

Диэлектрическая спектроскопия керамик твёрдых растворов на основе модифицированного титаната свинца

И.Н. Андриюшина, Л.А. Резниченко А.В. Павленко, Л.А. Шилкина,

К.П. Андрушин, О.Н. Разумовская

Южный федеральный университет, Ростов - на - Дону

Аннотация: В работе прослежено влияние изменения содержания щелочноземельных элементов на диэлектрические спектры твёрдых растворов на основе титаната свинца. Выделены две концентрационные области с резко отличающимся характером проявления дисперсионных явлений. Установлено, что по мере обогащения композиций вводимыми модификаторами происходит стабилизация их структуры с постепенным снижением температуры фазового перехода.

Ключевые слова: сегнетопъезокерамика, титанат свинца, щелочноземельные элементы, модификаторы, твердофазный синтез, диэлектрические спектры.

Введение

Сегнетопъезоэлектрические материалы, СПМ, обладающие высокой анизотропией пьезосвойств, K_t/K_p более 5, (K_p , K_t - коэффициенты электромеханической связи радиальной и толщиной, соответственно, мод колебаний) представляют большой интерес для применений в различных областях современной техники (ультразвуковая дефектоскопия, толщинометрия, акселерометрия, медицинская диагностика и пр.) [1]. Основой таких материалов, чаще всего, является титанат свинца, $PbTiO_3$, пьезоэлектрические свойства которого и композиций с его участием изучены довольно детально [2-4]. О диэлектрическом же «поведении» их в широком интервале внешних воздействий известны довольно скудные сведения. Это сужает границы возможных применений подобных сред и делает актуальным подробные исследования их диэлектрических спектров при существенной вариации химического состава, температуры и частоты измерительного переменного электрического поля. Это и стало целью настоящей работы, продолжающей и развивающей предпринятые ранее исследования функциональных материалов различного назначения [5, 6].

Объекты. Методы получения и исследования образцов

Образцы твёрдых растворов, ТР, состава $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}A_{\alpha_1}B_{\alpha_2})TiO_3$ (где A, B – щелочноземельные элементы, ЩЗЭ, и их композиции; $0.02 \leq \alpha_1 \leq 0.36$, $0.0073 \leq \alpha_2 \leq 0.1339$) получали твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии (ОКТ). Поисковые измерительные образцы изготавливали в виде дисков ($\varnothing 10 \times 1$ мм или $\varnothing 10 \times 0,5$ мм) с серебродержащими электродами.

Диэлектрические спектры (зависимости относительной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon/\varepsilon_0$, от температуры при разных частотах (f) переменного электрического поля) исследовали на специальном стенде, сконструированном в НИИ физики ЮФУ с использованием прецизионного LCR - метра Agilent 4980A. Измерения проводили в интервале температур $(25 \div 500)^\circ\text{C}$ и в частотном диапазоне $(25 \div 10^6)$ Гц. Глубину дисперсии составов рассчитывали по формуле $\Delta\varepsilon = [((\varepsilon_{m25\text{Гц}} - \varepsilon_{m1\text{МГц}}) / \varepsilon_{m25\text{Гц}})] \cdot 100\%$.

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ в широком диапазоне частот (a -л) и на фиксированной частоте $f=10^6$ Гц (m) ТР с различными α_1 , а на рис. 2 – зависимости от α_1 температуры Кюри, T_c , и степени её размытия, ΔT_c , температуры начала роста $\varepsilon/\varepsilon_0$ в параэлектрической области, T_i , и разницы между T_i и T_c , ΔT_{ic} , (a), относительных диэлектрических проницаемостей при комнатной температуре, $(\varepsilon/\varepsilon_0)_k$, и температуре Кюри, $(\varepsilon/\varepsilon_0)_m$, на частоте $f=10^6$ Гц, глубины дисперсии $\Delta\varepsilon$, при $T=150^\circ\text{C}$ и $T=T_c$ (b). Всем объектам свойственна характерная для сегнетоэлектриков зависимость $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ с ярко выраженным максимумом при $T=T_c$. Выше T_c после резкого спада $\varepsilon/\varepsilon_0$ материалов стремительно растёт, начиная с температур T_i тем больших, чем выше f , при этом зависимость $T_i(\lg f)$ практически линейна (врезки на рис. 1), а в области $f > 10^6$ Гц эффект повышения $\varepsilon/\varepsilon_0$ в исследуемом температурном диапазоне вообще отсутствует.

