

ДОНЕЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

БАМОТЕРЕФ САЛЕМ ХАМИС АВАД

УДК 541.123.6

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ С ТИТАНАТАМИ,
ЦИРКОНАТАМИ, ГАФНАТАМИ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ

(02.00.01 – неорганическая химия)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Донецк 1992

546



00398614 (V)

Работа выполнена на факультета Донецкого госу

Научный руководитель - доктор химических наук, профессор Гетьман Е.И.

Официальные оппоненты - член корреспондент АН Украины, доктор химических наук, профессор Климов В.В.

кандидат химических наук Чердиченко Л.А.

Ведущая организация - Донецкий политехнический институт

Защита состоится "26" сентября 1993 г. в 15⁰⁰ в ауд. №313 на заседании специализированного совета К068.06.02 при Донецком государственном университете по адресу: 340055, г.Донецк-55, ул.Шорса, д.17-а, 9 корпус ДонГУ, химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Донецкого государственного университета

Автореферат разослан "24" декабря 1992 г.

Ученый секретарь специализированного совета, кандидат химических наук Т.Т.Готыманова



Актуальность темы.

В настоящее время изоморфные замещения атомов в кристаллах интенсивно исследуются. Это связано с тем, что многие современные материалы (полупроводники, сегнетоэлектрики, ферриты и т.п.) создаются на основе не индивидуальных соединений, а твердых растворов. Изменяя количество вводимых добавок, получают материалы с заданными свойствами. Сегнетоэлектрики — кристаллические вещества, обладающие особыми физическими свойствами — нашли широкое применение в электронной технике, радиотехнике, измерительной и вычислительной технике и других отраслях. С каждым годом возрастает производство сегнетоэлектрических материалов в виде монокристаллов, керамики, пленок и композитов.

Танталат лития, наряду с изоморфным ему ниобатом лития, является наиболее перспективным материалом для эффективного управления и преобразования лазерного излучения — модуляции, отклонения, преобразования частот, создания гигантских импульсов света. Монокристаллы танталата лития стабильные, нерастворимые материалы, выдерживающие конкуренцию с наиболее распространенными пьезоэлектриками триглицинсульфатом и поливинилиденфторидом. Детекторы, изготовленные из танталата лития, сохраняют чувствительность в широком температурном интервале, однако очень высокая температура Кюри обуславливает проявление максимальной чувствительности при высоких температурах. Снижение температуры Кюри приводит к улучшению чувствительности детекторов к ИК-излучению, при этом значительно увеличивается эффективность приборов при комнатной температуре.

Ранее исследовались гетеровалентные замещения с компенсацией зарядов по схеме $Li^+ + Ta^{5+} \rightarrow A^{2+} + B^{4+}$, где A^{2+} — малые и средние по размеру катионы (Zn, Cd, Mg, Mn и др.), B^{4+} — Ti^{4+} , Zr^{4+} .

Взаимодействие с участием более крупных катионов (Sr^{2+} ; Ba^{2+}) не описаны. В таких системах можно ожидать образование не только твердых растворов, но и новых соединений. Кроме того, вторые компоненты систем также обладают сегнетоэлектрическими свойствами (например BaTiO_3).

Цель работы состояла в исследовании фазовых соотношений систем танталат лития — титанат, цирконат, гафнат стронция и бария и электрофизических свойств твердых растворов на основе компонентов и новых соединений.

Научная новизна. С использованием рентгенофазового анализа и комплексов электрофизических свойств впервые изучены гетеровалентные замещения в системах $\text{LiTaO}_3\text{-Sr}(\text{Ba})\text{Ti}(\text{Zr},\text{Hf})\text{O}_3$. Установлены пределы изоморфных замещений на основе всех компонентов систем, а также найдено 6 новых фаз, три из которых изоструктурны $\text{Ba}_2\text{LiTa}_5\text{O}_{15}$ и имеют переменный состав. Установлены закономерности изоморфных замещений в изученных системах. Показано, что направление изменения параметров ячеек и межплоскостных расстояний при изученных гетеровалентных замещениях определяется не различием средних ионных радиусов или ионных радиусов более крупных катионов, а различием ионных радиусов меньших высокозарядных ионов (тантала и титана, циркония, гафния).

