

УДК 537.226

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК ТИПА ПЕРОВСКИТА — НИОБАТ НАТРИЯ—ЛИТИЯ

*В. Б. Налбандян, Б. С. Медведев, Н. Г. Судоргин,
Д. Э. Файнридер, Ю. И. Головкин, М. В. Смородина*

Температура Кюри сегнетоэлектрических твердых растворов $A_{1-x}Li_xNbO_3$ линейно возрастает с ростом x по одному и тому же закону независимо от природы катиона A (Ag или Na), несмотря на наличие при $A=Na$ перехода между ромбоэдрической и тетрагональной сегнетоэлектрическими фазами в области 90—220 °С. Керамика $Na_{0.76}Li_{0.24}NbO_3$ пьезоактивна до 560 °С, что является рекордом для материалов типа перовскита, а температура Кюри, по-видимому, еще выше. Показано отсутствие корреляции между температурой Кюри и спонтанной деформацией элементарной ячейки. С увеличением пористости керамики облегчаются доменные переориентации при поляризации, возрастают пьезомодули, уменьшается диэлектрическая проницаемость, что приводит к весьма высокой пьезочувствительности $g_{33} = 58 \cdot 10^{-3}$ В·м/Н. Исследовано влияние температуры и легирующих добавок ($CdTiO_3$, $CdSnO_3$ и др.) на структуру, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства ниобата натрия—лития.

Среди сегнетоэлектриков типа перовскита наивысшую температуру Кюри T_c 490—500 °С имеют титанат свинца [1, 2] и твердый раствор $Na_{0.83}Li_{0.17}NbO_3$ [3], однако сведений о пьезоактивности перовскитов при высоких температурах нет. Высказывалось предположение [4], что ниобат натрия—лития с увеличенным содержанием лития может иметь еще более высокую T_c . В данной работе это подтверждено экспериментально на примере $Na_{0.76}Li_{0.24}NbO_3$.

Синтез поликристаллического материала описан ранее [4]. Керамику получали одноосным горячим прессованием в корундовой засыпке под давлением 15 МПа. Пористость регулировали в пределах 2—23 %, варьируя температуру (1070—1100 °С) и время выдержки (20—60 мин). Поскольку растворимость ниобата лития в ниобате натрия резко уменьшается с понижением температуры [4], для сохранения однофазного состояния требовалось быстрое охлаждение (40—150 К/мин). Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2.0, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства измеряли по ГОСТ 12370-80 на керамических дисках, поляризованных при 160 °С и напряженности 4—5 МВ/м.

$Na_{0.76}Li_{0.24}NbO_3$ имеет структуру типа перовскита с большим ромбоэдрическим искажением и сверхструктурой смятия: $a = 2 \cdot 3.887$ Å, $\alpha = 88.85^\circ$. В плотной керамике обнаружена преимущественная ориентация полярного направления [111] вдоль оси горячего прессования, вызванная, очевидно, сегнетоэластическим эффектом при охлаждении керамики через точку фазового перехода в прессформе, обжимающей прессовку с боков (давление снимали перед охлаждением). Подобная текстура наблюдается и у других горячепрессованных многоосных сегнетоэлектриков [5, 6].

Свойства керамики сильно зависят от плотности (рис. 1). Пористая керамика благодаря очень низкой диэлектрической проницаемости имеет чрезвычайно высокую пьезочувствительность $g_{33} = 58 \cdot 10^{-3}$ В·м/Н — в полтора-два раза выше, чем у керамики типа ЦТС [7, 8]. С повышением плотности пьезоэлектрические характеристики резко снижаются, хотя рентгенографические данные о текстуре позволяли ожидать обратного эффекта.

Подавление сегнето- и пьезоэлектрических свойств в плотной горячепрессованной керамике наблюдается и у других материалов [7]. Одной из причин этого может быть затруднение тех доменных переориентаций, которые связаны с деформацией. Действительно, рентгенографическое исследование поляризованных образцов после удаления серебряного электрода азотной кислотой показало увеличение соотношения интенсивностей рефлексов 222 и $22\bar{2}$ после поляризации пористой керамики и отсутствие такого изменения у плотных образцов. Это означает, что при поляризации плотной керамики происходят только 180° -ные, а в пористой и 70° -ные переориентации сегнетоэлектрических доменов.

