

Свойства нестехиометрического ниобата натрия

© Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, И.В. Позднякова, Е.М. Кузнецова, С.И. Дудкина

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

(Поступило в Редакцию 27 июня 2001 г. В окончательной редакции 7 августа 2001 г.)

Получен стехиометрический и нестехиометрический ниобат натрия состава $\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_{3-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) двухстадийным методом твердофазных реакций. Рентгенографически установлена область гомогенности, ограниченная значением $x = 0.1$, выше которой образцы становятся двухфазными. При $x = 0.04$ обнаружен фазовый переход, сопровождающийся сменой характера мультиплетности моноклинной подъячейки ромбической элементарной ячейки ниобата натрия, аномальным поведением его структурных и электрофизических характеристик. На основании исследования диэлектрических и пьезоэлектрических свойств ниобата натрия сделано заключение о повышении в нем устойчивости антисегнетоэлектрической фазы и дестабилизации сегнетоэлектрической фазы при возрастании нестехиометрии по Na_2O .

Известно, что для сложных оксидов ниобия свойственно проявление трех качеств: полиморфизма, морфотропии и нестехиометрии состава [1]. В наибольшей мере ими обладает ниобат натрия (NN), характеризующийся самым большим среди соединений кислородно-октаэдрического типа количеством разнообразных фазовых превращений [2]; возможностью образовывать с другими соединениями (в силу широкого изоморфизма [3]) твердые растворы (ТР) с многочисленными последовательными морфотропными переходами различной природы [4]; достаточно протяженной областью гомогенности [5,6], внутри которой, как отмечалось в [7], можно ожидать существенных изменений электрофизических параметров. Однако библиографические сведения о влиянии отклонения от стехиометрии на характеристики NN единичны [5–10] и описывают в основном результаты исследования структуры и диэлектрических свойств объектов. В то же время опубликованные нами в [11] данные показали, что в керамике NN с широкой вариацией "нестехиометрического индекса" x в формуле $\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_{3-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) в результате поляризации возникает длительно существующая метастабильная сегнетоэлектрическая (СЭ) фаза. Наличие такой фазы проявляется как четко выраженный пьезоэффект, связанный с пьезорезонансной дисперсией диэлектрической проницаемости вследствие перехода образца из механически свободного в механически зажатое состояние. Это обстоятельство наряду с наблюдением петель диэлектрического гистерезиса в [12] и нами в [11,13] привело нас к заключению о присутствии в антисегнетоэлектрической (АСЭ) фазе NN стехиометрического и нестехиометрического состава полярных микодоменов (СЭ кластеров), размеры которых могут увеличиваться в процессе поляризации керамики [11]. В [11] делается вывод о возможности практического использования NN состава $\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_{3-x/2}$, в частности, в дефектоскопии, где требуется большая анизотропия пьезокоэффициентов, которой обладает NN [11]. Настоящая работа

является продолжением предпринятых нами в [10,11] исследований нестехиометрического NN.

Для получения стехиометрического и нестехиометрического NN состава $\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_{3-x/2}$, где $0 \leq x \leq 0.2$, $\Delta x = 0.2 \div 0.025$, были использованы Na_2CO_3 -"чда" и Nb_2O_5 двух квалификаций — особо чистый "осч" и технический "НбоПт", отличающиеся качественно-количественным составом примесей. Ниобаты синтезированы методом твердофазных реакций обжига в две стадии при температурах 800–850°C с выдержкой в течение 4 h на каждой стадии. Перемешивание компонентов производилось в спирте во избежание их гидролиза. Помол осуществлялся в воде. Были изготовлены две партии образцов. При синтезе 1-й партии не применялась, а при синтезе 2-й партии применялась операция гранулирования синтезированных порошков для придания им текучести. Гранулирование, приводящее к значительному увеличению плотности керамических образцов, осуществлялось протиркой отпрессованных блоков в две стадии: через сито с размером ячейки 0.7–0.9 mm и после выдержки в течение более 4 h в закрытом сосуде через сито 0.25–0.3 mm. В качестве связки использовался 5%-ный водный раствор поливинилового спирта. Применялось двухстороннее прессование порошков под давлением 20 МПа при формовании заготовок диаметром 12 mm и толщиной 2.5 mm. Спекание проводили по обычной керамической технологии в закрытой алундовой лодочке при температурах 1220–1240°C с выдержкой 2 h.

