

05;06;12

Зависимость степени сегнетожесткости твердых растворов на основе ниобатов натрия–лития от степени ковалентности А–О-связи

© Л.А. Резниченко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, С.И. Дудкина, Л.А. Шилкина,
И.В. Позднякова, В.А. Сервули

Научно-исследовательский институт физики,
Ростовский государственный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: larisa@rphys.rnd.su.

(Поступило в Редакцию 19 октября 1999 г.)

Установлено, что степень сегнетожесткости твердых растворов систем $(\text{Na}, \text{Li}, \text{A}'_{0.5})\text{NbO}_3$ находится в прямой зависимости от суммарной электроотрицательности элементов А ($\text{ЭО}_{\Sigma\text{A}}$) и, следовательно, от степени ковалентности связи А–О при $B = \text{const}$. По величинам $\text{ЭО}_{\Sigma\text{A}}$ и положению на фазовой диаграмме могут быть определены оптимальные сочетания параметров твердых растворов для устройств, работающих как в высокочастотном ($\text{A}' = \text{Sr}, \text{Pb}$), так и в среднечастотном ($\text{A}' = \text{Cd}$) диапазонах, а также в области повышенных температур ($\text{A}' = \text{Cd}$).

Введение

В настоящей работе обобщены результаты исследований твердых растворов (ТР) трехкомпонентных систем (1) вида $x\text{NaNbO}_3 - y\text{LiNbO}_3 - z\text{A}'_{0.5}\text{NbO}_3$, где A' — Sr, Pb, Cd. Фазовые диаграммы и электрофизические свойства каждой из указанных систем приведены в работах [1–3] соответственно. Описываемые системы изучены по шести–семи z -сечениям, соответствующим (2–5)–(20–45) mol% $\text{A}'_{0.5}\text{NbO}_3$ с шагом 2.5–5 mol%. В каждом сечении синтезированы составы с содержанием LiNbO_3 от 1–2.5 до 15–25 mol%, образующие y -сечения. Синтез ТР осуществляется методом твердофазных реакций в две стадии, спекание — методом горячего прессования. Режимы синтеза и спекания образцов даны в [1–3]. Целью настоящей работы является сравнение результатов исследований систем (1) и установление общих для них закономерностей.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В работах [1–3] приводятся части фазовых диаграмм систем, прилегающие к NaNbO_3 . На рис. 1–3 приведены уточненные диаграммы рассматриваемых систем. В системах имеются как монофазные области — моноклинные (M_1, M_2, M_4), ромбоэдрические (Rh), тетрагональные (T) и кубическая (K_2), так и области их сосуществования — различной ширины морфотропные области (МО). В окрестностях МО электрофизические параметры имеют экстремальные значения, которые коррелируют с изменениями структурных параметров (подробно такие закономерности в сегнетоэлектрических системах различных типов описаны в [4,5]). Как указано выше, изученные системы отличаются элементами A' (Sr, Pb, Cd), входящими в третий компонент, т.е. характером А–О-связи.

Известно, что для оценки состояния химической связи используется электроотрицательность (ЭО), которая в сочетании с другими факторами является решающей в определении конкретных значений большинства физических и физико-химических свойств [6]. О характере химической связи судят по разности ЭО составляющих элементов: с уменьшением этой разности возрастает степень ковалентности связи [6,7]. Применяя это правило к связи А–О, приходим к выводу, что к возрастанию степени ковалентности этой связи приводит возрастание ЭО элемента А, так как при этом уменьшается разность между ЭО элементов А и О (ЭО кислорода во всех случаях выше ЭО элементов А в соответствующих валентных состояниях). Иными словами, ЭО элемента А можно считать сравнительной мерой степени ковалентности связи А–О. В табл. 1 приведены ЭО элементов ТР систем (1),

