**Релаксорные сегнетоэлектрики в системе твёрдых растворов**

(1-x)KNbO3 – xBiZn2/3Nb1/3O3

Оксидные релаксорные сегнетоэлектрики (релаксоры) со структурой перовскита составляют особый класс сегнетоактивных материалов, которые привлекают к себе внимание как с точки зрения выявления природы релаксорного состояния, так и возможности их практического использования. Большинство известных материалов релаксорных сегнетоэлектриков получается на основе токсичных свинец содержащих соединений (см., например [1]). В последнее время ведётся поиск релаксоров среди сложных оксидов, не содержащих экологически вредного свинца.

Целью данной работы является определение пределов существования твёрдых растворов со структурой перовскита в системе (1-x)KNbO3 – xBiZn2/3Nb1/3O3 ((1-x)KN-xBZN) и установление закономерностей температурно-частотных зависимостей характеристик диэлектрического отклика.

Исходной шихтой для синтеза твёрдых растворов (1-x)KN-xBZN являлась смесь порошков предварительно синтезированного соединения KN и оксидов Bi2O3, ZnO и Nb2O5 марки ос. ч.. Синтез KN проводился из смеси K2CO3 и Nb2O5 в условиях, обеспечивающих получение соединения с наиболее высокой степенью стехиометрии. Образцы керамики системы (1-x)KN-xBZN получались как по обычной керамической технологии, так и с использованием техники высоких давлений и температур. Рентгенофазовый анализ проводился на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 в CuKα излучении. Характеристики комплексно импеданса (Z\*) измерялись с использованием измерителя иммитанса Е7-20 в интервалах 100-1000 К и 25-106 Гц. По измеренным характеристикам Z\* определялись действительная и мнимая составляющие комплексной диэлектрической проницаемости (ε\*), комплексного электрического модуля (М\*) и комплексной удельной электропроводности (σ\*) [2].

Рентгенофазовый анализ показал, что в системе (1-x)KN-xBZN в области составов х<0.5 образуются твёрдые растворы со структурой перовскита. При х>0.5 система двухфазна. Для составов с х<0.3 подобно как для чистого KN при комнатной температуре выявляется ромбический характер искажения кристаллической решётки. Степень такого искажения быстро уменьшается с увеличением содержания BZN. Установлено, что приведённый параметр перовскитной элементарной ячейки линейно возрастает с увеличением х.

Исследования диэлектрического отклика показали, что твёрдые растворы в области составов х<0.1 и 0.1<х≤0.4 имеют качественно различный характер температурной зависимости действительной ε′ и мнимой ε′′ составляющих диэлектрической проницаемости. Для составов с х<0.1 температурное поведение ε′ и ε′′ примерно такое же как для керамики KN. Установлено, что в поведении диэлектрического отклика для составов 0.1<х≤0.4 в области низких температур проявляются особенности, которые выражаются в частотной дисперсии ε′ и ε′′, характерной для релаксорных сегнетоэлектриков (рис. 1):



Рисунок 1 – Температурные зависимости ε′ и ε′′ для составов х=0.2 (а, б) и х=0.4 (в, г)

Наблюдаемое низкотемпературное плечо на кривых ε′(Т) и размытый максимум на кривых ε′′(Т) закономерно смещаются в сторону более высоких температур с увеличением частоты измерительного поля. Температурная область, в которой имеет место релаксорное поведение ε′ и ε′′, смещается в сторону более низких температур с увеличением х. Показано, что температура максимума Тm′′ на кривых ε′′(Т) связана с соответствующей частотой (f) соотношением f=f0exp(-Ea/kT). Энергия активации Еа изменяется в пределах 0.41-0.46 эВ в зависимости от состава.

Установлен характер частотной зависимости составляющих электропроводности. На рисунке 2 для примера приведена частотная зависимость действительной компоненты удельной электропроводности (σ′) керамики с х=0.2 при различных температурах.

Из анализа приведённых зависимостей σ′ определена удельная электропроводность постоянного тока (σdc) и установлен характер её изменения с температурой. На кривых зависимости ln σdc от обратной температуры (рис. 3) выявляются два излома, которые могут быть связан с фазовыми переходами. Температуры наблюдаемых изломов для исследуемых составов керамики (1-x)KN-xBZN (0.2≤х≤0.4) слабо зависят от х. Керамика данных твёрдых растворов является высокоомным диэлектриком (при температурах ниже 400 К

σdc<10-10 Ом-1см-1).



Построены М′′–М′ диаграммы, определяющие соотношение мнимой (М′′) и действительной (М′) составляющих комплексного электрического модуля (М\*=М′+iМ′′). Установлено, что они имеют различный вид в области высоких и низких температур (рис. 4).



