

Диэлектрические свойства твердых растворов $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ и $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.111}\text{Nb}_{0.889}\text{O}_3$

© К. Борманис¹, М.Н. Палатников², Н.В. Сидоров², В.В. Ефремов², И.Н. Ефремов², В.А. Сандлер³

¹ Институт физики твердого тела Латвийского университета, Рига, Латвия

² Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Мурманская обл., Россия

³ Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

E-mail: bormanis@cfi.lu.lv

Приведены результаты исследований диэлектрических свойств сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ и $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.111}\text{Nb}_{0.889}\text{O}_3$ со структурой перовскита в диапазонах температур 290–700 К и частот 25–10⁶ Hz. В твердом растворе и $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.111}\text{Nb}_{0.889}\text{O}_3$, синтезированном из соосажденных пентаоксидов $\text{Ta}_{2y}\text{Nb}_{2(1-y)}\text{O}_5$, наблюдается заметное (~75 К) снижение температуры Кюри по сравнению с твердым раствором $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$, синтезированным из механической смеси пентаоксидов Ta_2O_5 и Nb_2O_5 .

Сегнетоэлектрические твердые растворы (СЭТР) со структурой перовскита на основе ниобата натрия обладают относительно низкой плотностью и диэлектрической проницаемостью, высокими пьезоэлектрическими характеристиками и значениями скорости звука [1,2]. В ряде работ, в частности в [3–5], описаны синтез и сравнительные исследования физических свойств твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ и $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, полученных при высоком и нормальном давлении. Показано, что термобарическая обработка оказывает существенное влияние на взаимную растворимость компонентов, а также на микрооднородность и электрофизические свойства.

Целью настоящей работы является изучение роли синтеза и состояния исходного сырья на диэлектрические свойства $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ (LNTN-M) и $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.111}\text{Nb}_{0.889}\text{O}_3$ (LNTN-C).

В рамках данных исследований по разработанной методике [6] синтезированы СЭТР LNTN-M с использованием механической смеси пентаоксидов Ta_2O_5 и Nb_2O_5 и LNTN-C с использованием соосажденных из фторидных растворов смешанных пентаоксидов $\text{Ta}_{2y}\text{Nb}_{2(1-y)}\text{O}_5$. Средний размер частиц порошков отдельных пентаоксидов Nb_2O_5 , Ta_2O_5 составил ~5.7 и ~5.2 μm соответственно, а для смешанных пентаоксидов $\text{Ta}_{2y}\text{Nb}_{2(1-y)}\text{O}_5$ ~0.45 μm. Гомогенность распределения частиц достигнута двухстадийным синтезом шихты и длительным высокотемпературным (1220–1270°C) спеканием керамики, соответствующим традиционной керамической технологии.

Диэлектрические свойства изучены по данным дисперсии комплексного импеданса Z^* [7] СЭТР LNTN-M и LNTN-C (геометрия плоского конденсатора, электроды Ag) в диапазоне частот 25–10⁶ Hz в режиме ступенчатого нагрева.

Полученная керамика является однофазной и представляет собой СЭТР LNTN-M и LNTN-C со структурой

перовскита. Исследованы диэлектрические характеристики в интервале температур, включающем область сегнетоэлектрического фазового перехода; рассчитаны температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости ϵ_∞^{-1} (рис. 1). Выявлен фазовый переход первого рода, что согласуется с данными работы [6]. Для обоих составов зависимости $\epsilon_\infty^{-1}(T)$ подчиняются закону Кюри–Вейсса в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах, причем в последней зависимость $\epsilon_\infty^{-1}(T)$ испытывает излом.

Использование соосажденных пентаоксидов $\text{Ta}_{2y}\text{Nb}_{2(1-y)}\text{O}_5$ при синтезе LNTN-C приводит к заметному снижению температуры Кюри (приблизительно на 75 К) по сравнению с LNTN-M, полученным на основе механической смеси пентаоксидов Ta_2O_5 и Nb_2O_5 . Кроме того, происходит примерно трехкратное увеличение высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ даже при относительно низких температурах.

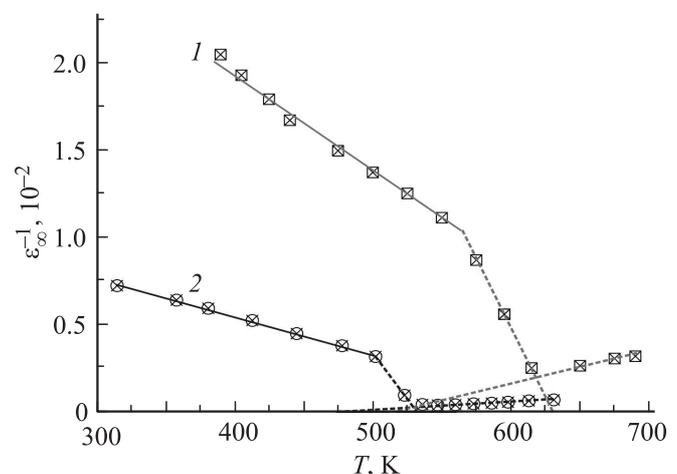


Рис. 1. Температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости $\epsilon_\infty^{-1}(T)$ СЭТР LNTN-M (1) и LNTN-C (2).

