

Влияние сверхбыстрой закалки на структурное состояние керамики $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, полученной методом твердофазного синтеза

© Л.А. Алешина,¹ М.Н. Палатников,² Я.И. Щербанич,¹ Е.П. Феклистова,¹ О.Б. Щербина²

¹ Петрозаводский государственный университет,
185000 Петрозаводск, Россия

² Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН,
184209 Апатиты, Россия
e-mail: aleshina@psu.karelia.ru

(Поступило в Редакцию 17 мая 2016 г.)

Изложен способ получения керамических твердых растворов ниобатов и танталатов лития и натрия со структурой перовскита состава $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ и методика их сверхбыстрой закалки. Исследовано влияние закалки на структурное состояние керамических образцов, проанализированы изменения кристаллографических параметров и характеристик тонкой структуры. Установлено, что сверхбыстрая закалка приводит к преимущественной ориентации кристаллитов, высоким значениям микроскажений и изменениям в атомной структуре исходных керамик $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$.

DOI: 10.21883/JTF.2017.03.44246.1896

Введение

Твердые растворы (ТР) $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ (LNTN) относятся к числу сложных перовскитов и являются важнейшими сегнетоэлектрическими материалами электронной техники.

Как фазы переменного состава они обнаруживают высокую чувствительность структуры и физических свойств к условиям, способам получения и концентрациям компонентов [1–4]. Многочисленные исследования, выполненные для ТР с различными концентрациями металлических компонентов, показали, что в отдельную группу выделяется квазибинарный ряд $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ [1,4,5]. В ТР этого ряда обнаружены морфотропные области с особыми физическими свойствами, в частности такие, в которых наблюдается высокотемпературная суперионная проводимость.

Наиболее распространенный способ получения ниобатов и танталатов щелочных металлов включает твердофазное взаимодействие пентаоксида ниобия и (или) тантала с карбонатом соответствующего щелочного металла при нагревании в интервале температур 973–1373 К и выше. Недостаток твердофазного синтеза заключается в сложности получения монофазного конечного продукта с воспроизводимым отношением щелочной металл/ниобий(тантал). Полнота протекания реакции, степень однофазности и состав конечного продукта при этом зависят от величины зерен, однородности смеси, пассивации тех или иных частиц продуктами реакции. Ниобаты и танталаты щелочных металлов имеют широкие области гомогенности. Внутри этих областей электрофизические, оптические и структурные характеристики монотонно изменяются при изменении отношения щелочной металл/ниобий(тантал). При твердофазном синтезе может иметь место неконтролируемое

изменение этого отношения в конечном продукте, что обусловлено как неконтролируемой нестехиометрией пентаоксидов ниобия и тантала по кислороду, так и потерей компонентов реакционной твердофазной смеси в процессе длительного высокотемпературного синтеза.

Сверхбыстрые закалки (гиперзакалки, сверхострые закалки) жидких (расплавленных) оксидов приводят как к получению аморфизированных фаз, так и к синтезу фаз с измененной кристаллической структурой, влияют на кинетику кристаллизации, периоды решетки, микроструктуру, стехиометричность и другие свойства сложных оксидных систем, что представляет несомненный интерес для материаловедения оксидных материалов.

Цель настоящей работы состоит в исследовании влияния сверхбыстрой закалки расплава керамик $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ на их структурное состояние.

Материалы и методы исследования

Для синтеза сегнетоэлектрических ТР $\text{Li}_{12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ были использованы оксиды Nb_2O_5 , Ta_2O_5 с содержанием катионных примесей на уровне не выше $5 \cdot 10^{-4}$ wt.% и карбонаты Li_2CO_3 и Na_2CO_3 марки ОсЧ. Температурно-временной режим синтеза твердых растворов LNTN: нагрев гомогенизированной реакционной смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--Ta}_2\text{O}_5$ до 1373 К со скоростью 200 К/ч с последующей выдержкой в течение 1 h. Формирование керамических образцов проходило по следующей технологии.

