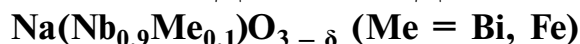


УДК 538.956

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ



© 2023 г. Н. М. Оспельников¹, Е. В. Барабанова^{1, *}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тверской государственный университет”, физико-технический факультет, Тверь, Россия

*E-mail: pechenkin_kat@mail.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принята к публикации 26.12.2022 г.

Изучена температурная зависимость диэлектрической проницаемости и электропроводности керамики ниобата натрия, легированной железом или висмутом в широком интервале частот внешнего поля. Определены фазовые переходы и их характеристики в данных твердых растворах, а также механизмы проводимости.

DOI: 10.31857/S0367676522700971, EDN: NOXZRF

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач современного материаловедения является поиск новых функциональных материалов с сегнетоэлектрическими свойствами. В связи с этим ниобат натрия NaNbO_3 вызывает не угасающий интерес на протяжении не одного десятилетия. Это обусловлено как высокой степенью полиморфизма данного соединения [1], так и его способностью образовывать различные твердые растворы [2–6]. При этом используется как изовалентное, так и гетеровалентное замещение ионов натрия и/или ниобия. Кроме того, данный материал и его твердые растворы проявляют как сегнетоэлектрические, так и антисегнетоэлектрические свойства в зависимости от внешних воздействий и условий получения [4, 7]. В данной работе рассмотрены электрофизические свойства керамики твердых растворов на основе ниобата натрия с замещением ионов ниобия ионами железа $\text{Na}(\text{Nb}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ (NNF10) и висмута $\text{Na}(\text{Nb}_{0.9}\text{Bi}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ (NNB10) в широком интервале частот и температур и фазовые переходы в исследуемой области.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы обоих составов были получены по классической керамической технологии. Легирование производилось в количестве 10 мол. %. В обоих случаях замещение проводилось по позициям ниобия. В качестве исходных компонентов использовались Na_2CO_3 марки “х. ч.” 99.8% и Nb_2O_5 марки “ос. ч.” 99.99%. Для введения легирующих примесей использовали Fe_2O_3 (ч. д. а.

99%) и Bi_2O_3 (ч. д. а. 99.9%). Компоненты, взвешенные в требуемых пропорциях согласно формуле соединений $\text{Na}(\text{Nb}_{0.9}\text{Me}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$, где Me соответственно либо Bi, либо Fe, смешивались вручную в среде этилового спирта. Далее после предварительного формования проводился синтез при 700°C в течение 4 ч. После повторного измельчения выполнялось одностороннее прессование под давлением 5 МПа для формования заготовок в форме диска диаметром 10 мм. Спекание проводили в алундовых тиглях при температуре 1100°C в течение 4 ч. Electrodes на готовые образцы наносились вжиганием серебряносодержащей пасты.

Электрофизические свойства исследовались в частотном диапазоне 1 Гц–1 МГц и диапазоне температур от комнатной до 650°C на фазочувствительном измерителе Вектор-175 (Newtons4th Ltd).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно проведенным измерениям, была построена температурная зависимость диэлектрической проницаемости для исследуемых образцов. Как можно видеть на рис. 1а в керамике NNB10 ее максимум наблюдается при 260°C, что связано с фазовым переходом при данной температуре. Кроме того, в районе 100°C можно наблюдать небольшой изгиб на зависимости $\epsilon(T)$, что также может быть связано с промежуточным фазовым переходом в сегнетоэлектрической фазе. Для выяснения природы фазового перехода была построена зависимость $1/\epsilon(T)$ для частоты 1 кГц. Как можно видеть для керамики NNB10 выше температуры максимума диэлектрической про-

