

*На правах рукописи*

**Убушаева Эльза Николаевна**

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА РЕЛАКСОРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ  
 $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  И  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$**

**01.04.07 - физика конденсированного состояния**

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Ростов-на-Дону  
2013

Работа выполнена на кафедре физики кристаллов и структурного анализа  
Федерального государственного учреждения высшего профессионального  
образования «Южный федеральный университет»

**Научный руководитель:** кандидат физико-математических наук, доцент  
Абдулвахидов Камалудин Гаджиевич

**Официальные оппоненты:** Каллаев Сулейман Нурулисламович, доктор  
физико-математических наук, Института физики  
им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, заведующий  
лабораторией теплофизики и термоэлектричества

Алтухов Виктор Иванович, доктор физико-  
математических наук, профессор, Северокавказский  
Федеральный Университет

**Ведущая организация:** Воронежский государственный технический университет

Защита состоится 10 декабря 2013 г. в 15<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного  
совета Д002.095.01 при Институте физики  
им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН по адресу:  
367003, г. Махачкала, ул. М. Ярагского 94.

Отзывы на автореферат просьба направлять по адресу:  
367003, г. Махачкала, ул. М.Ярагского 94, Институт физики ДНЦ РАН,  
ученому секретарю диссертационного совета

С диссертацией можно ознакомиться в Библиотеке Института физики ДНЦ РАН

Автореферат разослан .... ноября 2013 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
к.ф.-м.н.

Алиев Ахмед Ммагомедович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Для широкого применения релаксорных сегнетоэлектриков в качестве активных элементов в различных устройствах преобразования электромагнитных сигналов в механические, оптические, тепловые и наоборот актуальным является изучение корреляции ряда основных физических свойств сегнетоэлектриков со структурными дефектами-примесями, как целенаправленно введенных в структуру керамики на одном из ее технологических этапов, так и неизбежных при любых керамических технологиях. Релаксорные сегнетоэлектрики как вещества, в которых имеют место структурные фазовые переходы, наиболее чувствительны к дефектам различного рода, влияние которых наглядно проявляется как в изменениях параметров и величин, описывающих основные свойства сегнеторелаксора (величин спонтанной поляризованности, пьезомодулей, электропроводности и т.п.), так и в появлении аномалий в окрестностях температур фазовых переходов.

Достоинством сегнетоэлектриков как активных функциональных материалов является высокая стабильность эксплуатационных свойств и структуры в широких интервалах изменений параметров внешних воздействий: температуры, давления, влажности, электромагнитных полей и т.д. [1, 2].

Возможности получения активных материалов с новыми уникальными свойствами чисто классическими методами практически исчерпаны, а для получения сегнетоэлектриков с целевыми свойствами приходится иметь дело с многокомпонентными системами и трудоемкими многостадийными технологиями. Поэтому сегодня на первый план выходит получение сегнетоэлектриков с прогнозируемыми и воспроизводимыми свойствами менее затратными технологическими методами, какими являются механоактивация и механохимия, позволяющие направленно управлять физико-химическими процессами посредством изменения концентрации и типа структурных дефектов при относительно низких температурах. Реализуются эти методы с помощью различных активаторов путем сдвиговых деформаций и приложения

механических давлений к шихте перед синтезом или к синтезированному материалу перед спеканием.

Обзор литературы, посвященной методам механоактивации и механохимии, показывает доступность и уникальность этих методов, однако практически мало работ, посвященных комплексному изучению влияния механического воздействия на структуру и электрофизические свойства таких релаксорных сегнетоэлектриков, как  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  (PSN) и  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  (PFN).

Структурные параметры и электрофизические свойства данных объектов обширно изучены во многих российских и зарубежных работах, как теоретических, так и экспериментальных, тем не менее, на данный момент интерпретация экспериментальных результатов неоднозначна. Отсутствуют данные о роли структурных дефектов при формировании физических свойств PSN и PFN. Отсутствуют работы, посвященные размерным эффектам в PSN и PFN. Данная работа является одной из немногих, посвященных комплексному изучению роли структурных дефектов в формировании физических свойств керамик PSN и PFN.

Вышесказанное определяет **актуальность** темы диссертации, посвященной комплексному изучению роли структурных дефектов в формировании физических свойств керамик PSN и PFN.

### **Цели работы:**

1. Выяснить тип структурных дефектов, генерируемых в процессе механоактивации и определить их роль в формировании физических свойств релаксоров PSN и PFN.

2. Установить корреляцию между структурой керамических образцов, параметрами электрофизических свойств и величинами силового механического воздействия на синтезированные порошки PSN и PFN, и исследовать возможность формирования микросталлитных сегнетокерамик PSN и PFN, обладающих размерными эффектами.

В соответствии с поставленными целями сформулированы следующие **задачи**:

- синтез PSN и PFN;
- обработка синтезированных порошков PSN и PFN в наковальнях Бриджмена при различных давлениях и фиксированной сдвиговой деформации;
- исследование структуры порошков PSN и PFN на рентгеновском дифрактометре, электронном и сканирующем туннельном микроскопах;
- получение керамических рабочих образцов и эталона PSN и PFN в одинаковых температурно-временных условиях методом спекания, и изучение их структурных параметров на рентгеновском дифрактометре;
- исследование микроструктуры керамических образцов PSN и PFN на электронном и сканирующем микроскопах;
- исследование диэлектрических свойств PSN и PFN;
- исследование пиротока PSN и PFN;
- исследование поляризационных характеристик PSN;
- исследование температурной зависимости электропроводности PFN.

**Объекты исследований:** В качестве объектов исследований были выбраны как порошковые образцы синтезированных PSN и PFN, так и керамические образцы в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной порядка 1 мм. Все изученные образцы были получены в лаборатории механохимии и механоактивации кафедры физики кристаллов и структурного анализа физического факультета ЮФУ соискателем совместно с аспиранткой кафедры М.А. Витченко.

**Научная новизна.** Впервые показано, что, изменяя концентрацию структурных дефектов путем механического силового воздействия на синтезированные порошки PSN и PFN, можно целенаправленно управлять электрофизическими свойствами керамики.

Впервые обнаружено, что механоактивация PSN и PFN сопровождается низкотемпературными динамическими рекристаллизационными процессами,

играющими существенную роль в управлении физическими свойствами керамики.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Изменяя концентрацию и тип структурных дефектов предварительной механической обработкой синтезированных порошков PSN и PFN в интервале давлений 80 – 360 МПа, можно управлять электрофизическими свойствами и структурными параметрами керамики. Для них существует критическая величина силового воздействия в сочетании со сдвиговой деформацией (СВСД), заключенная в интервале 120 – 200 МПа, при которой наступает смена преобладающего механизма диссипации подводимой механической энергии: накопление дислокаций в кристаллитах в результате механической обработки заканчивается и его сменяет образование точечных дефектов.

