



Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9
iyun
June 2005
Июнь

səhifə
page 277-281
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - Na_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - K_6W_4Nb_6O_{10}$.

МЕХТИЕВА Р. З., МАМЕДОВ А. И., БАЙКУЛОВ И. Б., КАДИМОВА Ф. А.*

*Институт физики НАН Азербайджана,
пр.Г.Джавида, 33, Баку Az-1143*

**Бакинский государственный университет,
АЗ-1048, Баку, Азербайджан
e-mail: rafiga_03@rambler.ru*

Уточнены границы области морфотропных фазовых переходов в системе твердых растворов $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - Na_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - K_6W_4Nb_6O_{10}$ со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы. Обнаружено наличие второго морфотропного фазового перехода, перпендикулярного первому. Изучены температурные зависимости структурных параметров ряда составов. Получены составы с высокими значениями температур Кюри и рабочих температур.

ВВЕДЕНИЕ

Соединения и твердые растворы оксидов со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) занимают особое место среди твердых растворов сложных оксидов кислородно-октаэдрических структурных типов (перовскита, пироклора, тетрагональной вольфрамовой бронзы, псевдоильменита и др.) как по количеству сегнетоэлектрических фаз, так по уникальности физических свойств [1-9].

Большое практическое значение имеют свойства твердых растворов со структурой ТВБ, не реализующиеся в фазах других структурных типов: - высокие пьезоэлектрические параметры при низкой диэлектрической проницаемости ($K_{2+x}Li_xPb_{4-x}Nb_{10}O_{30}$) [3,4]; - высокие температуры Кюри ($T_K > 720K$) и стабильность диэлектрических и пьезоэлектрических параметров при высоких температурах ($Pb_5Nb_{10}O_{30}$, $Pb_5Nb_{10}O_{30} - Pb_4K_2Nb_{10}O_{30}$) [5-7]; - высокие пироэлектрические свойства ($Ba_{5x}Sr_{5-5x}Nb_{10}O_{30}$) [8,9].

Специфика проявления сегнетоэлектрических свойств, связанная со сравнительно низкой (тетрагональной) симметрией параэлектрической фазы делают твердые растворы со структурой ТВБ весьма интересным объектом научных исследований. Малоизученными являются тройные системы твердых растворов со структурой ТВБ особенности проявления в них фазовых переходов.

Цель работы - рентгенографическое исследование фазовых переходов составов системы твердых растворов $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - Na_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - K_6W_4Nb_6O_{10}$ со структурой ТВБ, уточнение границ областей морфотропного фазового перехода, выяснение характера искажений элементарных ячеек синтезированных составов и получение материалов с заданными электрофизическими свойствами.

Настоящая работа является продолжением исследований сегнетоэлектрических свойств твердых растворов данной тройной системы [11,12], в которых были получены составы перспективные для практического применения в качестве электромеханических преобразователей, однако синтез проводился по сечениям параллельным стороне $K_6W_4Nb_6O_{10} - K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$ через 5 мол.% и 10 мол.%. В данной работе в области МФП синтез был проведен с шагом в 2 мол.%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез составов твердых растворов системы $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - Na_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - K_6W_4Nb_6O_{10}$ проводился в две-три стадии при температурах 1100-1500K и выдержке 2-10ч. Спекание керамических образцов проводилось методом горячего прессования при давлениях 25-45МПа в области температур 1400-1560K. Установлено, что для каждого состава существует оптимальная температура спекания, выше

которой, при постоянном давлении, происходит изменение, чаще ухудшение электрофизических параметров. Состав керамики и температура фазового перехода не изменяются. Иногда, при увеличении температуры спекания происходит резкое уменьшение температуры Кюри T_k , что связано, по-видимому, с выделением PbO ; при этом уменьшение давления от 45 до 20 МПа к ухудшению диэлектрических и пьезоэлектрических свойств керамики: - уменьшению пьезомодуля d_{31} , механической добротности Q_m , значений диэлектрической проницаемости ϵ .

Средняя плотность образцов, определяемая методом гидростатического взвешивания, лежит в интервале 5,80-6,35 г/см³.

