

Влияние несоответствия кристаллохимических параметров катионов Na и Li на диэлектрические свойства твердых растворов $\text{NaNbO}_3\text{—LiNbO}_3$

© М.П. Ивлиев, С.И. Раевская, О.Ю. Кравченко, И.П. Раевский, Л.А. Резниченко

Научно-исследовательский институт физики при Южном федеральном университете,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: rip@ip.rsu.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 10 февраля 2009 г.)

Установлено, что в твердых растворах $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ с ростом x температура Кюри–Вейсса, определенная экстраполяцией линейных участков температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости ε^{-1} из кубической фазы, резко увеличивается, хотя температура максимума $\varepsilon(T)$ уменьшается. В рамках простой теоретической модели показано, что экспериментально наблюдаемое изменение диэлектрических свойств $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ хорошо объясняется в предположении образования системы диполей за счет смещения катионов Li из центра кубооктаэдрической полости вследствие значительного стерического несоответствия катионов Na и Li.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Южного федерального университета № К-07-Т-40 и гранта РФФИ № 08-02-92006-ННС.

PACS: 77.22.Ch, 77.80.Bh, 77.84.Dy

1. Введение

Твердые растворы антисегнетоэлектрика со структурой перовскита ниобата натрия NaNbO_3 и сегнетоэлектрика со структурой ильменита LiNbO_3 являются пьезоэлектрическими материалами, широко применяемыми в высокочастотных устройствах [1,2]. В последние годы интерес к системе $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (NLN) особенно возрос, так как она является частью многокомпонентных твердых растворов (Na, Li, K) $(\text{Nb,Ta; Sb})\text{O}_3$, которые считаются наиболее перспективными бессвинцовыми пьезоэлектрическими материалами, сравнимыми по многим параметрам с пьезокерамикой на основе титаната цирконата свинца [3]. Вместе с тем представления о том, как воздействует примесь лития на свойства антисегнетоэлектрика NaNbO_3 , носят самый общий характер и нуждаются в существенной конкретизации. В настоящей работе анализируется механизм влияния Li, замещающего Na в ниобате натрия, на диэлектрические свойства твердых растворов NLN.

В [4] было обнаружено, что в перовскитах ANbO_3 ($A = \text{Na, Ag, K}$) значения температур Кюри–Вейсса T_{CW} (т.е. температур потери устойчивости относительно появления поляризации), полученных посредством экстраполяции из кубической фазы температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^{-1}(T)$, практически одинаковы. Это было истолковано в [4] так, что кубические фазы этих соединений примерно в равной степени потенциально неустойчивы относительно появления поляризации. Выбор кубической фазы в качестве основы для сравнения $\varepsilon^{-1}(T)$ обусловлен тем, что в ней отсутствует конденсат каких-либо параметров порядка, и, кроме того, она является единственной общей для всех упомянутых соединений фазой. Поэтому для корректного сопоставления температур появления

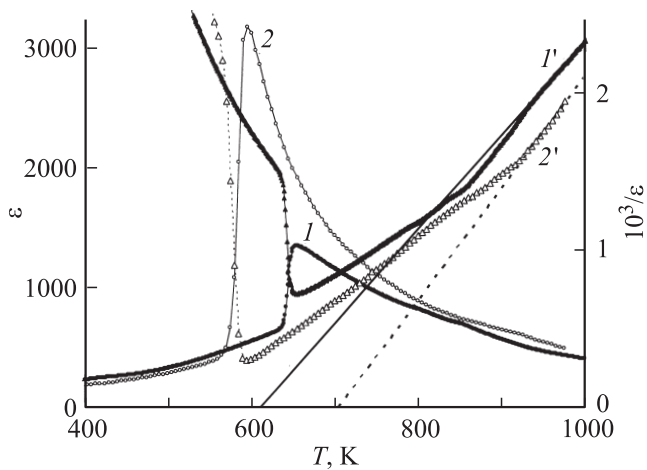
неустойчивости по поляризации — T_{CW} различных соединений этого ряда, необходимо определять T_{CW} посредством экстраполяции зависимости $\varepsilon^{-1}(T)$ из кубической фазы. Далее T_{CW} , полученную таким образом, будем обозначать T_{CWC} , т.е. T_{CW} , определенная из кубической фазы.