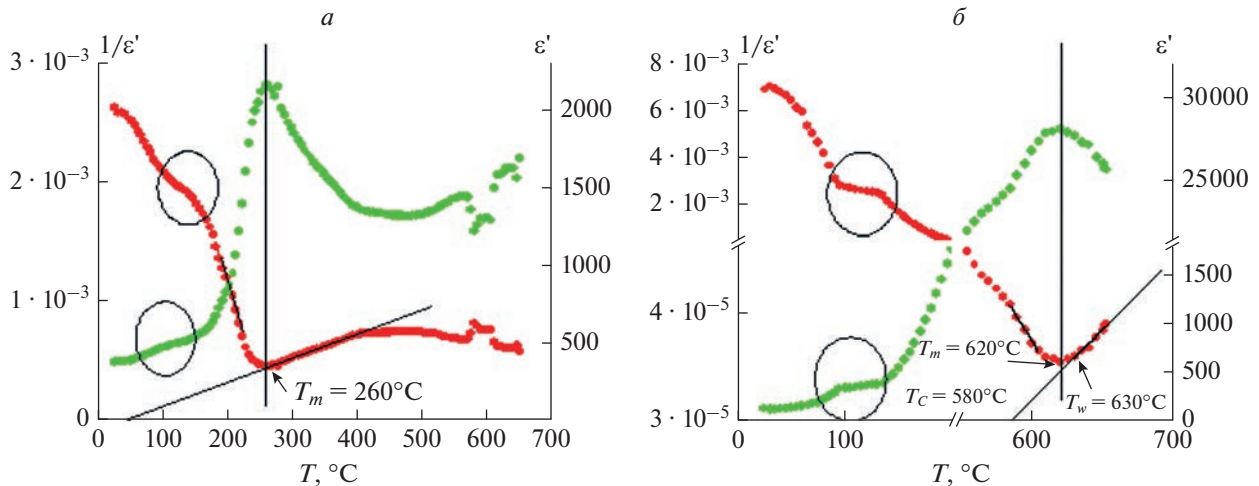


Рис. 1. Температурная зависимость ϵ (зеленый график) и $1/\epsilon$ (красный график) для керамики NNB10 (а) и NNF10 (б).

нищаемости выполняется закон Кюри–Вейса, согласно которому график $1/\epsilon(T)$ может быть линейно аппроксимирован по формуле [8]:

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_C}, \quad (1)$$

где C – постоянная Кюри–Вейса, T_C – температура Кюри–Вейса. В данной керамике вычисленное значение $C = 5 \cdot 10^5$, а $T_C = 50^\circ\text{C}$, что почти на 200°C ниже температуры максимума диэлектрической проницаемости. Полученное значение постоянной Кюри–Вейса соответствует сегнетоэлектрическим фазовым переходам типа смещения, что является наиболее характерным механизмом формирования спонтанной поляризации для ионных оксидных сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита [9].

Ниже 260°C зависимость $1/\epsilon(T)$ также описывается линейным участком с тангенсом угла наклона $-1.8 \cdot 10^{-5}$. Отношение данных параметров выше и ниже температуры фазового перехода дает значение близкое к 8. Таким образом, правило двойки, характерное для фазовых переходов 2 рода не выполняется для данных материалов [8]. Все вышесказанное позволяет определить фазовый переход в керамике NNB10 как фазовый переход 1 рода.

Напротив, для керамики NNF10 максимум диэлектрической проницаемости наблюдается при 620°C , т.е. практически при температуре Кюри чистого ниобата натрия (рис. 1б). Стоит отметить, что в ней также можно наблюдать небольшое искривление на зависимости $\epsilon(T)$ в районе 100°C . Зависимость обратной диэлектрической проницаемости от температуры отличается от аналогичной зависимости для керамики NNB10. Так же как и в первом случае выше и ниже температуры фазового перехода она имеет линейный харак-

тер, но отношение тангенсов угла наклона прямых примерно равно 2, а вычисленное значение постоянной Кюри–Вейса больше на порядок, чем для NNB10 ($C = 7.7 \cdot 10^6$). Вместе с тем, согласно формуле (1), температура Кюри–Вейса составляет 580°C , что на 40°C ниже температуры максимума диэлектрической проницаемости, что характерно для фазовых переходов 1 рода. Данные факты позволяют определить фазовый переход 1 рода, близкий ко 2, но требует дополнительного уточнения.

Стоит отметить, что в керамике NNF10 можно наблюдать расхождение между температурой максимума диэлектрической проницаемости и температурой начала выполнения закона Кюри–Вейса (630°C). Такое поведение может говорить о размытии фазового перехода [10, 11]. Поэтому был проведен анализ температурной зависимости диэлектрической проницаемости при разной частоте подаваемого внешнего электрического поля.

Как можно видеть на рис. 2а в керамике NNB10 на частотах выше 145 Гц положение T_m не зависит от частоты. На частотах ниже 145 Гц после максимума наблюдается резкий рост диэлектрической проницаемости. Чем ниже частота, тем интенсивнее рост. Таким образом, на частотах 1 и 10 Гц максимум отсутствует.

Для керамики NNF10 при увеличении частоты максимум диэлектрической проницаемости размывается и смещается в область высоких температур, что характерно для сегнетоэлектриков-релаксоров (рис. 2б). В целом, замещение ниобия железом приводит к более высоким значениям диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, чем в случае замещения висмутом.