Наличие фазового перехода и температуры Кюри определялись из зависимостей параметров ячейки от температуры. Температурные съемки проводились на дифрактометре ДРОН-3.0 с высокотемпературной приставкой УВД-3000 в диапазоне температур от комнатной до 1000К. Используемая установка позволяет в воздушной среде нагревать образцы до 1370 К. При этом стабилизация температуры составляет ± 4 К, точность поддержания температуры ± 1 К. Дифракционная картина регистрировалась в интервале углов от 41° до 47° На отфильтрованном $Cu K_\alpha$ - излучении. Съемка производилась непрерывной регистрацией и в режиме автоматической записи по точкам с шагом 0,005°. Расчет параметров решетки проводился по методике [10] с точностью 0,05% для линейных величин и 0.04% для угловых.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе синтезированы и исследованы более 100 составов тройной системы, с интервалом в 2 и 5 мол.% в области МФП, а также в областях с предполагаемым интересным сочетанием электрофизических параметров, определены их симметрия и параметры элементарных ячеек. Уточнены границы морфотропной области (МО) между тетрагональной и ромбической фазами. Получены составы с высокими значениями температур Кюри рабочих температур, которые могут быть использованы в ультразвуковых дефектоскопах, толщиномерам для неразрушающего контроля нагретых тел. Их параметры: $T_k=700-850K$, $d_{31}=(25-95)10^{-12}$ Кл·Н⁻¹, $Q_m=300-800$; $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0=350-1200$, $K_p=0,02-0,42$.

Для определения границ области МФП построены концентрационные зависимости параметров решетки по сечениям, параллельным стороне $K_6W_4Nb_6O_{10}-K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$, с постоянным содержанием $Na_2Pb_4.Nb_{10}O_{30}$. Положение границ МО относительно $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$ следующее: 10мол.% $Na_2Pb_4.Nb_{10}O_{30}$ – от 67% до 73%(мол.); 20мол.% $Na_2Pb_4.Nb_{10}O_{30}$ – от 55% до 60%(мол.); 30мол.% $Na_2Pb_4.Nb_{10}O_{30}$ – от 42% до 47%(мол.); 40мол.% $Na_2Pb_4.Nb_{10}O_{30}$ – от 33% до 38%(мол.); 50мол.% $Na_2Pb_4.Nb_{10}O_{30}$ – от 27% до 32%(мол.); 60мол.% $Na_2Pb_4.Nb_{10}O_{30}$ – от 17% до 23%(мол.); 70мол.% $Na_2Pb_4.Nb_{10}O_{30}$ – от 7% до 13%(мол.). Происходящие в этих псевдобинарных

системах МФП относятся к типу P1–T - переход между ромбической и тетрагональной фазами.

На построенной фазовой диаграмме область МФП, проходящая почти параллельно стороне $Na_2Pb_4.Nb_{10}O_{30} - K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$ в интервале от 50 до 60%, испытывает перегиб; составы твердых растворов области МФП, находящиеся выше 60%, смещены относительно составов, расположенных ниже 50% на 5%. Очевидно, что это связано с ещё одним типом МФП, происходящим в этой тройной системе. Этот МФП P1–P'1 в двойной системе $Na_2Pb_4.Nb_{10}O_{30} - K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$ с четко установленной ромбической симметрией крайних компонент, сопровождающаяся перегибом кривых структурных параметров при $50\pm 10(\%)$. Перестройка структуры в данном случае, связанная с изменением характера заполнения 4- и 5-угольных каналов, оказывает своё влияние на симметрию составов твердых растворов треугольника: область ромбических составов выше области, охватываемой разрезами 50% - 60% уже на 5% области ромбических составов, находящихся ниже области 50% - 60%. Составы твердых растворов с ромбической симметрией, расположенные ниже разреза 50%(мол.) $Na_2Pb_4.Nb_{10}O_{30}$ и выше проявляют различный характер изменения параметров решетки. Для составов, находящихся на разрезе до 50% $Na_2Pb_4.Nb_{10}O_{30}$, наблюдаются незначительные изменения параметра c , которые более существенны на разрезе, расположенных выше. С имеющим место перераспределением ионов в А – позициях при 50% мол. $Na_2Pb_4.Nb_{10}O_{30}$ по стороне $Na_2Pb_4.Nb_{10}O_{30}-K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$ связана, по-видимому перегруппировка параметров решетки ромбических составов, которая хорошо видна на разрезе 70% $Na_2Pb_4.Nb_{10}O_{30}$ (рис.1).

