

05;12

## Фазовая диаграмма и особенности физических свойств трехкомпонентной системы ниобатов натрия–лития–кадмия

© Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, А.Я. Данцигер,  
С.И. Дудкина, И.В. Позднякова, В.А. Сервули

Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия  
E-mail: larisa@rphys.rnd.su.

(Поступило в Редакцию 19 октября 1999 г. В окончательной редакции 5 мая 2000 г.)

Уточнена фазовая диаграмма тройной системы  $(\text{Na}, \text{Li}, \text{Cd}_{0.5})\text{NbO}_3$ . Исследованы электрофизические параметры твердых растворов в широкой области концентраций компонентов. Получены составы для высокотемпературных преобразователей.

### Введение

Настоящее исследование является продолжением и уточнением работы [1], в которой описаны фазовые переходы и физические свойства системы  $(\text{Na}, \text{Li}, \text{Cd}_{0.5})\text{NbO}_3$ . На основе дополнительных структурных данных построена более точная фазовая диаграмма указанной тройной системы, что позволило более детально интерпретировать ее физические свойства. Так же как и в [1], изучено шесть сечений этой системы, соответствующих 5–20 mol%  $z$ -компоненты системы  $\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$ . В каждом сечении синтезированы составы с содержанием  $\text{LiNbO}_3$  от 1 до 15 mol%, образующие  $y$ -сечения. Режимы синтеза и спекания образцов приведены в [1].

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена часть фазовой диаграммы с выделенной областью системы, прилегающей к вершине  $\text{NaNbO}_3$ . Тонкими линиями нанесены сечения  $y$  и  $z$ , более толстыми — граничные линии областей различной симметрии (одно-, двух-, и трехфазных).

Фазовая диаграмма тройной системы согласуется с диаграммами ограничивающих ее бинарных систем. В системе  $(100 - z)\text{NaNbO}_3 - z\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$  [2] твердые растворы (ТР) образуются до  $z = 25$ . В интервале  $0 < z < 15$  структура ТР имеет ромбическую симметрию. Параметры элементарной ячейки связаны с параметрами перовскитной моноклинной ячейки  $a, b, \beta$  следующими соотношениями:  $A = 2a \cos \beta/2$ ,  $B = 4b$ ,  $C = 2a \sin \beta/2$  (фаза  $M_4$ ). При  $z \cong 15$  изменяется кратность параметра  $B$ :  $B = 2b$  (фаза  $M_2$ ). В интервале  $19 < z \leq 25$  ТР имеют тетрагональную симметрию (фаза  $T$ ), существование сверхструктуры выявить не удалось из-за присутствия на рентгенограммах этих ТР очень слабых линий примесных фаз. Между фазами  $M_2$  и  $T$  имеется широкая область их сосуществования.

В системе  $(100 - y)\text{NaNbO}_3 - y\text{LiNbO}_3$  [3] при увеличении  $y$  образуются ТР различной симметрии в последовательности: ромбическая  $M_4$  ( $0 \leq y \leq 3.5$ ) → ромбическая  $M_2$  ( $4 \leq y \leq 10.5$ ) → ромбоэдрическая  $Rh$  ( $12 \leq y \leq 12.5$ ) → ромбическая  $M_2$  ( $12.5 < y < 14$ ). Между однофазными областями расположены области сосуществования фаз. При дальнейшем увеличении  $y$  наблюдается широкая гетерогенная область, в которой наряду с ТР на основе  $\text{NaNbO}_3$  присутствует  $\text{LiNbO}_3$ . В соответствии с этим на диаграмме тройной системы, прилегающей к вершине  $\text{NaNbO}_3$ , определились широкие области кристаллизации ТР  $M_2, M_4, T$  и узкие области  $Rh$  и  $M_2$ ; широкие области сосуществования двух фаз —  $M_2 + Rh, M_2 + T, T + Rh$ , узкие —  $M_2 + M_4, Rh + M_2$  и область сосуществования трех фаз —  $M_2 + T + Rh$ .

