

05;12

Огромная пьезоэлектрическая анизотропия ниобата натрия с композитоподобной структурой

© Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, А.В. Турик, С.И. Дудкина

Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета,
344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: klevtsov@ip.rsu.ru

(Поступило в Редакцию 18 мая 2001 г.)

На основе рентгенографических и электрофизических исследований керамик ниобата натрия стехиометрического и нестехиометрического состава сделано заключение о возможном механизме достижения в них бесконечного отношения коэффициентов электромеханической связи толщинной и планарной мод колебаний, связанном с композитоподобным строением объектов. Показано, что такое строение может быть сформировано за счет присутствия упорядоченных протяженных дефектов — незаполненных каналов (в местах сочленения колонок или блоков ненарушенной структуры), играющих роль микротрещин. Под действием возникающих в местах их зарождения механических напряжений возможно изменение доменной структуры и возникновение анизотропного распределения поляризованных кластеров сегнетоэлектрической фазы, что также может привести к увеличению пьезоэлектрической анизотропии.

В [1] нами установлен факт существования в поляризованных стехиометрических и нестехиометрических керамиках ниобата натрия (НН, NaNbO_3) в интервале температур 20–300°C пьезоэлектрического эффекта, сопровождающегося пьезорезонансной дисперсией диэлектрической проницаемости. Отмечалось, что это обстоятельство наряду с наблюдением петель диэлектрического гистерезиса [2] свидетельствует о возникновении в антисегнетоэлектрической (АСЭ) ромбической *Pbma* фазе НН под действием поляризующего электрического поля полярных микродоменов — сегнетоэлектрических (СЭ) кластеров. Измеренные величины пьезомодулей d_{33} стехиометрического НН при комнатной температуре составляли от 25 до 50 pC/N. Величины коэффициентов электромеханической связи толщинной моды колебаний составляли $K_t = 0.25–0.31$, величины механической добротности $Q_{Mm} = 2–7$. Все исследованные составы имели очень планарные коэффициенты электромеханической связи ($K_p \Rightarrow 0$) и пьезомодули $d_{31} \Rightarrow 0$ и, следовательно, очень большие величины анизотропии коэффициентов электромеханической связи $K_t/K_p \rightarrow \infty$ и пьезомодулей $d_{33}/|d_{31}| \rightarrow \infty$.

Аналогичная ситуация ранее была обнаружена и подробно исследована [3,4] в некоторых сегнетокерамиках на основе титаната свинца (ТС, PbTiO_3). В связи с этим авторы [1] полагали, что причина большой пьезоэлектрической анизотропии в НН та же, что и в ТС: малые величины и малая анизотропия компонент тензора диэлектрических проницаемостей однодоменных кристаллов НН в метастабильной СЭ фазе, а также особенности доменной структуры и распределения кластеров СЭ фазы.

В настоящей работе авторы выдвигают гипотезу о еще одной возможной причине очень большой пьезоэлектрической анизотропии НН — его композитоподобном строении. Основными отличиями таких материалов от

обычных керамик являются [5] достаточно высокие K_t при близких к нулю или вообще отсутствующих планарных модах колебаний и чрезвычайно низкие (до нескольких единиц) значения механической добротности Q_{Mm} . Поскольку именно такая совокупность параметров характерна для некоторых видов керамик НН, то можно говорить о композитоподобии их структуры.

По-видимому, по аналогии с керамическими материалами на основе ТС в НН возможен тот же механизм формирования композитоподобного состояния: развитие анизотропной структуры протяженных дефектов (типа микротрещин [6–9]). Но поскольку в отличие от ТС в НН методами оптической электронной микроскопии высокого разрешения не удалось визуализировать упорядоченно расположенные микротрещины, то можно предположить что в их роли выступают какие-то другие протяженные дефекты, образующие полости, подобные микротрещинам. Возникновение таких полостей может быть связано с кристаллохимическими особенностями структуры анализируемого объекта, а именно его блочным строением за счет развития структур сдвига (СС) [10–12]. Их существование в НН, более сложных ниобиевых оксидах и их твердых растворах (ТР), подтвержденное нами методом порошковой рентгеновской дифракции [13–15], обусловлено "наследованием" склонности к их образованию от пентаоксида ниобия (Nb_2O_5) [16,17], основного, наиболее термически устойчивого из реагентов, участвующих в синтезе ниобатных материалов.

