

05;06

Релаксорные свойства монокристаллов твердых растворов $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{—KTaO}_3$

© И.П. Пронин, П.П. Сырников, Н.В. Зайцева,

Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, Р.А. Кастро, В.В. Леманов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Российский государственный педагогический университет
им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург
E-mail: petrovich@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 12 ноября 2013 г.

Впервые выращены монокристаллы твердого раствора $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{—KTaO}_3$ (NBT–KT). Элементный состав монокристалла, определенный с помощью рентгеноструктурного анализа, соответствовал твердому раствору 0.81 NBT–0.19 KT. Температурные измерения диэлектрических характеристик показали, что кристаллы обладают ярко выраженными релаксационными свойствами.

Натрий-висмутовый титанат (NBT) относится к группе перовскитовых соединений, обладающих при комнатной температуре сегнетоэлектрическими свойствами. В последние годы этот материал рассматривается как эффективная замена титанату свинца [1–3]: при комнатной температуре величина спонтанной поляризации в нем достигает $\sim 45 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, а максимум диэлектрической проницаемости (температура Кюри T_c) соответствует 320°C [4,5]. Однако сегнетоэлектрические свойства материала сохраняются лишь до $T_d \approx 200^\circ\text{C}$, а диапазон $200\text{—}320^\circ\text{C}$ относится к области существования антисегнетоэлектрической фазы [4–7]. В силу невысокого среднего значения ионного радиуса атомов Na и Bi, занимающих кубооктаэдрические положения в перовскитовой решетке, и соответственно невысокого значения параметра псевдокубической решетки ($a = 0.38880 \text{ nm}$) в кристалле NBT при нагревании наблюдаются 2 структурных (антиферродисторсионных) фазовых перехода (при ≈ 290 и $\approx 540^\circ\text{C}$), связанные с поворотом кислородных октаэдров. Согласно [8,9], при комнатной температуре сегнетоэлектрическая фаза NBT обладает ромбоэдрически искаженной решеткой, однако авторы [10] считают, что ее симметрия носит моноклинный характер.

В твердых растворах NBT с сегнетоэлектриками, у которых кристаллическая решетка тетрагонально искажена (BaTiO_3 , $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, PbTiO_3 , KNbO_3), наблюдается морфотропная фазовая граница, в области которой пьезоэлектрические и электромеханические параметры предварительно поляризованных керамических образцов достигают максимума [1–3,5,11,12]. Наибольший пьезоотклик был обнаружен в твердых растворах NBT с титанатом бария (при добавлении $\approx 5\%$ BaTiO_3) [1–3], однако величины пьезокоэффициентов пока что не достигают уровня значений, присущих твердым растворам PZT.

Твердые растворы NBT с перовскитовыми соединениями, не обладающими сегнетоэлектрическими свойствами, такими как SrTiO_3 , KTaO_3 или CaTiO_3 , могут представлять практический интерес в качестве конденсаторных материалов или материалов с высокой нелинейностью. Вышеупомянутые несегнетоэлектрики при комнатной температуре отличаются очень низкими диэлектрическими потерями. Можно рассчитывать на то, что твердые растворы этих соединений с NBT при смещении температуры Кюри в область отрицательных температур по шкале Цельсия могут рассматриваться как перспективные материалы для СВЧ-электроники.

Практически все твердые растворы на основе NBT в той или иной степени проявляют релаксорные свойства. В ряде работ показано, что эти свойства наиболее заметны в области существования антисегнетоэлектрической фазы [2,3,6,7].

Целью данной работы являлось выращивание монокристаллов ранее неисследованных твердых растворов $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{--KTaO}_3$ (NBT–KT), изучение их кристаллической структуры и диэлектрических свойств.

Танталат калия KTaO_3 относится к перовскитовым материалам, не обладающим сегнетоэлектрическими свойствами. Тем не менее по аналогии с твердыми растворами $\text{KNbO}_3\text{--KTaO}_3$ можно было ожидать, что твердые растворы NBT–KT в широком интервале концентраций кристаллизуются в структуре перовскита и проявляют сегнетоэлектрические свойства.

Монокристаллы выращивались по методу „раствор в расплаве“. Предварительно приготавливалась шихта монокристалла твердого раствора состава 0.75 NBT–0.25 KT. Шихта обжигалась при температуре 1000°C на воздухе, выдержка составляла 5 h. Для выращивания монокристаллов соотношение шихты и растворителя составляло 100/20.

В качестве растворителя использовались исходные реактивы Na_2CO_3 , V_2O_5 и K_2CO_3 . Приготовленная шихта и реактивы перемешивались механически. Состав загружался в платиновый тигель, который помещался в высокотемпературную камеру, где состав нагревался до максимальной температуры 1350°C и выдерживался в течение нескольких часов. Снижение температуры осуществлялось со скоростью $2^\circ/\text{h}$ до 1000°C , а затем со скоростью $50^\circ/\text{h}$. Выращенные кристаллы представляли собой прозрачные сростки с кубической огранкой светло-желтого цвета. Отдельные монокристаллы достигали размеров $6 \times 3 \times 3 \text{ mm}$. Твердость по Моосу соответствовала 5.