Рассмотрено поведение однородного параметра деформации  $\delta$  [4] и электрофизических параметров ТР  $y$ - и  $z$ -сечений. Как известно [5–7], электрофизические параметры сегнетоэлектрических (СЭ) ТР различных систем, содержащих морфотропные области (МО), имеют экстремальные значения в окрестности МО, которые коррелируют со значениями структурных параметров, в частности параметра  $\delta$ .

Рассмотрим наиболее полно исследованные сечения изученной системы, которые к тому же проходят через наибольшее число фаз и МО. Среди  $z$ -сечений этим условиям удовлетворяет сечение  $z = 5$ , которое проходит через три фазы  $M_4, M_2, Rh$  и три МО — узкую двухфазную  $\text{MO}_1 (M_4 + M_2)$ , широкую трехфазную  $\text{MO}_2 (M_2 + T + Rh)$  и очень узкую двухфазную  $\text{MO}_3 (Rh + M_2)$  (рис. 2, *a, b*).

На рис. 2, *a* приведены концентрационные зависимости параметра  $\delta$ , относительных диэлектрических проницаемостей  $\varepsilon/\varepsilon_0, \varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ , коэффициента электромеханической связи  $K_p$  и пьезоэлектрических параметров  $d_{31}, g_{31}$ ; на рис. 2, *b* — тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$ , механической добротности  $Q_M$ , скорости звука  $V_R$  и модуля Юнга  $Y_{11}^E$ . Из данных рис. 2, *a* видно, что диэлектрические проницаемости ТР, а также параметры  $K_p$  и  $d_{31}$  имеют по два максимума: большие

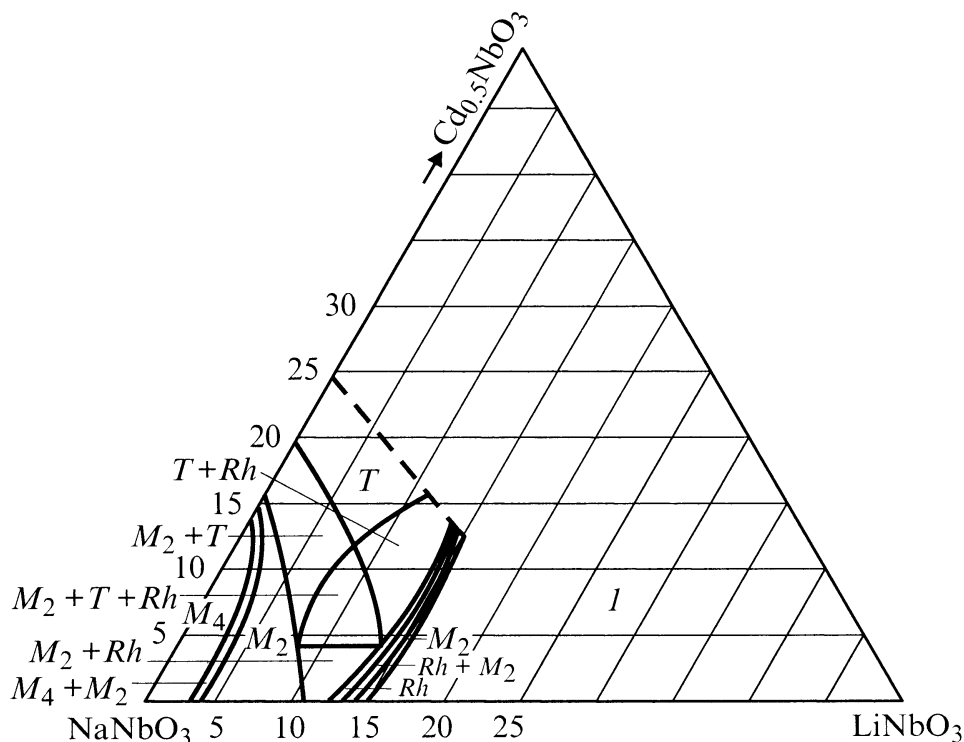


Рис. 1. Фазовая диаграмма тройной системы  $(\text{Na}, \text{Li}, \text{Cd}_{0.5})\text{NbO}_3$  ( $I$  — гетерогенная область).

