

05;12

Кристаллохимическое моделирование сегнетоэлектрических материалов с низкой диэлектрической проницаемостью

© Л.А. Резниченко, Е.М. Кузнецова, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина

Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета,
344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: klevtsov@iphys.rnd.runnet.ru

(Поступило в Редакцию 21 июня 2000 г.)

Показано, что изовалентным (в А-подъязычке) сверхстехиометрическим модифицированием твердых растворов ниобатов щелочных металлов возможно повысить однородный параметр деформации элементарной ячейки и резко снизить диэлектрическую проницаемость образцов. Предложен механизм наблюдаемого эффекта. Сделано заключение о перспективности использования установленных закономерностей для моделирования практически важных сегнетопьеозэлектрических материалов.

Для многих технических применений необходимы сегнетопьеозэлектрические материалы (СПМ) с низкой диэлектрической проницаемостью (ϵ), делающей эффективным их использование в высококочастотных акустоэлектрических преобразователях [1,2]. При моделировании таких СПМ на основе сложных оксидов со структурой типа перовскита (ОСП) необходимо опираться на связь ϵ с кристаллохимическими характеристиками составляющих СПМ катионов, а также зависимость ее от параметров кристаллической структуры.

Для диэлектриков $\epsilon \sim P/E$ (P — поляризация или дипольный момент единицы объема, E — напряженность приложенного к кристаллу электрического поля). Но так как $P = mn$ (m — дипольный момент одного иона, n — их количество в единице объема), а $m \sim \alpha$ (α — поляризуемость) и $n \sim 1/r^3$ (r — радиус иона), то зависимость ϵ от кристаллохимических характеристик иона имеет вид $\epsilon \sim \alpha/r^3$. Очевидно, что при моделировании СПМ с низкой ϵ необходимо в их состав вводить в первую очередь ионы, характеризующиеся малыми значениями α/r^3 . Такими, как известно [3], обладают ионы с электронной структурой, подобной структуре инертного газа, при этом самые малые α/r^3 характерны для ионов щелочных металлов (ЩМ): Li^+ (0.166), Na^+ (0.210), K^+ (0.382), а также Mg^{2+} (0.240) и Al^{3+} (0.360). Только для них отношение α/r^3 значительно меньше единицы, для всех остальных оно близко к единице. Поэтому среди известных СПМ наименьшими значениями ϵ характеризуются материалы на основе ниобатов щелочных металлов [4], в том числе модифицированные магнием и алюминием [5]. Дальнейший прогресс на пути снижения величины ϵ в этих СПМ возможен в направлении совершенствования их кристаллической структуры. В [6] показана связь ϵ с основной характеристикой структуры ОСП — однородным параметром деформации δ , характеризующим степень искажения кубической перовскитовой ячейки [7]. Установлено, что $\epsilon \sim 1/\delta$. Таким образом, для снижения ϵ необходимо увеличение δ . Последнее может быть осуществлено, в частности, путем уменьшения дефектности твердых растворов (ТР). Происходящее при этом

торможение процессов прерывания "цепей поляризации" вакансиями [8] будет способствовать возрастанию спонтанной поляризации P_s , а значит δ в силу существующей между ними связи $\delta \sim P_s^2$ [7].

Одним из вариантов повышения δ ниобатных СПМ может выступать изовалентное (в А-подъязычке) сверхстехиометрическое модифицирование. Механизм увеличения δ в этом случае сводится к следующему. Особенностью ниобатов ЩМ, как и других Nb-содержащих сложных оксидов, является "наследование" ими дефектной структуры высокотемпературной модификации Nb_2O_5 , используемого при синтезе материалов, о чем впервые нами сообщено в [9]. При этом обусловленная легкостью изменения степени окисления $\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{Nb}^{4+}$ анионодефицитная нестехиометричность $\text{Nb}_2\text{O}_5 : (\text{Nb}_{1-x}^{5+}\text{Nb}_x^{4+})_2\text{O}_{5-x}$, может сопровождаться изменением точечных дефектов кристаллографическим сдвигом [10]. В ОСП в результате этого уменьшается как число анионных, так и А-позиций по сравнению с исходной структурой [11]. Избыточные А-катионы заселяют образовавшиеся при кристаллографическом сдвиге новые дефекты — вакантные тетра- и октаэдрические пустоты в местах стыков блоков регулярной структуры, образующихся в соединениях с Nb в результате кристаллографических сдвигов в двух почти ортогональных направлениях [10]. При этом занятыми оказываются не все вакансии, так как их количество обычно превышает концентрацию избыточных А-катионов. Понятно, что оставшиеся вакансии способствуют уменьшению δ , т.е. возрастанию ϵ . Дополнительное введение оксидов щелочных металлов позволит если не полностью, то в основном заполнить вакантные позиции, тем самым повышая δ и снижая ϵ .

