

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТНОЙ ПОДСИСТЕМЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИОБАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Л.А.РЕЗНИЧЕНКО*, Р.З.МЕХТИЕВА**, А.И.МАМЕДОВ**

*НИИ Физики РГУ**

344090, г. Ростов-на-Дону, пр-т Стачки, 194, Россия.

*Институт Физики НАН Азербайджан**а*

AZ 1143, Баку, пр.Г.Джавида, 33

С кристаллохимическими особенностями структуры связана существенная зависимость свойств ниобатов щелочных металлов (НЦМ) от их дефектности: собственной (определяемой катион-анионным составом и структурой твердых растворов (ТР)), биографической (связанной с термодинамической предысторией объектов), деформационной (генерируемой внешними воздействиями), включающей как точечные дефекты локализованные в микроскопических участках кристалла, так и протяженные (линейные, поверхностные, объемные). Более подробно обсуждается роль дефектной подсистемы в формировании фазовых состояний и физических свойств ниобатных материалов.

Экстремальность диэлектрических, пьезоэлектрических и механических параметров ТР, принадлежащих морфотропным областям, установлена для всех систем, испытывающих морфотропный фазовый переход (МФП).

ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ, СВЯЗАННЫЕ С СОБСТВЕННЫМИ ДЕФЕКТАМИ - ПЛОСКОСТЯМИ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО СДВИГА

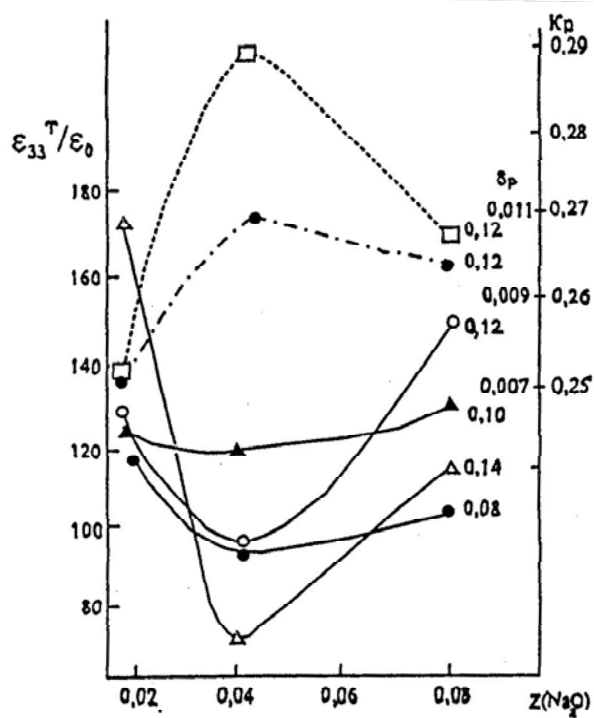
Поскольку зависимость ε от кристаллохимических характеристик иона имеет вид $\varepsilon \sim \alpha / r^3$ (α – поляризуемость, r – радиус иона), при моделировании сегнетоэлектрических (СЭ) материалов с низкой ε необходимо в их состав вводить, в первую очередь, ионы, характеризующиеся малыми значениями α / r^3 . Таковыми, как известно, обладают ионы с электронной структурой, подобной структуре инертного газа, при этом самые малые α / r^3 характерны для ионов щелочных металлов (ЩМ): $\text{Li}^+(0,166)$, $\text{Na}^+(0,210)$, $\text{K}^+(0,382)$, а также $\text{Mg}^{2+}(0,240)$ и $\text{Al}^{3+}(0,360)$ (в скобках указаны значения α / r^3). Только для них отношение α / r^3 значительно меньше единицы. Для всех остальных оно близко к единице. Поэтому среди известных сегнето-пьезоэлектрических материалов (СПМ) наименьшими значениями ε характеризуются материалы на основе НЦМ, в том числе, модифицированные магнием и алюминием. Представляло интерес еще большее снижение ε путем направленного изменения структуры объектов.

Известная связь ε с δ ($\varepsilon \sim 1/\delta$) показывает, что для снижения ε необходимо увеличение δ . Последнее может быть осуществлено, в частности, путем уменьшения дефектности ТР. Происходящее при этом торможение процессов прерывания "цепей поляризации" вакансиями [1] будет способствовать возрастанию спонтанной поляризации P_S , а, значит, δ в силу существующего между ними соотношения $\delta \sim P_S^2$ [2].

