

Влияние силового воздействия на тип и концентрацию дефектов в релаксорном сегнетоэлектрике $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

М.А. Витченко, Е.В. Чебанова

Ростовский государственный строительный университет

Аннотация: Изучены порошковые образцы релаксорного сегнетоэлектрика индониобата свинца, полученного методом силового воздействия в сочетании со сдвиговой деформацией. Исследованы зависимости микродеформаций и среднеквадратичных смещений образцов $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ от величин приложенных давлений. Методом рентгеноструктурного анализа изучены интегральные интенсивности и полуширины некоторых дифракционных отражений. Установлена связь между силовым воздействием и концентрацией и типом дефектов в изученном сегнетоэлектрике.

Ключевые слова: релаксорный сегнетоэлектрик, точечный дефект, дислокация, область когерентного рассеяния, кристаллит, микродеформация, механоактивация, индониобат свинца, сдвиговая деформация, силовое воздействие, рентгеновская дифракция.

Введение

Механоактивация как метод управления физическими свойствами твердого тела занимает важное место среди других методов благодаря своей простоте и доступности. Сущность метода заключается в релаксации прикладываемой к образцу механической энергии через различные каналы, среди которых можно отметить пластическую деформацию и разрушение твердого тела путем накопления точечных дефектов и дислокаций [1]. Варьируя концентрацию и типы дефектов, можно воздействовать на скорость твердофазных реакций, т.е. управлять кинетическими факторами реакций, и в конечном итоге, физическими свойствами синтезируемых материалов [2 – 5]. Одним из таких методов механоактивации является метод силового воздействия в сочетании со сдвиговой деформацией (СВСД), осуществляемый в наковальнях Бриджмена [6].

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования были взяты порошковые образцы $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PIN), полученные синтезом по двухстадийному методу. Первый синтез осуществлялся при температуре 1000°C в течение 2 часов, а

второй синтез – при температуре 1000°C в течение 4 часов. Далее одинаковые по массе навески синтезированного порошка *PIN* подвергались в наковальнях Бриджмена силовому воздействию и сдвиговой деформации (СВСД). Нужно отметить, что с целью разрушения формируемой ячеистой структуры поверхностных слоев, блокирующей передачу силового воздействия в более глубокие слои шихты, нижняя наковальня по заданной программе циклически меняла направление вращения. Рентгеноструктурные измерения проводились на дифрактометре *HZG – 4B* ($\text{Cu } k_{\alpha}$ – излучение). Для вычислений были взяты отражения, полученные от плоскостей (110) и (220). Измерение велось по точкам с шагом измерения 0.01 град., а время счета в каждой точке - 8 с.

Результаты исследований и их обсуждение

Эффекты, обусловленные воздействием СВСД на синтезированный порошок *PIN*, рассмотрим в рамках кинематической теории. Считаем, что линейные размеры блоков в кристаллитах не более 10^{-5} см, они повернуты друг относительно друга на малые углы (несколько угловых минут) и пренебрегаем эффектами экстинкции.

Если любой поликристаллический порошок подвергать интенсивному силовому воздействию, то межплоскостные расстояния d_{hkl} любого из семейств узловых плоскостей не остаются постоянными вдоль зерна. Связь между деформациями отдельных зерен сложна, что позволяет говорить и о сложном характере деформации. В данном случае имеют место микронапряжения II - рода, наличие которых можно обнаружить по размытию дифракционных профилей [7]. Однако размытие линий может быть обусловлено не только напряжениями, но и увеличением мозаичности отдельных кристаллитов, т.е. уменьшением областей когерентного рассеяния (ОКР).

Для всех образцов PIN , полученных при различных значениях давлений, отношение истинных физических уширений $\frac{\beta_2}{\beta_1}$ укладывается между отношениями косинусов и тангенсов:

$$\frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2} \leq \frac{\beta_2}{\beta_1} \leq \frac{\operatorname{tg} \theta_2}{\operatorname{tg} \theta_1},$$

что позволяет оценить вклады линейных и точечных дефектов в общее уширение и изменение интенсивности дифракционных профилей.