Перед прессованием полученный при синтезе порошок ТР $\text{Li}_{12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ смешивали с поливиниловым спиртом (ПВС). Этот пластификатор не влияет на свойства материала, так как не содержит минеральных

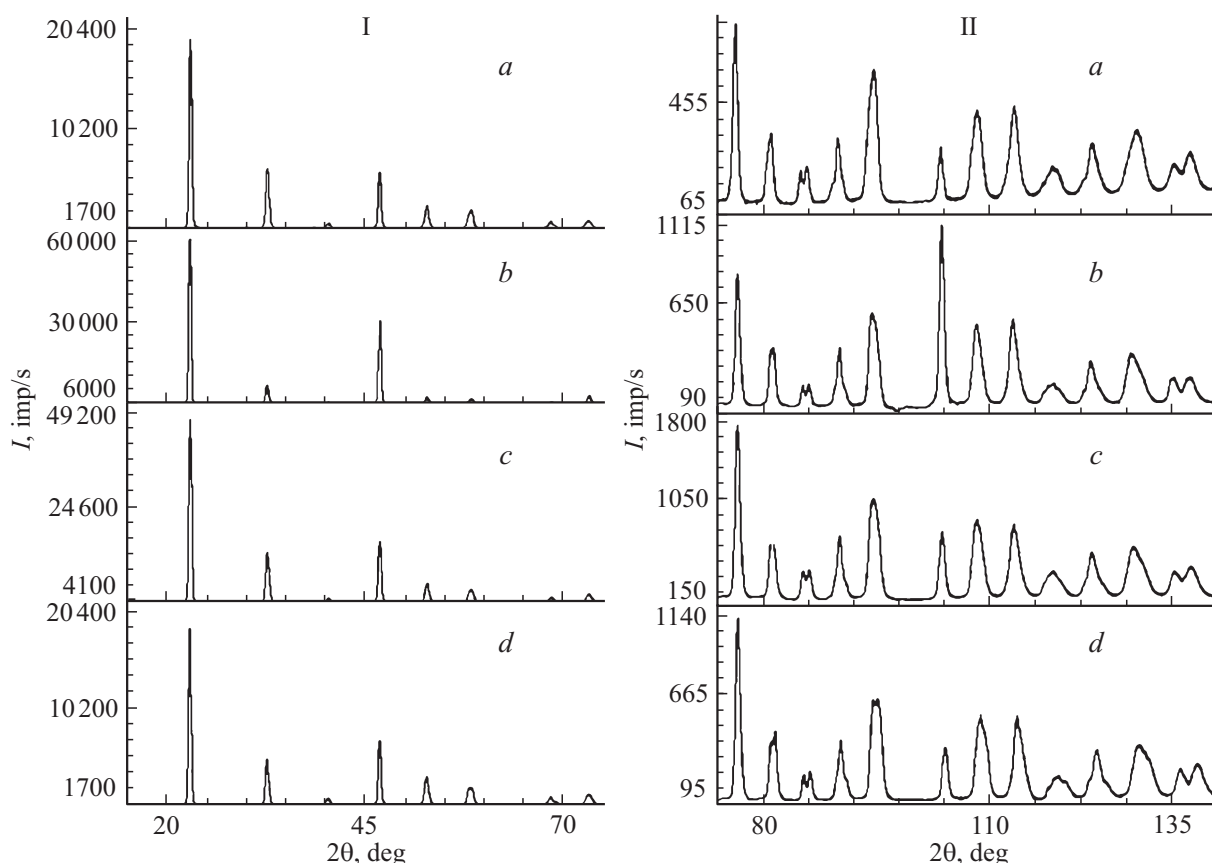


Рис. 1. Рентгенограммы полученных сверхбыстрой закалкой керамик.