Одним из вариантов повышения δ может выступать изовалентное (в А-подъячейке) сверхстехиометрическое модифицирование. Механизм увеличения δ в этом случае сводится к заполнению образовавшихся при кристаллографическом сдвиге вакантных тетра- и октаэдрических пустот в местах стыков блоков регулярной структуры.

Нами было осуществлено "модифицирование" натрием ТР системы $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$, а также изготовление ТР с недостатком ниобия по формуле $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$. В качестве объектов исследования использовались ТР с $x=0,08; 0,10; 0,12; 0,14$; величина y варьировалась от 0,01 до 0,04.

Экспериментальные результаты представлены на Рис.1. Видно, что предпологаемый эффект повышения δ и снижения ε (в нашем случае δ_p - однородного параметра деформации ромбически искаженной ячейки, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ - относительной диэлектрической проницаемости образцов после поляризации) реализовался в ТР с y и z (z - количество вводимого сверхстехиометрии Na_2O), не превышающими, соответственно, 0,02 и 0,04. При этом отмечается существенное улучшение пьезоэлектрических свойств (повышение K_p , d_{31} , g_{31}). Увеличение z и y сверх указанных пределов приводит к возрастанию, иногда довольно резкому, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ и уменьшению K_p . Последнее, вероятно, связано с тем, что при некоторой концентрации вводимых "модификаторов" количество избыточных А-катионов



превышает число вакансий, и они начинают занимать междоузельные позиции, внося определенный беспорядок (дефектность) в структуру. В пользу разумности предложенной схемы свидетельствуют и аналогичные нашим эффекты "модифицирования" ниобатов ЦМ состава $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3+z\text{A}_2\text{O}$ ($\text{A}=\text{Na},\text{Li}$) с широкой вариацией $x(0,01\div 0,3)$, $y(0,005\div 0,1)$, $z(0,001\div 0,1)$, полученные японскими исследователями (Рис.2 из [3-5]).

Рис.1.

Зависимости параметров $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, K_p , δ_p от состава ТР вида $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3+z\text{Na}_2\text{OLi}_2\text{O}$. (Цифры у кривых обозначают содержание $\text{LiNbO}_3(x)$). Сплошные линии - $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, пунктирные - K_p , штрих-пунктирные - δ_p .

Результатом изовалентного "модифицирования" является также при малых z существенная активация процесса уплотнения шихт при обжигах: повышаются скорость и степень усадки (β) заготовок (Рис.3), а при $z\sim 0,04\div 0,08$ изменяется в целом кинетика их спекания: от характерного для ниобатов ЦМ твердофазного с участием небольшого количества жидкой фазы до жидкофазного с резко сниженными T_{cn} (Рис.3). Это является следствием присутствия в порошках (из-за обычной для твердофазного синтеза неполноты прохождения реакций) остатков, непрореагировавших карбонатов и гидроксидов натрия, служащих основой возникновения легкоплавких эвтектик. С литием, не образующим из-за термической неустойчивости Li_2CO_3 , LiOH и тугоплавкости Li_2O жидкую фазу, таких изменений не происходит. В тех же случаях, когда она формируется, ее роль в совершенствовании структуры ТР заключается в заполнении вакансий, измельчении и "цементировании" кристаллитов, что, в свою очередь, приводит к повышению δ .

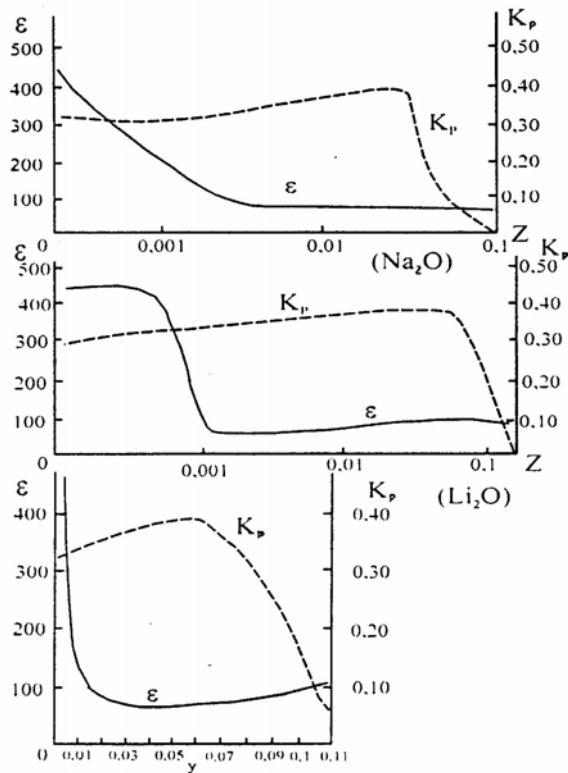


Рис.2.