Тот факт, что T_{CWC} для всех трех перовскитов ANbO_3 ($A = \text{Na, Ag, K}$) оказались близки, несмотря на значительное различие кристаллохимических параметров катионов A, противоречит общепринятым представлениям, базирующимся на свойствах перовскитов ATiO_3 , согласно которым должна существовать сильная зависимость T_{CW} от параметров катиона A [2,5,6]. Также было установлено [4], что катион Nb в кубических фазах NaNbO_3 и KNbO_3 имеет восемь минимумов, смещенных из центра кислородного октаэдра, и механизмы формирования неустойчивости относительно появления поляризации в этих соединениях идентичны, причем основную роль в этом процессе играет подсистема октаэдров NbO_6 .

В настоящей работе получены и проанализированы зависимости $\varepsilon(T)$ твердого раствора $\text{Na}_{0.91}\text{Li}_{0.09}\text{NbO}_3$ в высокотемпературной кубической фазе и определено значение T_{CWC} . Установлено, что замещение натрия литием приводит к увеличению ε , а также к заметному росту T_{CWC} (примерно на 100 К при $x = 0.09$). В рамках простой теоретической модели исследован механизм влияния катионов Li^+ на основные диэлектрические свойства твердого раствора NLN.

2. Исследование диэлектрических свойств

Объектами исследования являлись керамические образцы NaNbO_3 и $\text{Na}_{0.91}\text{Li}_{0.09}\text{NbO}_3$ (NLN), полученные



Температурные зависимости ε (1, 2) и ε^{-1} (1', 2'). Частота измерений 1 МГц.

методом твердофазного синтеза из соответствующих оксидов и карбонатов с последующим спеканием методом обычного обжига или горячего прессования. Такой состав твердого раствора выбран в связи с тем, что при содержании LiNbO_3 менее 4–5 mol.% велика вероятность образования твердых растворов внедрения [7], а $x \approx 0.14$ –0.15 в данной системе соответствует пределу растворимости [1]. Рентгенофазовый анализ показал, что исследовавшиеся образцы являются однофазными и имеют структуру типа перовскита. После шлифовки на образцы в виде дисков диаметром 8–10 мм и толщиной 0.8–1 мм наносились серебряные электроды методом вжигания пасты. Диэлектрические измерения проводились с помощью измерителя иммитанса E7-20 на частоте 1 МГц в ходе непрерывного нагревания со скоростью 2–5 К/мин. Наиболее высокотемпературные прямолинейные участки экспериментальной зависимости $\varepsilon^{-1}(T)$ методом наименьших квадратов аппроксимировались линейной функцией, и $T_{\text{СWC}}$ определялась как температура, при которой эта функция обращалась в нуль.

Полученные результаты представлены на рисунке. Видно, что при добавлении к NaNbO_3 9 mol.% LiNbO_3 высота максимума $\varepsilon(T)$ значительно увеличивается, а сам максимум смещается в сторону низких температур. Такой характер изменения диэлектрических свойств согласуется с описанным в литературе для твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ [1,7]. В то же время $T_{\text{СWC}}$ состава $\text{Na}_{0.91}\text{Li}_{0.09}\text{NbO}_3$ существенно (примерно на 100 К) возрастает по сравнению с NaNbO_3 . На первый взгляд это противоречит выводам работы [4] о независимости $T_{\text{СWC}}$ перовскитов ANbO_3 от вида катиона А. Однако здесь необходимо принять во внимание следующее. Структуру кубических перовскитов с общей структурной формулой ABO_3 можно представить в виде трехмерного каркаса, образованного октаэдрами BO_6 , соединенными друг с другом одной общей вершиной, в пустотах между октаэдрами расположены катионы А. Поэтому при замене в NaNbO_3 катиона Na небольшим катио-

ном Li размер межоктаэдрической (кубооктаэдрической) полости для Li вследствие „жесткости“ октаэдров в основном определяется либо самими октаэдрами, либо соседними более крупными катионами Na. При малой концентрации Li размер полости значительно превышает собственный размер катиона лития, и он оказывается внутри полости относительно „свободен“. Более того, по аналогии с $\text{KTaO}_3:\text{Li}$ [8] есть основания полагать, что рельеф потенциальной энергии для Li в кубооктаэдрической полости имеет несколько минимумов, смещенных из центра полости. Все это обеспечивает высокую восприимчивость подсистемы катионов Li к внешним воздействиям, в частности к поляризации, что способствует формированию сегнетоэлектрического фазового состояния. Таким образом, мы полагаем, что рост $T_{\text{СWC}}$ при замещении катионов Na катионами Li обусловлен специфическими условиями, возникающими главным образом вследствие несоответствия размеров катионов А.