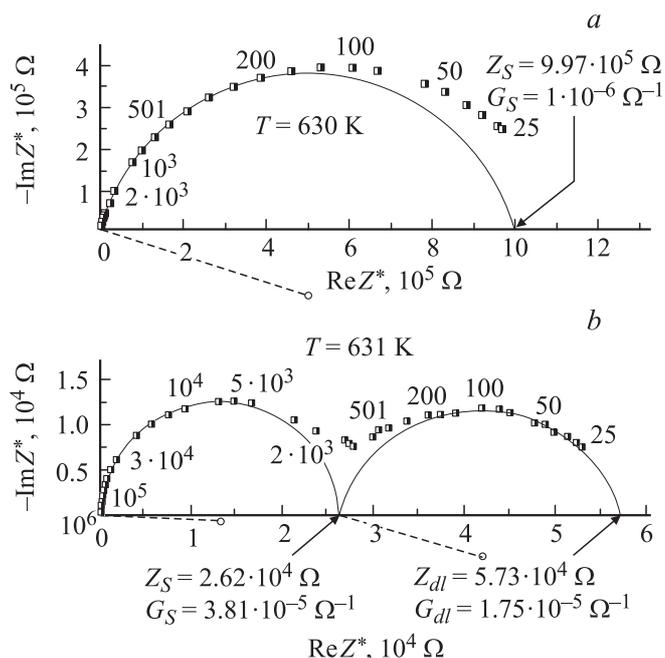


Рис. 2. Диаграмма импеданса — мнимая часть $-\text{Im}Z^*$ в зависимости от действительной части $\text{Re}Z^*$ комплексного импеданса Z^* для СЭТР LNTN-M (a), и LNTN-C (b). Около кривых указана частота (в Hz). Z_S — статические значения импеданса объема образца (при экстраполяции к частоте 0 Hz), G_S — статическая проводимость объема образца, Z_{dl} — импеданс двойного слоя (связан с поляризацией электродов), G_{dl} — проводимость двойного слоя.

На диаграммах импеданса СЭТР LNTN-M отчетливо проявляется релаксационный процесс (дуга окружности), связанный с ионной проводимостью (рис. 2, a). В области высоких частот точки комплексного импеданса Z^* плотно располагаются в левом углу, а при низких частотах (менее 200 Hz) наблюдается дополнительный вклад в комплексный импеданс, обусловленный поляризацией Ag-электродов, необратимых по катионам Li^+ или Na^+ . Несмотря на весьма близкие состав и значения структурных параметров [6], а также качественно подобную картину дисперсии импеданса, значения статической объемной проводимости G_S исследованных СЭТР различаются. Ионная проводимость образцов, синтезированных с применением $\text{Ta}_{2y}\text{Nb}_{2(1-y)}\text{O}_5$, более чем на порядок превышает этот параметр в твердых растворах, полученных на основе механической смеси пентаоксидов Ta_2O_5 и Nb_2O_5 (рис. 2).

Кроме того, рис. 2 показывает, что в LNTN-C, синтезированном с использованием соосажденных пентаоксидов, наблюдается значительное (примерно на два порядка) уменьшение времени релаксации импеданса, в том числе обусловленного межзеренными границами, что согласуется с соотношением величин проводимости.

В диапазоне 25–10⁶ Hz наиболее высокочастотный участок диаграмм адмиттанса в образце LNTN-C в основном определяется релаксацией заряда на границах,

а не в объеме зерен. Поскольку вклад поверхностной проводимости в измеренные значения преобладает (в том числе в высокочастотной части использованного диапазона), а в поверхностном слое зерен фазовый переход не происходит, на зависимостях статической ионной проводимости $G_S(T)$ в LNTN-C энтальпия активации меняется мало в отличие от LNTN-M.

Соосажденные пентаоксиды $\text{Ta}_{2y}\text{Nb}_{2(1-y)}\text{O}_5$ более мелкодисперсны (размер зерен меньше $0.5 \mu\text{m}$), чем отдельные пентаоксиды Ta_2O_5 и Nb_2O_5 (размер зерен $\sim 5.5 \mu\text{m}$). Такое различие должно приводить к большой площади межзеренных границ в керамических СЭТР LNTN-C. Последнее обуславливает более существенный вклад межзеренных границ в диэлектрические характеристики и ионную проводимость. Таким образом, различное поведение температурных зависимостей высокочастотной диэлектрической проницаемости, проводимости и заметное расхождение в температурах Кюри ($\sim 75 \text{ K}$) СЭТР $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ и $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.111}\text{Nb}_{0.889}\text{O}_3$ связаны с методами получения используемых для синтеза исходных пентаоксидов ниобия и тантала. Более детальные исследования проводимости и поляризации и, следовательно, вклада межзеренных границ позволят уточнить роль состояния исходной шихты и таким образом оптимизировать технологию изготовления твердых растворов $(\text{LiNa})(\text{Ta,Nb})\text{O}_3$.

Список литературы

- [1] Ю.Н. Веневцев, Е.Д. Политова, С.А. Иванов. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. Химия, М. (1965). 255 с.
- [2] V. Hardiman, R.M. Henson, C.P. Peeves, R.R. Zeyfand. *Ferroelectrics* **12**, 157 (1976).
- [3] Н.М. Олехнович, Ю.В. Радюш, Н.П. Вышатко, И.И. Мороз, А.В. Пушкарев, М.Н. Палатников. *ФТТ* **47**, 679 (2005).
- [4] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.В. Ефремов, О.Г. Громов, Ю.В. Радюш. *Неорган. материалы* **44**, 1375 (2008).
- [5] Ю.В. Радюш, Н.М. Олехнович, Н.П. Вышатко, И.И. Мороз, А.В. Пушкарев, М.Н. Палатников. *Неорган. материалы* **40**, 1110 (2004).
- [6] М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала. *Наука, СПб* (2002). 304 с.
- [7] Y.-T. Tsai, D.H. Whitmore. *Solid State Ionics* **7**, 129 (1982).