

05;08;12

Полиморфизм пентаоксида ниобия и свойства ниобатов щелочных металлов — основ сегнетопъезоэлектрических материалов

© *Е.М. Кузнецова, Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская,
Л.А. Шилкина*

Научно-исследовательский институт физики
Ростовского государственного университета
E-mail: esmit@krinc.ru

В окончательной редакции 20 сентября 2000 г.

Установлено существенное влияние полиморфных модификаций пентаоксида ниобия на свойства синтезированных порошков и керамик ниобатов щелочных металлов. Показано, что переход из двухфазного в однофазное состояние при термообработке Nb_2O_5 приводит к сдвигу фазовых равновесий в образующихся на его основе твердых растворах, совершенствованию их кристаллической структуры и экстремальному поведению электрофизических параметров. Сделано заключение о целесообразности использования полученных результатов при разработке практически важных сегнетопъезоэлектрических материалов.

Сегнетопъезоэлектрические керамические материалы (СПКМ) на основе ниобатов щелочных металлов (НЩМ) благодаря уникальным сочетаниям физических свойств нашли широкое применение в квантовой электронике, электрооптике, СВЧ-пъезотехнике и др. [1]. Основным компонентом при их создании является пентаоксид ниобия. Промышленно выпускаемый Nb_2O_5 практически всегда многофазен с наиболее частым преобладанием высокотемпературной модификации α_1 . Процентное соотношение и параметры сосуществующих фаз не регламентируются действующим Стандартом и от партии к партии Nb_2O_5 не воспроизводятся. Такая нестабильность кристаллической структуры Nb_2O_5 , безусловно, может оказать существенное влияние на конечные свойства СПКМ и воспроизводимость их при массовом производстве.

С целью установления закономерностей изменения свойств ниобатных СПКМ от полиморфного состояния Nb_2O_5 предпринято изучение

Результаты рентгенографического исследования представленных партий (до термообработки) (оригинальные данные)

№ партий	Симметрия α_1 - и η -модификаций	Параметры элементарной ячейки							
		α_1 -модификаций				η -модификаций			
		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	β	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	β
47	Моноклинная	21.11	3.809	19.35	119°58'	28.58	3.817	17.52	119°48'
48	—”—	21.06	3.806	19.32	119°42'	28.55	3.820	17.47	124°42'
70	—”—	21.29	3.828	19.46	120°43'	28.65	3.821	17.44	124°13'

заводских партий этого монооксида, синтезированных с их участием порошков твердых растворов (ТР) НЩМ и изготовленных керамик.

Были отобраны три партии Nb_2O_5 квалификации ”Нбо-пт”, в которых содержание η -фазы (по данным проведенного нами рентгенографического анализа)¹ составило 65% (партия 47), 80% (п. 70), 85% (п. 48) от количества основной α_1 -фазы. Оригинальные экспериментальные данные по рентгенографическому определению фазового состава исследованных нетермообработанных образцов приведены в таблице. Эти данные находятся в хорошем согласии с параметрами решеток модификаций α_1 , η -фазы Nb_2O_5 , представленными в [2]. Поскольку, в интервале температур 1000 ÷ 1400°С устойчива именно она (α_1), можно предположить, что η -фаза более низкотемпературна. Чтобы исключить ее вклад в формирование свойств СПКМ, была осуществлена термообработка партий при различных температурах (T_{TO}) из интервала 950–1250°С с выдержкой при каждой температуре в течение двух часов. Оказалось, что повышение T_{TO} приводит к уменьшению концентрации η -фазы и ее практическому исчезновению при 1120°С в п. 70, 1150°С в п. 48, 1170°С в п. 47. Выше 1180°С все партии Nb_2O_5 содержат только α_1 -модификацию (рис. 1). ”Очищение” Nb_2O_5 от η -фазы сопровождается и совершенствованием структуры основной α_1 -фазы, о чем свидетельствует сужение соответствующих дифракционных линий.

¹ Содержание η -фазы оценено по значению отношения интенсивностей сильных дифракционных линий 110 каждой из сосуществующих модификаций ($I_{110\eta}/I_{110\alpha_1}$).