3. Исследование механизмов влияния Li на диэлектрические свойства NLN

Исследуем, как влияет наличие значительного несоответствия в размерах катионов при замещении натрия литием на диэлектрические свойства твердого раствора NLN. Для оценки постоянной решетки твердого раствора в кубической фазе используется метод, предложенный в [9]. Он успешно применяется для решения аналогичных задач в двойных и тройных перовскитах, и его погрешность не превышает 1% [10,11]. Согласно [9], для каждой катион-анионной пары существует равновесное расстояние — длина „ненапряженной“ связи, величина которой определяется свойствами этой пары ионов и координационным числом по кислороду. Также предполагается, что катионы А и В связаны со своими ближайшими соседями — анионами — посредством упругого взаимодействия. Жесткость связи, согласно [9], пропорциональна номинальной валентности катиона. Согласование длин катион-анионных связей в рамках структуры перовскита происходит за счет деформации „ненапряженных“ связей. В [9,10] было показано, что для соединения $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{NbO}_3$ со структурой перовскита постоянная решетки равна

$$a = 2 \frac{(1-x)n_A \frac{l_{\text{AO}}}{\sqrt{2}} + xn_{\text{A}'\text{O}} \frac{l_{\text{A}'\text{O}}}{\sqrt{2}} + n_B l_{\text{BO}}}{(1-x)n_A + xn_{\text{A}'\text{O}} + n_B}, \quad (1)$$

где l_{AO} , $l_{\text{A}'\text{O}}$, l_{BO} — соответственно равновесные (ненапряженные) А–О-, А'–О- и В–О-расстояния, n_A , $n_{\text{A}'}$, n_B — валентности катионов А, А', В. Наличие нескольких положений равновесия у катиона Nb в данном случае особой роли не играет, так как рассматривается кубическая фаза и l_{BO} — усредненная, равновесная величина.

В случае NaNbO_3 $l_{\text{NaO}} = 2.41 \text{ \AA}$, $l_{\text{NbO}} = 2.01 \text{ \AA}$ (см. таблицу в [10]), $n_{\text{Na}} = 1$, $n_{\text{Nb}} = 5$, тогда $a = 3.92 \text{ \AA}$. При этом связи Nb—O оказываются сжаты, а связи Na—O растянуты. Значение l_{LiO} в [9,10] не дано, поэтому оценку этой величины проведем по сумме ионных радиусов, взятых из [12] с учетом их координационных чисел: 12 для Li и 6 для O. Такой вывод обусловлен тем, что суммы ионных радиусов A^+ и O^{2-} из [12] для всего ряда щелочных металлов от Na до Cs хорошо согласуются по величине со значениями равновесных расстояний l_{AO} из [9,10], разница не превышает 2%. Необходимо отметить, что расстояния A—O, определенные по сумме ионных радиусов, взятых из других систем ионных радиусов (в частности, из [13]), значительно отличаются от l_{AO} из [10] и поэтому не могут использоваться в рамках данной расчетной схемы в качестве равновесных. Таким образом, считаем, что $l_{\text{LiO}} = 2.12 \text{ \AA}$. Подставив это значение в (1), находим для $\text{Na}_{0.91}\text{Li}_{0.09}\text{NbO}_3$ $a = 3.91 \text{ \AA}$. Соответственно среднее расстояние A—O (l_{AO}) в кубической полости будет $a/\sqrt{2} = 2.76 \text{ \AA}$. Отсюда видно, что замена катионов Na значительно меньшими катионами Li при малой концентрации последних очень слабо влияет и на величину постоянной решетки, и на размеры кубооктаэдрической полости. Это связано с тем, что жесткость октаэдрического каркаса, определяемая жесткостью связи Nb—O, значительно превосходит жесткость связи Li—O. Из [1] также следует, что степень влияния катиона A на параметры решетки в основном определяется величиной отношения n_B/n_A : чем оно больше, тем жестче каркас и тем меньше влияние катиона A на параметры решетки. Для рассматриваемых ниобатов это отношение равно 5:1, поэтому влияние катиона A очень незначительно. Для титанатов $n_B:n_A = 4:2$, поэтому влияние катиона A на величину a должно проявляться гораздо сильнее.

