

05

## Фазовая диаграмма и свойства твердых растворов трехкомпонентной системы ниобатов натрия–лития–калия

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

Научно-исследовательский институт физики  
Ростовского государственного университета, Ростов-на-Дону  
E-mail: klevtsov@ip.rsu.ru

Поступило в Редакцию 11 сентября 2001 г.

На основе рентгеновских данных построена фазовая диаграмма системы  $(\text{Na}, \text{Li}, \text{K})\text{NbO}_3$  в области, прилегающей к  $\text{NaNbO}_3$ . Изучены электрофизические свойства твердых растворов в широком интервале концентраций компонентов. Получены составы для высоко- и среднечастотных пьезопреобразователей.

Настоящая работа является продолжением цикла исследований трехкомпонентных систем вида  $(\text{Na}, \text{Li}, \text{A}')\text{NbO}_3$  с  $\text{A}' = \text{Pb}_{0.5}; \text{Sr}_{0.5}; \text{Cd}_{0.5}$ , предпринятых в [1–5]. Объектом предстоящего изучения явилась система  $x\text{NaNbO}_3 - y\text{LiNbO}_3 - z\text{KNbO}_3$ , твердые растворы (ТР) которой были получены двухстадийным ( $1123 \text{ K } 1.8 \cdot 10^4 \text{ s}$ ,  $1173 \text{ K } 1.44 \cdot 10^4 \text{ s}$ ) твердофазным синтезом с последующим горячим прессованием ( $1223 \div 1473 \text{ K}$  в зависимости от состава,  $19.6 \text{ МПа}$ ,  $2.4 \cdot 10^3 \text{ s}$ ), обеспечившим высокую относительную плотность образцов ( $\rho_1^* = 0.985$ ).

Изучение тройной системы  $(\text{Na}, \text{Li}, \text{K})\text{NbO}_3$  с целью выявления границ существования однофазных областей, исследования кинетики и

---

\*  $\rho_1 = \rho/\rho_2$ , где  $\rho$  — плотность образца,  $\rho_2$  — его рентгеновская плотность;  $\rho_1$  — относительная величина.

механизма взаимодействия исходных компонентов, а также последовательности протекающих реакций в процессе синтеза проведено в [6]. Система рассматривалась как квазибинарная, общая формула изученных композиций которой имела вид  $(1 - y) (\text{Na}_x \text{K}_{1-x}) \text{NbO}_3 - y \text{LiNbO}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.20$ ,  $0.45 \leq x \leq 0.50$ ). Содержание  $\text{NaNbO}_3$  варьировалось в тех пределах, которые обеспечивали в системе  $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$  наилучшие электрофизические свойства [7].

В нашем случае анализу подвергались ТР, принадлежащие шести  $z$ -сечениям, соответствующим  $2.5 \div 15.0 \text{ mol.}\% \text{ KNbO}_3$ . В каждом сечении синтезированы ТР с  $1.0 \div 15.0 \text{ mol.}\% \text{ LiNbO}_3$ . Верхний предел  $y$ -сечений выбран из соображений ограничения ряда непрерывных ТР в бинарной системе  $(\text{Na}, \text{Li})\text{NbO}_3$   $14.5 \text{ mol.}\% \text{ LiNbO}_3$  [8];  $z$ -сечений — существованием в системе  $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$  практически во всей рассматриваемой области концентраций компонентов (за исключением очень близкого к  $\text{NaNbO}_3$  участка однофазной ромбической ( $R = \text{RII}$  [9]) структуры с моноклинной ( $M2$ ) перовскитной подъячейкой (параметры которой  $a_0 = c_0$ ,  $b_0$ ,  $\beta \neq 90^\circ$  связаны с параметрами элементарной  $R$ -ячейки  $A$ ,  $B$ ,  $C$  соотношениями  $A = 2a_0 \cos \beta/2$ ;  $B = 2b_0$ ;  $C = 2a_0 \sin \beta/2$ ), аналогичной реализуемой в системе  $(\text{Na}, \text{Li})\text{NbO}_3$  при  $0.032 \leq x \leq 0.118$  [10] и осложненной известными в системе  $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$  фазовыми переходами при  $x > 0.15$  [7]. Кроме того, представляло интерес исследовать только часть фазовой диаграммы системы, прилегающей к  $\text{NaNbO}_3$ , как это было сделано нами в других случаях [1–5], с целью сохранить в анализируемых ТР специфические характеристики [11], обусловленные именно близостью их к  $\text{NaNbO}_3$ .

