

05.3

## Антисегнето-сегнетоэлектрический переход в системе $(1 - x)\text{NaNbO}_3 - x\text{LiNbO}_3$

© И.В. Позднякова, Л.А. Резниченко, В.Г. Гавриляченко

Ростовский государственный университет

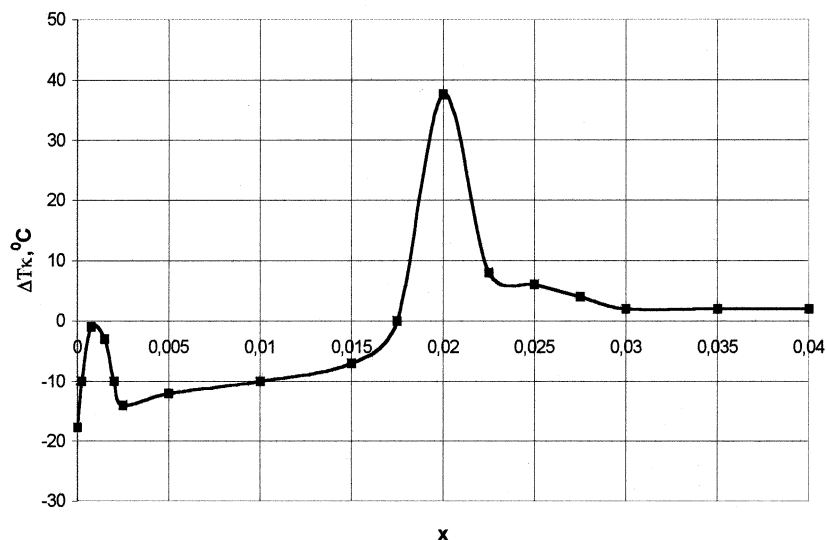
Поступило в Редакцию 12 мая 1999 г.

Исследованы диэлектрические свойства системы  $(1 - x)\text{NaNbO}_3 - x\text{LiNbO}_3$ . Впервые определена область антисегнето-сегнетоэлектрического перехода. Обнаружено, что антисегнетоэлектрическая фаза стабильна при  $x \leq 0.015$ , а сегнетоэлектрическая — при  $x \geq 0.0225$ . В интервале концентраций  $0.015 < x < 0.0225$  находится область перехода из одной фазы в другую.

Как известно, в системе  $(1 - x)\text{NaNbO}_3 - x\text{LiNbO}_3$  антисегнетоэлектрическая (АСЭ) фаза, свойственная чистому ниобату натрия, теряет устойчивость уже при малых концентрациях второго компонента, переходя в сегнетоэлектрическую (СЭ) фазу. Несмотря на большое количество работ, посвященных этой системе [1–4], точное местоположение АСЭ-СЭ перехода до сих пор определено не было. В настоящей работе детально исследованы диэлектрические свойства системы во всем интервале растворимости  $\text{LiNbO}_3$  в  $\text{NaNbO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.145$ ), и на основании полученных данных определена область АСЭ-СЭ перехода.

Керамические образцы системы  $(1 - x)\text{NaNbO}_3 - x\text{LiNbO}_3$  были получены твердофазным синтезом с последующим горячим прессованием с использованием  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  квалификации "Нбо-ПТ". Исследовано 44 состава из интервала концентраций  $0 \leq x \leq 0.145$  со средним шагом  $\Delta x \approx 0.003$ . Изучены температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$  в интервале  $20 - 600^\circ\text{C}$  при воздействии постоянного электрического поля и в отсутствие поля, а также петли диэлектрического гистерезиса. Измерительные образцы изготовлялись в виде дисков диаметром 8–10 мм и толщиной 1 мм. Электроды наносились путем вжигания серебряной пасты.

