

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.4; 546.714-31.057

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ KNbO_3 © 2009 Ю.А. Куприна^{1*}, П.Ю. Тесленко², Н.Б. Кофанова²,
М.Ф. Куприянов², Ю.В. Кабиров²¹Южный федеральный университет, НИИ физики, Ростов-на-Дону²Южный федеральный университет, физический факультет, Ростов-на-Дону

Статья поступила 4 апреля 2008 г.

С доработки — 6 августа 2008 г.

Нестабильность формирования KNbO_3 со структурой перовскита усложнена его структурной нестабильностью. Структурная нестабильность объясняет факт существования различных по симметрии и параметрам ячейки фаз (ромбической, тетрагональной или кубической) при комнатной температуре.

Ключевые слова: KNbO_3 , перовскит, твердофазный синтез, стехиометрия.

В настоящее время проблема приготовления ниобата калия (KNbO_3) со стабилизированной структурой типа перовскита является актуальной в связи с тем, что KNbO_3 и твердые растворы на его основе благодаря сочетанию сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических свойств могут заменить собой токсичные свинецсодержащие материалы.

Как показано в [1–3], основной проблемой стабилизации перовскитовой структуры KNbO_3 является сохранение стехиометрии состава в результате отжига при высоких температурах. При использовании гидротермального метода синтеза KNbO_3 [3] при низких температурах возможно внедрение в структуру протонов и молекул воды, в результате чего основная перовскитовая ромбическая фаза не является стабильной. В [4] показано, что в поверхностях кристаллов KNbO_3 могут существовать дефектные по стехиометрии структуры. Изучение влияния добавок Li на температуру фазовых переходов KNbO_3 [5] показало, что температуры перехода из тетрагональной фазы в кубическую увеличиваются с увеличением концентрации Li, а температуры других фазовых переходов уменьшаются.

Как показано в [6–8], температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов KNbO_3 изменяются под давлением. Фазовый переход под давлением из ромбической фазы в тетрагональную происходит при комнатной температуре при давлении 4–5 ГПа, а из тетрагональной в кубическую — при 9 ГПа. При этих переходах наблюдается скачкообразное уменьшение объемов элементарной ячейки. Такая последовательность изменения фаз при увеличении давления аналогична изменениям при увеличении температуры, но существенно отличается характер изменений объемов элементарной ячейки: при увеличении давления объем элементарной ячейки уменьшается, а с увеличением температуры — увеличивается. Эти различия нуждаются в интерпретации.

Детальное изучение структурных состояний KNbO_3 при его приготовлении методом твердофазного синтеза при относительно низких температурах отжига исходных стехиометрических смесей $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и Nb_2O_5 представляет интерес для выявления роли дефектов структуры, которые существуют на ранних стадиях синтеза (относительно низкие температуры и время отжига). Изучение структурных изменений KNbO_3 в результате отжига при высоких температурах поможет выявить эффекты нестабильности, связанные с увеличением дефектности структуры.

* E-mail: kyprins@rambler.ru

Целью настоящей работы являлось изучение структурных особенностей фаз KNbO_3 , образующихся в результате отжига при разных температурах.

Эксперимент. Порошковые образцы KNbO_3 приготавливали методом твердофазного синтеза: KNbO_3 -I (KNI) — из стехиометрической смеси $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (без предварительного высушивания) и Nb_2O_5 и KNbO_3 -II (KNII) с предварительным высушиванием $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 150°C . Отжиг приготовленных смесей после их перетираания в течение 1,5 ч проводили при температурах $300 \leq T_{\text{отж}} \leq 1000^\circ\text{C}$ в течение 2 ч при каждой температуре (шаг 100 K). Рентгенография образцов проведена при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) в интервале углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ с шагом $0,04^\circ$ и временем набора импульсов $\tau = 4\text{ с}$ в каждой точке дифракционного профиля. Выбранный интервал регистрации дифракционной картины обеспечивал как регистрацию всех присутствующих в образце фаз, так и необходимую точность определения структурных параметров этих фаз. Обработку рентгенограмм проводили с помощью компьютерной программы PowderCell 2.4, позволяющей определять фазовый состав, концентрацию фаз в образце, их симметрию, параметры элементарных ячеек, позиционные и тепловые параметры атомов (погрешность определения параметров ячеек составила $0,001\text{ \AA}$).