Разность $l_{\text{AO}} - l_{\text{LiO}}$ для лития составляет 0.64 \AA , для натрия $l_{\text{AO}} - l_{\text{NaO}} = 0.35 \text{ \AA}$, а для лития в $\text{NaNbO}_3 - 0.36 \text{ \AA}$. Очевидно, что ошибка в 2–3% при определении l_{LiO} не может существенно изменить эту разность. Тот факт, что размеры полости значительно превышают равновесное расстояние Li—O, означает, что катион лития внутри полости действительно относительно „свободен“; более того, разница настолько велика, что положения равновесия для катиона Li оказываются смещенными из центра полости. Такой вывод вполне согласуется с результатами теоретических расчетов *ab initio* для $\text{KTaO}_3:\text{Li}$ [8]. При этом необходимо иметь в виду, что каждый катион Li, расположенный вне центра полости, создает дипольный момент и может рассматриваться как локальный диполь.

Поскольку, согласно [4], в перовскитах ANbO_3 катионы $A = \text{Na, Ag, K}$ не оказывают существенного влияния на величины T_{CWC} , есть все основания предполагать, что наблюдаемое в NLN увеличение T_{CWC} связано именно с появлением локальных дипольных моментов, возникших вследствие нецентрального расположения катиона Li. Оценку влияния подсистемы

катионов Li проведем, используя приближение среднего поля. При этом будем полагать, что ион Li с эффективным зарядом ze располагается внутри полости на сфере радиуса d . Такое расположение обусловлено спецификой структуры кубической фазы NaNbO_3 . Дело в том, что границы кубооктаэдрической полости, в которой находится катион Li, сильно деформированы: во-первых, вследствие искажения формы октаэдров из-за нецентрального положения катиона Nb; во-вторых, вследствие поворотов октаэдров NbO_6 [4], причем характер деформации постоянно меняется. Это приводит к „размытию“ границ полости и соответственно к существенному уменьшению кубической анизотропии внутри полости, приближая ее к сферически-симметричной. Поскольку $l_{\text{AO}} - l_{\text{LiO}} \sim 0.64 \text{ \AA}$, полагаем, что радиус сферы $d < 0.6 \text{ \AA}$.

Предположение о том, что равновесные позиции лития расположены на сфере, означает, что в отсутствие внешнего поля локальный диполь может быть ориентирован с равной вероятностью в любом направлении, иначе говоря, может свободно вращаться. В качестве внешнего поля могут выступать как поля, приложенные „извне“, так и поляризация подсистемы октаэдров, а также поляризация подсистемы локальных диполей.

В соответствии с данными исследования структуры NLN [14] считаем, что в рассматриваемом твердом растворе „примесь“ (т.е. Li) распределена по объему равномерно (статистически). В этом случае при $x = 0.09$ среднее расстояние между частицами примеси составляет $\sim 2.2a$ ($a \sim 4 \text{ \AA}$ — постоянная решетки в кубической фазе). Поскольку центры октаэдров находятся гораздо ближе к локальному диполу, на расстоянии $\sim \sqrt{3}a/2$, полагаем, что прямым взаимодействием между локальными диполями можно пренебречь по сравнению с взаимодействием локальный диполь—подсистема октаэдров NbO_6 .

Для оценки влияния примеси лития на диэлектрические свойства твердого раствора NLN использовано приближение среднего поля. В этом случае вклад в неравновесный термодинамический потенциал кубической фазы твердого раствора NLN от поляризаций различных компонент раствора имеет вид

$$\delta\Phi = Ap_1^2 + Bp_2^2 - \frac{\nu}{\epsilon_0} p_1 p_2 - Ep_1 - Ep_2, \quad (2)$$

где p_1, p_2 — средняя поляризация единицы объема соответственно подсистемы октаэдров NbO_6 (их количество при замене Na на Li не меняется) и подсистемы локальных диполей, возникших вследствие смещения катионов Li из центра кубооктаэдрической полости, E — внешнее электрическое поле, ϵ_0 — электрическая постоянная. Первый член суммы характеризует вклад в термодинамический потенциал (2) от подсистемы октаэдров NbO_6 в отсутствие Li. Согласно [4], аномальные диэлектрические свойства NaNbO_3 обусловлены именно подсистемой октаэдров, поэтому при замещении натрия литием эти характеристики практически не меняются.