Керамика с плотностью $\geq 95\%$ сохраняет пьезоэлектрические свойства до 560°C . Выше пьезоэффект не наблюдается лишь из-за возросшей проводимости, а не из-за перехода в неполярную фазу, поскольку после охлаждения пьезоактивность вновь появляется без повторной поляриза-

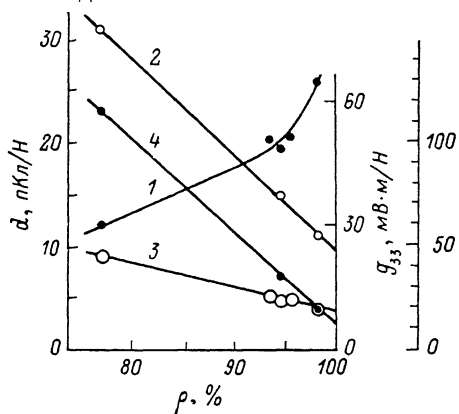


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (1), пьезомодулей d_{33} (2) и d_{31} (3), пьезочувствительности g_{33} (4) горячепрессованной керамики $\text{Na}_{0.76}\text{Li}_{0.24}\text{NbO}_3$ от плотности при комнатной температуре.

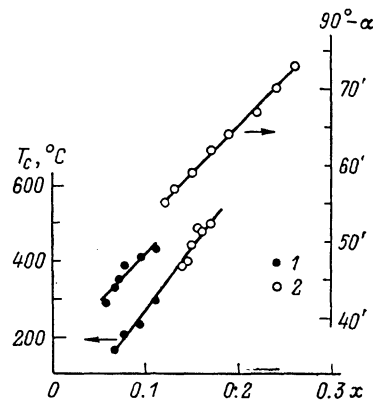


Рис. 2. Зависимость температуры Кюри и ромбоэдрической деформации элементарной ячейки от содержания лития в твердых растворах $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ [5] и $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ [3].

1 — Ag, 2 — Na.

ции. Следовательно, T_C выше 560°C , что является рекордом для фаз типа перовскита. Непосредственное измерение T_C здесь вряд ли возможно из-за распада пересыщенного твердого раствора выше 600°C [4]. Пористая керамика отличается большей проводимостью и соответственно теряет пьезоактивность при более низких температурах $300\text{--}400^\circ\text{C}$.

Интересно отметить, что величины ромбоэдрического искажения и T_C твердых растворов $\text{Ag}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ [5] и $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ [3] определяются только концентрацией примеси лития x (рис. 2) и почти не зависят от природы основного компонента: Na^+ или Ag^+ (хотя область гомогенности ромбоэдрической фазы разная в случае Na^+ и Ag^+). Рассматриваемая ромбоэдрическая фаза по кристаллической структуре является промежуточной между идеальным перовскитом и LiNbO_3 [3, 9], который можно описать нестандартной ячейкой с параметрами $a=2\cdot 3.76 \text{ \AA}$, $\alpha=86.3^\circ$. Большшему искажению у LiNbO_3 соответствует и более высокая T_C — около 1200°C . Однако известная корреляция T_C с однородным параметром деформации δ [1] дает для $\text{Na}_{0.76}\text{Li}_{0.24}\text{NbO}_3$ ($\delta=0.02$) T_C около 400°C , т. е. значительно ниже реальной. Более того, рентгенографические и дилатометрические исследования показывают, что при $150\text{--}170^\circ\text{C}$, т. е. задолго до T_C , имеет место переход в тетрагональную фазу, сопровождающийся уменьшением объема примерно на 1% и однородного параметра деформации в 4 раза (при 190°C $c/a=1.0067$, $\delta=0.0045$). Следовательно, корреляция T_C с величиной ромбоэдрического искажения [3] здесь лишь кажущаяся, хотя корреляция T_C с содержанием лития в ниобате сохраняется в силе. Полученный результат подтверждает вывод [10] о том, что Li^+ наряду с d -эле-

ментами в высшей степени окисления может быть причислен к сегнетоактивным ионам. Нецентральное положение Li^+ в структуре ниобата натрия—лития, где он вместе с натрием заселяет крупные полости А, еще более вероятно, чем в тех перовскитах, где Li^+ занимает октаэдрические В-позиции [10] вместе с катионами меньшего размера.