При высоких температурах, на указанных диаграммах выявляются области, соответствующие вкладам в диэлектрический отклик от объёма зёрен керамики и их границ. Из М′′–М′ диаграмм определена обратная величина диэлектрической проницаемости зёрен керамики и показано, что её температурная зависимость выше некоторой температуры Т0 (температура перехода в парафазу) имеет линейный характер в соответствии с законом Кюри-Вейса (ε′=ВС/Т-ТС). Из наблюдаемой линейной зависимости 1/ε′(Т) оценена температура Кюри (ТС). Показано, что ТО для исследуемых составов керамики слабо зависит от х и лежит в области 650 К. Температура Кюри ТС быстро уменьшается с увеличением х. Так, при х=0.2 ТС≈450 К, а при х=0.4 – около 200 К.

Наблюдаемый характер соотношения мнимой и действительной составляющих комплексного электрического модуля в низкотемпературной области (рис. 4) показывает, что в керамике данных твёрдых растворов при низких температурах имеет место два механизма поляризации, связанных соответственно с кристаллической матрицей (зёрна керамики) и с релаксорной (кластерной) системой. Последняя из них характеризуется широким спектром времён релаксации.

Жидкокристаллические эластомеры имеют в своей структуре жесткие фрагменты и поэтому обладают ориентационным порядком. Для описания упругого поведения эластомеров при наличии ориентационного порядка вводим среднее значение микроскопического тензора Коши-Грина

, , (1)

где R – радиус-вектор, соединяющий два соседних узла сеточной структуры;  – радиус-вектор в исходном недеформированном состоянии эластомера,  – символ усреднения по деформированному состоянию, а  – по недеформированному.

Величина , . Причем a – эффективная длина мономера, L = Na – контурная длина молекулы между ближайшими узлами сетки,  – символ Кронекера,  – тензорный параметр порядка в исходном состоянии (, где  – единичный вектор вдоль оси мономера).

Рассматривая распространенный случай, когда в некотором промежуточном состоянии эластомер подвержен деформации, описываемой тензором кратности удлинений , получим

 и , (2)

где  – расстояние между ближайшими узлами сетки в промежуточном состоянии.

Учтем, что

, (3)

причем тензорная величина  описывает сетку эластомера в промежуточном состоянии.

Тогда тензор деформации приобретает вид

 (4)

С учетом несжимаемости нематического эластомера запишем его свободную энергию в рамках линейной теории как величину пропорциональную ,

, μ – модуль сдвига.

Отсюда следует, что при переходе от промежуточного состояния к текущему (актуальному) состоянию путем охлаждения среды, происходит удлинение образца на величину  ( и  – продольная и поперечная компоненты тензора ).

Если же формирование эластомера происходит в монодоменном нематическом состоянии, а переход его в изотропное состояние с  реализуется путем нагревания, то имеет место сокращение эластомера, характеризуемое величиной

. (5)

Зависящие от частоты вязко-упругие свойства среды определяются временными корреляционными функциями микроскопического тензора напряжений. Упомянутый тензор выражается через тензор ориентационного параметра порядка  следующим образом:

, (6)

где  характеризует степень удлиненности жесткого фрагмента молекулы, p – отношение длины фрагмента к его диаметру,  – компоненты директора, b – величина, определяющая интенсивность взаимодействия в используемом потенциале среднего поля.

Временная корреляционная функция микроскопического тензора напряжений имеет вид

, (7)

где V – объем системы,  – тензор релаксации напряжений.

Так как микроскопический тензор напряжений определяется через тензор , то вычисление функции  сводится к вычислению временной корреляционной функции величины .

С учетом одноосной симметрии нематического эластомера тензор релаксации напряжений определяется следующим выражением

 (8)

где  () – являются некоторыми неизвестными функциями времени t.

Введем нормированную функцию напряжений . При вычислении этих функций применим метод функций памяти Цванцига-Мори.

Комплексная корреляционная функция может быть представлена в виде

,, , . (9)

Тогда, зависящие от частоты коэффициенты вязкости определяется как

. (10)

Для вычисления функции  использовано уравнение Цванцига-Мори

, (11)

где  – функция памяти, которую будем моделировать с помощью функции

 (12)

Параметры  и  выражены через коэффициенты разложения в ряд по времени функции релаксации напряжений  вплоть до . Величина  определяется формулой

, (13)

в которой , .

В итоге коэффициенты вязкости определяются как

, (14)

в которой  (i = 1–8) имеют смысл некоторых времен корреляции, а  выражается через функцию памяти (12).

Численные результаты для времен корреляции и коэффициентов вязкости при нулевых частотах получены при K,  м–3 (число фрагментов в единице объема): с, с, с, с, с. В свою очередь коэффициенты вязкости при  равны: Пас, Пас,  Пас,  Пас,  Пас,  Пас.

