

05;12

## Огромная пьезоэлектрическая анизотропия ниобата натрия с композитоподобной структурой

© Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, А.В. Турик, С.И. Дудкина

Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия  
e-mail: klevtsov@ip.rsu.ru

(Поступило в Редакцию 18 мая 2001 г.)

На основе рентгенографических и электрофизических исследований керамик ниобата натрия стехиометрического и нестехиометрического состава сделано заключение о возможном механизме достижения в них бесконечного отношения коэффициентов электромеханической связи толщинной и планарной мод колебаний, связанном с композитоподобным строением объектов. Показано, что такое строение может быть сформировано за счет присутствия упорядоченных протяженных дефектов — незаполненных каналов (в местах сочленения колонок или блоков ненарушенной структуры), играющих роль микротрещин. Под действием возникающих в местах их зарождения механических напряжений возможно изменение доменной структуры и возникновение анизотропного распределения поляризованных кластеров сегнетоэлектрической фазы, что также может привести к увеличению пьезоэлектрической анизотропии.

В [1] нами установлен факт существования в поляризованных стехиометрических и нестехиометрических керамиках ниобата натрия (НН,  $\text{NaNbO}_3$ ) в интервале температур 20–300°C пьезоэлектрического эффекта, сопровождающегося пьезорезонансной дисперсией диэлектрической проницаемости. Отмечалось, что это обстоятельство наряду с наблюдением петель диэлектрического гистерезиса [2] свидетельствует о возникновении в антисегнетоэлектрической (АСЭ) ромбической *Pbma* фазе НН под действием поляризующего электрического поля полярных микродоменов — сегнетоэлектрических (СЭ) кластеров. Измеренные величины пьезомодулей  $d_{33}$  стехиометрического НН при комнатной температуре составляли от 25 до 50 pC/N. Величины коэффициентов электромеханической связи толщинной моды колебаний составляли  $K_t = 0.25\text{--}0.31$ , величины механической добротности  $Q_{Mm} = 2\text{--}7$ . Все исследованные составы имели очень планарные коэффициенты электромеханической связи ( $K_p \Rightarrow 0$ ) и пьезомодули  $d_{31} \Rightarrow 0$  и, следовательно, очень большие величины анизотропии коэффициентов электромеханической связи  $K_t/K_p \rightarrow \infty$  и пьезомодулей  $d_{33}/|d_{31}| \rightarrow \infty$ .

Аналогичная ситуация ранее была обнаружена и подробно исследована [3,4] в некоторых сегнетокерамиках на основе титаната свинца (ТС,  $\text{PbTiO}_3$ ). В связи с этим авторы [1] полагали, что причина большой пьезоэлектрической анизотропии в НН та же, что и в ТС: малые величины и малая анизотропия компонент тензора диэлектрических проницаемостей однодоменных кристаллов НН в метастабильной СЭ фазе, а также особенности доменной структуры и распределения кластеров СЭ фазы.

В настоящей работе авторы выдвигают гипотезу о еще одной возможной причине очень большой пьезоэлектрической анизотропии НН — его композитоподобном строении. Основными отличиями таких материалов от

обычных керамик являются [5] достаточно высокие  $K_t$  при близких к нулю или вообще отсутствующих планарных модах колебаний и чрезвычайно низкие (до нескольких единиц) значения механической добротности  $Q_{Mm}$ . Поскольку именно такая совокупность параметров характерна для некоторых видов керамик НН, то можно говорить о композитоподобии их структуры.

По-видимому, по аналогии с керамическими материалами на основе ТС в НН возможен тот же механизм формирования композитоподобного состояния: развитие анизотропной структуры протяженных дефектов (типа микротрещин [6–9]). Но поскольку в отличие от ТС в НН методами оптической электронной микроскопии высокого разрешения не удалось визуализировать упорядоченно расположенные микротрещины, то можно предположить что в их роли выступают какие-то другие протяженные дефекты, образующие полости, подобные микротрещинам. Возникновение таких полостей может быть связано с кристаллохимическими особенностями структуры анализируемого объекта, а именно его блочным строением за счет развития структур сдвига (СС) [10–12]. Их существование в НН, более сложных ниобиевых оксидах и их твердых растворах (ТР), подтвержденное нами методом порошковой рентгеновской дифракции [13–15], обусловлено "наследованием" склонности к их образованию от пентаоксида ниобия ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) [16,17], основного, наиболее термически устойчивого из реагентов, участвующих в синтезе ниобатных материалов.