2. Осциллирующий характер изменения дебаевских температур и полных среднеквадратичных смещений ионов порошковых образцов PSN и PFN обусловлен тем, что формируемые в процессе механоактивации кристаллиты нанометрового масштаба находятся в разных метастабильных состояниях, которым соответствуют различные концентрации дислокаций и точечных дефектов.

3. Установлено, что в керамических образцах PSN и PFN, приготовленных из синтезированных порошков, прошедших механоактивацию, диэлектрическая проницаемость в максимуме  $\varepsilon_{\max}$  с ростом давлений обработки порошков растет немонотонно. Локальные экстремумы на зависимостях  $\varepsilon_{\max}(P)$  PSN и PFN обусловлены низкотемпературными динамическими рекристаллизационными процессами, развивающимися в процессе механоактивации.

**Научная и практическая ценность.** Экспериментальные результаты, приведенные в диссертационной работе, позволяют сделать вывод о важной роли силового воздействия в сочетании со сдвиговой деформацией в активации диффузионных процессов при спекании керамики, формировании

микроструктуры и электрофизических свойств сегнетоэлектриков – релаксоров PSN и PFN.

Методы комплексного изучения сегнетоэлектриков - релаксоров PSN и PFN, использованные в данной работе, позволяют устанавливать корреляцию между структурными параметрами (реальным строением) и электрофизическими свойствами этих объектов и могут быть использованы при изучении любых твердых тел.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на Международной конференции по физике электронных материалов (г. Калуга, 2002 г.), Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-2004 (г. Сочи, 2004 г.), XVII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (г. Пенза, 2005 г.), IX Международном симпозиуме «Упорядочение в металлах и сплавах» ODPO-9 (г. Сочи, 2006 г.), VI МНК «Химия твердого тела и современной микро - и нанотехнологии», (г. Кисловодск, 2006г.), XVIII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков ВКС – XVIII (Санкт-Петербург, 2008 г.), Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов, Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии (Москва, 2009 г.), XXII Международной научной конференции «Релаксационные явления в твердых телах» г. Воронеж, Росия., 14 - 17 сентября 2010 г. ВКС -19 , г. Москва 20-23 июня 2011 г.

**Публикации.** Всего соискателем опубликовано в открытой печати 25 работ, из них по теме диссертации – 11 работ. Основное содержание диссертации изложено в 3 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и в 8 тезисах докладов и материалах международных симпозиумов и конференций, список которых приведен в конце автореферата и диссертации.

**Личный вклад автора.** Все основные результаты получены лично автором. Выбор объектов, планирование и проведение экспериментальных исследований

осуществлялись совместно с К.Г. Абдулвахидовым. Соавторами публикаций являются К.Г. Абдулвахидов, И.В. Мардасова М.А. Витченко, Е.В. Лихушина и Б.К. Абдулвахидов, А.Г. Гамзатов, А.А. Амиров, А.Б. Батдалов. Часть рентгеноструктурных измерений была проведена с И.В. Мардасовой и М.А. Витченко. Тема диссертационной работы была предложена старшим научным сотрудником отдела кристаллофизики НИИ физики ЮФУ К.Г. Абдулвахидовым. Активное участие в обсуждении некоторых результатов принимал проф. В.П. Сахненко, проф. А.В. Турик, проф. И.П. Раевский.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, четырех разделов и заключения, изложенных на 138 страницах машинописного текста, включая 55 рисунков, 2 таблицы и список литературы из 153 наименований.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** показана актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту, указана научная новизна и практическая ценность, приведены сведения об апробации результатов работы, публикациях по теме диссертации, личном вкладе автора, объеме и структуре работы.

**Первый** раздел содержит обзор литературы, в котором приводятся данные о механохимии и механоактивации, как о методах управления физическими свойствами твердого тела, в частности сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита, посредством генерирования структурных дефектов, а также систематизированы экспериментальные и теоретические результаты изучения физических свойств релаксорных моно – и поликристаллических сегнетоэлектриков PSN и PFN.

Суть метода механоактивации заключается в релаксации прикладываемой к образцу механической энергии через различные каналы, среди которых стоит отметить деформацию и разрушение твердого тела путем накопления точечных дефектов и дислокаций [1-3]. Этот метод оказался мощным инструментом, позволяющим не только получать объекты с линейными размерами в интервале



от десятков микрометров до единиц нанометров, но и управлять физическими свойствами этих объектов в процессе приготовления [A1-A3]. С помощью метода механоактивации можно ускорить химические реакции при синтезе твердофазных соединений не только из-за уменьшения размеров частиц реагентов, то есть увеличения их удельных поверхностей, но и за счет изменения их реальной микроструктуры [A4-A6]. Имеются в виду изменения концентраций различных дефектов, межатомных расстояний и углов связи, а также изменения, происходящие на атомном уровне под действием силового поля. Механоактивация также интенсифицирует процессы спекания керамики за счет многократного увеличения скорости диффузионных процессов. Приведены результаты исследования физических свойств сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита, полученных после интенсивного силового воздействия методом механоактивации и показана высокая чувствительность релаксорных сегнетоэлектриков к таким воздействиям [4 – 6].

Во **втором** разделе приведены характеристики и методы получения порошков и керамики PSN и PFN, а также методы их исследования. Порошки PSN и PFN были синтезированы по двухстадийному методу. Синтезированный порошок PSN и PFN перед спеканием подвергался силовому воздействию в сочетании со сдвиговой деформацией (СВСД) при различных величинах нагрузок с целью создания структурных дефектов (дислокаций и точечных дефектов).

Рентгеноструктурные исследования порошковых и керамических образцов проводились на рентгеновских дифрактометрах HZG-4B и Дрон-3 в  $\text{Cu}_{K\alpha}$  – излучении в геометрии Брэгга-Брентано. Использовались разработанные в лаборатории низкотемпературная и высокотемпературная камеры для дифрактометрических измерений. Изучение микроструктуры порошковых и керамических образцов проводилось с помощью электронного микроскопа Supra – 25, атомно-силового микроскопа Integro и сканирующего зондового микроскопа Nano Educator.

Диэлектрические измерения проводились с помощью аттестованных измерителей иммитанса E7-8 и E7-20 на различных частотах. Для изучения

температурной зависимости электропроводности использовали универсальный вольтметр-электрометр В7-30. Пироотклик керамических образцов регистрировали с помощью усилителя постоянного тока Ф116/2 и графопостроителя Н-307/1. Поляризационные характеристики изучались по схеме Сойера-Тауэра.

