

05;12

Особенности диэлектрических свойств и фазовых диаграмм температура–состав твердых растворов $\text{NaNbO}_3\text{--A}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (A—Li, Na, K, Ag)

© И.П. Раевский, Л.А. Резниченко, М.А. Малицкая

Научно-исследовательский институт физики
при Ростовском государственном университете, Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию 14 июля 1999 г.

Установлено, что в системах твердых растворов $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{--}x\text{A}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, где A — Li (I), Na (II), K (III), Ag (IV), концентрационная зависимость температуры T_m максимума диэлектрической проницаемости ε имеет минимум. В системах II, IV на зависимостях $T_m(x)$ наблюдается также "обрыв" в области $x \approx 0.2$, а составы с $x < 0.2$ характеризуются аномально большим температурным гистерезисом $\varepsilon(T)$, достигающим 80–100 К. Ряд составов систем I, III имеет сильно размытые максимумы $\varepsilon(T)$ в области комнатных температур, что представляет интерес в связи с поиском релаксорных материалов, не содержащих свинец.

В последние годы в связи с повышением экологических требований к керамическому производству ведется интенсивный поиск новых сегнетоэлектрических (СЭ) материалов различного назначения, не содержащих свинец [1–4]. В качестве наиболее вероятной альтернативы свинец-содержащим пьезо- и пироэлектрическим материалам в настоящее время рассматриваются сегнетокерамики на основе ниобатов щелочных металлов, а также титаната натрия–висмута [1–3]. Поиск так называемых релаксорных материалов, характеризующихся значительным размытием максимума диэлектрической проницаемости ε и сильной зависимостью ε от частоты, ведется преимущественно среди твердых растворов (ТР) титаната бария, в частности с ниобатами щелочных металлов [4]. В то же время нерешенной остается проблема получения не содержащих свинец материалов, имеющих сильно размытый максимум $\varepsilon(T)$ в области комнатных температур [4], что делает актуальными дальнейшие исследования в этом направлении. В данной работе исследованы диэлектрические свойства керамик ТР антисегнетоэлектрика

NaNbO_3 с тройными соединениями $\text{A}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ с целью определения особенностей их свойств по сравнению с хорошо изученными твердыми растворами NaNbO_3 с соединениями типа ABO_3 [5–7], а также оценки их перспективности для использования в качестве основы функциональных материалов, не содержащих свинец. В качестве вторых компонентов ТР были выбраны оксиды $\text{A}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, два из которых (А–Na, К) являются известными сегнетоэлектриками (СЭ) [5]. В $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ имеется также антисегнетоэлектрическая (АСЭ) фаза [5]. Оксиды $\text{A}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, у которых А–Li, Ag, при обычных условиях в структуре перовскита не кристаллизуются. Однако у синтезированной недавно при давлении 14 ГПа перовскитной модификации $\text{Ag}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ обнаружен максимум $\varepsilon(T)$ в области 580 К, свидетельствующий о наличии СЭ или АСЭ свойств [8]. $\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ пока в структуре перовскита не получен, однако он давно используется в качестве компонента ТР для повышения точки Кюри пьезокерамических материалов на основе PbTiO_3 [9], что также позволяет предполагать у него наличие СЭ или АСЭ свойств.

Керамические образцы систем ТР $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{A}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, где А – Li (I), Na (II), К (III), Ag (IV) с $0 < x < 0.3$, получены твердофазным синтезом с последующим горячим прессованием (II, III) или обжигом без давления (I, IV). Рентгенофазовый анализ показал, что все исследованные составы являются однофазными и имеют структуру типа перовскита. После шлифовки на образцы в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 1 мм методом вжигания пасты наносились серебряные электроды. Измерения ε проводили с помощью моста емкостей Р5083 в ходе непрерывного нагревания или охлаждения со скоростью 2–5 К/мин.

На рис. 1 показаны концентрационные зависимости температуры T_m максимума $\varepsilon(T)$ ТР исследованных систем. Во всех системах зависимости $T_m(x)$ имеют минимум. Таким образом, для ТР NaNbO_3 с тройными оксидами $\text{A}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ выполняется установленная ранее для бинарных систем ТР двойных оксидов типа ABO_3 закономерность, согласно которой при отсутствии у крайних компонентов ТР общих катионов зависимость $T_m(x)$ имеет минимум [10,11]. Для ТР других тройных перовскитов, например типа $\text{PbB}'_n\text{B}''_m\text{O}_3$, эта закономерность выполняется не всегда, из-за влияния эффектов композиционного упорядочения ионов B' и B'' [12].