Второй член — от подсистемы локальных диполей в отсутствие подсистемы октаэдров. Третий — описывает взаимодействие локальных диполей с поляризацией октаэдров NbO_6 , ν — силовая постоянная, характеризующая это взаимодействие. Поскольку оценить ν не представляется возможным, она берется как феноменологический параметр теории. Последние два члена описывают взаимодействие с внешним электрическим полем (мы полагаем $E \rightarrow 0$). Как уже отмечалось, основной вклад в формирование неустойчивости по поляризации в NaNbO_3 вносит подсистема октаэдров NbO_6 , поэтому коэффициент A можно представить в виде

$$A = \frac{T - T_c}{2\varepsilon_0 C_{\text{NN}}} = \frac{1}{2\varepsilon_0 \chi_{\text{NN}}},$$

где χ_{NN} — диэлектрическая восприимчивость NaNbO_3 , $T_c \approx 600$ К и $C_{\text{NN}} = 1.6 \cdot 10^5$ К — соответственно T_{CWC} и постоянная Кюри–Вейсса для NaNbO_3 . Численные значения T_{CWC} и C_{NN} определены по данным рисунка. Значение B легко получить, используя хорошо известное соотношение, связывающее величину ориентационной поляризации не взаимодействующих между собой диполей с внешнем полем [15],

$$B = \frac{3kT}{2N(zed)^2},$$

где k — постоянная Больцмана, $N = x/a^3$ — число катионов Li в единице объема, $x = 0.09$, $a \approx 0.4$ нм — постоянная решетки NLN в кубической фазе, d — смещение катиона Li, ze — его эффективный заряд, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ С.

Равновесное значение p_2 при $E = 0$ находим, решив уравнение

$$\frac{\partial \delta\Phi}{\partial p_2} = 0,$$

откуда получаем

$$p_2 = \frac{\nu p_1}{2B\varepsilon_0}. \quad (3)$$

Подставив (3) в (2), находим эффективный неравновесный термодинамический потенциал, зависящий только от p_1 , но при этом необходимо иметь в виду, что появление p_1 сопровождается появлением p_2

$$\delta\Phi_{\text{eff}} = \left(A - \frac{\nu^2}{4B\varepsilon_0^2} \right) p_1^2 - \left(1 + \frac{\nu}{2B\varepsilon_0} \right) E p_1, \quad (4)$$

где

$$A - \frac{\nu^2}{4B\varepsilon_0^2} = \frac{1}{2\varepsilon_0 T C_{\text{NN}}} \left((T - T_c)T - \frac{x C_{\text{NN}} (zed\nu)^2}{3ka^3\varepsilon_0} \right), \quad (5)$$

$$\frac{\nu}{2B\varepsilon_0} = \frac{x(zed\nu^2)}{3kTa^3\varepsilon_0\nu}. \quad (6)$$

Значение T_{CWC} для NLN определяется из условия равенства нулю коэффициента при p_1^2 . Так как для исследуемого состава NLN ($x = 0.09$) $T_{\text{CWC}} \approx 700$ К (см. рисунок), а для NaNbO_3 $T_c = T_{\text{CWC}}(\text{NN}) \approx 600$ К, подставив эти значения в (5) и приравняв полученное выражение нулю, находим $\nu zed \approx 0.34 \cdot 10^{-30}$ С · м. Поскольку числитель коэффициента при p_1^2 в (4) — квадратный трехчлен по температуре T (5), его можно представить в виде

$$A - \frac{\nu^2}{4B\varepsilon_0^2} = \frac{(T - T_{c2})(T - T_{c1})}{2\varepsilon_0 C_{\text{NN}} T}, \quad (7)$$

где $T_{c1,2}$ — корни этого трехчлена, $T_{c1} = T_{\text{CWC1}}(\text{NLN}) \approx 700$ К, $T_{c2} \approx -100$ К.