Практическая ценность работы заключается в том, что ее основные экспериментальные результаты — пределы изоморфных замещений на основе компонентов систем и обнаруженных в них соединений, а также электрофизические свойства керамики могут быть использованы при разработке новых материалов для электронной техники. Во-первых, в большинстве систем введение 1–2 мол.% второго компонента в LiTaO_3 увеличивает усадку керамики при спекании на 2–5 % (это соответствует 20–50% по отношению к усадке без добавки), что может иметь значение при получении керамики высокой плотности. Во-

вторых в области существования новых фаз в системах $\text{LiTaO}_3\text{-BaTiO}_3$, $\text{LiTaO}_3\text{-BaZrO}_3$, $\text{LiTaO}_3\text{-BaHfO}_3$ керамика имеет гораздо более низкие диэлектрические потери, чем керамика на основе компонентов, полученная в тех же условиях. Кроме того полученные характеристики электрофизических свойств могут быть использованы как справочный материал, полезный при получении изделий из керамики на основе компонентов систем. В частности, может представить определенный интерес керамика на основе твердых растворов танталата лития, так как она имеет повышенную диэлектрическую проницаемость, хотя и более низкую температуру Кюри. Возможно, что она обладает повышенными пьезоэлектрическими и пирозлектрическими характеристиками. Легированный цирконатом стронция танталат лития (до 5 мол.%) имеет более высокую пирозлектрическую в.д.с., меньшие диэлектрические потери, лучше спекается.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на XII Украинской республиканской конференции по неорганической химии (г.Симферополь, 1989); на XIII Украинской конференции по неорганической химии (г.Ужгород, 1992); по материалам работы опубликована I статья и одна находится в печати.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, двух глав, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы (96 наименований). Работа изложена на 137 страницах машинописного текста, включает 22 рисунка и 54 таблицы.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования фазообразования в системах $\text{LiTaO}_3\text{-SrTiO}_3$, $\text{LiTaO}_3\text{-SrZrO}_3$; $\text{LiTaO}_3\text{-SrHfO}_3$; $\text{LiTaO}_3\text{-BaTiO}_3$; $\text{LiTaO}_3\text{-BaZrO}_3$; $\text{LiTaO}_3\text{-BaHfO}_3$;
- закономерности изменения пределов гетеровалентных замещений в изученных системах;

- результаты исследования электрофизических свойств полученных фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальное изучение фазовых равновесий проводили, как правило, при использовании предварительно синтезированных танталата лития и титанатов, цирконатов, гафнатов стронция и бария.

Исходные вещества. В качестве исходных реактивов для синтеза танталата лития, титанатов, цирконатов, гафнатов стронция и бария использовались оксиды тантала и гафния марки "TaO-1", "HFO-2" соответственно, оксиды титана и циркония квалификации "осч" и карбонаты лития, стронция и бария квалификации "осч", "чда" и "чда" соответственно.

Исходные реактивы перед проведением синтеза прокачивали в муфельной печи при температуре 500-600°C в течение 2 часов для удаления влаги.

Методика синтеза компонентов. Танталат лития получали твердофазным синтезом с использованием карбоната лития и оксида тантала при температуре 800°C в течение 12 часов в две стадии с промежуточным перетирианием. Титанаты, цирконаты и гафнаты стронция и бария синтезировали из карбонатов и оксидов элементов, двухстадийным прокачиванием в интервале 800-1200°C.

Получение образцов систем. Образцы получали по керамической технологии, спекание проводили при температуре 1200-1300°C в течение 2 часов.

Для придания таблеткам желаемых размеров применяли мокрую шлифовку по плоскости, с применением увлажненного абразивного порошка. Графитовые электроды наносили путем механического втирания на поверхность образцов графита, серебряные - вжиганием пасты.

Методы исследования.

Плотность, усадка, убыль массы при спекании и химический анализ.

Плотность и усадку керамики определяли, исходя из массы и геометрических размеров таблетки. Убыль массы при спекании определяли по взвешиванию таблеток до и после спекания.

Химический анализ на литий проводили эмиссионным пламенно-фотометрическим методом на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААБ -3, тантал определяли весовым методом в виде купфероната, а стронций осаждали в виде сульфата. Анализ проводили в отделе аналитических исследований НИИРеактивэлектрон.

Рентгенофазовый анализ (РФА). Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре УРС-50ИМ с использованием CuK_α -излучения. Исследование систем проводили в три этапа. На первом этапе непрокаленные образцы подвергали РФА для того, чтобы определить чувствительность к каждому компоненту, на втором этапе прокаленные образцы исследовали методом РФА с целью определения таких составов, в которых начинает обнаруживаться минимальное содержание второго компонента, на третьем этапе проводили уточнение фазовых равновесий по зависимости межплоскостных расстояний и параметров элементарных ячеек от состава.

