

05;06;12

## Фазовые переходы и электрофизические свойства в системе твердых растворов ниобатов натрия–лития–стронция

© 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,  
Ростовский государственный университет,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия  
E-mail: larisa@riphys.rnd.su

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

Проведены дополнительные исследования твердых растворов тройной системы  $(\text{Na, Li, Sr}_{0.5})\text{NbO}_3$ , которые позволили уточнить ее фазовую диаграмму и изучить электрофизические параметры в широкой области концентраций компонентов. Получены составы, представляющие интерес для применений в высокочувствительных и высокочастотных преобразователях.

### Введение

В работе [1] приведена фазовая диаграмма системы  $(\text{Na, Li, Sr}_{0.5})\text{NbO}_3$  и кратко перечислены ее основные электрофизические свойства. В настоящей работе продолжено изучение фазовой диаграммы этой системы, позволившее обнаружить дополнительные фазы и морфотропные области (МО). Кроме этого, детально изучены концентрационные зависимости электрофизических параметров твердых растворов (ТР) системы и показана их связь со структурными параметрами, в частности с однородным параметром деформации  $\delta$  [2].

Изучено шесть сечений этой системы, соответствующих содержанию 2–50 mol%  $z$ -компоненты системы  $\text{Sr}_{0.5}\text{NbO}_3$ . В каждом сечении синтезированы составы с содержанием 2–15 mol%  $\text{LiNbO}_3$ , образующие  $y$ -сечения. Режимы синтеза и спекания образцов приведены в [1].

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На треугольнике Гиббса (рис. 1) представлена исследованная часть фазовой диаграммы тройной системы ниобатов натрия–лития–стронция, прилегающая к вершине  $\text{NaNbO}_3$ . Тонкими линиями нанесены сечения  $y$  и  $z$ , жирными — граничные линии областей различной симметрии (одно- и двухфазных).

Вид фазовой диаграммы тройной системы определен фазовыми диаграммами бинарных систем. В системе  $(100 - z)\text{NaNbO}_3 - z\text{Sr}_{0.5}\text{NbO}_3$ , по данным, полученным в настоящей работе, в узкой области концентраций до  $z \leq 2$  твердые растворы имеют ромбическую симметрию (аналогичную  $\text{NaNbO}_3$ ) с учетверенным по оси  $b$  параметром элементарной ячейки (фаза  $M_4$ ), далее при  $2 < z < 30$  кратность ячейки понижается — учетверенная по оси  $b$  ячейка переходит в удвоенную (фаза  $M_2$ ). В интервале  $30 \leq z \leq 50$  кристаллизуются

ТР кубической симметрии с удвоенным параметром (фаза  $K_2$ ). Эти результаты отличаются от опубликованных ранее другими авторами. Так, по данным [3], при  $0 < z \leq 30$  ТР имеют моноклинную симметрию, а при  $30 \leq z \leq 50$  — тетрагональную. Фазовые переходы в системе  $(100 - y)\text{NaNbO}_3 - y\text{LiNbO}_3$  исследованы ранее в [4] и уточнены в [5].

Следует отметить, что фазовая диаграмма рассматриваемой системы имеет менее сложный характер, чем описанная, например, в работе [6] для системы  $(\text{Na, Li, Pb}_{0.5})\text{NbO}_3$ .

В системе  $(\text{Na, Li, Sr}_{0.5})\text{NbO}_3$  выделяется широкая  $\text{MO}_1 (M_2 + Rh)$  ( $Rh$  — ромбоэдрическая фаза) и узкая  $\text{MO}_2 (Rh + M_2)$ , в окрестности которых следует ожидать появления экстремальных значений структурных и электрофизических параметров. Что касается таких же узких  $\text{MO}_3 (M_4 + M_2)$  и  $\text{MO}_4 (K_2 + M_2)$ , то они расположены за пределами изученных ТР, в связи с чем их влияние на ход характеристик не анализируется.