Кроме того, KNII синтезировали непосредственно в температурной камере на рентгеновском дифрактометре при $100 \leq T_{\text{отж}} \leq 900^\circ\text{C}$ (с шагом 100 K). При каждой температуре образец выдерживали 15 мин, после чего проводили съемку рентгеновского дифракционного профиля. Дополнительно на рентгеновском дифрактометре проведено изучение временных зависимостей основных структурных параметров при синтезе KNI и KNII при температурах 550 и 600°C .

Результаты. 1. Структура KNI и KNII после отжига при разных температурах. В табл. 1 и на рис. 1 представлены структурные характеристики образцов KNbO_3 (KNI и KNII)

Т а б л и ц а 1

Структурные параметры KNbO_3 при нормальных условиях

$T_{\text{отж}}, ^\circ\text{C}$	KNI				KNII		
	Параметры ячейки	$V_{\text{P}}, \text{\AA}^3$	%, C-фаза	$R_{\text{P}}, \%$	Параметры ячейки	$V_{\text{яч}}, \text{\AA}^3$	$R_{\text{P}}, \%$
500	$A_{\text{P}} = 4,024$ $B_{\text{P}} = 5,690$ $C_{\text{P}} = 5,714$	$V_{\text{P}}^{\text{P}} = 65,42$	0	6,2	—	—	—
600	$A_{\text{P}} = 4,004$ $B_{\text{P}} = 5,690$ $C_{\text{P}} = 5,710$	$V_{\text{P}}^{\text{P}} = 65,05$	0	5,4	$A_{\text{P}} = 3,996$ $B_{\text{P}} = 5,693$ $C_{\text{P}} = 5,711$	64,96	4,4
700	$A_{\text{P}} = 3,980$ $B_{\text{P}} = 5,694$ $C_{\text{P}} = 5,718$ $a_{\text{C}} = 4,000$	$V_{\text{P}}^{\text{P}} = 64,79$ $V_{\text{P}}^{\text{C}} = 64,00$	16	4,9	$A_{\text{P}} = 3,980$ $B_{\text{P}} = 5,694$ $C_{\text{P}} = 5,710$	64,70	4,8
800	$A_{\text{P}} = 3,942$ $B_{\text{P}} = 5,690$ $C_{\text{P}} = 5,720$ $a_{\text{C}} = 4,000$	$V_{\text{P}}^{\text{P}} = 64,15$ $V_{\text{P}}^{\text{C}} = 64,00$	52	5,1	$A_{\text{P}} = 3,984$ $B_{\text{P}} = 5,694$ $C_{\text{P}} = 5,714$	64,81	4,9
900	$a_{\text{T}} = 3,940$ $c_{\text{T}} = 4,052$ $a_{\text{C}} = 4,002$	$V_{\text{P}}^{\text{T}} = 62,90$ $V_{\text{P}}^{\text{C}} = 64,10$	77	4,8	$a_{\text{T}} = 3,984$ $c_{\text{T}} = 4,036$	64,05	5,7
1000	$a_{\text{C}} = 4,031$	$V_{\text{P}}^{\text{C}} = 65,50$	100	5,9			

Примечание. $A_{\text{P}}, B_{\text{P}}, C_{\text{P}}$ — параметры ячейки ромбической, $a_{\text{T}}, c_{\text{T}}$ — тетрагональной, a_{C} — кубической фазы; $V_{\text{P}}^{\text{P}}, V_{\text{P}}^{\text{T}}, V_{\text{P}}^{\text{C}}$ — объемы перовскитовых ячеек соответствующих фаз.