Таблица 1. Периоды элементарной ячейки и пространственные группы симметрии (SPGR) исследованных образцов с общей формулой $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$

Образцы	NaTaO ₃ [11]	Исходные		Закаленные				Исходные
		$y^* = 0.45$		$y = 0.5$	$y = 0.7$	$y = 0.8$	$y = 1$	$y^* = 1$
SPGR	<i>Pbmn</i>	<i>Pbmn</i> 52%	<i>C2/c</i> 48%	<i>Pbmn</i>	<i>Pbmn</i>	<i>Pbmn</i>	<i>Pnmm</i>	<i>Pnmm</i>
<i>a</i> , Å	5.477(1)	5.495(1)	10.73(1)	5.466(1)	5.460(1)	5.458(1)	5.449(1)	5.483(3)
<i>b</i> , Å	5.521(1)	5.525(1)	6.210(1)	5.527(1)	5.524(1)	5.516(1)	5.515(1)	5.488(1)
<i>c</i> , Å	7.789(1)	7.797(1)	12.70(3)	7.757(1)	7.774(1)	7.747(1)	7.764(1)	7.748(7)
R_{wp} , %	—	8.85		10.6	13.4	14.77	7.13	10.9
R_p , %	—	6.34		8.2	14.9	11.00	7.69	7.8

примесей и полностью выгорает в процессе спекания керамики.

Прессование проводили в пресс-формах из закаленной стали. Использовался пресс MC-100. Давление прессования составляло 700–1500 kg cm⁻². Нагружение и снятие нагрузки производили ступенчато во избежание перепрессовки и растрескивания образцов.

Спекание производили в камерных печах с силитовыми нагревателями при температурах 1523–1653 К в зависимости от состава ТР. Скорость подъема температуры составляла 200–300 К/ч. При 623–673 К образцы

выдерживались в течение 1 h для выгорания связки (ПВС). Подбор температуры спекания осуществлялся по кривым усадки и плотности образцов. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания. Охлаждение образцов было естественное (вместе с печью).

Сверхбыстрая закалка образцов керамики проводилась на установке «Кристалл» — оптической печи, основу которой составляют три дуговые ксенонные лампы высокого давления типа ДКСШ-10000, излучение которых концентрируется на исследуемом объекте

Таблица 2. Результаты уточнения структурных параметров образцов $Li_{0.12}Na_{0.88}TaO_3$

Исходный, $a = 5.483(3)$, $b = 5.488(1)$, $c = 7.748(7)$ Å					
Атом	G	x/a	y/b	z/c	$B_{iso}, \text{Å}^2$
Na	0.86	0.997(2)	0.019(7)	0.2500	1.41(3)
Li	0.14	0.997(2)	0.019(7)	0.2500	1.41(3)
Ta	0.99	0.0000	0.5000	0.0000	0.15(3)
O1	1	0.051(2)	0.480(5)	0.2500	1.78(1)
O2	1	0.721(3)	0.296(7)	0.039(9)	2.10(1)
$R_{wp}(\%) = 10.8$, $R_p(\%) = 12.1$					
Закаленный, $a = 5.449(1)$, $b = 5.515(5)$, $c = 7.764(4)$ Å					
Атом	G	x/a	y/b	z/c	$B_{iso}, \text{Å}^2$
Na	0.84	0.993(2)	0.013(9)	0.2500	1.02
Li	0.16	0.993(2)	0.013(9)	0.2500	1.02
Ta	0.96	0.0000	0.5000	0.0000	0.21(3)
O1	1	0.070(2)	0.501(2)	0.2500	0.50
O2	1	0.719(3)	0.264(8)	0.021(9)	0.50
$R_{wp}(\%) = 7.0$, $R_p(\%) = 7.5$					

Рис. 2. Микроструктура закаленных образцов $Li_{0.12}Na_{0.88}TaO_3$.

тремя эллипсоидными зеркалами. Установка позволяет получать в пятне размером ~ 10 – 12 mm в воздушной атмосфере температуры до 3500 K и выше (в зависимости от степени черноты объекта нагрева).