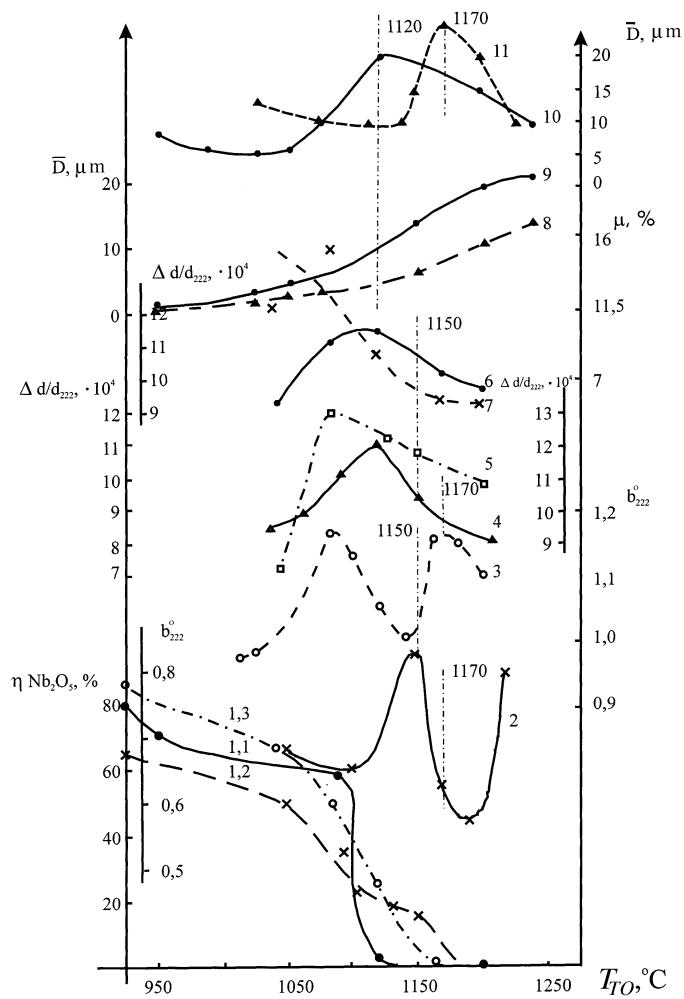


Рис. 1. Зависимости процентного содержания η -фазы Nb_2O_5 (1.1 — п. 70, 1.2 — п. 47, 1.3 — п. 48), полуширины рентгеновской линии b_{222} (2 — п. 47, синтезированный ТР 1; 3 — п. 48, синтезированный ТР 2), микродеформаций $\Delta d/d_{222}$ (4 — п. 47, ТР 1; 5 — п. 48, ТР 1; 6 — п. 48, ТР 2), процентного содержания Rh -фазы μ (7), D (8 — п. 70, синтезированный ТР 2; 9 — п. 70, Nb_2O_5 ; 10 — п. 70, керамика ТР 2; 11 — п. 47 керамика ТР 2) от T_{TO} .

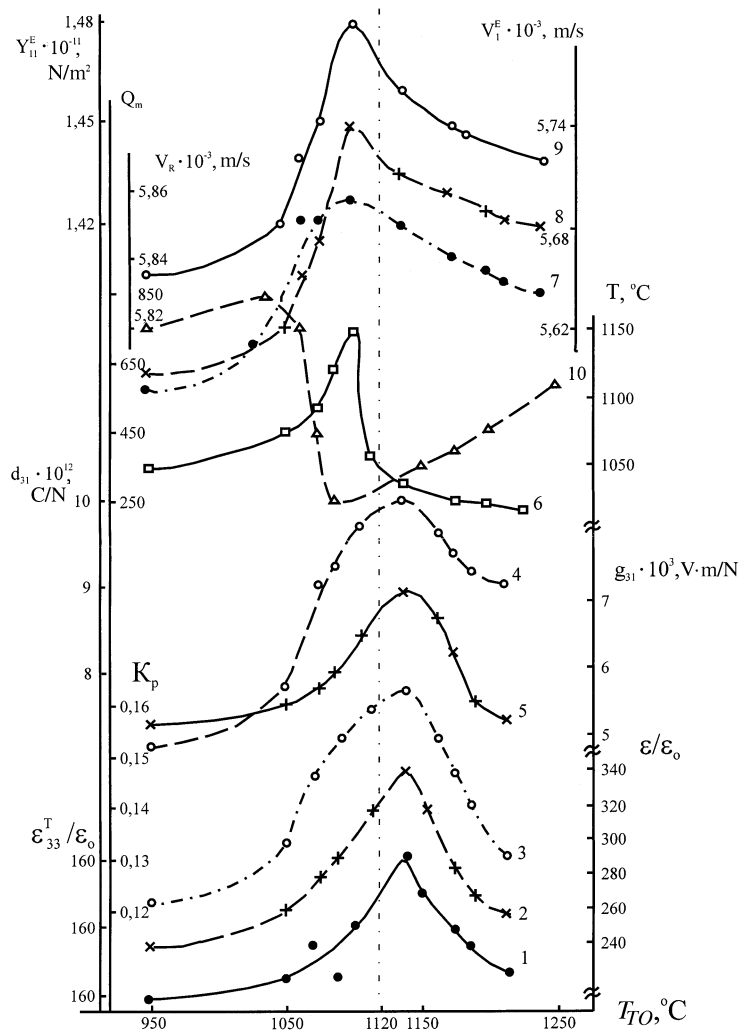


Рис. 2. Зависимости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (1), ϵ/ϵ_0 (2), K_p (3), d_{31} (4), пьезочувствительности g_{31} (5), Q_m (6), скоростей звука V_R (7), V_1^E (8), Y_{11}^E (9), T от T_{TO} .

