

05.3

Фазовые переходы в кристаллах

$\text{Li}_{0.13}\text{Na}_{0.87}\text{NbO}_3$

© Е.А. Дулкин, Л.В. Гребенкина, В.Г. Гавриляченко

Advanced School of Applied Science, The Hebrew University of Jerusalem,
Jerusalem, 91904, Israel

НИИМ и ПМ при Ростовском государственном университете,
Ростов-на-Дону

Ростовский государственный университет, Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию 3 апреля 2001 г.

Кристаллы $\text{Li}_{0.13}\text{Na}_{0.87}\text{NbO}_3$ исследованы дилатометрическим, диэлектрическим, акустоэмиссионным и оптическим методами при нагреве в интервале температур 20–700°C. На основе полученных результатов установлена следующая последовательность фаз: в интервале 20–350°C ромбическая сегнетоэлектрическая фаза $\text{Rmm}2$; в интервале 350–400°C ромбическая сегнетоэлектрическая фаза Rmmm ; в интервале 400–630°C тетрагональная сегнетоэлектрическая фаза $14/mmm$ и выше 630°C — кубическая $\text{Rm}\bar{3}m$. Показано, что последние два фазовых перехода могут быть классифицированы как сегнетоэлектрические II рода.

Твердые растворы системы $(1 - X)\text{NaNbO}_3 - X\text{LiNbO}_3$ привлекают внимание исследователей множеством разнообразных фазовых переходов (ФП) и перспективными для практических применений пьезоэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами. Исследовались как керамические образцы [1–4], так и монокристаллы [5,6]. В [1,2] были определены температурные интервалы фаз в керамических образцах этой системы в области $0 < X < 0.145$, отвечающей полной растворимости LiNbO_3 в NaNbO_3 . Так, для $X = 0.13$ в [1] установлено, что в интервале температур 0–100°C существует моноклинная фаза, а в интервале 100–400°C — тетрагональная и выше 400°C — кубическая. Напротив, в [2] сообщается о другой последовательности фаз: в интервале 0–350°C устойчива ромбическая сегнетоэлектрическая фаза, в интервале 350–400°C — ромбическая параэлектрическая фаза, в интервале 400–450°C — тетрагональная, в интервале 450–630°C —

кубическая со "сжатием" и выше 630°C — кубическая. Расхождения результатов [1] и [2] очевидны.

В последние годы наряду с такими традиционными методами исследования ФП, как дилатометрический, диэлектрический и оптический, плодотворно применяется метод акустической эмиссии (АЭ). Применение метода АЭ позволяет достаточно точно измерить температуру Кюри (T_C) и оценить степень когерентности сопрягающихся фаз [7].

Цель настоящей работы — исследовать ФП и определить чередование фаз в кристаллах $\text{Li}_{0.13}\text{Na}_{0.87}\text{Nb}_{0.3}$ дилатометрическим, диэлектрическим, оптическим и АЭ методами.

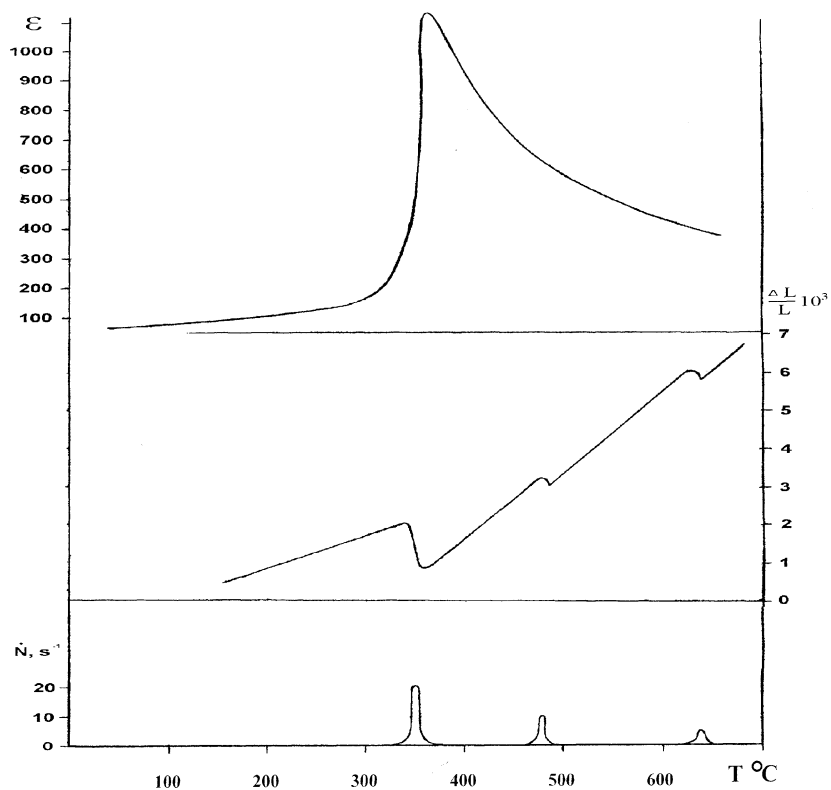
Из кристаллических буль (представлены профессором М.Ф. Куприяновым) выкальвались тонкие пластинки с большими гранями (001) исходной кубической установки. Большинство пластинок имело молочно-белый цвет, но можно было обнаружить и такие, в которых имелись и достаточно большие прозрачные бесцветные области, благодаря которым наблюдалась доменная структура (ДС) кристаллов.