Для выбора оптимальных условий спекания (T_{sp}) были проанализированы структурные характеристики одного из соединений (с $x = 0.02$) при вариации температуры обжига от 800 до 1240°C (табл. 1; I_{rel} — отношение интенсивности линий примесных фаз к интенсивности линий 110 NN). Как видно из табл. 1, беспримесный NN образуется при 1220–1240°C и характеризуется минимальными значениями параметров ячейки и деформациями (δ). Дальнейшее повышение T_{sp} не приводит к улучшению качества керамики.

Таблица 1. Структурные характеристики NN с $x = 0.02$

$T_{sp}, ^\circ\text{C}$	I_{rel} линий примесных фаз	$a = c, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$\beta, \text{deg.}$	$V, \text{Å}^3$	$\bar{a}, \text{Å}$	δ	a/b
800	6(Na ₂ Nb ₄ O ₁₁)	3.9173	3.8809	90.63	59.55	3.9050	0.0087	1.0094
950	6(Na ₂ Nb ₄ O ₁₁)	3.9160	3.8823	90.67	59.53	3.9047	0.0088	1.0087
1150	< 1 (NaNb ₃ O ₈)	3.9160	3.8815	90.63	59.52	3.9044	0.0085	1.0089
1200	Следы 1 (NaNb ₃ O ₈)	3.9134	3.8834	90.65	59.47	3.9033	0.0082	1.0077
1220	Чистый	3.9135	3.8854	90.65	59.50	3.9040	0.0081	1.0072
1240	Чистый	3.9135	3.8853	90.65	59.50	3.9040	0.0081	1.0072

Таблица 2. Данные рентгенографических исследований и измерений плотности обеих партий стехиометрического и нестехиометрического ниобата натрия вида Na_{1-x}NbO_{3-x/2}

№ партии	x	I_{rel}	Симметрия элементарной ячейки	Параметры приведенной моноклинной подъячейки						$\rho_r, \text{g/cm}^3$	$\rho_m, \text{g/cm}^3$	ρ_{rel}
				$a = c, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$\beta, \text{deg.}$	$V, \text{Å}^3$	$\bar{a}, \text{Å}$	δ			
1	0	0	<i>RII(M4)</i>	3.9135	3.8854	90.65	59.503	3.9040	0.0081	4.60	3.1	0.702
2	0	0	<i>RII(M4)</i>	3.9121	3.8841	90.70	59.4388	3.9026	0.0085	4.605	4.31	0.936
1	0.02	2	<i>RII(M4)</i>	3.9129	3.8825	90.67	59.440	3.9026	0.0084	4.587	4.27	0.931
2	0.02	5	<i>RII(M4)</i>	3.9128	3.8849	90.64	59.4730	3.9034	0.0080	4.585	4.25	0.927
1	0.04	0	<i>RII(M4)</i>	3.9187	3.889	90.45	59.719	3.9087	0.0065	4.548	4.16	0.915
2	0.04	1	<i>RII(M4 + M2)</i>	3.9128	3.8845	90.65	59.4576	3.9032	0.0081	4.568	4.38	0.959
1	0.06	3	<i>RII(M4 + M2)</i>	3.9134	3.8813	90.62	59.438	3.9026	0.0082	4.553	4.18	0.918
2	0.06	2	<i>RII(M4 + M2)</i>	3.9127	3.8854	90.63	59.4780	3.9035	0.0078	4.549	4.28	0.941
1	0.08	3	<i>RII(M4 + M2)</i>	3.9124	3.8837	90.64	59.444	3.9027	0.0081	4.535	4.08	0.899
2	0.08	5	<i>RII(M4 + M2)</i>	3.9126	3.8863	90.63	59.4902	3.9037	0.0077	4.531	4.15	0.916
1	0.10	7	<i>RII(M4 + M2)</i>	3.9125	3.8822	90.64	59.425	3.9023	0.0082	4.519	3.74	0.828
2	0.10	2	<i>RII(M4 + M2)</i>	3.9121	3.8860	90.64	59.4695	3.9033	0.0078	4.515	4.35	0.963
1	0.12	16	<i>RII</i>	3.9127	3.8849	90.64	59.471	3.9033	0.0080	4.498	3.09	0.687
1	0.14	19	<i>RII</i>	3.9135	3.8827	90.65	59.462	3.9031	0.0083	4.481	3.4	0.759
1	0.16	25	<i>RII</i>	3.9124	3.8852	90.64	59.467	3.9032	0.0079	4.463	3.18	0.713
1	0.18	26	<i>RII</i>	3.9125	3.8844	90.63	59.457	3.9030	0.0079	4.447	3.18	0.715
1	0.20	28	<i>RII</i>	3.9132	3.8851	90.63	59.490	3.9037	0.0079	4.427	3.4	0.768