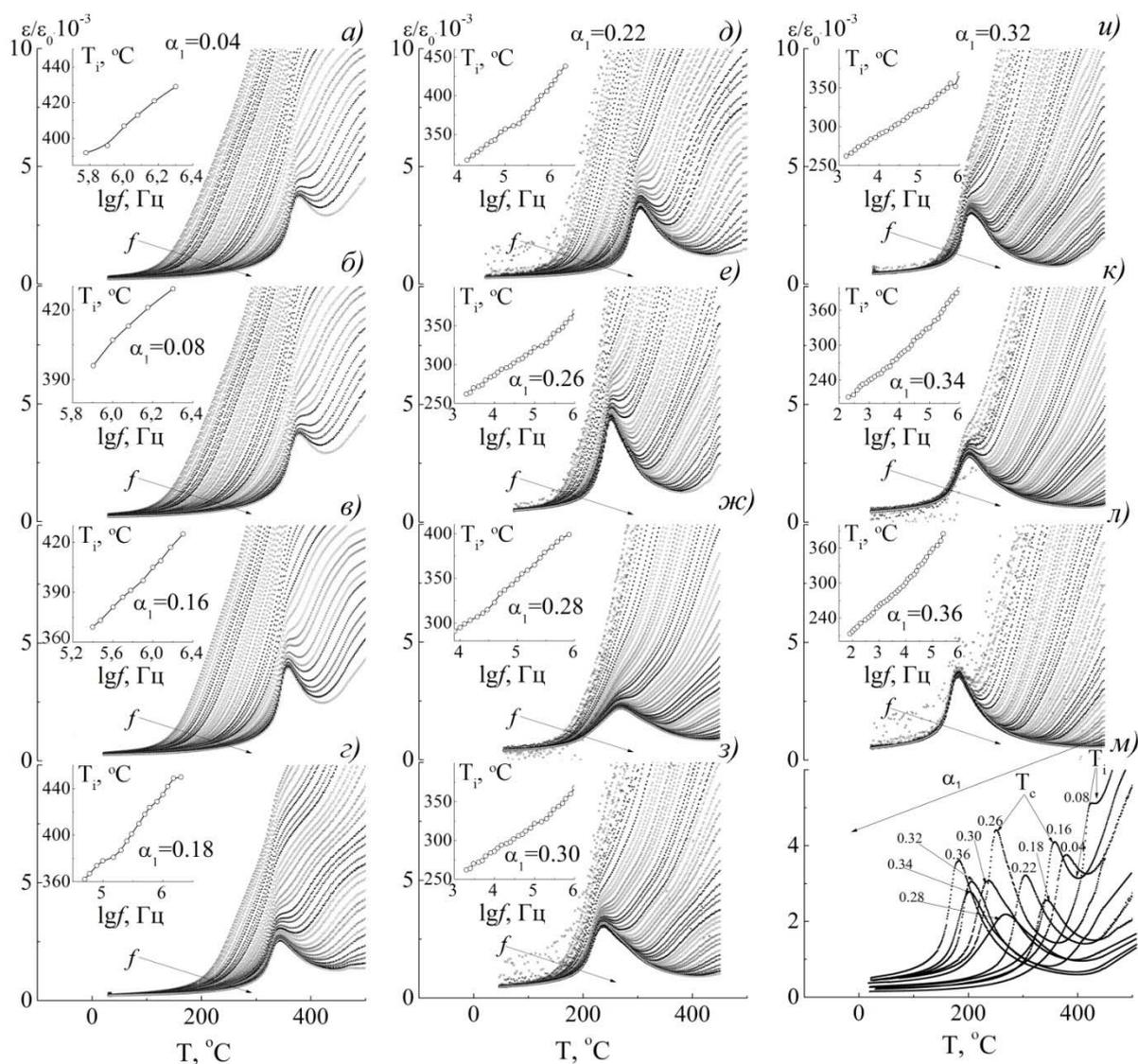


Рис.1. Зависимости $\epsilon/\epsilon_0(T)$ керамик с $\alpha_1=0.04-0.36$ в интервале $T=(20\div 500)^\circ\text{C}$ и в диапазоне $f=(25\div 10^6)\text{Гц}$ (а-л), м – зависимости $\epsilon/\epsilon_0(T)$ при $f=10^6\text{Гц}$.

Наблюдаемое связано, как ранее нами отмечено в [7], с увеличением электропроводности ТР и, как следствие, с усилением вклада в регистрируемый диэлектрический отклик механизмов, обусловленных миграцией подвижных носителей заряда. Последнее, во многом, обусловлено изменением валентного состояния $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ и