

## Исследование влияния механоактивации на структуру сегнетоэлектрических материалов

Г.Б.Сухарина<sup>1</sup>, Н.Ю. Смоленцев<sup>1</sup>, А.А.Гуда<sup>2</sup>, Б.К. Абдулвахидов<sup>2</sup>,  
Л.Д. Черных<sup>1</sup>, Н.В.Лянгузов<sup>1</sup>, М.А. Фоменко<sup>1</sup>, К.Г. Абдулвахидов<sup>2</sup>, Л.А.Бугаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физический факультет, Южный федеральный университет

<sup>2</sup> МИЦ «Интеллектуальные материалы», Южный федеральный университет

**Аннотация:** Отлажена методика механосинтеза сегнетоэлектрических материалов со структурой перовскита без примесных фаз. Получены спектры рентгеновского поглощения за  $L_3$  – краями  $Pb$  и  $Ta$ , измерены размеры областей когерентного рассеяния ( $D$ ), микродеформации ( $\Delta d/d$ ) релаксорного сегнетоэлектрика  $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$  (PST) до и после механоактивации - интенсивного силового воздействия в сочетании со сдвиговой деформацией (СВСД), реализуемой в наковальнях Бриджмена. На основе теоретического анализа спектров поглощения XANES за  $L_3$  – краем  $Ta$  определены изменения в результате механоактивации в ближней локальной атомной и электронной структуре PST.  
**Ключевые слова:** Сегнетоэлектрические материалы, механоактивация, XANES, дефекты.

### Введение

В [1-5] была показана возможность целенаправленного управления физическими свойствами методом механоактивации – СВСД ряда релаксорных сегнетоэлектриков и было обнаружено, что основными доминирующими структурными дефектами, генерируемыми при давлениях 200 МПа, являются точечные дефекты, но вопрос о типе дефектов при этом оставался открытым.

Целью данной работы явилось проведение сравнительного анализа физических величин, характеризующих структурное состояние PST до и после механоактивации, определение на основе теоретического анализа спектров рентгеновского поглощения наиболее вероятного типа точечных дефектов, генерируемых при механообработке.

### Эксперимент

Образцы релаксорного сегнетоэлектрика  $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$  были получены путем смешивания соответствующих оксидов квалификации «ЧДА» и

«ОСЧ» в высокоэнергетической шаровой мельнице SPEX Sample Prep 8000M -230 в течение 10 минут, дальнейший твердофазный синтез осуществлялся при температуре 1250 °С в течении 2 часов.

В работе были реализованы две схемы активации синтезированных образцов:

-Активация синтезированных образцов в наковальнях Бриджмена при различных давлениях и фиксированной величине сдвиговой деформации.

-Активация синтезированных образцов в планетарной мельнице PULVERISETTE7 premium line в течение 10 ч. Однако на данном этапе выполнена оценка структуры исследуемых образцов после активации по первой схеме.

Рентгендифрактометрические измерения (XRD) были проведены на дифрактометре ДРОН-3 в *Cu ka* – излучении с шагом угла дифракции  $2\theta$ , равным  $0.01^\circ$ , время экспозиции в каждой точке - 8 сек. Температура поддерживалась с помощью терморегулятора ВРТ-3 с точностью  $\pm 1^\circ$ .