Одновременно измерялись относительная дилатация $\Delta L/L$ и активность \dot{N} АЭ в процессе нагрева кристаллов до 700°C по комплексной методике [8]. Параллельно мостовым методом на частоте 20 kHz измерялась диэлектрическая проницаемость ε . ДС кристаллов наблюдалась как в проходящем, так и в отраженном поляризованном свете [9].

Результаты измерений представлены на рисунке.

ДС кристаллов при комнатной температуре, как правило, очень сложная. Она состоит из множества мелких клиновидных 90- и 60-х двойников, характерных для ромбической фазы и хаотически распределенных в объеме кристаллов. При комнатной температуре коэрцитивное поле $E_c = 1.4 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \Omega^{-1}$, а спонтанная поляризация имеет большой разброс $(3 \div 10) \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{m}^2$, что можно объяснить сложностью ДС. В процессе нагрева до 350°C сегнетоэлектрическая фаза устойчива и ДС изменяется незначительно. При $T = 350^{\circ}\text{C}$ ε достигает характерного максимума, после которого уменьшается согласно закону Кюри–Вейсса с константой $C = (1.5 \div 2.5) \cdot 10^5 \text{ C}$. Этот максимум ε сопровождается дилатационным скачком кристалла, характерным для ФП I рода, и АЭ. Зарегистрированная АЭ является следствием перестройки ДС в новую, судя по ориентации границ двойников, также ромбическую фазу.

В процессе дальнейшего нагрева при $T = 480^{\circ}\text{C}$ наблюдается новый ФП, судя по наличию 90-х двойников, в тетрагональную фазу. При этом ФП двойники становятся более крупными, часто пластинчатыми,



Графики зависимостей диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ относительно дилатации $(\Delta L/L)(T)$ и активности $\dot{N}(T)$ АЭ в процессе нагрева кристаллов $\text{Li}_{0.13}\text{Na}_{0.87}\text{Nb}_{0.3}$ в интервале температур 20–700°C.

а кристаллы становятся прозрачными. Очевидно, что исходный молочно-белый цвет кристаллов обусловлен рассеянием света на многочисленных границах мельчайших двойников ромбической фазы. Данный ФП сопровождается незначительным дилатационным скачком и АЭ, вызванной соответствующей перестройкой ДС.

При $T = 630^\circ\text{C}$ наблюдается ФП в кубическую фазу. При этом ФП в некоторых кристаллах наблюдаются перемещающиеся плоские меж-

фазные границы с ориентацией, близкой к (110). Границы с подобной ориентацией свидетельствуют о практически когерентном согласовании между фазами, поэтому данный ФП сопровождается слабой АЭ, но заметным дилатационным скачком. Необходимо отметить также, что последние два ФП не вызывают диэлектрических аномалий, что позволяет классифицировать их как сегнетоэластические ФП I рода.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы о последовательности фаз в кристаллах $\text{Li}_{0.13}\text{Na}_{0.87}\text{Nb}_{0.3}$ при нагреве в интервале температур 20–700°C: в интервале 20–350°C устойчива ромбическая сегнетоэлектрическая фаза Pmm2; в интервале 350–400°C — ромбическая сегнетоэлектрическая фаза Pmmm; в интервале 400–630°C — тетрагональная сегнетоэлектрическая фаза 14/mmm и выше 630°C — кубическая Pm3m,

Список литературы

- [1] Nitta T. // J. Amer. Cer. Sol. 1968. V. 51. P. 626–629.
- [2] Резниченко Л.А., Шилкина Л.А. // Изв. АН СССР Сер. физ. 1975. Т. 39. № 5. С. III8–III12.
- [3] Pardo L., Duran-Marth P., Mercurio I.P. et al. // J. Phys. Chem. Sol. 1997. V. 9. P. 1335–1339.
- [4] Позднякова И.В., Резниченко Л.А., Гавриляченко В.Г. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 18. С. 81–85.
- [5] Zhang P.L., Zhong W.L., Zhao H.S. et al. // Solid State Com. 1988. V. 67. P. 1215–1218.
- [6] Kim I.B., Kim I.N. // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. P. 1983–1987.
- [7] Dul'kin E.A. // Mat. Res. Innovat. 1999. Vol. 2. P. 338–341.
- [8] Дулькин Е.А. // СФХТ. 1992. Т. 5. № 1. С. 103–105.
- [9] Дулькин Е.А., Гавриляченко В.Г., Семенчев А.Ф. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 5. С. 1628–1629.