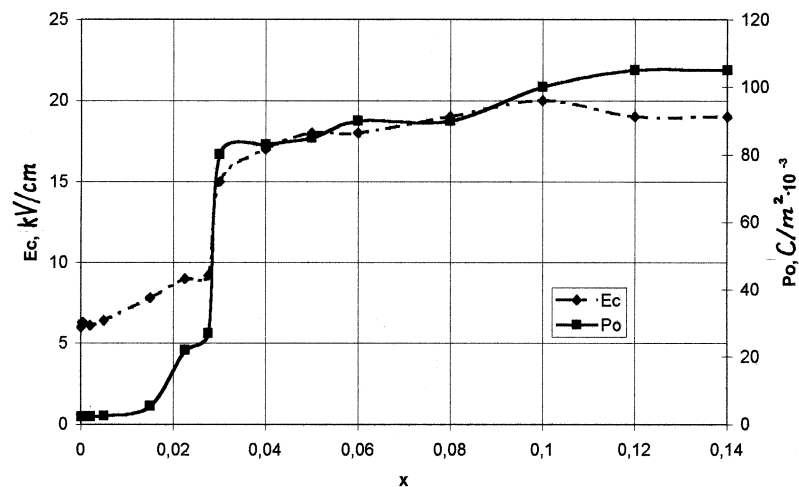
Экспериментальная установка позволяла получать зависимости  $\varepsilon(T)$  мостовым методом ( $f = 20 \text{ kHz}$ ,  $E_{\sim} = 10 \text{ V/cm}$ ) при воздействии постоянного электрического поля. Для исключения ошибки в определении поля, действующего на образец, контролировался ток проводимости;



**Рис. 1.** Зависимость сдвига температуры Кюри ( $\Delta T_k$ ) под действием поля в расчете на  $1 \text{ kV/cm}$  от концентрации ( $x$ ) в системе  $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{LiNbO}_3$ .

величина поля на образце составляла  $0.5 \div 5 \text{ kV/cm}$ . По данным температурных измерений определены концентрационные зависимости температур перехода ( $T_k(x)$ ) и изменения  $T_k$  под действием поля ( $\Delta T_k(x)$ ). Петли диэлектрического гистерезиса наблюдались с помощью схемы Соьера–Тауэра при комнатной температуре на частоте  $50 \text{ Hz}$ , величина поля, подаваемого на образец, достигала  $50 \text{ kV/cm}$ . По данным исследования определены зависимости коэрцитивного поля ( $E_c$ ) и остаточной поляризации ( $P_0$ ) от  $x$ .

Анализ зависимостей  $\varepsilon(T)$  в отсутствие внешнего электрического поля показывает, что во всех исследованных составах существует одна аномалия  $\varepsilon$ , устойчивая по отношению к циклам "нагрев–охлаждение", соответствующая температурам  $335 \div 405^\circ\text{C}$  при нагревании и  $295 \div 350^\circ\text{C}$  при охлаждении, что согласуется с результатами работы [4]. Выше точки перехода соблюдается закон Кюри–Вейсса с константой  $C_w = (2 \div 3.5) \cdot 10^5 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Рис. 2.** Зависимости коэрцитивного поля ( $E_c$ ) и остаточной поляризации ( $P_0$ ) от концентрации ( $x$ ) в системе  $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{LiNbO}_3$ .

На рис. 1 изображена зависимость изменения  $T_k$  под действием постоянного электрического поля в расчете на  $1 \text{ kV/cm}$  ( $\Delta T_k$ ) от  $x$ . Видно, что под действием поля в образцах с  $x \leq 0.015$   $T_k$  смещается в сторону низких температур, как свойственно антисегнетоэлектрикам, при  $x \geq 0.0225$  смещение происходит в противоположную сторону, как в сегнетоэлектриках. Небольшой максимум  $\Delta T_k$  при  $x = 0.00075$  связан с повышенной дефектностью данных составов, обусловленной внедрением ионов Li в нерегулярные позиции  $\text{NaNbO}_3$ , что подтверждается рентгеноструктурными методами. Максимум  $\Delta T_k$  в интервале  $0.0175 \leq x \leq 0.02$  указывает на повышенную подвижность структурных элементов, связанную с переходом из АСЭ в СЭ фазу. Дальнейшая стабилизация СЭ фазы приводит к "ужестчению" структуры, и, как следствие, к падению  $\Delta T_k$  в интервале  $0.02 \leq x \leq 0.025$  и незначительному изменению при увеличении  $x$  ( $\Delta T_k \sim +3 - 1^\circ\text{C}$ ), поэтому на рисунке представлен интервал концентраций  $0 \leq x \leq 0.04$ .

