

05;12

## Изменение температуры Кюри в поликристаллическом ниобате натрия-лития с различной термодинамической предысторией

© И.В. Позднякова, Л.А. Резниченко

Ростовский-на-Дону государственный университет,  
Научно-исследовательский институт физики  
E-mail: klevtsov@ip.rsu.ru

Поступило в Редакцию 24 января 2000 г.

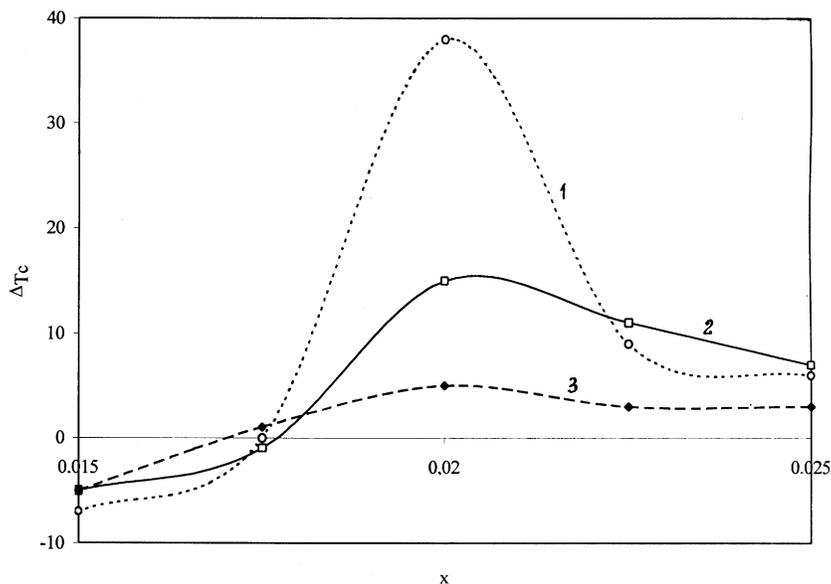
Установлено влияние термодинамической предыстории керамических образцов состава  $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$  при  $0.015 \leq x \leq 0.025$  на поведение твердых растворов во внешнем электрическом поле. Показано, что в данной системе сдвиг температуры Кюри под действием поля можно минимизировать путем оптимизации условий структурообразования.

Ранее нами было определено местоположение области антисегнето (АСЭ)–сегнетоэлектрического (СЭ) перехода в системе  $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$  [1]. Для сдвига температуры перехода в неполярную фазу (температуры Кюри,  $T_C$ ) под действием внешнего электрического поля в окрестности перехода из АСЭ в СЭ состояние получены следующие значения: при  $x = 0.02$   $\Delta T_C = 35$  К в расчете на  $1$  кВ/см, в то время как известные экспериментальные данные [2] свидетельствуют о меньших величинах ( $\Delta T_C = 1$  К на  $1$  кВ/см). Расхождение результатов можно объяснить как с помощью простых термодинамических соображений (используя разложение термодинамического потенциала по степеням параметра порядка при наличии внешнего электрического поля), так и методикой проведения эксперимента: мы фиксировали величину поля непосредственно на образце, в то время как обычно этого не делается. С другой стороны, известно, что сегнетоэлектрическая керамика на основе ниобатов щелочных металлов обладает значительной пространственной, в частности концентрационной, неоднородностью по сравнению с другими материалами. Это представляется возможным в силу кристаллохимических особенностей образующихся ниобатов:

малоразмерности А-катионов, а значит несоответствия их параметрам структурообразующих октаэдров  $\text{NbO}_6$ , что провоцирует образование больших октаэдрических пустот и свободное размещение катионов; низкого атомного веса щелочных элементов, обуславливающего повышенную их подвижность и склонность к легкому взаимозамещению другими ионами, накоплению вакансий и образованию фаз переменного состава; наследования блочной структуры  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , приводящей к образованию тетра- и октаэдрических пустот [3]. Все эти замечания особенно актуальны для системы  $(\text{Na},\text{Li})\text{NbO}_3$ , в которой вышеупомянутые эффекты усугубляются близостью ионных радиусов  $\text{Li}^+$  (0.68 Å) и  $\text{Nb}^{+5}$  (0.66 Å), вследствие чего возможно взаимозамещение этих катионов, и степень собственного беспорядка возрастает. Все это приводит к сильной неравновесности объекта и, как следствие, отклик системы на внешние поля может значительно зависеть от условий получения образцов.