Полученные впервые численные результаты имеют разумный физический смысл для невырожденных состояний нематических эластомеров. В невырожденном случае коэффициенты вязкости , , ,  при  ведут себя как .

Давно известны явления усиления пластического деформирования и возникновения хрупкости металлов при воздействии на них металлических расплавов, а также мезо- и нанодиспергирования материалов при контакте с жидкой средой, например, превращения монокристаллов цинка и олова в поликристаллы под действием жидкого галлия [1]. Этот круг явлений и процессов известен по названием эффект Ребиндера (диплом на открытие № 28). Были попытки обосновать эти явления термодинамически на основе явления адсорбции и внедрения жидкой фазы по границам зерен поликристаллов и понижения поверхностной энергии, в том числе с учетом запасенной упругой энергии, связанной с усилением дислокационной структуры вещества при механической обработке. Нестрогость такого подхода связана с неучетом квантовой теории твердых тел и развитых нами представлений о эффектах сильной фонон-электронной связи, которые проявляются в процессах структурообразования, плавления и растворения [2-4]. Противоречивость традиционного подхода проявляется в использовании поверхностного натяжения σ для нанообъектов, в том числе рассмотрении роста σ при уменьшении размера частиц [1] и поиске какого-либо специфического механизма превращения упругой энергии дислокационной сетки в поверхностную энергию, а также тем, что дислокационная сетка скорее упрочняет, а не ослабляет материал.

Одним из механизмов диспергирования материалов рассматривалось их растворение и повторное объединение растворенных атомов и молекул в дисперсных частицах. Роль жидкости при этом связывалась с ростом в ней скорости диффузии на много порядков по сравнению с твердым телом. Иногда диспергирование связывается с тепловым возбужденим акустических волн и превышением в области изгиба предела прочности материала [1]. Хотя в целом правильно указывалось, что отщепление коллоидных частиц от поверхности материала осуществляется под действием тепловых колебаний, неверно говорить о самопроизвольном диспергировании. Несмотря на множество работ в этом направлении до настоящего времени не указаны фундаментальные причины измения прочности и пластичности твердых тел при контакте с жидкими средами, что широко используется в технологических поцессах. В целом классический термодинамический подход с использованием феноменологических величин является ограниченным и временным.

Нами развивается существенно новый подход в физике процессов структурообразования в конденсированном состоянии вещества на основе обобщения огромного экспериментального материала, и в первую очередь наиболее однозначно интерпретируемых спектроскопических данных. Фактически речь идет о создании нелинейно-квантовой макрофизики (НКМ), которая является дальнейшим развитием и обобщением квантовой механики сложных систем и физики многоволновых нелинейных резонансных взаимодействий, статистической физики, термо- и упругодинамики. Используемый подход основывается на рассмотрении новых сложных квантовых закономерностей в многочастичных системах и эффектов сильного фонон-электронного взаимодействия [2-4], а также установлении коллективно-квантового характера наблюдаемых макроскопичесих величин (тепло- и электропроводности, вязкости, диэлектрической проницаемости, поверхностного натяжения и др.) и важной роли нелинейных резонансных взаимодействий колебательных мод конденсированных сред. Нелинейно-квантовый характер анализируемых процессов доказывается установлением единства процессов плавления и растворения [4], связанных с возбуждением высших колебательных состояний и их взаимодействием с электронными состояниями и перестройкой последних, что связано с изменением структуры веществ и их свойств.

Возбуждение обертонов и суммарных тонов колебательных мод происходит в результате нелинейного резонансного взаимодействия акустичеких и оптических фононов, что прямо доказано спектроскопически, а также корреляцией теплот фазовых переходов 1-го рода Qm с энергиями оптических фононов [3]. Колебательно индуцированное изменение квантовых электронных свойств веществ доказывается сильным изменением интенсивностей полос высших колебательных мод и наблюдением новых электронных полос ряда диэлектриков и жидких сред в области колебательных мод [2]. В кристаллах Li и Be плавление связано с возбуждением предельных акустических мод νmax с частотами ~250 и 1090 см-1, которые определялись по температурам Дебая. Плавление Na, Ga индуцируется возбуждением двух фононов 2hcνmax на каждый атом. Плавление Al, K происходит в случае возбуждения 3νmax, а Ag, Zr - 6νmax. Для кристалла кремния теплота Qm очень точно равна энергии восьми оптических фононов 520 см-1. Кристалл Zn плавится при сильном возбуждении около 9 оптических фононов, а корунд (Al2O3) - при возбуждении обертона 25νо моды Еg с частотой 378 см-1. Порядок актуального колебательного обертона или суммарного тона, индуцирующего изменение квантового электронного состояния, определяется разностью энергий жидкого и твердого состояний. Контакт с жидкостью повышает нелинейность связанной среды и ведет к появлению изменений подобных плавлению при существенно более низких температурах. В этом случае пластическая деформация возможна при небольших сдвиговых деформациях, а разрушение твердого тела - при напряжениях меньших предела пластичности и прочности в сотни раз.

