**Термодинамическая предыстория и эффекты деградации модифицированного титаната свинца**

*И.Н. Андрюшина, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко,*

*К.П. Андрюшин, О.Н. Разумовская*

*Южный федеральный университет, Ростов - на – Дону*

**Аннотация:** В работе установлено влияние термодинамической предыстории (условий получения) и процессов, связанных с временным «старением» образцов на диэлектрические свойства модифицированных щелочноземельными элементами керамик титаната свинца.

**Ключевые слова:** сегнетопьезокерамика, титанат свинца, щелочноземельные элементы, термодинамическая предыстория, диэлектрические свойства, эффекты деградации.

**Введение**

В настоящей работе продолжены предпринятые ранее исследования функциональных материалов [1, 2], в том числе, модифицированных щелочноземельными элементами керамик титаната свинца состава  [2], полученных твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии.

Целью работы явилось установление влияния на диэлектрические свойства объектов термодинамической предыстории (условий получения) и процессов, связанных с временным «старением» образцов.

**Объекты. Методы получения и исследования образцов**

Объектами исследования выступили образцы твёрдых растворов, ТР, состава  (где *А*, *В* – щелочноземельные элементы, ЩЗЭ, и их композиции; 0.02≤α1≤0.36, 0.0073≤α1≤0.1339). Синтезированные дисперснокристаллические порошки исследуемых ТР были разделены на серии проб, каждую из которых спекали при температурах, Тсп., равных 1200оС, 1220оС, 1240оС.

Характеризация полученных керамик производилась на основе данных об экспериментальной плотности, ρэксп., образцов и результатов рентгенографического (методом порошковой дифракции при комнатной температуре с использованием дифрактометра ДРОН-3 отфильтрованное$ Со\_{K\_{α}}$*-*излучение, схема фокусировки по Брэггу - Брентано) и диэлектроскопического (с использованием прецизионных LCR- метров Agilent 4980A) анализов. Изучение диэлектрических свойств осуществляли в интервалах температур (20÷600)оС и частот, *f*, (25÷106)Гц [3-5]. Глубину дисперсии составов при Т1=150оС и Т=Тс (Тс - температура Кюри) рассчитывали по формуле 

**Экспериментальные результаты и обсуждение**

На рис. 1, 2 представлены зависимости *ε/ε0*(Т) на разных частотах керамик с α1=0.04 (*а*); 0.08 (*б*); 0.18(*в*); 0.22(*г*); 0.36(*д*), полученных при разных Тсп, и диэлектрические спектры ТР с α1=0.04, построенные по результатам экспериментов, осуществлённых в сентябре 2014 года и апреле 2015 года (*е*), а также зависимости от Тсп температуры начала роста *ε/ε0* в параэлектрической области, Ti; разницы между Ti и Тс (ΔTic); относительных диэлектрических проницаемостей при комнатной температуре, *(ε/ε0)к* и температуре Кюри, *(ε/ε0)m*; глубины дисперсии, *Δε*, при 150оС и Т=Тс (*f*=1МГц) (рис.2).

Анализ полученных данных говорит о большей диэлектрической стабильности ТР с большим содержанием ЩЗЭ (практическая независимость Тс от Тсп). В пользу этого свидетельствует и факт воспроизведения характера диэлектрических спектров ТР с α1≥0.22 в отличие от изменившегося профиля кривых ε/ε0(Т)ǀ*f* ТР с α1=0.04 (рис. 1 *е*). Раздвоение максимумов кривых ε/ε0(Т)ǀ*f,* полученных на тех же образцах спустя 7 месяцев (апрель 2015г.) после первоначальных измерений (сентябрь 2014г.) является результатом деградации ТР, близких по составу PbTiO3, вероятно, за счёт начавшихся процессов саморазрушения керамик [6].



Рис. 1. Зависимости *ε/ε0*(Т)ǀ*f*керамик с α1=0.04 (*а*); 0.08 (*б*); 0.18(*в*); 0.22(*г*); 0.36(*д*), полученных при разных Тсп, и диэлектрические спектры ТР с α1=0.04, построенные по результатам экспериментов, осуществлённых в сентябре 2014 года (1) и апреле 2015 года (2) (*е*). На врезках представлены зависимости Ti(lg*f*).



Рис. 2. Зависимости от Тсп. Ti, ΔTic, Тс (*а*), (ε/ε0)к, (ε/ε0)m, Δε при Т=150оС и Т=Тс (*б*) (1-закрашенный кружок соответствует α1=0.04, 2-пустой кружок α1=0.08, 3-закрашенный треугольник α1=0.18, 4- пустой треугольник α1=0.22, 5- закрашенный квадрат α1=0.36).

Таблица № 1

Параметры тетрагональной ячейки твердых растворов, исследованных с интервалом 7 месяцев.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| α1 |  | *а*, Å | *с*, Å | с*/а* | *V*, Å3 |
| 0.04 | Начальные | 3.908 | 4.106 | 1.050 | 62.72 |
| Через 7 мес. | 3.909 | 1) 4.1132) 4.094 | 1.0521.047 | 62.8662.56 |
| 0.22 | Начальные | 3.920 | 4.024 | 1.026 | 61.86 |
| Через 7 мес. | 3.917 | 4.016 | 1.025 | 61.60 |
| 0.36 | Начальные | 3.928 | 3.977 | 1.012 | 61.37 |
| Через 7 мес. | 3.924 | 3.974 | 1.013 | 61.19 |



Рис. 3. Профили дифракционных линий (002) и (200) ТР 

с α1=0.04 (*а*), α1=0.22 (*б*), α1=0.36 (*в*) измеренные в сентябре 2014 года (1) и в апреле 2015 года (2).

