

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 $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}A_{\alpha_1}B_{\alpha_2})TiO_3$ [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 $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}A_{\alpha_1}B_{\alpha_2})TiO_3$ (где A, B – щелочноземельные элементы, ЩЗЭ, и их композиции; $0.02 \leq \alpha_1 \leq 0.36$, $0.0073 \leq \alpha_2 \leq 0.1339$). Синтезированные дисперснокристаллические порошки исследуемых ТР были разделены на серии проб, каждую из которых спекали при температурах, $T_{сп.}$, равных 1200°C, 1220°C, 1240°C.

Характеризация полученных керамик производилась на основе данных об экспериментальной плотности, $\rho_{эксп.}$, образцов и результатов

рентгенографического (методом порошковой дифракции при комнатной температуре с использованием дифрактометра ДРОН-3 отфильтрованное $Co_{K\alpha}$ -излучение, схема фокусировки по Брэггу - Brentano) и диэлектроскопического (с использованием прецизионных LCR-метров Agilent 4980A) анализов. Изучение диэлектрических свойств осуществляли в интервалах температур $(20\div 600)^\circ\text{C}$ и частот, f , $(25\div 10^6)\text{Гц}$ [3-5]. Глубину дисперсии составов при $T_1=150^\circ\text{C}$ и $T=T_c$ (T_c - температура Кюри) рассчитывали по формуле $\Delta\varepsilon = [(\varepsilon_{T_1(T_c)25\text{Гц}} - \varepsilon_{T_1(T_c)1\text{МГц}}) / \varepsilon_{T_1(T_c)25\text{Гц}}] \cdot 100\%$.

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1, 2 представлены зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ на разных частотах керамик с $\alpha_1=0.04$ (а); 0.08 (б); 0.18(в); 0.22(г); 0.36(д), полученных при разных $T_{\text{сп}}$, и диэлектрические спектры ТР с $\alpha_1=0.04$, построенные по результатам экспериментов, осуществлённых в сентябре 2014 года и апреле 2015 года (е), а также зависимости от $T_{\text{сп}}$ температуры начала роста $\varepsilon/\varepsilon_0$ в параэлектрической области, T_i ; разницы между T_i и T_c (ΔT_{ic}); относительных диэлектрических проницаемостей при комнатной температуре, $(\varepsilon/\varepsilon_0)_k$ и температуре Кюри, $(\varepsilon/\varepsilon_0)_m$; глубины дисперсии, $\Delta\varepsilon$, при 150°C и $T=T_c$ ($f=1\text{МГц}$) (рис.2).

Анализ полученных данных говорит о большей диэлектрической стабильности ТР с большим содержанием ЩЗЭ (практическая независимость T_c от $T_{\text{сп}}$). В пользу этого свидетельствует и факт воспроизведения характера диэлектрических спектров ТР с $\alpha_1 \geq 0.22$ в отличие от изменившегося профиля кривых $\varepsilon/\varepsilon_0(T)|_f$ ТР с $\alpha_1=0.04$ (рис. 1 е). Раздвоение максимумов кривых $\varepsilon/\varepsilon_0(T)|_f$, полученных на тех же образцах спустя 7 месяцев (апрель 2015г.) после первоначальных измерений (сентябрь 2014г.) является результатом деградации ТР, близких по составу PbTiO_3 , вероятно, за счёт начавшихся процессов саморазрушения керамик [6].