В **третьем** разделе приведены результаты изучения микроструктуры порошковых образцов PSN и PFN. Сравнительный анализ размеров и формы частиц до и после механического воздействия показал, что во втором случае все частицы имеют неправильную форму, и разброс их размеров в зависимости от приложенного давления составлял интервал  $30 \div 800$  нм

Далее приведены результаты рентгеноструктурного изучения порошковых образцов PSN и PFN в зависимости от концентраций структурных дефектов, накопленных в процессе СВВД.

Рост давлений до 200 МПа в PSN приводит к росту микродеформаций  $\Delta d/d$  и уменьшению размера области когерентного рассеяния  $D$  (рисунок 1 а). При данном значении давления плотность дислокаций, вычисленная по [6] максимальна (таблица 1). В PFN рост давлений обработки до 120 МПа приводит к уменьшению размеров  $D$  до 49 нм, которые практически не меняются с дальнейшим ростом давления (рисунок 1 б). Также при этом давлении наблюдается максимум плотности дислокаций (таблица 1).

Аномалии на зависимостях областей когерентного рассеяния от давления  $D(P)$  в окрестности 200 МПа у PSN и в окрестности 120 МПа у PFN соответствуют пороговым величинам давления, выше которых рост концентрации генерируемых точечных дефектов преобладает над ростом концентрации генерируемых дислокаций, что контролируется по поведению интегральных интенсивностей  $I$  и полуширин дифракционных профилей  $B_r$  каждого образца. В процессе обработки порошковых образцов при давлениях выше пороговых величин могут развиваться динамические рекристаллизационные процессы [A7], что приводит к немонотонному характеру

изменения интегральных интенсивностей  $I$  и размеров  $D$  в зависимости от давлений.

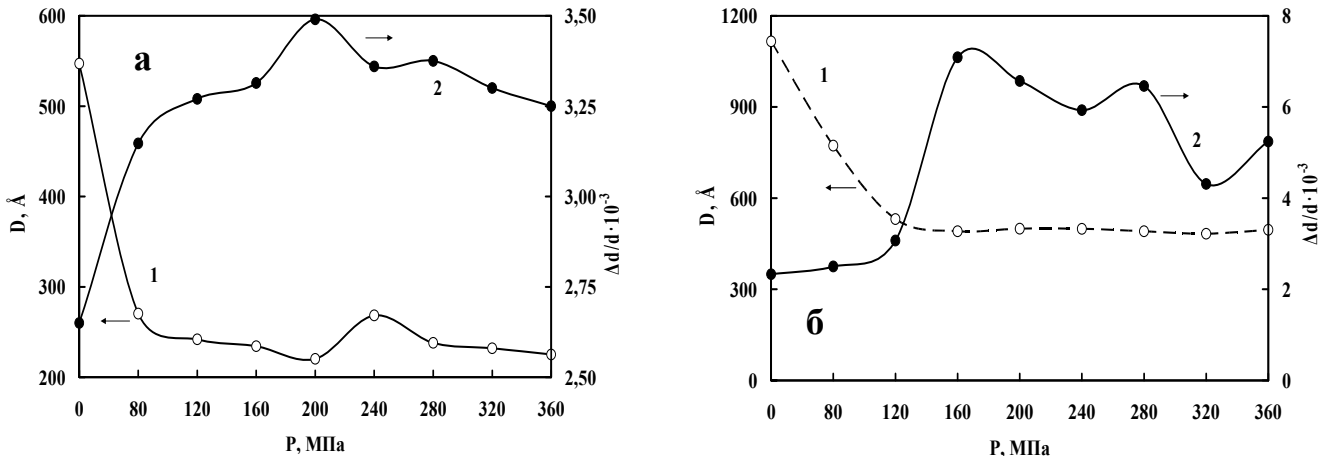


Рисунок 1 Зависимость  $D$  (кривая 1) и  $\Delta d/d$  (кривая 2) от величин приложенных давлений порошковых образцов PSN – (а) и PFN – (б)

Таблица 1 Значения плотностей дислокаций PSN и PFN

Давление, МПа	PSN	PFN
	$\rho_D \cdot 10^9, \text{см}^{-2}$	$\rho_D \cdot 10^9, \text{см}^{-2}$
0	100,3	24,1
80	479,6	50,2
120	512,7	143,9
160	547	124,5
200	618,1	120,4
240	416,8	120,5
280	529,6	124,5
320	592,6	128,6

Измеренные по [8] значения полных среднеквадратичных смещений ( $\sqrt{\langle U^2 \rangle}$ ) образца PSN (рисунок 2 а), прошедшего обработку при давлении 200 МПа, а также практически всех образцов PFN за исключением образцов, обработанных при давлениях 120 и 160 МПа (рисунок 2 б), практически совпадают, что может

быть обусловлено более интенсивным развитием динамического рекристаллизационного процесса за счет локального разогрева образца, начиная с этих давлений.

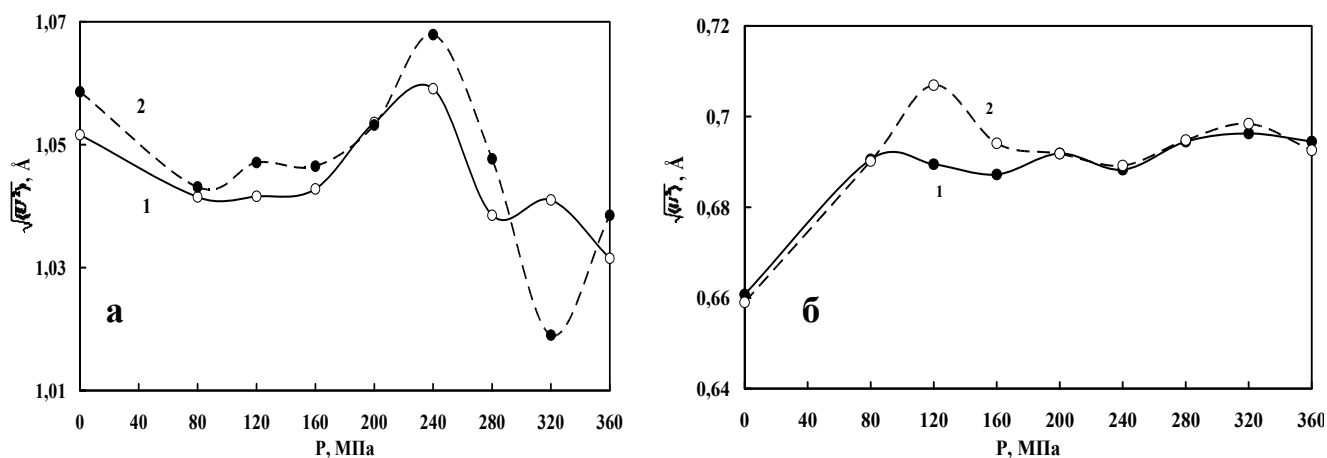


Рисунок 2 Зависимость полных среднеквадратичных смещений от величин приложенных давлений при температурах: 473 К (кривая 1) и 573 К (кривая 2) порошковых образцов PSN – (а) и PFN – (б)

Характер изменения характеристической температуры  $\theta_D$  в зависимости от давления обработки порошковых образцов PSN (рисунок 3а) не имеет строгой закономерности, что позволяет говорить и о различии величин  $m_a \theta_D^2$ , пропорциональных силам, возвращающих атомы в положения равновесия при их тепловых колебаниях. Однако  $\theta_D$  порошковых образцов PFN (рисунок 3 б) возрастает с ростом величины приложенного давления.