возникновением, в результате, кислородных вакансий по схеме $\text{PbTi}_{1-x}^{4+}\text{Ti}_x^{3+}\text{O}_{3-x/2}\square_{x/2}$ (\square - вакансия).

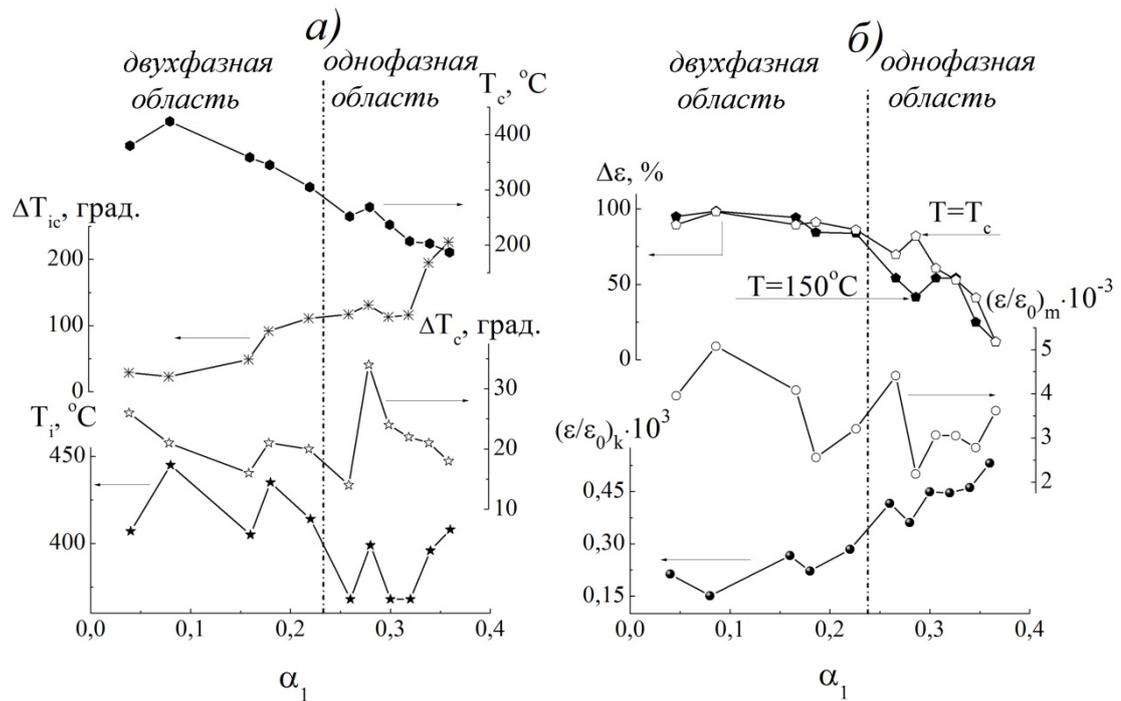


Рис. 2 Зависимости от α_1 температуры Кюри, T_c , и степени её размытия, ΔT_c , температуры начала роста ϵ/ϵ_0 в параэлектрической области, T_i , и разницы между T_i и T_c , ΔT_{ic} , (а), относительных диэлектрических проницаемостей при комнатной температуре, $(\epsilon/\epsilon_0)_k$, и температуре Кюри, $(\epsilon/\epsilon_0)_m$, на частоте $f=10^6$ Гц, глубины дисперсии, $\Delta\epsilon$, при $T=150^\circ\text{C}$ и $T=T_c$ (б).