Расчеты, проведенные по формуле, указанной выше, показывают, что вклад микронапряжений в уширение дифракционного профиля (220) всех образцов в два раза больше вклада измельчения блоков мозаики.

Рост величин СВСД до 160 МПа приводит к достаточно резкому росту микродеформаций и такому же резкому уменьшению размера ОКР, который независимо от дальнейшего роста величин СВСД стабилизируется около 500 Å с небольшим разбросом (рис.1). Однако микродеформации, достигнув максимума при 160 МПа, плавно спадают до 4.5×10^{-3} при СВСД, равном 240 МПа, и можно сказать, что они практически не меняются при дальнейшем увеличении давлений.

Полученные размеры ОКР и микроискажений позволяют оценить плотность дислокаций в кристаллах. Так как роль винтовых дислокаций в уширении дифракционных профилей практически незначительна [8], то можно считать, что в данном случае мы имеем дело в основном с краевыми дислокациями. Оценка плотности дислокаций ρ_D (таблица №1), предполагая, что они распределены хаотически, проводилась, как и в [9], по формуле:

$$\rho_D = 3iD^{-2},$$

где D – размер области когерентного рассеяния. Случаю $n = 1$ соответствует сетка дислокаций, в которой с каждым ребром блока совпадает дислокация; расстояние между дислокациями максимально, взаимодействие минимально.

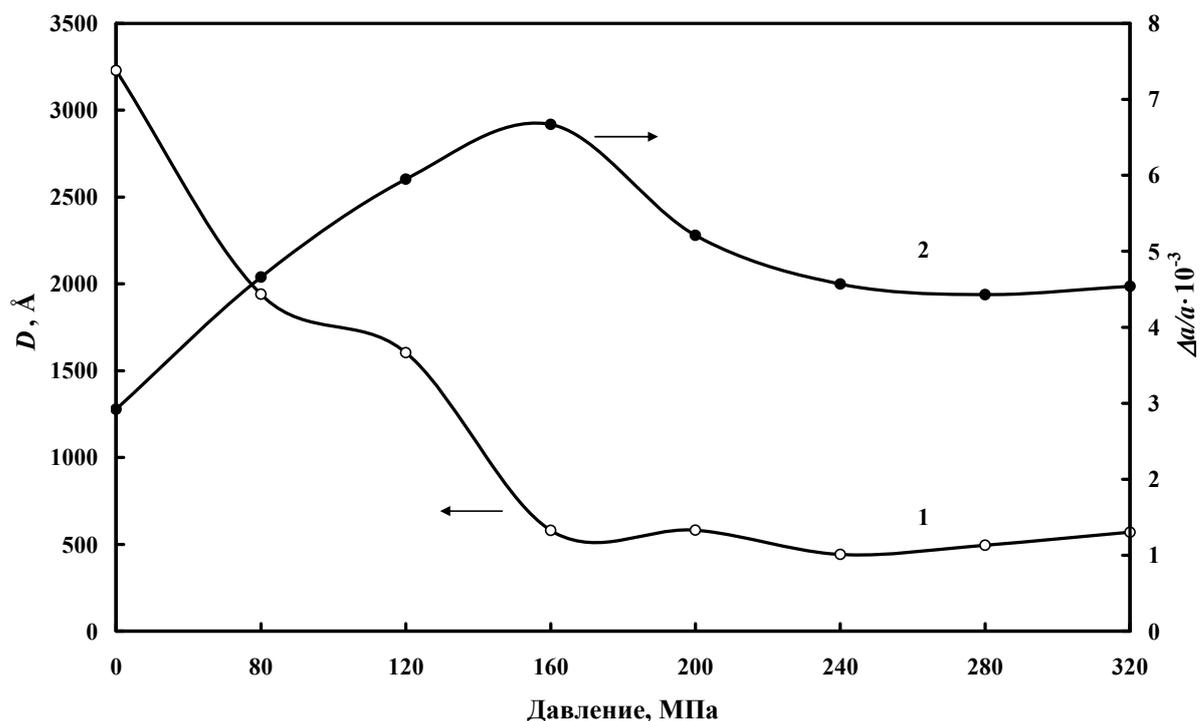


Рис. 1. – Зависимость размеров областей когерентного рассеяния D (кривая 1) и значений микродеформаций $\Delta a/a$ (кривая 2) $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ от величин приложенных давлений

