

УДК 537.226.4

Ю. В. РАДЮШ, Н. М. ОЛЕХНОВИЧ, А. В. ПУШКАРЕВ

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(1-x)(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiCoO}_3$ *Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению**(Поступила в редакцию 09.01.2015)*

Введение. В связи с поиском сегнето- и пьезоэлектрических материалов, удовлетворяющих современным экологическим требованиям и характеризующимся высокой температурой Кюри, привлекают внимание висмутсодержащие оксидные системы со структурой перовскита. Такие системы рассматриваются как альтернатива материалам, созданным на основе оксида свинца [1, 2]. Из-за сходства электронной конфигурации катионов Bi^{3+} и Pb^{2+} в висмутсодержащих перовскитах, как правило, имеет место дипольное упорядочение. В этом направлении развиваются исследования твердых растворов (ТР) на основе $(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT), BiFeO_3 (BF) и других висмутсодержащих соединений, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами (см., напр., обзор [3], а также [4–8]).

В данной работе приводятся результаты исследования характеристик кристаллической структуры и диэлектрических свойств перовскитной керамики ТР $(1-x)(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiCoO}_3$ в области составов $x \leq 0,2$. При комнатной температуре $(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3$ имеет ромбоэдрическую структуру (пр. гр. $R3c$) и характеризуется последовательностью температурных фазовых переходов с изменением характера дипольного упорядочения [9]. Перовскитная фаза BiCoO_3 получается при высоких давлениях и температурах и по характеру упорядоченных искажений кристаллической решетки является структурным аналогом сегнетоэлектрика PbTiO_3 [10].

Методика эксперимента. Исходными реактивами для синтеза ТР $(1-x)(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiCoO}_3$ служили оксиды Bi_2O_3 , TiO_2 , Co_2O_3 и карбонат Na_2CO_3 марки «ос.ч.». Помол смеси исходных реактивов, взятых в заданном соотношении, проводили в шаровой мельнице с добавлением ацетона. Полученная смесь порошков служила исходной шихтой для синтеза, который проводился в три этапа. На первом спрессованные таблетки из исходной шихты подвергали термической обработке в закрытом корундовом тигле в атмосфере паров Bi_2O_3 при температурах 1000–1050 К (1–2 ч), при которой происходит химическое взаимодействие реагентов с разложением карбоната натрия. После этого таблетки измельчались и осуществлялся помол в шаровой мельнице с добавлением ацетона. Из полученного порошка прессовались брикеты для второго этапа синтеза, который проводился при 1120–1320 К (1–2 ч) в зависимости от состава. Режим синтеза на третьем этапе выбирался таким же, как и на втором.

Рентгенодифракционные исследования синтезированных ТР проводились на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном CuK_α -излучении.

Диэлектрическая проницаемость (ϵ') и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) выполнялись с помощью измерителя иммитанса E7-20 на различных частотах в области 25–10⁶ Гц в зависимости от температуры в области 100–800 К при скорости изменения 1,5–2,0 К/мин. По измеренным ϵ' и $\text{tg}\delta$ находилась мнимая составляющая диэлектрической проницаемости (ϵ'').

Результаты и их обсуждение. Рентгенофазовый анализ показал, что в системе $(1-x)(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiCoO}_3$ в области составов $x \leq 0,2$ образуются ТР со структурой перовскита. Для составов с $x > 0,2$ на рентгенограммах наряду с линиями, соответствующими перовскитной фазе, выявлялись слабые рефлексы дополнительных фаз.

Ниже приводятся результаты исследований характеристик кристаллической структуры и диэлектрического отклика ТР с $x \leq 0,2$.

На основе анализа рентгеновских дифракционных спектров установлено, что кристаллическая решетка ТР указанных составов при комнатной температуре, как и для крайнего соединения $(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3$, является ромбоэдрически искаженной (пр. гр. $R3c$). По угловым положениям дифракционных линий определены параметры элементарной ячейки a_H и c_H в гексагональной установке и параметр приведенной ячейки $a_p = (a_H^2 c_H \sin 120^\circ / 6)^{1/3}$. Как видно из рис. 1, а, параметры a_H , c_H и a_p линейно возрастают по мере увеличения содержания BiCoO_3 в системе. Анализ полученных данных показал, что для исследуемых ТР, как и для соединения $(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3$, имеет место антифазный поворот кислородных октаэдров вокруг оси c_H . Величина угла поворота октаэдров ω оценивалась по отношению интегральной интенсивности дифракционной линии 113 к сумме интегральных интенсивностей линий 104 и 110 с использованием соотношения

$$\omega = \omega_C (R/R_C)^{1/2}, \quad (1)$$

где R – отношение измеренных интегральных интенсивностей указанных линий, R_C – рассчитанная величина данного отношения при заданном угле ω_C поворота октаэдров.