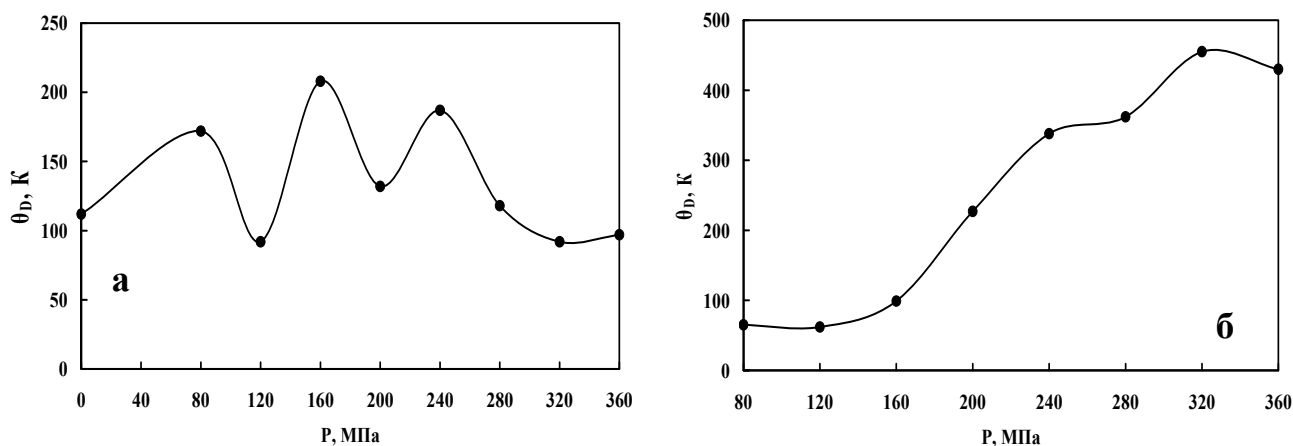


Рисунок 3 Зависимость характеристической температуры от давления обработки порошковых образцов PSN – (а) и PFN – (б)

Формируемые в процессе механоактивации нанокристаллиты находятся в различных метастабильных состояниях, которым соответствуют различные концентрации дислокаций и точечных дефектов, чем и обусловлен осциллирующий характер изменения дебаевских температур и полных среднеквадратичных смещений ионов порошковых образцов PSN и PFN.

В четвертом разделе приведены результаты исследования физических свойств керамики PSN и PFN, прошедших на этапе приготовления силовое воздействие в сочетании со сдвиговой деформацией.

Рост давлений обработки до 120 МПа керамики PSN (рисунок 4 а) приводит к увеличению разброса размеров зерен, дальнейший рост давлений до 240 МПа приводит к уменьшению верхнего предела разброса размеров зерен. При увеличении давления до 360 МПа наблюдается рост интервала разброса.

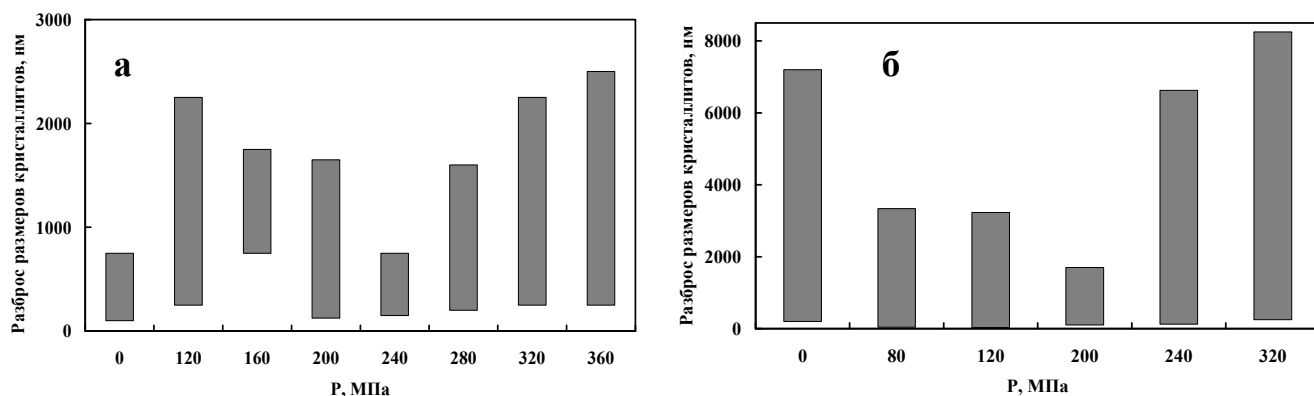


Рисунок 4. Зависимость разброса размеров кристаллитов керамики PSN – (а) и PFN – (б) от величины давления обработки синтезированных порошков

Минимальные размеры кристаллитов в керамических образцах  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  (рисунок 4 б) были достигнуты при величине СВСД, равной 120 МПа, и составили 30 нм. Этот образец, скорее всего, имеет наилучшее согласие размеров кристаллитов и толщины межкристаллитной аморфизированной прослойки, что является очень важным моментом при спонтанной деформации кристаллита в процессе фазового перехода [A8]. Рост зерен, достаточно большой их разброс по размерам можно объяснить интенсификацией процесса диффузии и рекристаллизационными процессами, развивающимися в PFN при спекании.

Далее изучены электрофизические свойства керамических образцов PSN и PFN. Характер изменения зависимости диэлектрической проницаемости в максимуме  $\epsilon_{\max}$  и температуры максимума диэлектрической проницаемости  $T_{\max}$  керамических образцов PSN (рисунок 5 а) с ростом давления обработки немонотонен. Но значения  $\epsilon_{\max}$  рабочих образцов больше значения  $\epsilon_{\max}$  эталонного образца. С ростом давлений обработки синтезированного материала PFN температура  $T_{\max}$  понижается, а  $\epsilon_{\max}$  после некоторого уменьшения в интервале значений давления 120–200 МПа монотонно растет (рисунок 5 б). Аналогичное поведение зависимости  $T_{\max}$  от приложенного давления было обнаружено и в работе [9].

