

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПОИСКА
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ
СО СТРУКТУРОЙ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ВОЛЬФРАМОВОЙ БРОНЗЫ**

Р.З.МЕХТИЕВА, А.И.МАМЕДОВ, Ф.А.КАДЫМОВА, С.Г.ДЖАБАРОВ

*Институт физики НАН Азербайджана
Баку AZ-1143, г.Баку, пр.Г.Джавида, 33
Бакинский государственный университет*
AZ 1148, г.Баку, ул.З.Халилова, 23*

Проведен анализ зависимости T_c от характеристик, определяющих условия существования и характер химической связи соединений со структурой ТВБ. Показано, что более высокие T_c характерны для соединений с более выраженной ковалентностью связи в пределах одного морфотропного ряда, а также наиболее чувствительными к изменению T_c являются однородный параметр деформации и потенциал притяжения χ . В результате полученных исследований предложен алгоритм поиска СЭ со структурой ТВБ и $T_c \geq 900$ К.

Основу большинства современных сегнетоэлектрических материалов новой техники составляют системы кислородно-октаэдрического типа: твердые растворы на основе титаната бария, титаната-цирконата свинца, ниобатов щелочных металлов, метаниобата свинца. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по изоморфным замещениям в сложных оксидах со структурой типа перовскита, пироклора, псевдоильменита, и др. В остальных структурных типах сегнетоэлектрические твердые растворы исследованы недостаточно. Среди них особое место как по количеству сегнетоэлектрических фаз, так по уникальности физических свойств занимают соединения и твердые растворы со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) [1,2,6,7].

Целью данного исследования является установление закономерностей изменения точки Кюри T_c от вариации кристаллохимических характеристик соединений со структурой ТВБ и разработка на этой основе критериев поиска среди них сегнетоэлектриков (СЭ) с высокой T_c (высокотемпературных (ВТ) СЭ). Выбор исследования этих соединений в качестве объектов диктуется тем, что многие из них обладают особыми электрическими свойствами [1,3] и перспективны для создания сегнетопьезоэлектрических материалов (СПМ) различного назначения, а поскольку часть из них имеет высокую T_c (670÷870К), это позволяет использовать последние в широком интервале температур.

Для выявления тенденций изменения T_c и нахождения путей поиска ВТСЭ со структурой ТВБ использованы зависимости температуры фазового перехода T_{fn} сегнетоэлектриков и несегнетоэлектриков от характеристик, определяющих условия существования и характер химической связи в этих соединениях, принадлежащих наиболее полным морфотропным рядам с общей химической формулой $(A'A'')_6(B'Nb)_{10}O_{30}$ где A' и A'' - $Na(N); K; RB(R); Ln; Ba(B); Sr(S); Pb(P); B'$ - $Ni; Ti(T); Zr(Z); Fe(F); In(I); Mg(M)$ (Сокращенное обозначение элементов на рисунках). Анализ соединений проведен на основе литературных и оригинальных данных [4,7].

В качестве таких характеристик выбраны величина $(a/c)^2$, характеризующая энергетическую выгодность структуры ТВБ [2,3]; однородный параметр деформации [5,8], равный $\delta_r = \left(\frac{c - \bar{c}}{c} \right) / \bar{c}$ для тетрагональной и $\delta_p = \frac{a}{a} \cos \left[\frac{1}{2} (\gamma - 90^\circ) \right] - 1 + \operatorname{tg} (\gamma - 90^\circ)$

для моноклинной ячейки (где $a, \bar{a}, c, \bar{c}, \gamma$ - параметры элементарной ячейки); потенциал притяжения данным атомом валентного электрона при взаимодействии

его с другими атомами в расчете на моль вещества $\chi = \hat{Y} / R$ (\hat{Y} – электроотрицательность элемента в соответствующей степени окисления [3]; R – ионный радиус[1]).

