

УДК 538.91

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ СВЯЗИ, ВНУТРЕННЯЯ СТРУКТУРА–МАКРООТКЛИКИ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СЕГНЕТОКЕРАМИКАХ (Na, K)NbO₃–Pb(Ti, Zr)O₃

© 2019 г. К. П. Андрияшин^{1, *}, И. Н. Андрияшина¹, Л. А. Шилкина¹, Е. В. Глазунова¹,
А. В. Нагаенко², И. А. Вербенко¹, Л. А. Резниченко¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южный федеральный университет”, Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южный федеральный университет”, Институт высоких технологий и пьезотехники, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: kpandryushin@gmail.com

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Установлены корреляционные связи внутренняя структура (кристаллическая, зеренная)—макроотклики (диэлектрические, сегнетоупругие, пьезоэлектрические) в сегнетокерамиках квазибинарного сечения четырехкомпонентной системы NaNbO₃–KNbO₃–PbTiO₃–PbZrO₃, позволяющие вести целенаправленный поиск функциональных материалов для определенных областей применения.

DOI: 10.1134/S0367676519060061

ВВЕДЕНИЕ

Установление корреляционных связей внутренней структура (кристаллическая, зеренная)—макроотклики (диэлектрические, сегнетоупругие, пьезоэлектрические) в сегнетоэлектриках сложного состава кроме фундаментально-научного имеет практико-ориентированное значение, позволяющее осуществлять целенаправленный поиск функциональных материалов для определенных областей применений.

Настоящая работа продолжает цикл исследований многокомпонентных сред [1], в том числе, сочетающих принципиально разные свойства [2–7], с целью выявления закономерностей формирования вышеуказанных связей.

ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Объектами исследования явились твердые растворы (ТР) квазибинарного сечения четырехкомпонентной системы на основе ниобатов щелочных металлов (NaNbO₃, KNbO₃), титаната (PbTiO₃) и цирконата (PbZrO₃) свинца состава $(1 - x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$, изготовленные твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии с постадийной оптимизацией, ре-

гламентов, обеспечившей беспримесность и высокоплотность образцов [5–7].

Рентгенографические исследования объектов выполняли методом порошковой дифракции на дифрактометре ДРОН-3 при комнатной температуре (CoK_α-излучение, схема фокусировки по Брэггу–Брентано). Расчет структурных параметров и однородного параметра деформации, δ , производили по стандартной методике [8].

Исследование микроструктуры сколов образцов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390L (Япония) с системой микроанализаторов фирмы Oxford Instruments (Великобритания). Разрешение микроскопа до 1.2 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ (изображение во вторичных электронах), пределы ускоряющего напряжения – от 0.5 до 30 кВ, увеличение от $\times 10$ до $\times 1\,000\,000$, ток пучка до 200 нА.

Поляризацию полученных образцов производили в жидком диэлектрике – четыреххлористом углероде (CCl₄) при напряженности электрического поля 3–4 кВ · мм⁻¹ в течение 1 мин.

Измерения диэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоупругих параметров ТР проводили с использованием прецизионных LCR-метров Agilent 4980A, WayneKerr 6500В методом резонанса – антирезонанса [9, 10], при температуре $T =$

= 300 К. При этом определяли: относительные диэлектрические проницаемости поляризованных ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) и неполяризованных (ϵ/ϵ_0) образцов, диэлектрические потери в слабом поле (тангенс угла диэлектрических потерь) ($\text{tg}\delta$), пьезомодули, d_{ij} , ($|d_{31}|$, d_{33}), пьезоэлектрические коэффициенты (пьезочувствительности), g_{ij} , ($|g_{31}|$, g_{33}), коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний (K_p), механическую добротность (Q_M), модуль Юнга (Y_1^E), скорость звука (V_1^E).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ, ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографические исследования позволили установить следующее. Симметрия и параметры перовскитовой ячейки крайних компонентов системы ($x = 0.0$ и 1.0) близки к данным, приведенным для них в [11]. Небольшое расхождение объясняется существенным влиянием термодинамической предыстории на фазовый состав образцов, принадлежащих морфотропной области (МО) или вблизи нее. ТР ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$) имеет ромбическую (Р) симметрию без сверхструктуры с параметрами перовскитовой моноклинной (М) ячейки $a = 4.001 \text{ \AA}$, $b = 3.944 \text{ \AA}$, $\beta = 90.3^\circ$. Симметрия ТР $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ – тетрагональная (Т), параметры перовскитовой ячейки $a = 4.025 \text{ \AA}$, $c = 4.141 \text{ \AA}$, $c/a = 1.029$. На рентгенограммах и их фрагментах, приведенных на рис. 1, видно, что профили линий искажены, особенно со стороны $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$, линии расщеплены на несколько пиков. Это указывает на неоднородность ТР, что предопределено как гетеровалентным замещением, так и большим разбросом ионных радиусов элементов, занимающих одинаковые позиции структуры перовскита: А позиции (\bar{R} , \AA): 1.10, 1.41, 1.49 (к.ч. 12) – Na, Pb, K, соответственно, В позиции (\bar{R} , \AA): 0.64, 0.65, 0.82 (к.ч. 6) – Ti, Nb, Zr, соответственно. С ростом x в области $0.2 < x < 0.6$ происходит изменение симметрии перовскитовой ячейки из моноклинной в тетрагональную. При $x = 0.4$, вероятно, сосуществуют обе фазы с очень близкими параметрами ячейки, поэтому фаза, расположенная в интервале $0.2 < x < 0.6$, МО обозначена нами как псевдокубическая (ПСК). Экстраполяция объема М-ячейки до $x = 0.6$ дает скачок объема при переходе $\Delta V = +0.7 \text{ \AA}^3$, что свидетельствует о фазовом переходе первого рода.

