

05;12

Кристаллохимические аспекты влияния термодинамической предистории на вид фазовых диаграмм температура–состав твердых растворов ниобата натрия-лития и ниобата натрия-калия

© И.П. Раевский, М.П. Ивлиев, Л.А. Резниченко, М.Н. Палатников, Л.Е. Балюнис, М.А. Малицкая

Научно-исследовательский институт физики при Ростовском государственном университете,
344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: rip@ip.rsu.ru

(Поступило в Редакцию 16 октября 2001 г.)

Проведено сравнение впервые полученных фазовых диаграмм состав (x)–температура (T) кристаллов с известными x – T -диаграммами приготовленной различными методами (обычный обжиг, горячее прессование) керамики сегнетоэлектрических твердых растворов ниобата натрия-лития (I) и ниобата натрия-калия (II). Установлено, что в системе I термодинамическая предистория (в частности, условия получения) сильно влияет на вид фазовых x – T -диаграмм во всей области стабильности перовскитной фазы, в то время как в системе II такое влияние наиболее выражено при малом содержании калия ($x \lesssim 0.15$). Полученные результаты связываются с малыми значениями фактора толерантности t составов твердых растворов, свойства которых критичны относительно термодинамической предистории. Малые ($\lesssim 0.9$ – 0.93) значения t свидетельствуют о „рыхлости“ структуры составов в указанных концентрационных интервалах систем I и II, обуславливающей наличие относительно равноправных конкурирующих структурных неустойчивостей (полярных и ротационных), а также возможность сосуществования твердых растворов замещения и внедрения.

Введение

Твердые растворы (ТР) на основе ниобата натрия $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (I) и $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ (II) являются перспективными материалами пьезоэлектроники, так как обладают уникальным сочетанием параметров, не реализуемым в других пьезоматериалах: низкой диэлектрической проницаемостью ϵ и высокой скоростью звука при достаточно высоком коэффициенте электромеханической связи и широком спектре значений механической добротности [1,2]. Кроме того, эти материалы не содержат свинца, что очень важно в связи с повышением в последние годы экологических требований к керамическому производству. В связи с тем что ниобат натрия (НН) NaNbO_3 имеет большое число фазовых переходов (ФП) различной природы (в настоящее время их известно 6 [1,3]), фазовые x – T -диаграммы ТР на его основе очень сложны. Данные о температурах и числе ФП, полученные в разных работах [4–8], сильно различаются (рис. 1, *a, b*). Одной из причин противоречивости имеющихся данных является то, что изменения структурных и электрофизических параметров при некоторых ФП очень малы, вследствие чего эти переходы не всегда фиксируются. Следует отметить, что ТР на основе НН исследовались, как правило, только в виде керамики. В настоящей работе впервые построены фазовые x – T -диаграммы ТР систем I и II по данным диэлектрических и оптических исследований монокристаллов и проведено их сравнение с известными x – T -диаграммами для керамических образцов, полученных различными методами (обычный обжиг, горячее прессование).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Прозрачные пластинчатые кристаллы $(\text{Na, Li})\text{NbO}_3$ и $(\text{Na, K})\text{NbO}_3$ с содержанием LiNbO_3 до 8 mol.% и KNbO_3 до ~ 40 mol.% были получены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве NaVO_2 [9]. Оценка состава кристаллов ТР проводилась путем сопоставления параметров их элементарной ячейки, а также температур ФП с литературными данными для соответствующих керамических образцов. Керамика I плотностью более 95% от теоретической была получена по обычной керамической технологии (твердофазный синтез с последующим обжигом без давления). Дифференциальный термический анализ порошков, полученных измельчением керамических образцов, проводился с помощью дериватографа фирмы Paulik. Оптические исследования кристаллов пластинчатой формы, толщиной от 100 до 200 μm проводили в проходящем свете с помощью поляризационного микроскопа МИН-8, снабженного нагревательным столиком. Диэлектрические измерения кристаллов с электродами из аквадага, нанесенными на естественные (001) грани, проводили на частотах 1–100 kHz с помощью моста переменного тока P5083 в ходе непрерывного нагревания или охлаждения со скоростью 2–3 K/min.

