

05;12

Особенности диэлектрических спектров бинарных систем на основе ниобата натрия

© И.В. Позднякова, Л.А. Резниченко

Ростовский-на-Дону государственный университет,
Научно-исследовательский институт физики
E-mail: klevtsov@ip.rsu.ru

Поступило в Редакцию 24 января 2000 г.

Исследованы диэлектрические свойства систем $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$, $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$, $\text{Na}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ в интервале частот 120 Hz–20 kHz. Обнаружено существование значительной дисперсии диэлектрической проницаемости в антисегнетоэлектрических твердых растворах, что может свидетельствовать о существовании сегнетоэлектрических кластеров в антисегнетоэлектрической матрице. Показано, что при понижении частоты измерительного поля в областях малых x на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости появляются релаксационные экстремумы. Высказано предположение о том, что наблюдаемые эффекты обусловлены существованием кислородных вакансий.

В силу композиционного беспорядка и существования различных видов точечных и протяженных дефектов поликристаллические образцы характеризуются некоторой степенью размытия фазового перехода (ФП) [1]. В ряде случаев в таких пространственно-неоднородных средах формируются состояния, характерные для стеклоподобных систем (фазы типа дипольного стекла) [2]. Стеклодипольные состояния часто наблюдаются в системах твердых растворов, имеющих области антисегнето (АСЭ)-сегнетоэлектрических (СЭ) ФП. Одним из критериев перехода системы в состояние дипольного стекла является дисперсия

диэлектрической проницаемости в окрестности температуры ФП: с повышением частоты измерительного поля максимумы температурных зависимостей действительной (ε') и мнимой (ε'') частей диэлектрической проницаемости смещаются в сторону более высоких температур.

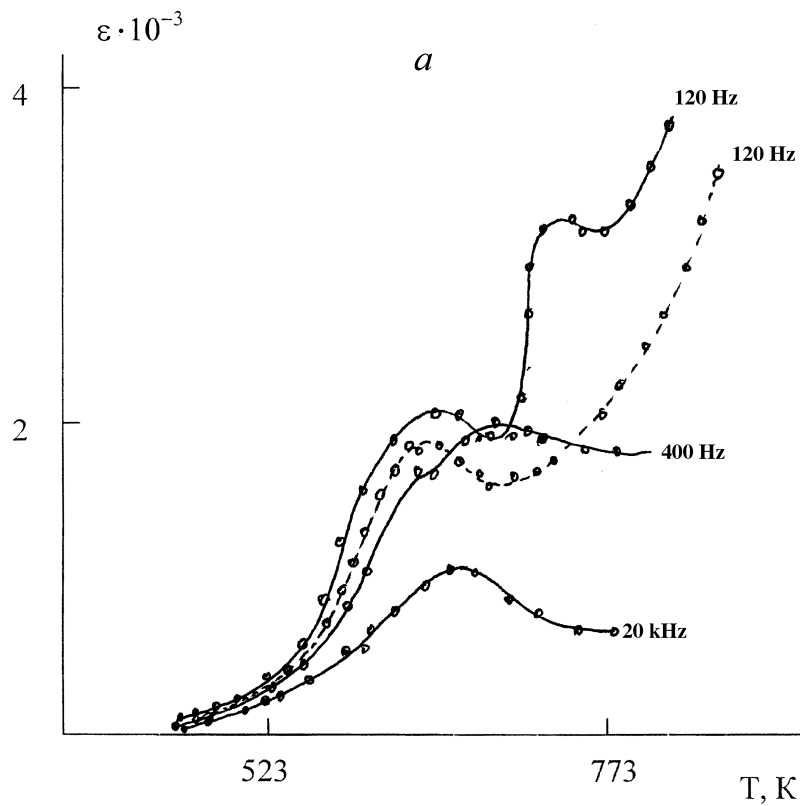
Настоящее исследование было предпринято с целью выявления стеклодипольных свойств в бинарных системах на основе NaNbO_3 в окрестности АСЭ–СЭ переходов (при малых концентрациях вторых компонентов) диэлектрическими методами.

Керамические образцы систем $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.145$), $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$) и $\text{Na}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) изготавливались твердофазным синтезом с последующим горячим прессованием. Измерения проводились на дисках 1×10 mm, в которые вжигались серебряные электроды. С помощью моста переменного напряжения Е8-2 в интервале частот 120 Hz–20 kHz были получены температурные зависимости ε' и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$).