Интересным является характер изменения структурных параметров на разрезе 75% $Na_2Pb_4.Nb_{10}O_{30}$ (рис.1) при 12% $K_6W_4Nb_6O_{10}$: происходит скачок на кривых изменения параметров решетки.

Для твердых растворов с тетрагональной симметрией характерно монотонное

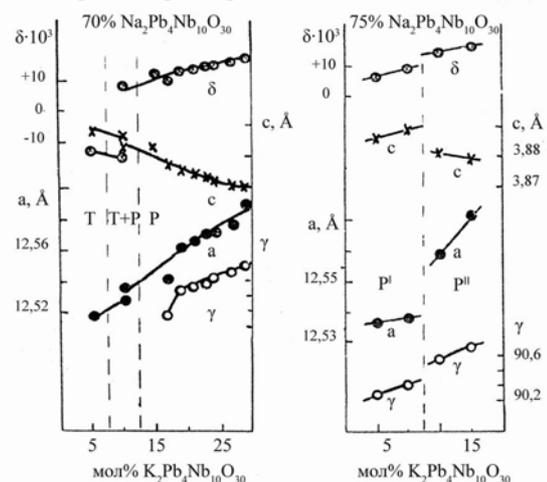


Рис.1 Концентрационная зависимость структурных параметров системы твердых растворов $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - Na_2Pb_4.Nb_{10}O_{30} - K_6W_4Nb_6O_{10}$.

изменение параметров ячейки при приближении к границе области МФП: уменьшение параметра c и увеличение параметра a , что согласуется с понижением устойчивости тетрагональной сегнетоэлектрической фазы. Следует, однако, особо отметить необычные структурные параметры в этой фазе. Вблизи области МФП, при содержании $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$ от 45% до 75% ячейка сжата по оси c по сравнению с идеальной, что не согласуется с представлением [10] о возможном её искажении в сегнетоэлектрической фазе.

Для исследования характера искажения элементарной ячейки при фазовых переходах были выбраны составы твердых растворов с различной формой ячеек при комнатной температуре:

1. с тетрагональной симметрией с вытянутой вдоль оси c ячейкой (из середины области тетрагональной фазы);
2. с тетрагональной симметрией со сжатой по оси c ячейкой, находящейся на границе области МФП;

3. с ромбической симметрией $P1$ из области, граничащей с 1-ой областью МФП;

4. с ромбической симметрией $P1$ из области МФП $P1-P'1$.

Измерения температурных зависимостей структурных параметров ряда составов твердых растворов тройной системы позволили определить существование фазовых переходов, их характер и температуру Кюри.

В случае вытянутой по оси c тетрагональной ячейки (рис.2а) выше температуры Кюри наблюдается обычное тепловое расширение. При понижении температуры переход в сегнетоэлектрическую (СЭ) фазу вызывает резкое удлинение ячейки вдоль полярной оси, сопровождающееся незначительным сжатием её в перпендикулярных направлениях. Поведение параметров решётки при фазовом переходе (ФП) аналогично наблюдавшемуся, например, в $K_2Ba_4Nb_{10}O_{30}$ [13]. Наиболее интересны