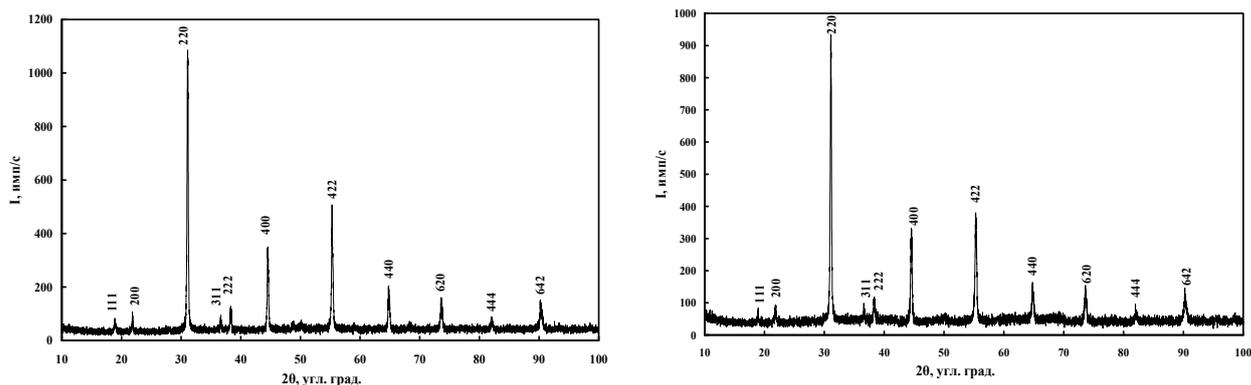
Оценка размеров кристаллитов после механоактивации выполнена методом сканирующей электронной микроскопии (SEM), используя микроскоп Supra 25.

Предварительные рентгеновские спектры поглощения XANES для образцов релаксорного сегнетоэлектрика  $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$  до и после механоактивации снимались при комнатной температуре на спектрометре «R-XAS Looper» фирмы Rigaku.

### Результаты и обсуждение

Рентгенограммы, соответствующие эталонному и одному из рабочих образцов приведены на рис. 1 (а) и 1(б), соответственно, из которых видно, что полученные образцы не имели посторонних фаз, а на дифрактограммах наблюдаются сверхструктурные отражения (111) и (311).

---



(а)

(б)

**Рис.1** XRD- данные для образца  $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$  (а) – до механохимической обработки, (б) – после механохимической обработки

Для расчета степени дальнего химического порядка  $s$  были взяты сверхструктурные отражения (311) и основные отражения (222). Степень упорядочения рассчитана по формуле:

$$s^2 = \frac{\left( \frac{I_{311}}{I_{222}} \right)_{\text{эксп}}}{\left( \frac{I_{311}}{I_{222}} \right)_{\text{теор}}}$$

В числителе формулы стоит отношение экспериментальной интегральной интенсивности сверхструктурного рефлекса к перовскитовому, а в знаменателе – отношение вычисленных значений тех же рефлексов.

Расчеты областей когерентного рассеяния –  $D$  и микродеформации –  $\Delta d/d$  были проведены методом аппроксимации [Горелик, С.С. Рентгенографический и электронографический анализ металлов / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков – М.: Metallurgizdat., 1963. – 256 с.] в рамках кинематической теории [Иверонова, В.И. Теория рассеяния рентгеновских лучей / В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич – Изд. 2. М.: Изд-во Московск. ун-та, 1978. – 278 с.], т.е. линейные размеры блоков в кристаллитах не более  $10^{-5}$  см и они повернуты друг относительно друга на малые углы (несколько угловых минут) пренебрегаем и эффектами

экстинкции. Благодаря малости блоков можно пренебрегаем взаимодействием падающей и рассеянных волн.