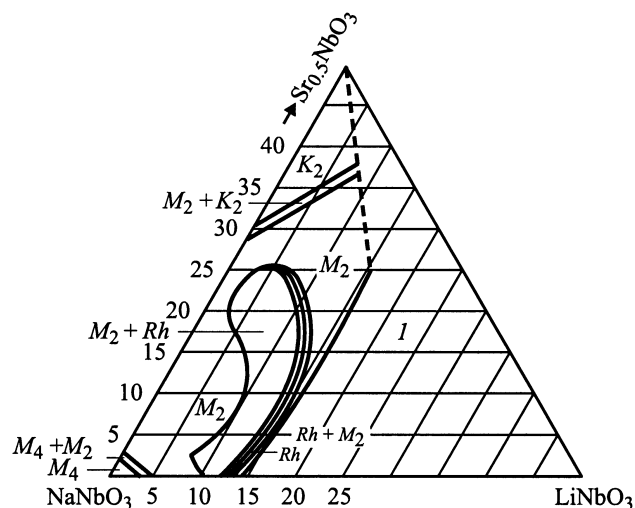


Рис. 1. Фазовая диаграмма тройной системы  $(\text{Na, Li, Sr}_{0.5})\text{NbO}_3$  ( $I$  — гетерогенная область).

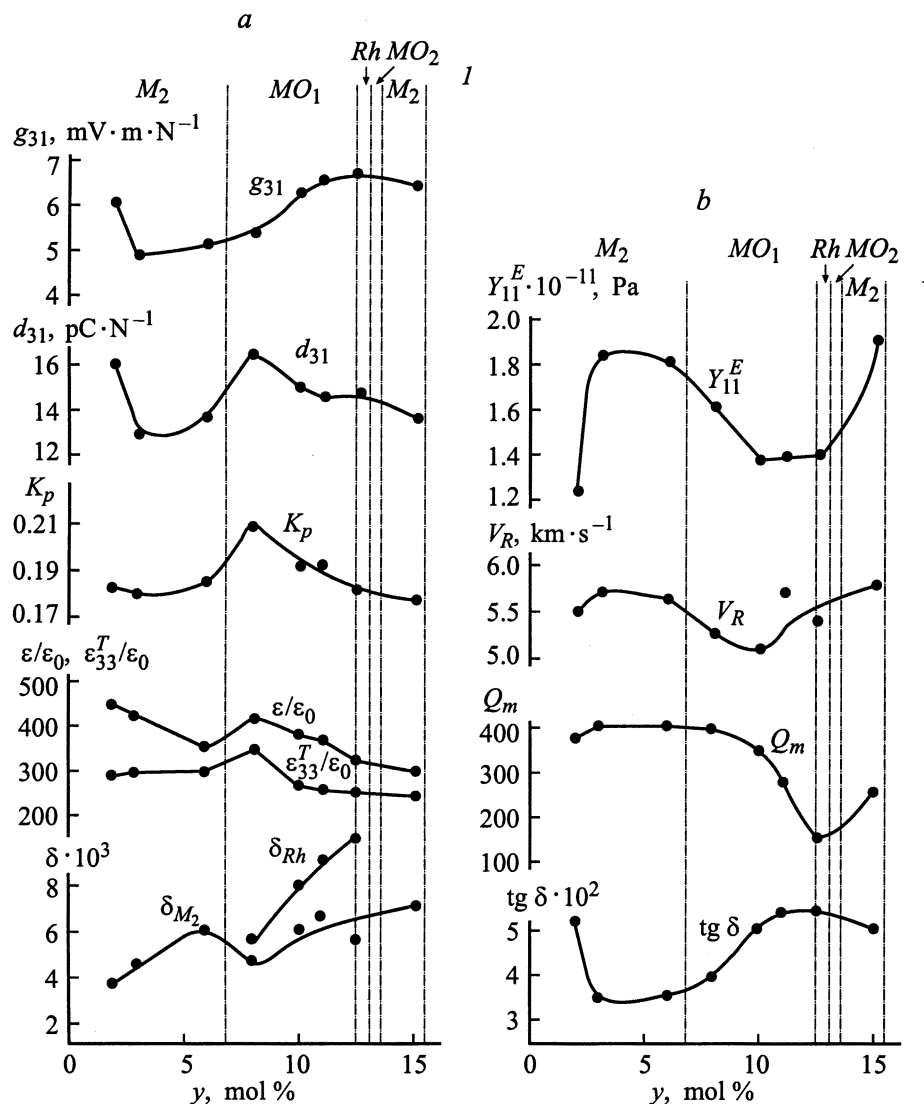


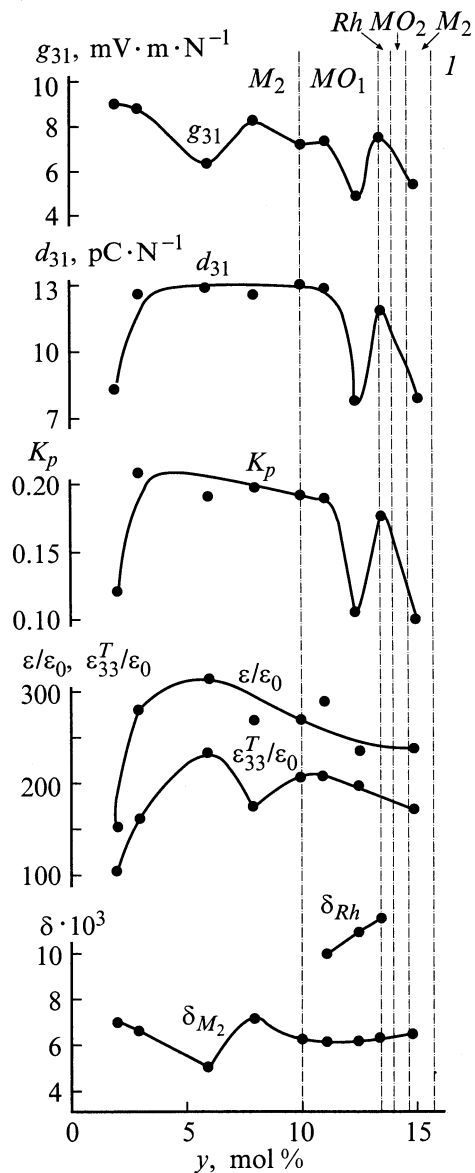
Рис. 2. Зависимости структурных и электрофизических характеристик твердых растворов системы  $(\text{Na}, \text{Li}, \text{Sr}_{0.5})\text{NbO}_3$  от содержания  $\text{LiNbO}_3$  для сечения  $z = 15 \text{ mol\% Sr}_{0.5}\text{NbO}_3$  ( $I$  — то же, что и на рис. 1).

Рассмотрим несколько  $z$ - и  $y$ -сечений, наиболее характерных для описываемой системы. На рис. 2 показаны концентрационные зависимости структурных и электрофизических параметров для  $z = 15$ : на рис. 2, *a* приведены  $\delta$ ,  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon/\varepsilon_0$ ,  $K_p$ ,  $d_{31}$ ,  $g_{31}$ , на рис. 2, *b* —  $\text{tg } \delta$ ,  $Q_m$ ,  $V_R$ ,  $Y_{11}^E$ . Штриховыми линиями на рисунке выделены широкая  $MO_1$  и узкая  $MO_2$ . Видно, что диэлектрические проницаемости и параметр  $g_{31}$  проходят через максимумы  $y$  противоположных границ  $MO_1$ , как это обычно бывает в сегнетоэлектрических системах. Положения максимумов  $K_p$ ,  $d_{31}$  и  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  совпадают. Им же соответствуют минимальные значения  $\delta$  внутри  $MO_1$ . Что касается остальных параметров (рис. 2, *b*), то ход

<sup>1</sup>  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon/\varepsilon_0$  — относительные диэлектрические проницаемости,  $K_p$  — коэффициент электромеханической связи,  $d_{31}$ ,  $g_{31}$  — пьезоэлектрические параметры,  $\text{tg } \delta$  — тангенс угла диэлектрических потерь,  $Q_m$  — механическая добротность,  $V_R$  — скорость звука,  $Y_{11}^E$  — модуль Юнга.

некоторых из них согласуется с изменением степени сегнетожесткости ТР, а именно параметры  $V_R$  и  $Y_{11}^E$  изменяются в направлении, противоположном изменению  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ . Однако изменения  $\text{tg } \delta$  и  $Q_m$  нельзя объяснить с этой точки зрения. Следует отметить, что зависимости последних двух параметров испытывают изломы на границе между  $MO_1$  и фазой  $Rh$  в отличие от других параметров.