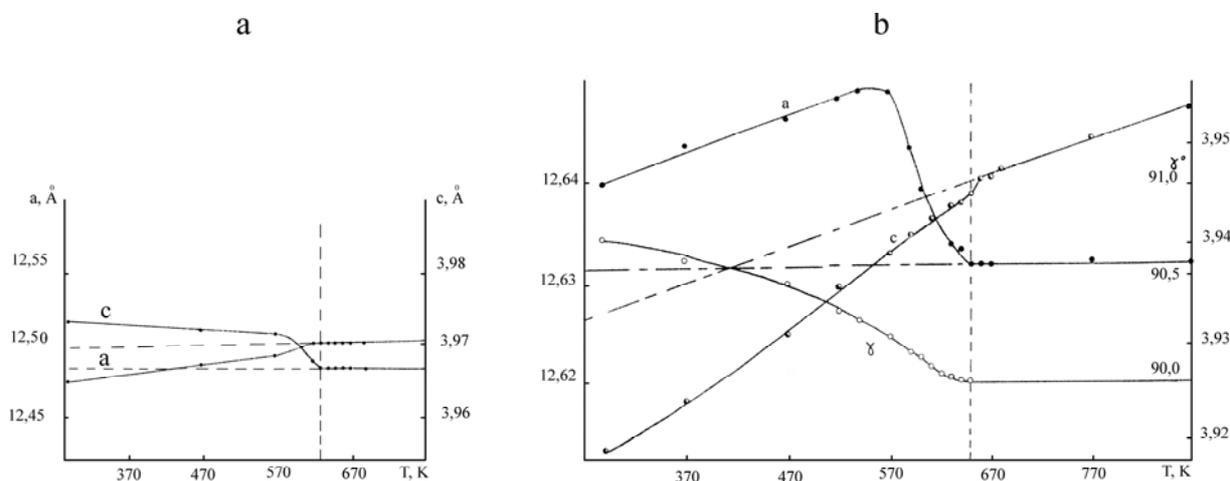


Рис.2. Температурная зависимость структурных параметров составов : а – с тетрагональной симметрией вытянутой по оси c ячейкой; б – с тетрагональной симметрией со сжатой по оси c ячейкой.

составы со сжатой по оси c тетрагональной ячейкой (рис.2б). При переходе из парафазы (ПЭ) в СЭ при $T_K \sim 690$ К, параметр c резко увеличивается в интервале температур $620 \div 690$ К, т.е. имеет место обычное растяжение ячейки вдоль полярной оси. Температурная зависимость параметра c представляет ломанную линию, состоящую практически из трех линейных участков. Ниже 620 К спонтанная деформация уменьшается, а излом параметра c при $T \sim 620$ К сопровождается более четкой аномалией на зависимости параметра a . Все это позволяет предположить существование двух фазовых переходов при температурах 620 и 690 К.

Тетрагональная ячейка остаётся сжатой во всей исследуемой области температур и сильно отличается от идеальной и в случае парафазы. Отрицательные значения относительной деформации ячейки в парафазе и возрастание скачком параметра c при переходе в СЭ фазу показывают, что в действительности ячейка удлиняется вдоль полярной оси и спонтанная деформация является

положительной. Таким образом, наши экспериментальные результаты ещё раз указывают на то, что формулы для определения тензора спонтанной деформации $\{\chi_{ij}\}$, введенные в [10], не всегда являются корректными. Это ещё раз подтверждает предположение о сегнетоэлектричестве в составах со сжатой тетрагональной ячейкой: антипараллельные дипольные моменты возникают ниже второго ФП.

Фазовый переход в моноклинную ячейку ($P1$ - симметрия) аналогичен наблюдавшимся в $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$, $Na_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$, и др. ромбическим ТВБ. При переходе из ПЭ в СЭ при 650 К наблюдается увеличение параметра a и перенос основания $\gamma \neq 90^\circ$, т.е. удлинение ячейки вдоль полярной оси $[1 \bar{1} 0]$ и незначительное сжатие её в перпендикулярном направлении c (рис.3а).

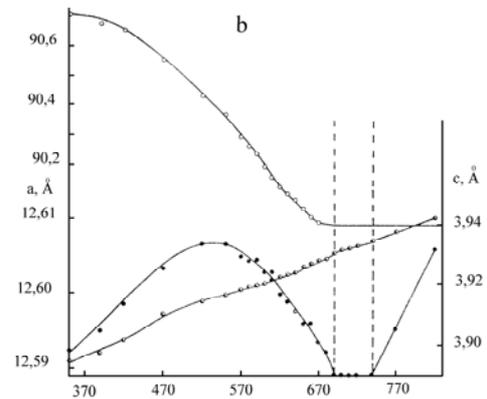
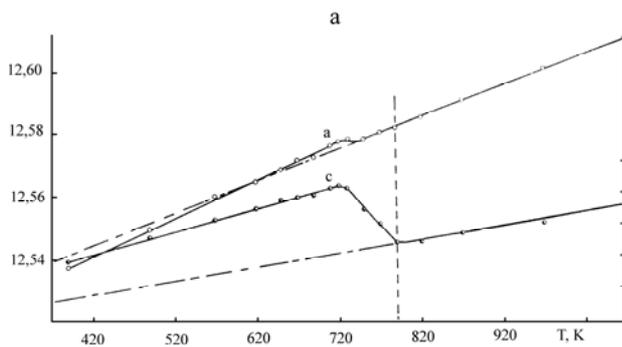


Рис.3. Температурная зависимость структурных параметров составов : а – с ромбической симметрией из области, граничащей с 1-ой областью МФП; б - с ромбической симметрией, граничащей со 2-ой областью МФП.