максимумы приближаются к центру трехфазной  $\text{MO}_2$ , меньшие расположены на правой границе узкой  $\text{MO}_1$ . Положение этих максимумов относительно  $\text{MO}_1$  нельзя считать точным, так как система исследовалась с большим (2 mol%) шагом, а ширина  $\text{MO}_1$  около 1 mol%. Кроме этого, все перечисленные параметры проходят через минимумы внутри фазы  $M_2$ .

Что касается пьезоэлектрического параметра  $g_{31}$ , который, как известно, пропорционален остаточной поляризации  $P_r$ , то его максимумы сдвинуты влево от обеих указанных МО в сторону фаз  $M_2$  и  $M_4$  (в фазе  $M_4$  этот максимум не завершен из-за отсутствия соответствующих образцов). Такие положения максимумов  $g_{31}$  наблюдаются обычно в СЭ системах [5,6].

Рассмотренные зависимости электрофизических параметров можно связать с ходом параметра  $\delta$ , который минимален внутри обеих МО и проходит через максимум в фазе<sup>1</sup>  $M_2$ .

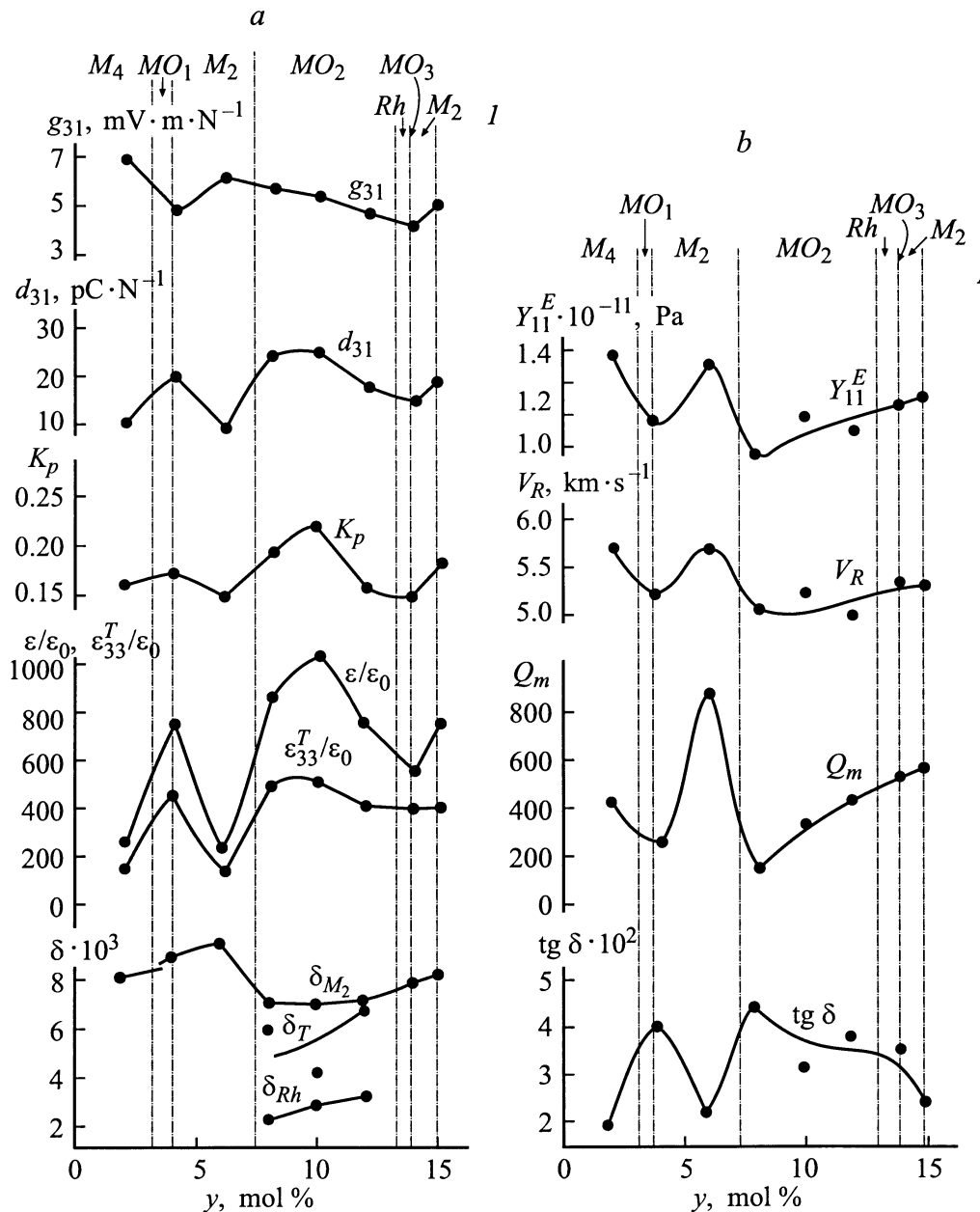
Обращает на себя внимание тот факт, что на рис. 2, а больший максимум  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  расположен не за пределами правой границы широкой  $\text{MO}_2$ , как это обычно имеет место [5,6], а внутри  $\text{MO}_2$ . Такая же ситуация наблюдалась в некоторых сечениях системы  $(\text{Na}, \text{Li}, \text{Pb}_{0.5})\text{NbO}_3$  [7]. Объяснялось это в [7], в частности, сосуществованием двух фаз  $M$  и  $Rh$ , приводящим к значительному увеличению числа возможных направлений вектора спонтанной поляризации  $N = 8(Rh) + 12(M) = 20$  по