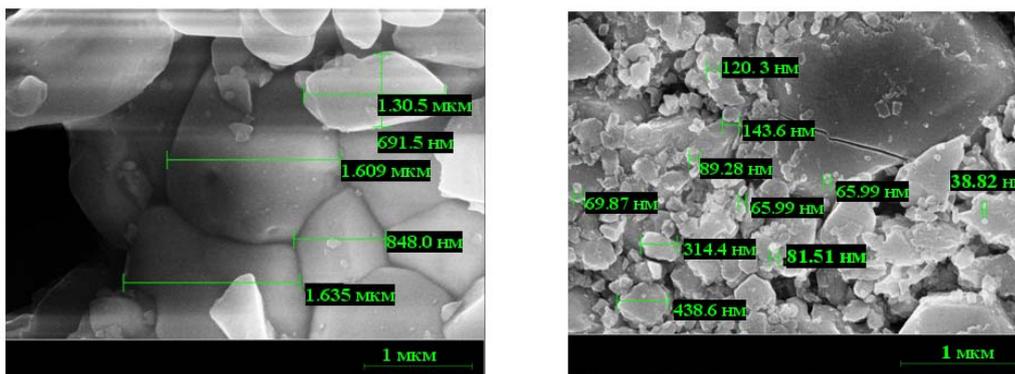
Обработка PST при давлении 200 МПа привело к уменьшению  $D$ , увеличению  $\Delta d/d$  и уменьшению степени дальнего порядка-  $s$ , результаты приведены в таблице 1. При этом давлении количество генерируемых точечных дефектов мало, и динамические рекристаллизационные процессы, по всей видимости, еще не развиваются. Дальнейшее увеличение давлений приводит к увеличению концентрации точечных дефектов, интенсификации диффузионных процессов, росту областей когерентного рассеяния (ОКР) и  $s$ .

Таким образом, можно сказать, что концентрация точечных дефектов, участвующих в динамическом рекристаллизационном процессе начинает увеличиваться после обработки PST при более высоких давлениях, чем 200МПа.

Таблица 1- Значения областей когерентного рассеяния ( $D$ ), микродеформации ( $\Delta d/d$ ) и степени дальнего порядка ( $s$ ) при различных давлениях

$P$ , $MPa$	$D$ , $\text{Å}$	$(\Delta d/d) \times 10^{-3}$	$s$
0	2800	2.38	0.95
200	600	2.64	0.8
240	650	2.56	0.85

Размер кристаллитов скандотанталата до и после механоактивации определен методом сканирующей электронной микроскопии (SEM), используя микроскоп Supra 25. На рисунке 2 (а,б) представлены результаты оценки размеров кристаллитов для образцов  $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$  до и после СВВД. SEM – изображения получены с высоким разрешением



(а)

(б)

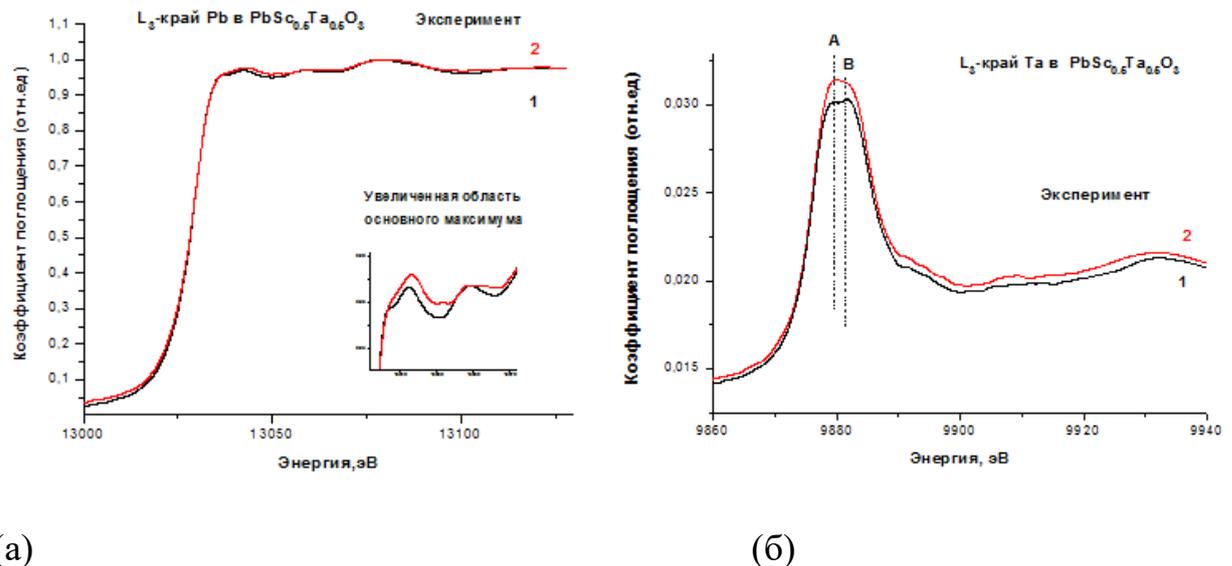
**Рис.2** SEM - изображения  $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ : (а) кристаллитов исходного образца;  
(б) кристаллитов наноструктурированного образца