На рис. 2 показаны фрагменты микроструктуры керамик из разных областей фазовой диаграммы системы. Хорошо видно укрупнение и уплотнение зеренного ландшафта по мере обогащения системы Рb-содержащим компонентом. В области $x < 0.4$ – 0.6 это объясняется уменьшением δ , то есть ослаблением внутренних напряжений в керамике при уменьшении спонтанной деформации.

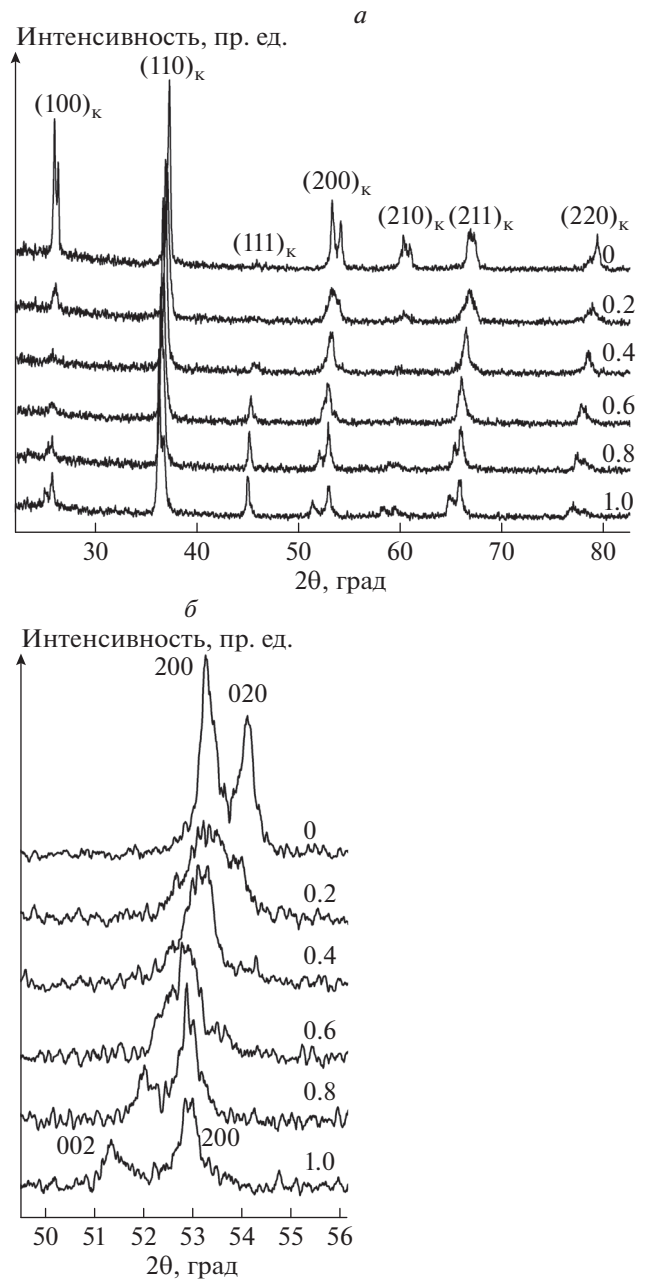


Рис. 1. Рентгенограммы (а) и фрагменты рентгенограмм с линиями $(200)_к$ (б) твердых растворов системы $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$. (Цифры справа показывают значения x .)