Таблица 1

Значения плотностей дислокаций $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

Давление, МПа	$\rho_D \cdot 10^9, \text{см}^{-2}$
0	2,9
80	8
120	11,7
160	89,2
200	88,6
240	154
280	122
320	92

Кроме того, в работе рассмотрено поведение интегральной интенсивности I_{110} и полуширины B_{220} . При давлении обработки, равном 80 МПа, обнаружено резкое увеличение I_{110} и B_{220} (рис.2). Дальнейшее увеличение величин СВСД до 160 МПа приводит к незначительному росту I_{110} , а во всех точках после 160 МПа величины I_{110} и B_{220} имеют тенденцию к уменьшению.

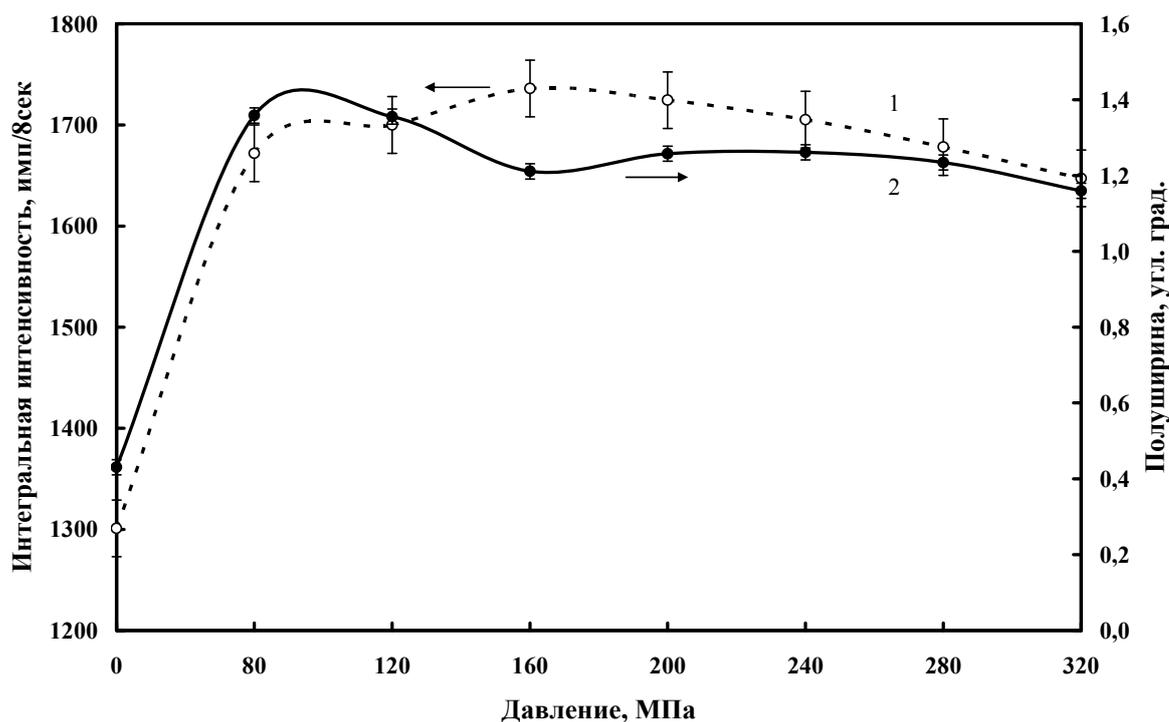


Рис. 2. – Зависимость интегральной интенсивности дифракционного отражения (110) (кривая 1) и полуширины дифракционного отражения (220) (кривая 2) $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ от величин приложенных давлений