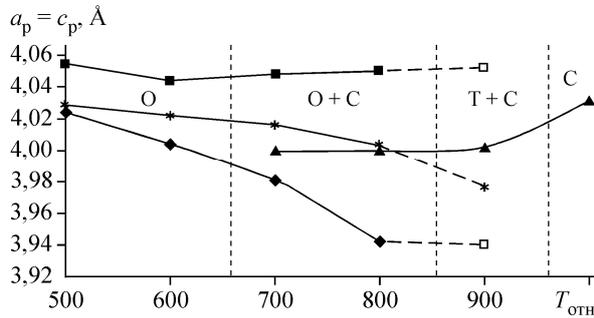


Рис. 1. Зависимость параметров ячеек KNbO_3 (KNI) от температуры отжига

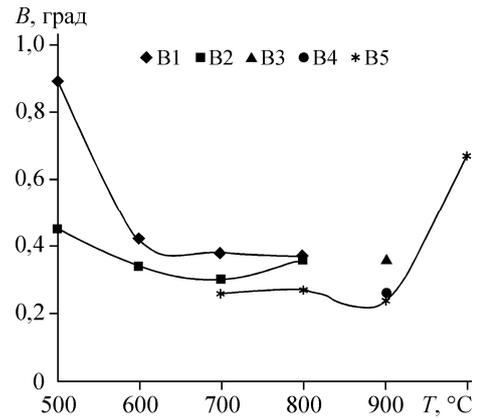


Рис. 2. Зависимость полуширины дифракционных отражений KNI от температуры отжига: B_1 , B_2 — полуширина 022 и 200 ромбической фазы, B_3 и B_4 — полуширина 002 и 200 тетрагональной фазы, B_5 — полуширина отражений 200 кубической фазы

при комнатной температуре, приготовленных отжигом при разных температурах. Можно видеть, что в образце KNI с увеличением температуры отжига, начиная с $T_{\text{отж}} = 700$ °C, при комнатной температуре наряду с ромбической присутствует кубическая перовскитовая фаза. После $T_{\text{отж}} = 900$ °C в образце наблюдается смесь тетрагональной и кубической фаз, а после $T_{\text{отж}} = 1000$ °C фиксируется чистая кубическая фаза. Имея в виду, что элементарная ячейка ромбической перовскитовой фазы характеризуется векторами трансляций \mathbf{A}_p , \mathbf{B}_p , \mathbf{C}_p , связанными с векторами трансляций перовскитовой подъячейки следующим образом: $\mathbf{A}_p = \mathbf{a}_p + \mathbf{c}_p$, $\mathbf{B}_p = \mathbf{a}_p - \mathbf{c}_p$, $\mathbf{C}_p = \mathbf{b}_p$, объем ромбической ячейки V_p вдвое больше объема перовскитовой подъячейки V_p . Можно видеть, что с увеличением температуры отжига V_p ромбической (V_p^p) и тетрагональной (V_p^T) фаз уменьшается (см. табл. 1). На рис. 1 приведена зависимость среднего параметра перовскитовой ячейки $\langle a \rangle = \sqrt[3]{V_p}$ от температуры отжига. Отметим, что уменьшение $\langle a \rangle$ происходит за счет уменьшения параметра \mathbf{b}_p ($\mathbf{a}_p = \mathbf{c}_p$ перовскитовой ячейки практически не зависят от температуры отжига). Интересно также отметить, что параметры \mathbf{a}_T и \mathbf{c}_T тетрагональной ячейки после $T_{\text{отж}} = 900$ °C совпадают по величине с параметрами моноклинной перовскитовой подъячейки: $\mathbf{a}_T = \mathbf{b}_p$, $\mathbf{c}_T = \mathbf{a}_p$ (или \mathbf{c}_p). То есть изменение направления спонтанной поляризации \mathbf{P}_s от направления $[110]_p$ в ромбической фазе к направлению поляризации $\mathbf{P}_s [001]_p$ в тетрагональной фазе происходит путем 45-градусного переключения без изменений двух трансляций ($\mathbf{b}_p = \mathbf{a}_p$) и трансляции $\mathbf{a}_p = \mathbf{c}_T$ (или $\mathbf{c}_p = \mathbf{c}_T$) и с резким уменьшением \mathbf{c}_p (или \mathbf{a}_p) до $\mathbf{c}_p = \mathbf{a}_p$ (или $\mathbf{a}_p = \mathbf{a}_T$). Изменение структуры KNII в зависимости от $T_{\text{отж}}$ аналогично изменениям KNI, но в KNII дополнительная кубическая фаза не наблюдалась (KNII при $T_{\text{отж}} = 1000$ °C не отжигали).

После учета вклада в полуширину дифракционных отражений инструментального уширения была определена зависимость от температуры отжига полуширины отражений типа $\{200\}$ перовскитовой структуры KNbO_3 (KNI) (рис. 2).