Характерной чертой СС является исключение анионных вакансий, возникающих из-за легкого изменения Nb степени окисления $(\text{Nb}_{1-x}^{5+}\text{Nb}_x^{4+})_2\text{O}_{5-x}^{2-}\square_x$ (\square — анионная вакансия), путем сдвига одной части структуры относительно другой вдоль определенного кристаллографического направления. В Nb_2O_5 такой сдвиг развивается чаще всего в двух или трех практически ортогональных направлениях, что приводит к образованию соот-

ветственно либо прямоугольных колонок бесконечной длины с сечением $m \times n$ кислородных октаэдров, либо блоков $m \times n \times p$ ($p = 1, 2$) [16,17]. В местах стыков колонок и блоков образуются полости (каналы), внутри которых возможны как окта-, так и тетраэдрические позиции [16]. Существование последних в НН доказано нами в [18] методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии. В такой структуре атомы Nb, сохраняя октаэдрическую координацию, находятся на двух уровнях ($Z = 0$ и $Z = 1/2$), смещаясь на $1/2$ диагонали октаэдра в соседних блоках. Из 14 известных модификаций Nb_2O_5 12 имеют блочную структуру. Наиболее устойчивая высокотемпературная полиморфная модификация $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ получается из структуры типа ReO_3 повторением плоскостей (209) и (601); возникающая блочная структура имеет вид $3 \times 4 \times 1 + 3 \times 5 \times \infty$, при этом колонки $3 \times 5 \times \infty$ параллельны оси "в" элементарной ячейки Nb_2O_5 .

В НН нами выявлены три системы плоскостей кристаллографического сдвига (ПКС), также параллельных оси "в" [010] кристалла, образующие два типа сечений $m \times n$ октаэдров, один из которых относится к блокам $m \times n \times p$, другой — к колонкам $m \times n \times \infty$ октаэдров. Направление смещения атомов Nb из идеальных положений, определенное на монокристаллах, позволяет предположить, что ПКС являются плоскости (102) и (201), а величина p в формуле $m \times n \times p$ равна 2.

Периодическое повторение ПКС должно привести к появлению на рентгенограммах рядом с основными отражениями сателлитных максимумов, расстояние от которых до основного отражения обратно пропорционально длине волны (λ) возмущения, вызванного нарушающим идеальную решетку кристаллографическим сдвигом, т.е. расстоянию между ПКС [19,20]. На рент-

Характеристики структуры и электрофизических свойств стехиометрического и нестехиометрического ниобата натрия

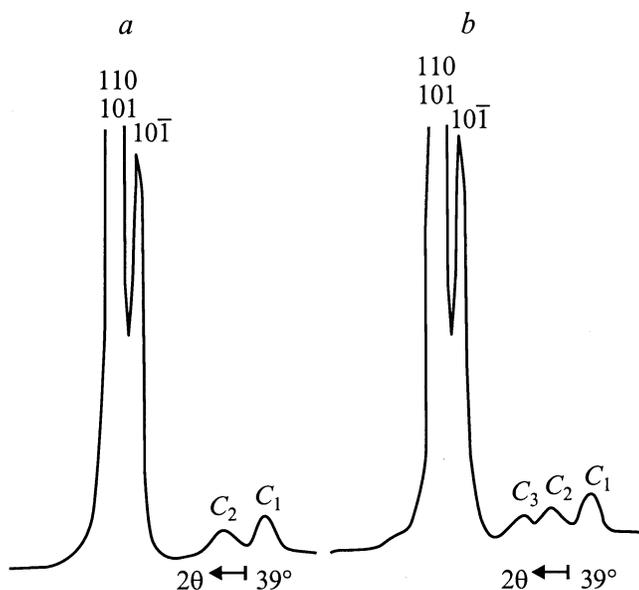
Состав	ρ , ρ/cm^3	K_t	K_p	C_1		C_2		I_{rel}
				$\lambda, \text{\AA}$	N	$\lambda, \text{\AA}$	N	
NaNbO_3 "осч" гранулированный	4.31	0.31	0.10	69.4	12.6	42.12	7.6	0
NaNbO_3 "осч" не гранулированный	3.1	0.31	0	79.3	14.4	40.9	7.4	8
NaNbO_3 "Нбо-Пт" гранулированный	3.23	0.26	0	67.5	12.5	41.38	7.5	10
$\text{Na}_{0.88}\text{NbO}_3$ "Нбо-Пт" не гранулированный	3.09	0.25	0	68.5	12.4	41.02	7.44	10
$\text{Na}_{0.86}\text{NbO}_3$ "Нбо-Пт" не гранулированный	3.40	0.25	0	67.9	12.6	41.38	7.50	10