Для составов твердых растворов с ромбической симметрией из области 2-го МФП наблюдаются аномалии параметров a и γ вблизи фазового перехода (рис.3б). Параметр c изменяется линейно (тепловое расширение), но в области ФП при 685К наблюдается небольшая аномалия, которая сопровождается более четкой аномалией на зависимости параметра a . При дальнейшем нагреве наблюдается небольшой рост параметра c , значения параметра a почти не изменяются. Однако, при температуре 740К начинается резкий подъем кривой параметра a , что позволяет предположить существование ещё одного ФП при 740 К, которые свидетельствуют о двух фазовых переходах с последовательностью фаз $P1(CЭ) \xrightarrow{685K} T' \xrightarrow{740K} T$. Первый переход является сегнетоэлектрическим, это подтверждается четким пиком диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{max}=7560$ при $T=680$ К). Природу фазы T' и перехода $T' \rightarrow T$ выяснить не удалось.

Таким образом, в результате рентгенографического исследования фазовых переходов составов системы твердых растворов $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - Na_2Pb_4.Nb_{10}O_{30} - K_6W_4Nb_6O_{10}$ можно сделать следующие выводы:

1. приведенная ячейка ТВБ в параэлектрической фазе не является идеальной (т.е. $c\sqrt{10} \neq a$). Она может быть как вытянутой ($K_3Pb_{0,8}Na_{0,2}W_{3,2}Nb_{6,8}O_{30}$, $c\sqrt{10}/a=1,003\text{\AA}$), так и сжатой ($K_{3,6}Pb_{2,2}Na_{0,2}W_{1,8}Nb_{6,2}O_{30}$, $c\sqrt{10}/a = 0,988\text{\AA}$);
2. среди исследованных твердых растворов сжатие встречается чаще и существенно больше по величине ($c\sqrt{10}/a-1=+0,003\text{\AA}$ $c\sqrt{10}/a-1=-0,0012\text{\AA}$);
3. тепловое расширение в парафазе резко отличается в зависимости от состава даже в пределах одной системы твердых растворов. Она может происходить

почти изотропно ($K_{1,2}Pb_{3,8}Na_1W_{0,2}Nb_{9,8}O_{30}$ – деформация ячейки не меняется выше T_K). Может практически отсутствовать тепловое расширение по оси a ($K_{2,2}Pb_{3,6}Na_{0,2}W_{0,4}Nb_{9,6}O_{30}$) и по обоим осям ($K_3Pb_{0,8}Na_{0,2}W_{3,2}Nb_{6,8}O_{30}$), т.е. по своему характеру парафазы различных составов отличаются друг от друга. Все это затрудняет определение характера фаз ТВБ (СЭ или нет) и направления \vec{P}_s , исходя из формы ячейки (её отклонения от идеальной);

4. при моноклинном искажении в СЭ фазе ячейка вытянута вдоль полярной оси (она, как правило, сжата вдоль оси c в парафазе и ещё растягивается вдоль

$[1\bar{1}0]$). Для тетрагональных фаз заключение о полярности следует делать осторожно: ячейка может быть и вытянута вдоль оси c в парафазе;

5. изменение формы ячейки при ФП дает более надежную информацию о направлении её поляризации. Это ставит под сомнение корректность введение тензора спонтанной деформации, как величины, описывающей отклонения ячейки ТВБ от идеальной и предложенного [14] метода определения направления \vec{P}_s , как выделенного направления с наибольшим удлинением. Для оценки спонтанной деформации следует использовать кривые температурных зависимостей параметров решетки;

Полученные составы твердых растворов тройной системы $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - Na_2Pb_4.Nb_{10}O_{30} - K_6W_4Nb_6O_{10}$ со структурой ТВБ с высокими значениями температур Кюри и рабочих температур, могут быть использованы при разработке новых ультразвуковых дефектоскопов, толщиномеров.