Учитывая, что полная поляризация P равна

$$P = p_1 + p_2 = \left(1 + \frac{\nu}{2B\varepsilon_0} \right) p_1,$$

из (4) находим

$$P = \frac{\left(1 + \frac{\nu}{2B\varepsilon_0} \right)^2}{2 \left(A - \frac{\nu^2}{4B\varepsilon_0^2} \right)} E = \chi_{\text{NLN}} \varepsilon_0 E,$$

$$\chi_{\text{NLN}} = \varepsilon_{\text{NLN}} - 1,$$

где ε_{NLN} , χ_{NLN} — соответственно диэлектрическая проницаемость и диэлектрическая восприимчивость твердого раствора NLN. Отсюда следует, что диэлектрическая восприимчивость твердого раствора в кубической фазе с учетом (6) равна

$$\chi_{\text{NLN}} = \frac{C_{\text{NN}} T \left(1 + \frac{0.42}{t\nu} \right)^2}{(T - T_{c2})} \frac{1}{(T - T_{\text{CWC}})}. \quad (8)$$

Здесь t — безразмерная величина, численно равная температуре T . Для оценки величины ν необходимо принять во внимание следующее. В рамках электростатического приближения поле, действующее на подсистему локальных диполей со стороны поляризованных октаэдров, равно $p_1/3\varepsilon_0$, т.е. $\nu = 1/3$ [15]. Однако помимо этого поля необходимо также учитывать наличие других полей — деполяризующего, экранирующего и т.п. Поэтому в действительности $\nu < 1/3$. С другой стороны, если предположить, что эффективный заряд $ze = 0.65e$, а $d_{\text{max}} = 0.55$ Å, то $\nu_{\text{min}} \approx 0.06$ (поскольку $\nu zed \approx 0.34 \cdot 10^{-30}$ С · м). Таким образом, $0.06 < \nu < 0.33$. Учитывая также, что $t \sim 10^3$, получаем $0.42/t\nu \ll 1$, т.е. этим членом в (8) можно пренебречь. В результате выражение для χ_{NLN} приобретает вид

$$\chi_{\text{NLN}} = \frac{C_{\text{NN}} T}{T - T_{c2}} \left(\frac{1}{T - T_{\text{CWC1}}} \right) = \frac{C_{\text{NLN}}}{(T - T_{\text{CWC1}})}. \quad (9)$$

Оценка значений $\varepsilon = \chi + 1$ для NLN в кубической фазе по формуле (9) показала, что расчетные значения ε отличаются от экспериментальных не более чем на 3–4% и хорошо воспроизводят характер зависимости ε от T . Также необходимо отметить, что, используя (9), можно решить обратную задачу. Зная C_{NN} и T_c и имея хотя бы одно значение χ_{NLN} при какой-то определенной температуре, можно с помощью (9) рассчитать характеристики твердого раствора — $T_{CWC}(NLN)$ и C_{NLN} , а также воспроизвести зависимость $\varepsilon(T)$ во всем температурном интервале, в котором существует кубическая фаза. Так, при $T_0 = 953$ К в результате измерения было получено, что $\varepsilon_{NLN}(T_0) = 558$ (см. рисунок), тогда $\chi_{NLN}(T_0) = 557$. С учетом (5) и (7) выражение (9) можно представить в виде

$$T_0^2 - T_c T_0 - \frac{C_{NN} T_0}{\chi_{NLN}(T_0)} = D.$$

Подставив T_0 , T_c , C_{NN} и $\chi_{NLN}(T_0)$, можно определить D . Тогда значения $T_{CWC1,2}$ находим, решив уравнение

$$T^2 - T_c T - D = 0,$$

где $T_{CWC1,2}$ — его корни. В рассматриваемом случае $T_{CWC1} \approx 691$ К, $T_{CWC2} \approx -91$ К. Аналогичные вычисления, выполненные для значений ε_{NLN} при других температурах, также дали результаты, близкие к 700 К (отличие менее 3%). Для использованной упрощенной модели такое согласие между расчетными и экспериментальными данными можно считать вполне удовлетворенным.

Анализ выражений (7) и (9) показывает, что добавление „дипольной примеси“ ведет к росту T_{CWC} , при этом у константы Кюри–Вейсса смеси C_{NLN} появляется зависимость от температуры, а сама она становится меньше, чем константа Кюри–Вейсса „матрицы“. Соотношение экспериментальных значений константы Кюри–Вейсса для NaNbO_3 ($\approx 1.6 \cdot 10^5$ К) и NLN ($\approx 1.4 \cdot 10^5$ К) согласуется с предсказаниями модели.