Использовался метод „молота и наковальни“ при нагреве в вертикально-осевой оптической печи, т.е. при концентрированном свете, что обеспечивает отсутствие химических загрязнений со стороны источника нагрева. Образец керамики в виде таблеток размещался в центре фокального пятна концентратора лучистой энергии на

горизонтальной поверхности „наковальни“, представляющей собой медное, охлаждаемое проточной водой через каналы в „теле“ наковальни, блюдочко. Нагретый до жидкого состояния образец, вернее — его расплав, подвергали сильному удару „молотом“ — падающим массивным медным ударником, рабочая поверхность которого прилегалась к поверхности наковальни. В результате удара расплав растекался тонким слоем (пленкой) между двумя холодными поверхностями с высокой степенью теплоотдачи. Скорость охлаждения расплава в этом случае достигала значений 10^4 – 10^5 K/s [6].

Микроструктура закаленных образцов исследовалась с помощью оптического микроскопа Axio Observer и анализатора изображений Tixomet^R.

Дифракционные картины регистрировались на дифрактометре ДРОН-6 в CuK_{α} -излучении в интервале углов рассеяния 3 – 145° . Монохроматор из пиролитического графита был установлен в первичных лучах. В областях отражений рентгенограммы регистрировались с шагом 0.02° , а в областях фона — с шагом 0.2° .

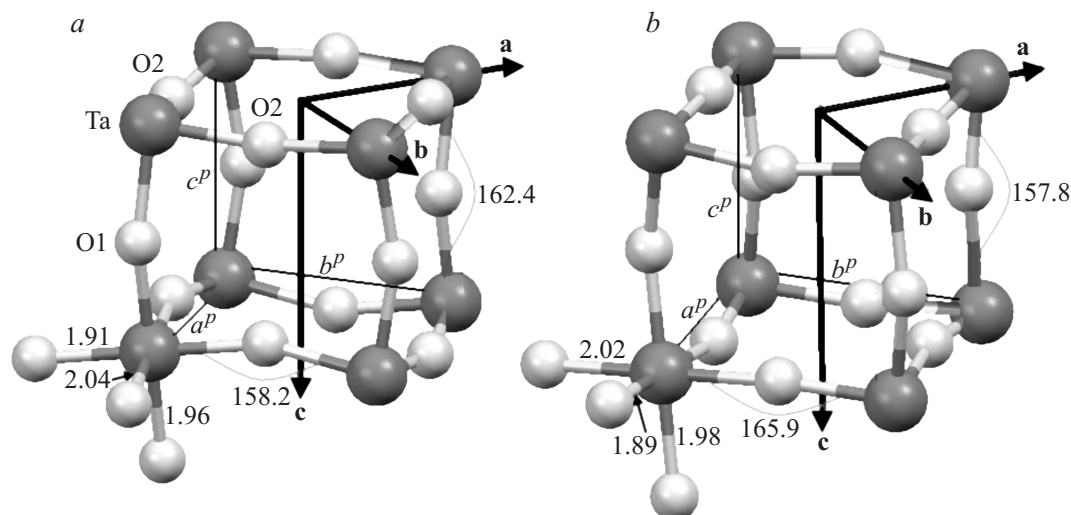
Для определения сингонии, структурного типа и пространственной группы симметрии использовалась база данных ICSD [7].

Теоретически рассчитанный полный профиль рентгенограммы определяется двумя типами уточняемых параметров: профильными, к которым относятся и периоды элементарной ячейки, и структурными. Уточнение выполнялось методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов, реализованным в программном комплексе MRSA [8] и в программе „Метод Ритвельда“ программного комплекса PdWin [9]. Критериями

Таблица 3. Размеры искаженной перовскитовой ячейки (a^p, b^p, c^p), углы связи между октаэдрами TaO_6 и межатомные расстояния $\text{Ta}-\text{O}$ ($r_{\text{Ta-O}}$) и $\text{Na}-\text{O}$ ($r_{\text{Na-O}}$) в кристалле NaTaO_3 [11] и исходной и закаленной керамиках $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{TaO}_3$