[1]. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Москва, М.: Атомиздат, 1972. 248с.
 [2]. Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982. 400с.

[3]. T.Badeche, Y.Gagou, C Roucau et .el. H.R.E.M. Study of the Room Temperature Phase of $PbK_2LiNb_5O_{15}$:
 [4]. Special Issue on Ferroic Domains and Mesoscopic Structures//Ferroelectrics. 2003,V.290. P.83 – 90.

- [5]. В.С.Филипьев, Р.У.Девликанова, В.Г.Крыштоп и др. Твердые растворы в системах из оксидов со структурой типа тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы // Изв. АН СССР. Сер. Георг.матер. 1983. № 8. С.1383 – 1386.
- [6]. N.N.Kolpakova, P.Czarnecki, W.Nawrocik et. al. New Gadolinium Based Ferroelectric Phases Derived from the Tetragonal Tungsten Bronze(ТТВ): Spesial Issue on Ferroic Domeins and Mesoscopic Structures // Ferroelectrics .2003. V.291. P.133-139
- [7]. I.Ikeda, K.Uno, K.Ojamada, A. Sagar Some Solid Solutions of the $A_5B_{10}O_{30}$ and $A_6B_{10}O_{30}$ – type tungsten Bronze Ferroelectrics //Jap.J.Appl.Phys. 1978. V. 17. № 2. P.341 – 348.
- [8]. P.Labbe, M.Frey, B.Raveau, J. C. Monier Structure crystalline de la phase ferroelectrique du niobate de plomb $PbNb_2O_6$. Deplacements des atoms metalliques et interpretation de la structure // Acta.Cryst. 1977. V. B33. P.2201 – 2212.
- [9]. 8 .Jamieson P.B., Abrahams S. C., Bernstein J. L. Ferroelectric tungsten bronze – type structures. I. Barium strontium niobate //J.Chem.Phys. 1968. V.48. № 11. P.5048 – 5057.
- [10]. Т.С.Черная, Б.А.Максимов, Т.П.Волк, и др..Атомное строение монокристалла $Sr_{0,75}Ba_{0,25}Nb_2O_6$ и связь состав-структура-свойства в твердых растворах $(Sr,Ba)Nb_2O_6$ //ФТТ. 2000. Т.42. В.9. С.1668 – 1671.
- [11]. Крыштоп В.Г. Исследование семейства окисных сегнетоэлектриков со структурой типа тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы: Дис. канд.физ. – мат.наук. Ростов-на-Дону: НИИ физики РГУ, 1980. 188с.
- [12]. Р.З.Мехтиева, В.Г.Крыштоп, Е.Н.Сидоренко, Р.У.Девликанова Сегнетоэлектрические фазы в системе $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$ – $Na_2Pb_4.Nb_{10}O_{30}$ – $K_6W_4Nb_6O_{10}$ //Изв. АН СССР. Сер. Физич. 1990. Т.54. № 6. С.1167 – 1170.
- [13]. Мехтиева Р.З. Сегнетоэлектрические твердые растворы со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы. Дис... канд.физ.– мат.наук. Ростов-на-Дону: НИИ физики РГУ, 1990. 184 с.
- [14]. 13 .Ravez J., Perron A., Chaminade J. P. Influence de la substitution tantale – niobium sur les proprietes cristallographiques et dielectriques dis phases $Sr_2KNb_5O_{15}$ et $Ba_2 KNb_2O_{15}$ de structure “bronzes oxygenes de tungstene quadratiques”// C.R.Acad.Sci. 1972. Ser. C. V.247. N15. P.1450 – 1453.
- [15]. 14. Сидоренко Е. Н., Крыштоп В. Г., Турик А. В., Фесенко Е. Г., Девликанова Р. У. Способ определения направления оси, вдоль которой ориентирован вектор спонтанной поляризации в кристаллах, входящих в состав сегнетокерамики со структурой типа тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы // А.с.785711 СССР, М.Кл. (СССР) – 2711232.Заявл.09.01.79; Оpubл. 07.12.80, Бюл. Т45. – 6с.:ил