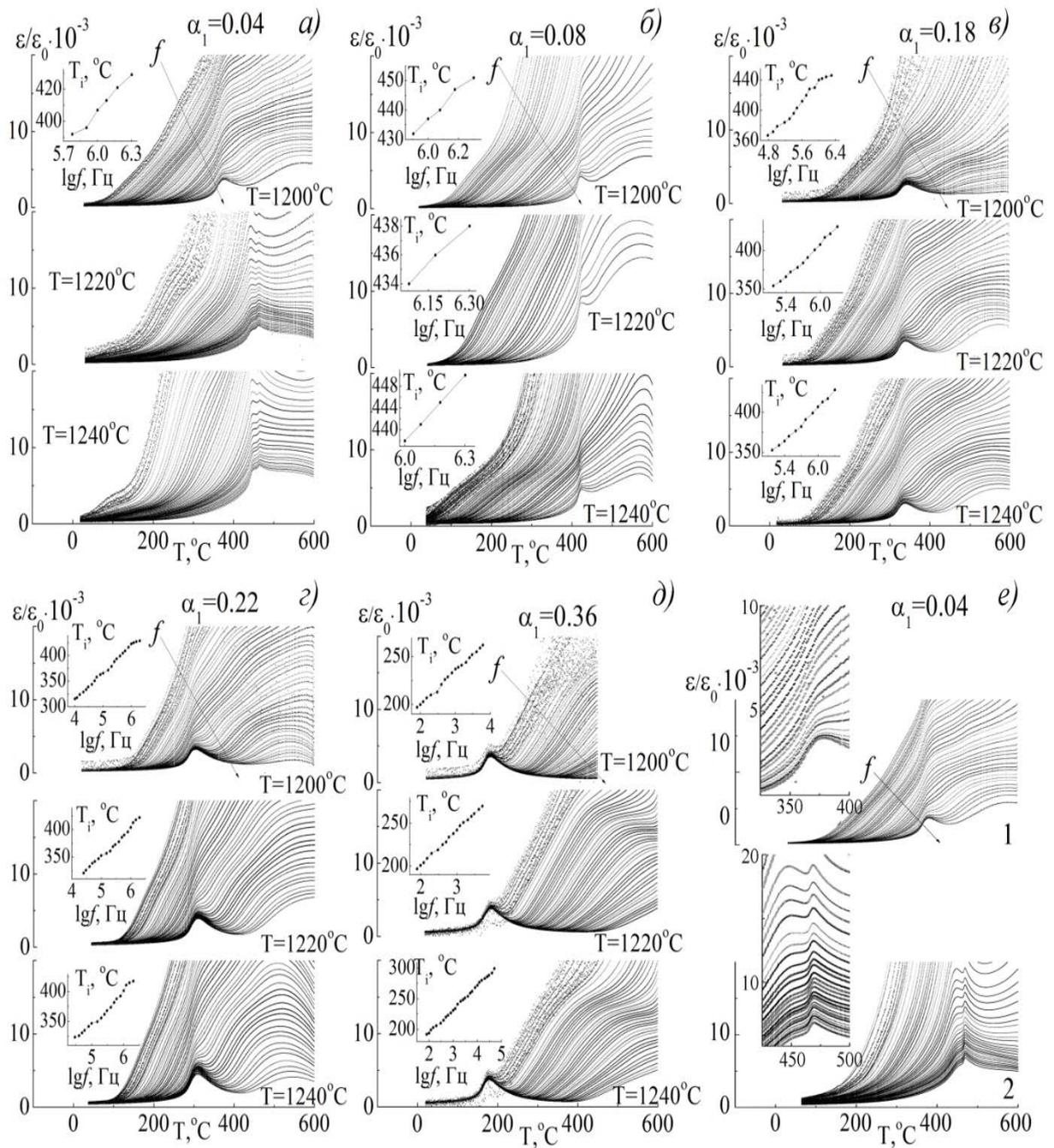


Рис. 1. Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)|_f$ керамик с $\alpha_1=0.04$ (а); 0.08 (б); 0.18 (в); 0.22 (г); 0.36 (д), полученных при разных $T_{сп}$, и диэлектрические спектры ТР с $\alpha_1=0.04$, построенные по результатам экспериментов, осуществлённых в сентябре 2014 года (1) и апреле 2015 года (2) (е). На врезках представлены зависимости $T_i(lgf)$.