Электроды наносились вжиганием серебряной пасты по обычной технологии. Поляризация образцов осуществлялась в полиэтиленсилоксановой жидкости ПЭС-5 следующим образом: образцы загружались в камеру при комнатной температуре, после чего в течение 15–20 min осуществлялся плавный подъем температуры до 140°C, сопровождающийся увеличением поляризующего поля от 0 до 4.5 kV/cm. В этих условиях образцы выдерживались в течение 20–25 min, а затем охлаждались под полем до 60°C в течение времени не менее 20 min.

Рентгенографические исследования проведены с помощью ДРОН-3, FeK_α (Mn-фильтр) на порошковых объектах (растертые керамические образцы). Устанавливалось наличие примесных фаз, определялись симметрия элементарной ячейки, параметры приведенной перовскитной подъячейки, размер областей когерентного рассеяния (ОКР) D_{100} и величина микродеформаций $\Delta d/d_{100}$. Измерения диэлектрической проницаемости неполяризованных образцов ϵ/ϵ_0 в зависимости от изменений температуры осуществлялись с помощью моста переменного тока Е8-2 на частоте 20 kHz. Пьезомодуль $d_{33}^{kv.stat.}$ определялся квазистатическим методом.

Данные рентгенографических исследований и измерений плотности обеих партий стехиометрического и нестехиометрического NN (из Nb₂O₅–"осч") приведены в табл. 2. В ней I_{rel} — отношение интенсивностей линии 430 примесного соединения NaNb₃O₈, образующегося в процессе синтеза (и наблюдаемого также в [5,6]), к интенсивности линии 110 NaNbO₃. При использовании Nb₂O₅ квалификации "Нбо-Пт" возможно появление в качестве примеси и соединения NaNb₂O₅F, которое трудно отличить от NaNb₃O₈, так как наиболее интенсивные отражения обоих соединений, по которым производится идентификация примеси, имеют одинаковые или очень близкие межплоскостные расстояния.

Экспериментальные данные свидетельствуют о получении практически "чистых" образцов со структурой типа перовскита до $x < 0.1$. Незначительное количество наблюдаемой в этом интервале x примеси NaNb₃O₈ (и, наверное, NaNb₂O₅F) связано с обнаруженным нами [14] эффектом кристаллографического сдвига [15] в NN, приводящим к исключению части АО-позиций [16], что обуславливает некоторый избыток Na. Область гомогенности NN, установленная нами ($0 \leq x \leq 0.1$),

согласуется с данными [5,6]. Выход за ее пределы приводит к резкому, нарастающему по мере повышения x увеличению примеси. Система становится по существу двухфазной. Образцы обеих партий имеют близкие параметры ячейки. Относительная же плотность образцов 2-й партии оказалась, как и предполагалось выше, чем в 1-й партии. Последнее, как отмечалось нами в [11], оказало существенное влияние на диэлектрические проницаемости и модули упругости керамик, которые значительно увеличивались с ростом плотности. В то же время большого влияния плотности на пьезоэлектрические свойства не наблюдалось, уменьшение пористости (увеличение плотности) приводило лишь к небольшому снижению коэффициента электромеханической связи K_p планарной моды колебаний и мало отражалось на величине коэффициента электромеханической связи K_l — толщинной моды колебаний [11].