Зависимости параметров ϵ, K_p от состава ТР вида $Na_{1-x}Li_xNb_{1-y}O_3+zA_2O$ ($A=Na, Li$) (данные из [3-5].)

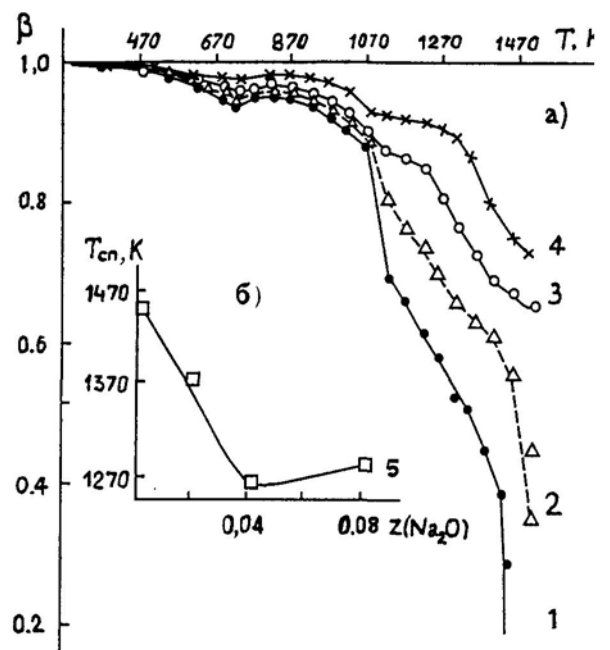


Рис.3

Зависимости $\beta(T)$ (а) и $T_{сп}(z)$ (б) ТР состава $Na_{1-x}Li_xNbO_3+zA_2O$ ($A=Na, Li$)
 1: $x=0,1, z=0,04$ (Na_2O);
 2: $x=0,12, z=0,04$ (Na_2O);
 3: $x=0,1, z=0$; 4:
 $x=0,1, z=0,04$ (Li_2O);
 5: $x=0,1$

Обращает на себя внимание факт трансформации фазового состояния анализируемых ТР при определенных концентрациях дополнительно вводимого Na (ромбические ТР переходят в состояние с двумя сосуществующими фазами), что говорит о сдвиге ТР на фазовой диаграмме системы $(Na, Li)NbO_3$ в результате изменения их состава. Это, в соответствии с логикой поведения свойств ТР в зависимости от соотношения компонентов в этой системе, может также способствовать наблюдаемым закономерностям в ходе электрофизических характеристик. В Таблице 1 приведен более полный набор диэлектрических и пьезоэлектрических параметров некоторых рассмотренных ТР, полученных как в лабораторных условиях (изготовление индивидуальных горячепрессованных (ГП) образцов размерами 10×1 мм), так и по серийной технологии (изготовление крупногабаритных блоков с размерами $110 \times 110 \times 25$ мм с последующей резкой их на измеряемые образцы). Совокупность характеристик: ультранизкие $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$, достаточно высокие T_k, K_p, d_{31}, g_{31} , широкий спектр значений механической добротности Q_M и повышенная скорость звука V_R , а также хорошая их воспроизводимость блока к блоку внутри одной партии и между партиями материала - делает от их перспективными в качестве основ материалов различного назначения.

На основании полученных результатов предложен метод кристаллохимического моделирования Nb-содержащих сегнетопъезокерамик с низкой диэлектрической проницаемостью [6].

Таблица 1. Электрофизические параметры рассмотренных ТР.