При $x > 0.4$ – 0.6 известная обратная зависимость \bar{D} (средний размер зерен) от δ нарушается: при резком росте δ \bar{D} продолжает расти, что связано, вероятно, с возникновением жидких фаз за счет взаимодействия примесей в сырьевых компонентах между собой или с непрореагировавшими компонентами шихт (вязкие силикаты, фосфаты, алюминаты, ферриты свинца), облегчаю-

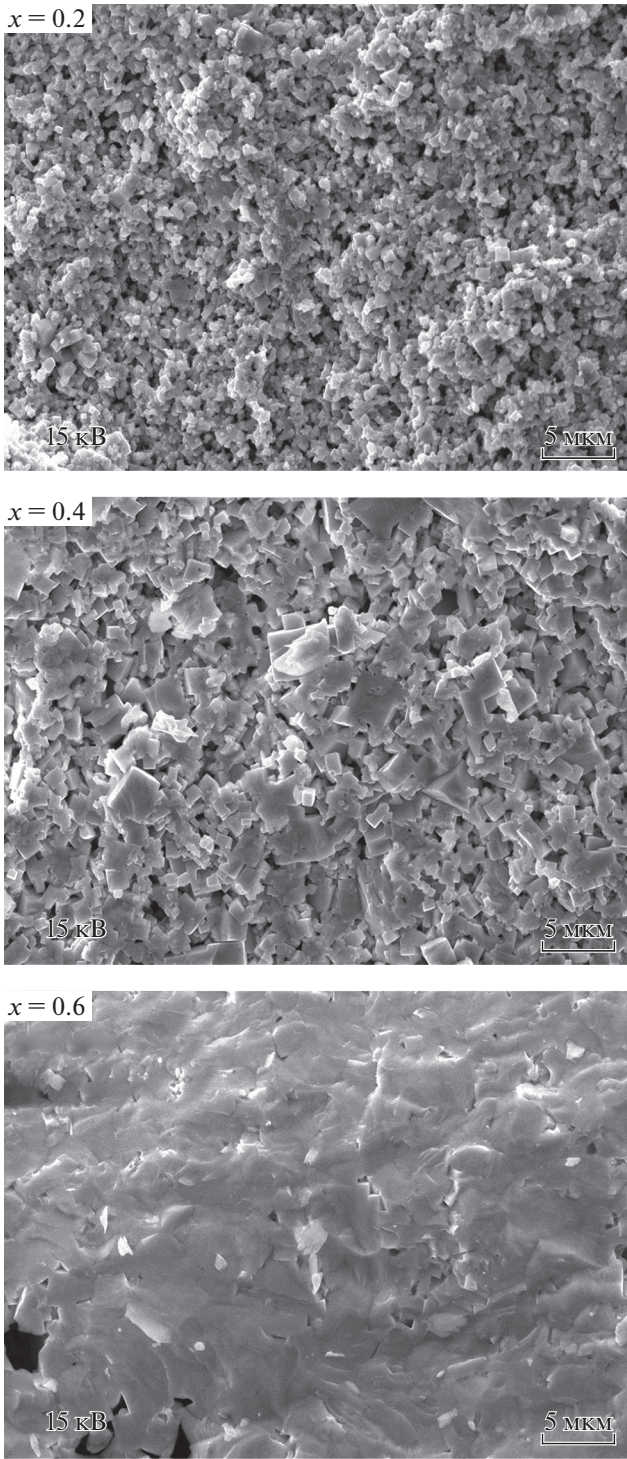


Рис. 2. Фрагменты микроструктуры керамик твердых растворов $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$.

щих массоперенос и рекристаллизационные процессы при спекании керамик.

Зависимости макросвойств ТР от концентрации компонентов (рис. 3) полностью отвечают логике их изменения в системах с МО, вблизи

