

Wpływ domieszek La_2O_3 na własności elektryczne niobianu sodu NaNbO_3

WSTĘP

Badania strukturalne, dielektryczne i optyczne wykazały, że w niobianie sodu NaNbO_3 występuje kilka przejść fazowych [1-8]. W zakresie temperatur niższych niż minus 200°C niobian sodu wykazuje własności ferroelektryczne, w zakresie temperatur od minus 200° do $+360^\circ\text{C}$ antyferroelektryczne, a w temperaturach wyższych od 360°C - paraelektryczne. W obszarze paraelektrycznym posiada ponadto przejścia fazowe w następujących temperaturach: 430°C , $470-480^\circ\text{C}$, 520°C , $570-580^\circ\text{C}$, $640-650^\circ\text{C}$ [3,6,7,8].

Dla dokładniejszego poznania własności elektrycznych niobianu sodu autorzy zbadali zmiany temperaturowe przewodnictwa elektrycznego i stałej dielektrycznej. Zbadano również wpływ domieszki La_2O_3 na własności elektryczne NaNbO_3 . Celem tych badań było sprawdzenie, czy ta domieszka spowoduje wzrost przewodnictwa i zmiany innych parametrów elektrycznych, podobnie do wywołanych w BaTiO_3 [9].

TECHNIKA EKSPERYMENTU

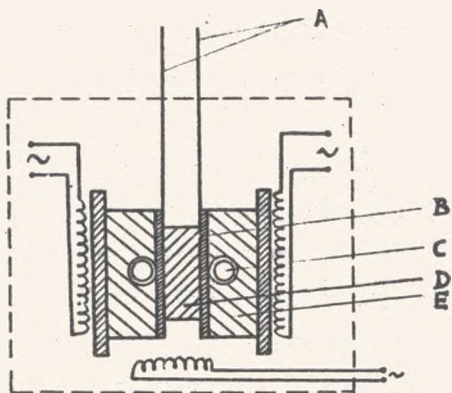
a) Technologia próbek

Polikrystaliczne próbki NaNbO_3 otrzymano drogą syntezy czystych do analizy składników Na_2CO_3 i Nb_2O_5 . Ilości wagowe dobrano w stosunku stechiometrycznym. Po wymieszaniu tych składników i uformowaniu próbek pod ciśnieniem 5 T/cm^2 spiekano je wstępnie w temperaturze 850°C przez 3 godziny. Następnie dwukrotnie je rozdrabniano, prasowano i spiekano

w temperaturze 1100°C przez 3 godziny a następnie w 1250°C przez 4 godziny. Dla uzyskania próbek z domieszką lantanu dodano do trzeciego spieku odpowiednią ilość La_2O_3 . Uzyskane próbki ceramiczne w formie krążków o średnicy 1,5 cm wyszlifowano do grubości 0,2 cm i naniesiono na nie elektrody platynowe metodą naporowywania w próżni.

b) Technika pomiaru

Układ pomiarowy przedstawiono na rys. 1. Próbki umieszczono w termosacie między dwoma platynowymi elektrodami, które ogrzewano przy pomocy dwu oddzielnych grzałek. Grzałki te umożliwiały uzyskanie założonego (lub zerowego) gradientu temperatury. Temperaturę układu mierzono przy pomocy dwóch termopar Pt - PtRh. Dwa przewody platynowe zakończone blaszkami platynowymi zapewniały kontakt elektryczny z elektrodami próbki. Po-



