

СТРУКТУРНЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{LiNbO}_3$, СИНТЕЗИРОВАННОЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРЕ

И.И.Мороз, Н.М.Олехнович, А.В.Пушкарев
Институт физики твердого тела и полупроводников НАНБ
220076, Минск, ул. П.Бровки, 17

В последнее время активно проводятся исследования по поиску среди оксидных систем релаксорных сегнетоэлектриков (релаксоров), не содержащих свинца (см., например [1-3]). Релаксорные свойства проявляются в системе твердых растворов на основе титаната бария и ниобатов натрия (калия) [1,3]. Керамика $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ в зависимости от состава проявляет свойства классического сегнетоэлектрика, антисегнетоэлектрика или релаксора [1]. Концентрационная зависимость температуры Кюри и температуры максимума диэлектрической проницаемости данной системы твердых растворов характеризуется глубоким минимумом, лежащим ниже 200К. В системе $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-BaTiO}_3$ полученные твердые растворы на основе $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$, характеризуются в зависимости от содержания BaTiO_3 последовательностью концентрационных фазовых переходов, т.е. последовательно образуются фазы орторомбической, тетрагональной и кубической структуры [3].

В данной работе выполнены исследования структурных характеристик и диэлектрических свойств керамики на основе BaTiO_3 в системе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{LiNbO}_3$ ($x \leq 0.2$), синтезированной при высоком давлении (6ГПа) и температуре около 1800К. Синтез проводился из шихты заданного состава, состоящий из порошков BaTiO_3 и LiNbO_3 . Получаемые образцы керамики высокого давления перед последующими исследованиями подвергались температурному отжигу на воздухе при температурах 700-1400К с целью снятия внутренних механических напряжений возникающих в процессе синтеза.

Рентгенодифракционные исследования, выполненные на рентгеновском автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 в $\text{Cu-K}\alpha$ излучении показали, что при указанных условиях синтеза предел растворимости в решетке BaTiO_3 составляет примерно $x=0.17$. Твердые растворы $\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ при комнатной температуре подобно BaTiO_3 характеризуется тетрагональным искажением кристаллической решетки. Степень тетрагонального искажения уменьшается с увеличением содержания LiNbO_3 . Средний параметр приведенной кубической элементарной ячейки слабо зависит от x . Рентгеновские дифракционные линии твердого раствора имеют значительно большую полуширину, чем для BaTiO_3 .

Диэлектрическая проницаемость (ϵ') и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) измерялись на образцах-конденсаторах с серебряными электродами с использованием измерителей иммитанса E7-12 и E7-14 на частотах 10^2 , 10^3 , 10^4 и 10^6 Гц в интервале температур 100 – 650К при скорости изменения температуры 2 К/мин.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамики высокого давления $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{LiNbO}_3$ при $x < 0.2$ характеризуется двумя размытыми максимумами, положение которых практически не зависит от состава. Один из них наблюдается в области температуры перехода BaTiO_3 из кубической в тетрагональную фазу, а второй – из тетрагональной в ромбическую (рис. 1). Степень размытия максимумов диэлектрической проницаемости возрастает с увеличением содержания LiNbO_3 . Она сохраняется сравнительно большой и после отжига при температурах 1400К. С увеличением содержания LiNbO_3 в системе значение ϵ' в максимумах (ϵ'_m) понижается, причем максимум ϵ'_m наблюдаемый в области 280К понижается быстрее так, что при $x=0.2$ он полностью

вырождается. По мере увеличения частоты измеряемого поля ϵ' исследуемых составов керамики понижается.