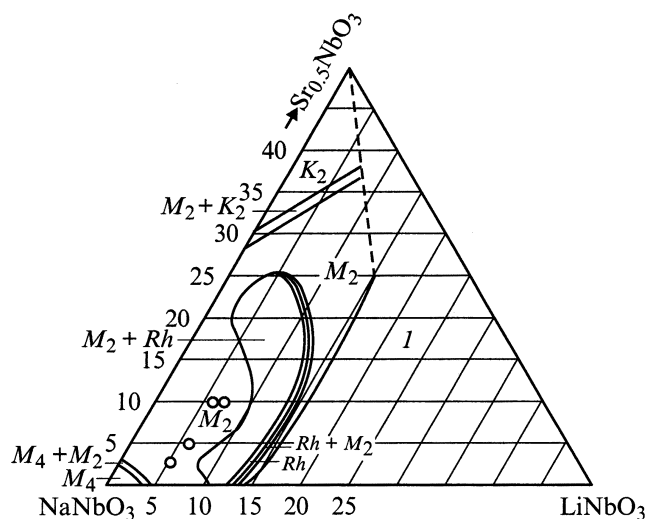


Рис. 1. Фазовая диаграмма тройной системы $(\text{Na}, \text{Li}, \text{Sr}_{0.5})\text{NbO}_3$ (I — гетерогенная область).

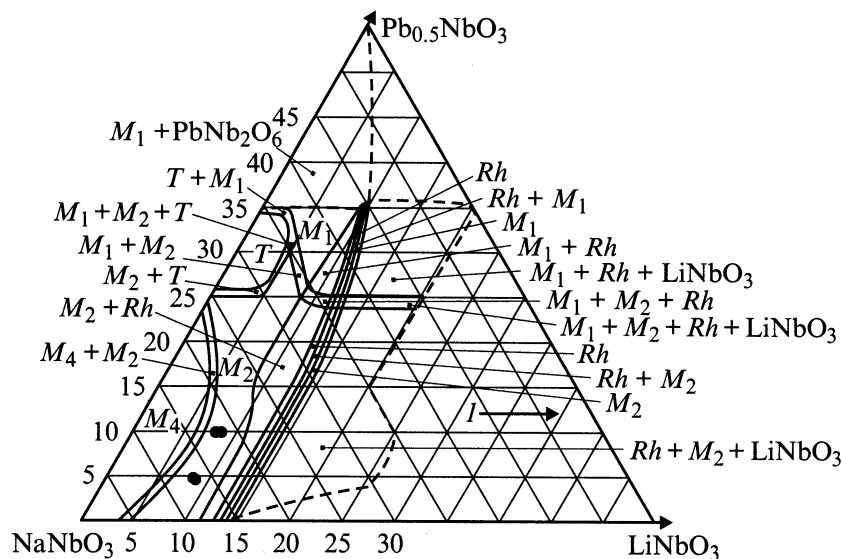


Рис. 2. Фазовая диаграмма тройной системы $(\text{Na}, \text{Li}, \text{Pb}_{0.5})\text{NbO}_3$ (I — то же, что и на рис. 1).

находящихся в положении A , и степень ковалентности A – O -связи. Элементы расположены в порядке возрастания этих характеристик.

Ранее в наших работах [4,5] при исследовании ТР на основе цирконата–титаната свинца (ЦТС) $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3 - \sum_{n=1}^3 (\text{PbB}'_{1-\alpha}\text{B}''_{\alpha}\text{O}_3)_n$ было установлено, что степень сегнетожесткости этих ТР находится в прямой зависимости от ЭО элементов B'' в соответствующей степени окисления и, следовательно, от степени ковалентности связи B'' – O при $A = \text{const}$. Это подтверждается зависимостями электрофизических параметров от указанной ЭО: с ростом ЭО параметры¹ $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, $\text{tg } \delta$, K_p , d_{31} уменьшаются, а V_R , Q_M , δ возрастают. Для установления указанных закономерностей рассматривались составы с оптимальными характеристиками, принадлежащими тетрагональной области вблизи границы МО. Кроме того, соответствующие компоненты содержались в них в близких концентрациях.

В рассматриваемых ниобатных ТР систем (1) изменяются элементы A при $B = \text{const}$. Ниобатные системы отличаются от систем на основе ЦТС гораздо более сложными фазовыми диаграммами. Как указано выше, они содержат большое число фаз и МО, что приводит к значительной изрезанности их характеристик. Поэтому для установления корректных зависимостей между параметрами ТР и ЭО составляющих их элементов необходимо рассчитывать суммарные ЭО всех элементов, находящихся в положении A , с учетом их концентраций. При этом сравниваемые ТР должны принадлежать одинаковым фазам и располагаться к тому же на достаточном

удалении от границ различных МО, чтобы исключить их влияние.