Как видно из рис. 1, выделяются две концентрационные области с резко отличающимся характером проявления дисперсионных явлений. Первой ($0.02 \leq \alpha_1 \leq 0.24$) свойственна сильная дисперсия ϵ/ϵ_0 во всём температурном интервале исследований, не позволяющая сформироваться максимуму ϵ/ϵ_0 при $T=T_c$ на низких частотах, второй ($0.24 \leq \alpha_1 \leq 0.36$) – резкое уменьшение $\Delta\epsilon$ в сегнетоэлектрической фазе и полное исчезновение её здесь в ТР с $\alpha_1 = 0.36$, что свидетельствует о стабилизации структуры ТР при введении ЩЗЭ. Об этом же говорит и увеличение ΔT_{ic} по мере обогащения системы ЩЗЭ, препятствующими, по всей видимости, восстановлению титана. Снижение T_c и повышение $(\epsilon/\epsilon_0)_k$ при введении модификаторов связано с уменьшением электроотрицательности и поляризующего действия А- катионов и, как следствие, ослаблением степени ковалентности А-О

связей, влекущим за собой усиление «сегнетомягкости» ТР, характеризующейся, в том, числе, вышеуказанным поведением T_c и $(\varepsilon/\varepsilon_0)_k$ [8-10]. Формирование двух концентрационных областей изменения макросвойств ТР, несомненно, является следствием их корреляционной связи с фазовой картиной изученной системы ТР, которая испытывает трансформацию в окрестности $\alpha_1 \sim 0.24$, обусловленную переходом из двухфазного в однофазное состояние. Заметим, что гетерогенность ТР с $\alpha_1 < 0.24$ является дополнительным фактором, дестабилизирующим их структуру. Аномалии на кривых рис. 2 также являются результатом неких внутрифазовых структурных перестроек вблизи $\alpha_1 \sim 0.15$ и $\alpha_1 \sim 0.30$.

Полученные в работе результаты могут быть использованы при разработке высокотемпературных ($\alpha_1 < 0.24$) и высокостабильных ($\alpha_1 > 0.24$) анизотропных СПМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части гос. задания, темы №№1927 (213.01-11/2014-21), 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К; ФЦП (Соглашение N 14.575.21.0007).

Литература

1. Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Гринева Л.Д., Девликанова Р.У., Дудкина С.И., Гавриляченко С.В., Дергунова Н.В., Клевцов А.Н. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Справочник. Ростов н/Д.: Изд-во АО "Книга". 1994. 31 с.
2. Chu S.-Y., Chen C.-H. Effect of calcium on the piezoelectric and dielectric properties of Sm-modified $PbTiO_3$ ceramics. *Sensors and Actuators A*. 2001. V.89. pp.210-214.
3. Te-Yi Chen, Sheng-Yuan Chu; Shih-Jeh Wu, Yung-Der Juang. Effects of Strontium on the Dielectric and Piezoelectric Properties of Sm-Modified $PbTiO_3$ Ceramics. *Ferroelectrics*. 2003. V.282. pp. 37–47.
4. Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Иванова Л.С., Данцигер А.Я.,

Шилкина Л.А., Фесенко Е.Г. Фазовые переходы и физические свойства твёрдых растворов системы $\text{NaNbO}_3\text{-LiNbO}_3\text{-PbTiO}_3$. Неорг. Матер. 1985. Т. 21. №2. С.282-285.