<sup>1</sup> Влияние  $\text{MO}_3$  на концентрационные зависимости параметров трудно учесть вследствие ее чрезвычайной узости.

сравнению с монофазными областями (в системах на основе ЦТС [5,6] эта величина значительно меньше  $N = 8(Rh) + 6(T) = 14$ , поэтому практически не влияет на положение максимума  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ ). В рассматриваемом же случае в трехфазной  $\text{MO}_2$  величина  $N$  еще более значительна  $N = 8(Rh) + 12(M) + 6(T) = 26$ , что и приводит к заметному увеличению ориентационной части диэлектрической проницаемости внутри МО и соответствующему положению максимумов как  $\varepsilon/\varepsilon_0$ , так и  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ . Это в свою очередь оказывает влияние и на положения максимумов  $K_p$  и  $d_{31}$ , на которые величина  $g_{31}$  оказывает значительно меньшее влияние (к тому же значения  $g_{31}$  в этой системе невелики). Сходная ситуация наблюдается и в узкой  $\text{MO}_1$ , где  $N = 12(M_2) + 12(M_4) = 24$  и максимум  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  оказывает большее влияние на величины  $K_p$ ,  $d_{31}$ , чем максимум  $g_{31}$ .

Концентрационные зависимости параметров  $\text{tg } \delta$ ,  $Q_M$ ,  $V_R$  и  $Y_{11}^E$ , приведенные на рис. 2, б, можно объяснить исходя из сегнетожесткости ТР, характеризующей устойчивость доменной структуры к внешним воздействиям [5]. Как показано в [5], с ростом сегнетожесткости параметры  $\delta$ ,  $Q_M$ ,  $V_R$ ,  $Y_{11}^E$  возрастают, а  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  и  $\text{tg } \delta$  уменьшаются. Это и приводит к близости положений максимумов и минимумов  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  и  $\text{tg } \delta$  (рис. 2, б), в то время как положения максимумов  $Q_M$ ,  $V_R$  и  $Y_{11}^E$  близки к положению минимума  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  (и наоборот).