Согласно литературным данным [1, 12, 13] ниобат натрия имеет несколько фазовых перехо-

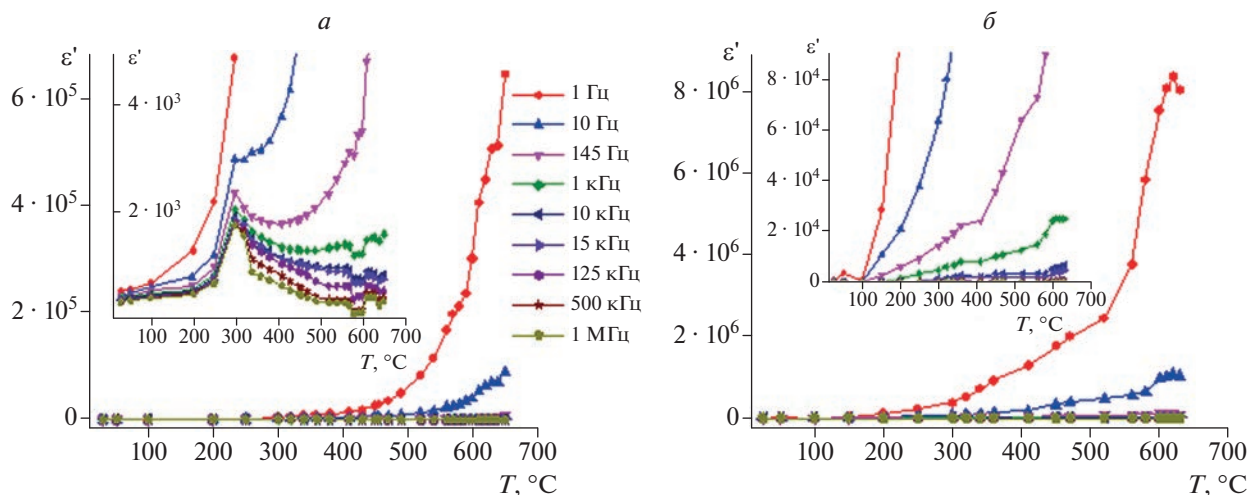


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ на частотах от 1 Гц до 1 МГц для керамики NNB10 (а) и NNF10 (б). На вставках представлены зависимости $\epsilon(T)$ для высоких частот.

дов в исследуемой области температур: 360, 430, 470, 520, 580, 640°C. Последний соответствует переходу в параэлектрическое состояние. При легировании катионами висмута и железа происходит изменение фазовой диаграммы кардинальным образом. Но, несмотря на то что степень окисления вводимых катионов одинаковая, влияние на картину фазовых переходов в твердом растворе они оказывают разное. Скорее всего, это связано с разными ионными радиусами данных элементов.

Введение примеси с валентностью меньше исходного катиона приводит к формированию нестехиометрических составов с повышенной дефектностью структуры. Так требование электронейтральности в ионных оксидах при подобном гетероэлектронном замещении приводит к образо-

ванию кислородных вакансий, что оказывает значительное влияние на свойства материалов. В частности, подобного рода дефекты определяют наличие в структуре материала слабосвязанных зарядов, которые могут принимать участие как в проводимости внутри зерен, так и в формировании объемных зарядов, участвующих в миграционной поляризации (или поляризации Маквелла–Вагнера). Последнее вносит весомый вклад в диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери на низких частотах, где они достигают гигантских значений за счет значительной разности в электрических свойствах внутри зерен и на границах зерен [14, 15].

Для выяснения природы этих зарядов была проанализирована температурная зависимость электропроводности керамик при различной частоте поля. По полученным данным электропроводность увеличивается при росте частоты и температуры. Как можно видеть на рис. 3 зависимость $\ln \sigma(1/T)$ можно линейно аппроксимировать. Следовательно, выполняется закон Аррениуса

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (2)$$

который позволяет определить энергию активации носителей заряда, участвующих в проводимости. Это значение отличается у керамики разного состава. Ниже температуры фазового перехода у NNB10 на всех частотах угол наклона линейных участков практически одинаков и слабо зависит от температуры. Вычисленное согласно (2) значение энергии активации равно в среднем 0.05 эВ. Но выше температуры фазового перехода оно увеличивается и достигает значения 1.2 эВ. Следовательно, происходящая при фазовом переходе перестройка структуры способству-

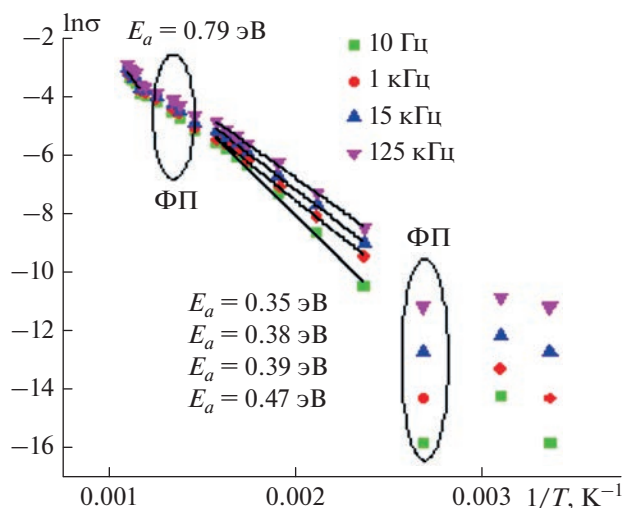


Рис. 3. Зависимость $\ln \sigma(1/T)$ для керамики NNF10.