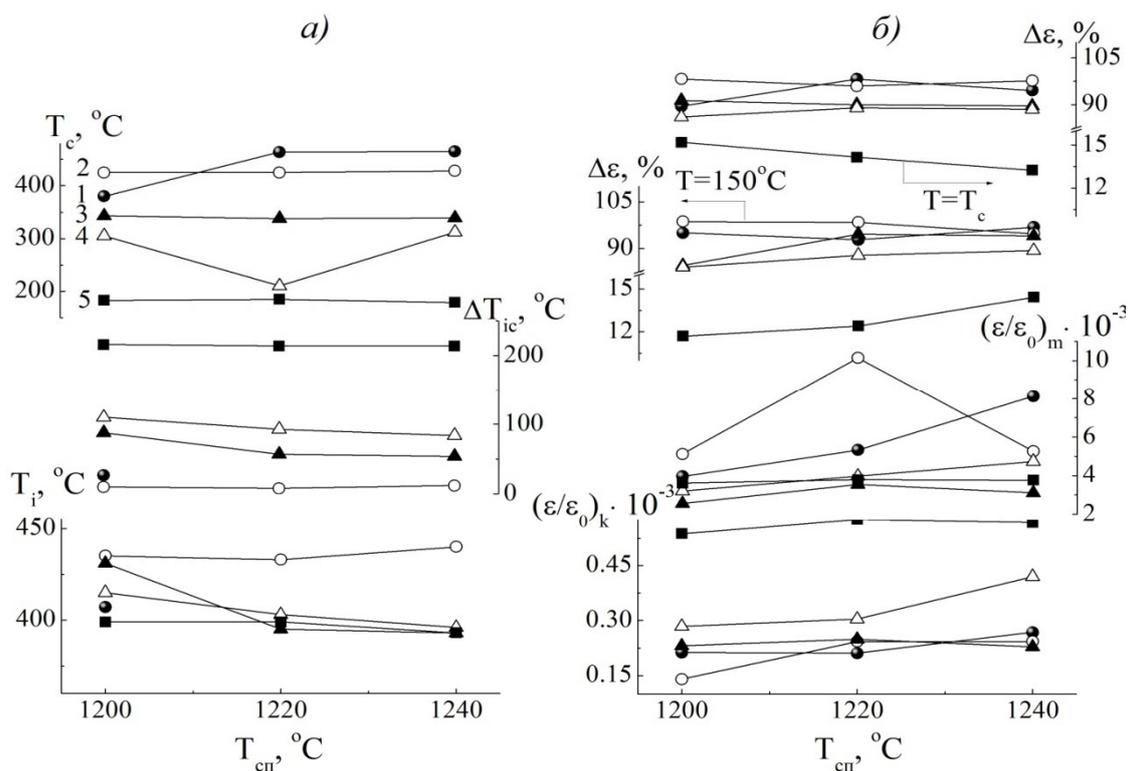


Рис. 2. Зависимости от $T_{сп}$, T_i , ΔT_{ic} , T_c (а), $(\epsilon/\epsilon_0)_k$, $(\epsilon/\epsilon_0)_m$, $\Delta\epsilon$ при $T=150^\circ\text{C}$ и $T=T_c$ (б) (1-закрашенный кружок соответствует $\alpha_1=0.04$, 2-пустой кружок $\alpha_1=0.08$, 3-закрашенный треугольник $\alpha_1=0.18$, 4- пустой треугольник $\alpha_1=0.22$, 5- закрашенный квадрат $\alpha_1=0.36$).

Таблица № 1

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

α_1		$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	c/a	$V, \text{\AA}^3$
0.04	Начальные	3.908	4.106	1.050	62.72
	Через 7 мес.	3.909	1) 4.113 2) 4.094	1.052 1.047	62.86 62.56
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