Определение областей растворимости методом фазового анализа.

Съемки проводили при скорости вращения образца 0,5 и 0,25 град/мин, кроме того для повышения чувствительности на пути рентгеновских лучей устанавливали широкие щели, а также использовали в некоторых случаях и неотфильтрованное излучение. Съемки проводили на максимальных постоянных времени и на максимально чувствительной шкале прибора. Чувствительность рентгенофазового анализа в непрокаленных смесях изменяется в нешироких пределах: 1-2 % мол. Область растворимости определялась по разности составов, в кото-

рых обнаруживалось минимальное количество второй фазы в прокаленных и непрокаленных образцах.

Определение областей растворимости по изменению межплоскостных расстояний и параметров ячеек. Для определения значений межплоскостных расстояний проводили запись рентгенограмм исследуемых образцов. Скорость вращения образца составляла от 1 до 0,25 град/мин. При съемке полного набора отражений скорость была больше, а при съемке только отдельных участков скорость уменьшали. В измеренное положение пика вводили поправку, величину которой вычисляли по контрольным отражениям от эталона. В качестве эталона использовали натрий хлористый, кремний и цирконий. Уточнение параметров элементарных ячеек проводилось методом наименьших квадратов на компьютерах типа ЕС-1022, ДЗ-28, "Правец-8" и ИМ РС типа Амстрад.

Электрофизические измерения проводили на керамических дисках диаметром ~10 мм и толщиной ~1 мм с графитовыми и серебряными электродами. Измерения осуществляли в интервале от комнатной температуры до 800°C, на частоте 1 кГц при помощи измерителей Е7-4, Е7-8, Е7-15, В7-21А и моста переменного тока Р-5016. Температуру перехода сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую определяли по максимуму зависимости диэлектрической проницаемости от температуры. Держатель с образцом помещали в печь и нагревали со скоростью 1-2 град/мин. Расчет энергии активации электропроводности выполнялся на персональном компьютере "Правец-8". Поляризацию проводили в воздушной среде при температуре 150-250°C.

Фазообразование в системах $\text{LiTaO}_3\text{-SrTi}(\text{Zr, Hf})\text{O}_3$

В системе $\text{LiTaO}_3\text{-SrZrO}_3$ обнаружены две гомогенные и одна гетерогенная область. В интервале составов 100-95 мол.% LiTaO_3 образуются твердые растворы на основе структуры танталата лития; 95-50 мол.% LiTaO_3 -область, содержащая не менее двух фаз; при содержа-

нии 50 мол.% и менее LiTaO_3 -твердые растворы на основе структуры SrZrO_3 .

Рентгенограммы образцов, содержащих 2 и 4 мол.% SrZrO_3 состоят только из линий, соответствующих отражениям от ромбоэдрической структуры типа LiTaO_3 . Рентгенограмма образца с 6 мол.% SrZrO_3 содержит линии SrZrO_3 . Зависимость параметров элементарных ячеек от состава имеет перегиб в точке с ~5 мол.% SrZrO_3 . Увеличение параметров в этой области свидетельствует об образовании твердого раствора на основе структуры LiTaO_3 . Дополнительным подтверждением существования твердых растворов является понижение температуры полиморфного перехода типа сегнетоэлектрик-параэлектрик структуры танталата лития.

В гетерогенной области системы (5-50 мол.% SrZrO_3) в образцах всех составов присутствует фаза со структурой SrZrO_3 , в области 5-40 мол.% SrZrO_3 обнаружена фаза со структурой LiTaO_3 , а в области 20-45 мол.% SrZrO_3 - третья фаза неизвестного состава (X). Наибольшую интенсивность фаза (X) имеет в образцах, содержащих 30-40 мол.% SrZrO_3 . Таким образом, в области 20-40 мол.% SrZrO_3 сосуществуют три фазы, что может свидетельствовать либо о неравновесности этих образцов, либо о том, что система LiTaO_3 - SrZrO_3 не может рассматриваться как бинарная. В третьей области системы (50-100 мол.% SrZrO_3) обнаружена только фаза со структурой SrZrO_3 . Величины параметров ромбических ячеек уменьшаются с увеличением содержания LiTaO_3 от 0 до 50 мол.%. Это свидетельствует о вхождении в структуру SrZrO_3 меньших по размеру ионов Li^+ и Ta^{5+} . Вместе с тем, наряду с уменьшением параметров ячеек, происходит и существенное изменение относительных интенсивностей отражения 020 и накладывающихся отражений от двух серий плоских сеток с индексами 103, 141. В области существования твердых растворов на основе LiTaO_3 ,