Характерной чертой СС является исключение анионных вакансий, возникающих из-за легкого изменения Nb степени окисления  $(\text{Nb}_{1-x}^{5+}\text{Nb}_x^{4+})_2\text{O}_{5-x}^{2-}\square_x$  ( $\square$  — анионная вакансия), путем сдвига одной части структуры относительно другой вдоль определенного кристаллографического направления. В  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  такой сдвиг развивается чаще всего в двух или трех практически ортогональных направлениях, что приводит к образованию соот-

ветственно либо прямоугольных колонок бесконечной длины с сечением  $m \times n$  кислородных октаэдров, либо блоков  $m \times n \times p$  ( $p = 1, 2$ ) [16,17]. В местах стыков колонок и блоков образуются полости (каналы), внутри которых возможны как окта-, так и тетраэдрические позиции [16]. Существование последних в НН доказано нами в [18] методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии. В такой структуре атомы Nb, сохраняя октаэдрическую координацию, находятся на двух уровнях ( $Z = 0$  и  $Z = 1/2$ ), смещаясь на  $1/2$  диагонали октаэдра в соседних блоках. Из 14 известных модификаций  $Nb_2O_5$  12 имеют блочную структуру. Наиболее устойчивая высокотемпературная полиморфная модификация  $\alpha$ - $Nb_2O_5$  получается из структуры типа  $ReO_3$  повторением плоскостей (209) и (601); возникающая блочная структура имеет вид  $3 \times 4 \times 1 + 3 \times 5 \times \infty$ , при этом колонки  $3 \times 5 \times \infty$  параллельны оси "в" элементарной ячейки  $Nb_2O_5$ .

В НН нами выявлены три системы плоскостей кристаллографического сдвига (ПКС), также параллельных оси "в" [010] кристалла, образующие два типа сечений  $m \times n$  октаэдров, один из которых относится к блокам  $m \times n \times p$ , другой — к колонкам  $m \times n \times \infty$  октаэдров. Направление смещения атомов Nb из идеальных положений, определенное на монокристаллах, позволяет предположить, что ПКС являются плоскости (102) и (201), а величина  $p$  в формуле  $m \times n \times p$  равна 2.

Периодическое повторение ПКС должно привести к появлению на рентгенограммах рядом с основными отражениями сателлитных максимумов, расстояние от которых до основного отражения обратно пропорционально длине волны ( $\lambda$ ) возмущения, вызванного нарушающим идеальную решетку кристаллографическим сдвигом, т.е. расстоянию между ПКС [19,20]. На рент-

Характеристики структуры и электрофизических свойств стехиометрического и нестехиометрического ниобата натрия

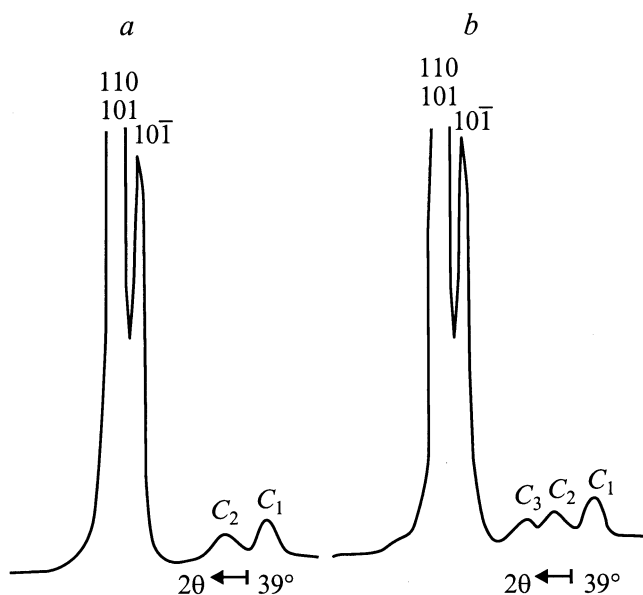
Состав	$\rho$ , $\rho/\text{cm}^3$	$K_t$	$K_p$	$C_1$		$C_2$		$I_{\text{rel}}$
				$\lambda, \text{\AA}$	$N$	$\lambda, \text{\AA}$	$N$	
$\text{NaNbO}_3$ "осч" гранулированный	4.31	0.31	0.10	69.4	12.6	42.12	7.6	0
$\text{NaNbO}_3$ "осч" не гранулированный	3.1	0.31	0	79.3	14.4	40.9	7.4	8
$\text{NaNbO}_3$ "Нбо-Пт" гранулированный	3.23	0.26	0	67.5	12.5	41.38	7.5	10
$\text{Na}_{0.88}\text{NbO}_3$ "Нбо-Пт" не гранулированный	3.09	0.25	0	68.5	12.4	41.02	7.44	10
$\text{Na}_{0.86}\text{NbO}_3$ "Нбо-Пт" не гранулированный	3.40	0.25	0	67.9	12.6	41.38	7.50	10

