

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  $\text{A}'$  — 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  $\text{LiNbO}_3$  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  $\text{NaNbO}_3$ . 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  $\text{A}'$  (Sr, Pb, Cd), входящими в третий компонент, т.е. характером А–О-связи.

Известно, что для оценки состояния химической связи используется электроотрицательность ( $\text{ЭО}$ ), 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  $\text{ЭО}$  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  $\text{ЭО}$  элемента А, так как при этом уменьшается разность между  $\text{ЭО}$  элементов А и О ( $\text{ЭО}$  кислорода во всех случаях выше  $\text{ЭО}$  элементов А в соответствующих валентных состояниях). Иными словами,  $\text{ЭО}$  элемента А можно считать сравнительной мерой степени ковалентности связи А–О. В табл. 1 приведены  $\text{ЭО}$  элементов ТР систем (1),

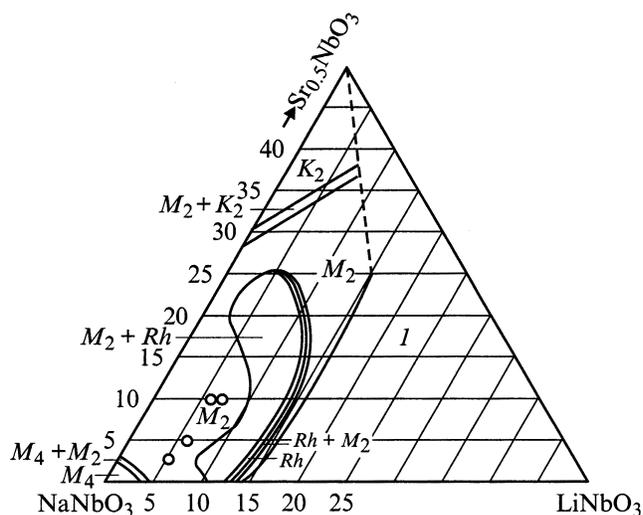


Рис. 1. Фазовая диаграмма тройной системы  $(\text{Na}, \text{Li}, \text{Sr}_{0.5})\text{NbO}_3$  ( $I$  — гетерогенная область).

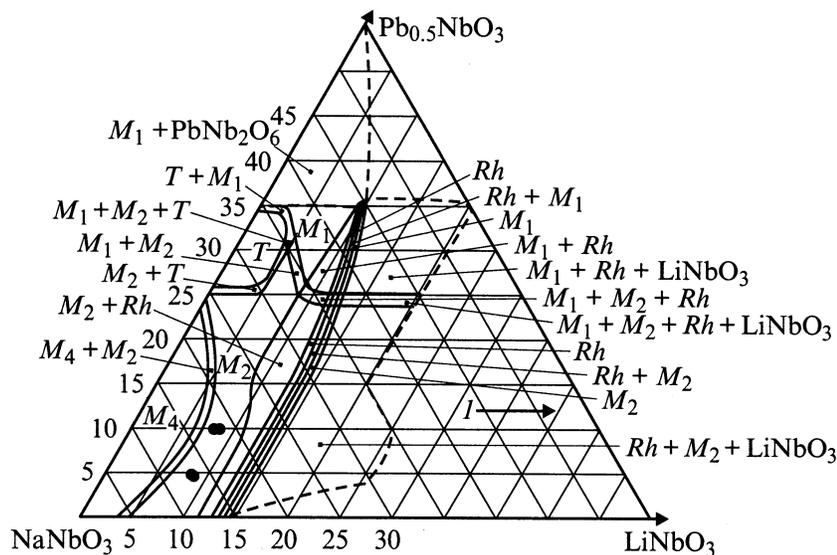


Рис. 2. Фазовая диаграмма тройной системы  $(\text{Na, Li, Pb}_{0.5})\text{NbO}_3$  ( $I$  — то же, что и на рис. 1).

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)  $\text{Pb}(\text{Ti, Zr})\text{O}_3 - \sum_{n=1}^3 (\text{PbB}'_{1-\alpha}\text{B}''_{\alpha}\text{O}_3)_n$  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 параметры<sup>1</sup>  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ ,  $\text{tg } \delta$ ,  $K_p$ ,  $d_{31}$  уменьшаются, а  $V_R$ ,  $Q_M$ ,  $\delta$  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  $\delta$  от суммарной ЭО элементов  $A$  с учетом их концентраций (ЭО<sub>ΣА</sub>) 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  $(\text{Na, Li, A}'_{0.5})\text{NbO}_3$ . На фазовых диаграммах

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

Элементы	Валентность	ЭО, $\text{kJ/g-at}$	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<sub>ΣА</sub> и степень ковалентности  $A$ – $O$ -связи

$A'$	Состав			ЭО <sub>ΣА</sub> $\text{kJ/g-at}$	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

<sup>1</sup>  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  — 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,  $\delta$  — однородный параметр деформации [8].