Среди у-сечений наиболее четкие закономерности изменений параметров прослеживаются при  $y = 4$

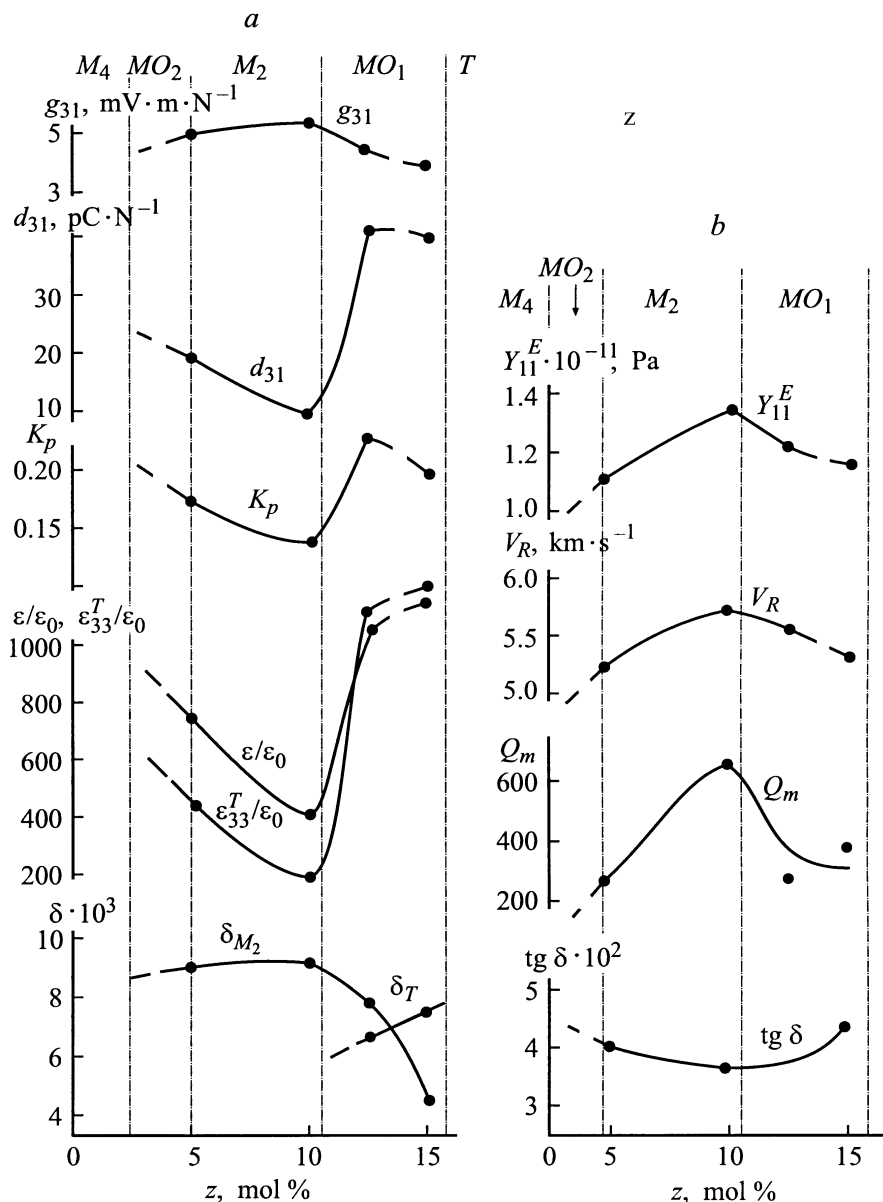


**Рис. 2.** Зависимости структурных и электрофизических характеристик твердых растворов системы  $(\text{Na,Li,Cd}_{0.5})\text{NbO}_3$  от содержания  $\text{LiNbO}_3$  для сечения  $z = 5 \text{ mol\% Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$  ( $I$  — гетерогенная область).