ет образованию кислородно-ионной проводимости. Что характерно для перовскитоподобных структур в кубической фазе [16].

Напротив, в керамике NNF10 при температурах ниже фазового перехода электропроводность на порядок выше, чем в NNB10 (10^{-2} См · м⁻¹). Расчет энергии активации дает значения, характерные для поляронной проводимости: 0.47, 0.39, 0.38 и 0.35 эВ соответственно на частотах 10 Гц, и 1, 15 и 125 кГц. Откуда следует уменьшение энергии активации с ростом частоты поля, что, вероятно, можно объяснить уменьшением радиуса полярона (рис. 3). Разница в энергии активации и величине проводимости для исследуемых составов хорошо согласуется с тем фактом, что величина электронной проводимости обычно значительно больше ионной.

Выше температуры фазового перехода в керамике NNF10 $E_a = 0.79$ эВ. Данное значение может быть характерно как для поляронной электропроводности, так и для ионной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при равной степени окисления катионов примеси, вводимых в ниобат натрия в позицию ниобия, разница в ионных радиусах приводит к совершенно различному изменению картины фазовых переходов и электрофизических свойств в данном соединении. Так в керамике NNF10 сохраняется высокотемпературный фазовый переход ($T_m = 620^\circ\text{C}$), характерный для ниобата натрия, но проявляются релаксорные свойства материала. Кроме того, обнаружена высокая поляронная проводимость как в низко-, так и в высокотемпературной фазе. В керамике NNB10 максимум диэлектрической проницаемости соответствует 260°C и его положение не зависит от

частоты поля. При данном фазовом переходе происходит изменение типа проводимости на кислородно-ионную.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Megaw H.D. // *Ferroelectrics*. 1974. V. 7. P. 87.
2. Palatnikov M., Sidorov N., Efremov V. et al. // *Ferroelectrics*. 2008. V. 367. No. 1. P. 55.
3. Ивлиев М.П., Раевский И.П., Резниченко Л.А. и др. // *ФТТ*. 2003. Т. 45. № 10. С.1886; Ivliev M.P., Raevskii I.P., Reznichenko L.A. et al. // *Phys. Solid State*. 2003. V. 45. No. 10. P. 1984.
4. Раевская С.И. Диэлектрические свойства монокристаллов и керамики твердых растворов на основе ниобата натрия. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ростов-на-Дону: Ростовский гос. ун-т, 2006. 174 с.
5. Shi R., Pu Y., Wang W. et al. // *J. Alloys Compounds*. 2020. V. 815. Art. No. 152356.
6. Jiang J., Meng X., Li L. et al. // *Chem. Engin. J.* 2021. V. 422. Art. No. 130130.
7. Fritsch D. // *Adv. Mater. Sci. Engin.* 2018. V. 2018. Art. No. 6416057.
8. Гинзбург В.Л. // *УФН*. 2001. Т. 171. № 10. С. 1091; Ginzburg V.L. // *Phys. Usp.* 2001. V. 44. No. 10. P. 1023.
9. Накамура Т. // *Автометрия*. 1978. № 1. С. 29.
10. Cheng Y., Xing J., Wu Ch. et al. // *J. Alloys Compounds*. 2020. V. 815. Art. No. 52252.
11. Xie Y., Xing J., Tan Z. et al. // *Ceramics*. 2022. V. 48. No. 5. P. 6565.
12. Wood E.A. // *Acta Cryst.* 1951. V. 4. P. 353.
13. Смоленский Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971. 476 с.
14. Raevski I.P., Kubrin S.P., Dellis J.-L. et al. // *Ferroelectrics*. 2008. V. 371. No. 1. P. 113.
15. Sinclair D.C., Adams T.B., Morrison F.D., West A.R. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 80. P. 2153.
16. Cheng Y., Zhao H., Teng D. et al // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 322. No. 2. P. 484.

Phase transitions in $\text{Na}(\text{Nb}_{0.9}\text{Me}_{0.1})\text{O}_3 - \delta$ (Me = Bi, Fe) solid solutions

O. N. Ospelnikov^a, E. V. Barabanova^{a, *}

^a Tver State University, Tver, 170002 Russia

*e-mail: pechenkin_kat@mail.ru

We investigated the temperature dependence of the permittivity and electrical conductivity of sodium niobate ceramics doped with iron or bismuth in a wide frequency range of the external field. The phase transitions and their characteristics in these solid solutions, as well as the mechanisms of conduction, are determined.