

05.3

Влияние фазового наклепа на размытие перехода в системе $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{LiNbO}_3$

© И.В. Позднякова, Л.А. Резниченко, В.Г. Гавриляченко

Научно-исследовательский институт физики
Ростовского государственного университета

Поступило в Редакцию 12 мая 1999 г.

Диэлектрическими методами изучено размытие фазового перехода в системе $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{LiNbO}_3$. Обнаружено, что его минимальные значения соответствуют области перехода от твердых растворов внедрения к твердым растворам замещения при $0.05 \leq x \leq 0.07$. Показана возможность изменения степени размытия фазового перехода путем фазового наклепа.

Как известно, в любой сегнетоэлектрической керамике наблюдается некоторое размытие фазового перехода (ФП). Одной из главных причин размытия ФП являются протяженные дефекты структуры. Используя явление фазового наклепа (ФН) — необратимое накопление дефектов кристаллической структуры при циклических ФП, можно влиять на степень их размытия.

В нашей работе в качестве объектов исследования использовались твердые растворы (ТР) системы $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{LiNbO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.14$. Эта система интересна тем, что ее фазовая диаграмма при $0 \leq x \leq 0.14$ содержит 11 фазовых состояний, в том числе 5 морфотропных областей [1], кроме того, многие составы на ее основе имеют широкое практическое применение [2]. Несмотря на то что данной системе посвящено много работ, до сих пор количественных оценок размытия ФП не проводилось. Цель настоящей работы — установление степени размытия ФП и возможности ее изменения путем ФН.

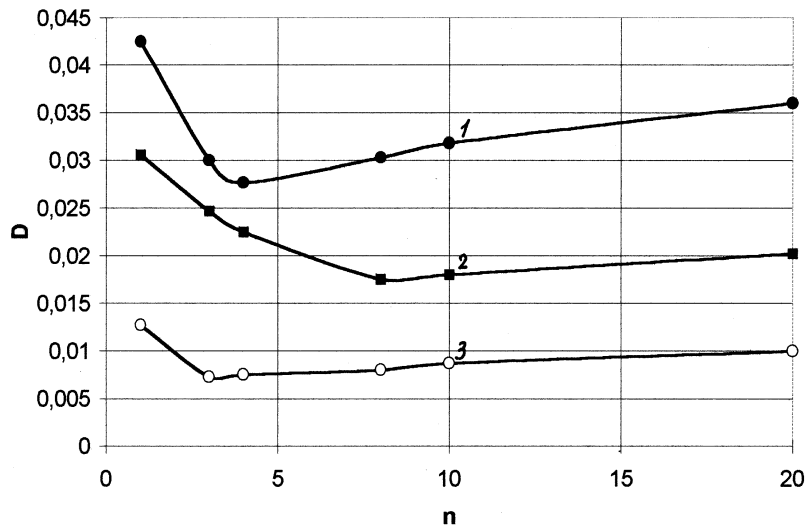


Рис. 1. Зависимости размытия ФП D от числа циклов n для различных x : 1 — $x = 0.03$, 2 — $x = 0.1175$, 3 — $x = 0.07$.

Керамические образцы системы $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{LiNbO}_3$ были получены твердофазным синтезом с последующим горячим прессованием. Исследованы диэлектрические характеристики 44 составов из интервала концентраций $0 \leq x \leq 0.145$ со средним шагом $\Delta x \approx 0.003$; термоциклированию (до двадцати последовательных циклов ФП) подвергались 10 составов со средним шагом $\Delta x \approx 0.015$. Измерительные образцы изготавливались в виде дисков диаметром 8–10 мм и толщиной 1 мм. Electroды наносились путем вжигания серебряной пасты. Экспериментальная установка позволяла получать зависимости $\varepsilon(T)$ мостовым методом ($f = 20 \text{ kHz}$, $E_{\sim} = 10 \text{ V/cm}$) в температурном интервале 20–600°C. Размытие ФП (D) определялось по методике [3], исходя из формы кривых $\varepsilon(T)$. Выбор данной методики мотивировался следующими соображениями: составы имеют слабо размытые ФП (при температурах выше T_K поведение диэлектрической проницаемости подчиняется закону Кюри–Вейсса с константой $C_W = (2 \div 3.5) \cdot 10^5 \text{ }^\circ\text{C}$), поэтому использование других способов оценки размытия, например, описанных в [4], было затруднительно.