Причиной уменьшения интегральной интенсивности могут быть также как статические, так и динамические искажения [10]. Статические искажения, вызванные смещением атомов из их нормальных положений в результате СВСД, дают такой же эффект, как и смещение атомов при тепловых колебаниях (динамические искажения). Следует отметить, что статические искажения не могут существовать в чистом виде, без

динамических искажений. Поэтому на интенсивность линий рентгенограммы влияют оба фактора. Выражение для среднеквадратичных смещений имеет вид:

$$\overline{U^2} = \frac{9a^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2}}{16\pi^2 [(H_2^2 + H_2K_2 + K_2^2) - (H_1^2 + H_1K_1 + K_1^2)]} \ln \left[\frac{\left(\frac{I_1}{I_2} \right)_{\ddot{a}\ddot{a}\ddot{o}}}{\left(\frac{I_1}{I_2} \right)_{\dot{i}\ddot{a}\ddot{a}\ddot{o}}} \right],$$

где $\overline{U^2} = \overline{U_{\dot{a}}^2} + \overline{U_{CT}^2}$ – сумма среднеквадратичных динамических и статических искажений, α – угол ромбоэдричности, равный для всех образцов 89.91 град.

Как было показано выше, рост давлений до 160 МПа сопровождается измельчением блоков мозаики примерно до 500 Å, а увеличение давления до 240 МПа приводит к максимальной плотности дислокаций. Как видно на графике (рис.3), в интервале давлений 80÷160 МПа наблюдается достаточно крутой рост среднеквадратичных смещений $\sqrt{\overline{U^2}}$.

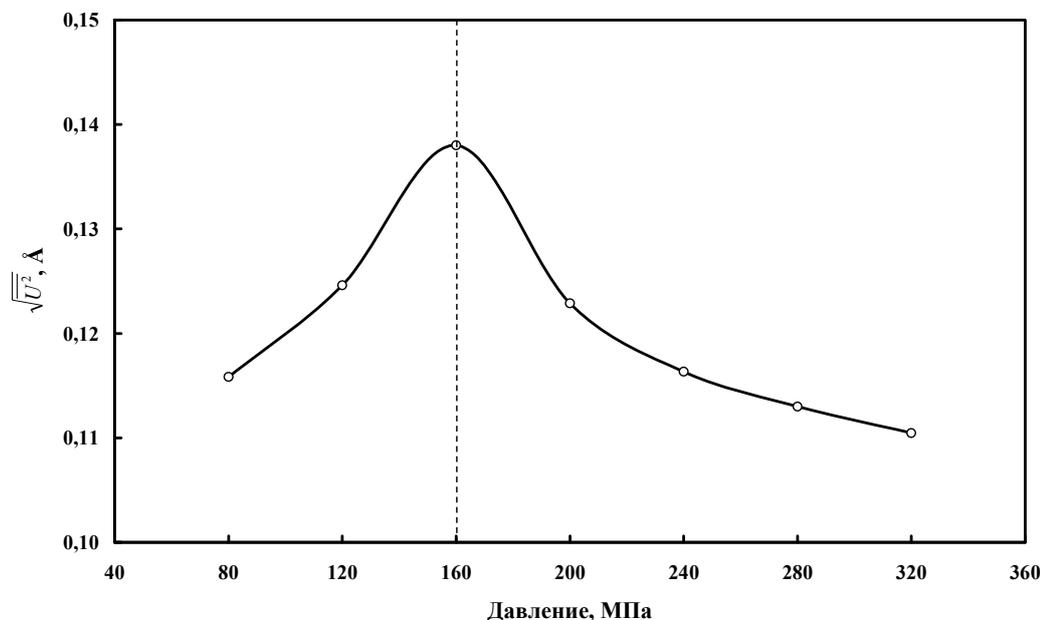


Рис. 3. – Зависимость среднеквадратичных смещений $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ от величин приложенных давлений

Однако такое поведение $\sqrt{U^2}$ не может быть объяснено ни статическими, ни динамическими искажениями. В этом интервале давлений большая часть подводимой механической энергии расходуется на измельчение блоков мозаики, и поэтому мы наблюдаем рост интегральной интенсивности (рис. 2). Здесь рост интегральной интенсивности за счет мозаичности блоков намного превосходит ослабления интенсивности, вызванного статическими и динамическими искажениями. Поэтому экспериментальные результаты, соответствующие восходящей части графика, не должны быть учтены при соответствующих расчетах. Корректные экспериментальные результаты для этой области давлений могут быть получены при съемке на жестком излучении, например, на трубке с молибденовым анодом.