Симметрия NN до $x \leq 0.04$ ромбическая ($P11$ [17]) с моноклинной (M) перовскитной подъячейкой $P(M4)$, аналогичная стехиометрическому NN. Параметры элементарной P -ячейки связаны с параметрами приведенной M -подъячейки следующими соотношениями: $A = 2a_0 \cos \beta/2$, $B = 4b_0$, $C = 2a_0 \sin \beta/2$ (где a_0 , b_0 , β — параметры M -подъячейки). NN с $x > 0.04$ характеризуется сосуществованием P -фаз различной мультиплетности: $P(M4)$ и $P(M2)$ (с $B = 2b_0$). В области $x \geq 0.12$ мультиплетность не определялась из-за большого количества примеси в образцах. На рис. 1 приведены зависимости от x параметров M -подъячейки, D_{100} , $\Delta d/d_{100}$ и относительной плотности образцов 1-й партии. Хорошо видно, что в области гомогенности при $x = 0.04$ структурные характеристики испытывают

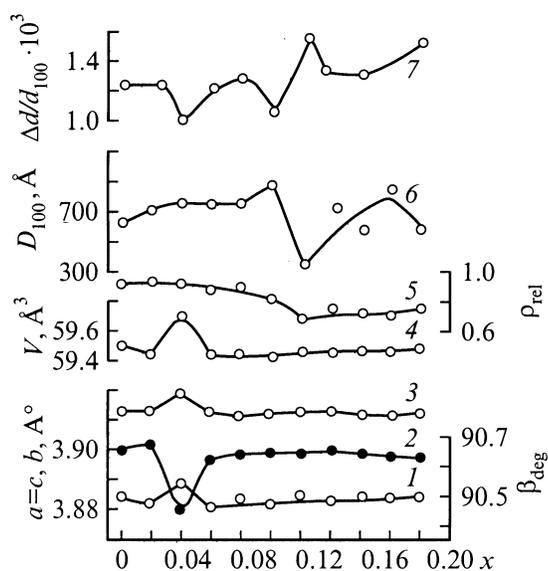


Рис. 1. Зависимости относительной плотности (ρ_{rel}) и структурных характеристик стехиометрического и нестехиометрического ниобата натрия вида $\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_{3-x/2}$ от величины x . 1 — b , 2 — β , 3 — $a = c$, 4 — V , 5 — ρ_{rel} , 6 — D_{100} , 7 — $\Delta d/d_{100}$.

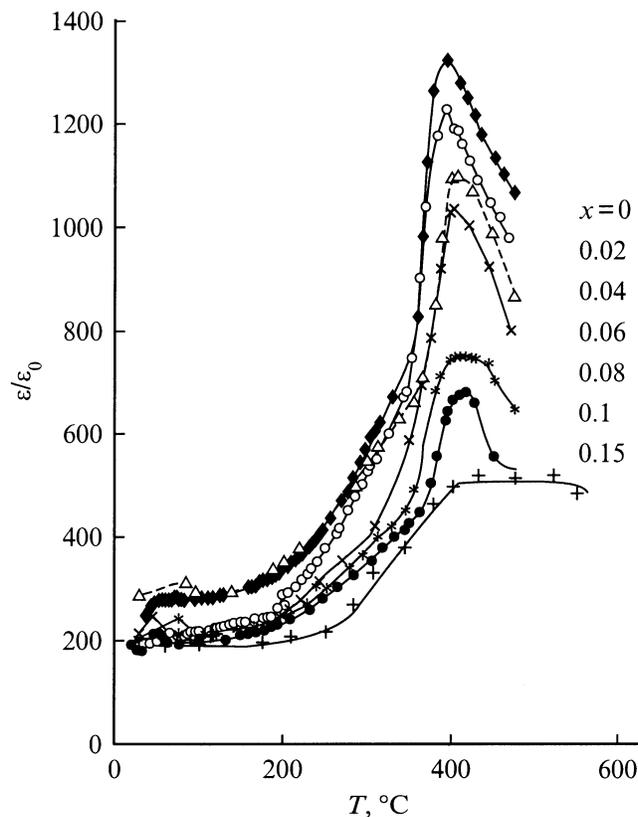


Рис. 2. Зависимости относительной диэлектрической проницаемости стехиометрического и нестехиометрического ниобата натрия вида $\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_{3-x/2}$ от температуры, измеренные на частоте 20 kHz. Цифры у кривых — значения x .