генограммах исследуемых образцов видны либо два (C_1, C_2) (рис. 1, а), либо три (C_1, C_2, C_3) (рис. 1, б) сателлита, соответствующих расстоянию между ПКС $\sim 70\text{--}80 \text{\AA}$ (C_1), $\sim 60\text{--}70 \text{\AA}$ (C_2), $\sim 40 \text{\AA}$ (C_3) и характеризующих образование колонок и (или) блоков ненарушенной структуры. Появление сателлитных максимумов только со стороны меньших углов θ , возможно, связано с корреляцией беспорядков смещения и замещения. Упорядоченно расположенные вдоль направления [010] колонки бесконечной длины сопряжены в местах стыков также упорядоченными каналами с вакантными или заполненными октаэдрическими позициями.

Образцы для исследований НН стехиометрического и нестехиометрического состава получены по обычной керамической технологии (твердофазный синтез при $800\text{--}850^\circ\text{C}$ с последующим спеканием без давления при $1220\text{--}1240^\circ\text{C}$) с использованием особо чистого ("осч") или технического ("Нбо-Пт") Nb_2O_5 и применением гранулирования (или без него) синтезированных порошков двухступенчатой протиркой отпрессованных блочков сначала через сито с размером ячейки $0.7\text{--}0.9 \text{ mm}$ после четырехчасовой выдержки в закрытом сосуде — через сито $0.25\text{--}0.30 \text{ mm}$. Такая операция приводила к значительному увеличению плотности заготовок и (после их спекания) керамических образцов.

В таблице приведены сведения об измеренной плотности ρ , значениях λ , количестве (N) кислородных октаэдров, размещающихся между ПКС, величинах K_t и K_p , I_{rel} — отношения интенсивности рентгеновской линии 430 примесного соединения NaNb_3O_8 к интенсивности линии 100 NaNbO_3 стехиометрического и нестехиометрического состава.

Хорошо видно, что бесконечной анизотропией свойств обладают менее плотные образцы с небольшой примесью промежуточной фазы состава NaNb_3O_8 . Конечная величина отношения K_t/K_p характерна для высокоплотного, беспримесного НН, полученного с использованием



Фрагменты рентгенограмм керамики NaNbO_3 , включающие отражения 110, $10\bar{1}$ и сателлитные максимумы: а — два (C_1, C_2); б — три (C_1, C_2, C_3).

гранулирования синтезированных порошков. Это может быть связано со следующим.

Как известно [21], в перовскитах при кристаллографическом сдвиге исключаются не только анионные, но и кубооктаэдрические А-позиции. В результате этого в НН всегда присутствуют избыточные атомы Na ($\sim 4-6$ at.%). Эти свободные атомы при определенных условиях получения образцов, обеспечивающих наилучшую растворимость компонентов (гранулирование на стадии синтеза, спекание методом горячего прессования и т.д.), могут заполнять существующие в структуре НН вакантные регулярные и нерегулярные позиции, в том числе и внутри межколонных и межблочных каналов. При этом, поскольку у нас нет доказательств сверхрешоточного упорядочения Na, можно предположить, что его распределение в этих каналах соответствует модели случайного заполнения, как это имеет место для Ge в соединении $\text{GeO}_2:9\text{Nb}_2\text{O}_5$ [22]. Кристаллизующийся в таких условиях НН беспримесен и высокоплотен. При незаполнении таких пустот атомами Na (образующими побочное примесное соединение) эти каналы играют, по-видимому, роль направленных микротрещин. Возникающие в местах их зарождения достаточно высокие механические напряжения ведут к резкому повышению внутреннего трения и, как следствие, снижению $Q_{\text{Мм}}$. В то же время такие пустоты ослабляют и подавляют планарную моду колебаний, что ведет к увеличению отношения K_t/K_p . Возможно, что существенным фактором, также приводящим к увеличению пьезоэлектрической анизотропии, являются изменение доменной структуры и возникновение анизотропного распределения поляризованных кластеров СЭ фазы, происходящие под действием упомянутых механических напряжений. В пользу разумности сделанных предположений говорит и факт развития бесконечной пьезоэлектрической анизотропии в керамиках на основе ТС с повышенной пористостью, т.е. когда в образцах появляется достаточно большое количество микротрещин и прочность образцов существенно снижается [6–9].