генограммах исследуемых образцов видны либо два ( $C_1, C_2$ ) (рис. 1, а), либо три ( $C_1, C_2, C_3$ ) (рис. 1, б) сателлита, соответствующих расстоянию между ПКС  $\sim 70$ – $80 \text{\AA}$  ( $C_1$ ),  $\sim 60$ – $70 \text{\AA}$  ( $C_2$ ),  $\sim 40 \text{\AA}$  ( $C_3$ ) и характеризующих образование колонок и (или) блоков ненарушенной структуры. Появление сателлитных максимумов только со стороны меньших углов  $\theta$ , возможно, связано с корреляцией беспорядков смещения и замещения. Упорядоченно расположенные вдоль направления [010] колонки бесконечной длины сопряжены в местах стыков также упорядоченными каналами с вакантными или заполненными октаэдрическими позициями.

Образцы для исследований НН стехиометрического и нестехиометрического состава получены по обычной керамической технологии (твердофазный синтез при  $800$ – $850^\circ\text{C}$  с последующим спеканием без давления при  $1220$ – $1240^\circ\text{C}$ ) с использованием особо чистого ("осч") или технического ("Нбо-Пт")  $Nb_2O_5$  и применением гранулирования (или без него) синтезированных порошков двухступенчатой протиркой отпрессованных блочков сначала через сито с размером ячейки  $0.7$ – $0.9 \text{ mm}$  после четырехчасовой выдержки в закрытом сосуде — через сито  $0.25$ – $0.30 \text{ mm}$ . Такая операция приводила к значительному увеличению плотности заготовок и (после их спекания) керамических образцов.

В таблице приведены сведения об измеренной плотности  $\rho$ , значениях  $\lambda$ , количестве ( $N$ ) кислородных октаэдров, размещающихся между ПКС, величинах  $K_t$  и  $K_p$ ,  $I_{\text{rel}}$  — отношения интенсивности рентгеновской линии 430 примесного соединения  $\text{NaNb}_3\text{O}_8$  к интенсивности линии 100  $\text{NaNbO}_3$  стехиометрического и нестехиометрического состава.

Хорошо видно, что бесконечной анизотропией свойств обладают менее плотные образцы с небольшой примесью промежуточной фазы состава  $\text{NaNb}_3\text{O}_8$ . Конечная величина отношения  $K_t/K_p$  характерна для высокоплотного, беспримесного НН, полученного с использованием



Фрагменты рентгенограмм керамики  $\text{NaNbO}_3$ , включающие отражения 110,  $10\bar{1}$  и сателлитные максимумы: а — два ( $C_1, C_2$ ); б — три ( $C_1, C_2, C_3$ ).

гранулирования синтезированных порошков. Это может быть связано со следующим.

Как известно [21], в перовскитах при кристаллографическом сдвиге исключаются не только анионные, но и кубооктаэдрические А-позиции. В результате этого в НН всегда присутствуют избыточные атомы Na (~ 4–6 at.%). Эти свободные атомы при определенных условиях получения образцов, обеспечивающих наилучшую растворимость компонентов (гранулирование на стадии синтеза, спекание методом горячего прессования и т.д.), могут заполнять существующие в структуре НН вакантные регулярные и нерегулярные позиции, в том числе и внутри межколонных и межблочных каналов. При этом, поскольку у нас нет доказательств сверхрешоточного упорядочения Na, можно предположить, что его распределение в этих каналах соответствует модели случайного заполнения, как это имеет место для Ge в соединении  $\text{GeO}_2:9\text{Nb}_2\text{O}_5$  [22]. Кристаллизующийся в таких условиях НН беспримесен и высокоплотен. При незаполнении таких пустот атомами Na (образующими побочное примесное соединение) эти каналы играют, по-видимому, роль направленных микротрещин. Возникающие в местах их зарождения достаточно высокие механические напряжения ведут к резкому повышению внутреннего трения и, как следствие, снижению  $Q_{\text{Мм}}$ . В то же время такие пустоты ослабляют и подавляют планарную моду колебаний, что ведет к увеличению отношения  $K_t/K_p$ . Возможно, что существенным фактором, также приводящим к увеличению пьезоэлектрической анизотропии, являются изменение доменной структуры и возникновение анизотропного распределения поляризованных кластеров СЭ фазы, происходящие под действием упомянутых механических напряжений. В пользу разумности сделанных предположений говорит и факт развития бесконечной пьезоэлектрической анизотропии в керамиках на основе ТС с повышенной пористостью, т.е. когда в образцах появляется достаточно большое количество микротрещин и прочность образцов существенно снижается [6–9].

