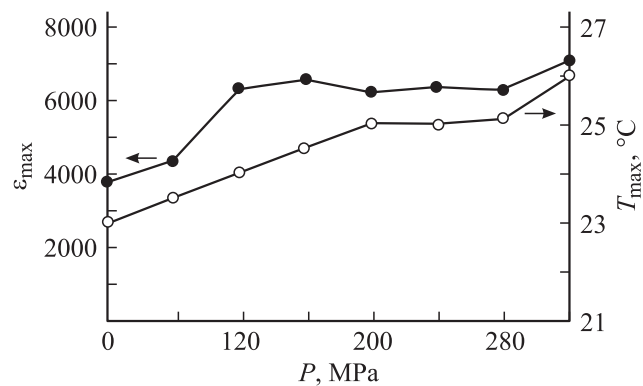


Рис. 2. Зависимости максимального значения диэлектрической проницаемости ϵ_{max} и соответствующей ей температуры T_{max} керамики от величины приложенного давления в процессе обработки PST.

контактирующих частиц, количества и типа дефектов в них, на начальном этапе спекания процесс формирования кристаллитов может идти по различным механизмам [10]. От реализации того или иного механизма зависит временной закон увеличения объема контактных переходов между частицами, т.е. собственно кинетика спекания сегнетоэлектрика. Поэтому время, необходимое для формирования кристаллитов того или иного размера при фиксированной температуре спекания, а значит, и для упорядоченного размещения катионов Sc и Ta в идентичных кристаллографических позициях и разрастания упорядоченных областей для различных образцов PST различается.

Как и следовало ожидать, изучение микроструктуры спекшихся образцов показало, что они различаются по среднему размеру и характеру распределения кристаллитов по размерам; рабочие образцы имели мультимодальный характер распределения с неравным количеством мод, что говорит о различии образцов и в морфологическом отношении.

Таким образом, результаты, приведенные в данной работе, показывают, что предварительная обработка синтезированного материала PST методом СВЧД позволяет управлять как диэлектрическими свойствами, так и степенью дальнего порядка керамики PST, однако в изменениях ϵ и s , обусловленных СВЧД, не наблюдается строгой монотонности.

Список литературы

- [1] *Stenger C.G.F., Buggraaf A.J.* // Sol. Stat. Comm. 1979. Vol. 32. P. 982–989.
- [2] *Stenger C.G.F., Buggraaf A.J.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1980. Vol. 61. P. 275–285.
- [3] *Stenger C.G.F., Buggraaf A.J.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1980. Vol. 61. P. 653–664.
- [4] *Шонов В.Ю., Раевский И.П.* // ЖТФ. 199. Т. 69. Вып. 3. С. 24–30.
- [5] *Боков А.А., Раевский И.П., Смотряков В.Г., Зайцев С.М.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 5. С. 1301–1304.
- [6] *Абдулвахидов К.Г., Мардасова И.В., Биракова М.А., Пустовая Л.Е.* // Тез. докл. Междунар. симп. „Порядок, беспорядок и свойства оксидов“. Сочи, 2003. С. 3.
- [7] *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, 2006. Т. 1. С. 97.
- [8] *Витченко М.А., Мардасова И.В.* и др. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 4. С. 45–50.
- [9] *Окадзаки К.* Технология керамических диэлектриков. М.: Энергия, 1976. 336 с.
- [10] *Гегузин Я.Е.* Физика спекания. М.: Наука, 1984. Гл. 1. С. 312.