С целью установления влияния термодинамической предыстории (условий структурообразования) на поведение твердых растворов во внешнем электрическом поле был проведен следующий эксперимент. Несколько составов системы  $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$  из интервала концентраций  $0.015 \leq x \leq 0.0275$  были изготовлены различными методами: помимо основного — экспрессного горячего прессования (ГПэ, скорость подъема температуры 7000–8000 К/ч, общее время выдержки 40 min), методом ГП с увеличенной выдержкой (ГПу, скорость подъема температуры та же, общее время выдержки 4 h) и по обычной керамической технологии (ОКТ, скорость подъема температуры 200–300 К/ч). Изменение  $T_C$  под действием поля в зависимости от условий получения в интервале  $0.015 \leq x \leq 0.025$  системы  $(\text{Na},\text{Li})\text{NbO}_3$  представлено на рисунке. Отмечается некоторое сглаживание максимума  $\Delta T_C$ , наблюдавшегося в образцах, полученных ГПэ-методом, при более "щадящих" условиях спекания. В частности, в керамике, изготовленной по ОКТ, сдвиг  $T_C$  не превышает 5–7 К на 1 kV/cm. Следует отметить, что наименьший разброс значений  $T_C$  наблюдается при использовании метода ГПу, в ОКТ- и ГПэ-составах разброс примерно одинаков.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. В системе  $(\text{Na},\text{Li})\text{NbO}_3$  при смене типа электрического упорядочения наблюдается значительная зависимость сдвига температуры перехода в электрическом поле (как, впрочем, и самой  $T_C$ ) от условий получения твердого раствора (ТР), т.е. от его термодинамической предыстории.



Зависимости сдвига  $T_C$  в поле для образцов системы  $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ , полученных различными методами: 1 — ГПэ, 2 — ГПу, 3 — ОКТ.

Эту зависимость можно минимизировать, используя режимы, приводящие к состоянию, близкому к термодинамическому равновесию. Как известно, твердофазный метод синтеза не обеспечивает полноту прохождения реакций образования ТР, а значит однородности составов. Последующее спекание образцов по ОКТ, с одной стороны, ухудшает воспроизводимость свойств, с другой стороны, относительно плавный подъем температуры и длительная выдержка объектов при высоких температурах способствуют более полному протеканию диффузионных процессов. Метод ГП, с одной стороны, активизирует диффузию (вследствие приложения внешнего давления), с другой стороны, ввиду быстрого подъема температуры и недостаточного времени выдержки, диффузионные процессы не успевают установиться.

На основании проведенного исследования можно предположить, что наилучшими методами получения ТР данной системы в области АСЭ-СЭ перехода будут являться горячее формование, совмещающее

достоинства ГП и ОКТ, или ГП крупногабаритных блоков, при которых резко уменьшается скорость подъема температуры, а также, наряду с приложением внешнего давления, проводится длительная высокотемпературная выдержка.

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

## Список литературы

- [1] Позднякова И.В., Резниченко Л.А., Гавриляченко В.Г. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 18. С. 81–85.
- [2] Исмаилзаде И.Г., Хагенмюллер П., Самедов О.А., Равез Ж., Исмаилов Р.М. // Неорг. мат. 1986. Т. 22. № 5. С. 846.
- [3] Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А. // Сб. докладов Междунар. научно-практ. конф. "Пьезотехника-97". Обнинск, 1997. С. 191.