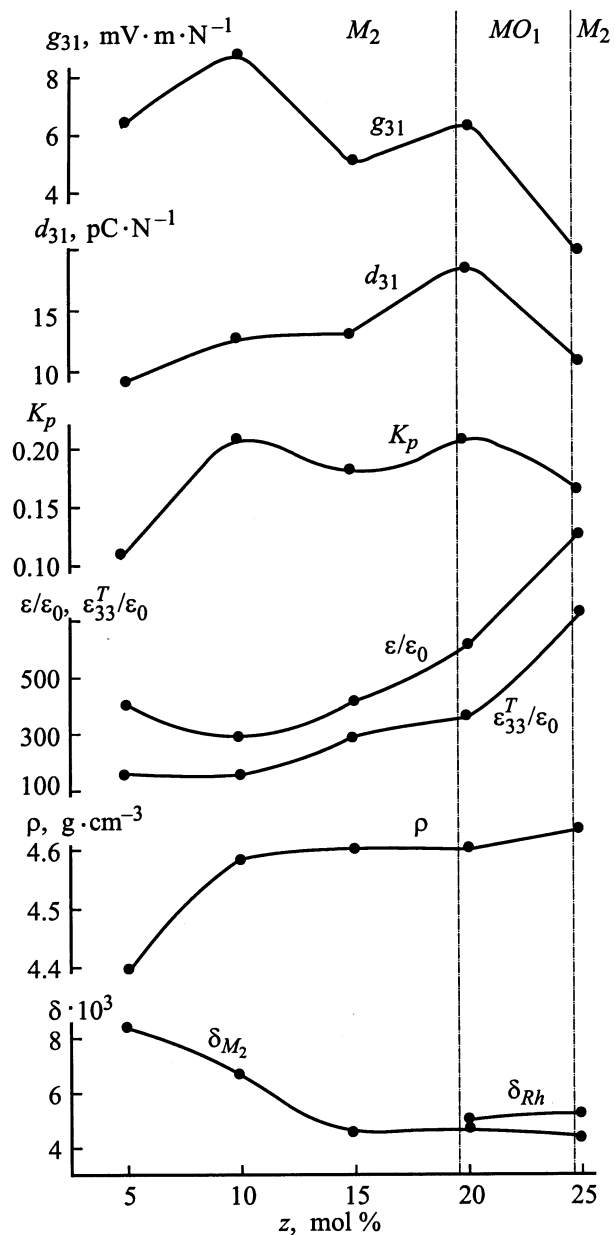
В противоположность рассмотренному  $z$ -сечению в других сечениях этого типа наблюдается значительная изрезанность характеристик, обусловленная существованием экстремальных значений некоторых параметров и на значительном удалении от указанных МО, которую трудно связать лишь с положением последних. Так, на рис. 3 приведены зависимости параметров для сечения  $z = 10$ . Видно, что параметры  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ ,  $K_p$ ,  $d_{31}$  и  $g_{31}$  имеют по два максимума: первые — вблизи границ  $MO_1$ , вторые — далеко за ее пределами при 3–6 mol%



**Рис. 3.** Зависимости структурных и электрофизических характеристик твердых растворов системы  $(\text{Na, Li, Sr}_{0.5})\text{NbO}_3$  от содержания  $\text{LiNbO}_3$  для сечения  $z = 10 \text{ mol\% Sr}_{0.5}\text{NbO}_3$  ( $I$  — то же, что и на рис. 1).