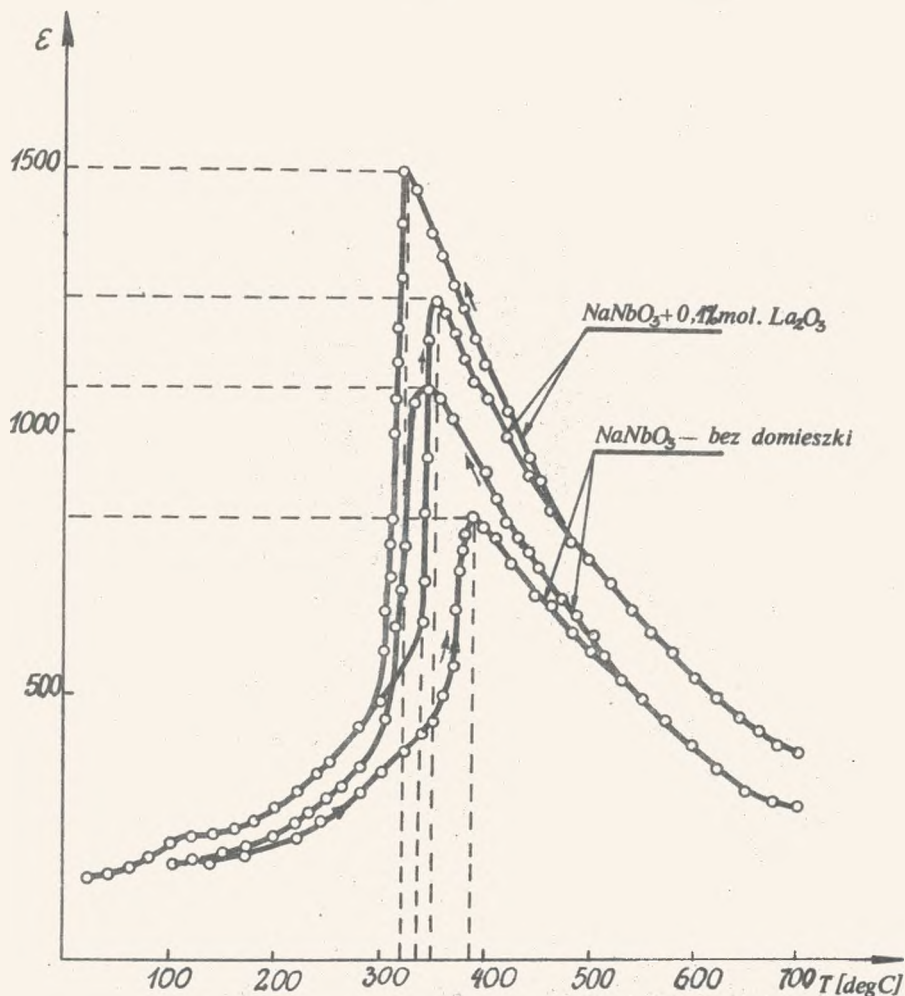
Rys. 1. Termostat
A - przewody platynowe, B - blaszki platynowe, C - gniazda do termopary, D - próbka, E - srebrne elektrody

miary pojemności wykonano za pomocą mostka przy częstotliwości pola pomiarowego 1 Mhz i obliczono wartości przenikalności elektrycznej ϵ . Korzystając z pomiarów $I = I(U)$ wyznaczono przewodnictwo w funkcji temperatury dla obszaru stosowalności prawa Ohma.