Полученные фазовые x – T -диаграммы приведены на рис. 1 и 2. Исследования кристаллов позволили определить положение на фазовой x – T -диаграмме системы I линии ФП в области 220–330°C, зарегистрировать которую в керамики не удавалось. Наличие этой линии ФП на x – T -диаграмме I можно было предполагать лишь на основании исследований пирозффекта и оптических

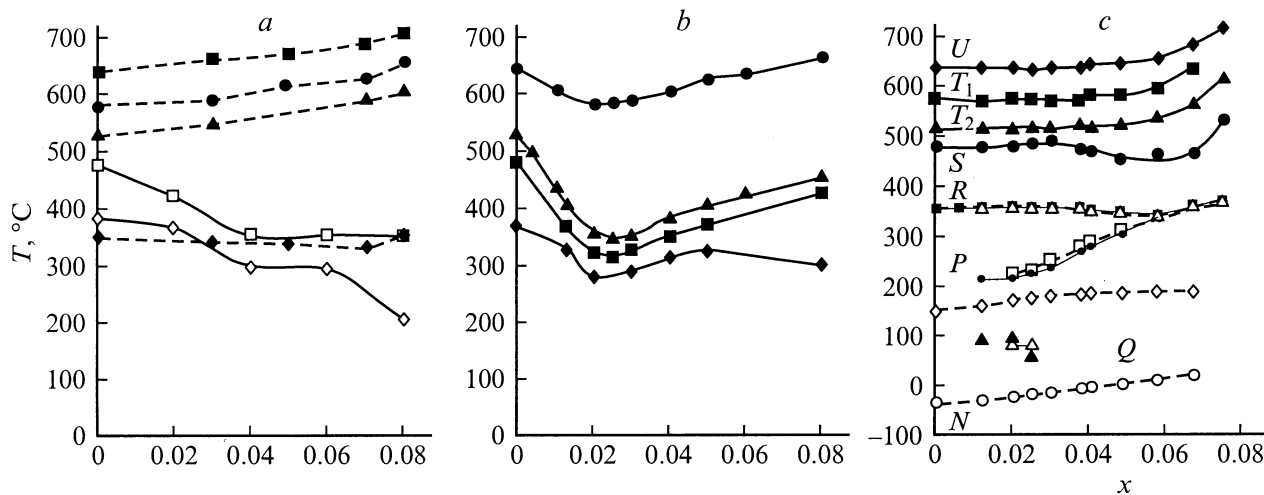


Рис. 1. Фазовые x - T -диаграммы твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ в области малого содержания второго компонента. Обозначения фаз — в соответствии с [3,8]. *a* — керамика, полученная обычным обжигом (светлые значки — данные рентгеноструктурного анализа [4]; темные значки — данные дифференциально-термического анализа); *b* — керамика, полученная горячей прессовкой. x - T -диаграмма построена по данным рентгеноструктурного анализа [5]; *c* — кристаллы, полученные массовой кристаллизацией из раствора в расплаве (темные значки — данные оптических исследований в поляризованном свете; светлые значки — данные диэлектрических измерений).

свойств кристаллов $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ с $x \approx 0.02$ [10,11]. В отличие от керамических образцов в кристаллах обеих систем ТР, в которых, по данным рентгенографического анализа при комнатной температуре, наряду с ромбической антисегнетоэлектрической фазой P содержится примесь ромбической сегнетоэлектрической фазы Q (здесь и далее фазы даны в обозначениях [3,8]), наблюдаются ФП в области 30–120°C, сопровождающиеся аномалиями оптических и диэлектрических свойств [9]. Эти ФП характеризуются большой величиной температурного гистерезиса и, по-видимому, аналогичны ФП между фазами P и Q , наблюдавшимися при температурах 75–220°C в кристаллах НН, содержащих наряду с фазой P примесь Q -фазы [7]. Кроме того, на x - T -диаграммах I и II показаны линии, соответствующие выявленным нами [9,10], аномалиям электрофизических и структурных параметров в области 150–190°C (рис. 1, *c*, 2). Как было показано в [9,12,13], для НН эти аномалии можно интерпретировать как ФП между двумя антисегнетоэлектрическими ромбическими фазами.

