

УДК 537.226.4

БЛОЧНАЯ СТРУКТУРА И МАКРООТКЛИКИ ПЕРОВСКИТОВЫХ СРЕД В СИСТЕМЕ НИОБАТОВ НАТРИЯ–КАЛЬЦИЯ

© 2019 г. Я. Ю. Зубарев¹, *, Л. А. Шилкина¹, Л. А. Резниченко¹,
О. Н. Разумовская¹, С. И. Дудкина¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южный федеральный университет”, Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: yzubarev@sfedu.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Методом порошковой рентгеновской дифракции изучены параметры блочной структуры твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NbO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.20$), образованной плоскостями кристаллографического сдвига. Установлена корреляция между размерами блоков и диэлектрическими свойствами образцов.

DOI: 10.1134/S0367676519060395

В [1–3] представлены результаты наших исследований ниобатов Na, K, Li, имеющих структуру типа перовскита ABO_3 , а также бинарных систем $\text{NaNbO}_3\text{--LiNbO}_3$, $\text{NaNbO}_3\text{--KNbO}_3$ и $\text{NaNbO}_3\text{--PbTiO}_3$. Интерпретация результатов электрофизических и структурных исследований проводилась с учетом реальной (дефектной) структуры твердых растворов (ТР). Были выявлены три стабильные волны плотности дефектов: $\lambda_1 = 56\text{--}59 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 75\text{--}84 \text{ \AA}$ и $\lambda_3 = 117 \text{ \AA}$, которые охватывают, соответственно, 10–10.5, 13.5–15 и 21 кислородных октаэдров. Причиной появления стабильных волн являются блоки ненарушенной структуры, ограниченные плоскостями кристаллографического сдвига (ПКС).

В настоящее время объектом нашего исследования является система $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{--}x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ $0.0 \leq x \leq 1.0$, ее фазовая диаграмма представлена в [4]. Данная работа посвящена исследованию ТР, образующихся в перовскитовой области системы в интервале $0.0 \leq x \leq 0.20$. Керамика ТР изготовлена путем двухстадийного твердофазного синтеза с промежуточным помолом и последующим спеканием. Температуры синтеза: $T_1 = 1220 \text{ K}$, $T_2 = 1400 \text{ K}$, выдержка $\tau_1 = \tau_2 = 4 \text{ часа}$, температуры спекания варьировались от 1490 до 1670 K в зависимости от состава, $\tau_{\text{сп}} = 3.5 \text{ ч}$. Относительная плотность керамики составляла 93–95%. Применение механоактивации (МА) синтезированного порошка образца с $x = 0.1$ перед спеканием увеличило его плотность до 98%. Механоактивация проводилась в шаровой планетарной мельнице АГО-2 в спиртовой среде в течение 20 мин, ис-

пользовались шары из ZrO_2 диаметром 8 мм общей массой 200 г, частота вращения барабана составляла 1800 об./мин. Рентгенографическое исследование выполнялось на дифрактометре ДРОН (CoK_α -излучение). Зависимости действительной части комплексной относительной диэлектрической проницаемости, ϵ'/ϵ_0 , и тангенса угла диэлектрических потерь, $\text{tg}\delta$, от температуры на частотах 75 кГц–5 МГц переменного электрического поля определяли с помощью прецизионного LRC-метра Agilent E4980A в интервале температур 290–1050 K.

Основными признаками присутствия планарных дефектов – ПКС в объектах со структурой типа перовскита являются [2–4]:

– сильная зависимость структурных и электрофизических параметров от способа и условий получения образцов,

– несоответствие экспериментального объема перовскитовой ячейки теоретическому объему, рассчитанному для ТР замещения с идеальной структурой по формуле из [5],

– появление асимметрии диффузного рассеяния в области крыльев рентгеновских дифракционных линий,

– появление на рентгенограммах NaNbO_3 и ТР на его основе перед мультиплетом $10\bar{1}$, 110, 101 слабых сателлитов, соответствующих стабильной волне плотности дефектов.