ϵ практически не изменяется. Диэлектрическая проницаемость твердых растворов со структурой SrZrO_3 возрастает при увеличении содержания LiTaO_3 на 1,5 порядка. В гетерогенной области с увеличением концентрации SrZrO_3 происходит повышение ϵ , являющееся результатом суммирования диэлектрических проницаемостей всех составляющих ее фаз. Определение сегнетоэлектрической точки Кюри LiTaO_3 показало, что температура Кюри понижается в области твердых растворов при увеличении концентрации SrZrO_3 с 650 по 610°C .

В системе LiTaO_3 - SrTiO_3 обнаружены две гомогенные и одна гетерогенная область. На рентгенограммах образцов, в области, прилегающей к SrTiO_3 , обнаружены только линии фазы, со структурой перовскита в интервале составов 0-30 мол.% LiTaO_3 . С увеличением содержания LiTaO_3 параметры элементарных ячеек твердых растворов на основе SrTiO_3 возрастают. Наряду с увеличением параметров ячеек с изменением состава происходит изменение соотношения интенсивностей отражений. Так, интенсивности отражений 100, 210, 300 возрастает больше, чем на порядок, а III, 222-существенно уменьшаются. На рентгенограммах образцов в области системы, прилегающей к LiTaO_3 , обнаружены линии только фазы со структурой LiTaO_3 в интервале составов до ~4 мол.% SrTiO_3 . Поскольку изменение параметров ячеек в этом случае будет очень малым, для повышения точности измерения величин межплоскостных расстояний съемка рентгенограмм проводилась при скорости вращения образца - 0,125 град/мин. Параметр ячейки "с" практически не изменялся, в то время как величина параметра "а" несколько уменьшалась в области составов до ~4 мол.% SrTiO_3 . В гетерогенной области (от 4-6 до 55-65 мол.% SrTiO_3), обнаружена смесь твердых растворов на основе LiTaO_3 и SrTiO_3 .

В области твердых растворов на основе SrTiO_3 , величина диэлектрической проницаемости возрастает, причем резкое увеличение происходит при введении более 30 мол.% LiTaO_3 на 1,5 порядка.)

Величина тангенса угла диэлектрических потерь экстремально возрастает в этой же области составов от 0,06 до 0,70, а величины удельного сопротивления, измеренные как при комнатной температуре, так и при 500°C, уменьшаются на 2,5-3 порядка в интервале составов 0-40 мол.% LiTaO_3 . В области твердых растворов на основе LiTaO_3 сначала постепенно, а при большем содержании SrTiO_3 резко возрастает диэлектрическая проницаемость (на 2 порядка). В гетерогенной области, где обнаружена смесь твердых растворов на основе LiTaO_3 и SrTiO_3 , электрофизические свойства изменяются аддитивно.

В системе LiTaO_3 - SrHfO_3 обнаружены две гомогенные и одна гетерогенная области. В интервале составов от 0 до ~3 мол.% SrHfO_3 образуются твердые растворы на основе танталата лития. Зависимость параметров ячеек "а" и "с" имеют перегиб в точке с ~3 мол.% SrHfO_3 . Увеличение объема ячейки с ростом концентрации SrHfO_3 объясняется замещением ионов лития и тантала более крупными ионами стронция и гафния. На рентгенограммах образцов в интервале составов 0-33 мол.% LiTaO_3 образуются твердые растворы на основе структуры SrHfO_3 . Параметры кубических элементарных ячеек уменьшаются при увеличении содержания LiTaO_3 . В гетерогенной области системы обнаружена смесь твердых растворов на основе LiTaO_3 и SrHfO_3 .

Установлено, что величина диэлектрической проницаемости керамики в области твердых растворов на основе LiTaO_3 увеличением содержания SrHfO_3 несколько возрастает в пределах 40-60 отн.единиц. Постепенное увеличение ее имеет место и в области твердых растворов на основе SrHfO_3 , однако при приближении к предельному твердому раствору на основе SrHfO_3 она резко возрастает на 2,5 порядка. Величина тангенса угла диэлектрических потерь также возрастает в этой же области составов, однако в области 70-90 мол.% SrHfO_3 для твердого раствора характерно гораздо меньшее значение $\text{tg } \delta$ (0,01-0,05), чем для SrHfO_3 (0,18).