4. Заключение

Полученные результаты показывают, что наблюдаемое при частичной замене натрия литием в NaNbO_3 изменение диэлектрических свойств обусловлено появлением дополнительных активных центров — „дипольной примеси“. Для того чтобы примесный катион проявил себя в другом качестве и превратился в „дипольную примесь“, необходимо наличие жесткого октаэдрического каркаса и большой разницы в размерах между катионами A — основным и примесным. В данном случае жесткость октаэдрического каркаса определяется большой величиной отношения валентностей катионов B и A — 5:1. При этом замещение Na катионом Li приводит к тому, что Li оказывается в полости, размеры которой значительно превосходят его собственные. В такой полости равновесные положения Li смещены из центра, и катион Li превращается в „локальный диполь“.

В свою очередь появление „локальных диполей“ способствует росту T_{CWC} . Поэтому можно утверждать, что изменение основных диэлектрических свойств твердого раствора NLN обусловлено значительным стерическим несоответствием катионов A , образующих этот твердый раствор. Необходимо особо отметить, что если бы все катионы A были одинакового размера, равного среднему размеру ионов Na и Li с учетом их концентраций, то размеры усредненного катиона A отличались бы от размеров катиона Na очень мало и это небольшое уменьшение размера практически не отразилось бы на диэлектрических свойствах твердого раствора в полном соответствии с выводами работы [4]. Однако подобное уменьшение размеров катиона A обязательно привело бы к росту температуры ротационного ФП из кубической фазы, поскольку температура ротационного ФП очень чувствительна к изменению размеров катиона A в ANbO_3 [5,16,17]. В рассматриваемом случае твердого раствора $\text{Na}_{0.91}\text{Li}_{0.09}\text{NbO}_3$ температура ротационного ФП из кубической фазы практически не изменилась по сравнению с NaNbO_3 (см. на рисунке положение излома на линиях 1' и 2', отображающих зависимость $\varepsilon'(T)$, в окрестности $T \sim 900$ К). Это означает, что размеры полости, в которой расположен катион Li определяются размерами катиона Na , а не Li , что подтверждает сделанные ранее предположения. Кроме того, вполне удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных также свидетельствует о том, что сделанные предположения, в общем, соответствуют реальной картине.

Список литературы

- [1] А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, В.П. Сахненко, А.Н. Клевцов, С.И. Дудкина, Л.А. Шилкина, Н.В. Дергунова, А.Н. Рыбьянец. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна пьезоэлектрических материалов. Изд-во Рост. гос. ун-та, Ростов н/Д (2001–2002). Т. 1, 2.
- [2] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. Физика сегнетоэлектрических явлений. Наука, Л. (1985). 396 с.
- [3] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura. Nature **432**, 84 (2004).
- [4] М.П. Ивлиев, С.И. Раевская, И.П. Раевский, В.А. Шуваева, И.В. Пирог. ФТТ **49**, 731 (2007).
- [5] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3 . Наука, Новосибирск (1981). 264 с.
- [6] Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М. (1972). 248 с.
- [7] И.П. Раевский, Л.А. Резниченко, В.Г. Смотраков, В.В. Еремкин, М.А. Малицкая, Л.А. Шилкина, Е.С. Гагарина. Кристаллография **47**, 945 (2002).
- [8] S.A. Prosandeev, E. Cockayne, B.P. Burton. Phys. Rev. B **68**, 014 120 (2003).

- [9] В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко, А.Т. Шуваев, Е.Т. Шуваева, Г.А. Гегузина. Кристаллография **17**, 316 (1972).
- [10] В.П. Сахненко, Н.В. Дергунова, Л.А. Резниченко. Энергетическая кристаллохимия твердых растворов соединений кислородно-октаэдрического типа и моделирование пьезокерамических материалов. Изд-во. Рост. гос. пед. ин-та, Ростов н/Д (1999). 322 с.
- [11] Г.А. Гегузина, В.П. Сахненко. Кристаллография **49**, 20 (2004).
- [12] В.Г. Бокий. Кристаллохимия. Наука, М. (1971). 400 с.
- [13] R.D. Shanon. Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [14] Yu.I. Yuzyuk, E. Gagarina, P. Simon, L.A. Reznitchenko, I. Hennem, D. Thiaudiere. Phys. Rev. B **69**, 144 105 (2004).
- [15] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 791 с.
- [16] М.П. Ивлиев. Кристаллография **47**, 1065 (2002).
- [17] М.П. Ивлиев, И.П. Раевский, Л.А. Резниченко, С.И. Раевская, В.П. Сахненко. ФТТ **45**, 1886 (2003).