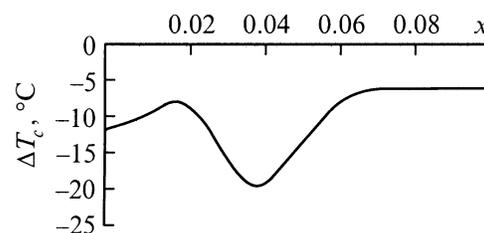


Рис. 3. Сдвиг температуры Кюри (ΔT_c) под действием электрического поля (1 kV/cm) в $\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_{3-x/2}$.

аномалии, ранее наблюдавшиеся нами [10] в этих составах вблизи этих же значений x . Предполагалось [10], что в этой области имеет место переход между двумя АСЭ P -фазами. Отмечалось, что о различии свойств этих фаз свидетельствует появление при больших концентрациях x дополнительной аномалии на кривых $\epsilon(T)$ в области 280–330 °C, а также наблюдавшееся в [6] исчезновение на термограммах образцов с $x \geq 0.08$ эндозффектов, соответствующих высокотемпературным фазовым переходам (ФП). По данным, представленными нами в настоящей работе, этот переход связан прежде всего с изменением мультиплетности M -подъячейки, а также с изменением типа соединения: при $x < 0.04$

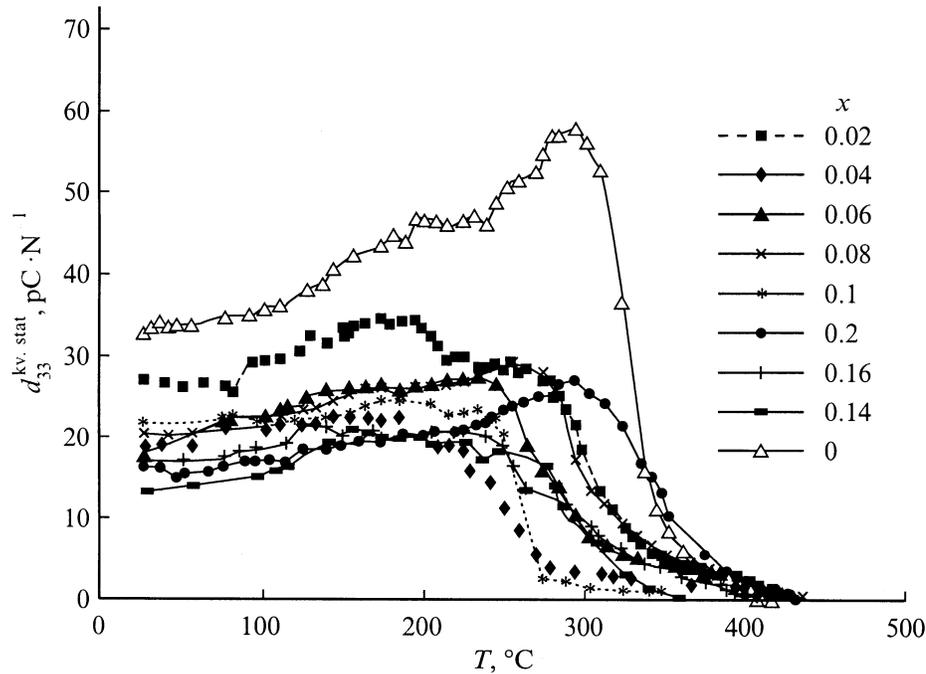


Рис. 4. Зависимости квазистатического пьезомодуля ($d_{33}^{kv.stat.}$) стехиометрического и нестехиометрического ниобата натрия вида $\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_{3-x/2}$ от температуры.