Фазообразование в системах LiTaO_3 - $\text{BaTi}(\text{Zr,Hf})\text{O}_3$.

На рентгенограммах образцов системы LiTaO_3 - BaTiO_3 в области, прилегающей к BaTiO_3 , обнаружены только линии со структурой перовскита в интервале составов 0-13 мол.% LiTaO_3 . В области твердых растворов, на основе BaTiO_3 при содержании ~3-4 мол.% LiTaO_3 происходит морфотропный переход из тетрагонального перовскита в кубический, о чем свидетельствует слияние линий с индексами 311 и 113, которые в BaTiO_3 не совпадают. В гетерогенной области системы, в образцах всех составов присутствует фаза со структурой $\text{Ba}_2\text{LiTa}_5\text{O}_{15}$ (X_4), в области 0-26,5 мол.% BaTiO_3 обнаружена фаза со структурой LiTaO_3 , в области 9-26,5 - фаза неизвестного состава (X_8), в области 35-83 мол.% BaTiO_3 фаза неизвестного состава (X_2), а в области 56-100 мол.% BaTiO_3 фаза со структурой BaTiO_3 . Наибольшую интенсивность имеют отражения фазы X_3 в образцах, содержащих 19 мол.% BaTiO_3 , а фазы X_1 и X_2 в образцах, содержащих 45 мол.% BaTiO_3 . Таким образом, в области 0,5-83 мол.% BaTiO_3 обнаружено пять фаз, а в некоторых составах сосуществуют три фазы, что может свидетельствовать о том, что система LiTaO_3 - BaTiO_3 не может рассматриваться как бинарная.

В области системы, прилегающей к BaTiO_3 , зависимость δ от состава имеет максимум в области 96,3 мол.% BaTiO_3 (7326). Величина тангенса угла диэлектрических потерь также возрастает в этой области составов и достигает максимума (0,43), а величина логарифма удельного электросопротивления уменьшаются от 8,20 до 6,78 и достигает минимума также в точке 96,3 мол.% BaTiO_3 . В области составов 100-96,3 мол.% BaTiO_3 , температура Кюри BaTiO_3 понижается в интервале 117-33°C, а при 94,5 мол.% BaTiO_3 она становится ниже комнатной. Следовательно, в интервале 96,3-94,5 мол.% BaTiO_3 действительно происходит морфотропный переход сегнетоэлектрик-параэлектрик из тетрагональной структуры в кубическую. Это подтверждает

ся экстремумами^{на} зависимости от состава ξ , $\text{tg} \delta$ и $\lg \rho$. В области системы, прилегающей к LiTaO_3 и в гетерогенной области, величины диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и удельного электросопротивления изменяются без экстремума.

Система LiTaO_3 - BaZrO_3 . На рентгенограммах образцов в области, прилегающей к LiTaO_3 , обнаружены линии фазы со структурой LiTaO_3 и линии фазы со структурой $\text{Ba}_2\text{LiTa}_5\text{O}_{15}$ (X) в интервале составов до 30 мол. % BaZrO_3 . Параметры элементарных ячеек фазы со структурой LiTaO_3 этой области системы имеют перегиб в точке с 10 мол. % BaZrO_3 . На рентгенограммах образцов с содержанием 40-50 мол. % BaZrO_3 обнаружены линии только фазы со структурой $\text{Ba}_2\text{LiTa}_5\text{O}_{15}$. Межплоскостные расстояния фазы (X) изменяются в гомогенной области (30-50 мол. % BaZrO_3) и в области 3-12 мол. % BaZrO_3 , где (X) сосуществует с LiTaO_3 . Это свидетельствует о том, что в области, прилегающей к LiTaO_3 , либо образцы неравновесны, либо система не является бинарной. В области, прилегающей к BaZrO_3 обнаружены только линии фазы со структурой перовскита в интервале составов 0-8 мол. % LiTaO_3 . С увеличением содержания LiTaO_3 параметры элементарных ячеек твердых растворов на основе BaZrO_3 уменьшаются.