	NaTaO_3 [11]	Исходная	Закаленная	Атом	NaTaO_3 [11]	Исходная	Закаленная
$a^p, b^p, \text{Å}$	3.89(1)	3.879(1)	3.876(1)			$r_{\text{Na-O}}, \text{Å}$	
$c^p, \text{Å}$	3.897(1)	3.874(1)	3.882(1)	Q1	2.66(2)	2.54(3)	2.72(5)
Углы связи $\text{Ta}-\text{O}-\text{Ta}$				O1	2.42(4)	2.49(3)	2.38(2)
$a^p, b^p, \text{Å}$	160.9	158.24	165.9	O1	2.91(2)	3.01(2)	2.85(2)
$c^p, \text{Å}$	159.3	162.37	157.8	O1	3.07(4)	3.01(3)	3.07(2)
$r_{\text{Ta-O}}, \text{Å}$				O2 [2]	2.69(2)	2.74(3)	2.70(3)
O1 [2]	1.981(6)	1.960(3)	1.978(3)	O2 [2]	2.46(2)	2.42(3)	2.53(3)
O2 [2]	1.93(1)	1.91(1)	2.02(1)	O2 [2]	2.76(2)	2.69(3)	2.73(3)
O2 [2]	2.02(1)	2.040(3)	1.89(3)	O2 [2]	3.14(2)	3.18(3)	3.04(3)

Примечание. В квадратных скобках указано число атомов O_2 , симметрично расположенных относительно атома Ta на данном расстоянии.

**Рис. 3.** Искаженные перовскитовые подъячейки исходной (a) и закаленной (b) керамики. Атомы натрия (лития) удалены для наглядности.

достоверности полученных результатов служили значения профильных (R_p и R_{wp}) факторов недостоверности, рассчитываемые по стандартным формулам [8,9].

На первом этапе поочередно и затем одновременно уточнялись профильные параметры рентгенограмм до достижения факторами недостоверности минимально возможных для данного этапа значений. Уточнение структурных характеристик проводилось пошагово, начиная со значений координат атомов, параметров теплового движения и в последнюю очередь коэффициентов заполнения позиций. На каждом шаге дополнительно уточнялись профильные характеристики. Уточнение заканчивалось, когда факторы недостоверности при одновременном уточнении всех (профильных и структурных) параметров переставали уменьшаться.

Полученные значения структурных характеристик проверялись на корректность: рассчитанные по уточнен-

ным значениям периодов элементарной ячейки и координат атомов межатомные расстояния анализировались на соответствие кристаллохимическим данным.

Анализ ширины дифракционных линий выполнялся методом аппроксимации с расчетом физического уширения линий в приближении Гаусса [10].

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 приведены рентгенограммы закаленных керамик. Видно, что рентгенограммы всех исследованных образцов подобны, но различаются соотношениями интенсивностей отражений.

Анализ рентгенограмм проводился путем сопоставления их с дифракционными картинками, теоретически

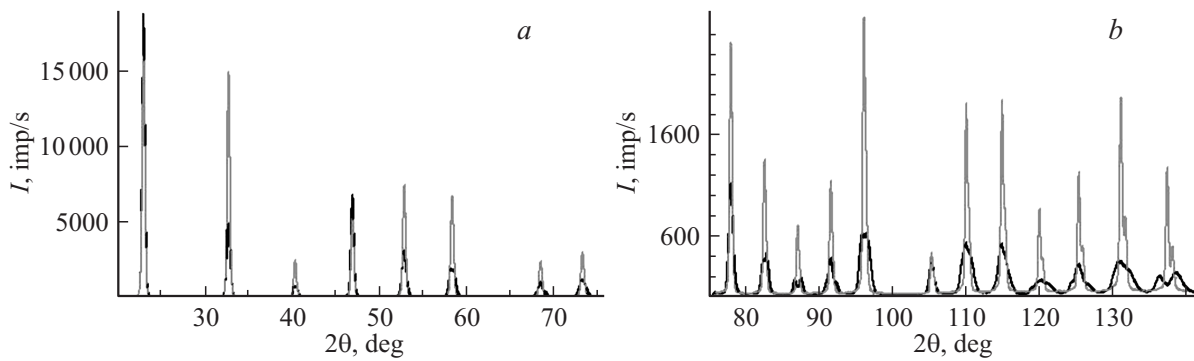


Рис. 4. Рентгенограммы керамических образцов $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{TaO}_3$: исходных —, закаленных —.