Анализ полученных зависимостей показал, что выделяются четыре группы кривых (Рис.1 - 3), объединяющих соответственно соединения, содержащие *Ba*, *Sr*, *Pb* в *A* – позиции, а также лантаноиды в *A* – и *B* – позициях элементарной ячейки, *Ba*, и *Pb* – содержащие соединения (наиболее интересные СЭ в плане практического использования) представлены на рисунках кривыми с разными углами наклона. Так, в *Pb* – содержащих соединениях увеличение $(a/c)^2$ сопровождается возрастанием T_c , а в *Ba*- содержащих – ее уменьшением, что иллюстрируется кривыми с отрицательным и положительным наклоном (Рис.1). Отрицательный наклон имеют кривые, объединяющие соединения с полярной осью, направленной вдоль оси с тетрагональной или ромбической ячейки (случай с $Na_2Ba_4Nb_{10}O_{30}$ (*Nb*)), они содержат в *A* – позиции щелочные и щелочно-земельные, щелочные – *PЗЭ* или только щелочно-земельные элементы. Положительный наклон имеет кривая, на которой нанесены *Pb*- содержащие соединения с полярной осью, направленной вдоль оси *b* ромбической ячейки.

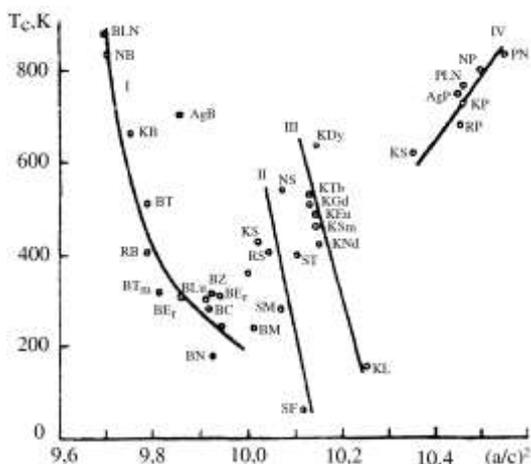


Рис.1.

Зависимость T_c от $(a/c)^2$ параметра энергетической выгоды структуры ТВБ: I – *Ba*-содержащие соединения; II – *Sr*-содержащие соединения; III – *Ln*-содержащие соединения (лантаноиды); IV – *Pb*-содержащие соединения.

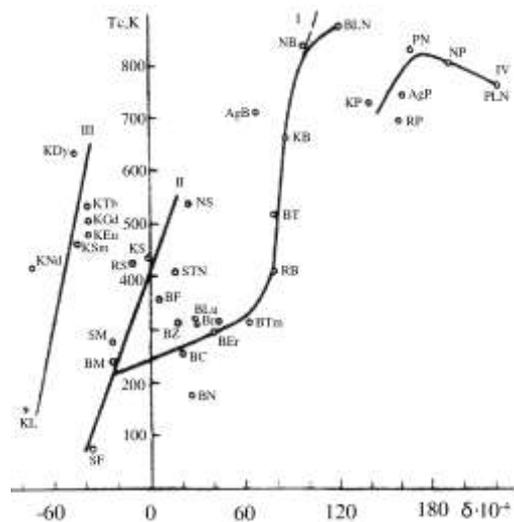


Рис.2.

Зависимость T_c от δ -однородного параметра деформации элементарной ячейки. I – *Ba*-содержащие соединения; II – *Sr*-содержащие соединения; III – *Ln*-содержащие соединения (лантаноиды); IV – *Pb*-содержащие соединения.

На Рис.2 представлена зависимость T_c от однородного параметра деформации для соединений, приведенных ранее. На всех кривых с увеличением δ растет T_c . Наличие связи СЭ - свойств у соединений рассмотренных морфотропных рядов с положением их на кривых в координатах T_c - δ на Рис. 2 позволяет сделать вывод о том, что параметр δ может быть использован в качестве критерия существования СЭ - свойств в сложных оксидах со структурой ТВБ: при значениях $-80 \cdot 10^{-4} \leq \delta \leq -2 \cdot 10^{-4}$ оксиды ТВБ не проявляют СЭ- свойств; при $-2 \cdot 10^{-4} \leq \delta \leq 195 \cdot 10^{-4}$ соответствующие оксиды обладают СЭ - свойствами.