Рабочее расстояние между сфокусированной поверхностью образца и краем объективной линзы составляло  $WD=5.6$  мм для исходного образца и  $WD=6.7$  мм для образца подверженного СВСД. Ускоряющее напряжение между катодом и анодом посредством, которого задается энергия электронов, сканирующих поверхность образца (ENT) равнялось 20кВ. Нужно отметить, что от энергии первичных электронов зависит глубина проникновения электронов в материал. Чем выше энергия первичных электронов и ниже плотность исследуемого материала, тем больше глубина проникновения в него электронов [6].

Для того чтобы оценить изменения в структуре и изучить возможные типы дефектов в полученном наноструктурированном  $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$  методом механоактивации (СВСД), были измерены спектры рентгеновского поглощения ближней тонкой структуры XANES  $L_3$ -краев свинца и тантала, рис.3(а) и 3(б), соответственно. Спектры снимались для исходного порошка данного соединения и порошка, подвергавшегося интенсивному силовому воздействию порядка 200МПа в сочетании со сдвиговой деформацией. Спектры снимались в режиме на прохождение. Наблюдаемое небольшое отличие в энергетическом положении  $L_3$ - края поглощения свинца и

перераспределение интенсивности пиков *A* и *B* в спектрах  $L_3$ -края поглощения тантала, зарегистрированных до и после СВСД, может быть объяснено наличием дефектов в структуре ближнего окружении тантала.

Теоретический анализ спектров  $L_3$ -краев тантала в  $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$  проведен на основе “ab initio” самосогласованного метода полного многократного рассеяния, метода конечных разностей. Расчеты проводились с использованием программного комплекса FEFF8 [7] и FDMNES[8]. Данная методика успешно применялась нами для изучения наноструктурированных конденсированных материалов для возобновляемых источников тока [9,10]



**Рис.3** Экспериментальные рентгеновские спектры поглощения за  $L_3$ -краем *Pb* и *Ta* в  $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ , измеренные для порошка до (кривая 1) и после (кривая 2) механоактивации

Выполнено моделирование возможных типов дефектов, образованные в структуре скандотанталата после механоактивации. Изменения в локальной геометрии вокруг атома тантала в  $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$  изучалось путем сопоставления соответствующих экспериментальных спектров с теоретическими спектрами, рассчитанными для нескольких моделей ожидаемых дефектов.