На рис. 1 представлены рентгеновские порошковые диаграммы синтезированных кристаллов (рис. 1, *a*), а также кристаллов натрий-висмутового титаната (рис. 1, *b*) и танталата калия (рис. 1, *c*). Измерения проводились на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. При комнатной температуре кристаллическая структура твердого раствора представляла собой чистый перовскит без каких-либо примесей посторонних фаз. Параметр псевдокубической решетки твердого раствора составлял $a = 0.39077 \text{ nm}$. В соответствии с законом Vegarda состав выращенных кристаллов был определен как $0.81 \text{ NBT} - 0.19 \text{ KT}$.

Для измерения электрических характеристик на противоположные грани кристаллов методом магнетронного распыления наносились золотые электроды. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) и диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) были получены с использованием диэлектрического спектрометра Nanoscontrol 41 и измерителя иммитанса E7-20. К образцам прикладывалось измерительное поле 1 V . Частота измерений варьировалась в интервале $10^2 - 10^8 \text{ Hz}$, а диапазон температур составлял $100 - 200^\circ\text{C}$.

В сравнении с NBT, у которого величина диэлектрической проницаемости в максимуме ϵ_m была несколько выше 3000, максимальные значения ϵ_m у твердого раствора составляли 800–900 в зависимости от частоты измерения (рис. 2). Характер температурных зависимостей свидетельствовал о сильном размытии сегнетоэлектрического фазового перехода. Средняя температура Кюри T_m при $f = 10^2 \text{ Hz}$ составляла 10°C (кривая 1 на рис. 2, *b*), в то время как при $f = 10^8 \text{ Hz}$ величина T_m превышала 100°C (кривая 4). На вставке рис. 2, *b* представлена частотная зависимость $T_m(f)$, свидетельствующая о проявлении в кристаллах отчетливых релаксорных свойств. Однако характер диаграммы Коула–Коула показал, что диэлектрическая релаксация происходит, по всей видимости, в очень широком диапазоне частот.

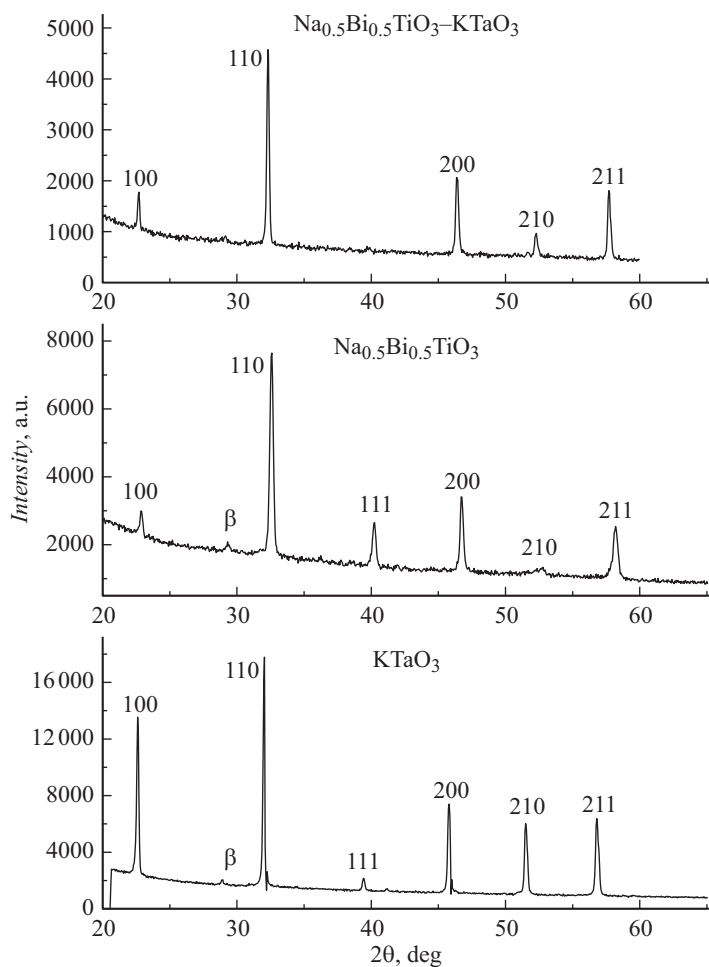


Рис. 1. Дифрактограммы порошков монокристаллов $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-KTaO}_3$ (a), $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (b) и KTaO_3 (c).