5. Резниченко Л.А., Вербенко И.А., Андриюшина И.Н., Чернышков В.А., Андриюшин К.П. Способ изготовления сегнетопьезокерамики на основе метаниобата лития. Инженерный вестник Дона. 2015. №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2015/2860.

6. Кабиров Ю.В., Гавриляченко В.Г., Богатин А.С., Чупахина Т.И., Русакова Е.Б., Чебанова Е.В. Стеклокомпозиты на основе магнитного полупроводника $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ как функциональные материалы. Инженерный вестник Дона. 2014. №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2605.

7. Кравченко О.Ю., Резниченко Л.А., Гаджиев Г.Г., Шилкина Л.А., Каллаев С.Н., Разумовская О.Н., Омаров З.М., Дудкина С.И. Неорг. Матер. 2008. Т. 44. №10. С.1265-1281.

8. Резниченко Л.А., Алёшин В.А., Шилкина Л.А., Таланов М.В., Дудкина С.И. Модифицирование барием как способ изменения микроструктуры многокомпонентных сегнетокерамик. Сб-к трудов Второго Международного междисциплинарного молодёжного симпозиума («LFFC-2013»). 2013. В.2. Т. 2. С. 150-157.

9. Таланов М.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Вербенко И.А. Влияние модифицирования барием на фазовый состав, структуру и электрофизические свойства твёрдых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_n\text{Ti}_z\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$). Конструкции из композиционных материалов. 2014. №1. С.57-61.

10. Таланов М.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Дудкина С.И. Фазовые равновесия электрофизические свойства барийсодержащих твёрдых растворов на основе сегнетоэлектриков – релаксоров. Неорг. матер. 2014. Т.50. №10. С. 1154-1160.

References

1. Dantsiger A.Ya., Razumovskaya O.N., Reznichenko L.A., Grineva L.D., Devlicanova R.U., Dudkina S.I., Gavriyachenko V.G., Dergunova N.V., Klevtsov A.N. Visokoeffektivnie piezokeramicheskie materialy [High-performance piezoceramic materials]. Spravochnik. Rostov n/D.: Izd-vo AO "Kniga". 1994. 31 p.
2. Chu S.-Y., Chen C.-H. Sensors and Actuators A. 2001. V.89. pp.210-214.
3. Chen T.-Y., Chu S.-Y.; Wu S.-J., Juang Y.-D. Effects of Ferroelectrics. 2003. V.282. pp. 37–47.
4. Reznichenko L.A., Razumovskaya O.N., Ivanova L.S., Dantsiger A.Ya., Shilkina L.A., Fesenko E.G. Neorg. Mater. 1985. V. 21. №2. pp. 282-285.
5. Reznichenko L.A., Verbenko I.A., Andryushina I.N., Chernishkov V.A., Andryushin K.P. Inženernyj vestnik Dona, (Rus). 2015. №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2015/2860.
6. Kabirov Yu.V., Gavriyachenko V.G., Bogatin A.S., Chupakhina T.I., Rusakova E.B., Chebanova E.V. Inženernyj vestnik Dona, (Rus). 2014. №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2605.
7. Kravchenko O.Yu., Reznichenko L.A., Gadzhiev G.G., Shilkina L.A., Kallaev S.N., Razumovskaya O.N., Omarov Z.M., Dudkina S.I. Neorg. Mater. 2008. V. 44. №10. pp. 1265-1281.
8. Reznichenko L.A., Alyoshin V.A., Shilkina L.A., Talanov M.V., Dudkina S.I. Sb-k trudov 2-go Mezhdunarodnogo mezhdisciplinarnogo molodezhnogo simpoziuma «LFFC-2013». V. 2. pp. 150-157.
9. Talanov M.V., Shilkina L.A., Reznichenko L.A., Verbenko I.A. Konstruktsii is kompozitsionnich materialov. 2014. №1. pp. 57-61.
10. Talanov M.V., Shilkina L.A., Reznichenko L.A., Dudkina S.I. Neorg. mater. 2014. V.50. №10. pp. 1154-1160.