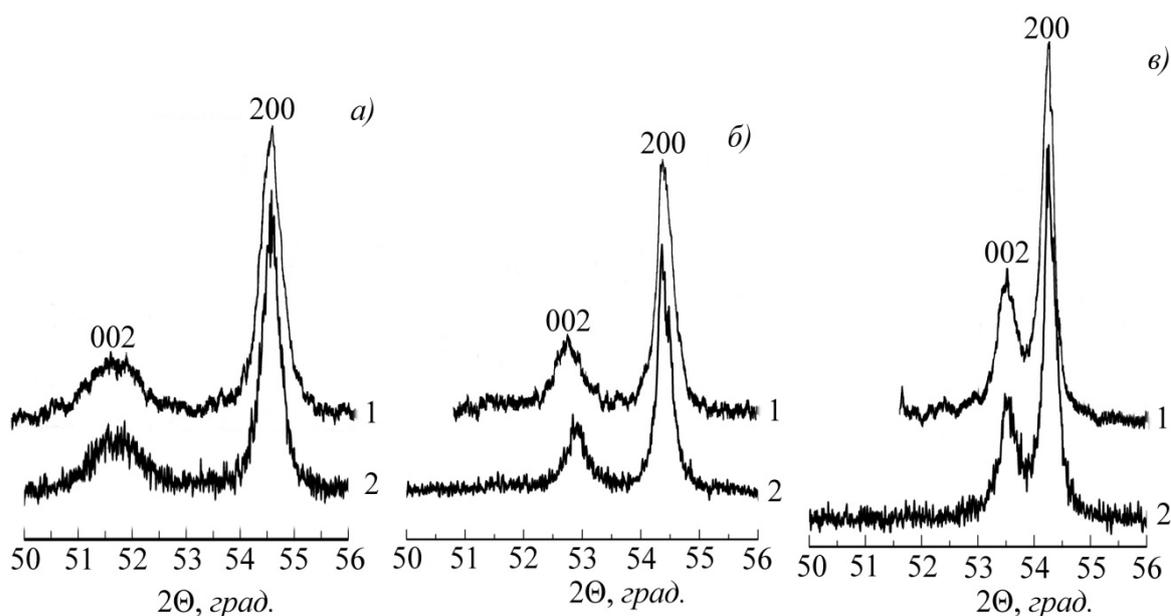


Рис. 3. Профили дифракционных линий (002) и (200) ТР $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}A_{\alpha_1}B_{\alpha_2})TiO_3$ с $\alpha_1=0.04$ (а), $\alpha_1=0.22$ (б), $\alpha_1=0.36$ (в) измеренные в сентябре 2014 года (1) и в апреле 2015 года (2).

На рис. 3. видно, что ТР с $\alpha_1=0.04$ очень неоднородный, ширина рентгеновской линии 002 составляет 1° , 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 $PbTiO_3$.

Полученные в работе результаты целесообразно использовать при разработке функциональных материалов на основе $PbTiO_3$, 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., 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](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2015/2860).
 2. Андриюшина И.Н., Резниченко Л.А., Павленко А.В., Шилкина Л.А., Андриюшин 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. Андриюшин 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. Андриюшин К.П. Исследование диэлектрической проницаемости различных метаматериалов в диапазоне частот 75 кГц- 30 МГц с помощью прецизионного LCR- метра Agilent 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. Андриюшин К.П., Андриюшина И.Н. Исследование диэлектрической проницаемости различных метаматериалов в диапазоне частот 75 кГц- 30 МГц с помощью прецизионного LCR- метра Agilent 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 A.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. Andryushin K.P. Raschet dielektricheskikh parametrov razlichnykh p'ezoelektricheskikh 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). Zaregistrirvano v Reestre programm dlja JeVM 16.02.2012.

4. Andryushin K.P. Issledovanie dijelektricheskoi pronicaemosti razlichnykh metamaterialov v diapazone chastot 75 kGc- 30 MGc s pomoshh'ju precizionnogo LCR- metra Agilent 4285A. Svidetel'stvo o Gosudarstvennoj registracii programmy dlja JeVM № 2012616776, po zajavke № 2012614533 ot 4.06.2012 (prioritet). Zaregistrirvano v Reestre programm dlja JeVM 27.07.2012.

5. Andryushin K.P., Andryushina I.N. Issledovanie dijelektricheskoi pronicaemosti razlichnykh metamaterialov v diapazone chastot 75 kGc- 30 MGc s



pomoshh'ju precizionnogo LCR- metra Agilent 4285A. Svidetel'stvo o Gosudarstvennoj registracii programmy dlja JeVM № 2012616776, po zajavke № 2012614533 ot 4.06.2012 (prioritet). Zaregistrovano 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.