WYNIKI DOŚWIADCZALNE

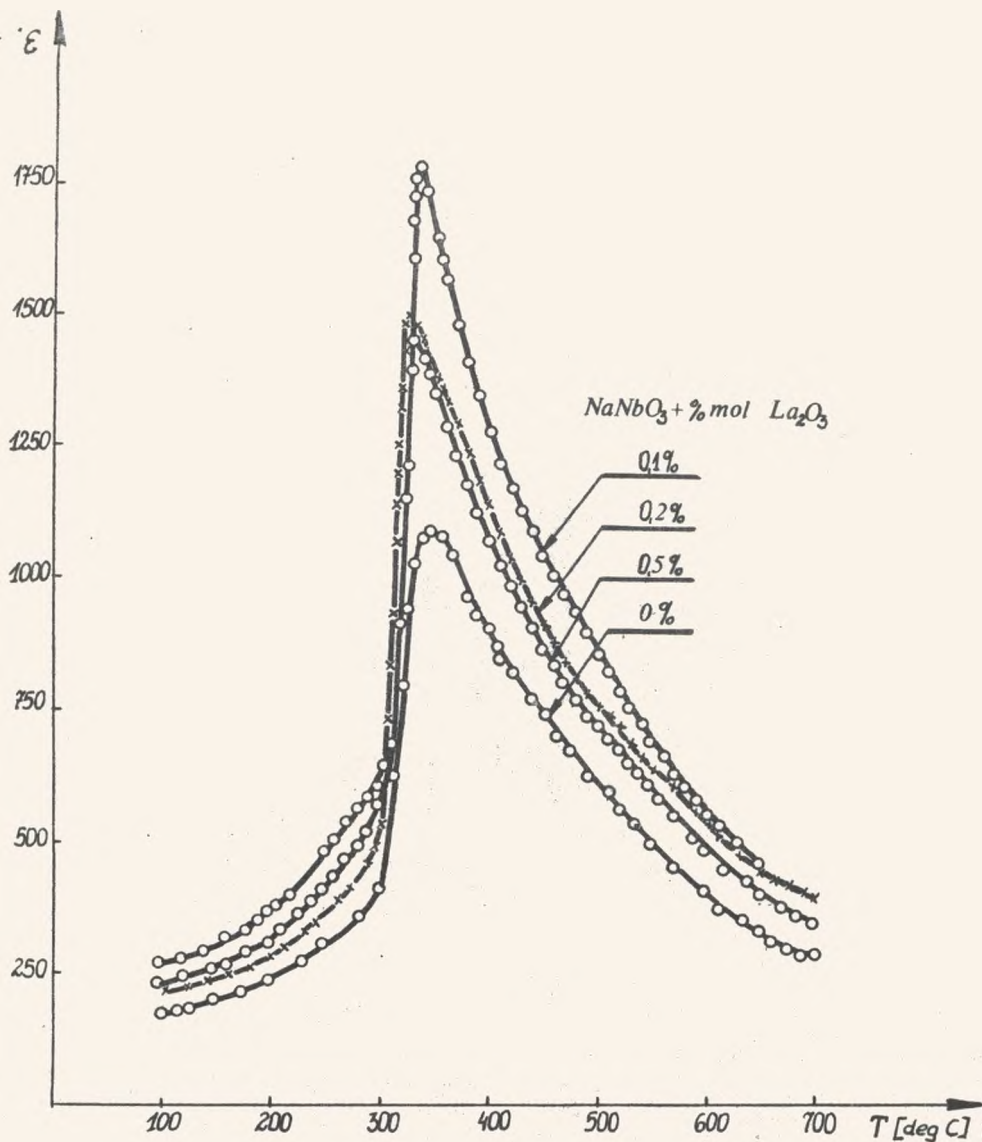
Celem znalezienia punktu przejścia fazowego ze stanu antyferroelektrycznego do paraelektrycznego oraz wpływu domieszek La_2O_3 na wartość ϵ jak i temperatury w której występuje maksimum, dokonano pomiarów pojemno-

ści próbki w procesie grzania i chłodzenia. Wyniki przedstawiono na rysunku 2 i 3 w formie zależności $\epsilon = \epsilon(T)$. Z wykresu widzimy, że w proce-



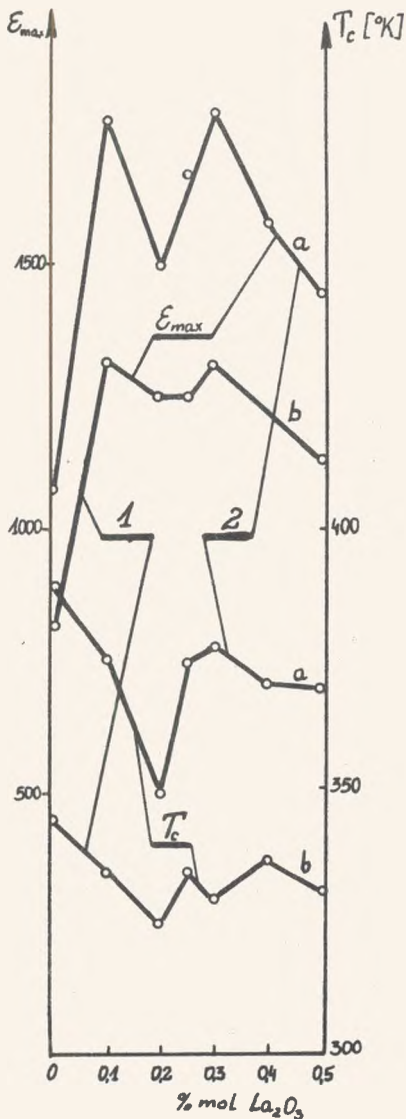
Rys. 2. Zależność temperaturowa przenikalności elektrycznej w procesie grzania i chłodzenia