2. Синтез KNbO_3 на рентгеновском дифрактометре. Для более детального изучения эффекта "распада" KN на две фазы мы провели изучение процесса синтеза KNII непосредственно на рентгеновском дифрактометре. В табл. 2 представлены структурные параметры двух образующихся кубических фаз KNII при его последовательном отжиге при температурах $600 \leq T_{\text{отж}} \leq 900$ °C. Можно видеть, что с увеличением температуры отжига параметр решетки одной кубической фазы (a_1) закономерно увеличивается, свидетельствуя о тепловом расширении. Параметр решетки другой кубической фазы (a_2) изменяется по-другому. Если при нагреве от 600 до 800 °C a_2 уменьшается, то при нагреве до 900 °C этот параметр увеличивается. Концен-

трация второй фазы KNII с параметром a_2 уменьшается с увеличением температуры синтеза.

3. Временная зависимость структурных параметров при синтезе KNbO_3 (KNI и KNII) при 550 и 600 °С. Изменения рентгенограмм образцов исходных смесей KNI и KNII при температурах отжига 550 и 600 °С в зависимости от времени отжига показывают, что в образце KNI через

10 мин при 550 °С образуется кубическая перовскитовая фаза KNbO_3 с параметром ячейки $a_1 = 4,018 \text{ \AA}$, а через 40 мин появляется дополнительная кубическая фаза с $a_2 = 4,042 \text{ \AA}$. Увеличение времени отжига до 1,5 ч при данной температуре приводит к тому, что параметры ячеек a_1 и a_2 меняются незначительно: a_1 уменьшается до $4,006 \text{ \AA}$, а a_2 увеличивается до $4,050 \text{ \AA}$. Отжиг образца KNI при 600 °С обнаружил, что a_1 в течение 1,5 ч уменьшается до $3,979 \text{ \AA}$, а a_2 уменьшается за это же время до $3,993 \text{ \AA}$.

Концентрация фазы a_2 с увеличением температуры отжига до 900 °С незначительно уменьшается. Отметим, что в образце KNII вторая кубическая фаза не образуется при его синтезе при 550 и 600 °С (время выдержки при этих температурах изменялось от 10 до 120 мин). Не изменялся и параметр элементарной ячейки. После охлаждения образцов KNI и KNII до комнатной температуры в обоих образцах наблюдается обычная для KNbO_3 ромбическая фаза с небольшими различиями параметров ячеек в KNI и KNII.

Обсуждение. 1. Наблюдаемое последовательное уменьшение $\langle a \rangle$ ромбической и тетрагональной фаз KNI и KNII при комнатной температуре с увеличением температур отжига может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, хорошо известно, что дефектность структур приводит к вариациям среднего параметра элементарной ячейки. Можно предположить, что образующаяся при низких температурах отжига перовскитовая фаза содержит большую концентрацию таких дефектов, которые с повышением температуры отжига диффундируют на поверхность кристаллитов. Поэтому ромбическая фаза KN с повышением температур отжига (до 800 °С) становится более совершенной, а объем элементарной ячейки уменьшается (см. рис. 1). Если рассматривать поверхность кристаллита как дефектный слой по отношению к полному его объему, то увеличение параметров элементарных ячеек может быть следствием уменьшения размеров кристаллитов. Как показали многочисленные исследования эффектов нанокристалличности ряда сегнетоэлектриков (BaTiO_3 , PbTiO_3 и др.), с уменьшением размера кристаллитов увеличивается объем ячейки, уменьшаются величины спонтанной деформации при комнатной температуре, уменьшаются температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов и повышается симметрия вплоть до кубической [9—11]. Поэтому существование тетрагональной и/или кубической фаз при комнатной температуре может быть объяснено наноразмерными эффектами.

2. Полуширина отражений в методе порошка обусловлена не только эффективными размерами областей когерентного рассеяния (ОКР) и неоднородными микродеформациями, но и неоднородностями структурных состояний разных кристаллитов одной и той же фазы, связанными с разными степенями дефектности. Как хорошо известно, в сегнетоэлектрических структурах величина спонтанной поляризации и соответствующих спонтанных деформаций сильно зависит от дефектов. Это, соответственно, приводит к значительным вариациям в разных кристаллах, в первую очередь трансляций, связанных с направлением спонтанной поляризации. Например, в тетрагональной сегнетоэлектрической фазе полуширина дифракционных отражений типа $B(002)$ (от плоскостей, перпендикулярных вектору спонтанной поляризации) оказывается больше, чем $B(200)$, так как дифрагируют кристаллы с разной степенью дефектности.