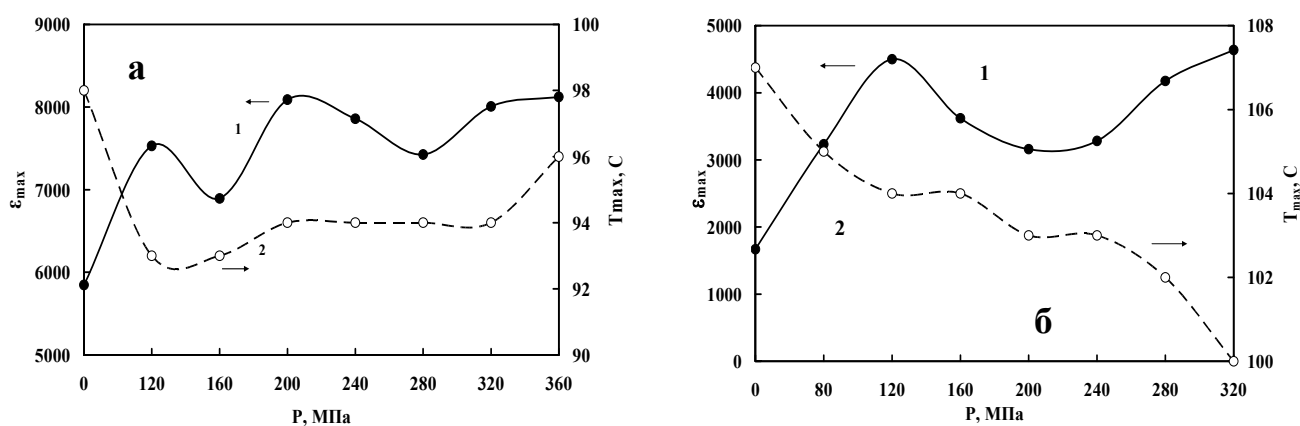


Рисунок 5. Зависимость значений температуры  $T_{\max}$  (кривая 1) и диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\max}$  (кривая 2) от величины давления обработки керамических образцов PSN – (а) и PFN – (б)

Изучение температурной зависимости удельной электропроводности образцов PFN показало, что характерная для области низкотемпературного фазового перехода (35 °С) аномалия явно наблюдается только для эталонного образца (рисунок 6 а). Для зависимостей  $\sigma(T)$  рабочих керамических образцов PFN характерен экспоненциальный рост после высокотемпературного фазового перехода (107 °С). Образец, обработанный при давлении 200 МПа, имел проводимость на два порядка выше по сравнению с другими образцами PFN (рисунок 6 б) [А9].

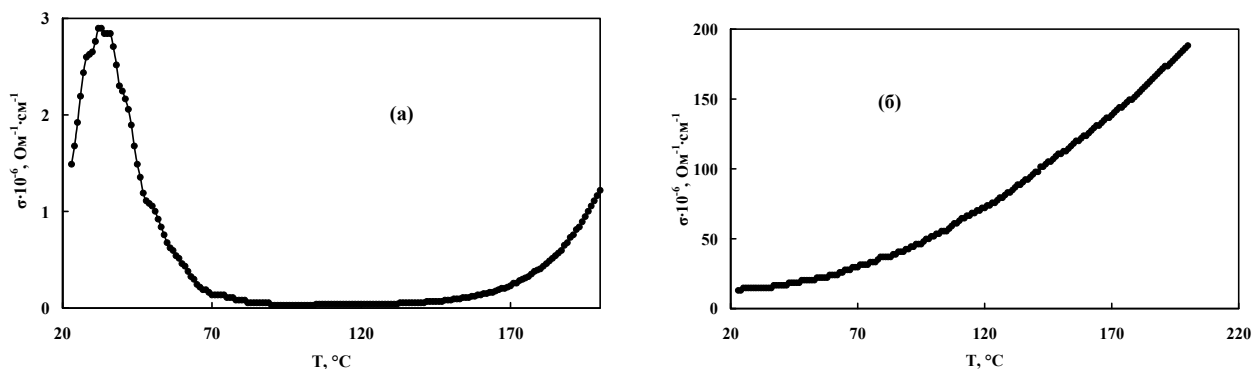


Рисунок 6 Температурная зависимость удельной электропроводности  $\sigma$  керамики  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  эталонного образца – (а) и обработанного при давлении 200 МПа – (б)

Проводимость PFN является полностью компенсированной. Для этого вещества величина  $W$ , зависящая от степени компенсации, равна  $(E_c - E_v)/2$ . Для оценки энергии активации были построены зависимости  $\ln\sigma = f(1/T)$  в аррениусовых координатах и по наклонам прямолинейных участков найдены энергии активации примесной проводимости. Как правило, в точке Кюри зависимость  $\ln\sigma = f(1/T)$  меняет наклон и каждому прямолинейному участку соответствует своя энергия активации, значения которых приведены в таблице 2.

Таблица 2. Энергии активации локальных уровней керамических образцов  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  в зависимости от давления обработки порошков

Давление, МПа	$\Delta E_i$ , эВ
0	0,99
80	0,94
120	0,86
160	0,99
200	0,17
280	0,8
320	0,24

Приложенное усилие, равное 200 МПа, является пороговой величиной, после которой доминирующую роль в элементарных актах диффузии при спекании керамики и транспортных свойствах заряда при электрических измерениях начинают играть не столько удельные поверхности зерен  $s_{specific} = S/V$ , сколько точечные дефекты, генерируемые в процессе СВСД, на что указывают резкий скачок проводимости и уменьшение энергии активации [А9].

Далее приведены результаты рентгеноструктурного изучения керамики PSN и PFN. Параметр решетки  $a$  керамики PSN имеет немонотонный характер изменения: после некоторого спада при 80 МПа наблюдается увеличение параметра решетки с максимумом при давлении, равном 200 МПа (рисунок 7 а). Максимальное значение параметра решетки  $a$  керамики PFN в зависимости от давления обработки порошка достигается 120 МПа (рисунок 7 б). Отметим, что этот образец имеет также максимальное значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{max}$  (рисунок 5 б). С увеличением значений давлений обработки изменение параметра решетки носит осциллирующий характер, что можно объяснить сложным характером диффузионных процессов, которые развиваются при спекании керамики. А многократное увеличение коэффициента диффузии и увеличение стока точечных дефектов на поверхности кристаллитов, которые имеют место при величинах СВСД, равных 280 и 320 МПа, приводят к уменьшению параметра  $a$ .