Анализ картины фазовых состояний в системах I и II (рис. 1, 2), а также наш опыт по получению рассматриваемых ТР в виде керамик показывает, что а) x - T -диаграммы обеих систем, несмотря на близость химического состава ТР (при малых x), существенно различаются как по числу ФП, так и по характеру изменения их температур с концентрацией второго компонента; б) при увеличении концентрации второго компонента технологичность ТР (возможность в широких пределах технологических регламентов изготавливать плотные, прочные керамические образцы с оптимальными для

конкретного состава воспроизводимыми свойствами) в системе I ухудшается, а в системе II улучшается; в) вид x - T -диаграммы системы I во всей области стабильности перовскитной фазы ($x \lesssim 0.15$) существенно зависит от условий получения ТР.

В системе II влияние термодинамической предыстории усиливается по мере уменьшения x , т.е. при приближении состава ТР к НН. В частности, при $x \sim 0.5$ физические характеристики ТР практически не зависят от условий получения, при $x \sim 0.3$ влияние условий получения становится более заметным, а при $x \lesssim 0.15$ разброс характеристик ТР, полученных разными способами, резко возрастает.

В [14,15] нами описана корреляция между термодинамическими параметрами ФП (температурами, типом упорядочений, последовательностью фаз) и кристаллохимическими характеристиками перовскитовых соединений, отличающихся большим количеством разнообразных, в том числе ротационных, превращений. Механизм влияния последних на формирование картины фазовых состояний позволяет понять тенденции в изменении термодинамических свойств НН при вариации кристаллохимических характеристик соединений, вводимых в качестве вторых компонентов при образовании ТР. Для подобного анализа, помимо ионных радиусов, удобно использовать фактор толерантности t , характеризующий степень соответствия размеров ионов, входящих в состав соединения ABO_3 , структуре перовскита $t = (R_A + R_B)/\sqrt{2}(R_B + R_O)$, где R_A , R_B , R_O — ионные радиусы катионов А, В и аниона О с учетом их координационного числа. Рассмотрим более подробно в рамках такого подхода свойства НН и его ТР.