На рис. 4 приведены зависимости параметров $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, d_{31} , $\text{tg } \delta$, Q_M и δ от суммарной ЭО элементов A с учетом их концентраций (ЭО_{ΣА}) в ТР систем $(\text{Na}_x, \text{Li}_y, \text{A}'_{0.5z})\text{NbO}_3$ и степени ковалентности A – O -связи. Светлыми кружками обозначены ТР, содержащие Sr; темными — содержащие Pb; полутемными — содержащие Cd. Указанные ТР находятся в области фазы M_2 , образующейся во всех системах $(\text{Na}, \text{Li}, \text{A}'_{0.5})\text{NbO}_3$. На фазовых диаграммах

Таблица 1. ЭО элементов ТР систем $(\text{Na}, \text{Li}, \text{A}'_{0.5})\text{NbO}_3$ и степень ковалентности A – O связи

| Элементы | Валентность | ЭО, kJ/g-at | Ковалентность A – O связи % |
|----------|-------------|----------------------|---------------------------------|
| Na | 1+ | 494 | ~ 22.4 |
| Li | 1+ | 523 | ~ 22.1 |
| Sr | 2+ | 523 | ~ 22.1 |
| Pb | 2+ | 712 | ~ 33.7 |
| Cd | 2+ | 816 | ~ 40.3 |

Таблица 2. Составы выбранных ТР систем $(\text{Na}_x, \text{Li}_y, \text{A}'_{0.5z})\text{NbO}_3$, ЭО_{ΣА} и степень ковалентности A – O -связи

| A' | Состав | | | ЭО _{ΣА} kJ/g-at | Ковалентность A – O связи, % |
|------|--------|-------|-------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| | z | y | x | | |
| Sr | 0.025 | 0.055 | 0.92 | 490.0 | ~ 20.2 |
| | 0.05 | 0.06 | 0.89 | 484.0 | ~ 19.8 |
| | 0.1 | 0.06 | 0.84 | 472.7 | ~ 19.3 |
| | 0.1 | 0.07 | 0.83 | 473.0 | ~ 19.3 |
| Pb | 0.05 | 0.075 | 0.875 | 489.0 | ~ 20.1 |
| | 0.1 | 0.075 | 0.825 | 481.7 | ~ 19.7 |
| | 0.1 | 0.08 | 0.82 | 482.4 | ~ 19.8 |
| Cd | 0.05 | 0.06 | 0.89 | 491.4 | ~ 20.2 |

¹ $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ — относительная диэлектрическая проницаемость, $\text{tg } \delta$ — тангенс угла диэлектрических потерь, K_p — коэффициент электромеханической связи, d_{31} — пьезомодуль, V_R — скорость звука, Q_M — механическая добротность, δ — однородный параметр деформации [8].

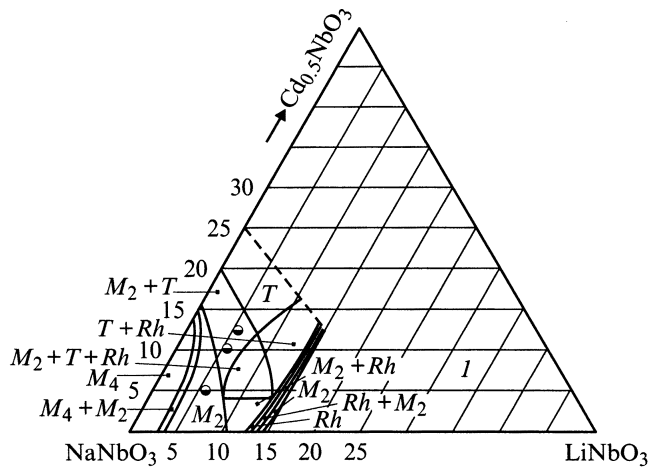


Рис. 3. Фазовая диаграмма тройной системы $(\text{Na}, \text{Li}, \text{Cd}_{0.5})\text{NbO}_3$ (1 — то же, что и на рис. 1).

щих области сосуществования фаз M_2 и T . На фазовой диаграмме системы (рис. 3) эти ТР отмечены полутемными кружками. Следует отметить особую сложность указанной фазовой диаграммы и малую протяженность области фазы M_2 , из которой удалось выбрать лишь один ТР для предыдущего рис. 4. Данные рис. 5 также подтверждают прямую зависимость между сегнетожесткостью ТР и степенью ковалентности связи А–О.