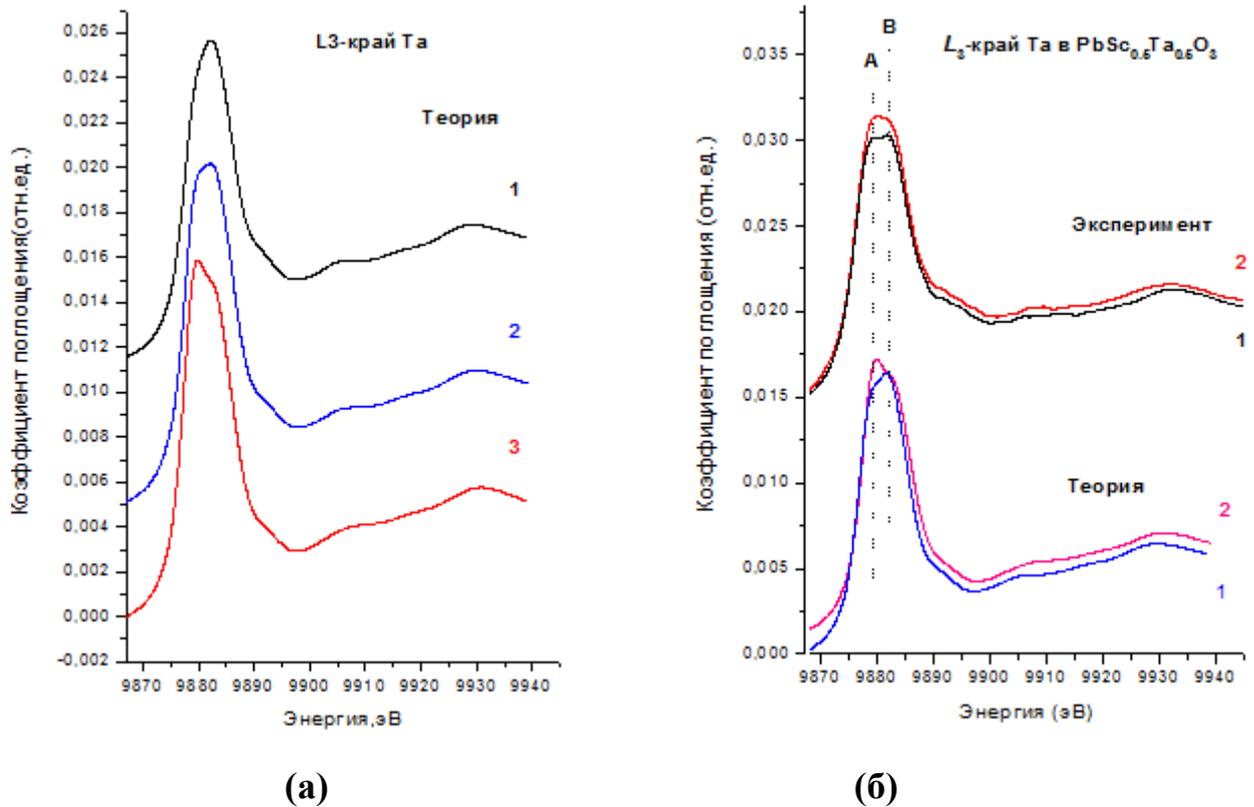
Известно, что любое отклонение от периодической структуры кристалла называется дефектом, в данном случае речь пойдет о точечных дефектах, то есть локализованных и характеризующихся тем, что искажения решетки сосредоточены в окрестности одного узла.

Можно предположить, что в результате силового воздействия в решетке скандотанталата  $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$  могли произойти замещения атомов  $Sc$  атомами  $Ta$ . Также можно предположить, что в кристаллической решетке  $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$  могли образоваться вакансии атомов свинца или скандия. В соответствии с вышесказанным были рассмотрены следующие модели структурных дефектов: 1. Замещение атомов скандия атомами тантала; 2. Вакансия свинца; 3. Вакансия скандия (рисунок 4(a)).

На рисунке 4(б) в теоретическом спектре  $L_3$ -края  $Ta$  соединения  $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ , рассчитанного для модели дефекта: вакансия в позиции атома  $Sc$ , отчетливо видно перераспределение пиков  $A$  и  $B$ , соответствующее экспериментальным данным, полученным для данного образца после СВСД.

Для количественного подтверждения модели 3 (вакансия в позиции иона скандия) были рассчитаны среднеквадратичные отклонения теоретических  $L_3$ -XANES спектров тантала для данных структурных моделей, от экспериментального спектра.

Вычисленные значения среднеквадратичных отклонений были нормализованы на значение, равное площади под экспериментальным  $L_3$ -XANES спектром тантала для образца скандотанталата после СВСД. (табл.1). Из таблицы 1 видно, что среднеквадратичное отклонений теоретического спектра для моделей 1 и 2 составляет 0.37 и 0.24 (то есть, примерно в два и полтора раза больше, чем среднеквадратичное отклонение для модели 3).