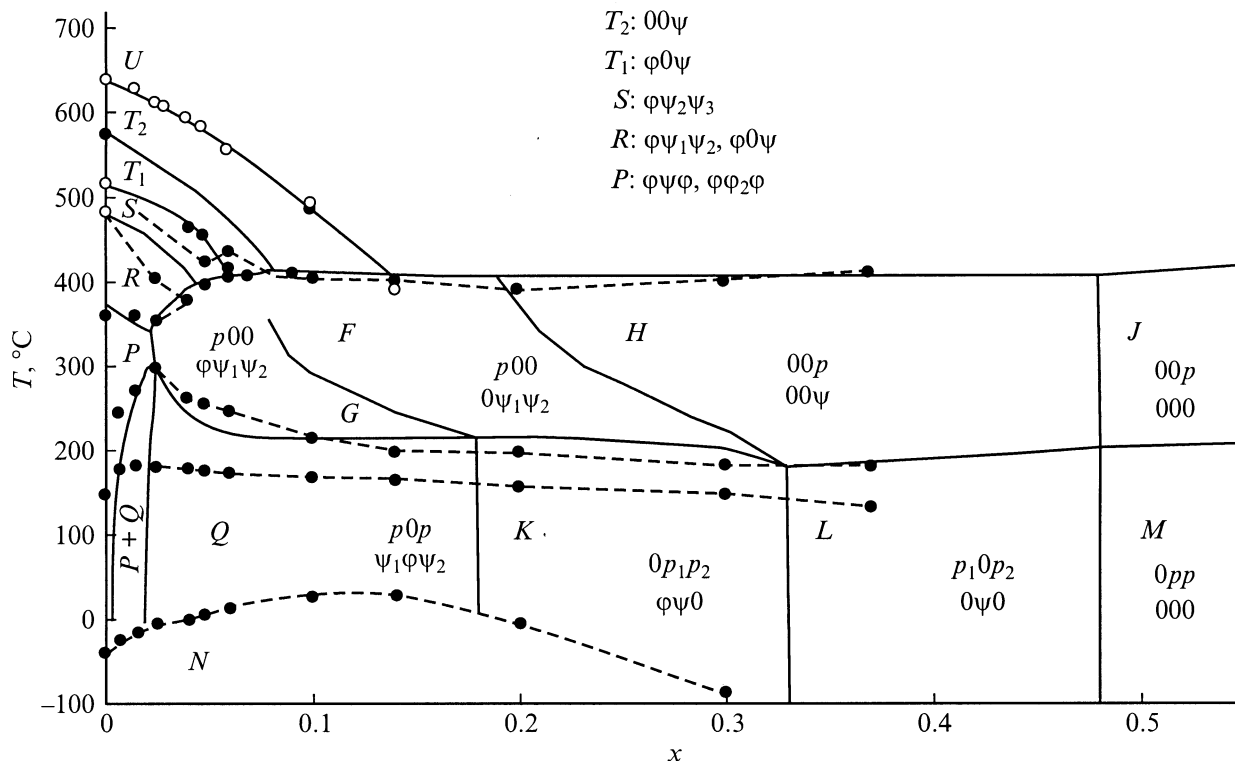


Рис. 2. Фазовая x - T -диаграмма твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$. Обозначения фаз — в соответствии с [3,8,16] (темные значки — данные диэлектрических измерений кристаллов; сплошные кривые — x - T -диаграмма керамики, построенная по данным рентгенографических исследований, измерений теплоемкости и диэлектрических свойств [8,16]).

Особенностью НН является наличие у него необычно большого для оксидов семейства перовскита числа разнородных ФП. Одни из них инициированы вращением кислородных октаэдров (ротационные ФП), а другие — упорядоченным смещением катионов Nb^{5+} из центров октаэдров — поляризацией (сегнето- и антисегнетоэлектрические ФП). Ротационные искажения структуры в НН осуществляются двумя способами: поворотом октаэдров всех слоев, ортогональных оси вращения в одну сторону (мода решеточных колебаний M_3), либо разворотом октаэдров соседних слоев в противоположные стороны (мода R_{25}). Конденсация мод приводит к появлению упорядочений, характеризуемых соответствующими параметрами порядка (ПП). Моды M_3 и R_{25} , так же как и „поляризация“, описываются трехкомпонентными ПП: ψ , ϕ и p соответственно [14–17].

В системе II при $x \gtrsim 0.5$ упорядочения характеризуются только одним ПП — поляризацией p , при $0.3 \lesssim x \lesssim 0.5$ — двумя: ротационным ПП ψ и поляризацией p . В области $0.15 \lesssim x \lesssim 0.3$ к ним добавляется еще один ротационный ПП ϕ (рис. 2). Однако доминирующим ПП при $x > 0.15$ является p , так как ротационные ПП, если и появляются, то только совместно с ним. В области $x < 0.15$ ротационные упорядочения возникают самостоятельно, без участия „поляризации“, т.е. неустойчивости становятся равноправными. Как отмечалось выше, именно в области $x < 0.15$ наибо-

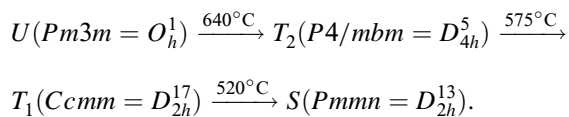
лее сильно проявляется влияние термодинамической предистории на температуры ФП и физические характеристики ТР системы II. Таким образом, сопоставляя изменения картины фазовых состояний в системе II с усилением зависимости свойств соответствующих ТР от условий получения, можно отметить, что усиление происходит при появлении каждого нового ПП, характеризующего полный набор фазовых состояний для данного x .