На Рис. 3 рассмотрена зависимость T_c от потенциала притяжения χ *A* - и *B* – ионов. Как видно, для соединений $Ag_2Ba_4Nb_{10}O_{30}$ (*AgB*), $Ag_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$ (*AgP*) и $Pb_4Li_2Nb_{10}O_{30}$ (*PLN*) при значительно больших значениях χ , чем для других

- Параметр δ может быть использован в качестве критерия существования СЭ - свойств в сложных оксидах со структурой ТВБ: при значениях $-80 \cdot 10^{-4} \leq \delta \leq -2 \cdot 10^{-4}$ оксиды ТВБ не проявляют СЭ - свойств; при $-2 \cdot 10^{-4} \leq \delta \leq 195 \cdot 10^{-4}$ соответствующие оксиды обладают СЭ – свойствами;
 - Для соединений морфотропных рядов, описываемых формулами $A_2^I A_4^{II} Nb_{10} O_{30}$, где $A^I - Li, Na, K, Rb, A^{II} - Ba, Sr$, наблюдается повышение T_c от более электрополо-жительного элемента к менее электроположительному, т.е. более высокие T_c характерны для соединений с более выраженной ковалентностью связью в пределах одного морфотропного ряда;
 - Наиболее чувствительными к изменению T_c являются однородный параметр деформации и потенциал притяжения χ .
1. J. Ikeda, K.Uno, K.Oyamada, et. al., *J. Appl. Phys.*, **17** (1978) 341.
 2. В.А.Scott, Е.А.Giess, G.Burns, D.F.O’Kane, *Mat. res. Bull.*, **3** (1968) 831.
 3. З.В.Бондаренко, *Автореф.диссертации на соискание степени канд. физ.-мат. наук, Кристаллохимические условия существования твердых растворов оксидов со структурой тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы, Ростов н/Д.: Ростовск. гос. ун-т., (1984).*
 4. Р.У.Девликанова, Л.А.Резниченко, В.Г.Крыштоп, и др., *Изв. РАН. Сер. физ.*, **57** № 6 (1993) 78.
 5. Р.З.Мехтиева, *Автореф. диссертации на соискание степени канд. физ.-мат. наук, Сегнетоэлектрические твердые растворы со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы, Ростов н/Д.: Ростовск. гос. ун-т., (1990).*
 6. И.Г.Исмаилзадеб *Кристаллография*. **13** (1968) 431.
 7. R.D.Shannon, *Acta Crystallogr. A.*, **32** (1976) 751.
 8. В.Г.Крыштоп, *Автореферат диссертации на соискание степени канд. физ.-мат. наук, Исследование семейства окисных сегнетоэлектриков со структурой типа тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы, Ростов н/Д.: Ростовск. гос. ун-т., (1980).*

**TETRAQONAL VOLFRAM BÜRÜNC STRUKTURUNA MALİK YÜKSƏKTEMPERATURLU
SEQNETOELEKTRİKLƏRİN AX TARILMASININ KRİSTALLOKİMYƏVİ MEYARLARI**

R.Z.MEHDIYEVA, A.I.MAMEDOV, F.A.KADIMOVA, S.H.CABAROV

Kristallokimyevi kriteriyler (meyazlar) vasitəsi ilə tetraqonal-volframli bürünc strukturuna malik olan yüksək temperaturlu seqnetoelektriklərin axtarılması nəticəsində TVB strukturlu və Kuri temperaturu $T_c \geq 900K$ SE axtarışının alqoritm yolu verilmişdir.

**THE SEARCH OF THE CRYSTALLOCHEMICAL CRITERION OF HIGH TEMPERATURE
FERROELECTRIC MATERIAL WITH THE STRUCTURE OF TETRAGONAL TUNGSTEN BRONZE**

R.Z.MEHDIYEVA, A.I.MAMEDOV, F.A.KADIMOVA, S.G.DJABAROV

The analyses of the influence T_c from the characteristics which define the conditions of existence and the character of the chemical connection of compounds with the structure of TTB has been done. As a result, search algorithm of ferroelectric with the structure of TTB and $T_c \geq 900K$ has been offered.

Редактор: Дж.Абдинов