На зависимости величины диэлектрической проницаемости от состава обнаружены два максимума в области составов, прилегающих к компонентам. В этой же области составов наблюдается и резкое изменение величины удельной электропроводности и диэлектрических потерь, причем для предельного состава твердого раствора на основе BaZrO_3 характерна существенно большая величина удельного электросопротивления (на 2 порядка) и меньшие диэлектрические потери (0,01-0,3), чем для BaZrO_3 (0,78). В остальных областях составов имеет место постепенное изменение.

В системе $\text{LiTaO}_3\text{-BaHfO}_3$ в области 0-30 мол.% BaHfO_3 присутствует фаза со структурой LiTaO_3 , а в области 3-30 мол.% BaHfO_3 обнаружена еще одна фаза со структурой $\text{Ba}_2\text{LiTa}_5\text{O}_{15}$. В образцах составов 40-50 мол.% BaHfO_3 обнаружена только фаза со структурой $\text{Ba}_2\text{LiTa}_5\text{O}_{15}$. В области системы 60-85 мол.% BaHfO_3 в образцах всех составов присутствуют фазы со структурами BaHfO_3 и $\text{Ba}_2\text{LiTa}_5\text{O}_{15}$.

Межплоскостные расстояния фазы $\text{Ba}_2\text{LiTa}_5\text{O}_{15}$ в гетерогенной области не изменяются, а в гомогенной возрастают, следовательно эта фаза переменного состава. На рентгенограммах образцов в области системы, прилегающей к BaHfO_3 обнаружены линии фазы со структурой BaHfO_3 . Параметры элементарных ячеек твердых растворов на основе BaHfO_3 в этой области уменьшаются. Как следует из данных фазового анализа, с учетом чувствительности метода к каждому из компонентов, а также из зависимости параметров ячеек от состава, область растворимости на основе LiTaO_3 не превышает 1 мол.%, а на основе BaHfO_3 - составляет 10-12 мол.%.

При введении в LiTaO_3 добавок BaHfO_3 уменьшается диэлектрическая проницаемость от 77 до 56 и тангенс угла диэлектрических потерь от 0,58 до 0,01, а величина удельного электросопротивления растет ($\lg \rho$) от 8,5 до 10 и более). В области составов, прилегающих к BaHfO_3 с увеличением содержания примесного компонента величина тангенса угла диэлектрических потерь также резко уменьшается от 0,9 до 0,01, также растет удельное электросопротивление ($\lg \rho$) от 8,4 до 10,4), а величина диэлектрической проницаемости возрастает с максимумом при 30 мол.% LiTaO_3 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам исследований фазового состава и взаимной растворимости компонентов изученных систем было установлено, что во всех системах обнаружены твердые растворы различной степени протяженности, а в 4-х из них и новые фазы, часть из которых изоструктурны

описанному соединению $Ba_2LiTa_5O_{15}$. Эти фазы также имеют переменный состав, о чем свидетельствует изменение их межплоскостных расстояний в тех областях систем, где они однофазны.

Изменение растворимости компонентов в зависимости от того, какие ионы замещаются, не противоречит ранее известным эмпирическим правилам.

Во-первых, в рассматриваемых системах компоненты имеют различные структуры, что наложило запрет на неограниченную растворимость.

Во-вторых, асимметрия растворимости (узкая область твердых растворов на основе $LiTaO_3$ (до ~5 мол.%) и более широкая (30-50 мол.%) на основе $A^{II}B^{IV}O_3$, где: A^{II} - Sr, Ba; B^{IV} - Ti, Zr, Hf.

В третьих большая растворимость в системах с участием соединений стронция (2-5 мол.% на основе $LiTaO_3$ и 30-50 мол.% на основе второго компонента) по сравнению с системами, компонентами которых являются соединения бария (~1 мол.% на основе $LiTaO_3$ и 10-20 мол.% на основе второго компонента) обусловлена более существенными различиями в размерах во втором случае.

Необходимо отметить, что некоторое несоответствие по величине растворимости, полученной фазовым анализом, с учетом чувствительности к конкретным компонентам и определенной по изменению параметров ячеек или межплоскостных расстояний обусловлено, наряду с неполным приближением к равновесному состоянию еще и тем, что системы являются, по-видимому, не истинно бинарными. Об этом свидетельствует одновременное изменение межплоскостных расстояний $LiTaO_3$ и X-фаз в двухфазной системе, а также наличие областей с числом фаз более двух.