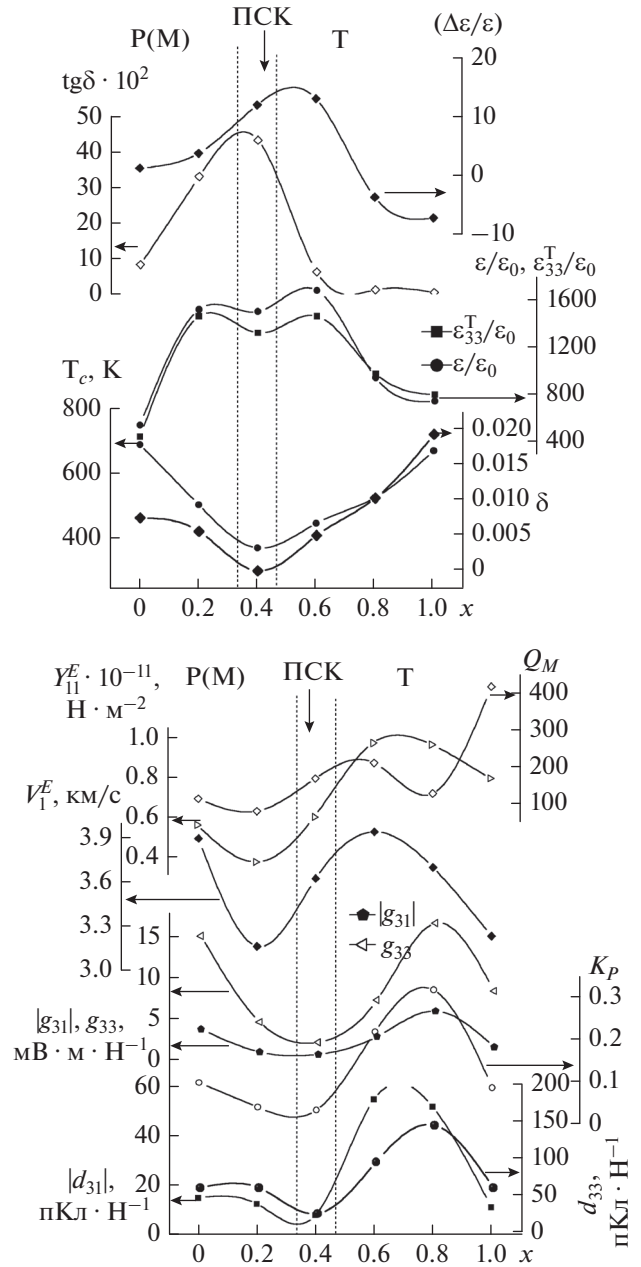


Рис. 3. Концентрационные зависимости параметров твердых растворов системы $(1-x)(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3-x\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ (пунктирными линиями выделены границы фаз).

которых все электрофизические характеристики экстремальны [1]. Выполнение соотношения $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 < \epsilon/\epsilon_0$ при $x < 0.8$ говорит о том, что основной вклад в поляризацию этих ТР вносят переориентации доменов, отличных от 180-градусных. При $x > 0.8$ поляризация обусловлена преимущественной 180-градусной переориентацией доменов ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 > \epsilon/\epsilon_0$). При $x = 0.8$, когда $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 \sim \epsilon/\epsilon_0$, оба механизма поляризации, по-видимому, равновероятны.

Анализ полученных данных позволил выявить три группы ТР: с относительно высокими $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ в (окрестности МО); повышенными величинами d_{ij} , g_{ij} , K_p (Т-область), низкими Q_M (Р(М)-область), что делает их перспективными для применений, соответственно, в низкочастотных приемных устройствах; в качестве высокочувствительных элементов радиоэлектронной аппаратуры; в дефектоскопии.

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России: проекты №№ 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9, и гранта РФФИ № 18-32-00552 мол_а с использованием оборудования ЦКП “Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел”, “Высокие технологии” Южного федерального университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А. и др. Аспекты дизайна сегнетопъезоэлектрических материалов. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Ростов-н/Д.: Изд. РГУ. 2001.
2. Резниченко Л.А., Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Дудкина С.И. // LFPM-2015. Ростов-н/Д. 2015. Т. 2. С. 169.
3. Дудкина С.И., Болдырев Н.А., Андриюшина И.Н. и др. // Конструкции из композиционных материалов. 2016. № 2. С. 42.
4. Dudkina S.I., Andryushin K.P., Andryushina I.N. et al. Physics mechanics of new materials and their applications. Ser.: phys. res. and thechn. Computer sci., thechn. and appl. Nova sci. publ. New York. 2017. Ch. 4. P. 23.
5. Глазунова Е.В., Шилкина Л.А., Андриюшин К.П. и др. // Открытые физ. чтения. 2018. Луганск. 2018. № 5(11). С. 43.
6. Глазунова Е.В., Шилкина Л.А., Андриюшин К.П. и др. // LFPM-2018. Ростов-н/Д. 2018. Т. 2. С. 247.
7. Глазунова Е.В., Шилкина Л.А., Андриюшин К.П. и др. // 4-й междисциплинарный науч. форум “Новые материалы и перспективные технол.”. М. 2018.
8. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.
9. IEEE Standard on Piezoelectricity ANSI/IEEE Std. 176-1987, New-York. 1988.
10. Павелко А.А., Резниченко Л.А. // LFPM-2018. Ростов-н/Д. 2018. Т. 2. С. 221.
11. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н. и др. // Неорганич. матер. 2003. Т. 39. № 2. С. 187.