sie grzania maksimum ϵ dla NaNbO_3 występuje w temperaturze 390°C , natomiast przy chłodzeniu w temperaturze 345°C . Największe wartości ϵ uzyskują próbki zawierające 0,1% domieszki La_2O_3 (rys. 3 i 4) najmniejsze natomiast próbki NaNbO_3 bez domieszki.



Rys. 3. Wpływ domieszek na temperaturowe zależności ϵ

Domieszki La_2O_3 powodują obniżenie temperatury, w której występuje maksimum zarówno w grzaniu jak przy chłodzeniu. Najniższa wartość temperatury, w której występuje maksimum wykazują próbki $NaNbO_3$ z domieszką - 0,2% mol La_2O_3 . Próbki te wykazują także najmniejszą wartość histerezy temperaturowej (rys. 4).



a - chłodzenie
b - grzanie

Rys. 4. Zależność E_{max} i T_c próbek od ilości domieszki:
- krzywa a - w procesie ochładzania, - krzywa b - w procesie ogrzewania

Korzystając z wymiarów geometrycznych próbki i z pomiarów $I = I(U)$ w obszarze stosowalności prawa Ohma wyznaczone przewodnictwo elektryczne w funkcji temperatury. Zależność tę w postaci $\ln \sigma = \sigma_0 \left(\frac{1}{T} \right)$, dla zakresu temperatur od 200° do 700°C przedstawia rysunek 5. Odcinki prostych na tym rysunku wskazują na to, że przewodnictwo elektryczne zmienia się z temperaturą wg wzoru:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\psi}{kT}}$$

gdzie:

- σ - wartość przewodnictwa w danej T_{sr} .
- σ_0 - wartość przewodnictwa przy $T_{sr} \rightarrow \infty$
- ψ - energia aktywacji
- k - stała Boltzmann.

Wyznaczone wartości energii aktywacji dla czystego NaNbO_3 i domieszkowanego tlenkiem lantanu wynoszą odpowiednio

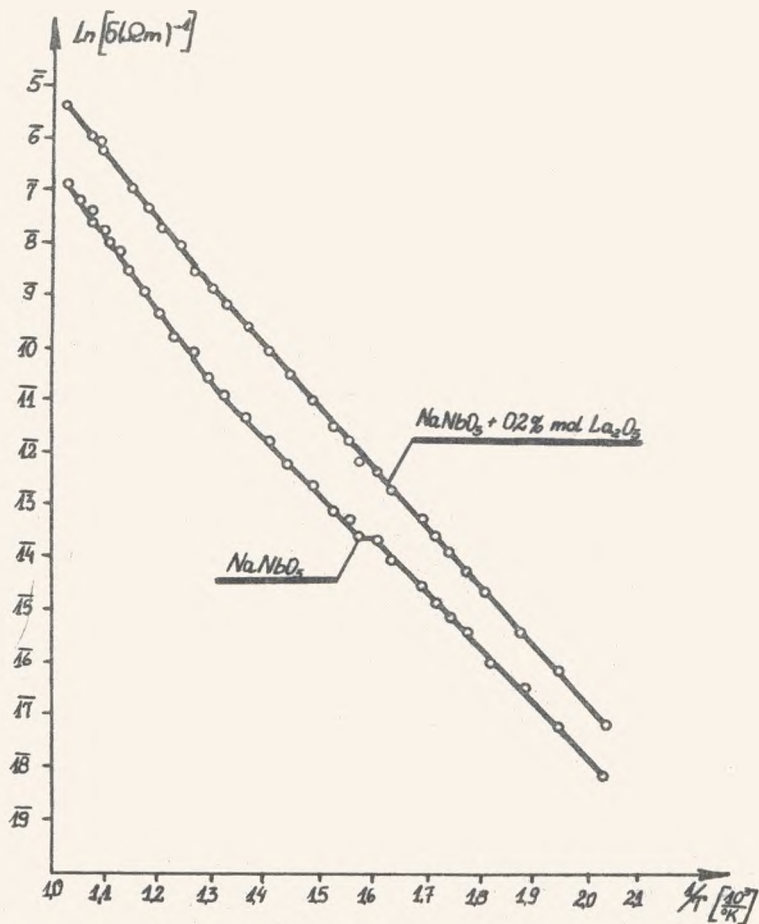
NaNbO_3 dla $T > 480^\circ\text{C}$ — $\psi = 1,24 \text{ eV}$