В результате эксперимента обнаружено, что в составах $0 < x \leq 0.0075$ системы $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$, $0 < x \leq 0.0125$ системы $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ и $0 < x \leq 0.005$ системы $\text{Na}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ температура, соответствующая максимуму диэлектрической проницаемости, зависит от частоты измерительного поля. В чистом NaNbO_3 и в остальных составах при всех используемых частотах смещений максимумов диэлектрической проницаемости на зависимостях $\varepsilon(T)$ не наблюдается.

Зависимости $\varepsilon'(T)$, полученные на разных частотах для отдельных составов из указанных концентрационных интервалов бинарных систем, приведены на рисунке, а–с. Обращает на себя внимание тот факт, что в данных составах, являющихся антисегнетоэлектриками, наблюдается глубокая дисперсия ε , не типичная для АСЭ соединений [3]. Это может быть связано с существованием СЭ кластеров в АСЭ матрице исследуемых объектов, что подтверждается и наблюдениями в них (так же, как и в чистом ниобате натрия) СЭ петель диэлектрического гистерезиса [4,5].

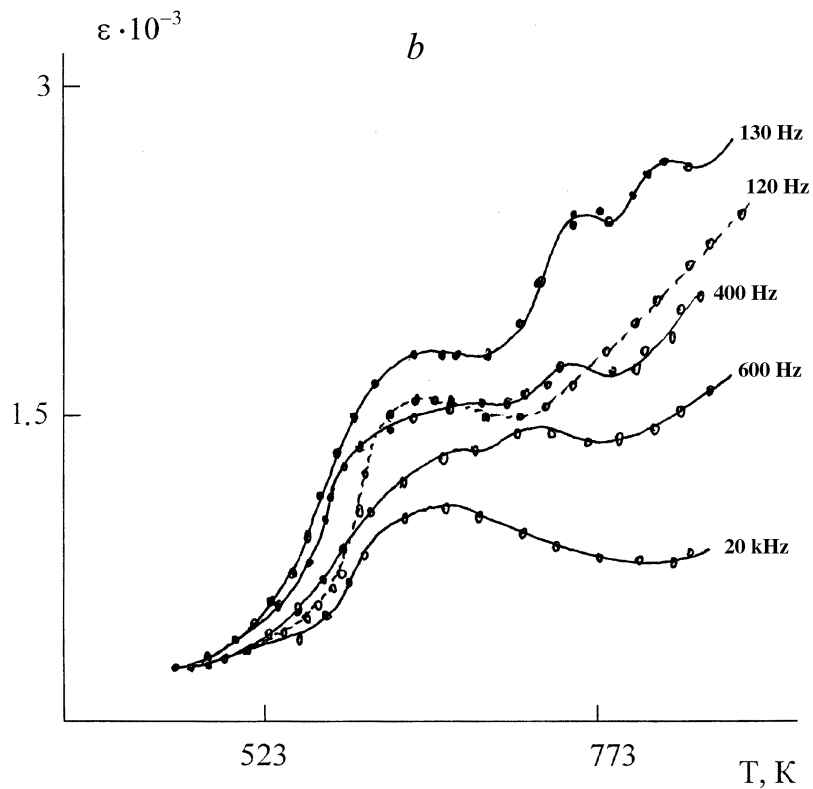
По мере уменьшения частоты измерительного поля на кривых $\varepsilon'(T)$ появляются релаксационные экстремумы. Зависимости $\text{tg } \delta(T)$ на частотах 120–130 Hz характеризуются некоторой немонотонностью при температурах, соответствующих основному, т.е. наблюдаемому на частоте 20 kHz в температурном интервале 300–800 К, ФП.



Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные на различных частотах, в бинарных системах на основе ниобата натрия: *a* — состав $\text{Na}_{0.9975}\text{Li}_{0.0025}\text{NbO}_3$; *b* — состав $\text{Na}_{0.9975}\text{K}_{0.0025}\text{NbO}_3$; *c* — состав $\text{Na}_{0.998}\text{Pb}_{0.002}\text{Nb}_{0.998}\text{Ti}_{0.002}\text{O}_3$. Пунктир — для образцов после отжига.