Вариации спонтанной поляризации в кристаллитах с разной степенью дефектности приводят к тому, что в образце присутствуют кристаллиты разной степени тетрагональности, глав-

Т а б л и ц а 2

Структурные характеристики KNII

$T_{\text{отж}}, \text{ }^\circ\text{C}$	Параметры элементарных ячеек KNII		$C_1, \%$	$R_p, \%$
	$a_1, \text{ \AA}$	$a_2, \text{ \AA}$		
600	3,970	4,027	49	7,8
700	3,977	4,019	45	6,2
800	3,982	4,019	43	6,3
900	3,990	4,023	37	7,0

ным образом за счет вариации параметра c тетрагональной фазы. Это проявляется в том, что $B(002) > B(200)$. Аналогичная ситуация имеет место и в ромбической фазе, где $B(022) > B(200)$. Если формально эти различия отнести к анизотропии ОКР, то трудно объяснимыми становятся их изменения с изменениями температур отжига.

3. Возникновение кубической фазы при комнатной температуре KNbO_3 и увеличение ее концентрации в образце с увеличением температуры отжига требует отдельного обсуждения. Обратим внимание на то, что увеличение температуры отжига выше 800°C приводит к увеличению параметра элементарной ячейки кубической фазы (см. рис. 1 и табл. 1).

Согласно [3], отклонение от стехиометрии состава KNbO_3 по содержанию ионов К приводит к образованию кубической фазы. Увеличение параметров решетки кубической фазы с увеличением температуры отжига, скорее всего, свидетельствует о возрастании дефицита К в KNbO_3 .

4. Образование двух кубических фаз KNbO_3 и их температурно-временные изменения при синтезе на дифрактометре представляют особый интерес. В настоящее время не имеется достаточно надежных экспериментальных данных для однозначного объяснения существования KNbO_3 в двух отличающихся по параметрам ячеек состояниях. Качественные соображения, объясняющие эти два состояния, могут базироваться на возможности существования в KNbO_3 двух энергетически близких структурных состояний кубического KNbO_3 : 1 — модели типа смещения [12] и 2 — модели порядок—беспорядок [13].

Как показали проведенные исследования, варьированием условий синтеза KNbO_3 можно при комнатной температуре стабилизировать разные фазы (ромбическую, тетрагональную и кубическую). Это связано с тем, что отжиг исходных смесей при разных температурах приводит, с одной стороны, к росту кристаллитов с повышением температуры отжига и, с другой стороны, к образованию дефектов в результате отжига при высоких температурах. Эти особенности структурообразования KNbO_3 следует учитывать при разработке технологии создания сегнетоэлектрических материалов на основе KNbO_3 (в том числе и наноматериалов).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-03-13504 офи_ц).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nazeri-Eshghi A., Kuang A.X., Mackenzie J.D. // *J. Mater. Sci.* – 1990. – **25**. – P. 3333.
2. Zhou H., Zheng Sh., Zhang Yi., *Science J.M. // Letters.* – 2004. – **39**. – P. 4359.
3. Kumada N., Kyoda T., Yonesaki Y. et al. // *J. Mater: Res. Bull.* – 2007. – **42**. – P. 1856.
4. Szot K., Hillebrecht F.U., Sazma D.D., Campagna M. // *Appl. Phys. Lett.* – 1986. – **48**. – P. 490.
5. Trepakov V.A., Savinov M.E., Zelezny V. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2007. – **27**. – P. 4071.
6. Gourdain D., Moya E., Chervin J.C. et al. // *Phys. Rev. B.* – 1995. – **52**, N 5. – P. 3108.
7. Chervin J.C., Itie J.P., Gourdain D., Pruzan P. // *Solid State Commun.* – 1999. – **110**. – P. 247.
8. Kobayashi Y., Endo S., Ashida T. et al. // *Phys. Rev. B.* – 2000. – **61**, N 9. – P. 5819.
9. Iniguez J., Vanderbilt D. // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – **89**. – P. 115503.
10. Setter N., Waser R. // *Electroceramic mater. Acta Mater.* – 2000. – **48**, N 1. – P. 151.
11. Gruverman A., Kholkin A. // *Rep. Prog. Phys.* – 2006. – **69**. – P. 2443.
12. Gomes R., Lambert M., Guinier A. // *Solid State Commun.* – 1968. – **6**. – P. 715.
13. Mason W.P., Mattias B.T. // *Phys. Rev.* – 1948. – **43**. – P. 1622.