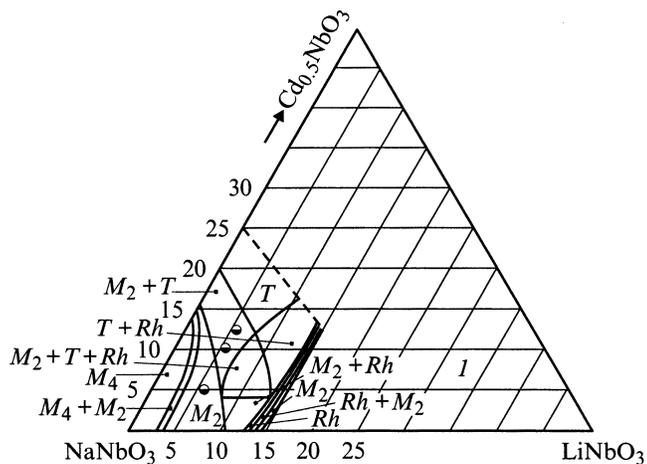


Рис. 3. Фазовая диаграмма тройной системы  $(\text{Na}, \text{Li}, \text{Cd}_{0.5})\text{NbO}_3$  (1 — то же, что и на рис. 1).

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  $\rho$ , 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

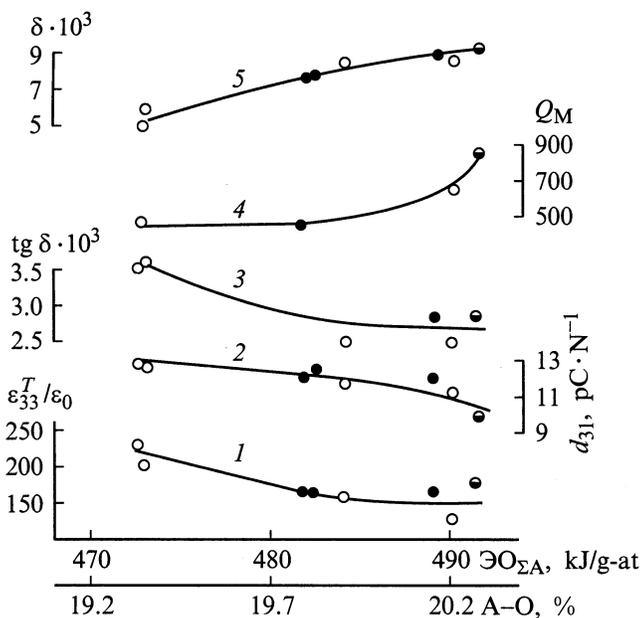


Рис. 4. Зависимости  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  (1),  $d_{31}$  (2),  $\text{tg } \delta$  (3),  $Q_M$  (4),  $\delta$  (5) от суммарной ЭО элементов А и степени ковалентности А–О-связи в ТР фазы  $M_2$  систем  $(\text{Na}_x, \text{Li}_y, \text{A}'_{0.5z})\text{MbO}_3$ .

(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  $\delta$  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-

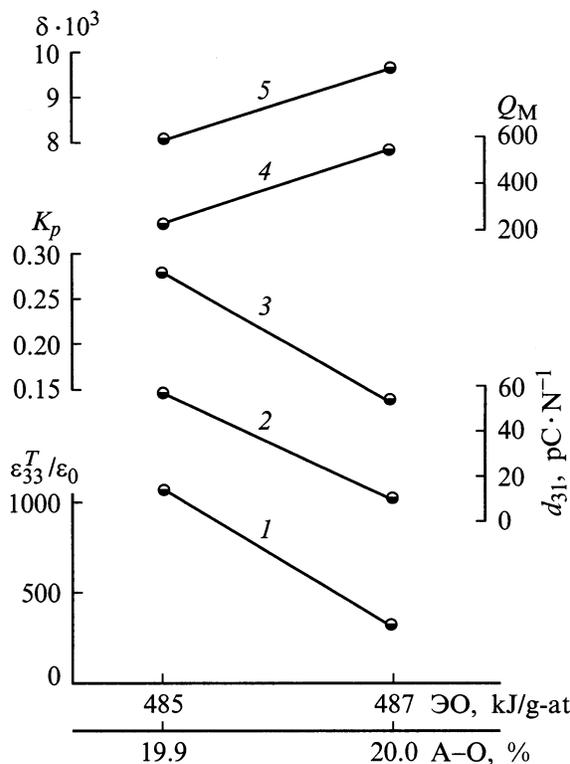


Рис. 5. Зависимости  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  (1),  $d_{31}$  (2),  $K_p$  (3),  $Q_M$  (4),  $\delta$  (5) от суммарной ЭО элементов А и степени ковалентности А–О-связи в ТР морфотропной области  $M_2 + T$  системы  $(\text{Na}_x, \text{Li}_y, \text{Cd}_{0.5})\text{NbO}_3$ .

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. Структура 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.