Состав ТР			Т _к ,К	ε ^T ₃₃ /ε ₀	К _p	d ₃₁ ,пКл/Н	g ₃₁ ,мВ·м/Н	Q _m	V _R ,км/с	технология
x	y	z								
0,08	0	0,04	605	95	0,207	10	11,7	614	5,88	лабораторная
0,1	0	0,04	620	119	0,25	15	14	145	5,92	
0,12	0	0,04	620	95	0,29	13	15,7	30	5,65	
0,12	0	0,08	610	150	0,27	14	11,4	177	5,89	
0,14		0,04	620	75	0,31	11	17,1	45	5,75	
0,12	0,01	0	620	102	0,275	15	16,8	14	5,64	
0,12	0,02	0	630	101	0,281	16	16,9	97	5,87	
0,12	0,06	0	610	141	0,246	14	14	217	5,96	
0,14	0	0,04	630	102	0,32	16	17,7	271	5,3	серийная (при вариции режимов ГП)
0,14	0	0,04	630	105	0,294	15	15,9	253	5,46	
0,14	0	0,04	630	104	0,304	15	16,5	239	5,37	
0,14	0	0,04	635	108	0,281	14	15,1	252	5,42	

ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ГЕТЕРОФАЗНОСТЬЮ МОРФОТРОПНОЙ ОБЛАСТИ

Рис.4-6 иллюстрируют поведение следующих характеристик от содержания компонентов в бинарных и трехкомпонентных системах ТР на основе НН(ниобат натрия) и ЦТС(цирконат-титанат свинца) (для сравнения): температуры спекания T_{сп}, удельного электрического сопротивления ρ_v, энергии активации реакций образования E_a, ширины запрещенной зоны E_d, воспроизводимости электрофизических свойств, сдвига T_{сп} и T_к под действием давления. Видно, что все ТР в окрестности или внутри МО (морфотропная область) имеют минимальные T_{сп}. Поскольку скорость уплотнения порошковых прессовок определяется диффузионными процессами и зависит от степени совершенства кристаллической структуры частиц порошка, снижение T_{сп} может быть связано с повышенной дефектностью составов из МО, в частности, с повышенной концентрацией решеточных вакансий, движение которых облегчено вдоль протяженных дефектов - межфазных границ. Это вытекает из тех соображений, что при данном значении коэффициента диффузии вакансий коэффициент диффузии атомов пропорционален концентрации вакансий. Таким образом, интенсификация процессов спекания составов из МО и связанное с ней снижение оптимальных T_{сп}, вызваны активизацией диффузионных процессов. С увеличением подвижности участвующих в диффузионных процессах атомов связаны и максимальные в МО изменения T_{сп} и T_к при повышении извне приложенного давления в процессе ГП. Так, на Рис.4,б показаны концентрационные зависимости величины ΔT_{сп}, обозначающей разность температур между оптимальной T_{сп} при P=0МПа (обычное спекание) и температурой ГП при P=20МПа и 40МПа. Указаны величины ΔT_{сп}, приходящиеся на каждые 10МПа давления. Здесь же (Рис.4,в) приведены аналогичные зависимости от x разности соответствующих температур Кюри, (ΔT_к), которые в МО имеют максимальные значения [7-10].