Вид фазовой диаграммы анализируемой системы (рис. 1) определен диаграммами составляющих ее бинарных систем  $(\text{Na}, \text{Li})\text{NbO}_3$  и  $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$  в пределах используемых концентраций компонентов. Вблизи  $\text{NaNbO}_3$  располагается фаза  $R(M4)$  ( $c = 4b_0$ ), характерная для самого  $\text{NaNbO}_3$  при комнатной температуре [12], переходящая в обеих системах в  $R(M2)$ -фазу через морфотропную область (МО) с  $R$ -структурами различной мультиплетности [13]. По мере увеличения  $z$  поле, занимаемое  $R(M2)$ -фазой, резко сужается; напротив же, границы сосуществования  $R(M2)$ - и ромбоэдрической ( $Rh$ )-фаз сильно раздвигаются, образуя область, имеющую наибольшее сечение  $\sim 10.0 \text{ mol.}\%$  (по  $y$ ), в отличие от  $\sim 1.0 \text{ mol.}\%$  в системе  $(\text{Na}, \text{Li})\text{NbO}_3$  [8]. Так же заметно расширяется и  $Rh$ -область. Правая граница примыкающей к ней

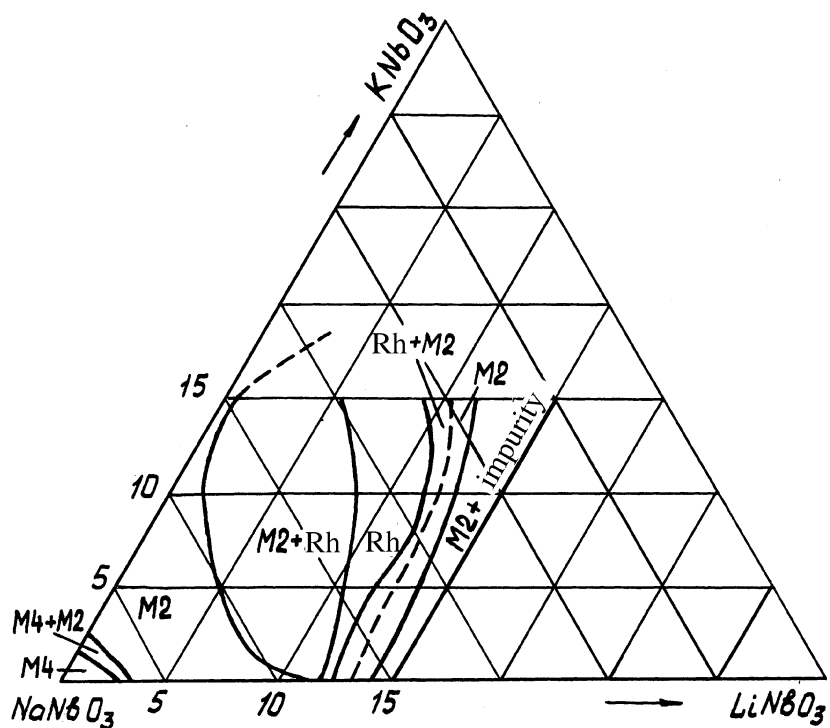


Рис. 1. Фазовая диаграмма трехкомпонентной системы  $(\text{Na, Li, K})\text{NbO}_3$ .

МО с  $Rh + R(M2)$ -фазами нанесена условно пунктиром из-за трудности ее выявления вследствие узкого концентрационного интервала существования. Ширина следующей  $R(M2)$ -области практически одинакова при всех  $z$ . Повышение концентрации  $\text{LiNbO}_3$  выше  $12.0 \div 14.5 \text{ mol.}\%$  (при разных  $z$ ) приводит к образованию незначительного количества ( $1.0 \div 8.0 \text{ mol.}\%$ ) примеси: до  $z < 2.5 \text{ mol.}\%$  —  $\text{LiNbO}_3$ , при больших  $z$  —  $(\text{Na, K})\text{Nb}_3\text{O}_8$ , тем раньше, чем больше содержание  $\text{KNbO}_3$  в системе. Это согласуется с данными [6] о снижении предела растворимости  $\text{LiNbO}_3$  в  $(\text{Na, K})\text{NbO}_3$  и свидетельствует о затрудненности твердофазного синтеза анализируемых ТР в присутствии достаточно больших количеств  $\text{KNbO}_3$ . Заметим, что так как в системе