Важность нелинейных волновых взаимодействий для многих явлений, в частности в эффекте Ребиндера, связана как с повышенной нелинейностью жидкостей и смесей веществ (особенно вблизи эвтектических концентраций), а также дисперсных сред из-за значительной части поверхностных атомов с повышенной ангармоничностью связей. В результате взаимосвязи поведения атомов и электронов сильное возбуждение высших колебательных состояний индуцирует перестройку электронных состояний и изменение межчастичных взаимодействий. С этим связано давно известное явление термического сжатия линейных размеров ряда твердых тел. Это явление иллюстрируется рис.1, где показаны температурные зависимости коэффициентов линейного расширения α. Для ряда металлов, их сплавов, а также стеклообразующих веществ (Se, Te, SiO2) в широкой температурной области наблюдаются отрицательные величины α, то есть реализуется тепловое сжатие а не расширение. Это естес-твенно объясняет суще- ствование высокотем-пературных максиму-мов модулей Юнга Е и сдвига μ. Существова-ние концентрационных максимумов Е и μ (см. рис.2) наглядно демон-стрирует проявление нелинейных механизмов, ведь нелинейные свойства усиливаются для смешанных систем. Аналогичные концентрационные зависимости наблюдаются для скоростей поперечных и продольных акустических волн, плотностей и показателей преломления, поведения теплоемкостей ряда сред. Существует много сплавов (CaCu, TlAu, CaNi, AuSi), для которых значения температуры плавления Tm уменьшаются на многие сотни градусов по сравнению с плавлением их компонентов или сильно повышаются (Ga2Pr, Li3Bi, SbY, UBe13), что связано соответственно с повышением и уменьшением нелинейности среды. Нелинейная концепция объясняет также возрастание прочности нитевидных кристаллов с высокой плотностью дефектов, что способствует повышению нелинейности.

С использованием методов спектроскопии изображений в ближней ИК области (0,8-1,7 мкм) [5] доказана пространственная неоднородность воды и некоторых водных ростворов электролитов, а также обнаружено явление расслоения капилярной воды на два различные состояния. Это позволило поставить общую проблему неоднородного пространственного упорядочения и одновременного существования нескольких квантовых состояний веществ, которые ранее предполагались однородными. Колебательно индуцированные изменения электронных состояний [2-4] приводят к колебательной неустойчивости однородного пространственного состояния вещества. Это позволяет понять превращение моно- и поликристаллических твердых тел без внешних механических напряжений в дисперсные системы, в которых зерна твердой фазы разделены тонкими жидкими прослойками. Диспергирование является по сути колебательно индуцированным электронным переходом для системы твердое тело-жидкость. Наглядно диспергирование веществ можно объяснить энергетически более выгодным упорядочением вещества при отсутствии далекого порядка. В идеальных кристаллах реализации таких типов связей и упорядочения препятствует далекий порядок.

В фундаментальном плане к проблеме изменения прочности и диспергирования твердых тел близки проблемы неоднордного распределения вещества в критической и закритической области и использования закритических химических технологий, а также расслоения растворов жидкостей и тиксотропии. В практическом плане важность рассматриваемой проблематики связана с использованием изменения прочности и пластичности материалов в различных технологических поцессах. Можно надеяться, что раскрытие фундаментальных механизмов таких изменений позволит более полно использовать их на практике, например, для управления свойствами веществ и получения новых веществ с измененными характеристиками, а также добычи метана из газогидратов в глубинах земной коры.

Литература

1.А.В.Перцов, Н.В.Перцов, Эффект Ребиндера, процессы самопроизвольного диспергирования и образования наносистем. В кн. «Коллоидно-химические основы нанонауки», Киев, Академпериодика, 2005, с.340-360.

2. Корниенко Н.Е., Эффекты сильного фонон-электронного взаимодействия 1. Открытие электронных полос нового типа // Вестник Киевского университета, Cерия: физико-математические науки, 2006, випуск № 3, с. 489-500.

3. Корниенко Н.Е. О связи теплот плавления кристаллов с энергиями оптических фононов // Вестник Киевского университета, Cерия: физико-математ. науки, 2004, № 4, с.466-476.

4. Корниенко Н.Е. Квантовые закономерности в водных растворах электролитов. 1. Природа растворимости веществ в воде и гидратации ионов. // Вестник Киевского университета, Cерия: физико-математические науки, 2006, випуск № 2. с. 438-451.

5. Garbe C., Korniyenko N., Smoljar N., Schurr U., Water relations in plant leaves, Lecture Notes in Computer Science, LNCS, Chapter 19, pp 377-401, Springer Verlag, 2003.