Таким образом, дополнительной причиной, приводящей к возникновению огромной пьезоэлектрической анизотропии в некоторых видах стехиометрического и нестехиометрического НН, является его композитоподобное строение за счет присутствия упорядоченных протяженных дефектов — незаполненных каналов (в местах сочленения колонок или блоков ненарушенной структуры), играющих роль микротрещин.

Отметим, что, поскольку, в керамиках на основе ТС и в родственных ему Ti-содержащих материалах СС, “наследуемые” от рутила TiO_2 [16], также имеют место [23], этот фактор может вносить свой вклад в анизотропию пьезокоэффициентов подобных объектов.

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

Список литературы

- [1] Reznichenko L.A., Turik A.V., Kuznetsova E.M., Sakhnenko V.P. // J. Phys. Phys. 2001. Vol. 13. N 17. P. 3875–3882.
- [2] Dungan R.H., Golding R.D. // J. Amer. Ceram. Soc. 1964. Vol. 47. N 2. P. 73–76.
- [3] Turik A.V., Topolov V.Yu. // J. Phys. D. 1997. Vol. 30. N 11. P. 1541–1549.
- [4] Turik A.V. // Ferroelectrics. 1999. Vol. 222. N 1–4. P. 33–40.
- [5] Smith W.A., Shaulov A.A. // Ferroelectrics. 1988. Vol. 87. N 1–4. P. 309–320.
- [6] Макарьев Д.И., Клевцов А.Н., Сервули В.А., Шилкина Л.А. // Тр. Междунар. научно-практической конф. “Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения” (“Пьезотехника-99”). Ростов-на-Дону, 1999. Т. 1. С. 44–56.
- [7] Дулькин Е.А., Гребенкина Л.И., Макарьев Д.И. и др. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 22. С. 21–25.
- [8] Макарьев Д.И., Клевцов А.Н., Сервули В.А. // Электронный журнал “Исследовано в России”. 1999. № 57. <http://Zhurnal/mipt/rssi/ru/articles/1999/058.pdf>.
- [9] Макарьев Д.И., Клевцов А.Н., Сервули В.А. // Тез. докл. XV Всерос. конф. по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XV). Ростов-на-Дону, 1999. С. 292.
- [10] Wadsley A.D. // Rev. Pure Appl. Chem. 1955. Vol. 5. N 1. P. 165–171.
- [11] Wadsley A.D. Non-Stoichiometric Compounds. London: Academic Press, 1964. P. 98.
- [12] Anderson J.S. Surface Defect Properties of Solids. London: Chemical Society, 1972. Vol. 1. P. 5.
- [13] Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А. // Тр. Междунар. научно-практической конф. Пьезотехника-97. Обнинск, 1997. С. 191–196.
- [14] Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Разумовская О.Н. // Тр. 8-го Междунар. симпозиума по физике сегнетоэлектриков-полупроводников (JMES-8). Ростов-на-Дону, 1998. Вып. 7. С. 192–193.
- [15] Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н. // Тез. докл. XV Всерос. конф. по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XV). Ростов-на-Дону, 1999. С. 294.
- [16] Rao C.N.R., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела / Пер. с англ. Новосибирск: Наука, 1990. 520 с.
- [17] Файрбротер Ф. Химия ниобия и тантала. М.: Химия, 1972. 276 с.
- [18] Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Титов С.В. и др. // Тр. Междунар. симпозиума “Упорядочения в минералах и сплавах” (ОМА-2000). Ростов-на-Дону, 2000. С. 111–126.
- [19] Вустер У. Диффузия рассеяния рентгеновских лучей в кристаллах М.: ИЛ, 1963. 288 с.
- [20] Гинье А. Рентгенография кристаллов М.: Физ.-мат. гиз., 1961. 604 с.
- [21] Петренко А.Г., Приседский В.В. Дефекты структуры в сегнетоэлектриках. Киев: Учебно-методический кабинет по высшему образованию при Минвузе УССР, 1989. 102 с.
- [22] Ann A., McConnell A., Anderson J.S., Rao C.N.R. // Spectrochimica Acta. 1976. Vol. 32A. N 5. P. 1067–1076.
- [23] Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Титов С.В., Разумовская О.Н. // Тр. Междунар. симпозиума “Упорядочения в минералах и сплавах” (ОМА-2000). Ростов-на-Дону, 2000. С. 127–133.