Переход в тетрагональную фазу наблюдается у всех ромбоэдрических твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$, причем с ростом x его температурный интервал слегка сдвигается вверх: от 93—108 °С при $x=0.12$ до 190—220 °С при $x=0.26$. В отличие от фазовых переходов в других сегнетоэлектриках этому переходу соответствует не максимум, а начало быстрого роста диэлектрической проницаемости (рис. 3). До 150—200 °С пьезочувствительность $\text{Na}_{0.76}\text{Li}_{0.24}\text{NbO}_3$ меняется относительно мало, так как рост

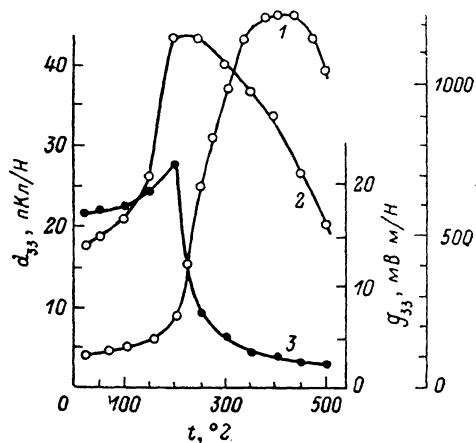


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости (1), пьезомодуля (2) и пьезочувствительности (3) от температуры для керамики $\text{Na}_{0.76}\text{Li}_{0.24}\text{NbO}_3$ с плотностью 94.5 %.

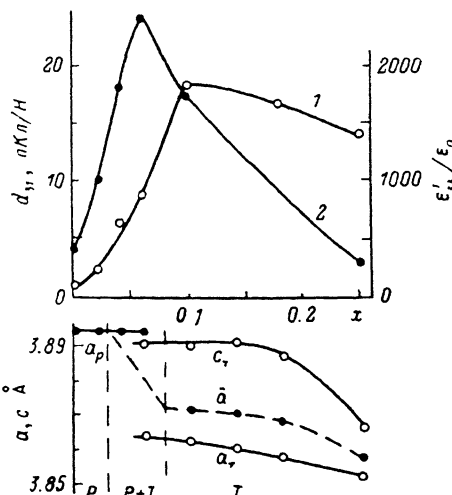


Рис. 4. Зависимость фазового состава, параметров псевдоячеек, диэлектрической проницаемости (1) и пьезомодуля (2) от содержания CdTiO_3 в горячепрессованной керамике $\text{Na}_{0.78-x}\text{Cd}_x\text{Li}_{0.22}\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ с плотностью 96—97 % при комнатной температуре.

P — ромбоэдрическая; T — тетрагональная фаза; \bar{a} — приведенный параметр ячейки, равный $(V/Z)^{1/3}$.

пьезомодуля отчасти компенсируется ростом диэлектрической проницаемости. Однако выше они изменяются в противоположных направлениях, и пьезочувствительность быстро падает.

Поскольку температурная нестабильность свойств связана с переходом в тетрагональную фазу, были предприняты попытки расширить область существования ромбоэдрической фазы путем легирования титанатом и станнатом кадмия по схеме $\text{Na}_{0.78-x}\text{Cd}_x\text{Li}_{0.22}\text{Nb}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($\text{B}=\text{Ti}, \text{Sn}$). Так как первоначально предполагалось, что ромбоэдрическое искажение $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ обусловлено геометрическим фактором — малым радиусом Li^+ и его тенденцией к такому же окружению, как в чистом ромбоэдрическом LiNbO_3 [3, 9], то можно было ожидать, что аналогичное действие окажут и ионы кадмия, тем более что сами CdTiO_3 и CdSnO_3 имеют ромбоэдрическую структуру типа ильменита, родственную структуре LiNbO_3 . Однако экспериментальные данные показывают обратное. В системе с титанатом кадмия ромбоэдрический твердый раствор при комнатной температуре существует лишь до $x=0.02\div 0.03$, а начиная с 7—8 мол. % CdTiO_3 твердые растворы имеют тетрагональную симметрию. В промежуточной (морфотропной) области сосуществуют ромбоэдрическая и тетрагональная фазы. Таким образом, добавление титаната кадмия (рис. 4) оказывает на ниобат натрия—лития такое же действие, как повышение температуры (рис. 3): вызывает переход в тетрагональную фазу с уменьше-