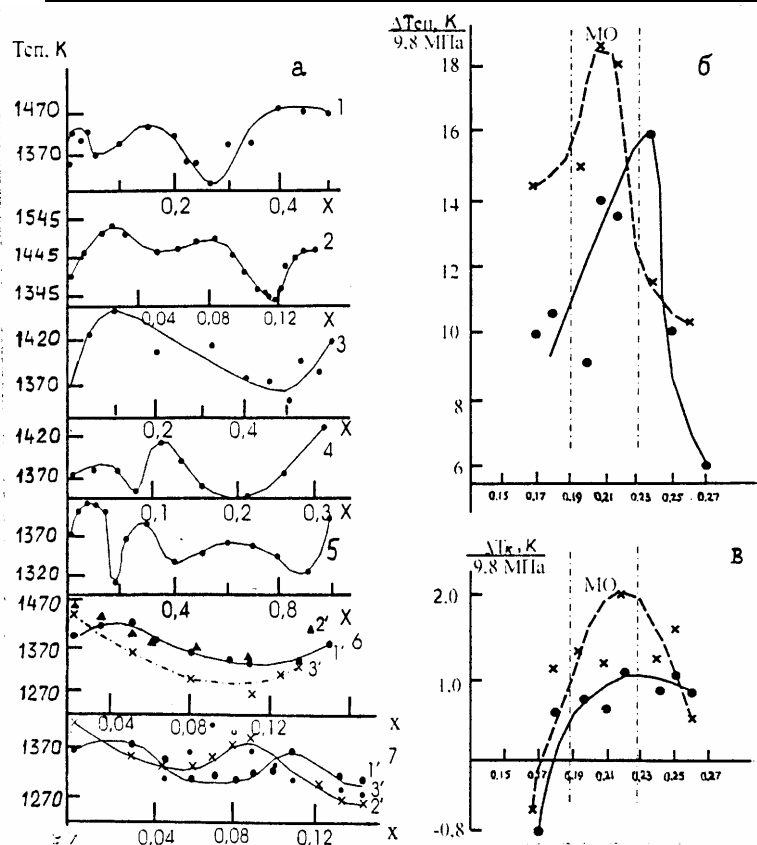


Рис.4.

Концентрационные зависимости оптимальных $T_{сп}$ (а) в бинарных системах ТР вида $(1-x)NaNbO_3-xABO_3$, где $ABO_3-PbTiO_3$ (1), $LiNbO_3$ (2), $KNbO_3$ (3), $(KBi)_{0,5}TiO_3$ (4), $(NaBi)_{0,5}TiO_3$ (5), и $(1-y)Na_{1-x}Li_xNbO_3ySr_{0,5}NbO_3$ ($y=0,1(1'); 0,15(2'); 0,2(3')$, ($x=0,05$), 7: $(1-y)Na_{1-x}Li_xNbO_3-yPbTiO_3$ ($y=0,05(1'); 0,15(2'); 0,25(3')$, ($x=0,05$)), разностей $T_{сп}$ (б) и $T_{к}$ (в) при $P=20, 40$ МПа и $P=0$ МПа в системе 1 (●—●—● - 20МПа, X--X--X - 40МПа)

Отсутствие в исследованных образцах существенной дефектности по кислороду подтверждается высокими значениями ρ_v , а в случае НЦМ светлой окраской. На основании этого можно предположить, что во время спекания интенсификация диффузионных процессов в образцах, состав которых близок (или отвечает) МО, повышает возможность ухода из решетки весьма летучих ионов ЦМ или Рb (в материалах на основе ЦТС). Концентрация V_A в таких образцах оказывается увеличенной по сравнению с образцами других концентраций.

Для ТР на основе ЦТС и НЦМ характерны, соответственно, р- и n-тип проводимости [11,12]. В связи с этим увеличение числа V_A , являющихся акцепторами, в первом случае, будет приводить к снижению ρ_v , а во втором - ее возрастанию в МО. Поскольку в образцах составов, близких к МО, концентрация V_A повышена, МО должны соответствовать либо минимумы ρ_v (ЦТС), либо ее максимумы (НЦМ) (Рис.5) [7-10,12].

Уменьшение E_a в области МФП свидетельствует о повышенной реакционной способности исходных смесей соответствующих ТР, что также является следствием неоднородности МО и обусловленной этим повышенной дефектностью ТР. Характер изменения E_a в системах (Рис.6) свидетельствует о том, что особенности составов, связанные с их принадлежностью к МО, проявляются уже при низких температурах обжига ($670 \div 970K$), когда в смесях исходных реактивов образуются, в основном, не ТР заданного состава, а, вероятно, возникают микрообласти, соответствующие всем промежуточным и конечным состояниям смесей [7-10,13].

При исследовании спектров фототока ТР обнаружено, что на зависимости $E_g(x)$ имеются скачки, соответствующие МФП (Рис.6), происхождение которых в [12] связывается с повышенной дефектностью составов из области МФП.

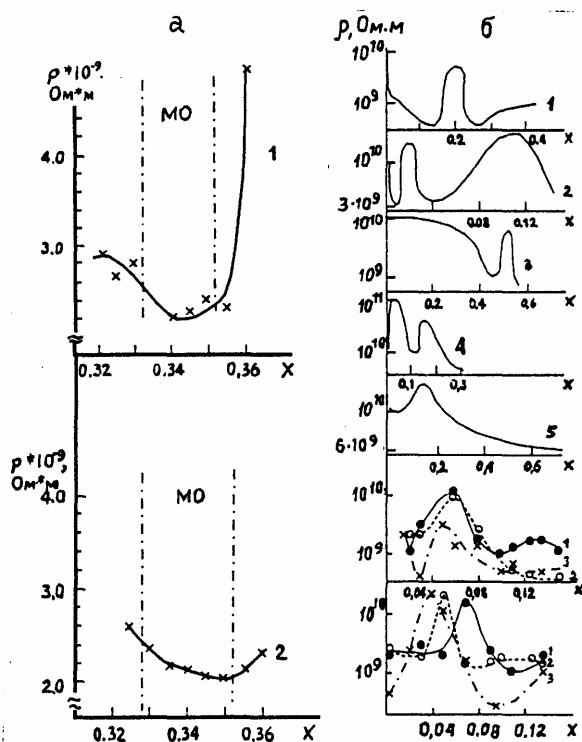


Рис.5.

