

05;12

Новый фазовый переход в ниобате натрия

© И.П. Раевский, Л.А. Резниченко, В.Г. Смотраков, В.В. Еремкин,
М.А. Малицкая, Е.М. Кузнецова, Л.А. Шилкина

Научно-исследовательский институт физики
при Ростовском государственном университете, Россия
E-mail: smotr@ip.rsu.ru

Поступило в Редакцию 28 марта 2000 г.

Исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ монокристаллов ниобата натрия NaNbO_3 и твердых растворов $(\text{Na,Li})\text{NbO}_3$ и $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ с малым содержанием второго компонента. В NaNbO_3 обнаружен новый фазовый переход в области 150°C , сопровождающийся небольшой аномалией $\epsilon(T)$. При введении в NaNbO_3 Li или K температура перехода повышается. Рентгеноструктурные исследования, проведенные на порошках, позволяют предполагать, что этот переход происходит между двумя ромбическими фазами.

Большое число фазовых переходов (в настоящее время их известно 6 [1]), как обусловленных поворотами кислородных октаэдров, так и связанных с упорядоченным смещением ионов, уже в течение более 40 лет привлекают к антисегнетоэлектрику со структурой типа перовскита ниобату натрия NaNbO_3 (NN) внимание как теоретиков, так и экспериментаторов. Актуальность исследованиям NN придает также и то обстоятельство, что он является основой или компонентом функциональных материалов различного назначения: пьезоэлектрических, конденсаторных, электрооптических, пироэлектрических, позисторных [2–5]. Хотя по данным [1], в области от -50 до 350°C фазовых переходов в NN нет, на температурных зависимостях электрофизических параметров NN и твердых растворов на его основе в этом интервале температур часто наблюдаются небольшие аномалии [6–10], которые могут быть, в частности, связаны с неизвестными (в том числе индуцируемыми электрическим полем или примесями) фазовыми переходами. Целью настоящей работы являлись тщательные диэлектрические и структурные исследования NN и некоторых твердых растворов на его основе в области от 20 до 400°C . Поскольку большинству переходов в NN соответствуют очень слабые аномалии диэлектрической

проницаемости ε [1], диэлектрические исследования проводились на монокристаллах, так как в них аномалии ε выражены значительно более четко, чем в керамике. Монокристаллы NaNbO_3 и твердых растворов $(\text{Na,Li})\text{NbO}_3$ и $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ с малым содержанием второго компонента были получены методом массовой кристаллизации с использованием системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$ [11] и представляли собой бесцветные прозрачные пластинки с ребром до 2 мм и толщиной 0.2–0.3 мм. Диэлектрические измерения проводили на частотах 1–100 кГц с помощью моста переменного тока Р5083 в ходе непрерывного нагревания или охлаждения со скоростью 2–3 К/мин. Электроды из аквадага наносили на естественные (001) грани кристаллов. Примерное содержание LiNbO_3 (1.5–2.5 mol.%) и KNbO_3 (2–3 mol.%) в исследованных кристаллах $(\text{Na,Li})\text{NbO}_3$ и $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ было оценено путем сопоставления их структурных параметров и температур фазовых переходов с результатами исследования керамических образцов и литературными данными для кристаллов [12–14] этих же твердых растворов.

На рис. 1 показаны зависимости $\varepsilon(T)$ кристалла NN, а также кристаллов $(\text{Na,Li})\text{NbO}_3$ и $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$. На всех зависимостях, кроме аномалий в области 240–270 и 350–360°С, соответствующих известным фазовым переходам [1,12–14], наблюдаются небольшие аномалии $\varepsilon(T)$ в области 150°С для NN и 175–185°С для кристаллов твердых растворов. Эти аномалии наблюдались в большом числе кристаллов, в том числе выращенных в различных опытах. Кроме того, при изменении содержания Li и K в кристаллах твердых растворов закономерно изменялись и температуры всех аномалий $\varepsilon(T)$. Эти данные позволяют предполагать, что аномалия $\varepsilon(T)$ в области 150°С в NN связана с фазовым переходом. Следует отметить, что анализ опубликованных данных по свойствам кристаллов и керамик NN показывает, что небольшие аномалии $\varepsilon(T)$ в области 150°С неоднократно наблюдались и ранее [7–10], однако им не придавалось значения в связи с их малой величиной по сравнению с аномалиями, соответствующими известным фазовым переходам.