Рентгенографический анализ синтезированных порошков и керамик ТР состава $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ($x = 0.10$ – ТР1, $x = 0.13$ – ТР2), полученных из обожженных проб анализируемых партий, показал, что параметры, объемы и деформации кристаллических ячеек остались практически теми же: отклонение от исходных значений составило $\sim 1.5\%$. Значительные изменения претерпели характеристики, определяющие фазовые равновесия в ТР, и совершенство их кристаллической структуры: отмечено уменьшение количества одной из сосуществующих в ТР 2 фаз² (μ); интегральной ширины рентгеновской линии (b_{222}) и микродеформаций $(\Delta d/d)_{222}$. Аномальное поведение этих характеристик вдали от момента перехода $\alpha_1 + \eta \rightarrow \alpha_1$, вероятно, связано с началом потери устойчивости η -фазы (рис. 1). Обращает на себя внимание факт аномального роста среднего размера зерен (\bar{D}) керамик вблизи T_{TO} (рис. 1). Причина наблюдаемого может заключаться в следующем. Повышение T_{TO} приводит к резкому укрупнению частиц Nb_2O_5 и соответственно возрастанию размера частиц синтезированных порошков. Вдали от структурных превращений это приводит к потере активности синтезированных порошков к рекристаллизации при спекании и в результате к уменьшению \bar{D} керамики. Максимальные значения \bar{D} вблизи T_{TO} по аналогии с эффектом Хедвала (повышенной реакционной способностью твердых тел во время или в результате полиморфных превращений) обусловлены, по-видимому, интенсификацией диффузионных процессов, инициированной высокой подвижностью составных частей решетки при ее перестройке. В пользу разумности такой интерпретации свидетельствуют и минимальные при T_{TO} значения температуры начала интенсивного уплотнения синтезированных порошков при спекании и оптимальных температур спекания T ТР.

Поведение структурных и микроструктурных характеристик ТР определяет немонотонные изменения их диэлектрических, пьезоэлектрических, механических и упругих свойств (рис. 2) с экстремумами в окрестности температуры полиморфного превращения в Nb_2O_5 . Измерялись диэлектрические проницаемости до $(\varepsilon/\varepsilon_0)$ и после $(\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0)$

² В ТР 2 в соответствии с фазовой диаграммой системы $(\text{Na,Li})\text{NbO}_3$ сосуществуют ромбоэдрическая (Rh) и ромбическая (R) фазы [3]. Так как однозначно разделить на рентгенограмме мультиплеты, принадлежащие Rh - и R -фазам, невозможно вследствие их наложения, процентное содержание Rh -фазы (μ) оценивалось как $(I_{211}^{Rh} / \sum_{N=6} I_{N=6}^{Rh+R}) \cdot 100\%$, где I_{211}^{Rh} — интегральная интенсивность отражения 211 Rh -фазы; $\sum_{N=6} I_{N=6}^{Rh+R}$ — интегральная интенсивность всего мультиплета с $N = h^2 + k^2 + l^2 = 6$.

поляризации, коэффициент электромеханической связи K_p , пьезомодуль d_{31} , пьезочувствительность g_{31} , механическая добротность Q_M , скорости звука V_R , V_I^E и модуль Юнга Y_{11}^E). Это напоминает соответствующий ход параметров вблизи концентрационных сегнето-сегнетоэлектрических переходов (морфотропные переходы) с единственной разницей, что отклик керамики на структурную перестройку реализовался, по существу, во втором "поколении", поскольку переход имел место в исходном реагенте.

Таким образом, полиморфное состояние Nb_2O_5 оказывает существенное влияние на характеристики синтезированных порошков ТР НЦМ и формирование экстремальных свойств образующихся керамик, что необходимо учитывать при разработке Nb-содержащих СПКМ.

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

Список литературы

- [1] Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Резниченко Л.А. и др. // ЖТФ. 1982. Т. 52. № 11. С. 2262–2266.
- [2] Powder Diffraction. File. Data. Cards. Inorganic Section. Set. 16–57, 20–804. ICPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA, 1948–1977.
- [3] Резниченко Л.А., Шилкина Л.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. № 5. С. 1118–1121.