Концентрационные зависимости ρ_V (при 300К) в системах ТР на основе ЦТС (а) и НН (б). (1–ТР системы $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbNb}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbW}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3\text{-PbW}_{3/5}\text{Li}_{2/5}\text{O}_3$, 2–ТР системы $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbW}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3\text{-PbW}_{3/5}\text{Li}_{2/5}\text{O}_3$; x–мол.% PbTiO_3 .) Цифры у кривых обозначают те же системы, что и на Рис.4

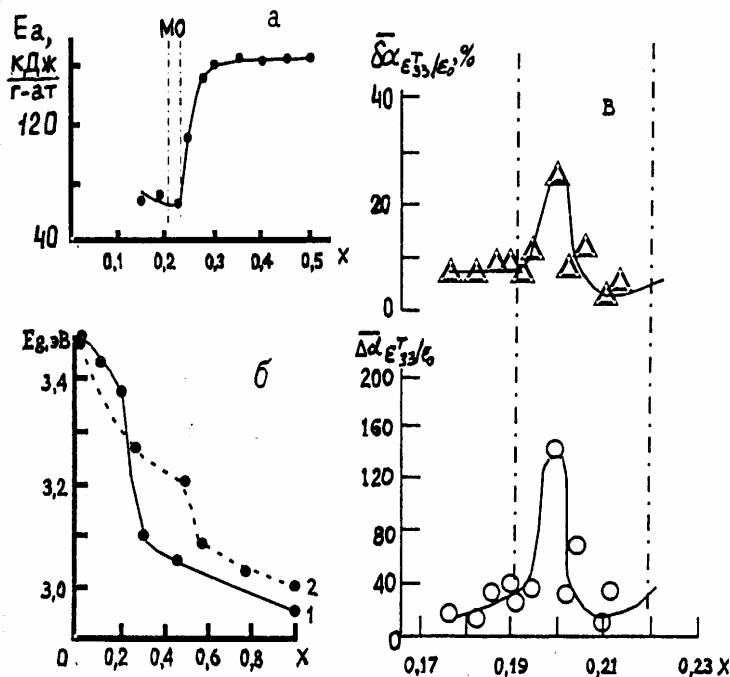


Рис.6.

Концентрационные зависимости энергии активации E_a (а) и ширины запрещенной зоны E_d (б), разброс электрофизических характеристик (в) в системах ТР (1-x) $\text{NaNbO}_3\text{-xPbTiO}_3$ (а,б – кривая 1, в), (1-1-x) $\text{NaNbO}_3\text{-xAgNbO}_3$ (б кривая 2)

Установлено, что в МО имеет место наибольший разброс диэлектрических и пьезоэлектрических параметров ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, K_p , d_{31} , Q_M и др.). Это объясняется следующим. В МО, где происходит быстрое изменение параметров при незначительных вариациях состава, любое нарушение заданной стехиометрии (чему способствует твердофазный синтез) приводит к заметному изменению фазового состояния, структуры и, как следствие, электрофизических свойств ТР [9,10,14,15].

1. Н.Thoman, *Z.Angen. Phys.*, В 20 (1966) 554.
2. Е.Г.Фесенко, *Семейство перовскита и сегнетоэлектричество*. М.: Атомиздат, (1972) 248.
3. Патент Японии № 45-22269 по Кл. 62 с 23 (H01В 19/ 00). *Мацусита денки сангё К.К. Состав для пьезоэлектрического фарфора*. Публ. 28.07.70. Заявл.03.04.67. *Изобретение за рубежом*, серия IV, вып. 1719 (557) (1970) 19.
4. Патент Японии № 45-22270 по Кл. 62 с 23 (H01В 19/ 00). *Мацусита денки сангё К.К. Состав для пьезоэлектрического фарфора*. Публ. 28.07.70. Заявл.18.04.67. *Изобретение за рубежом*, серия IV, вып. 1719 (557) 1970 19.