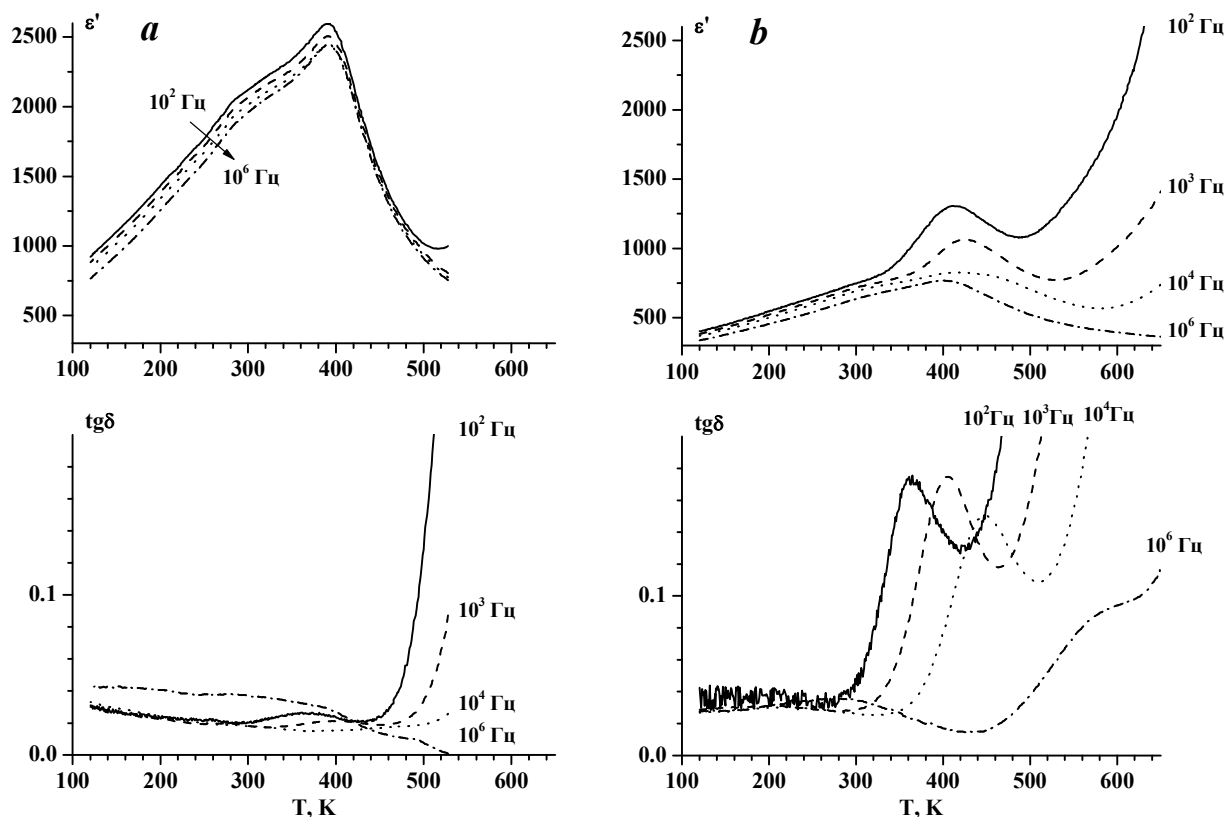


Рис. 1. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости (ϵ') и тангенса угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) для керамики высокого давления $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{LiNbO}_3$ отожженной при температуре 1000К при разных частотах: $a - x=0.05$; $b - x=0.2$

Температурно-частотная зависимость $tg\delta$ для исследуемой керамики (рис. 1) характеризуется аномалиями в области температур выше 300 К. На кривых температурной зависимости $tg\delta$ наблюдается максимум, который смещается в область более высоких температур с увеличением частоты измеряемого поля. Значение $tg\delta$ в максимумах возрастает с увеличением содержания LiNbO_3 в системе.

Широкий профиль рентгеновских дифракционных линий и частотно-температурное поведение характеристик диэлектрического отклика свидетельствует, что керамика высокого давления системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{LiNbO}_3$ является микронеоднородной и содержит дипольноупорядоченные нанокластеры. По характеру зависимости $tg\delta$ от температуры при разных частотах можно полагать, что нанокластеры слабо связаны между собой, т.е. в диэлектрическом отклике они ведут себя практически независимо. Об этом свидетельствует тот факт, что наблюдаемая частотная зависимость температуры максимума (T_m'') тангенса угла диэлектрических потерь удовлетворяет соотношению:

$$\ln \varpi = -\ln \tau_0 - \Delta E / kT_m'' \quad (1)$$

которое вытекает из дебаевского выражения для $tg\delta$ системы независимых диполей с учетом соотношения Аррениуса для времени релаксации ($\tau = \tau_0 \exp(\Delta E / kT)$)

$$tg\delta = \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty}{\varepsilon'_s} \frac{\omega \tau_0 \exp(\Delta E / kT)}{1 + \omega^2 \tau^2 \exp(2\Delta E / kT)}$$

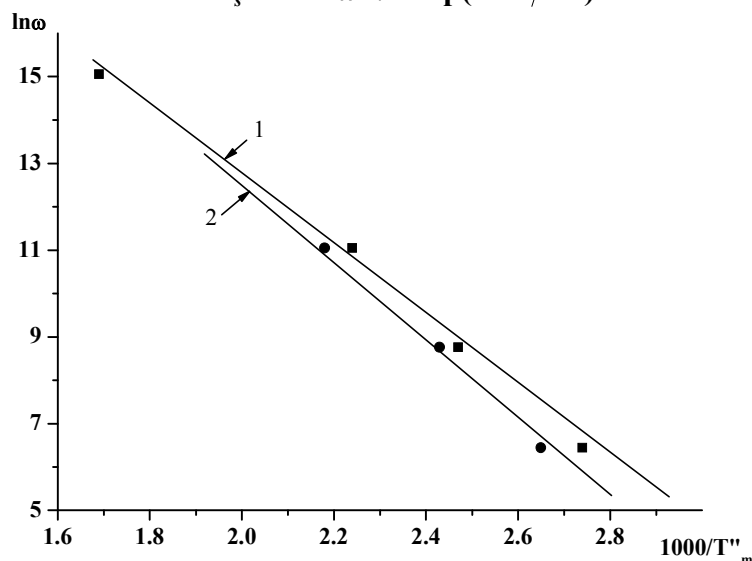


Рис. 2. Зависимости $\ln \omega$ от обратной температуры максимума тангенса угла диэлектрических потерь для керамики высокого давления системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{LiNbO}_3$: 1 – $x=0.1$, 2 – $x=0.2$

На рис. 2 представлена зависимость частоты измеряемого поля от обратной температуры максимума $tg\delta$. Как видно из данного рисунка, эта зависимость имеет линейный характер в соответствии с выражением (1). Найденная по тангенсу угла наклона наблюдаемой линейной зависимости величина энергии активации $\square E$ для керамики с $x=0.1$ составляет около 0.7 eV, а τ_0 – порядка 10^{-13} с.

Поскольку максимум диэлектрической проницаемости в области температуры 280К по мере увеличения содержания в системе LiNbO_3 вырождается, а максимумы на температурной зависимости $tg\delta$ наблюдаются в области температур выше 280К, можно полагать, что дипольные кластеры по характеру упорядочения в них диполей соответствуют тетрагональной фазе BaTiO_3 .

Литература

1. H. Khemakhem, A. Simon, R.V. Der Mühl. J. Phys.: Condens. Matter, 12, 5951 (2002).
2. J.P. Raevski, S.A. Prosandeev. J. Phys. Chem. Solids 63, 1939 (2002).
3. Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato. Jpn. J. Appl. Phys. 43, 48, 6662 (2004).