Наличие такой связи, по-видимому, обусловлено следующим. Каждый технологический процесс состоит из определенной последовательности внешних воздействий, поэтому зависимость свойств ТР от условий получения связана с различной реакцией материала на эти воздействия. Неустойчивости, индуцирующие разные ПП, на некоторые внешние воздействия реагируют противоположным образом. В частности, гидростатическое давление стимулирует ротационные ФП (т.е. повышает их температуру) и подавляет сегнетоэлектрические [18]. При определенных условиях это может сильно изменить и области существования фазовых состояний и сами фазовые состояния, а значит, и всю совокупность физических свойств ТР. Таким образом, наличие двух или более относительно равноправных структурных неустойчивостей различного типа способствует появлению сильной зависимости свойств ТР от условий получения. Наиболее ярко это проявляется в системе I, где

ротационные и полярные неустойчивости сосуществуют во всей области стабильности перовскитной фазы. Отметим, что в НН области существования ротационных и „полярных“ упорядочений сильно перекрываются, в то время как, например, в титанатах со структурой перовскита $ATiO_3$ ($A — Ba, Sr, Ca$) они не перекрываются вообще [1,16].

Следует иметь в виду, что обжиг керамик и рост кристаллов ТР происходят при температурах, значительно превышающих температуры ФП. Поэтому влияние термодинамической предыстории на структурные неустойчивости имеет опосредованный характер. Так, при горячем прессовании в керамиках возникают большие остаточные механические напряжения [19]. Как показано в [20–22], они представляют собой суперпозицию гидростатического сжатия и одноосного сжатия вдоль оси приложения давления при горячем прессовании и в соответствии с вышесказанным по-разному влияют на свойства сегнето- и антисегнетоэлектрических ТР на основе НН.

В НН три высокотемпературных ФП обусловлены вращением октаэдров, три последующих — сочетанием поворотов и „поляризации“ октаэдров. При этом возникают две антисегнетоэлектрические сложноупорядоченные фазы (R и P) и одна низкотемпературная сегнетоэлектрическая (N). Из сравнения рис. 1, $a-c$ видно, что способ получения образцов оказывает существенное влияние на температуры ротационных ФП. Это означает, что сами ротационные неустойчивости очень восприимчивы к внешним воздействиям. Для того чтобы представить, каким образом осуществляется это влияние, необходимо рассмотреть, как формируются сами ротационные неустойчивости и фазовые состояния, ими индуцируемые. Последовательность чисто ротационных ФП в $NaNbO_3$ такова:



Тетрагональная фаза T_2 получается из кубической фазы U вследствие конденсации z -компоненты моды M_3 , соответствующее упорядочение — (00ψ) . Фаза T_1 получается из T_2 вследствие конденсации y -компоненты моды R_{25} — $(0\phi\psi)$. Наконец, фаза S получается из T_1 вследствие конденсации еще одной компоненты моды M_3 — $(\phi\psi_2\psi_3)$. Как было показано в [14,15], реализации именно такой последовательности упорядочений способствуют следующие особенности структуры НН.

В симметричной фазе собственные размеры катиона Na^+ (0.98 \AA) значительно меньше размеров межоктаэдрической полости, в которой он расположен ($t \sim 0.87 < 1$). Кроме того, заряд катиона Na^+ мал, поэтому сила притяжения его к центру полости невелика. В случае $t < 1$ плоскости NbO_2 оказываются сжатыми, а плоскости NaO — растянутыми. Сжатие стимулирует изгиб связей $Nb-O-Nb$, а растяжение — рост амплитуды

среднеквадратичных смещений катиона Na^+ от центра полости, что увеличивает степень его делокализации. Росту амплитуды смещений в немалой мере способствует отмеченная ранее слабость сил притяжения Na^+ к центру полости из-за малости заряда ($+1$). При понижении температуры отмеченное несоответствие компенсируется за счет изгиба связей, осуществляемого посредством поворотов октаэдров. В кубической фазе НН при понижении температуры обе ротационные моды M_3 и R_{25} становятся „мягкими“, однако сначала конденсируется M_3 . По-видимому, это связано с тем, что при поворотах октаэдров, отвечающих моде M_3 , в полости создается локальный квадрупольный момент, с которым взаимодействуют делокализованные из центра полости катионы Na^+ , понижая энергию этой моды и тем самым способствуя ее конденсации. Появление ПП ϕ_y при переходе $T_2 \rightarrow T_1$ во многом обусловлено наличием тройного взаимодействия типа $M_3^z R_{25}^y$ [17,23], в котором ротационные моды M_3 и R_{25} связаны между собой через X -моду колебаний катионов Na^+ . Поскольку катион Na^+ внутри полости движется довольно свободно, то такая „косвенная связь“ оказывается достаточно сильной для того, чтобы вслед за ϕ_z появился ϕ_y .