Анализ изменения параметров ячеек и межплоскостных расстояний в твердых растворах привел к несколько неожиданным результатам для ряда систем. В тех системах, где оба катиона $A^{II}B^{IV}$ имеют порознь большие радиусы, чем катионы $A^{IV}B^{IV}$ ($LiTaO_3$ - $SrZrO_3$, $BaZrO_3$,

SrTiO_3 , BaTiO_3) параметры ячеек твердых растворов на основе закономерно возрастали, а на основе $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$ — уменьшались. В системах LiTaO_3 - SrTiO_3 и LiTaO_3 - BaTiO_3 средний радиус катионов A^{I} , B^{V} равен $0,84 \text{ \AA}$, а A^{II} , B^{IV} соответственно $1,03$ и $1,12 \text{ \AA}$. Однако межплоскостные расстояния твердых растворов на основе LiTaO_3 при вхождении в них ионов Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ti^{4+} уменьшаются, а твердых растворов на основе SrTiO_3 и BaTiO_3 при введении в них ионов Li^+ и Ta^{5+} — возрастают. Причем, эти изменения существенно превышают экспериментальную ошибку. Так, параметр кубической ячейки SrTiO_3 при вхождении до 50 мол.% LiTaO_3 увеличивается от $3,905$ до $3,928 \pm 0,001 \text{ \AA}$. По-видимому, это обусловлено тем, что при гетеровалентных замещениях $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}} \rightleftharpoons \text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$ изменение межплоскостных расстояний определяется не средним радиусом катионов А и В и не радиусом катиона А (хотя они и очень сильно отличаются по размерам Li^+ и Sr^{2+} , Ba^{2+}), а радиусом высокозарядных катионов Ta^{5+} и Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} . Так как ионный радиус Ta^{5+} ($0,78$) больше радиуса Ti^{4+} ($0,61$), но меньше радиусов Zr^{4+} ($0,86$), Hf^{4+} ($0,85$), то расстояния в структурах SrTiO_3 и BaTiO_3 при вхождении в них LiTaO_3 растут, а расстояния в структуре SrZrO_3 , SrHfO_3 , BaZrO_3 и BaHfO_3 уменьшаются.

Поскольку компоненты систем обладают интересными и важными для практики сегнетоэлектрическими свойствами, исследования электрофизических свойств образцов систем могут, с одной стороны, дополнить данные фазового анализа об областях растворимости, с другой — иметь и определенное практическое значение, так как некоторые характеристики твердых растворов могут оказаться более высокими, чем у компонентов.

Из использованных нами электрофизических свойств наиболее эффективными для уточнения областей растворимости оказались: температура полиморфных переходов и диэлектрическая проницаемость. Так, наличие узкой области твердых растворов на основе LiTaO_3 в системе LiTaO_3 - SrZrO_3 (4–5 мол.%) установлено методом

РФА и подтверждено измерением температуры Кюри, которая в этой области составов уменьшалась с 650°C до 610°C , а в двухфазной области практически не изменялась. На зависимости ϵ от состава также имеется перегиб.

В системе же $\text{LiTaO}_3 - \text{BaTiO}_3$ достаточно высокой точностью удалось разграничить области твердых растворов на основе сегнетоэлектрической (тетрагональной) и параэлектрической (кубической) фаз. Границы морфотропного перехода с помощью РФА определяются весьма приблизительно по исчезновению расщепления дублета с индексами 311 и 113. Величины межплоскостных расстояний отражений, которые не накладываются (111, 222) в области 0–13 мол.% LiTaO_3 , изменяются практически линейно. В то же время температура Кюри изменяется от 117 для BaTiO_3 до 33 для состава с 96,3 мол.% BaTiO_3 , а для состава 94,5 мол.% BaTiO_3 она становится ниже комнатной. Таким образом, граница морфотропного перехода находится в пределах 94,5–96,3 мол.% BaTiO_3 или $95,4 \pm 0,9$ мол.% BaTiO_3 . С такой же точностью определяется граница морфотропного перехода и по величине ϵ в области 100–96,3 мол.% диэлектрическая проницаемость возрастает от 1948 до 7326, а затем резко падает в составе 94,5 мол.% BaTiO_3 до 2445, что указывает на границы перехода в области $95,4 \pm 0,9$ мол.% BaTiO_3 .