Это было осуществлено нами при модифицировании натрием твердых растворов (ТР) системы $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$, представляющей большой практический интерес [1,5], а также при изготовлении ТР с недостатком ниобия по формуле $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$. В качестве объектов исследования использовались ТР с $x = 0.08, 0.10, 0.12, 0.14$, величина y варьировалась от 0.01 до 0.04. Модификаторы (в виде Na_2CO_3) вводились сверхстехиометрически в

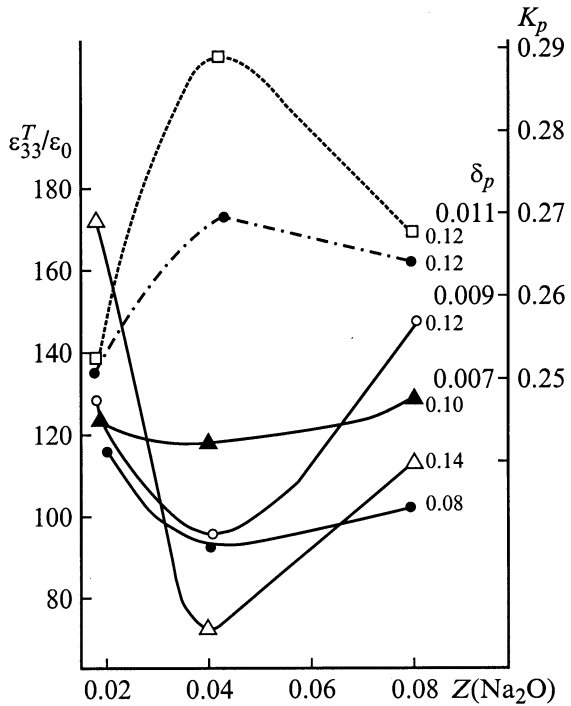


Рис. 1. Зависимости параметров $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, K_p , δ_p от состава ТР вида $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3 + Z\text{Na}_2\text{O}$ (Li_2O). Цифры у кривых — содержание LiNbO_3 (x). Сплошные кривые — $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, штриховая — K_p , штрихпунктир — δ_p .

количествах 2.0–8.0 at.% ($Z = 0.02$ – 0.08) на стадии смещения компонентов. Использовались Na_2CO_3 и Li_2CO_3 квалификации "хч", Nb_2O_5 — "Нбопт". Двустадийный твердофазный синтез осуществлялся при 800°C , 5h; 850°C , 5h, последующее спекание — методом горячего прессования (ГП) [7] при давлении 200 kg/cm^2 , изотермической выдержке 40 min, в интервале температур 1000 – 1150°C в зависимости от состава. Рентгенографически установлено образование беспримесных ТР.

Экспериментальные результаты представлены на рис. 1. Хорошо видно, что предполагаемый эффект повышения δ и снижения ε (в нашем случае δ_p — однородный параметр деформации ромбически искаженной ячейки, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ — относительная деэлектрическая проницаемость образцов после поляризации) реализовался в ТР с x и Z , не превышающими соответственно 0.02 и 0.04. При этом отмечается существенное улучшение пьезоэлектрических свойств (повышение K_p — коэффициента электромеханической связи, d_{31} — пьезомодуля, g_{31} — пьезочувствительности). Увеличение Z и x сверх указанных пределов приводит к возрастанию, иногда довольно резкому, ε и уменьшению K_p . Последнее, вероятно, связано с тем, что при некоторой концентрации вводимых модификаторов количество избыточных А-катионов превышает число вакансий и они начинают занимать междуузельные позиции, внося определенный беспорядок (дефектность) в структуру.

В пользу разумности предложенной схемы свидетельствуют и аналогичные нашим эффекты модифицирования ниобатов ЩМ состава $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3 + Z\text{A}_2\text{O}$ ($A = \text{Na, Li}$) с широкой вариацией x (0.01–0.3), y (0.005–0.1), Z (0.001–0.1), полученные японскими исследователями (рис. 2 из [12–14]).