Можно полагать, что замещение ионов натрия ионами калия, имеющими больший ионный радиус, должно приводить к уменьшению температуры перехода в кубическую фазу. Однако в исследуемом диапазоне

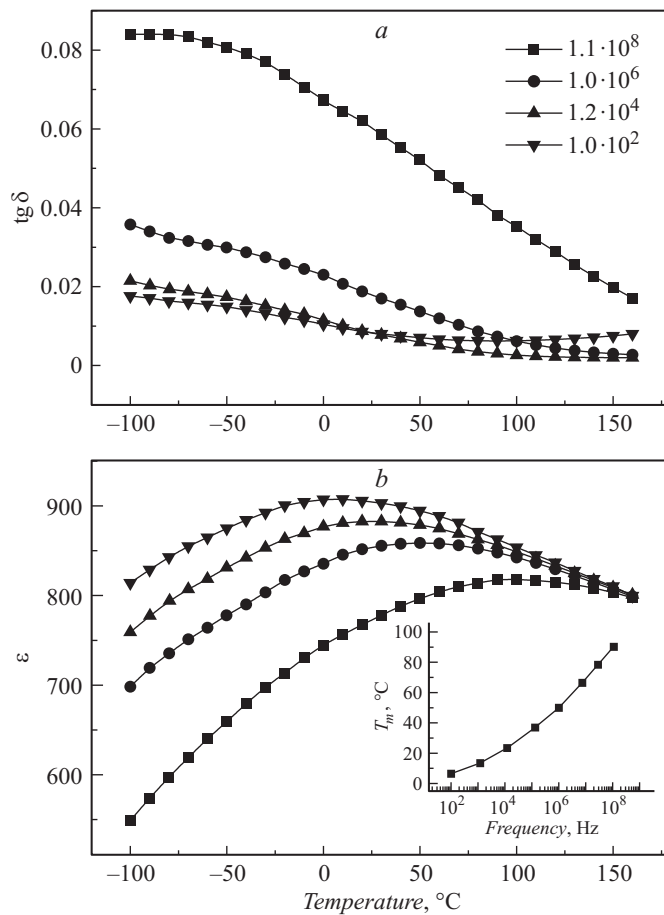


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости монокристаллов NBT–КТ в интервале частот 10^2 – 10^8 Hz. На вставке: частотная зависимость максимума диэлектрической проницаемости ϵ_m .

температур каких-либо аномалий на температурной зависимости $\epsilon(T)$, связанных с присутствием структурных (антиферродисторсионных) переходов, обнаружить не удалось. Для идентификации этих переходов

необходимо проведение исследований оптических свойств кристаллов (характера доменной структуры и температурных измерений показателя преломления).

Диэлектрические потери в кристаллах при комнатной температуре и выше составляли доли процентов (рис. 2, *a*), в частности, на частоте 1 МГц их величина опускалась до значений $\sim (2-3) \cdot 10^{-3}$ при 150°C. Увеличение $\text{tg } \delta$ на высоких частотах вызвано смещением средней температуры Кюри в область 100°C. Очевидно, что для поиска материалов с высокой диэлектрической нелинейностью и низкими потерями в параэлектрической фазе требуется выращивание монокристаллов твердых растворов NBT–КТ с большим содержанием танталата калия.

Список литературы

- [1] *Takenaka T., Maruyama K., Sakata K.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1991. V. 30. P. 2236–2239.
- [2] *Gomah-Pettry J.-R., Said S., Marchet P., Mercurio J.-P.* // J. Europ. Ceram. Soc. 2004. V. 24. P. 1165–1169.
- [3] *Abazari M., Safari S., Bharadwaja S.N., Trolier-McKinstry S.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 082903.
- [4] *Пронин И.П., Сырников П.П., Исупов В.А., Смоленский Г.А.* // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. В. 12. С. 705–709.
- [5] *Isupov V.A.* // Ferroelectrics. 2005. V. 315. P. 123–147.
- [6] *Sakata K., Masuda Y.* // Ferroelectrics. 1974. V. 7. P. 347–349.
- [7] *Tan X., Ma Ch., Frederick J., Beckman S., Webber K.G.* // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. P. 4091–4107.
- [8] *Zvirgzds J.A., Kapostin P.P., Zvirgzde J.V., Kruzina T.V.* // Ferroelectrics. 1982. V. 40. N 1. P. 75–77.
- [9] *Vachrushev S.B., Isupov V.A., Okuneva N.M., Kviatkovsky B.E., Pronin I.P., Smolensky G.A., Syrnikov P.P.* // Ferroelectrics. 1985. V. 63. N 1. P. 153–160.
- [10] *Aksel E., Forrester J.S., Jones J.L., Thomas P.A., Page K., Suchomel M.R.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 082903.
- [11] *Зайцева Н.В., Исупов В.А., Парфенова Н.Н., Пронин И.П., Шаплыгина Т.А.* // Неорг. материалы. 1990. Т. 26. В. 9. С. 1905–1908.
- [12] *Ishii H., Nagata H., Takenaka T.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2001. V. 40. P. 5660–5663.