Ранее было установлено [5], что, как и в случае других АСЭ оксидов семейства перовскита, ТР на основе ниобатов могут быть

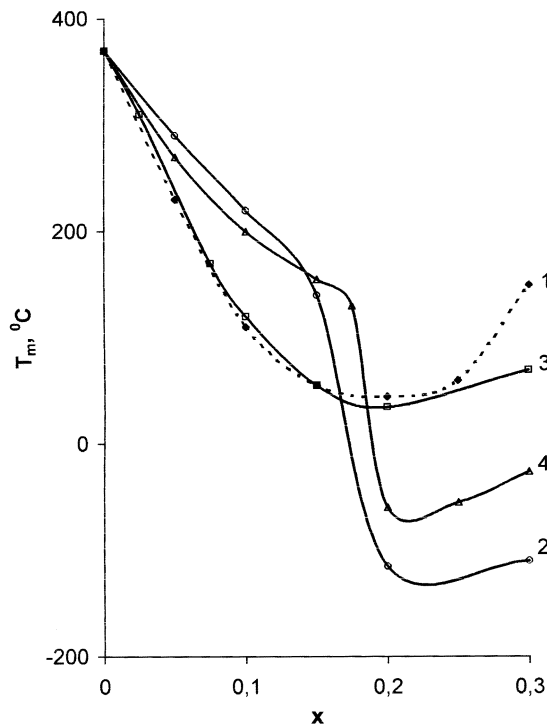


Рис. 1. Концентрационные зависимости температуры T_m максимума диэлектрической проницаемости ε' , измеренной на частоте 1 kHz в ходе нагревания твердых растворов $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{A}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, где А — Li (1), Na (2), К (3), Ag (4).

разбиты на две группы. У ТР I группы возникает высокотемпературная СЭ фаза, в то время как у ТР II группы такой фазы не возникает. В то же время в отличие, например, от хорошо изученных ТР на основе PbZrO_3 на фазовых диаграммах ТР NaNbO_3 , относящихся ко II группе, при некоторой концентрации x_0 второго компонента имеет место "обрыв" линии АСЭ фазового перехода. Как видно из рис. 1, на зависимостях $T_m(x)$ систем II и IV исследовавшихся ТР наблюдается "обрыв" в области $x \approx 0.2$, в то время как T_m в системах I и III

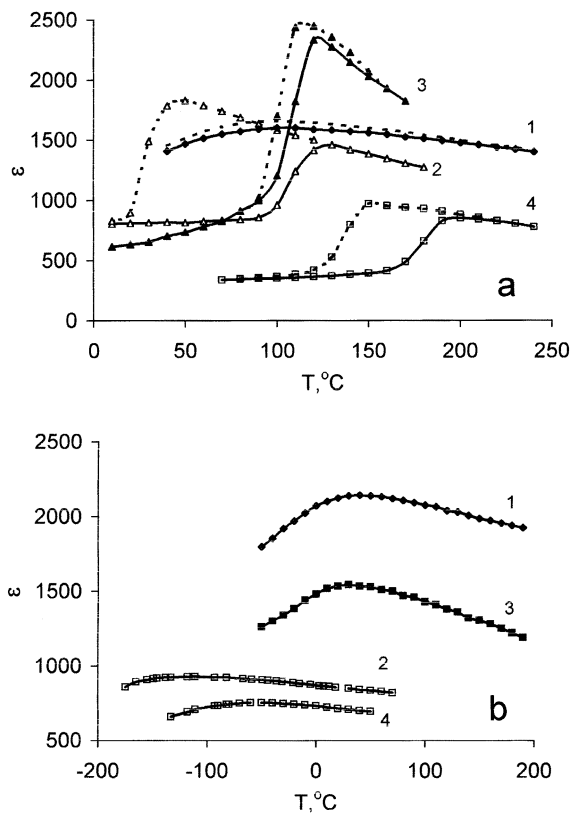


Рис. 2. Зависимости $\epsilon(T)$ составов твердых растворов $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{A}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, где А — Li (1), Na (2), К (3), Ag (4), измеренные на частоте 1 кГц в ходе нагревания (сплошные линии) или охлаждения (пунктир). Составы: а — из области $x < x_0$, где x_0 — концентрация второго компонента, соответствующая ”обрыву” зависимости $T_m(x)$; 1-4 — $x = 0.1$; б — соответствующие области минимума зависимости $T_m(x)$; 1 — $x = 0.2$, 2 — $x = 0.3$, 3 — $x = 0.2$, 4 — $x = 0.25$.