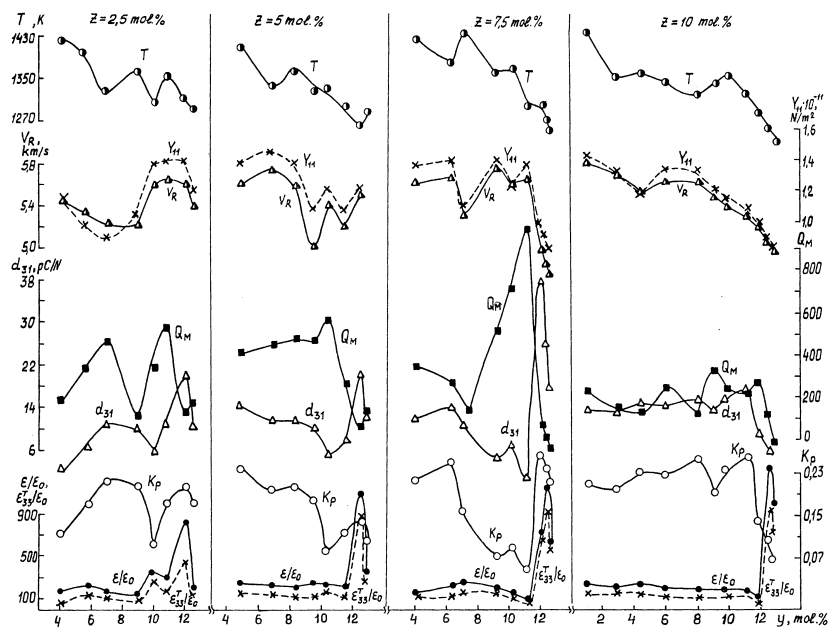


Рис. 2. Зависимости электрофизических характеристик твердых растворов системы  $(\text{Na,Li,K})\text{NbO}_3$  от содержания  $\text{LiNbO}_3$  для сечений  $z = 2.5 \div 10.0$  mol.%.

$(\text{Na,K})\text{NbO}_3$   $Rh$ -фаза не возникает [7], области  $R(M2) + Rh$ ,  $Rh$ ,  $Rh + R(M2)$ , вероятно, при больших концентрациях  $\text{KNbO}_3$  окажутся замкнутыми.

На рис. 2 показаны зависимости электрофизических характеристик: относительной диэлектрической проницаемости до  $\epsilon/\epsilon_0$  и после  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  поляризации, планарного коэффициента электромеханической связи  $K_p$ , пьезомодуля  $d_{31}$ , механической добротности  $Q_M$ , скорости звука  $V_R$  и модуля Юнга  $Y_{11}^E$ , а также температуры спекания  $T$  ТР с  $z = 2.5 \div 10$  mol.%, а в табл. 1 представлены аналогичные характеристики для ТР с  $z = 12.5 \div 15.0$  mol.%. Немонотонное поведение характеристик, несомненно, является следствием сложности фазовой диаграммы тройной системы с большим количеством межфазных границ. При этом внутри МО такая немонотонность обусловлена, вероятно, изменением фазовых

**Таблица 1.** Состав, электрофизические характеристики и температура спекания твердых растворов  $(\text{Na,Li,K})\text{NbO}_3$  с  $z = 12.5$  и  $15.0$  mol.%.