Как видно из рис. 1, б, угол поворота октаэдров для ТР несколько меньше, чем для крайнего соединения $(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3$ и слабо зависит от состава. По найденным величинам параметров элементарной ячейки и угла поворота октаэдров оценена их степень деформации вдоль оси c_H [11]:

$$s = \frac{c_H \cos \omega}{a_H \sqrt{6}} - 1. \quad (2)$$

Знак данного параметра соответствует знаку деформации. Установлено, что для исследуемых ТР, как и для крайнего соединения $(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3$, октаэдры сжаты вдоль гексагональной оси ($s < 0$). Степень их сжатия слабо зависит от содержания BiCoO_3 в системе и лежит в пределах 0,5–0,6 %.

Характеризация температурной зависимости действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') составляющих диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg} \delta$) керамики ТР

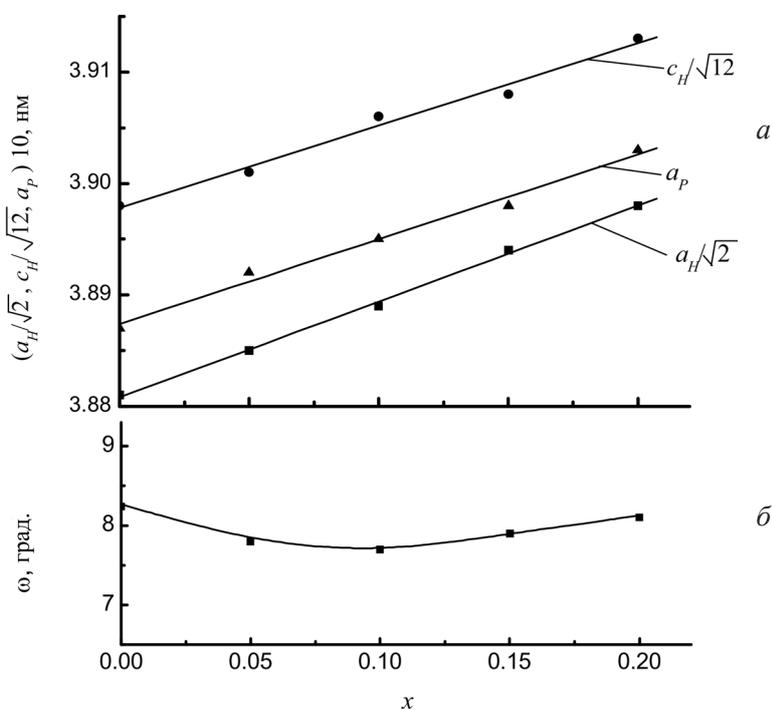


Рис. 1. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки (a_H , c_H), параметра приведенной ячейки a_p (а) и угла поворота октаэдров ω для твердого раствора $(1-x)(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiCoO}_3$ (б)

$(1-x)(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiCoO}_3$ проводилась в сравнении с данными зависимостями для крайнего соединения $(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3$. На рис. 2 в качестве иллюстрации представлены результаты для ТР с $x = 0,1$ и для крайнего соединения $(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3$. Видно, что для ТР на кривых температурной зависимости $\epsilon'(T)$ для высоких частот измерительного поля, при которых эффект электропроводности незначителен, как и для крайнего соединения, наблюдается размытый максимум, положение которого (T'_m) слабо зависит от частоты измерительного поля и лежит в области 590–620 К. С увеличением содержания BiCoO_3 T'_m увеличивается, а высота максимума при этом уменьшается. Характер температурной зависимости $\epsilon'(T)$ на высоких частотах в области $T > T'_m$ соответствует размытому сегнетоэлектрическому фазовому переходу и, как показал анализ, описывается соотношением [12]:

$$\frac{1}{\epsilon'} - \frac{1}{\epsilon'_m} = \frac{(T - T'_m)^\gamma}{c}, \quad (3)$$

где параметр γ , характеризующий степень размытия фазового перехода, может изменяться в пределах $1 \leq \gamma \leq 2$. Найденная величина параметра γ для исследованных ТР лежит в области 1,5–1,7, причем с увеличением x она возрастает.