плавно изменяется с ростом x . В работах [6,7] было установлено, что в ТР NaNbO_3 с оксидами типа ABO_3 достаточно надежным экспериментальным признаком принадлежности ТР ко II группе является

наличие у составов с $x < x_0$ аномально большого температурного гистерезиса зависимости $\varepsilon(T)$. Как видно из рис. 2, *a*, составы систем II и IV с $x = 0.10$ действительно характеризуются аномально большим температурным гистерезисом $\varepsilon(T)$, достигающим 80–100 К. Полученные результаты являются дополнительным подтверждением того, что системы I и III, по-видимому, относятся к I группе, а системы II и IV — ко II группе ТР по классификации [5]. В работе [7] было показано, что определение принадлежности ТР на основе NaNbO_3 к той или иной группе позволяет решать и часто встречающуюся обратную задачу, т.е. определять, является ли второй компонент твердого раствора СЭ или АСЭ, если известно, что он обладает аномальными диэлектрическими свойствами, но непосредственное проведение измерений почему-либо затруднено. Как уже отмечалось, имеющиеся в литературе данные позволяют предполагать наличие у перовскитных модификаций $\text{Ag}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{TiO}_3$ и $\text{Li}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{TiO}_3$ (которые могут быть получены только при высоком давлении) СЭ или АСЭ свойств [8,9]. Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что $\text{Ag}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{TiO}_3$, по-видимому, является АСЭ, а $\text{Li}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{TiO}_3$ — СЭ.

На рис. 2, *b* приведены кривые $\varepsilon(T)$ составов исследовавшихся систем ТР, соответствующих минимумам зависимостей $T_m(x)$. Эти зависимости сильно размыты, что согласуется с данными [10,13] о том, что ТР из этой области составов характеризуются максимальным размытием максимумов $\varepsilon(T)$. С ростом частоты максимумы $\varepsilon(T)$ смещаются в сторону высоких температур (на 5–10 К при изменении частоты от 1 до 100 kHz), т.е. эти материалы обладают релаксорными свойствами. Особый интерес для возможных применений представляют составы системы I и III, у которых значения ε существенно выше, чем у составов систем II и IV, а максимумы $\varepsilon(T)$ расположены в области комнатных температур.

Таким образом, вид фазовых диаграмм температура–состав, а также характер изменения диэлектрических свойств в зависимости от содержания второго компонента в ТР NaNbO_3 с тройными оксидами $\text{A}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{TiO}_3$ согласуются с закономерностями, установленными ранее для бинарных систем ТР двойных оксидов типа ABO_3 . Наличие у ряда составов систем I, III сильно размытых максимумов $\varepsilon(T)$ в области комнатных температур представляет интерес в связи с поиском релаксорных материалов, не содержащих свинец.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, проект № 99–02–17575.

Список литературы

- [1] *Takenaka T., Sakata K.* // *Ferroelectrics*. 1989. V. 95. N 1–4. P. 153–156.
- [2] *Takenaka T., Nagata H.* // *Abstr. ISAF XI'98*. Montreux, Switzerland, 1998. P. 13.
- [3] *Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Дудкина С.И.* Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Оптимизация поиска. Ростов-на-Дону: Изд-во "Пайк", 1995. 92 с.
- [4] *Ravez J., Simon A.* // *J. Korean Phys. Soc.* 1998. V. 32. Suppl. P. S955–S956.
- [5] *Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А.* и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 396 с.
- [6] *Раевский И.П., Смотряков В.Г., Лисицына С.О.* и др. // *Неорганические материалы*. 1985. Т. 21. В. 5. С. 846–849.
- [7] *Лисицына С.О., Раевский И.П., Гегузина Г.А.* // *ЖТФ*. 1986. Т. 56. В. 6. С. 1150–1154.
- [8] *Park J.-H., Woodward P.N., Parise J.B.* et al. // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. N 1. P. 177–183.
- [9] *Takenaka T., Sakata K.* // *Jap. J. Appl. Phys.* 1983. V. 22. Suppl. 22–3. P. 118–120.
- [10] *Смоленский Г.И., Аграновская А.И., Крайник Н.Н.* // *ДАН СССР*. 1953. Т. 91. В. 1. С. 55–58.
- [11] *Tien T.Y., Subbarao E.C., Hrizo J.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1962. V. 45. N 12. P. 572–575.
- [12] *Вокон А.А., Раевский И.П.* // *Ferroelectrics*. 1993. V. 144. N 1–4. P. 147–156.
- [13] *Раевский И.П., Проскуракова Л.М., Резниченко Л.А.* и др. // *Изв. вузов. Физика*. 1978. В. 2. С. 152–154.