(рис. 3, *a, b*). Это сечение проходит через две фазы  $M_2$  и  $T$  и две МО — широкую  $\text{MO}_1$  ( $T + M_2$ ) и узкую  $\text{MO}_2$  ( $M_4 + M_2$ ) (рис. 1). Из данных рис. 3, *a* видно, что закономерности изменения электрофизических параметров в окрестности широкой  $\text{MO}_1$  близки к наблюдаемым в большинстве СЭ систем [5,6]: максимум  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  (незавершенный) смещен к правой границе  $\text{MO}_1$ , максимум  $g_{31}$  — к левой границе (за ее пределами); максимумы  $K_p$  и  $d_{31}$  расположены в середине МО. Приближение к границе узкой  $\text{MO}_2$  сопровождается возрастанием  $\varepsilon/\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ ,  $K_p$ ,  $d_{31}$ . Указанные изменения параметров коррелируют с ходом  $\delta$ .

Что касается параметров  $Q_m$ ,  $V_R$  и  $Y_{11}^E$  (рис. 3, *b*), то их изменения противоположны изменениям  $\varepsilon/\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ , в то время как изменение  $\text{tg } \delta$  происходит в том же направлении. Как показано выше, это согласуется с изменением сегнетожесткости ТР.

Составы рассмотренной системы, как и в большинстве ниобатных систем, обладают высокой скоростью звука и низкой плотностью, что полезно для определенных применений [6]. Наряду с этим они имеют еще ряд свойств, представляющих практический интерес. Среди них высокая температура Кюри  $T_k (\geq 400^\circ\text{C})$  и широкий спектр значений диэлектрической проницаемости



**Рис. 3.** Зависимости структурных и электрофизических характеристик твердых растворов системы  $(\text{Na,Li,Cd}_{0.5})\text{NbO}_3$  от содержания  $\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$  для сечения  $y = 4 \text{ mol\% LiNbO}_3$ .

(от 160 до 1000–1200) при приемлемых пьезоэлектрических параметрах. Это позволяет использовать их в высокотемпературных преобразователях, работающих в высоко- и среднечастотных диапазонах.

В таблице приведены некоторые составы с указанными свойствами, расположенные в порядке возрастания их температур Кюри.

### Заключение

Проведены прецизионные рентгенографические исследования твердых растворов системы  $(\text{Na,Li,Cd}_{0.5})\text{NbO}_3$ , позволившие более точно установить симметрию кристаллизующихся фаз, структурные переходы, морфологию морфотропных областей.

Изучены зависимости электрофизических параметров твердых растворов в широкой области концентраций и установлена их связь со структурными параметрами, в

Параметры некоторых составов системы  $(\text{Na,Li,Cd}_{0.5})\text{NbO}_3$

№ состава	$T_k, ^\circ\text{C}$	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$K_p$	$g_{31}, \text{mV} \cdot \text{m/N}$	$Q_m$	$V_R, \text{km/s}$
1	365	195	0.13	5.1	670	5.8
2	395	1070	0.28	6.2	225	5.8
3	400	295	0.14	4.4	560	5.6
4	420	520	0.22	5.4	340	5.2
5	430	415	0.18	5.1	560	5.3

частности с однородным параметром деформации. Получены составы с высокой температурой Кюри, широким спектром значений диэлектрической проницаемости и приемлемыми пьезоэлектрическими параметрами, что позволяет использовать их в высокотемпературных преобразователях, работающих в высоко- и среднечастотных диапазонах.

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

## Список литературы

- [1] *Фесенко Е.Г., Резниченко Л.А., Иванова Л.С.* и др. // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 3. С. 601–606.
- [2] *Lewis B., White E.A.D.* // J. Electronics. 1956. Vol. 1. P. 646–664.
- [3] *Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Куприянов М.Ф., Фесенко Е.Г.* // ЖТФ. 1977. Т. 47. Вып. 10. С. 2173–2178.
- [4] *Фесенко Е.Г., Филиппев В.С., Куприянов М.Ф.* // ФГТ. 1969. Т. 11. Вып. 2. С. 466–471.
- [5] *Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н.* Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону: изд-во Ростовского ун-та, 1983. 156 с.
- [6] *Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Дудкина С.И.* Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Оптимизация поиска. Ростов-на-Дону: Пайк, 1995. 92 с.
- [7] *Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Данцигер А.Я.* и др. // Сб. докл. Междунар. научно-практической конф. "Пьезотехника-97". Обнинск, 1997. С. 197–207.