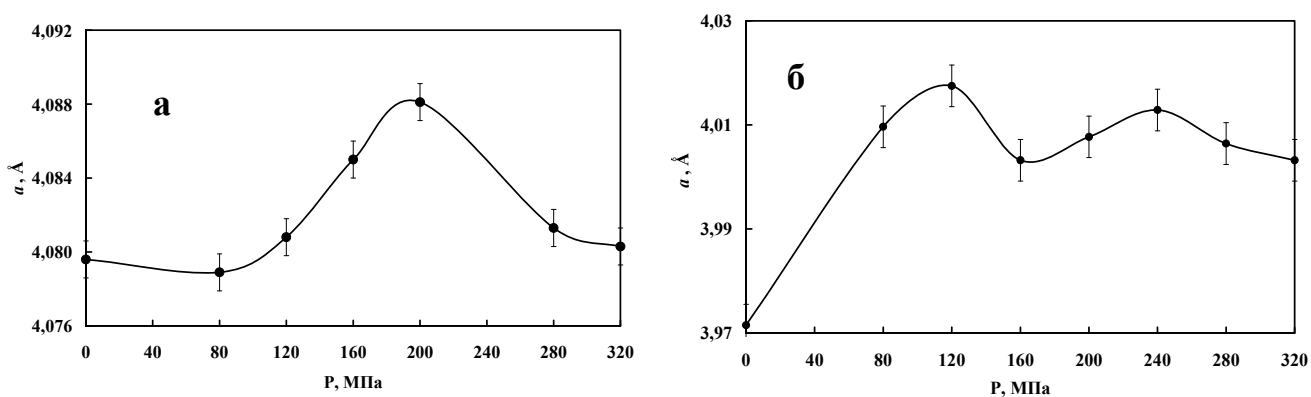


Рисунок 7. Зависимость параметра решетки  $a$  керамики от величины давления обработки керамики PSN – (а) и PFN – (б)



В PSN и PFN наблюдаются размытые фазовые переходы, наличие которых можно объяснить сосуществованием областей с практически равными значениями параметров решетки, температуры Кюри, векторов спонтанной поляризации и свободной энергии [A10].

Из результатов рентгеноструктурных измерений порошковых образцов выяснилось, что образец PSN, обработанный при давлении 240 МПа, имеет минимальные значения  $D$  и максимальные значения  $\Delta d/d$  (см. рис. 1 а). Отсюда следует, между величинами давлений обработки порошков PSN, то есть концентрациями структурных дефектов, значениями  $D$  и  $\Delta d/d$  с одной стороны, структурными параметрами и диэлектрической проницаемостью с другой стороны, определенно существует коррелированная связь.

Зависимость  $D$  керамических образцов PSN от давления обработки имеет немонотонный характер с максимумом при давлении 160 МПа, а  $\Delta d/d$  с ростом давления меняются немонотонно (рисунок 8 а). На зависимости  $D$  керамических образцов PFN от давления обработки наблюдается выраженный максимум при 200 МПа, а в интервале давлений 160 - 280 МПа  $\Delta d/d$  остаются практически одинаковыми (рисунок 8 б). Таким образом, можно сказать, что в общем уширение дифракционных профилей вносят вклад доли, связанные как с малостью  $D$ , так и  $\Delta d/d$ .

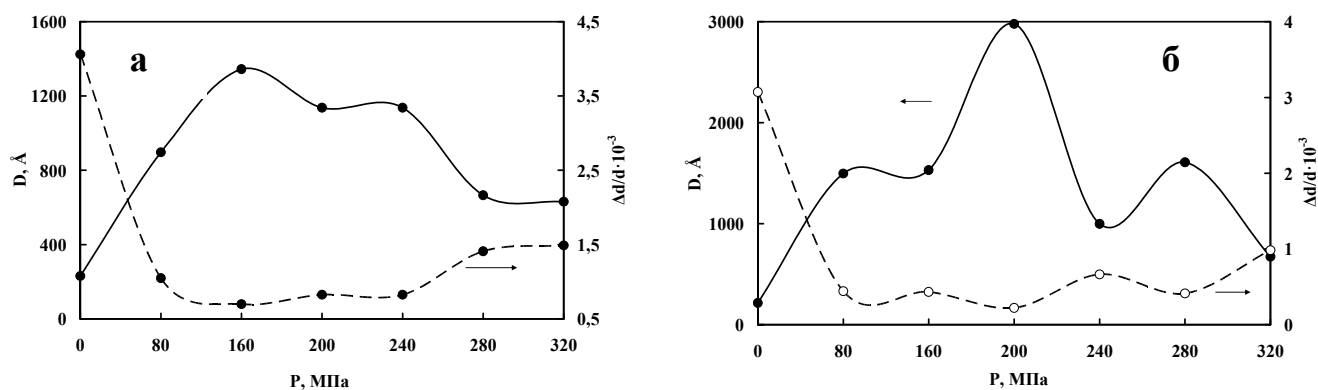


Рисунок 8. Зависимости размера  $D$  (кривая 1) и  $\Delta d/d$  (кривая 2) от величины давления обработки керамики PSN – (а) и PFN – (б)

Характер изменения полных среднеквадратичных смещений  $\sqrt{\langle U^2 \rangle}$  керамических образцов PSN в зависимости от давления обработки при температурах 423 К и 473 К немонотонен (рисунок 9 а). Значения  $\sqrt{\langle U^2 \rangle}$  при 473 К (кривая 2) больше значений  $\sqrt{\langle U^2 \rangle}$ , измеренных при температуре 423 К (кривая 1) в интервале давлений обработки 120 – 200 МПа. При давлениях обработки 160 МПа наблюдается выраженный минимум, для обеих кривых. При этом же значении давления наблюдался минимум  $D$  и максимум  $\Delta d/d$  (см. рис. 8 а).

Изменение  $\sqrt{\langle U^2 \rangle}$  керамических образцов PFN в зависимости от давления обработки порошковых образцов при температурах, равных 423 и 523 К представлено на рисунке 9 б. Значения  $\sqrt{\langle U^2 \rangle}$  при температуре, равной 423 К, с ростом давлений обработки  $\sqrt{\langle U^2 \rangle}$  уменьшаются монотонно. Возможно, при данной температуре еще сохраняются сегнетоэлектрические нанодомены.