уменьшение Na осуществляется за счет его избыточного количества ($\sim 4.4 \text{ at.}\%$ [14]) в стехиометрическом NN; при $x > 0.04$ — за счет “ухода” его из регулярных кубооктаэдрических позиций. Аномалии параметров вблизи $x \sim 0.1$ связаны с пределом существования области гомогенности, а при $x > 0.1$ — с флуктуациями химического состава в двухфазной области, переход в которую сопровождается резким ухудшением степени совершенства кристаллической структуры NN (измельчением ОКР, увеличением микродеформаций).

На рис. 2 представлены зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ для ряда составов. Видно, что с увеличением x температура Кюри (T_c) повышается, что согласуется с данными [10], приближаясь к температуре ФП “смятия” (520°C) в фазу T1 [18], где смещения Nb^{5+} уже полностью отсутствуют. Максимум $\varepsilon/\varepsilon_0$ размывается, пиковое значение $\varepsilon/\varepsilon_0$ уменьшается. Вид зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ при $x = 0.15$ близок к теоретической зависимости диэлектрической проницаемости при неСЭ ФП. Следовательно, при феноменологическом описании NN с сильной нестехиометрией не нужно учитывать возможность СЭ неустойчивости, характерной для стехиометрического NN и составов с $x < 0.15$. Таким образом, вакансии по Na стабилизируют АСЭ фазу в NN, что согласуется с результатами [19], где методом электронной микроскопии было обнаружено, что АСЭ состояние в монокристаллах NN наблюдается преимущественно в областях, имеющих дефицит Na.

В пользу стабилизации АСЭ фазы при дефиците Na говорит и следующий факт. Во все исследованных составах T_c под действием внешнего электрического поля понижа-

ется, как свойственно антисегнетоэлектрикам (рис. 3). Начиная с определенной концентрации ($x = 0.06$), сдвиг T_c остается неизменным и составляет около 6 К на 1 kV/cm . Минимум ΔT_c при $x = 0.04$ так же, как и раньше, связан с переходом $P(M4) \rightarrow P(M4 + M2)$.

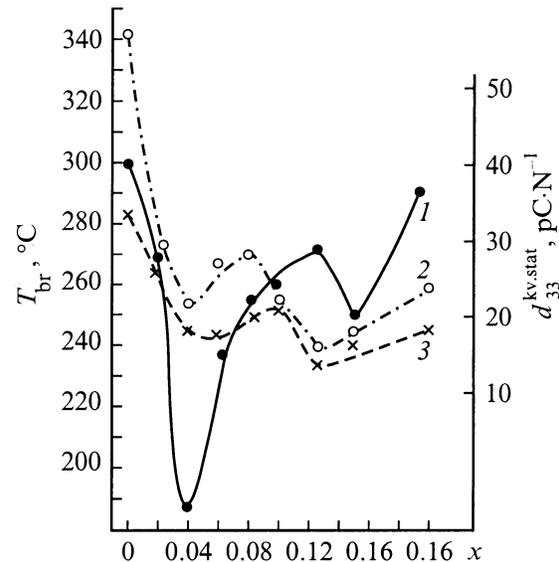


Рис. 5. Зависимости температуры “обрыва” (T_{br}) пьезоэлектрической активности (1), соответствующих ей значений квазистатического пьезомодуля $d_{33}^{kv.stat.}$ при температуре обрыва (2) и $d_{33}^{kv.stat.}$ при комнатной температуре (3) стехиометрического и нестехиометрического ниобата натрия вида $\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_{3-x/2}$ от величины x .

Во всей изученной области изменений x NN после поляризации приобретает пьезоэлектрические свойства. На рис. 4 представлены зависимости $d_{33}^{kv,stat.}(T)$ стехиометрического и нестехиометрического NN с характерным для каждого состава "обрывом" пьезоэлектрической активности при температуре (T_{br}) на 70–190° ниже T_c . Немонотонные изменения T_{br} , $d_{33T_{br}}^{kv,stat.}$, соответствующих этой температуре, а также $d_{33k}^{kv,stat.}$ при комнатной температуре с глубоким минимумом при $x = 0.04$ и минимумами вблизи $x = 0.12$ и 0.14 (рис. 5), обусловлены, как отмечалось выше, сменой характера мультиплетности M -подъязычки соединения, а также переходом при $x = 0.10$ из одно- в двухфазное состояние. Тот факт, что T_{br} , $d_{33T_{br}}^{kv,stat.}$, $d_{33k}^{kv,stat.}$ с $x \neq 0$ меньше, чем в стехиометрическом NN, и уменьшаются при возрастании x , свидетельствует о дестабилизации СЭ фазы в NN при создании в нем нестехиометрии по Na_2O . Полученные экспериментальные результаты необходимо учитывать при разработке сегнетопьезоэлектрических материалов на основе NN.