В соответствии с этими представлениями замена Na^+ (0.98 \AA) на значительно более крупный K^+ (1.33 \AA) будет сопровождаться понижением температур всех ротационных ФП, поскольку уменьшается „свободное“ пространство и для анионов (что затрудняет изгиб связей $Nb-O-Nb$) и для щелочных катионов (что уменьшает их делокализацию). При этом t растет, сжатие в плоскостях NbO_2 уменьшается, связи $Nb-O-Nb$ распрямляются соответственно условия для возникновения сегнетоэлектрического упорядочения оказываются более благоприятными и при $x > 0.15$ именно оно начинает доминировать, подстраивая под себя возникающие ротационные искажения. Таким образом, с ростом x структура II стабилизируется и становится более плотной (t увеличивается). Следствием этого является улучшение технологичности.

Замена Na^+ на более мелкий Li^+ (0.68 \AA) в соответствии с вышесказанным должна приводить к увеличению „свободного“ пространства и росту температур всех ротационных ФП. Это действительно наблюдается в кристаллах и керамике I, полученной различными способами, но лишь при $x > 0.04-0.06$. При малых x экспериментально наблюдаемая ситуация более сложная.

В керамике I, полученной обычным обжигом без давления, температуры всех ротационных ФП действительно увеличиваются с ростом x (рис. 1, a).

В горячепрессованной керамике I температуры всех ФП с ростом x понижаются в области $0 < x < 0.02$, так же как в системе II, лишь при $x > 0.02$ начинают расти (рис. 1, b). Уменьшение температур ФП можно интерпретировать как следствие уплотнения структуры (так как при этом уменьшается постоянная решетки [5]),

но не за счет упорядоченного изгиба связей. Уплотнение под действием внешнего давления при высокой температуре может быть обусловлено многими причинами, среди которых изменение типа изоморфного ТР: замещение \leftrightarrow внедрение (конфигурационный ФП) [24], что связано с высокой интеркаляционной способностью ионов Li^+ [25], деформация октаэдров, взаимодействие лития с дефектами и др. В настоящее время трудно сказать что-либо более определенное по этому поводу без проведения дополнительных исследований. Понижение температур переходов между фазами $S-R$ и $R-P$ в горячепрессованной керамике I, по-видимому, связано с тем, что антисегнетоэлектрический порядок возникает совместно со сложным ротационным упорядочением, и подавление последнего вследствие уплотнения приводит к понижению температур ФП. С ростом x (в области $x > 0.02$) начинает доминировать процесс замещения $\text{Li} \rightarrow \text{Na}$, что сопровождается „разрыхлением“ структуры (уменьшением t) и повышением температур ротационных ФП.

В монокристаллах I при $x < 0.04$ температуры ротационных ФП практически не изменяются, а затем (при $x > 0.04$) начинают увеличиваться с ростом x , причем при $x > 0.06$ более интенсивно (рис. 1, с). Это, по-видимому, означает, что при малых x процессы внедрения и замещения идут с близкой вероятностью, а при $x > 0.04$ доминирующими становятся процессы замещения, что приводит к росту температур ротационных ФП.

Заключение

Таким образом, одной из основных причин влияния термодинамической предыстории (в частности, условий получения) на физические характеристики ТР на основе НН является „рыхлость“ их структуры, обусловленная несоответствием кристаллохимических параметров компонентов структуре перовскита (малостью фактора толерантности t). Такая „рыхлость“ структуры приводит к ее неустойчивости, в том числе относительно ротационных искажений. При этом усиление „рыхлости“ структуры (из-за уменьшения t) при изменении состава ТР делает материал еще более восприимчивым к внешним воздействиям, а реакцию на них более сильной и разнообразной. Практически технологичность материалов на основе НН заметно ухудшается при $t < 0.9-0.93$, так как именно при таких значениях t ротационные и полярные неустойчивости становятся равноправными. Подобное ухудшение технологичности характерно и для других оксидов семейства перовскита с $t \lesssim 0.93$, имеющих ротационные ФП, таких как PbZrO_3 [19] и $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x > 0.4$) [26], что свидетельствует об общности установленных закономерностей.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 99-02-17575 и № 00-03-32652а).