Таким образом, дополнительной причиной, приводящей к возникновению огромной пьезоэлектрической анизотропии в некоторых видах стехиометрического и нестехиометрического НН, является его композитоподобное строение за счет присутствия упорядоченных протяженных дефектов — незаполненных каналов (в местах сочленения колонок или блоков ненарушенной структуры), играющих роль микротрещин.

Отметим, что, поскольку, в керамиках на основе ТС и в родственных ему Ti-содержащих материалах СС, “наследуемые” от рутила  $\text{TiO}_2$  [16], также имеют место [23], этот фактор может вносить свой вклад в анизотропию пьезокоэффициентов подобных объектов.

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

## Список литературы

- [1] *Reznichenko L.A., Turik A.V., Kuznetsova E.M., Sakhnenko V.P.* // J. Phys. Phys. 2001. Vol. 13. N 17. P. 3875–3882.
- [2] *Dungan R.H., Golding R.D.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1964. Vol. 47. N 2. P. 73–76.
- [3] *Turik A.V., Topolov V.Yu.* // J. Phys. D. 1997. Vol. 30. N 11. P. 1541–1549.
- [4] *Turik A.V.* // Ferroelectrics. 1999. Vol. 222. N 1–4. P. 33–40.
- [5] *Smith W.A., Shaulov A.A.* // Ferroelectrics. 1988. Vol. 87. N 1–4. P. 309–320.
- [6] *Макарьев Д.И., Клевцов А.Н., Сервули В.А., Шилкина Л.А.* // Тр. Междунар. научно-практической конф. “Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения” (“Пьезотехника-99”). Ростов-на-Дону, 1999. Т. 1. С. 44–56.
- [7] *Дулькин Е.А., Гребенкина Л.И., Макарьев Д.И.* и др. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 22. С. 21–25.
- [8] *Макарьев Д.И., Клевцов А.Н., Сервули В.А.* // Электронный журнал “Исследовано в России”. 1999. № 57. <http://Zhurnal/mipt/rssi/ru/articles/1999/058.pdf>.
- [9] *Макарьев Д.И., Клевцов А.Н., Сервули В.А.* // Тез. докл. XV Всерос. конф. по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XV). Ростов-на-Дону, 1999. С. 292.
- [10] *Wadsley A.D.* // Rev. Pure Appl. Chem. 1955. Vol. 5. N 1. P. 165–171.
- [11] *Wadsley A.D.* Non-Stoichiometric Compounds. London: Academic Press, 1964. P. 98.
- [12] *Anderson J.S.* Surface Defect Properties of Solids. London: Chemical Society, 1972. Vol. 1. P. 5.
- [13] *Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А.* // Тр. Междунар. научно-практической конф. Пьезотехника-97. Обнинск, 1997. С. 191–196.
- [14] *Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Разумовская О.Н.* // Тр. 8-го Междунар. симпозиума по физике сегнетоэлектриков-полупроводников (JMES-8). Ростов-на-Дону, 1998. Вып. 7. С. 192–193.
- [15] *Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н.* // Тез. докл. XV Всерос. конф. по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XV). Ростов-на-Дону, 1999. С. 294.
- [16] *Rao C.N.R., Gopalakrishnan Дж.* Новые направления в химии твердого тела / Пер. с англ. Новосибирск: Наука, 1990. 520 с.
- [17] *Файрбротер Ф.* Химия ниобия и тантала. М.: Химия, 1972. 276 с.
- [18] *Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Титов С.В.* и др. // Тр. Междунар. симпозиума “Упорядочения в минералах и сплавах” (ОМА-2000). Ростов-на-Дону, 2000. С. 111–126.
- [19] *Вустер У.* Диффузия рассеяния рентгеновских лучей в кристаллах М.: ИЛ, 1963. 288 с.
- [20] *Гинье А.* Рентгенография кристаллов М.: Физ.-мат. гиз., 1961. 604 с.
- [21] *Петренко А.Г., Приседский В.В.* Дефекты структуры в сегнетоэлектриках. Киев: Учебно-методический кабинет по высшему образованию при Минвузе УССР, 1989. 102 с.
- [22] *Ann A., McConnell A., Anderson J.S., Rao C.N.R.* // Spectrochimica Acta. 1976. Vol. 32A. N 5. P. 1067–1076.
- [23] *Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Титов С.В., Разумовская О.Н.* // Тр. Междунар. симпозиума “Упорядочения в минералах и сплавах” (ОМА-2000). Ростов-на-Дону, 2000. С. 127–133.