Несоответствие экспериментального объема ячейки теоретическому, рассчитанному для ТР замещения объясняется тем, что при кристаллографическом сдвиге в структуре перовскита ис-

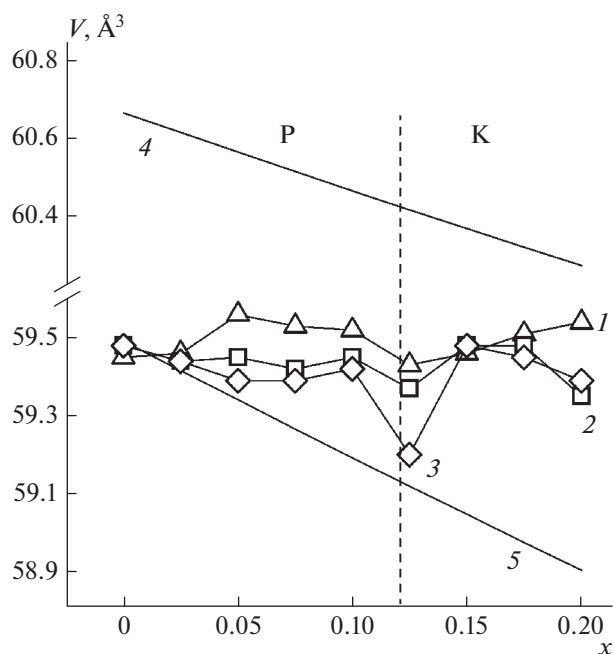


Рис. 1. Зависимости экспериментального объема перовскитовой ячейки твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NbO}_{3+x/2}$, спеченных при температурах: 1510 (1), 1560 (2), 1660 К (3), а также теоретических объемов, рассчитанных для твердого раствора замещения в *A* позиции без учета структурной нестехиометрии *y* (4) и с учетом *y* (5). Штриховая линия разделяет ромбическую и кубическую области фазовой диаграммы.

ключаются не только кислородные вакансии, но и такое же количество позиций *A* [6]. При этом создается структурная нестехиометрия *y* (дефицит *A*-позиций), которая у ниобата натрия, как показано в [3], $y = 0.044$. Результатом кристаллографического сдвига является уплотнение структуры и, как следствие, уменьшение экспериментального объема ячейки [7]. Для сравнения экспериментального и теоретического объемов ячейки последний был рассчитан для ТР замещения в *A* позиции без учета и с учетом *y*. Первый рассчитывался по формуле:

$$\bar{a} = \frac{\sqrt{2}[L_{\text{NaO}}n_{\text{Na}}(1-x) + L_{\text{CaO}}n_{\text{Ca}}x] + 2L_{\text{NbO}}n_{\text{Nb}}}{n_{\text{Na}}(1-x) + n_{\text{Ca}}x + n_{\text{Nb}}},$$

$$\bar{V}_{th} = \bar{a}_{th}^3,$$

где *L* – длина ненапряженной связи катион–кислород в соответствии с координационным числом катиона по кислороду, *n* – валентность катионов (использовались ионные радиусы по Белову–Бокию [8], за исключением $L_{\text{NbO}} = 2.01$ [3]). Для расчета $V_{\text{теор}}$ с учетом структурной нестехиометрии перед первым слагаемым в числителе необходимо добавить множитель $(1-y) = 0.956$.