$\text{LiNbO}_3$ . Примерно в этой же области концентраций  $\text{LiNbO}_3$  при анализе спектров комбинационного рассеяния света соответствующих ТР обнаружены эффекты, связанные с присутствием в ТР подсистем с разной степенью композиционного упорядочения разноименных ионов в А-подрешетках. Для выяснения влияния степени упорядочения указанных ионов на электрофизические параметры рассматриваемых ТР нами проанализированы данные работы [7] о причинах высоких значений диэлектрической проницаемости в сложных оксидах  $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$  с разупорядоченной структурой. В [7] делается вывод, что в упорядоченной структуре мелкие ионы В, находящиеся в регулярном окружении более

крупных ионов, имеют значительно меньшее свободное пространство для перемещений, чем в разупорядоченной структуре. Поэтому при приложении электрического поля мелкие ионы в разупорядоченной структуре значительно легче перемещаются без разрушения кислородного каркаса, чем в упорядоченной. Это приводит к большей поляризации на единицу электрического поля и, следовательно, к большим величинам диэлектрической проницаемости. По-видимому, таким же механизмом возрастания диэлектрической проницаемости и зависящих от нее электрофизических параметров можно объяснить наблюдающиеся в настоящей работе экстремумы на границах вышеупомянутых подсистем с разной степенью упорядочения.



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

Среди у-сечений также можно выделить сечения с изрезанными и с более плавными характеристиками. Пример сечения с изрезанным ходом параметров —  $y = 3$  (рис. 4). Здесь внутри  $MO_1$  (вблизи левой ее границы) расположены максимумы  $g_{31}$ ,  $d_{31}$ ,  $K_p$ , а максимум  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  (незавершенный) расположен вне  $MO_1$  вблизи ее правой границы. Кроме этого, вдали от  $MO_1$  в районе 10 mol%  $LiNbO_3$  находятся вторые максимумы  $K_p$  и  $g_{31}$ , которые, возможно, связаны с сочетанием возрастающего параметра  $\delta_{M_2}$  и резко снижающейся плотности  $\rho$  (рис. 4).

Пример сечения с более плавным ходом параметров —  $y = 6$  mol%  $LiNbO_3$  (рис. 5). Незавершенный максимум  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  смещен за пределы правой границы  $MO_1$ , максимумы  $g_{31}$  и  $K_p$  расположены приблизительно в середине  $MO_1$ , где  $\delta$  минимальна. Дальнейший подъем  $g_{31}$  и  $K_p$  в фазе  $M_2$  сопровождается ростом  $\delta$ .

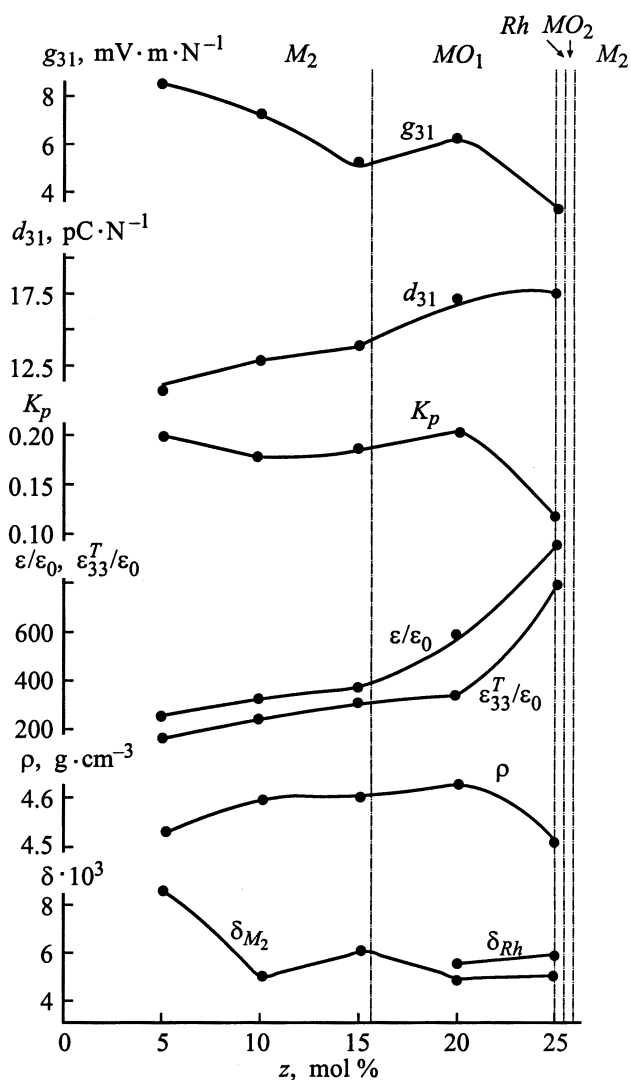


Рис. 5. Зависимости структурных и электрофизических характеристик твердых растворов системы  $(Na, Li, Sr_{0.5})NbO_3$  от содержания  $Sr_{0.5}NbO_3$  для сечения  $y = 6$  mol%  $LiNbO_3$ .