**Рис.4** (а) -Теоретические  $Ta L_3$ -XANES спектры  $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ ,

вычисленными для нескольких моделей дефектов структуры (описание моделей см. в тексте); (б) Сопоставление экспериментальных  $Ta L_3$ -XANES спектров  $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$  до (кривая -1)и после (кривая-2) механоактивации с теоретическими ,начальная структура (кривая-1),модель- вакансия в позиции иона скандия(кривая-2)

Таблица № 1 Нормализованные значения среднеквадратичных отклонений

Модели	$PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$
1	0.37
2	0.24
3	0.17

Таким образом, можно заключить, что при воздействии на образец давлением 200 МПа в удвоенной ячейке перовскита соответствующей  $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$  с наибольшей вероятностью образуется дефект типа вакансии скандия.

### Заключение

В настоящей работе на образцах  $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$  отлажена методика механосинтеза сегнетоэлектрических материалов без примесных фаз, выполнен сравнительный анализ физических величин, характеризующих структурное состояние PST до и после механоактивации.

Исследование структурных изменений после процессов механоактивации проводилось на основе трех независимых методик SEM (сканирующая электронная микроскопия), XRD (рентгеновская дифракция), XANES (ближняя тонкая структура спектров рентгеновского поглощения). Установлено, что обработка PST при давлении 200 МПа приводит к уменьшению областей когерентного рассеяния, увеличению микродеформации и уменьшению степени дальнего порядка.

При рассматриваемых параметрах активации в структуре PST с наибольшей вероятностью реализуется дефект типа вакансии в позиции иона Sc. Однако при этом давлении количество генерируемых точечных дефектов мало, и динамические рекристаллизационные процессы, по всей видимости, еще не развиваются. Дальнейшее увеличение давлений приводит к увеличению концентрации точечных дефектов, интенсификации диффузионных процессов, росту ОКР и с.

### Благодарности

Исследование проводится при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-32-00589 мол\_a

---

## Литература

1. Витченко М.А., Мардасова И.В., Ошаева Э.Н., Абдулвахидов К.Г. Файн Е.Я. Нанокристаллитная керамика  $PbIn_{0.5}Nb_{0.5}O_3$  и ее свойства // Письма в ЖТФ. 2007. №4. С. 45-50.
2. Абдулвахидов К.Г., Витченко М.А., Мардасова И.В., Ошаева Э.Н., Абдулвахидов Б.К., Управление физическими свойствами сегнетокерамики  $PbIn_{0.5}Nb_{0.5}O_3$  интенсивным силовым воздействием и сдвиговой деформацией // ЖТФ. 2007. №11. С. 69-73.
3. Убушаева Э.Н., Абдулвахидов К.Г., Мардасова И.В., Абдулвахидов Б.К., Витченко М.А., Амиров А.А., Батдалов А.Б., Гамзатов А.Г. Наноструктурированный мультиферроик  $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$  и его физические свойства // ЖТФ. 2010. №11. С. 49-52.
4. Ubushaeva E.N., Likhushina E.V., Abdulvakhidov K.G., Vitchenko M.A., Abdulvakhidov B.K., Shirokov V.B., Lyanguzov N.V., Yuzyuk Yu.I., Kaidashev E.M., and Mardasova I.V. Effect of mechanical activation on physical properties of relaxor ferroelectric  $Pb_2ScNbO_6$  ceramics // Tech. Phys. Lett. 2011. V. 37. №10. pp. 952-955
5. Abdulvakhidov K.G., Ubushaeva E.N., Mardasova I.V., Vitchenko M.A., Abdulvakhidov B.K., Zaletov V.G., Amirov A.A., Kamilov I.K., Manukyan A.S., Plyaka P.S. & Sukharina G.B. Phase transitions, magnetic and dielectric properties of  $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$  // Ferroelectrics, 2016, VOL. 494, pp.
6. Криштал М.М., Сясников И.С., Полунин В.И., Филатов А.М., Ульяненок А.Г. Ульяненок сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / Под общей редакцией М.М. Криштала // Техносфера. 2009. С. 208.