Выводы

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Область гомогенности ниобата натрия состава $Na_{1-x}NbO_{3-x/2}$ простирается до $x = 0.10$, дальнейшее возрастание x приводит к двухфазности состава.

2. Внутри области гомогенности при $x = 0.04$ имеет место смена характера мультиплетности моноклинной подъязычки ромбической элементарной ячейки соединения $P(M4) \rightarrow P(M4 + M2)$, сопровождающаяся аномалиями в поведении структурных и электрофизических характеристик.

3. При возрастании нестехиометрии (x) антисегнетоэлектрическая фаза становится более устойчивой, а сегнетоэлектрическая фаза дестабилизуется.

4. Полученные экспериментальные результаты необходимо учитывать при разработке сегнетопьезоэлектрических материалов на основе ниобата натрия.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 99-02-17575).

Список литературы

- [1] Волошин А.В. Тангало-ниобаты: систематика, кристаллохимия и эволюция минералообразования в гранитных пегматитах. СПб.: Наука, 1993. 298 с.
- [2] Megaw H.D. // *Ferroelectrics*. 1974. Vol. 7. N 1/2/3/4. P. 87-89.
- [3] Сахненко В.П., Дергунова Н.В., Резниченко Л.А. Энергетическая кристаллохимия твердых растворов соединений кислородно-октаэдрического типа и моделирование пьезо-керамических материалов. Ростов-на-Дону: Изд-во РГПУ, 1999. 322 с.
- [4] Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974. 288 с.
- [5] Bouilland Y. // *Soc. Chim. France*. 1968. N 1. P. 112–117.

- [6] Bouilland Y. // *Bull. Soc. Franc. Miner. et Crystallogr.* 1969. Vol. 92. N 4. P. 347–352.
- [7] Шатице З.И., Трунов В.К., Шишов В.В. Методы получения и физико-химические свойства метаниобатов лития и натрия. М.: НИИТЭХИМ, 1978. 70 с.
- [8] Cosec M., Kolar D. // *Mater. Res. Bull.* 1975. Vol. 10. N 5. P. 335–339.
- [9] Янсон Г.Д., Зиемеле И.С., Горбачева И.А. // Неорганические стекла, покрытия и материалы. Рига: Зинатне, 1973. Вып. 1. С. 214–219.
- [10] Лисицына С.О., Раевский И.П., Резниченко Л.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы 1985. Т. 21. № 6. С. 997–1000.
- [11] Кузнецова Е.М., Резниченко Л.А., Турик А.В. и др. // Сб. тр. 2-го Ростовского Международного симпозиума по высокотемпературной сверхпроводимости (IMHTS-2R). Ростов-на-Дону, 2000. С. 121–126.
- [12] Dungan R.H., Golding R.D. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1964. Vol. 47. N 2. P. 73–76.
- [13] Позднякова И.В., Резниченко Л.А., Гавриляченко В.Г. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 18. С. 81–85.
- [14] Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Титов С.В. и др. // Сб. тр. Международного симпозиума "Упорядочения в минералах и сплавах" (ОМА-2000). Ростов-на-Дону, 2000. С. 111–126.
- [15] РаО Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. Новосибирск: Наука, 1990. 520 с.
- [16] Петренко А.Г., Приседский В.В. Дефекты структуры в сегнетоэлектриках. Киев: УМК, 1989. 102 с.
- [17] Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.
- [18] Glazer A.M., Megaw H.D. // *Acta Cryst.* 1973. Vol. A29. P. 489–494.
- [19] Chen J., Feng D. // *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1988. Vol. 109. N 1. P. 171–185.