

05;06;12

Особенности структуры и сегнетоэлектрических свойств титаната свинца с редкоземельными элементами

© С.В. Титов, Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская,
Л.А. Шилкина, С.И. Дудкина

Научно-исследовательский институт физики
Ростовский государственный университет, Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию 6 апреля 2000 г.

Установлена вторичная периодичность свойств сегнетоэлектрических твердых растворов титаната свинца с редкоземельными элементами. Показано, что она связана не только с делением модифицирующих катионов на две подгруппы, но и с энергетическими особенностями $4f$ -уровней, при этом экстремумы характеристик соответствуют областям электронных неустойчивостей.

Сегнетоэлектрические (СЭ) материалы на основе титаната свинца (PbTiO_3), в том числе содержащие атомы редкоземельных элементов (РЗЭ), вызывают широкий научный и практический интерес благодаря уникальным физическим свойствам: сочетанию высокой степени анизотропии пьезопараметров с низкой механической добротностью и высокой пьезочувствительностью. Это делает их незаменимыми в ультразвуковой дефектоскопии, толщинометрии, расходомерии, медицинской диагностике [1]. В последнее время при исследовании СЭ твердых растворов (ТР) на основе PbTiO_3 был обнаружен ряд эффектов, природа которых до сих пор не ясна. Так, в ТР вида $\text{Pb}_{1-3/2x}(\text{Ln})_x\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) была обнаружена немонотонность в изменениях пьезосвойств и установлен факт осуществления максимума их анизотропии в ТР с Sm [2]. Нами впервые в [3] было высказано предположение о влиянии на свойства ТР PbTiO_3 с РЗЭ электронного строения последних. Как известно, последовательное заполнение $4f$ -уровня — наполовину в первой подгруппе РЗЭ ($\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) (I) и полностью — во второй ($\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) (II) приводит к периодичности в изменении их некоторых свойств: устой-

чивости валентных состояний, магнитных моментов, окраски ионов, растворимости отдельных солей, стабильности комплексных соединений и т.д., — которую в отличие от периодичности свойств, лежащей в основе всей системы элементов, следует рассматривать как вторичную (ВП) [4]. Учитывая это, а также результаты исследований [2], следовало ожидать, что в ТР с РЗЭ (II) должно иметь место также немонотонное изменение параметров, что предварительно и было показано в [3].

Цель настоящего исследования — более детально изучить особенности структуры и свойств СЭ ТР типа $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ln})_x\text{TiO}_{3-x/2}$ (1), $\text{Pb}_{1-3/2x}(\text{Ln})_x\text{TiO}_3$ (2) ($x = 0.04$), выявить характеристики, изменяющиеся по закономерности ВП, установить влияние на нее дефектности (нестехиометрии) составов ТР и условий их получения.

Поликристаллические образцы ТР (1, 2) были получены по обычной керамической технологии (твердофазный синтез при температурах $t_1 = 850^\circ\text{C}$, $t_2 = 1240^\circ\text{C}$, длительностях $\tau_1 = 10\text{ h}$, $\tau_2 = 2\text{ h}$; спекание при температурах ($T_{\text{сп.}}$), варьируемых от 1130 до 1220°C , длительности 2 h). Рентгенографические исследования проведены на дифрактометре ДРОН-3.0 ($\text{FeK}\alpha$ — излучение, Mn — фильтр).

Прецизионное определение параметров (c, a), объемов (V_1) и деформаций (c/a) элементарной ячейки ТР проведено в соответствии с методикой [5], структурное совершенство оценивалось по полуширинам рентгеновских линий (b_{002}), величинам микродеформаций ($\Delta d/d_{111}$). Измерительные образцы изготавливались в виде дисков диаметром 10 mm и толщиной 1 mm с нанесенными на плоские поверхности серебряными электродами. Поляризация осуществлялась в полиэтилен-силоксановой жидкости при 140°C в течение 40 min в поле напряженностью 5 kV/cm . Аттестация образцов осуществлялась по характеристикам: относительной диэлектрической проницаемости до ($\varepsilon/\varepsilon_0$) и после ($\varepsilon'_{33}/\varepsilon_0$) поляризации, пьезомодулю d_{33} , коэффициенту электромеханической связи толщиной моды колебаний K_t .