нием объема и возвращением на порядок диэлектрической проницаемости. Пьезомодуль в морфотропной области проходит через максимум, как и в других системах твердых растворов [1, 8]. Тетрагональные твердые растворы тоже пьезоактивны до высоких температур (350 °С при $x=0.1$), но имеют температурные аномалии свойств, указывающие на новый фазовый переход между двумя сегнетоэлектрическими фазами. В системе со станнатом кадмия уже при $x=0.02$ ромбоэдрическая фаза сосуществует со второй перовскитной фазой, а при $x \geq 0.05$ эта фаза присутствует в чистом виде. Хотя рентгенографически не удается обнаружить ее отклонение от кубической симметрии ($a=3.875 \pm 0.003 \text{ \AA}$), эта фаза дает ощутимый пьезоэффект ($d_{31}=20 \text{ пКл/Н}$ при $x=0.05$ и 20 °С) и потому не может быть кубической. Как и в системе с титанатом кадмия, ее мольный объем меньше, а диэлектрическая проницаемость на порядок выше, чем у ромбоэдрической фазы. Пьезоэлектрические свойства при $x=0.05$ исчезают около 350 °С, что в данном случае совпадает с максимумом ϵ , характерным для точки Кюри. Следовательно, и в этом случае нарушается корреляция между спонтанной деформацией и T_C . При введении титанатов кальция или стронция ромбоэдрическая фаза сохраняется в чистом виде тоже лишь до 2 мол. % добавки, а при небольшом замещении ниобия танталом ромбоэдрическая фаза сохраняется, но температура фазового перехода, по данным дилатометрии, снижается.

Таким образом, уникальные свойства ниобата натрия—лития: высокая T_C , низкая диэлектрическая проницаемость и высокая пьезочувствительность при комнатной температуре не могут быть объяснены одним лишь присутствием малых катионов Li^+ в крупных А-полостях структуры перовскита. По-видимому, не менее важно заселение позиций В только ниобием и некоторое оптимальное соотношение размеров катионов А (Na^+ и Li^+). Для уточнения этих критериев необходимы дальнейшие исследования изоморфных замещений.

Л и т е р а т у р а

- [1] Фесенко Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.
- [2] Смоленский Г. А., Боков В. А., Исунов В. А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 396 с.
- [3] Von der Mühl R., Sadel A., Ravez J., Hagenmuller P. Sol. St. Commun., 1979, vol. 31, N 3, p. 151—156.
- [4] Беляев И. Н., Налбандян В. Б., Иванов Ю. А. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1984, т. 20, № 3, с. 491—494.
- [5] Налбандян В. Б., Медведев Б. С., Беляев И. Н. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1980, т. 16, № 10, с. 1819—1823.
- [6] Филиппьев В. С., Завьялов В. П., Бунина О. А. и др. ЖТФ, 1984, т. 54, № 3, с. 633—637.
- [7] Окадзак К. Технология керамических диэлектриков. М.: Энергия, 1976. 336 с.
- [8] Фесенко Е. Г., Данцигер А. Я., Разумовская О. Н. Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону, 1983. 156 с.
- [9] Lesotie J., Queteneur E. Bull. Soc. Chim. France, 1974, N 12, p. 2779—2781.
- [10] Исунов В. А., Байтамаев Б., Парфенова Н. Н., Смоленский Г. А. ФТТ, 1987, т. 29, № 5, с. 1585—1587.

Ростовский
государственный университет
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию
9 марта 1988 г.