Представляет интерес проследить влияние рассмотренного кристаллохимического параметра $\text{ЭО}_{\Sigma\text{A}}$ на области применений ниобатных ТР. Как известно [9], отдельные характеристики ниобатных материалов (низкие значения $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ и плотности ρ , высокие V_R) практически не реализуются в других сегнетоматериалах, что делает их перспективными для устройств, работающих в высоко- и сверхчастотных диапазонах. В частности, о некоторых параметрах рассмотренных ТР систем (1) можно судить по данным рис. 4. Как следует из этих данных, положение на фазовой диаграмме (внутри фазы M_2) ТР, содержащих $\text{Sr}_{0.5}$ и $\text{Pb}_{0.5}$, так же как $\text{ЭО}_{\Sigma\text{A}}$, заметно влияет на величины параметров, которые оказываются близкими для этих ТР при близких $\text{ЭО}_{\Sigma\text{A}}$. При $\text{ЭО}_{\Sigma\text{A}} = 482\text{--}490 \text{ kJ/g-at}$ указанные ТР обладают низкими величинами $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (125–170) при сравнительно высоких пьезоэлектрических параметрах, что приводит к достаточно высоким значениям коэффициента g_{31} ($> 10 \text{ mV}\cdot\text{m/N}$). Такие материалы могут эффективно

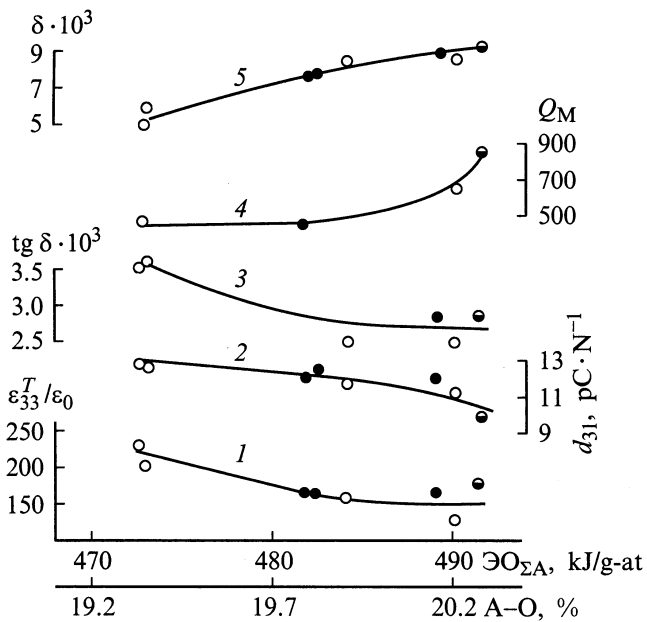


Рис. 4. Зависимости $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (1), d_{31} (2), $\text{tg } \delta$ (3), Q_M (4), δ (5) от суммарной ЭО элементов А и степени ковалентности А–О-связи в ТР фазы M_2 систем $(\text{Na}_x, \text{Li}_y, \text{A}'_{0.5z})\text{MbO}_3$.

(рис. 1–3) эти ТР нанесены соответствующими значками. В табл. 2 показаны составы выбранных ТР, а также соответствующие им величины $\text{ЭО}_{\Sigma\text{A}}$ и степени ковалентности А–О-связи.

Из данных рис. 4 следует, что характер зависимости таков же, как и в ТР систем на основе ЦТС, и свидетельствует о росте сегнетожесткости ниобатных ТР при возрастании $\text{ЭО}_{\Sigma\text{A}}$ и, следовательно, при возрастании степени ковалентности связи А–О.

На следующем рис. 5 даются зависимости $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, d_{31} , K_p , Q_M и δ от $\text{ЭО}_{\Sigma\text{A}}$ и степени ковалентности А–О-связи в ТР системы $(\text{Na}_x, \text{Li}_y, \text{Cd}_{0.5z})\text{NbO}_3$, принадлежа-