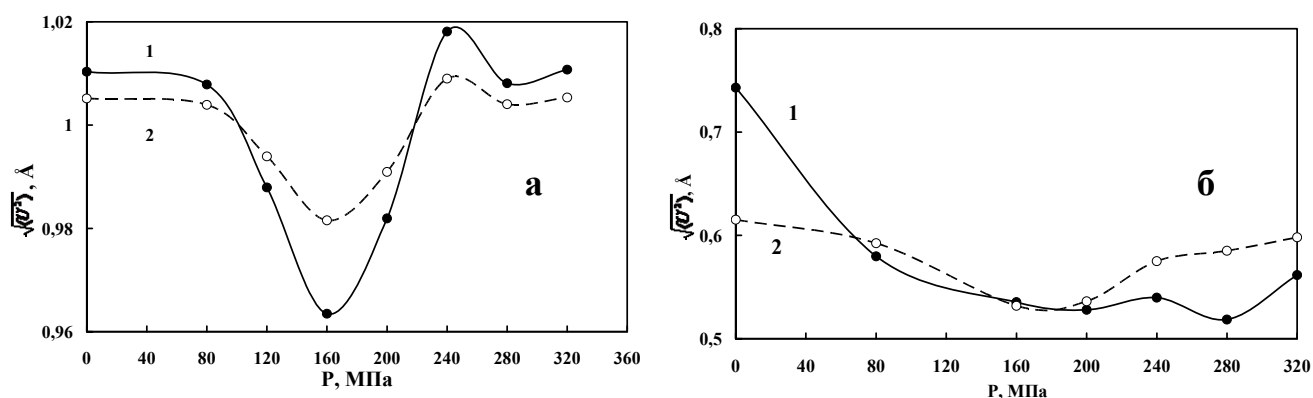


Рисунок 9. Зависимость среднеквадратичных смещений от величин приложенных давлений при температурах: 423 К (кривая 1) и 473 К (кривая 2) керамики PSN – (а) и 423 К (кривая 1) и 523 К (кривая 2) керамики PFN – (б)

На рисунке 10 а представлена зависимость  $\theta_D$  керамики PSN от давлений обработки. При давлении 160 МПа  $\theta_D$  достигает максимума, значит, сила возвращающая атомы в положение равновесия при тепловых колебаниях ( $f \approx m\theta_D^2$ ) тоже принимает наибольшее значение, что объясняет преобладание динамических смещений над статическими. Зависимость  $\theta_D$  от величин СВСД керамики PFN имеет явно выраженный максимум при давлении 160 МПа

(рисунок 10 б). Уменьшение  $\theta_D$  в интервале 160 - 240 МПа объясняется тем, что динамические смещения и амплитуды тепловых колебаний возрастают, так как  $\Delta d/d$  в этом диапазоне минимальны (рисунок 8 б).

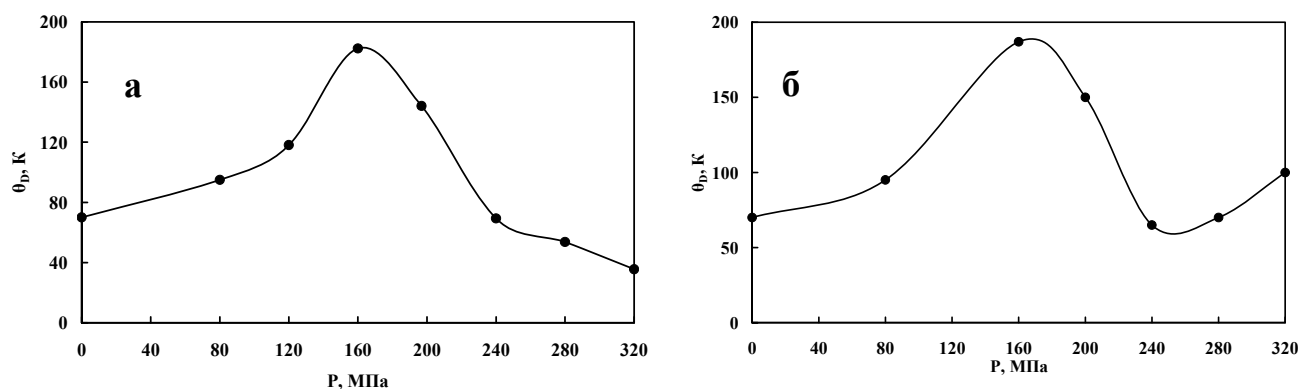


Рисунок 10. Зависимость характеристической температуры от давления керамики PSN – (а) и PFN – (б)

При изучении поляризационных характеристик керамических образцов PSN выяснилось, что петли гистерезиса не всегда насыщаются, а для некоторых образцов они слегка асимметричны. Максимальным значением поляризации обладает образец, обработанный при 320 МПа (рисунок 11). Для этого образца также наблюдается один из самых больших интервалов разброса размеров зерен среди керамических образцов PSN, изученных в данной работе (рисунок 4 а), и значение диэлектрической проницаемости, превышающее значение эталонного образца более чем в полтора раза.

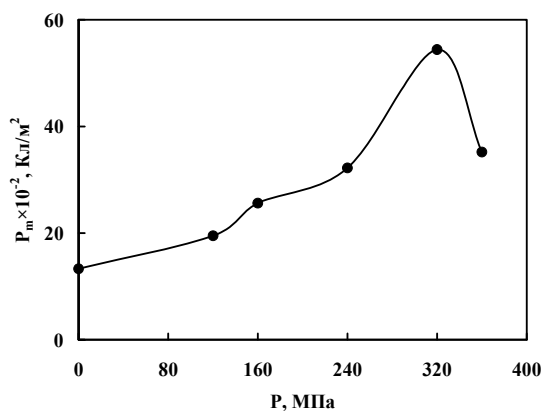


Рисунок 11 Зависимость максимальной поляризации керамики PSN от давления обработки порошков

Следовательно, обработка синтезированных порошков при высоких давлениях, где преимущественную роль в элементарных актах диффузии играют точечные дефекты, приводит к получению керамики PSN с наиболее оптимальными поляризационными характеристиками.

В **заключении** сформулированы основные результаты и выводы диссертации:

1. Собрана установка для механической активации порошковых образцов, представляющая собой механический пресс с усилием до 40 тонн с наковальнями Бриджмена, нижняя из которых вращается в заданном угловом интервале с регулируемой скоростью вращения.

2. Впервые обнаружено, что в процессе механоактивации в наковальнях Бриджмена в порошках  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  и  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  развиваются рекристаллизационные процессы, обусловленные низкотемпературной диффузией.

3. Для  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  и  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  существуют пороговые значения давлений обработки, расположенные в интервале давлений 120 - 200 МПа, при которых концентрации точечных дефектов, генерируемых в процессе механоактивации, преобладают над концентрациями дислокаций.