рассчитанными по структурным характеристикам, приведенным в базе данных ICSD для систем Na–Nb–O, Na–Ta–O, Li–Nb–O, Li–Ta–O и сложных соединений на их основе. Было показано, что набор отражений на рентгенограммах исследуемых керамик соответствует таковому для модификаций, относящихся к структурному типу NaTaO_3 с решеткой искаженного перовскита

Танталат натрия NaTaO_3 кристаллизуется в целом ряде пространственных групп симметрии. Методом Ритвельда было показано, что исследованным керамикам соответствует ромбическая решетка с пространственной группой $Pbnm$ [11,12] и четырьмя формульными единицами на элементарную ячейку.

Было установлено, что исходная керамика, синтезированная методом твердофазного синтеза, при содержании тантала $y^* = 0.45$ содержит две фазы: 52% $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_{0.41}\text{Nb}_{0.59}\text{O}_3$ и 48% $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$; а при $y^* = 1$ является однофазной.

После сверхбыстрой закалки все керамики $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ в области значений $y = 0.5-1.0$ однофазны.

Результаты уточнения периодов элементарной ячейки закаленных и исходных (исх) керамик приведены в табл. 1. С увеличением содержания тантала значения периодов a и b уменьшаются.

Периоды a и b исходной керамики состава $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{TaO}_3$ различаются в третьем знаке, т.е. ее структура близка к тетрагональной. Соотношение указанных периодов для остальных керамик ближе к значениям, соответствующим ромбической фазе NaTaO_3 (табл. 1).

В процессе уточнения профильных параметров рентгенограмм было установлено, что для всех закаленных образцов характерно наличие текстуры. Анализ рентгенограмм на основе одноосной текстуры Марча-Долласа [8,9] показал, что осей текстуры по меньшей мере две: [110] и [112], причем соотношение между ними зависит от состава керамики. Наиболее корректно удалось учесть текстуру, используя описание коэффициента текстуры в формуле для интенсивности с помощью сферических гармоник, реализованного в программном

комплексе MRUA [8]. Преимущественную ориентацию кристаллитов иллюстрирует рис. 2.

В табл. 2 сравниваются уточненные значения координат атомов ($x/a, y/b, z/c$), параметров теплового движения (B_{iso}) и коэффициентов заполнения позиций (G) исходных и закаленных керамик $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{TaO}_3$.

Изменения коэффициентов заполнения позиций лежат в пределах погрешности эксперимента. Изменения значений изотропных тепловых параметров атомов, скорее всего, обусловлены влиянием текстуры. Изменения в координатах атомов и периодах элементарной ячейки взаимосвязаны и отражаются на значениях межатомных расстояний и углов связи.

Анализ межатомных расстояний (табл. 3) показывает, что в результате частичного замещения натрия литием уменьшаются периоды искаженной перовскитовой подъячейки, в углах которой находятся атомы тантала (рис. 3); изменяется ориентация октаэдров TaO_6 относительно координатных осей: угол связи Ta–O–Ta увеличивается в направлении оси c и уменьшается в плоскости a^p, b^p перовскитовой подъячейки; перераспределяются длины связей Na–O.

Сверхбыстрая закалка исходной керамики приводит к возрастанию периода c^p перовскитовой подъячейки, резкому возрастанию угла связи между октаэдрами TaO_6 в плоскости a^p, b^p перовскитовой подъячейки и уменьшению соответствующего угла в направлении оси c (рис. 3, a, b).

Длина связи Ta–O1 возрастает в направлении оси c , а в основании октаэдров TaO_6 длины связей Ta–O2 возрастают в направлении оси b^p и уменьшаются в направлении оси a^p (рис. 3, a, b). Расстояния Na–O в координационном многограннике натрия также изменяются (табл. 3). Следует заметить, что длины связей всех атомов удовлетворяют кристаллохимическим соотношениям.