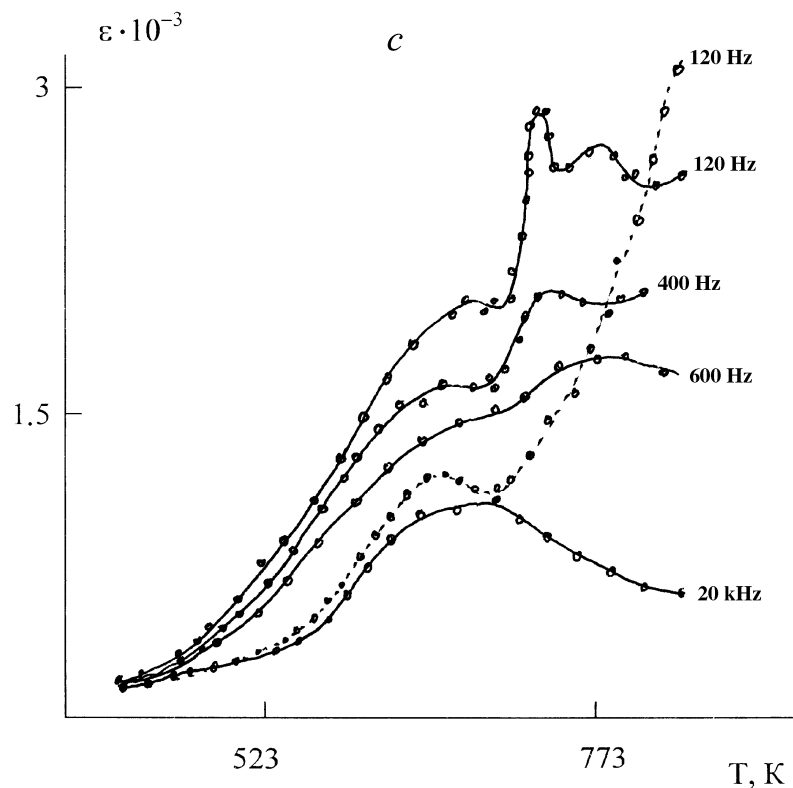
Возникновение дополнительных экстремумов на кривых $\varepsilon'(T)$ в системе $(\text{Na,Pb})(\text{Nb,Ti})\text{O}_3$ происходит при $f = 600$ Hz, в системах $(\text{Na,Li})\text{NbO}_3$ и $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ — при $f = 400$ Hz.

Интересно, что в первой системе изменение с частотой температуры, соответствующей максимуму диэлектрической проницаемости, прекращается в стабильной АСЭ области, а в двух других — вблизи АСЭ–СЭ-перехода.



(Продолжение рисунка).

В работе [6] возникновение дополнительных максимумов при уменьшении частоты измерительного поля наблюдалось в монокристаллах титаната натрия-висмута и ниобата натрия, что связывалось с существованием кислородных вакансий. С целью проверки данного результата в наших объектах керамические образцы подвергались отжигу в окислительной атмосфере в течение 10–15 h при $T = 900$ K. После отжига остался один максимум ε' , соответствующий основному переходу, проводимость образцов значительно уменьшилась, а зависимость $\text{tg } \delta(T)$ стала полностью монотонной. Следовательно, и в случае наших объектов ответственными за дополнительные экстремумы на кривых $\varepsilon'(T)$ могут быть вакансии по кислороду.



(Продолжение рисунка).

Таким образом, в исследованных составах керамических систем на основе ниобата натрия стеклодипольных свойств не обнаружено. Данные, полученные нами, могут свидетельствовать о том, что фазовые $x-T$ диаграммы твердых растворов $(Na, Li)NbO_3$, $(Na, K)NbO_3$ и $(Na, Pb)(Nb, Ti)O_3$ содержат АСЭ фазы, в которых изначально могут существовать СЭ кластеры. Об этом свидетельствуют как сильная дисперсия ϵ в АСЭ составах, так и проявление в них электрической необратимости в виде петель СЭ гистерезиса. В свою очередь, сильная мезоскопическая неоднородность (кластеризация структуры) усиливает влияние дефектного состояния (кислородных вакансий) на поведение диэлектрических свойств этих объектов, что проявляется в наблюдении дополнительных экстремумов на кривых $\epsilon(T)$.

Авторы благодарны доктору ф.-м. наук, проф. А.В. Турику за помощь в обсуждении результатов.

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

Список литературы

- [1] *Боков А.А.* // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. В. 5. С. 1817.
- [2] *Hochli U.T.* // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. N 21. P. 1494.
- [3] Физика сегнетоэлектрических явлений / Под ред. Г.А. Смоленского. Л.: Наука, 1985. 396 с.
- [4] *Позднякова И.В., Резниченко Л.А., Гавриляченко В.Г.* // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 18. С. 81–85.
- [5] *Позднякова И.В., Резниченко Л.А., Гавриляченко В.Г.* // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 19. С. 1–5.
- [6] *Емельянов С.М., Раевский И.П., Смотряков В.Г., Савенко Ф.И.* // Неорг. мат. 1985. Т. 21. № 5. С. 839–841.