Состав	$T$ , К	$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	$T_c$ , К	$\varepsilon/\varepsilon_0$	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$\rho_v$ , $\Omega \cdot \text{m}$ при 373 К	$K_p$	$d_{31}$ , pC/N	$Q_M$	$V_R$ , km/s	$Y_{11}^E \cdot 10^{-11}$ , N/m <sup>2</sup>
$\text{K}_{0.125}\text{Na}_{0.865}\text{Li}_{0.01}\text{NbO}_3$	1398	4.346	553	299	179	$1.5 \cdot 10^{10}$	0.232	15.4	242	5.73	1.36
$\text{K}_{0.125}\text{Na}_{0.850}\text{Li}_{0.025}\text{NbO}_3$	1313	4.409	573	272	165	$4.2 \cdot 10^8$	0.229	14.6	303	5.71	1.37
$\text{K}_{0.125}\text{Na}_{0.835}\text{Li}_{0.040}\text{NbO}_3$	1298	4.397	520	273	168	$0.7 \cdot 10^{10}$	0.229	15.2	248	5.50	1.26
$\text{K}_{0.125}\text{Na}_{0.815}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$	1303	4.368	537	245	173	$2.7 \cdot 10^9$	0.224	15.3	146	5.39	1.19
$\text{K}_{0.125}\text{Na}_{0.785}\text{Li}_{0.09}\text{NbO}_3$	1373	4.425	536	210	141	$2.6 \cdot 10^9$	0.274	16.2	205	5.50	1.22
$\text{K}_{0.125}\text{Na}_{0.7875}\text{Li}_{0.0875}\text{NbO}_3$	1373	4.475	558	236	170	$1.0 \cdot 10^9$	0.186	11.8	409	5.68	1.34
$\text{K}_{0.125}\text{Na}_{0.7788}\text{Li}_{0.0962}\text{NbO}_3$	1353	4.54	563	219	169	$0.6 \cdot 10^{10}$	0.134	9.0	251	5.31	1.19
$\text{K}_{0.125}\text{Na}_{0.7656}\text{Li}_{0.1094}\text{NbO}_3$	1273	4.319	532	184	145	$2.8 \cdot 10^9$	0.206	15.2	67	4.67	0.90
$\text{K}_{0.125}\text{Na}_{0.7613}\text{Li}_{0.11370}\text{NbO}_3$	1273	4.320	553	740	710	$2.5 \cdot 10^9$	0.254	17.4	164	5.06	1.0
$\text{K}_{0.125}\text{Na}_{0.7545}\text{Li}_{0.1205}\text{NbO}_3$	1223	4.410	548	1070	980	$0.4 \cdot 10^{10}$	0.206	18.0	253	5.18	1.11
$\text{K}_{0.150}\text{Na}_{0.800}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$	1418	4.357	608	250	190	$1.5 \cdot 10^9$	0.170	11.4	235	5.72	1.33
$\text{K}_{0.150}\text{Na}_{0.780}\text{Li}_{0.07}\text{NbO}_3$	1363	4.486	563	258	168	$1.3 \cdot 10^9$	0.226	14.2	183	5.65	1.35
$\text{K}_{0.150}\text{Na}_{0.7650}\text{Li}_{0.085}\text{NbO}_3$	1388	4.333	505	223	154	$0.8 \cdot 10^{10}$	0.268	16.9	222	5.47	1.19
$\text{K}_{0.150}\text{Na}_{0.7665}\text{Li}_{0.0935}\text{NbO}_3$	1353	4.500	553	184	133	$2.5 \cdot 10^9$	0.236	16.0	190	4.66	0.90
$\text{K}_{0.150}\text{Na}_{0.74380}\text{Li}_{0.1062}\text{NbO}_3$	1373	4.451	546	353	258	$1.6 \cdot 10^{10}$	0.129	10.1	447	5.68	1.33
$\text{K}_{0.150}\text{Na}_{0.7895}\text{Li}_{0.1105}\text{NbO}_3$	1273	4.327	547	269	143	$9.1 \cdot 10^8$	0.202	13.7	141	4.82	0.92
$\text{K}_{0.150}\text{Na}_{0.7295}\text{Li}_{0.1205}\text{NbO}_3$	1253	4.452	548	650	420	$0.4 \cdot 10^{10}$	0.240	14.2	170	5.34	1.15

\*  $T_c$  — температура Кюри;  $\rho_v$  — удельное объемное электрическое сопротивление при 373 К.

**Таблица 2.** Составы, основные электрофизические параметры, температуры спекания и плотности некоторых ТР системы (Na,Li,K)NbO<sub>3</sub>, перспективных для практических использований

Состав	$T_s$ , К	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$K_p$ ( $K_T$ )*	$d_{31}$ , pC/N ( $d_{33}$ , pC/N)	$Q_M$	$V_R$ , km/s	$Y_{11}^E$ , $\cdot 10^{-11}$ , N/m <sup>2</sup>	$T_c$ , К	$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>
K <sub>0.025</sub> Na <sub>0.965</sub> Li <sub>0.07</sub> NbO <sub>3</sub>	1333	126	0.214	11.7	473	5.28	0.88	613	4.416
K <sub>0.025</sub> Na <sub>0.885</sub> Li <sub>0.09</sub> NbO <sub>3</sub>	1373	101	0.210	11.3	121	5.25	1.07	653	4.243
K <sub>0.05</sub> Na <sub>0.8625</sub> Li <sub>0.1235</sub> NbO <sub>3</sub>	1273	906	0.135	20.7	77	5.51	1.23	520	4.435
K <sub>0.075</sub> Na <sub>0.8047</sub> Li <sub>0.1202</sub> NbO <sub>3</sub>	1313	725	0.266	39.5	77	5.02	1.06	560	4.477
K <sub>0.075</sub> Na <sub>0.8094</sub> Li <sub>0.1156</sub> NbO <sub>3</sub>	1313	161	0.055 (0.352)	3.3 (21.1)	1093	5.71	1.4	577	4.566

\*  $K_T$  — коэффициент электромеханической связи толщиной моды колебаний.