" $T < 480^\circ\text{C}$ — $\psi = 0,84 \text{ eV}$

$\text{NaNbO}_3 + 0,2\% \text{ mol La}_2\text{O}_3$

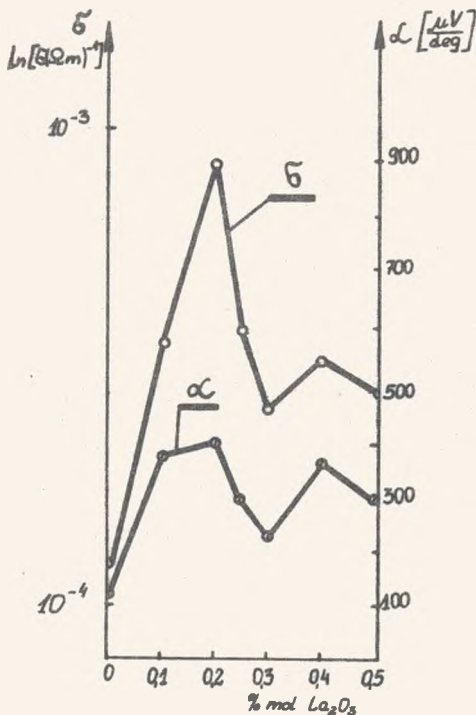
dla $T > 480$ — $\psi = 1,08 \text{ eV}$

" $T < 480$ — $\psi = 0,97 \text{ eV}$.



Rys. 5. Zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury

Dla podwyższenia wartości przewodnictwa elektrycznego wprowadzono małe ilości domieszki La_2O_3 sądząc, że podobnie jak to ma miejsce w $BaTiO_3$ [9] nastąpi duży wzrost przewodnictwa elektrycznego tych próbek. Przeprowadzone pomiary przewodnictwa nie potwierdziły przypuszczenia. Przykładową zależność przewodnictwa elektrycznego od procentowej zawartości domieszki La_2O_3 dla stałej temperatury próbki ($600^\circ C$) przedstawia krzywa 1 na rysunku 6. Największy wzrost przewodnictwa elektrycznego powoduje 0,2% mol La_2O_3 . Na rysunku tym przedstawiono także zależność współczynnika Seebecka od zawartości domieszki.



Rys. 6. Zależność przewodnictwa elektrycznego i współczynnika Seebecka od ilości domieszki (zmierzone dla temperatury 600°C)