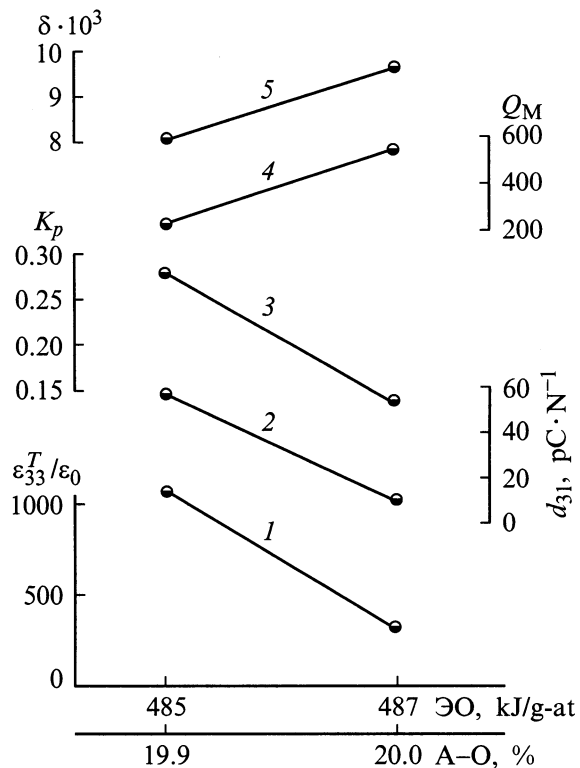


Рис. 5. Зависимости $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (1), d_{31} (2), K_p (3), Q_M (4), δ (5) от суммарной ЭО элементов А и степени ковалентности А–О-связи в ТР морфотропной области $M_2 + T$ системы $(\text{Na}_x, \text{Li}_y, \text{Cd}_{0.5})\text{NbO}_3$.

использоваться в высокочастотных акселерометрах, дефектоскопах, приборах медицинской диагностики.

Несколько иные сочетания параметров наблюдаются у ТР, содержащих $\text{Cd}_{0.5}$, что видно из данных рис. 5. Здесь два состава, принадлежащих области сосуществования фаз $M_2 + T$, значительно различаются по своим параметрам. Наряду с ТР, приближающимся по свойствам к рассмотренным на рис. 4, имеется ТР со значительно более высокими значениями $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 (> 1000)$, d_{31} , K_p . Это обусловлено расположением указанного состава в области экстремальных значений параметров внутри МО ($M_2 + T$). Вместе с тем этот ТР обладает и повышенной температурой Кюри $T_k \approx 400^\circ\text{C}$ (подобные МО и соответствующие им свойства отсутствуют в системах, содержащих $\text{Sr}_{0.5}$ и $\text{Pb}_{0.5}$). В описываемой системе имеется еще ряд ТР с высокой $T_k = 400\text{--}430^\circ\text{C}$ при $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 300\text{--}700$. Такие сочетания параметров позволяют использовать указанные ТР в высокотемпературных преобразователях в высоко- и среднечастотных диапазонах.

Заключение

Показано, что степень сегнетожесткости твердых растворов на основе ниобата натрия–лития зависит от степени ковалентности А–О-связи, выраженной суммарной электроотрицательностью элементов в А-подрешетке ($\text{ЭО}_{\Sigma\text{A}}$): она возрастает с ростом $\text{ЭО}_{\Sigma\text{A}}$. Положение твердых растворов на фазовой диаграмме и величина их суммарной электроотрицательности определяют оптимальные сочетания параметров для преобразователей различного назначения (дефектоскопов, акселерометров, высокотемпературных датчиков).

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 99-02-17575.

Список литературы

- [1] Иванова Л.С., Резниченко Л.А., Разумовская О.Н. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. материалы. 1987. Т. 23. № 3. С. 525–526.
- [2] Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Данцигер А.Я. и др. // Сб. докл. Междунар. научно-практической конф. "Пьезотехника-97". Обнинск, 1997. С. 197–207.
- [3] Фесенко Е.Г., Резниченко Л.А., Иванова Л.С. и др. // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 3. С. 601–606.
- [4] Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону: изд-во Ростовского ун-та, 1983. 156 с.
- [5] Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Дудкина С.И. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Оптимизация поиска. Ростов-на-Дону: Пайк, 1995. 92 с.
- [6] Поваренных А.С. // Зап.-Укр. отд. Всесоюз. минералогического общества. Киев: АН УССР, 1962. С. 3–27.
- [7] Карпетянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. М.: Высшая школа, 1967. 310 с.
- [8] Фесенко Е.Г., Филиппов В.С., Курпьянов М.Ф. // ФТТ. 1969. Т. 11. Вып. 2. С. 466–471.
- [9] Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Резниченко Л.А. и др. // ЖТФ. 1982. Т. 52. Вып. 11. С. 2262–2266.