Несмотря на то что обнаруженные аномалии $\varepsilon(T)$ довольно сильно размыты по сравнению с аномалиями, соответствующими известным фазовым переходам, температуры всех аномалий практически не зависят от частоты измерительного поля в диапазоне 1–100 кГц. Как видно из рис. 1, для аномалий $\varepsilon(T)$, соответствующих известным фазовым переходам, характерен значительный температурный гистерезис (чтобы не перегружать рисунок, зависимость $\varepsilon(T)$ в режиме охлаждения

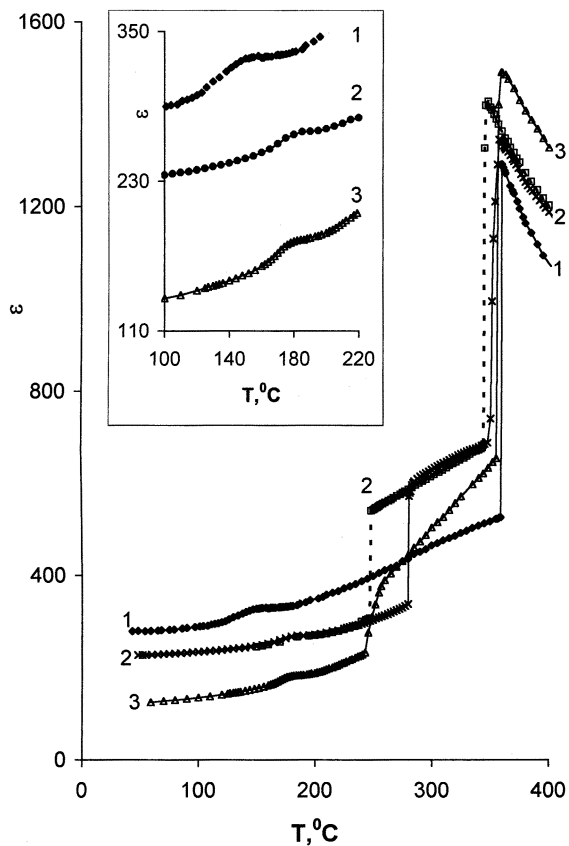


Рис. 1. Зависимости $\varepsilon(T)$ кристаллов NaNbO_3 (1) и твердых растворов $(\text{Na,Li})\text{NbO}_3$ (2) и $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ (3) с малым содержанием второго компонента, измеренные на частоте 1 kHz в ходе нагревания (сплошные линии) и охлаждения (пунктир).

приведена только для кристалла $(\text{Na,Li})\text{NbO}_3$). В отличие от этого температурное положение обнаруженных аномалий $\varepsilon(T)$ практически не зависит от того, производились ли измерения в режиме нагрева или охлаждения. Эти результаты позволяют предполагать, что характер фазового перехода в NN в области 150 °C близок ко второму роду.

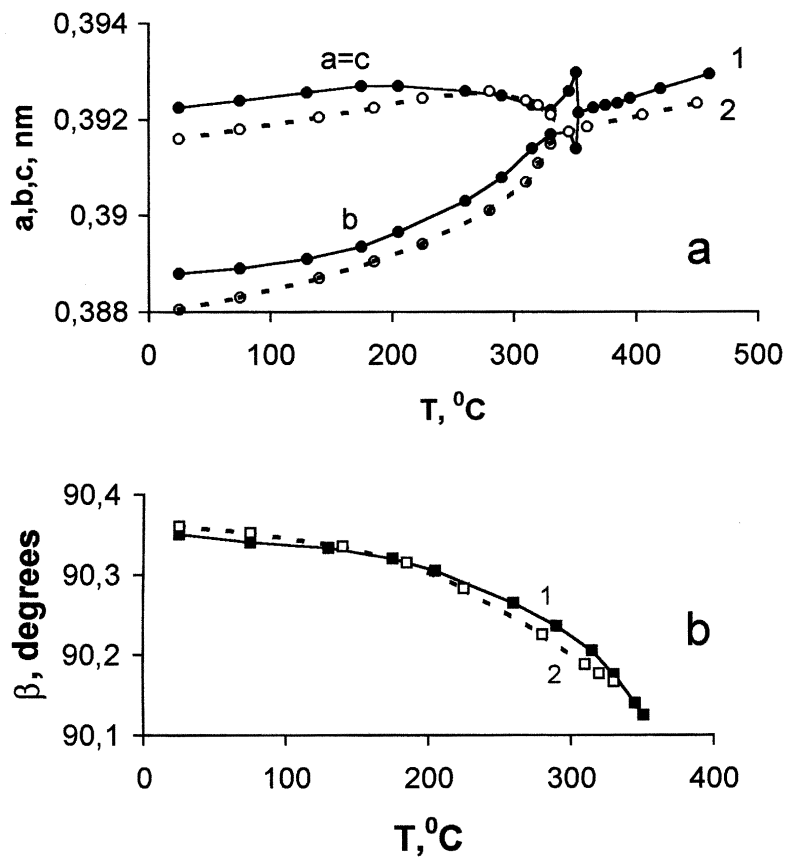


Рис. 2. Температурные зависимости параметров ромбически искаженной перовскитовой ячейки порошков NaNbO_3 (1) и $\text{Na}_{0.975}\text{Li}_{0.025}\text{NbO}_3$ (2).