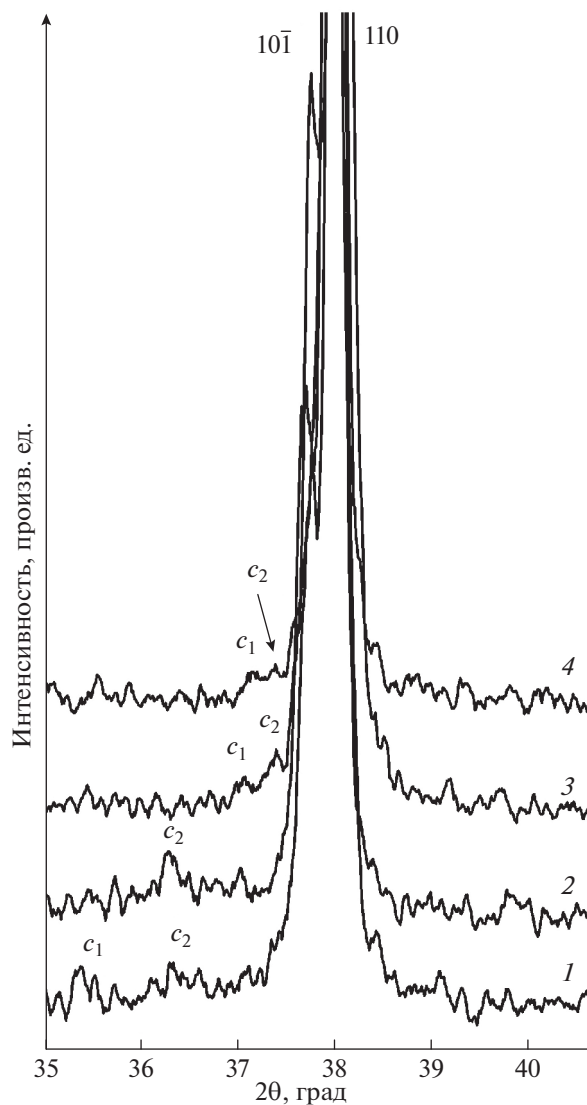


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм, включающие дифракционную линию (110)_c и сателлиты *c*₁, *c*₂, твердого раствора $\text{Na}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NbO}_{3-0.05}$, изготовленного при $T_{\text{сп}} = 1620$ К без механоактивации (1) и с применением механоактивации (2), при $T_{\text{сп}} = 1660$ К (3), твердого раствора $\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NbO}_{3-0.1}$, спеченного при $T_{\text{сп}} = 1510$ К (4).

На рис. 1 приведены зависимости от *x* экспериментального объема $V_{\text{эксп}}$ перовскитовой ячейки ТР при трех температурах спекания и теоретического $V_{\text{теор}}$. На рисунке видно, что зависимости $V_{\text{эксп}}(x)$ при разных $T_{\text{сп}}$ кардинально различаются, сохраняется только концентрация Ca, при которой происходит Р → К-переход. Однако величина скачка объема при переходе $V_{\text{эксп}} = 0.09$ и 0.08 \AA^3 для $T_{\text{сп}} = 1510$ и 1560 К, соответственно, и $\Delta V_{\text{эксп}} = 0.22 \text{ \AA}^3$ для $T_{\text{сп}} = 1660$ К. Видно также, что $V_{\text{эксп}}$ значительно меньше $V_{\text{теор}}$, рассчитанного для