7. Ankudinov A.L., Bouldin C.E., Rehr J.J. Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms //Phys. Rev.B.2002. N 65(10). P.1041071.
8. Joly Y. X-ray absorption near edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation /Joly Y. //Phys. Rev. B 63, -2001-125120.
9. Положенцев О.Е., Шаповалов В.В., Гуда А.А., Подковырина Ю.С., Чайников А.П., Бугаев А.Л., Сухарина Г.Б., Поль А. и Солдатов А.В. Динамика наноразмерной атомной структуры новых наноструктурированных конденсированных материалов для возобновляемых источников тока на основе нанокompозита  $V_2O_5/Fe/LiF$  в цикле зарядка-разрядка // Инженерный вестник Дона, 2012, №4 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2012/1465](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2012/1465)
10. Положенцев О.Е., Сухарина Г.Б., Гуда А.А., Шаповалов В.В., Подковырина Ю.С., Чайников А.П., Бугаев А.Л., Поль А. Наноразмерная атомная и электронная структура наноструктурированного конденсированного материала для возобновляемых источников тока на основе нанокompозита  $V_2O_5/Fe/LiF$  в цикле зарядка-разрядка// Инженерный вестник Дона, 2013, №4 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2016](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2016)

### References

1. Vitchenko M.A., Mardasova I.V., Oshaeva Je.N., Abdulvahidov K.G. Fajn E.Ja. Pis'ma v ZhTF. 2007. №4. pp. 45-50.
2. Abdulvahidov K.G., Vitchenko M.A., Mardasova I.V., Oshaeva Je.N., Abdulvahidov B.K., ZhTF. 2007. №11. pp. 69-73.
3. Ubushaeva Je.N., Abdulvahidov K.G., Mardasova I.V., Abdulvahidov B.K., Vitchenko M.A., Amirov A.A., Batdalov A.B., Gamzatov A.G. ZhTF. 2010. №11. pp. 49-52.

4. Ubushaeva E.N., Likhushina E.V., Abdulvakhidov K.G., Vitchenko M.A., Abdulvakhidov B.K., Shirokov V.B., Lyanguzov N.V., Yuzyuk Yu.I., Kaidashev E.M., and Mardasova I.V. Tech. Phys. Lett. 2011. V. 37. №10. pp. 952-955.
5. Abdulvakhidov K.G., Ubushaeva E.N., Mardasova I.V., Vitchenko M.A., Abdulvakhidov B.K., Zaletov V.G., Amirov A.A., Kamilov I.K., Manukyan A.S., Plyaka P.S. & Sukharina G.B. Ferroelectrics, 2016, VOL. 494, pp.182-191.
6. Krishtal M.M., Syasnikov I.S., Polunin V.I., Filatov A.M., Ul'yanenkov A.G. Edited by M.M. Krishtal. Technosphere. 2009. P. 208.
7. Ankudinov A.L., Bouldin C.E., Rehr J.J. Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms. Phys. Rev.B.2002. N 65(10).P.1041071.
8. Joly Y. X-ray absorption near edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation. Phys. Rev. B 63, 2001-125120.
9. Polozhencev O.E., Shapovalov V.V., Guda A.A., Podkovyrina Ju.S., Chajnikov A.P., Bugaev A.L., Suharina G.B., Pol' A. i Soldatov A.V. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2012, №4. URL:[ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2012/1465](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2012/1465)
10. Polozhencev O.E., Suharina G.B., Guda A.A., Shapovalov V.V., Podkovyrina Ju.S., Chajnikov A.P., Bugaev A.L., Pol' A. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2013, №4. URL:[ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2016](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2016)