Эффект размытия фазового перехода обусловлен тем, что исследуемые ТР представляют собой сложные перовскиты, в октаэдрических и кубооктаэдрических позициях кристаллической решетки которых находится более одного типа катионов разной валентности. Вследствие этого возникают флуктуации состава и хаотические поля, которые и приводят к размытию перехода.

Как известно, соединение $(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3$ при температурах ниже T'_m испытывает переход в состояние, характерное для релаксорного сегнетоэлектрика. На кривой $\epsilon'(T)$ в области 200–550 К выявляется горб с повышенной дисперсией. На температурной зависимости $\epsilon''(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ в указанной температурной области наблюдается максимум, который с увеличением частоты измерительного поля смещается в сторону более высоких температур (рис. 2, а).

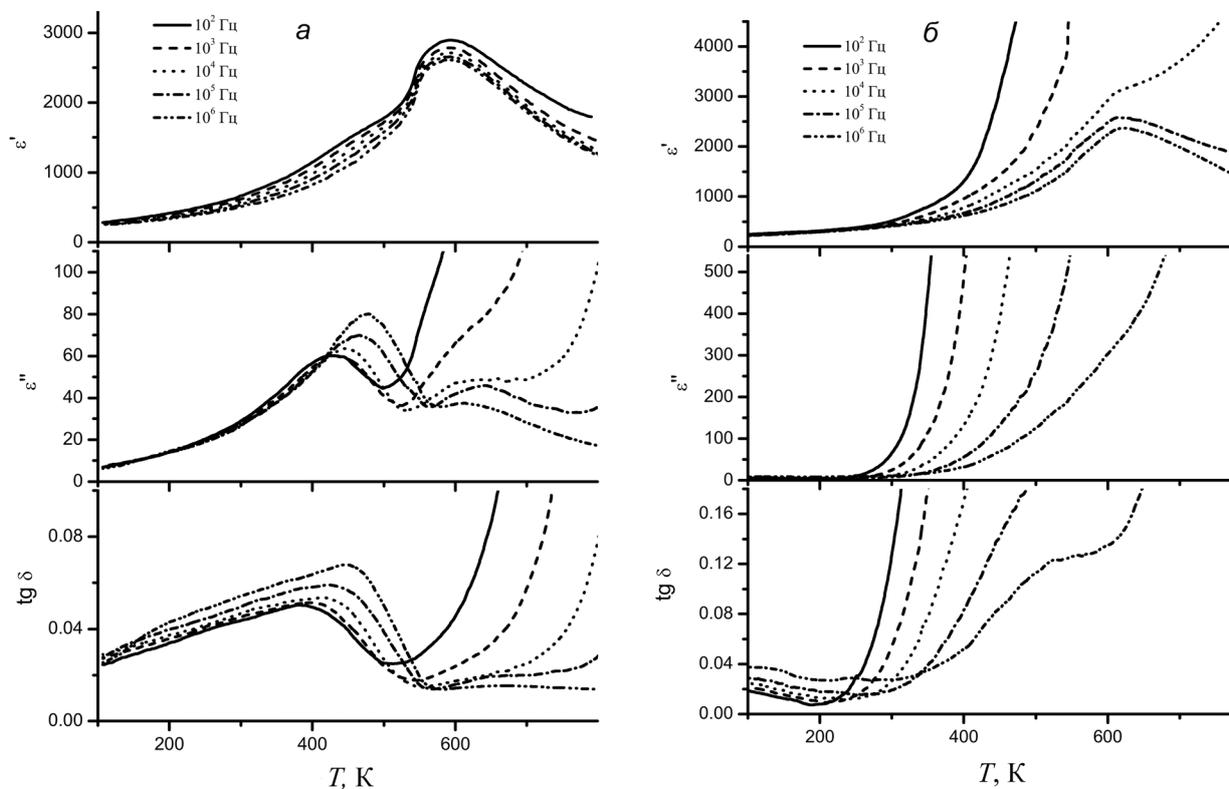


Рис. 2. Температурная зависимость действительной (ϵ'), мнимой (ϵ'') составляющих диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) для твердого раствора $(1-x)(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiCoO}_3$ при $x = 0$ (а) и $x = 0,1$ (б)