Сегнетоэлектрические петли гистерезиса наблюдались во всех составах, включая чистый ниобат натрия. При напряженности поля

$E = 35 \text{ kV/cm}$  в  $\text{NaNbO}_3$ , полученном с использованием  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  "Нбо-ПТ", величина коэрцитивного поля составляет  $6 \text{ kV/cm}$ , остаточная поляризация равна  $2.3 \cdot 10^{-3} \text{ C/m}^2$ . При постепенной подаче поля его пороговое значение, при котором возникает СЭ петля, равно  $6 \text{ kV/cm}$ . Для  $\text{NaNbO}_3$ , полученного из особо чистого ("ос. ч.")  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , при  $E = 35 \text{ kV/cm}$   $E_c = 2.5 \text{ kV/cm}$ ,  $P_0 = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ C/m}^2$ , пороговое поле составляет  $10 \text{ kV/cm}$ .

Наличие СЭ петель гистерезиса в  $\text{NaNbO}_3$  может свидетельствовать как о возможном переходе в СЭ состояние под действием поля части кристаллитов керамики, в которых направление антиполяризации составляет оптимальный угол с направлением внешнего поля, подобно тому, как это наблюдается в монокристаллах [5], так и о возможном сосуществовании в нем АСЭ и СЭ фаз [6]. Малые значения  $P_0$  указывают на метастабильность СЭ фазы. Увеличение  $E_c$  и  $P_0$  в  $\text{NaNbO}_3$  "Нбо-ПТ" по сравнению с "ос. ч." можно объяснить присутствием в первом большого количества различных примесей, которые могут стабилизировать СЭ фазу. В пользу этого предположения свидетельствует и меньшее значение порогового поля, необходимое для возникновения СЭ петли гистерезиса. С ростом  $x$  вид петель гистерезиса меняется следующим образом: при  $x \leq 0.015$  величины  $E_c$  и  $P_0$  практически совпадали со значениями, полученными для  $\text{NaNbO}_3$ , при  $x > 0.0225$   $E_c$  и  $P_0$  заметно возросли. Зависимости  $E_c(x)$  и  $P_0(x)$  приведены на рис. 2.

Таким образом, на основании проведенного исследования можно утверждать, что в системе  $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{LiNbO}_3$  АСЭ фаза стабильна при  $x \leq 0.015$ , а СЭ — при  $x \geq 0.0225$ . В интервале  $0.015 < x < 0.0225$  находится область перехода из АСЭ в СЭ фазу.

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

## Список литературы

- [1] Резниченко Л.А., Шилкина Л.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. № 5. С. 1118–1121.
- [2] Резниченко Л.А., Шилкина Л.А. // ЖТФ. 1977. Т. 47. № 2. С. 453–455.
- [3] Shilkina L.A., Pozdnyakova I.V., Reznichenko L.A. // The Book of Abstracts of the IMFS-8. Rostov-on-Don, 1998. P. 190–191.

- [4] *Kus G., Ptak W.S., Smiga W.* // *Ferroelectrics*. 1991. V. 124. P. 249–255.
- [5] *Смотраков В.Г., Тополов В.Ю., Фесенко О.Е.* // *ФТТ*. 1997. Т. 6. С. 1084–1092.
- [6] *Chen J., Feng D.* // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1988. V. 109. P. 171–183.