Заключение

Таким образом, анализируя полученные результаты, можно утверждать, что одним из обязательных каналов релаксации давлений, приложенных к $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, является генерирование дислокаций и точечных дефектов. Давление 160 МПа является граничной величиной СВСД. Воздействие на образцы давлениями, превышающими данное значение, приводит к доминированию роли точечных дефектов и дислокаций кристаллической решетки, а не удельных поверхностей спекаемых частиц в формировании физических свойств $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$.

Литература

1. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии. 2001. Т. 70. №4. С. 307-329.
2. Abdulvakhidov K.G., Vitchenko M.A., Mardasova I.V., Oshaeva É.N., and Abdulvakhidov B.K. Controlling the physical properties of $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ferroelectric ceramics by intense mechanical action with shear // Tech. Phys. 2007. V. 52. I. 11. pp. 1458-1461.

3. 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 $\text{Pb}_2\text{ScNbO}_6$ ceramics // Tech. Phys. Lett. 2011. V. 37. №10. pp. 952-955.

4. Пруцакова Н.В., Кабиров Ю.В., Куприна Ю.А., Куприянов М.Ф. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру титанатов бария, кадмия и свинца // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 19. С. 53-58.

5. Фиговский О. Нанотехнологии для новых материалов // Инженерный вестник Дона, 2012, №3 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2012/1048/.

6. Abdulvakhidov K.G., Vitchenko M.A., Mardasova I.V., and Oshaeva E.N. Properties of the ferroelectric ceramics $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ fabricated from an ultradispersed powder // Tech. Phys. 2008. V. 53. №5. pp. 661-663.

7. Кладенок Л.А. Эффекты размытия фазовых переходов в сегнетоэлектриках-релаксорах // Инженерный вестник Дона, 2013, №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2061/.

8. Бублик В.Т. Дубровина А.Н. Методы исследования структуры полупроводников и металлов. М.: Металлургия, 1978. 272 с.

9. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1969. 496 с.

10. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физ.-мат. лит., 1961. 604 с.

References

1. Uvarov N.F., Boldyrev V.V. Uspekhi khimii. 2001. t. 70. №4. pp. 307-329.
 2. Abdulvakhidov K.G., Vitchenko M.A., Mardasova I.V., Oshaeva E.N., and Abdulvakhidov B.K. Tech. Phys. 2007. v. 52. i. 11. pp. 1458-1461.
 3. 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.

4. Prutsakova N.V., Kabirov Yu.V., Kuprina Yu.A., Kupriyanov M.F. Pis'ma v ZhTF. 2005. t. 31. v. 19. pp. 53-58.

5. Figovskiy O. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2012, №3 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2012/1048/.

6. Abdulvakhidov K.G., Vitchenko M.A., Mardasova I.V., and Oshaeva E.N. // Tech. Phys. 2008. v. 53. №5, pp. 661-663.

7. Kladenok L.A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2013, №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2061/.

8. Bublik V.T. Dubrovina A.N. Metody issledovaniya struktury poluprovodnikov i metallov [Methods of studying the structure of semiconductors and metals]. M.: Metallurgiya, 1978. 272 p.

9. Umanskiy Ya.S. Rentgenografiya metallov i poluprovodnikov [Radiography of the metals and semiconductors]. M.: Metallurgiya, 1969. 496 p.

10. Gin'e A. Rentgenografiya kristallov [Radiography of the crystals]. M.: Fiz.-mat. lit., 1961. 604 p.