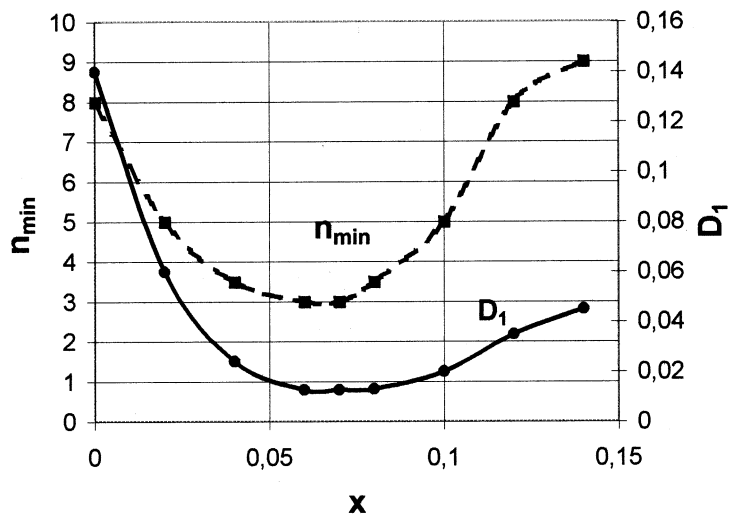


Рис. 2. Зависимости величины размытия ФП после первого цикла D_1 и номера цикла, при котором достигается минимальное размытие ФП n_{\min} от концентрации x в системе $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{LiNbO}_3$.

Полученные результаты представлены на рис. 1,2. На рис. 1 показаны типичные зависимости размытия ФП (D) от числа циклов ФП (n) для образцов с различным x . У всех исследованных составов зависимости $D(n)$ имеют минимум при $n_{\min} = 3 \div 8$. С увеличением n размытие ФП плавно растёт, переходя в насыщение при $n = 20$. На рис. 2 изображены зависимости размытия ФП после первого цикла и номера цикла с минимальным размытием от концентрации LiNbO_3 — $D_1(x)$ и $n_{\min}(x)$. Видно, что они коррелируют между собой: минимальные $D_1(x)$ и $n_{\min}(x)$ соответствуют области $0.05 \leq x \leq 0.07$. Несмотря на качественно одинаковый характер размытия для всех составов, минимум $D(n)$ при $0.05 \leq x \leq 0.07$ менее резкий, кроме того, он (как и минимум T_K) достигается при малых n_{\min} ($n_{\min} = 3-4$).

Наблюдаемые эффекты могут быть объяснены взаимодействием различных типов дефектов: собственных (определяемых катион-анионным составом) и биографических (связанных с процессами приготовления керамики), создающих исходную матрицу дефектов, с дефектами, воз-

никшими из-за механических напряжений, сопровождающих ФП, — ФН-дефектами.

Так как минимальные значения D_1 и n_{\min} наблюдаются при $0.05 \leq x \leq 0.07$, в области перехода от ТР внедрения к ТР замещения [1] и в последних D_1 остаются небольшими, то можно предположить, что эти ТР имеют более высокую степень структурного совершенства (меньшую плотность дислокаций и(или) точечных дефектов), тем более, что они имеют довольно высокие температуры спекания по сравнению с остальными составами в то время, как низкие температуры спекания характерны для высокодефектных образцов. Небольшое повышение D_1 при $x \geq 0.06$ связано с увеличением разницы в эффективных размерах (Na, Li)-катионов и Na-катионов по мере увеличения содержания LiNbO₃ [5], а также близостью морфотропного перехода при $x \sim 0.1$ [1].

Таким образом, величина размытия ФП в керамических образцах системы $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{LiNbO}_3$ зависит от соотношения компонентов. Для составов при $0.05 \leq x \leq 0.07$ размытие монотонно увеличивается после 3–4 цикла, для всех остальных — после 6–8 цикла. В целом, несмотря на высокую чувствительность к внешним воздействиям, связанную с малыми ионными радиусами катионов, система показала высокую стабильность диэлектрических свойств по отношению к сильному воздействию, каковым является термоциклирование: существенного размытия ФП не происходило даже после 20-го цикла.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), грант № 99–02–17575.

Список литературы

- [1] *Shilkina L.A., Pozdnyakova I.V., Reznichenko L.A.* // The Book of Abstracts of the IMFS-8. Rostov-on-Don, 1998. P. 190–191.
- [2] *Резниченко Л.А., Шилкина Л.А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. № 5. С. 1118–1121.
- [3] *Dudek J., Kupriyanov M.F., Konstantinov G.N.* // Ferroelectrics. 1988. V. 81. P. 249–252.
- [4] *Гриднев С.А., Попов С.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1997. Т. 2. С. 61–67.
- [5] *Боков А.А.* // ЖЭТФ. 1997. Т. 5. С. 111–123.