Результатом изовалентного модифицирования является также при малых Z существенная активация процесса уплотнения шихт при обжиге: повышаются скорость и степень усадки (β) заготовок (рис. 3), а при $Z \sim 0.04$ – 0.08 изменяется в целом кинетика их спекания от характерного для ниобатов ЩМ твердофазного с участием небольшого количества жидкой фазы [15] до жидкофазного с резко сниженными температурами образования керамик (T_1) (рис. 3). Это является следствием присутствия в порошках из-за обычной для твердофазного синтеза неполноты прохождения реакций остатков непрореагировавших карбонатов и гидроксидов натрия, служащих основой возникновения легкоплавких эвтектик; с литием не образующим из-за термической неустойчивости Li_2CO_3 , LiOH и тугоплавкости Li_2O жидкую фазу, таких изменений не происходит. В тех

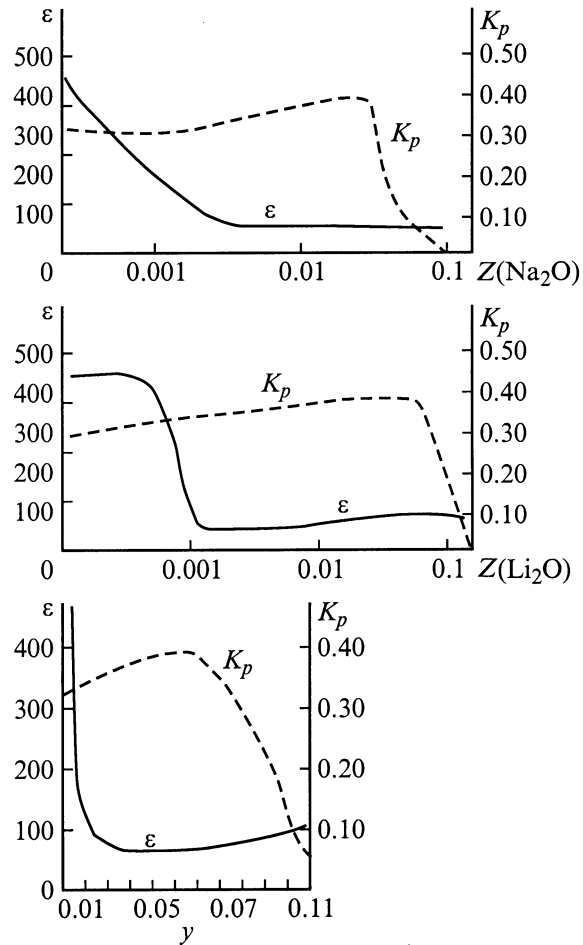


Рис. 2. Зависимости параметра ε , K_p от состава ТР вида $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3 + Z\text{A}_2\text{O}$ ($A = \text{Na, Li}$) (данные из [12–14]).

Электрофизические параметры рассмотренных твердых растворов

Состав ТР			T_k , °C	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	K_p	$d_{31} \cdot 10^{12}$, C/N	$g_{31} \cdot 10^{-3}$, W/N	Q_m	$V_R \cdot 10^{-3}$, m/s	Технология
x	y	Z								
0.08	0	0.04	332	95	0.207	10	11.7	614	5.88	Лабораторная
0.1	0	0.04	345	119	0.25	15	14	145	5.92	"
0.12	0	0.04	350	95	0.29	13	15.7	30	5.65	"
0.12	0	0.08	334	150	0.27	14	11.4	177	5.89	"
0.14	0	0.04	346	75	0.21	11	17.1	45	5.75	"
0.12	0.01	0	350	102	0.275	15	16.8	14	5.64	"
0.12	0.02	0	359	101	0.281	16	16.9	97	5.87	"
0.12	0.06	0	334	141	0.246	14	14	217	5.96	"
0.14	0	0.04	356	102	0.32	16	17.7	271	5.3	"
0.14	0	0.04	356	105	0.294	15	15.9	253	5.46	Серийная (при вариации режимов ГП)
0.14	0	0.04	356	104	0.304	15	16.5	239	5.37	
0.14	0	0.04	362	108	0.281	14	15.1	252	5.42	

же случаях, когда она формируется, ее роль в совершенствовании структуры ТР заключается в заполнении вакансий, измельчении и "цементировании" зерен, что в свою очередь приводит к повышению δ .