Результаты исследований показали, что имеющий место для $(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3$ характер зависимостей $\epsilon'(T)$, $\epsilon''(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ в области $T < T'_m$ для ТР наблюдается только для составов с малым содержанием BiCoO_3 ($x \leq 0,05$). Особенности, имеющие место на кривых температурной зависимости рассматриваемых характеристик диэлектрического отклика для $(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3$ в области $T < T'_m$, для ТР с $x > 0,05$ вырождаются. Кривые $\epsilon'(T)$, $\epsilon''(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ для таких составов системы при понижении температуры ниже T'_m плавно понижаются без проявления каких-либо аномалий (рис. 2, б). Данный факт свидетельствует о том, что увеличение содержания BiCoO_3 выше некоторого предела приводит к вырождению перехода системы ТР в релаксорное состояние.

Заключение. Проведенные исследования показывают, что в системе $(1-x)(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiCoO}_3$ при $x \leq 0,2$ образуются твердые растворы на основе $(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3$ с ромбоэдрически искаженной структурой перовскита. Параметры гексагональной элементарной ячейки линейно возрастают по мере увеличения концентрации BiCoO_3 в системе. Для ТР данной системы наблюдается размытый сегнетоэлектрический фазовый переход. Температура максимума диэлектрической проницаемости (T'_m) лежит в области 590–620 К, слабо увеличиваясь с x . Переход в релаксорное состояние при $T < T'_m$, имеющий место для крайнего соединения $(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3$, для ТР при $x > 0,05$ вырождается.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Т14–031).

Литература

1. Cross L.-E. // Nature. 2004. Vol. 432, N. 7013. P. 24–25.
2. Zhang S., Xia R., Shrout T. R. // J. Electroceram. 2007. Vol. 19. P. 251–257.
3. Isupov V. A. // Ferroelectrics. 2005. Vol. 315. P. 123–147.
4. Marchet P., Boucher E., Dorcet V. et. al. // Ceram. Soc. 2006. Vol. 26, N 14. P. 3037–3041.
5. Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y. et. al. // J. Electroceram. 2007. Vol. 19, N 4. P. 259–265.
6. Олехнович Н. М., Мороз И. И., Пушкарёв А. В. и др. // Физика твердого тела. 2008. Т. 50, № 3. С. 490–495.
7. Олехнович Н. М., Радюш Ю. В., Пушкарёв А. В. // Физика твердого тела. 2012. Т. 54, № 11. С. 2100–2105.
8. Олехнович Н. М., Пушкарёв А. В., Радюш Ю. В. Физика твердого тела. 2013. Т. 55, № 10. С. 1950–1955.
9. Jones G. O., Thomas P. A. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2002. Vol. 58. P. 168–178.
10. Belik A. A., Jikubo S., Kodama K. et. al. // Chem. Mater. 2006. Vol. 18, N 3. P. 798–803.
11. Thomas N. W. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1996. Vol. 52. P. 954–960.
12. Uchino K., Nomura Sh. // Ferroelectrics. 1982. Vol. 44. P. 55–61.

Yu. V. RADYUSH, N. M. OLEKHNOVICH, A. V. PUSHKAROU

DIELECTRIC PROPERTIES OF $(1-x)(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiCoO}_3$ PEROVSKITE FERROELECTRIC CERAMIC

Summary

The solid solutions with the rhombohedral distorted perovskite structure of the $(1-x)(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiCoO}_3$ system ($x < 0.2$) have been prepared by solid state reactions. The unit cell parameters a_H and c_H for these perovskites were found to increase linearly with increasing x . The dielectric properties of the solid solutions undergo a diffuse ferroelectric phase transition at 590–610 K. For compositions with $x < 0.05$, the transition to relaxor state at a temperature below 500 K was observed. At $x > 0.05$ such a transition was not revealed.