Полученные результаты представлены на рис. 1, 2. Видно, что по мере увеличения атомного номера РЗЭ в ряду $\text{La} \rightarrow \text{Lu}$ немонотонно изменяются характеристики структуры ТР обоих типов, степени ее совершенства, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства. Отмечается, что наиболее четко эти изменения проявляются в ТР (2) с вакансиями в А-подрешетке, спеченных при наиболее высокой температуре. Установлен волнообразный характер увеличения V_1 , уменьшения b_{002} , $\Delta d/d_{111}$ с последовательно чередующимися максимумами и минимумами

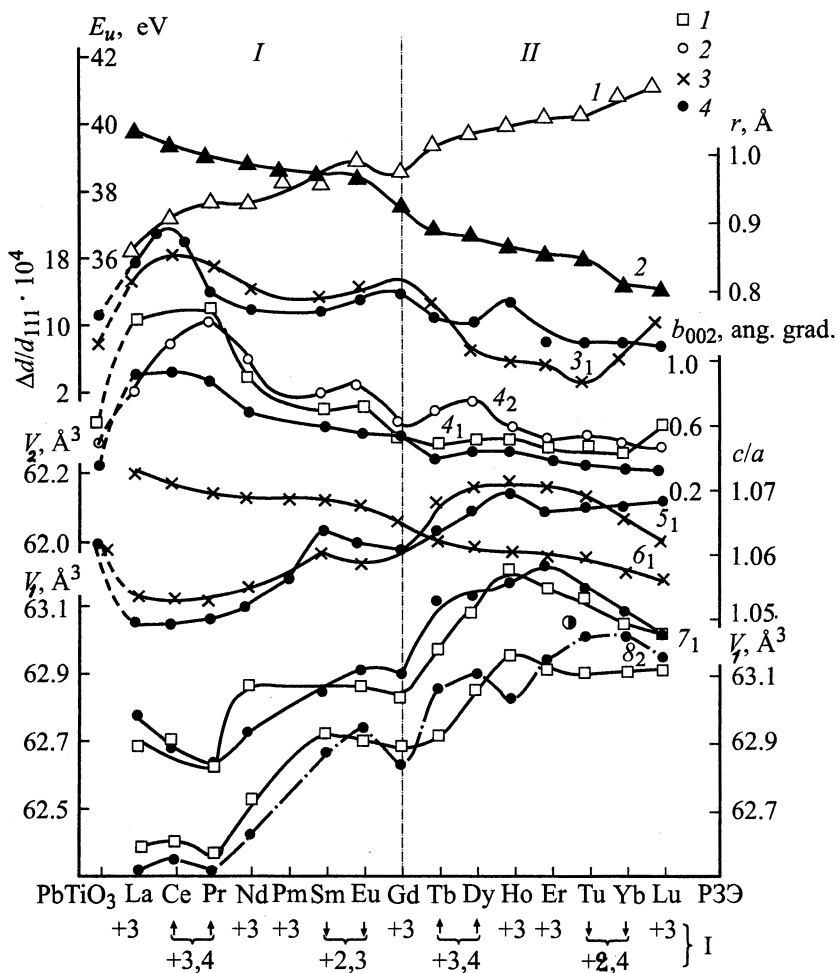


Рис. 1. Изменения E_u (1), r (2) и структурных характеристик $\Delta d/d_{111}-3_1$; $b_{002} - 4_1, 4_2$; $c/a-5_1$, V_T-6_1 , V_1-7_1 ; V_2-8_2 — ТР, спеченных при разных температурах, при увеличении атомного номера РЗЭ в ряду La → Lu. (Подстрочные индексы соответствуют ТР1 или ТР2. Для разных $T_{сп}$ введены обозначения: 1 — 1130°C; 2 — 1160°C; 3 — 1170°C; 4 — 1220°C).

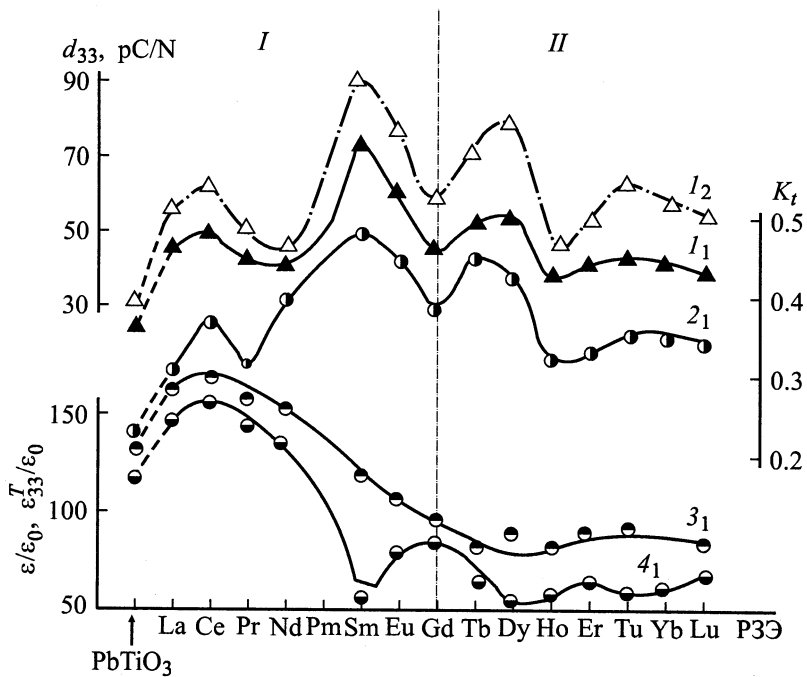


Рис. 2. Изменения d_{33} ($1_1, 1_2$), K_t (2_1), $\varepsilon/\varepsilon_0$ (3_1), $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (4_1) ТР, спеченных при температуре 1220°C , при увеличении атомного номера РЗЭ в ряду $\text{La} \rightarrow \text{Lu}$. (Подстрочные индексы соответствуют ТР1 или ТР2, I — реализуемые валентности).