соотношений при концентрационных вариациях состава, приводящим к немонотонным изменениям структурных параметров.

Основные характеристики некоторых ТР системы (Na,Li,K)NbO<sub>3</sub>, перспективных для практических использований, приведены в табл. 2.

Составы № 1, 2 характеризуются очень низкой  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  и очень высокой  $V_R$  при достаточно высоких (для таких значений  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ )  $K_p$  и  $d_{31}$ , умеренными величинами  $Q_M$ . Такие значения  $V_R$  и  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  определяют высокочастотный (ВЧ) диапазон эксплуатации пьезопреобразователей на основе этих материалов. Высокие  $V_R$  к тому же позволяют получать заданную частоту на менее тонких пластинах, что упрощает технологию изготовления ВЧ-устройств за счет возможности увеличения их резонансных размеров. Это, в свою очередь, выгодно и с точки зрения уменьшения емкости преобразователя, а низкая  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  немаловажна и для электрического согласования преобразователя с генератором и нагрузкой. Указанные значения  $K_p$  и  $d_{31}$  характеризуют достаточно высокую эффективность работы такого преобразователя, а  $Q_M$  — равномерную амплитудно-частотную характеристику и возможность получения коротких импульсов. Низкое значение плотности приводит, с одной стороны, к значительному снижению веса изделий, что может быть решающим для многих применений (аэрокосмическая техника), с другой — к уменьшению акустического импеданса, что важ-

но для согласования с акустической нагрузкой. Высокие  $T_c$  материалов расширяют их рабочий интервал температур.

Составы № 3, 4 со средними значениями  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ , высокими  $d_{31}$  и  $V_R$  могут быть использованы в качестве основы активных материалов, эксплуатируемых в среднечастотном диапазоне. Их высокая  $V_R$  позволяет изготавливать среднечастотные преобразователи, возбуждающие металлические резонаторы с высокой скоростью звука.

Состав № 5 при низкой  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  и высокой  $Q_M$  обладает повышенной анизотропией пьезоэлектрических параметров ( $K_t/K_p$  и  $d_{33}/d_{31} \geq 6$ ), способствующей подавлению нежелательных колебаний. Такие материалы могут быть использованы в ультразвуковой дефектоскопии, акселерометрии, толщинометрии, а также в ВЧ-устройствах неразрушающего контроля и медицинской диагностической аппаратуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (грант № 99-02-17575).

## Список литературы

- [1] Фесенко Е.Г., Резниченко Л.А., Иванова Л.С. и др. // ЖТФ. 1985. Т. 55. В. 3. С. 601–606.
- [2] Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Данцигер А.Я. и др. // Сб. докл. Международной науч.-практич. конф. "Пьезотехника-97". Обнинск, 1997. С. 197–207.
- [3] Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А. и др. // ЖТФ. 2000. Т. 70. В. 11. С. 58–63.
- [4] Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А. и др. // ЖТФ. 2000. Т. 70. В. 11. С. 63–67.
- [5] Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А. и др. // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 1. С. 26–30.
- [6] Фрейденфельд Э.Ж., Дамбекалне М.Я., Янсон Г.Д. // Сб. материалов III Межотрасл. совещ. по методам получения и анализа ферритовых, сегнето- и пьезоэлектрических материалов и сырья для них. Донецк, 1970. С. 3–9.
- [7] Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974. 288 с.
- [8] Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Куприянов М.Ф., Фесенко Е.Г. // ЖТФ. 1977. Т. 47. В. 10. С. 2173–2178.
- [9] Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.

- [10] *Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н. и др. // Сб. материалов Междунар. симпозиума "Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах" ("Ома-П"). Сочи, 2001 (в печати).*
- [11] *Шилкина Л.А., Позднякова И.В., Резниченко Л.А. и др. // Сб. 8-го Междунар. симпозиума по физике сегнетоэлектриков-полупроводников. Ростов-на-Дону, 1998. С. 190–191.*
- [12] *Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Резниченко Л.А. и др. // ЖТФ. 1982. Т. 52. В. 11. С. 2262–2266.*
- [13] *Megaw H.D. // Ferroelectrics. 1974. V. 7. N 1/2/3/4. P. 87–89.*