4. С ростом концентраций структурных дефектов, генерируемых в процессе механоактивации, температура Дебая порошков  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  растет практически симбатно, в то время, когда температура Дебая  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  имеет осциллирующий характер.

5. С ростом давлений обработки порошков температура максимума диэлектрической проницаемости  $T_{\text{max}}$  керамики  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  уменьшается, а керамики  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  после незначительного уменьшения при малых давлениях растет.

6. Фазовые переходы  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  и  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  размыты, одной из причиной которого является совокупность сосуществующих областей с близкими значениями свободной энергии, температуры Кюри, параметров решетки, величин векторов спонтанной поляризованности и т.д.

7. Предварительная механоактивация порошков  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  и  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  позволяет управлять любыми физическими свойствами соответствующих керамических образцов в разумных пределах.

### Цитируемая литература:

1. Болдырев, В.В. Управление химическими реакциями в твердой фазе / В.В. Болдырев // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 5. С. 49-55.
2. Валиев, Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В.Александров // М.: 2000, 272 с.
3. Уваров, Н.Ф. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем / Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – № 4. – С. 307-327.
4. Xue, J.M. Functional ceramics of nanocrystallinity by mechanical activation / J.M. Xue, D.M. Wan, J. Wang // Solid State Ionics. – 2002. – V. 151. – P. 403–412.
5. Biljana, D. Stojanovic Mechanochemical synthesis of ceramic powders with perovskite structure / D. Stojanovic Biljana // Journ. of Materials Processing Technology. – 2003. – V. 143–144. – P. 78–81.
6. Абдулвахидов, К.Г. Эффекты воздействия пластической деформации на физические свойства некоторых сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита / К.Г. Абдулвахидов, И.В. Мардасова, М.А. Буракова // Тез. докл. Международной конференции по физике электронных материалов. Калуга, 2002. С. 48-49.
7. Бублик, В.Т., Методы исследования структуры полупроводников и металлов / В.Т. Бублик, А.Н. Дубровина – М.: Металлургия, 1978. – 272 с.
8. Уманский, Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников / Я.С. Уманский // М.: Изд-во «Металлургия», 1969. – 496 с
9. Yasuda, N. Temperature and pressure dependence of dielectric properties of  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  with the diffuse phase transition / N. Yasuda, Y. Ueda // Journ. Phys.: Condens. Matter. – 1989. – P. 5179-5185.

**Список основных научных публикаций автора**

A1. Витченко, М.А. Наноструктурированная керамика  $PbIn_{0.5}Nb_{0.5}O_3$  и ее свойства / М.А. Витченко, К.Г. Абдулвахидов, И.В. Мардасова, **Э.Н. Ошаева\***, Я.Б. Константинова // Тез. докл. IX Международного симпозиума «Упорядочение в металлах и сплавах». Сочи, ОМА-9. 2006. Т. 1. С. 97-98.

A2. Витченко, М.А. Управление физическими свойствами сегнетокерамики  $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$  методом интенсивного силового воздействия в сочетании со сдвиговой деформацией/ М.А. Витченко, И.В. Мардасова, К.Г. Абдулвахидов, **Э.Н. Ошаева**, Б.С. Кульбужев, Г.А. Колесников, Я.Б. Константинова, Van Souleymane Toubou. Тез. докл. X Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». – ODPO-10. Ростов-на-Дону, п. Лоо. 2007. Т. 1. С. 5-6.

A3. Абдулвахидов, К.Г. Управление физическими свойствами сегнетокерамики  $PbIn_{0.5}Nb_{0.5}O_3$  интенсивным силовым воздействием и сдвиговой деформацией. / К.Г. Абдулвахидов, М.А. Витченко, И.В. Мардасова, **Э.Н. Ошаева**, Б.К. Абдулвахидов / Журнал Технической Физики. 2007. Т. 77. Вып. 11. С. 69-73.

A4. Витченко, М.А. Фазовые переходы в наноструктурированной керамике феррониобата свинца  $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ / М.А. Витченко, И.В. Мардасова, К.Г. Абдулвахидов, **Э.Н. Ошаева**, Г.А. Колесников. VI МНК «Химия твердого тела и современной микро- и нанотехнологии», 17-22 сентября, 2006г., г. Кисловодск, сборник тезисов, С. 253-254.

A5. Витченко, М.А. Нанокристаллитная керамика  $PbIn_{0.5}Nb_{0.5}O_3$  и ее свойства. / М.А. Витченко, И.В. Мардасова, **Э.Н. Ошаева**, К.Г. Абдулвахидов, Е.Я. Файн / Письма в Журнал Технической Физики. 2007. Т. 33. Вып. 4. С. 45-50.

A6. Абдулвахидов, К.Г. Свойства сегнетокерамики  $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ , полученной из ультрадисперсного порошка / К.Г. Абдулвахидов, М.А. Витченко, И.В. Мардасова, **Э.Н. Ошаева** / Журнал Технической Физики, 2008, том 78, вып. 5, С. 131-133.

А7. **Убушаева, Э.Н.** Формирование физических свойств релаксорного сегнетоэлектрика  $\text{Pb}_2\text{ScNbO}_6$  методом механоактивации / Э.Н. Убушаева, К.Г. Абдулвахидов, М.А. Витченко, И.В. Мардасова, Б.К. Абдулвахидов, В.Б. Широков, Н.В. Лянгузов, Ю.И. Юзюк, Е.М. Кайдашев / Письма в Журнал Технической Физики, 2011, том 37, выпуск 20, С. 23-31.

А8. **Убушаева, Э.Н.** Наноструктурированный мультиферроик  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  и его физические свойства / Э.Н. Убушаева, К.Г. Абдулвахидов, М.А. Витченко, И.В. Мардасова, Б.К. Абдулвахидов, А.Г. Гамзатов, А.А. Амиров, А.Б. Батдалов / Журнал Технической Физики, 2010, том 80, выпуск 11, С. 49 - 52.

А9. **Убушаева, Э.Н.** Динамика решетки и физические свойства наноструктурированного релаксорного сегнетоэлектрика  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  / Э.Н. Убушаева, К.Г. Абдулвахидов, Е.В. Лихушина, Б.К. Абдулвахидов, М.А. Витченко, И.В. Мардасова / ВКС-19, Москва, 20-23 июня 2011 г. С. 118.

А10. **Убушаева, Э.Н.** Фазовые переходы в  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  в электрических полях / Э.Н. Убушаева, И.В. Мардасова, М.А. Витченко, К.Г. Абдулвахидов / Вестник ДГУ, 2012, выпуск 6, С. 17-24.

---

\*В настоящее время Э.Н. Убушаева