Сравнение рентгенограмм исходных и закаленных керамик показало, что отражения на рентгенограммах образцов, полученных сверхбыстрой закалкой, размыты и с ростом угла рассеяния ширина линий резко возрастает (рис. 4).

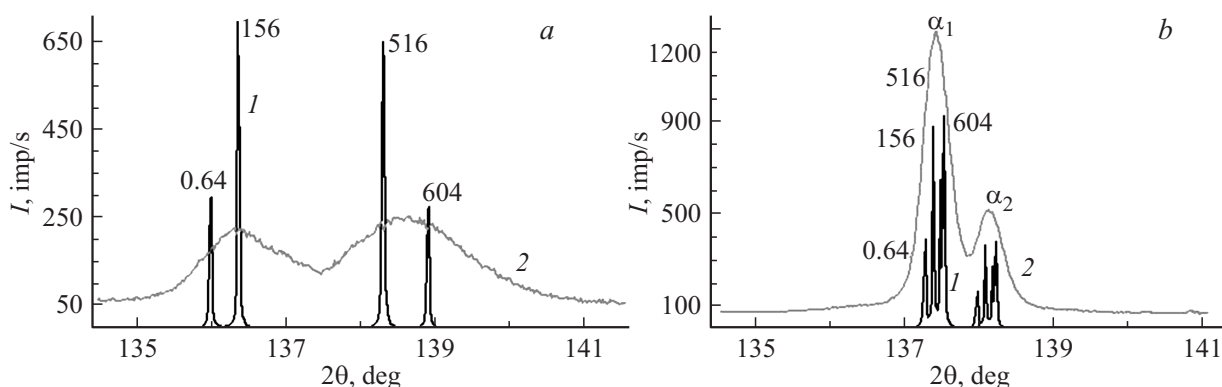


Рис. 5. Теоретические (1) и экспериментальные (2) рентгенограммы керамик $\text{Li}_{0.18}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_1\text{O}_3$ в области $2\theta_{\text{Cu}}$ от 130° до 141° : *a* — закаленная, *b* — исходная.

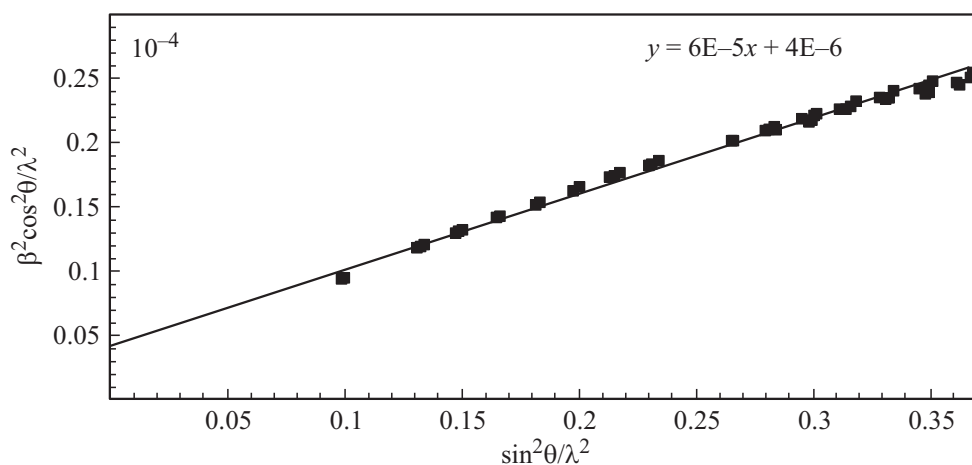


Рис. 6. Хэлловская зависимость для образца с концентрацией тантала 0.8.

На рис. 5 сравниваются распределения интенсивностей отражений, наблюдающихся на рентгенограммах исходной и закаленной керамик $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{TaO}_3$, в области углов рассеяния $2\theta_{\text{Cu}} 130^\circ - 141^\circ$. Здесь же приводятся результаты расчета теоретических рентгенограмм при малых значениях ширины отражений.