Параметры некоторых составов системы  $(Na, Li, Sr_{0.5})NbO_3$

№ состава	$T_k, ^\circ C$	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$K_p$	$g_{31}, mV \cdot m/N$	$Q_M$	$V_R, km/s$
1	320	127	0.193	10.0	650	5.7
2	338	107	0.215	13.7	40	4.9
3	287	110	0.296	15.8	295	5.4

Из наиболее интересных свойств отдельных ТР рассмотренной системы следует выделить сочетание весьма низких значений диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 \approx 105-125$ ) с достаточно высоким коэффициентом электромеханической связи ( $K_p \approx 0.2-0.3$ ), что приводит к высоким значениям коэффициента  $g_{31}$ , характеризующего чувствительность к механическим напряжениям. Такие материалы, как известно [8,9], могут эффективно использоваться в акселерометрах, дефектоскопах, приборах медицинской диагностики. Низкая диэлектрическая проницаемость благоприятна для использования материалов в высокочастотных преобразователях [10]. В таблице приведен ряд составов с указанными свойствами. Расположены они в порядке возрастания  $g_{31}$ .

Некоторые составы системы имеют повышенную анизотропию коэффициентов электромеханической связи ( $K_i/K_p \geq 3$ ), что позволяет использовать их в акселерометрах с избирательной чувствительностью. Кроме этого, отдельные ТР обладают высокими температурами Кюри ( $T_k \geq 300^\circ C$ ), что расширяет диапазон их рабочих температур. Наконец, как и большинство ниобатных материалов [9], изученные ТР обладают высокой скоростью звука, что упрощает технологию изготовления элементов для ВЧ преобразователей и обеспечивает хорошее согласование их с внешней цепью, и низкой плотностью, что позволяет использовать эти ТР в устройствах, для которых весовые характеристики являются решающими.

### Заключение

Проведены прецизионные рентгенографические исследования твердых растворов, которые позволили более точно установить фазовые переходы в тройной системе  $(Na, Li, Sr_{0.5})NbO_3$ . Установлена связь между структурными и электрофизическими параметрами твердых растворов  $(Na, Li, Sr_{0.5})NbO_3$  в широкой области концентрации компонентов и более детально интерпретированы особенности их электрофизических свойств. Получены составы с низкой диэлектрической проницаемостью и высокой чувствительностью к механическому напряжению, перспективные для применений в высокочувствительных преобразователях, эксплуатируемых в высокочастотном диапазоне.

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

## Список литературы

- [1] Иванова Л.С., Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 3. С. 525–526.
- [2] Фесенко Е.Г., Филиппов В.С., Курриянов М.Ф. // ФТТ. 1969. Т. 11. Вып. С. 466–471.
- [3] Terney V.J. // J. Amer. Cer. Soc. 1996. Vol. 49. N 7. P. 376–379.
- [4] Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Курриянов М.Ф., Фесенко Е.Г. // ЖТФ. 1977. Т. 47. Вып. 10. С. 2173–2178.
- [5] Шилкина Л.А., Позднякова И.В., Дудкина С.И., Резниченко Л.А. и др. // Сб. тез. 8-го Международного симпозиума по физике сегнетоэлектриков-полупроводников (IMFS-8). Ростов-на-Дону, 1998. С. 190–191.
- [6] Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Данцигер А.Я. и др. // Сб. докл. Международной научно-практической конф. "Пьезотехника-97". Обнинск, 1997. С. 197–207.
- [7] Nitira S., Uchino K. // Ferroelectrics. 1982. Vol. 41. N 1. P. 117–132.
- [8] Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1983. 156 с.
- [9] Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Дудкина С.И. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Оптимизация поиска. Ростов-на-Дону: Пайк, 1995. 92 с.
- [10] Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Резниченко Л.А. и др. // ЖТФ. 1982. Т. 52. Вып. 11. С. 2262–2266.