Обращает на себя внимание факт трансформации фазового состояния анализируемых ТР при определенных концентрациях дополнительно вводимого Na (ромбические ТР переходят в состояние в два сосуществующими фазами), что говорит о сдвиге ТР на фазовой диаграмме системы (NaLi)NbO₃ [16] в результате изменения их состава. Это в соответствии с логикой поведения свойств ТР в зависимости от соотношения компонентов [17] может также способствовать наблюдаемым закономерностям в ходе электрофизических характеристик. В табли-

це приведен более полный набор измеренных в соответствии с [18] диэлектрических и пьезоэлектрических параметров некоторых рассмотренных ТР, полученных как в лабораторных условиях (изготовление индивидуальных ГП образцов размером 10 × 1 mm), так и по серийной технологии (изготовление крупногабаритных блоков размером 110 × 110 × 25 mm с последующей резкой их на измеряемые образцы). Совокупность характеристик: ультранизкие $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, достаточно высокие T_k , K_p , d_{31} , g_{31} ; широкий спектр значений механической добротности Q_m и повышенная скорость звука V_R , а также их хорошая воспроизводимость от блока к блоку внутри одной партии и между партиями материала делают их перспективными в качестве основ СПМ различного назначения.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 99-02-17575).

Список литературы

- [1] Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Резниченко Л.А. и др. // ЖТФ. 1982. Т. 52. Вып. 11. С. 2262–2266.
- [2] Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А. и др. // Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Справочник. Ростов-на-Дону: Книга, 1994. 31 с.
- [3] Сканава Г.И. Физика диэлектриков (область слабых полей). М.: Физматгиз, 1958. 908 с.
- [4] Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Дудкина С.И. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Оптимизация поиска. Ростов-на-Дону: Пайк, 1995. 95 с.
- [5] Резниченко Л.А. Автореф. канд. дис. Ростов-на-Дону, 1980. 25 с.
- [6] Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1983. 158 с.
- [7] Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.
- [8] Thottan H. // Z. angew. Phys. 1966. Bd 20. N 6. S. 554–559.

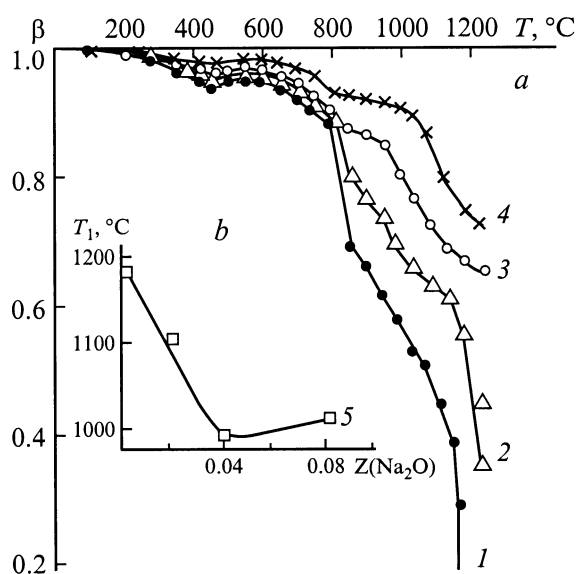


Рис. 3. Зависимости $\beta(T)$ (a) и $T_1(Z)$ (b) ТР состава $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3 + \text{ZA}_2\text{O}$ ($A = \text{Na}, \text{Li}$). 1 — $x = 0.1$, $Z = 0.04$ (Na_2O); 2 — $x = 0.12$, $Z = 0.04$ (Na_2O); 3 — $x = 0.1$, $Z = 0$; 4 — $x = 0.1$, $Z = 0.04$ (Li_2O); 5 — $x = 0.1$.

- [9] Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А. // Сб. докл. Международной научно-практической конференции "Пьезотехника-97". Обнинск, 1997. С. 191–196.
- [10] Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. Новосибирск.: Наука, 1990. Пер. с англ. 520 с.
- [11] Петренко А.Г., Приседский В.В. Дефекты структуры в сегнетоэлектриках. Киев, 1989. 103 с.
- [12] Патент Японии. № 45-22269 по кл. 62С23. 1970.
- [13] Патент Японии. № 45-22270 по кл. 62С23. 1970.
- [14] Патент Японии. № 45-30150 по кл. 62С23. 1970.
- [15] Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Алешин В.А. // Материалы 7-го Международного семинара по физике сегнетоэлектриков-полупроводников. Ростов-на-Дону: Книга, 1996. Вып. 6. С. 112–113.
- [16] Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Курьянов М.Ф., Фесенко Е.Г. // ЖТФ. 1977. Т. 47. Вып. 10. С. 2173–2178.
- [17] Резниченко Л.А., Шилкина Л.А. // Изв. АН СССР. Сер. Физич. 1975. Т. 39. № 5. С. 1118–1121.
- [18] ОСТ 110444–87. Материалы пьезокерамические. Технические условия. Введены с 01.01.1988. Группа Э10. 41 с.