Исследования кристаллов в поляризованном свете показали, что движение фазовых фронтов или изменение характера погасания имеют место лишь при температурах 240–270 и 350–360 $^\circ\text{C}$, соответствующих известным фазовым переходам. Подобные результаты были получены ранее [12] для кристаллов $\text{Na}_{0.98}\text{Li}_{0.02}\text{NbO}_3$. Вместе с тем в [12]

было зарегистрировано изменение наклона температурной зависимости величины двупреломления в области 150°C , которое может быть связано с фазовым переходом.

Проведенные нами исследования температурных зависимостей структурных параметров порошков NaNbO_3 и $\text{Na}_{0.975}\text{Li}_{0.025}\text{NbO}_3$, синтезированных методом твердофазных реакций, показали (рис. 2) отсутствие изменений симметрии перовскитовой ячейки в области температур от 25 до $330\text{--}350^{\circ}\text{C}$. В области $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$, где были обнаружены аномалии $\varepsilon(T)$, наблюдаются лишь небольшие изменения наклона температурных зависимостей параметров a , b и c , а также угла β ромбической элементарной ячейки. Отметим, что в области 270°C , где в $\text{Na}_{0.975}\text{Li}_{0.025}\text{NbO}_3$ имеет место фазовый переход, сопровождающийся четко выраженной аномалией $\varepsilon(T)$, также регистрируются лишь сравнительно небольшие изменения наклона температурных зависимостей параметров элементарной ячейки. Полученные результаты хорошо согласуются с данными структурных исследований порошков состава $\text{Na}_{0.98}\text{Li}_{0.02}\text{NbO}_3$, приведенными в [13], и позволяют предполагать, что фазовый переход в NN и его твердых растворах, которому соответствуют небольшие аномалии $\varepsilon(T)$ в области $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$, происходит между двумя ромбическими фазами.

Таким образом, результаты диэлектрических, оптических и структурных исследований, а также анализ литературных данных свидетельствуют о том, что в NaNbO_3 , помимо известных шести фазовых переходов, имеется еще один переход, близкий ко второму роду, в области 150°C , предположительно, между двумя ромбическими антисегнетоэлектрическими фазами. Наличие в NaNbO_3 и его твердых растворах фазового перехода в области $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$, попадающей в интервал рабочих температур многих функциональных материалов на основе NN, может оказывать существенное влияние на температурную и временную стабильность их характеристик. Это обстоятельство необходимо учитывать при разработке новых материалов различного назначения, включающих в качестве одного из компонентов NaNbO_3 . В частности, актуальным является уточнение как фазовых диаграмм температура–состав твердых растворов на основе NaNbO_3 , так и теоретических моделей, описывающих последовательность фазовых переходов в NaNbO_3 .

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, проект № 99–02–17575.

Список литературы

- [1] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. // Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 396 с.
- [2] Borelly N.F., Layton M. // IEEE Trans. Electron. Devices. 1969. V. 16. N 6. P. 511–514.
- [3] Wang P., Bai T., Chen Z., Liu M. // J. Huazhong Univ. Sci. and Technol. 1988. V. 16. N 5. P. 123–128.
- [4] Раевский И.П., Резниченко Л.А., Малицкая М.А. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 3. С. 6–11.
- [5] Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Дудкина С.И. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Оптимизация поиска. Ростов-на-Дону: Изд-во "Пайк", 1995. 92 с.
- [6] Исупов В.А. // Изв. АН СССР. Сер. Физич. 1958. Т. 22. № 12. С. 1504–1507.
- [7] Крайник Н.Н. // ФТТ. 1960. Т. 2. № 4. С. 685–690.
- [8] Pardo L., Duran-Martin P., Mercurio J.P. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 1997. V. 58. N 9. P. 1335–1339.
- [9] Konieczny K., Smiga W., Kus C. // Ferroelectrics. 1997. V. 190. P. 131–135.
- [10] Konieczny K. // Mater. Sci. Enginer. 1999. V. B60. P. 124–127.
- [11] Смотраков В.Г., Раевский И.П., Малицкая М.А. и др. // Неорганические материалы. 1980. Т. 16. В. 5. С. 1065–1068.
- [12] Sadel A., Von der Mühl R., Ravez J. // Mater. Res. Bull. 1983. V. 18. P. 45–51.
- [13] Sadel A., Von der Mühl R., Ravez J. et al. // Solid State Commun. 1982. V. 44. N 3. P. 345–349.
- [14] Badurski M., Stroz K. // J. Cryst. Growth. 1979. V. 46. P. 274–276.