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na podstawie uzyskanych wyników doświadczalnych możemy stwierdzić, że znaczny wpływ na maksymalną wartość ϵ jak i temperaturę, w której to maksimum występuje, mają domieszki La_2O_3 . Największe wartości ϵ uzyskują w punkcie Curie próbki $NaNbO_3 + 0,1\%$ mol La_2O_3 i $NaNbO_3 + 0,3\%$ mol La_2O_3 . Próbki te wykazują również największą wartość histerezy temperaturowej, której miarą są $\Delta\epsilon$ i ΔT_c . Wartości te wynoszą odpowiednio: dla $NaNbO_3 + 0,1\%$ mol La_2O_3 $\Delta\epsilon_{max} = 450$ i $\Delta T_c = 40^\circ C$, natomiast dla $NaNbO_3 + 0,3\%$ La_2O_3 , $\Delta\epsilon_{max} = 480$ i $\Delta T_c = 48^\circ C$. Najmniejszą wartość ϵ posiadają próbki $NaNbO_3$ bez domieszek, $\Delta\epsilon_{max}$ dla jednej z badanych próbek wynosi 268 a $\Delta T_c = 45^\circ C$. Dla wszystkich badanych próbek nie stwierdzono wyraźnych anomalii ϵ w pozostałych przemianach fazowych.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że właściwości dielektryczne NaNbO_3 możemy znacznie zmieniać przez wprowadzanie odpowiednich ilości domieszek La_2O_3 . Uzyskane wyniki doświadczalne pozwalają także stwierdzić, że przewodnictwo ma charakter aktywacyjny ($\ln \sigma$ zależy liniowo od $\frac{1}{T}$). Domieszki La_2O_3 powodują wzrost przewodnictwa elektrycznego w całym badanym zakresie temperatur. Największą wartość przewodnictwa elektrycznego posiadają próbki $\text{NaNbO}_3 + 0,2\%$ mol La_2O_3 (rys. 6 - krzywa 1). Wartość przewodnictwa można zmieniać podobnie jak i ϵ przez wprowadzenie różnych ilości domieszek La_2O_3 .

Przeprowadzony pomiar współczynnika Seebecka wykazał również zależność wartości tego współczynnika od zawartości domieszki La_2O_3 (rys. 6 - krzywa 2). Największe wartości " α " uzyskują próbki $\text{NaNbO}_3 + 0,2\%$ mol La_2O_3 . Całokształt uzyskanych wyników potwierdza przypuszczenie, że na przedstawione wielkości elektryczne znaczny wpływ wywierają małe ilości domieszki La_2O_3 wprowadzone do ceramiki przy trzecim jej formowaniu. Optymalne zmiany uzyskuje się przy wprowadzeniu $0,1 \div 0,2$ mol La_2O_3 .

LITERATURA

1. Ahtee M., Glazer A.M., Megaw H.D., Acta Cryst., B 29, 10, 2171 (1973).
2. Glazer A.M., Megaw H.D., Phil.Mag., 26, N^o4, 995 (1972).
3. Ishida K., Honjo G., J.Phys.Soc.Japan, 30, 899 (1971).
4. Lefkowitz J., Łukaszewicz K., Megaw H.D., Acta Cryst., 20, 670 (1966).
5. Glazer A.M., Megaw H.D., Acta Cryst., A 29, 489 (1973).
6. Ishida K., Honjo G., J.Phys.Soc.Japan, 34, 1279 (1973).
7. Glazer A.M., Ishida K., Ferroelectrics, 6, 219-224 (1974).
8. Ishida K., Honjo G., J.Phys.Soc.Japan, 34, N^o5, (1973).
9. Saburi O.J., "Phys.Soc.Japan", 14, 1154 (1959).

SUMMARY

The temperature changes of electric conductivity and of electric permittivity were investigated for the NaNbO_3 and $\text{NaNbO}_3 + /0,1\%, 0,2\%, 0,25\%, 0,3\%, 0,4\%, 0,5\%$ and 1% mol La_2O_3 / ceramics. Obtained data were used to determine amount of La_2O_3 giving optimal value of conductivity.

РЕЗЮМЕ

Исследованы температурные изменения электропроводимости и диэлектрической проницаемости для поликристаллического ниобата натрия NaNbO_3 и NaNbO_3 легированного лантаном (La_2O_3). Исследованы образцы с добавкой $0,1\%, 0,2\%, 0,25\%, 0,3\%, 0,4\%, 0,5\%$ и 1% моль La_2O_3 .