В других системах эти свойства также информативны относительно фазового состава. Однако необходимо отметить, что ход зависимости диэлектрической проницаемости от состава в области твердых растворов на основе титаната, цирконата и гафната стронция несколько необычен. При введении до 20–30 мол.% LiTaO_3 величина ϵ постепенно возрастает (в 2–3 раза), затем происходит резкое ее увеличение — в предельных составах твердых растворов она становится на 2 порядка больше. Возможно, что в этих составах твердые растворы обладают сегнетоэлектрическими свойствами, однако для доказательства этого неплохо иметь дополнительные доказательства.

В В О Д Ы

1. На основании исследования методами рентгенофазового анализа и измерения электрофизических свойств керамических образцов, установлено, что в системах танталат лития-титанат, цирконат, гафнат стронция образуются сравнительно узкие (2-5 мол.%) области твердых растворов на основе LiTaO_3 и широкие (30-50 мол.%) на основе вторых компонентов.

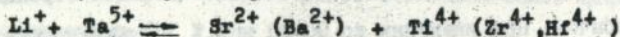
2. Показано, что в системах танталат лития-титаната, цирконат, гафнат бария области растворимости на основе LiTaO_3 не превышают 1% мол., а на основе вторых компонентов составляют 8-13 % мол.

3. Анализ экспериментальных данных показал, что они подчиняются известным эмпирическим правилам изоморфизма: меньшая растворимость на основе LiTaO_3 объясняется правилом полярности Гольдшмидта, а уменьшение растворимости при замене стронция на барий и титана на цирконий или гафний - влиянием размерного параметра.

4. Установлено, что в 4-х системах, наряду с твердыми растворами образуется 6 новых фаз, три из которых изоструктурны соединению $\text{Ba}_2\text{LiTa}_5\text{O}_{15}$ и имеют сравнительно широкую область гомогенности (20 % мол.).

5. В системе LiTaO_3 - BaTiO_3 в области 94,5-96,3 % мол. BaTiO_3 установлено наличие морфотропного перехода из тетрагональной в кубическую фазу перовскита (сегнетовэлектрик-параэлектрик), который сопровождается экстремальными изменениями электрофизических свойств керамики.

6. Показано, что при гетеровалентном замещении типа:



направление изменения параметров элементарных ячеек определяется не средним различием в размерах радиусов всех замещающихся частиц и не различием крупных ионов (Li^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+}), а различием в размерах малых высокочargedных ионов Ta^{5+} и Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} .

7. Показано, что предельные по составу твердые растворы, в системах $\text{LiTaO}_3\text{-SrTiO}_3$, $\text{LiTaO}_3\text{-SrZrO}_3$, $\text{LiTaO}_3\text{-SrHfO}_3$, а также твердые растворы вблизи границы морфотропного перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик в системе $\text{LiTaO}_3\text{-BaTiO}_3$ обладают аномально высокими значениями диэлектрической проницаемости, превосходящими в ряде случаев на два порядка соответствующие значения для компонентов систем.

8. Установлено, что твердые растворы по целому ряду других характеристик (усадке при спекании, плотности, диэлектрическим потерям, пьезоэлектрической в.д.с. и др.) во многих случаях также превосходят компоненты систем, что может быть использовано при разработке новых неорганических материалов с повышенными электрофизическими свойствами.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Гетьман Е.И., Ткаченко Т.В., Бамотереф С.Х. Влияние модифицирования на структуру и свойства танталата лития//XII Украинская республиканская конференция по неорганической химии:Тез.докл.-Симферополь, 1989.-Т.1.-С.90
2. Ткаченко Т.В., Гетьман Е.И., Бамотереф С.Х. Система $\text{LiTaO}_3\text{-SrZrO}_3$ //Журн.неорган.химии.-1991.-Т.36.-вып.11.-С. 2229-2931.
3. Ткаченко Т.В., Бамотереф С.Х. Изучение сложноокисных фаз в системе $\text{LiTaO}_3\text{-SrTiO}_3$ // XIII Украинская конференция по неорганической химии:Тез. докл.-Ужгород.-1992.-С.43.
4. Гетьман Е.И., Бамотереф С.Х., Ткаченко Т.В. Система $\text{LiTaO}_3\text{-SrTiO}_3$ // Укр.хим. журн. (в печати).

Подписано в печать 17.12.92.

Формат 60x84/16. Бумажг писчая. Офсетная печать.

Усл.п.л. 1,0. Заказ 993. 100экз. Бесплатно.

Р-т ИЗП АН Украины. 340048, г.Донецк, ул.Университетская, 77.

АНБ Д. В. СТУДЕНТА
АН УРСР

92013

Бесплатно.

Ав 26.420

Ав 26.420