5. Патент Японии № 45-30150 по Кл. 62 с 23 (H01L 7/ 02). *Мацусита денки сангё К.К. Пьезоэлектрического фарфор*. Публ. 30.09.70. Заявл.03.04.67. *Изобретение за рубежом*, серия IV, вып. 1752 (754) (1970) 29.
6. Л.А.Резниченко, Е.М.Кузнецова, О.Н.Разумовская, Л.А.Шилкина, *ЖТФ*, **71** №5 (2001) 53.
7. Л.А.Резниченко, *Фазовые переходы и физические свойства твердых растворов n – компонентных систем на основе ниобата натрия*, Дисс... канд. физ.- мат. наук. Ростов-на-Дону, (1980) 300. (ДСП).
8. И.П.Раевский, Л.А.Резниченко, О.И.Прокопало, Е.Г.Фесенко, *Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер.*, **15** (1979) 872.
9. Е.М.Кузнецова, *Фазовые диаграммы бинарных твердых растворов на основе ниобата натрия и роль дефектной подсистемы в формировании их свойств*. Дисс... канд. физ.- мат. наук. Ростов-на-Дону, РГУ, (2001) 205 с.
10. Е.М.Кузнецова, Л.А.Резниченко, И.П.Раевский, *Труды Международного симпозиума «Упорядочения в минералах и сплавах» (ОМА-2000)*, Ростов-на-Дону, (2000) 59.
11. О.И.Прокопало, И.П.Раевский, *Электрофизические свойства оксидов семейства перовскита*. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, (1985) 103.
12. И.П.Раевский, *Явления, обусловленные взаимосвязью сегнетоэлектрических и полупроводниковых свойств в веществах кислородно-октаэдрического типа*. Дисс... канд. физ. - мат. Наук, Ростов-на-Дону, РГУ, (1995) 456.
13. Л.А.Резниченко, О.Н.Разумовская, *Сб-к тез.докл. II Всесоюз. совещания по химии твердогетела*. Свердловск, **41** (1981) 38.
14. М.Ф.Куприянов, Г.М.Константинов, А.Е.Панич, *Сегнетоэлектрические морфотропные переходы*. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, (1992) 245.
15. Л.А.Резниченко, А.Я.Данцигер, С.И.Дуднина, Л.А.Шилкина, О.Н.Разумовская, В.А.Сервули, И.В.Позднякова, *ЖТФ*, **70** №9 (2000) 112.

**NIOBATE MATERIALS IN THE FORMATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF
DEFECT SUB-SYSTEMS**

L.A.REZNICHENKO, R.Z.MEHDIEVA, L.A.SHILKINA, A.I.MAMEDOV

Qələvi metalların niobatlarının xassələrinin onların defektliyindən məxsusi (bərk məhlulların strukturunun kation-anion tərkibi ilə təyin olunan defektlər), bioqrafik (obyektlərin termodinamik tarixi ilə bağlı olan) deformasiya (xarisi təsirlər tərəfindən generasiya edilən) – kristalın mikroskopik hissələrində eokallaşmış həm nöqtəvi defektlər, həm də uzununa – xətti, həsmi defektlər daxil olmaqla asılılığı strukturun kristallokimyəvi xüsusiyyətləri ilə əlaqədardır.

Niobat materialların fiziki xassələri və faza hallarının formalaşmasında defekt daxili sistemin rolu ətraflı müzakirə olunur.

**INFLUENCE DEFECT SUB-SYSTEM ON THE FORMATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF
NIOBATE MATERIALS**

L.A.REZNICHENKO, R.Z.MEHDIEVA, L.A.SHILKINA, A.I.MAMEDOV

Dependence of NSM properties on their presence of defects was connected with crystal chemistry features of structure: own (which is determined by cation-anion composition) and SS (solid solutions), structure biographic (connected with thermodynamic history of objects) of deformational (generated by external effects); including pointwise defects localized in microscopic regions of crystal as well as extended – linear, surface, sized. The role of defect sub-system in formation of phase states and physical properties of niobate materials was discussed more detailed

Extremal properties of TP dielectric, piezoelectric and mechanical parameters, belonging to morphotropic regions was determined for all systems subjected to the morphotropic phase transition (MPT).

Редактор: М.Алиев