



Физико-химические основы получения функциональных электроактивных материалов: метод поиска морфотропной области

С.И. Дудкина, К.П. Андрюшин, С. Саху,
И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко





Актуальность

Работы последних лет в области разработки функциональных электроактивных (сегнетопъезоэлектрических) материалов различного назначения привели к созданию нового поколения композиций, основанных не только на родственных (Pb-содержащих, перовскитовых) соединениях и их твердых растворах (ТР), но и на объектах с принципиально разными составами, кристаллической структурой, макрооткликами. Это, в определенной мере, осложнило установление известной триады «состав – структура – свойства» и поиск морфотропной области (МО) – области симметричного фазового перехода, делящей систему на поля с существенно различной величиной спонтанной деформации и характеризующейся экстремальностью свойств ТР. Поскольку такое деление позволяет сравнительно легко находить локации ТР с требуемыми сочетаниями параметров, представлялся актуальным поиск доступных методов определения положения МО в системах сложных оксидов, позволяющий до минимума свести метод проб и ошибок.



Известный метод поиска МО сводится к следующему. По положению МО в (K-n)-компонентных системах, составляющих исследуемую K- компонентную систему, МО последней аппроксимируется в области составов с максимальными пьезоэлектрическими параметрами частью пространства мерности (K-2). Для составов выделенной области проводятся рентгеноструктурные исследования и измерения электрофизических параметров. Этот метод требует большого объёма комплексных (рентгенографических и электрофизических) исследований, что усложняет процесс поиска. Нами ранее разработан ещё один способ нахождения положения МО, включающий установление зависимости температуры спекания, $T_{сп}$, TP от концентрации компонентов и определение минимума на этой зависимости, совпадающего с положением МО. Недостатком способа является необходимость операций спекания составов, оптимизации режимов и корректировки последних в соответствии с данными исследования плотности и водопоглощения образцов. Без этих операций построенная зависимость $T_{сп}(x)$ (x – концентрация одного из компонентов TP) может не иметь минимума, и определение положения МО окажется невозможным.



Цель работы:

Целью настоящей работы явилась разработка более упрощенного метода поиска МО, не зависящего от технологии изготовления ТР и обеспечивающего сокращение времени определения МО, снижение трудовых и материальных затрат, ресурсо(и энерго)сбережение производственного цикла.

Объекты, методы их получения и исследования

В качестве объектов исследования рассмотрены ТР бинарных систем $(100-x)\text{NaNbO}_3-x\text{PbTiO}_3$ (1); $(100-x)\text{NaNbO}_3-x\text{AgNbO}_3$ (2) и тройной системы $(100-x)(\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93})\text{NbO}_3-x\text{PbTiO}_3$ (3), изученные с концентрационным шагом $\Delta x = 2.5$ мол. %. Смеси исходных реагентов (Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 , PbO , Ag_2O) готовили измельчением в яшмовой ступе в среде этилового спирта. Полученные шихты подвергали одно,- двукратному обжигам при температурах $T_1 = T_2 = 850$ °С и длительностях изотермических выдержек $\tau_1 = \tau_2 = 5$ час. Прессовали синтезированные порошковые образцы (диаметром (8–10) мм) при давлении 1000 кг/см² (в качестве связки использовали 2-х процентный раствор поливинилового спирта) и на их плоские поверхности наносили электроды из аквадага. Далее производили освещение образцов через ионохроматор ДМР-4



(в качестве источника света использовали ксеноновую лампу, ток регистрировали электрометром ВК2-16 с присоединенным к его выходу самописцем) и измеряли фотопроводимость образцов. По положению максимума фотопроводимости определяли ширину запрещенной зоны TP , E_g .

Для получения сравнительных данных в указанных системах поиск МО проводили и известными методами. Для чего осуществляли рентгенографические исследования методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 ($Co_{K\alpha}$ - излучение; Mn - фильтр; схема фокусировки по Бреггу-Брентано). В качестве структурных параметров были взяты однородные параметры деформации ромбической (δ_p) и тетрагональной (δ_T) фаз. Электрофизические параметры – относительную диэлектрическую проницаемость поляризованных образцов, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, пьезомодуль, $|d_{31}|$, коэффициент электромеханической связи радиальной моды колебаний, K_p , – определяли в соответствии с IEEE Standard on Piezoelectricity ANSI/IEEE Std 176-1987.



Экспериментальные результаты, обсуждение

На основании полученных данных о значениях ширины запрещенной зоны, E_g , каждого синтезированного ТР, устанавливают зависимость $E_g(x)$ и определяют на ней область составов вблизи скачка на этой концентрационной зависимости. На рис. 1-3 показаны зависимости E_g и других характеристик выбранных ТР от концентрации одного из компонентов систем. Судя по тому, что аномалия «поведения» E_g на зависимостях $E_g(x)$ практически совпадает с определёнными известными методами положениями МО, делаем заключение о том, что предлагаемые нами вышеописанные технологические процедуры можно рассматривать как метод поиска МО в системах сложнооксидных соединений с особыми электрическими свойствами.

Использование его в практике обеспечивает по сравнению с известными способами следующие преимущества:

- E_g является фундаментальной характеристикой вещества и практически не зависит от его твердотельного состояния (монокристалл, поликристалл, керамика, дисперсно-кристаллический порошок) и качества образцов (чистоты продукта (содержания в них примесей), дисперсности, плотности, пористости, состояния микроструктуры (размера зерен, характера их упаковки)).