Из анализа рис. 5 следует, что размытие отражений на рентгенограммах закаленных керамик обусловлено как различием в периодах элементарной ячейки, так и возрастанием ширины дифракционных линий с ростом угла рассеяния: отражения на рентгенограмме образца, полученного сверхбыстрой закалкой, в несколько раз шире, так что дублет $K_{\alpha 1,2}$ не разрешается (рис. 4, *a*).

Расчет ширины отражений, выполненный методом аппроксимации в приближении Гаусса [10], показал, что основной вклад в уширение отражений на рентгенограммах образцов, полученных сверхбыстрой закалкой, обусловлен микронапряжениями. Соответствующие данные представлены в табл. 4.

При концентрациях тантала, равных 0.6 и 1.0, микронапряжения уменьшаются, а размеры блоков резко возрастают.

Таблица 4. Величины микронапряжений (ε) и размеры ОКР (D) для закаленных образцов

y	0.5	0.6	0.8	1
$\varepsilon \cdot 10^4$	19 ± 2	7 ± 1	19 ± 3	14 ± 2
$D, \text{ \AA}$	650 ± 50	> 1000	500 ± 50	> 1000

На рис. 6 приведена характерная для данных образцов зависимость $\beta^2 \cos^2 \theta / \lambda^2$ от $\sin^2 \theta / \lambda^2$, где β — уширение линии, обусловленное малыми блоками и микроискажениями.

Значения $\beta^2 \cos^2 \theta / \lambda^2$ укладываются на линейную зависимость, т.е. форма блоков близка к сферической, а микроискажения однородны.

Заключение

Сверхбыстрая закалка керамических твердых растворов $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ в области значений концентрации тантала $y = 0.5 - 1$ приводит к образованию од-

нофазных материалов с орторомбической элементарной ячейкой.

При этом все керамические образцы ТР $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ характеризуются наличием сложной текстуры и высокими значениями микроискажений.

Работа выполнена в рамках „Программы стратегического развития Петрозаводского государственного университета на 2012–2016 г.“.

Список литературы

- [1] Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Калинин В.Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 2015. 231 с.
- [2] Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Обрядина Е.Ю., Евдокимова Н.А., Алешина Л.А., Феклистова Е.П. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 4. С. 548–554.
- [3] Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Обрядина Е.Ю., Алешина Л.А., Феклистова Е.П. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 2. С. 259–265.
- [4] Палатников М.Н., Сандлер В.А., Ефремов В.В., Сидоров Н.В. // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 1. С. 61–68.
- [5] Борманис К., Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Ефремов В.В., Ефремов И.Н., Сандлер В.А. // ФТТ. 2012. Т. 54. № 5. С. 903.
- [6] Traverse J.P. Contribution au développement à température élevée. Application à l'étude du polymorphisme des sesquioxides de terres rares et des changements de phases dans les systèmes zircon — chaux et zircon — oxide de strontium / Thèse d'Etat: Sciences physiques. Grenoble, 1971. 93 p.
- [7] Allmann R., Hinek R. // Acta Cryst. A. 2007. Vol. 63. P. 412–417.
- [8] Zlokazov V.B., Chernyshev V.V. // J. Appl. Crystallogr. 1992. Vol. 25. P. 447–451.
- [9] Программный комплекс PDWin — 4.0. СПб.: НПО „Буревестник“, 2004. 24 с.
- [10] Алешина Л.А., Шиврин О.Н. Рентгеновский анализ кристаллов. Теория и результаты дифракционных исследований кристаллов. Palmarium Academic Publishing, 2012. 412 с.
- [11] Kennedy B.J., Prodjosantoso A.K., Howard C.J. // J. Phys.: Condens. Mat. 1999. Vol. 11. P. 6319–6327.
- [12] Shanker V., Samal S.L., Pradhan G.K., Narayana C., Ganguli A.K. // Solid State Sciences. 2009. Vol. 11. N 2. P. 562–569.