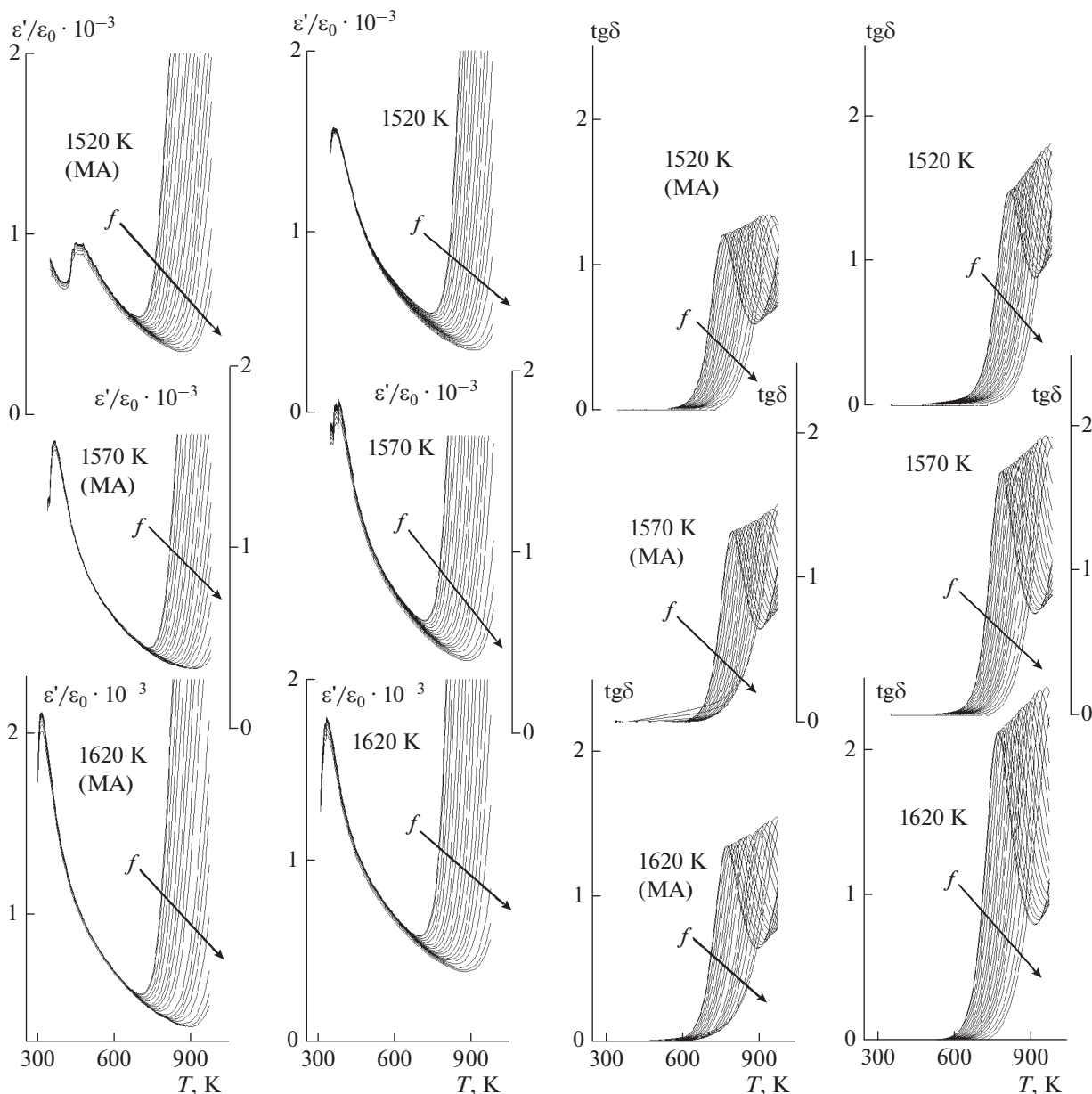


Рис. 3. Зависимости действительной части комплексной относительной диэлектрической проницаемости ϵ'/ϵ_0 , и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ твердого раствора $\text{Na}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NbO}_{3-0.05}$ от температуры на частотах 75 кГц–5 МГц переменного электрического поля. Температуры спекания образцов указаны на рисунке, МА – образец изготовлен с применением механоактивации.

идеальной структуры, и в интервале $0.00 \leq x \leq 0.05$ практически совпадает с $V_{\text{теор}}$, рассчитанным для дефектной структуры. Таким образом, первые два признака присутствия ПКС в структуре ТР налицо. В интервале $0.05 < x \leq 0.10$ для температур спекания 1560 и 1660 К $V_{\text{эксп}}(x)$ практически не изменяется, что может свидетельствовать об уменьшении структурной нестехиометрии ($V_{\text{эксп}}$ приближается к $V_{\text{теор}}$ для идеальной структуры). Возможно также накопление точечных дефек-

тов, приводящих к увеличению объема ячейки, которые в интервале $0.15 \leq x \leq 0.20$ вновь исключаются кристаллографическим сдвигом и $V_{\text{эксп}}$ уменьшается.

На рис. 2 представлены фрагменты рентгенограмм, включающие дифракционную линию $(101)_k$ и сателлиты. Интенсивность сателлитов очень мала, так как она зависит от разности ионных радиусов и факторов рассеяния, которые для Na^+ и Ca^{2+} имеют близкие значения [9]. Рентгенограмма 1 на