На рис. 3. видно, что ТР с α1=0.04 очень неоднородный, ширина рентгеновской линии 002 составляет 1о, на профиле линии выделяются несколько максимумов, свидетельствующих о большом разбросе параметра ячейки *c*. После хранения образца в течение 7 месяцев при неизменной ширине линии ее профиль изменился, четко проявились два, близко расположенных максимума, что свидетельствует о выделении двух ТР, с одинаковым параметром ячейки *a* и разными параметрами *c* (табл. 1). Этот результат свидетельствует в пользу высказанного ранее предположения о деградации ТР, близких по составу PbTiO3.

Полученные в работе результаты целесообразно использовать при разработке функциональных материалов на основе PbTiO3, перспективных для применений в ультразвуковой дефектоскопии [7-10].

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная част 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. Резниченко Л.А., Вербенко И.А., Андрюшина И.Н., Чернышков В.А., Андрюшин К.П. Способ изготовления сегнетопьезокерамики на основе метаниобата лития. Инженерный вестник Дона. 2015. №3. URL: ivdon. Ru/ru/magazine/archive/n2y2015/2860.
2. Андрюшина И.Н., Резниченко Л.А., Павленко А.В., Шилкина Л.А., Андрюшин К.П., Разумовская О.Н. Диэлектрическая спектроскопия керамик твёрдых растворов на основе модифицированного титаната свинца. Инженерный вестник Дона. 2015. №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2015/2901.
3. Андрюшин К.П. Расчет диэлектрических параметров различных пьезоэлектрических материалов с помощью прецизионного LCR- метра Agilent 4980A. Свидетельство о Государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012611758, по заявке № 2011616830 от 21.12.2011 (приоритет). Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 16.02.2012.
4. Андрюшин К.П. Исследование диэлектрической проницаемости различных метаматериалов в диапазоне частот 75 кГц- 30 МГц с помощью прецизионного LCR- метра Agilient 4285A. Свидетельство о Государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012616776, по заявке № 2012614533 от 4.06.2012 (приоритет). Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 27.07.2012.
5. Андрюшин К.П., Андрюшина И.Н. Исследование диэлектрической проницаемости различных метаматериалов в диапазоне частот 75 кГц- 30 МГц с помощью прецизионного LCR- метра Agilient 4285A // Свидетельство о Государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012616776, по заявке № 2012614533 от 4.06.2012 (приоритет). Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 27.07.2012.
6. Бондаренко Е.И., Комаров В.Д., Резниченко Л.А., Чернышков В.А. Саморазрушение сегнетокерамики. ЖТФ. 1988. Т.58. №9. С.1771-1774.
7. Peng Xinhong, Wang Xinping. Lead titanate piezoelectric ceramics and preparation method. CN103588478(A). 2013-11-15.
8. Ogawa Toshio. Method for producing piezoelectric ceramics. US4230589 (A).1978-08-17.
9. Tsubokura Taeko, Oka Hitoshi. Piezoelectric ceramics. US6090306 (A). 1998-02-12.
10. Yamashita Youhachi, Yoshida Seiichi. Oxide piezoelectric material. JPS5948969 (A). 1982-09-14.

**References**

1. 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.
2. Andryushina I.N., Reznichenko L.A., Pavlenko А.V., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Razumovskaya O.N. Inženernyj vestnik Dona (Rus). 2015. №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2015/2901.
3. Andrjushin K.P. Raschet dielektricheskih parametrov razlichnyh p'ezojelektricheskih materialov s pomoshh'ju precizionnogo LCR- metra Agilent 4980A. Svidetel'stvo o Gosudarstvennoj registracii programmy dlja JeVM № 2012611758, po zajavke № 2011616830 ot 21.12.2011 (prioritet). Zaregistrirovano v Reestre programm dlja JeVM 16.02.2012.
4. Andrjushin K.P. Issledovanie dijelektricheskoj pronicaemosti razlichnyh metamaterialov v diapazone chastot 75 kGc- 30 MGc s pomoshh'ju precizionnogo LCR- metra Agilient 4285A. Svidetel'stvo o Gosudarstvennoj registracii programmy dlja JeVM № 2012616776, po zajavke № 2012614533 ot 4.06.2012 (prioritet). Zaregistrirovano v Reestre programm dlja JeVM 27.07.2012.
5. Andrjushin K.P., Andrjushina I.N. Issledovanie dijelektricheskoj pronicaemosti razlichnyh metamaterialov v diapazone chastot 75 kGc- 30 MGc s pomoshh'ju precizionnogo LCR- metra Agilient 4285A. Svidetel'stvo o Gosudarstvennoj registracii programmy dlja JeVM № 2012616776, po zajavke № 2012614533 ot 4.06.2012 (prioritet). Zaregistrirovano v Reestre programm dlja JeVM 27.07.2012.
6. Bondarenko E.I., Komarov V.D., Reznichenko L.A., Chernyshkov V.A. Samorazrushenie segnetokeramiki. ZhTF. 1988. T.58. №9. pp.1771-1774.
7. Peng Xinhong, Wang Xinping. Lead titanate piezoelectric ceramics and preparation method. CN103588478(A). 2013-11-15.
8. Ogawa Toshio. Method for producing piezoelectric ceramics. US4230589 (A).1978-08-17.
9. Tsubokura Taeko, Oka Hitoshi. Piezoelectric ceramics. US6090306 (A). 1998-02-12.
10. Yamashita Youhachi, Yoshida Seiichi. Oxide piezoelectric material. JPS5948969 (A). 1982-09-14.