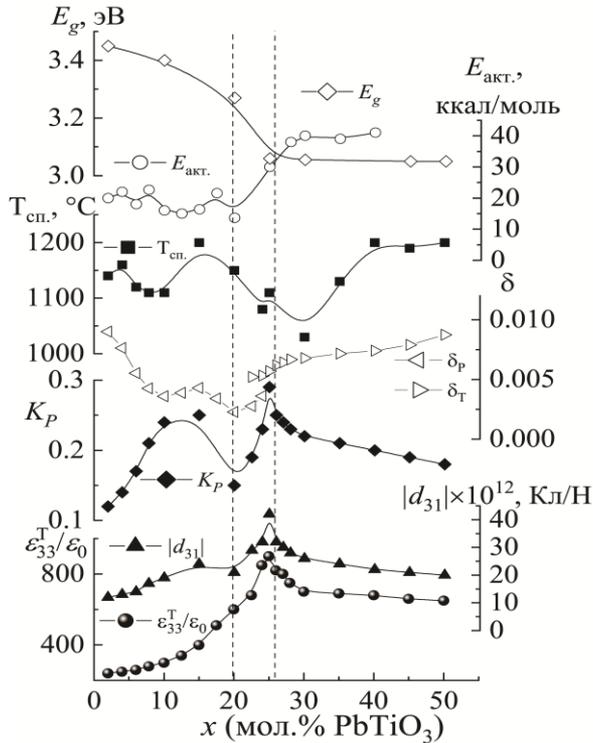


Рис. 1.

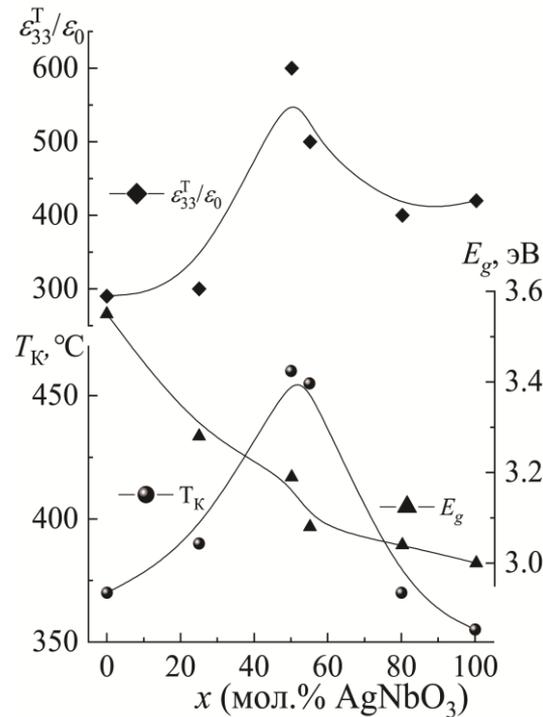


Рис. 2

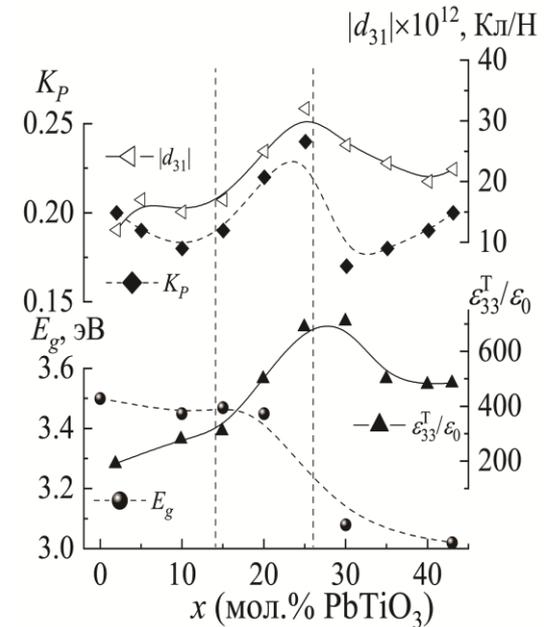


Рис. 3

Зависимости параметров ТР от содержания x в системах: (1) - рис. 1, (2) - рис. 2, (3) - рис. 3.



(Это позволяет исключить операции, связанные с оптимизацией технологии получения ТР (очистка сырья от примесей, выбор оптимальных режимов синтеза и спекания). В этом смысле метод является не зависимым от технологии получения ТР, то есть универсальным. При этом исключаются тепловые воздействия на образцы, в частности, температурные измерения и исследования, что особенно важно при работе с композициями, содержащими летучие компоненты (PbO ; Na_2O ; Li_2O), для сохранения стехиометрии заданного состава);

- простота, так как не требуется сложной аппаратуры, расчетов; возможна автоматизации;
- исключение операций спекания, корректировки $T_{сп}$ и, в связи с этим, сокращение времени поиска области экстремальных свойств;
- улучшение условий труда, уменьшение трудовых и материальных затрат за счет сокращения технологических операций и расхода материалов при уменьшении количества исследуемых составов. Так, в известном способе для определения области экстремальных свойств готовят шихту в количестве 50 г для каждого состава, лежащего в окрестности морфотропного фазового перехода, а для одной системы обычно исследуют 20–40 составов. В предлагаемом способе расход такой шихты (на один состав) составляет 1.0–1.5 г, что в 40–50 раз снижает расход реактивов и себестоимость сегнетопъезоэлектрических материалов.



Выводы

Разработан способ определения морфотропной области (области экстремальных свойств) в сегнетопъезоэлектрических системах твердых растворов, который заключается в определении зависимости ширины запрещенной зоны от концентрации компонентов твердых растворов. МО фиксируют по скачку этой зависимости. Показано, что местоположение МО, определяемое разработанным способом, совпадает с её локализацией, определенной известными методами. Разработанный способ является более экспрессным, экономичным и эффективным и может быть использован при разработке новых высокоэффективных сегнетопъезоматериалов.

Благодарю за внимание!