рис. 2 относится к ТР $\text{Na}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NbO}_{3-0.05}$ ($T_{\text{сп}} = 1620$ К), изготовленному без МА, рентгенограмма 2 – к этому же ТР, изготовленному с применением МА синтезированного порошка. Видно, что без МА рентгенограмма содержит два сателлита c_1 и c_2 , соответствующие им длины волн модуляции в направлениях $\langle 101 \rangle$ $\lambda_1 = 54$ Å и $\lambda_2 = 76$ Å, которые охватывают 10 и 13.5 ячеек соответственно. То есть блочная структура, характерная для NaNbO_3 , здесь сохраняется. После МА остается только одна волна – $\lambda_2 = 76$ Å, очевидно, более устойчивая, а меньшая ширина сателлита c_2 говорит о большей степени порядка в положении планарных дефектов. На рентгенограмме 3 образца такого же состава, но спеченного при более высокой температуре ($T_{\text{сп}} = 1660$ К), отсутствуют сателлиты, соответствующие стабильной волне плотности дефектов. В то же время явно видна асимметрия диффузной картины в области крыльев дифракционной линии $10\bar{1}$. Диффузный максимум со стороны меньших углов 2θ двойной и длины волн модуляции $\lambda_1 = 154$ Å, $\lambda_2 = 309$ Å, связанные соотношением $\lambda_2 = 2\lambda_1$, представляют собой, соответственно, удвоенную и учетверенную наиболее устойчивую стабильную волну плотности дефектов. На рентгенограмме 4 образца $\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NbO}_{3-0.1}$ ($T_{\text{сп}} = 1510$ К) также видны сателлиты c_1 и c_2 , основной линии $(110)_k$, им соответствуют длины волн модуляции в направлениях $\langle 110 \rangle$ $\lambda_1 = 127$ Å (23 ячейки) и $\lambda_2 = 180$ Å (32.5 ячейки), $\lambda_2 = \sqrt{2}\lambda_1$. При этой $T_{\text{сп}}$ в интервале $0.125 \leq x \leq 0.200$ $V_{\text{эксп}}$ растет (рис. 1) с увеличением x , приближаясь к $V_{\text{теор}}$. Очевидно, что при $x = 0.2$ в ТР изменяются направление модуляции и количество плоскостей сдвига.

На рис. 3 приведены термочастотные зависимости ϵ'/ϵ_0 и $\text{tg}\delta$ образца $\text{Na}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NbO}_{3-0.05}$, спеченного при температурах 1520, 1570 и 1620 К. Сравнение зависимостей диэлектрических характеристик и блочной структуры ТР с $x = 0.1$, спеченного при $T_{\text{сп}} = 1620$ К (рис. 2, фрагменты 1, 2), показывает, что между ними существует четко выраженная корреляция, а именно, при более упорядоченном положении ПКС после механоактивации увеличивается ϵ'/ϵ_0 и уменьшается $\text{tg}\delta$.

В ТР с $x = 0.2$, спеченном при $T_{\text{сп}} = 1510$ К, имеющем наименее дефектную структуру, максимум ϵ'/ϵ_0 не наблюдается (рис. не приводится из-за ограничения объема статьи), но дисперсия диэлектрических характеристик, обусловленная планарными дефектами, сохраняется.

Таким образом, в ТР системы $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($0.0 \leq x \leq 0.20$) присутствуют все косвенные признаки реальной блочной структуры, характерной для NaNbO_3 , которая сохраняется, по крайней мере, до $x = 0.1$. Вблизи границы между ТР и слоистыми соединениями размеры блоков ненарушенной структуры увеличиваются. Установлена корреляция между параметрами блочной структуры и диэлектрическими свойствами.

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России: проекты №№ 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9 с использованием оборудования ЦКП “Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел” НИИ физики Южного федерального университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Гагарина Е.С. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 3. С. 493.
2. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н. и др. // Неорган. мат. 2003. Т. 39. № 2. С. 187.
3. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Гагарина Е.С. и др. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 5. С. 909.
4. Зубарев Я.Ю., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 11. С. 1536; Zubarev J.Y., Shilkina L.A., Reznichenko L.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. № 11. P. 1361.
5. Дергунова Н.В., Сахненко В.П., Фесенко Е.Г. // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 1. С. 94.
6. Петренко А.Г., Приседский В.В. Изд-во Учебно-методич. кабинета по высшему образованию при Минвузе УССР. 1989. 102 с.
7. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. М.: Изд. МГУ, 1974. 364 с.
8. Бокий Г.Б. Введение в кристаллохимию. М.: Изд-во МГУ, 1954. 491 с.
9. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Изд-во физ.-мат. лит-ры, 1961. 604 с.