Список литературы

- [1] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 396 с.
- [2] Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Дудкина С.И. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Оптимизация поиска. Ростов-на-Дону: Пайк, 1995. 92 с.
- [3] Megaw H.D. // *Ferroelectrics*. 1974. Vol. 7. P. 87–89.
- [4] Nitta T. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1968. Vol. 51. N 11. P. 626–629.
- [5] Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Куприянов М.Ф., Фесенко Е.Г. // *ЖТФ*. 1977. Т. 47. Вып. 10. С. 2173–2178.
- [6] Palatnikov M., Voloshina O., Serebryakov Yu. et al. // *Ferroelectrics*. 1992. Vol. 131. P. 227–232.
- [7] Lefkowitz I., Lukaszewicz K., Megaw H.D. // *Acta Cryst.* 1966. Vol. 20. P. 670–683.
- [8] Ahtee M., Glazer A. // *Acta Crystallogr.* 1978. Vol. A32. P. 434–446.
- [9] Раевский И.П., Резниченко Л.А., Смотраков В.Г. и др. // *Материалы Междунар. симпозиума „Упорядочения в минералах и сплавах“*. Ростов-на-Дону, 2000. С. 96–103.
- [10] Sadel A., Von der Mühl R., Ravez J. // *Mater. Res. Bull.* 1983. Vol. 18. P. 45–51.
- [11] Sadel A., Von der Mühl R., Ravez J., Hagemüller P. // *Ferroelectrics*. 1983. Vol. 47. P. 169–175.
- [12] Раевский И.П., Резниченко Л.А., Смотраков В.Г. и др. // *Письма в ЖТФ*. 2000. Т. 26. Вып. 16. С. 97–102.
- [13] Wang X.B., Shen Z.X., Hu Z.P. et al. // *J. Mol. Struct.* 1996. Vol. 385. P. 1–6.
- [14] Ивлиев М.П., Резниченко Л.А., Сахненко В.П. // *Материалы Междунар. научно-практической конф. „Пьезотехника-95“*. Ростов-на-Дону, 1995. С. 112–117.
- [15] Ивлиев М.П. // *Материалы Междунар. симпозиума „Порядок, беспорядок и свойства оксидов“*. Сочи, 2001. С. 141–147.
- [16] Александров К.С., Анистратов А.Т., Безносиков Б.В. и др. *Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений АВХ₃*. Новосибирск: Наука, 1981. 264 с.
- [17] Darlington C.N.W. // *Phys. Status Solidi*. 1976. Vol. 76. P. 231–239.
- [18] Hidaka T. // *Phys. Rev.* 1978. Vol. B17. N 11. P. 4363–4367.
- [19] Окадзаки К. *Технология керамических диэлектриков*. М.: Энергия, 1976. С. 184–189.
- [20] Раевский И.П., Резниченко Л.А. // *Деп. в ВИНТИ*. № 3251-78. 12 с.
- [21] Раевский И.П., Резниченко Л.А., Калитванский А.Н. // *ЖТФ*. 1980. Т. 50. Вып. 9. С. 1983–1986.
- [22] Бондаренко Е.И., Бондаренко З.В., Ломаков М.В., Раевский И.П. // *ЖТФ*. 1985. Т. 55. Вып. 5. С. 967–969.
- [23] Ishida K., Honjo G. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1973. Vol. 34. P. 1279.
- [24] Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н. и др. // *Материалы Междунар. симпозиума „Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах“*. Сочи, 2001. С. 236–252.
- [25] Rao C.N.R., Gopalakrishnan Дж. *Новые направления в химии твердого тела*. Новосибирск: Наука, 1990. 520 с.
- [26] Ranjan R., Singh N., Pandey D. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol. 70. P. 3221–3223.