ми этих величин, постепенно уменьшающимися "амплитудой" и "периодом колебаний". При этом в каждой из подгрупп ТР имеются либо два максимума параметров ($V_1, \Delta d/d_{111}, d_{33}, K_t$), либо один (c/a), либо также один, но с дополнительным максимумом, приходящимся на Gd ($b_{002}, \varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$), положение которых совпадает с аномалиями в поведении кристаллохимических характеристик РЗЭ при увеличении их атомного номера: областями немоного уменьшения ионного радиуса (r) в результате лантанидного сжатия, периодами при возрастании энергии ионизации (Eu) $R^0 \rightarrow R^{3+}$ и изменении устойчивости валентных состояний (рис. 1). В свою очередь, эти характеристики РЗЭ определяются

спецификой их электронной подструктуры: немонотонным заполнением невалентного глубоколежащего $4f$ -уровня; энергетической близостью $4f$ - и $5d$ -электронов и, как следствие, легкостью $f-d$ -переходов, чем, собственно, и обусловлена возможность реализации валентностей, отличных от $+3$; различием в прочности связи $4f$ -электронов в зависимости от их числа — возрастанием ее по мере заполнения $4f$ -уровня наполовину (7 электронов) или полностью (14 электронов), в связи с чем наиболее устойчивы конфигурации ρ (La), f^7 (Gd), f^{14} (Lu); эффективным экранированием $4f$ -орбиталей от внешних воздействий $5s^2-4sp^6$ -оболочками, что определяет малое влияние координационного окружения на состояния, возникающие из $4f^n$ -конфигураций и т. д. Следствием этого является основополагающая роль $4f$ -электронов в формировании свойств не только РЗЭ, но и их соединений и комплексов. В связи с вышесказанным очевидно, что поведение структурных и электрофизических параметров в исследуемых рядах (I–II) определяется спецификой электронной подструктуры модифицирующих РЗЭ, несмотря на их небольшое доленое участие в составах. При этом периодичность в изменении их свойств связана не только с делением РЗЭ на 2 подгруппы, но, судя по немонотонности поведения параметров в каждой из них, и с энергетическими особенностями $4f$ -уровня. Точное следование за ними приводит к возникновению максимумов значений характеристик в областях электронных неустойчивостей (Ce, Pr–Sm, Eu и Tb, Dy–Tm, Yb).

Обращает на себя внимание факт общей тенденции к увеличению V_1 анализируемых ТР, в то время как ионные радиусы РЗЭ и рассчитанные (теоретические) V_2 элементарных ячеек ТР уменьшаются (рис. 1). Очевидно, это связано с тем, что только первые РЗЭ, имеющие наибольшие ионные радиусы, встраиваются в A -подрешетку (V_1 — слабо уменьшается), остальные РЗЭ (I) перераспределяются между A - и B -позициями. РЗЭ (II) с радиусами, близкими или меньшими 0.9 \AA , в основном занимают B -положения, что приводит к избытку B -катионов и в результате конкуренции РЗЭ с Ti — к выпадению примесей вида LnPb_2O_7 . Такое размещение РЗЭ допускается условиями существования структуры типа перовскита $r_A \geq 0.90 \text{ \AA}$, $0.51 \leq r_B \leq 1.1 \text{ \AA}$, $r_A \geq r_B$ [5] и подтверждается в нашем случае фактом совершенствования структуры ТР (с уменьшением b_{002} , $\Delta d/d_{111}$) при переходе от La к Lu, что вызвано все уменьшающейся разницей ионов РЗЭ и Ti (0.64 \AA), а

также некоторым уменьшением концентрации РЗЭ (II), встроенных в решетку, за счет образования примесей.

Отметим, что закономерности изменения свойств ТР с РЗЭ (II) такие же, как в первой подгруппе, т.е. РЗЭ оказывают свое влияние на свойства СЭ ТР независимо от места, занимаемого в оксидах со структурой типа перовскита.

Установленные закономерности будут полезны при конструировании СЭ материалов пьезотехнического назначения.

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

Список литературы

- [1] *Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А.* и др. // Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Справочник. Ростов-на-Дону: изд-во АО "Книга", 1994. 32 с.
- [2] *Hiroshi T.* // J. Acoust. Soc. Amer. 1972. V. 72. N 4. P. 1114–1120.
- [3] *Титов С.В., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А.* и др. // Тез. докл. XV Всерос. конф. по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XV). Ростов-на-Дону, 1999. С. 209.
- [4] *Семинин В.И.* Периодическая система химических элементов. М.: Химия, 1972. 188 с.
- [5] *Фесенко Е.Г.* Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.