

## Wpływ domieszek na własności elektryczne $\text{NaNbO}_3$

Badania strukturalne, dielektryczne i optyczne wykazały, że w niobianie sodu  $\text{NaNbO}_3$  występuje kilka przejść fazowych [1-8]. W zakresie temperatur niższych od minus  $200^\circ\text{C}$  niobian sodu wykazuje własności ferroelektryczne, w zakresie temperatur od minus 200 do plus  $360^\circ\text{C}$  antyferroelektryczne, a w temperaturach wyższych od  $360^\circ\text{C}$  paraelektryczne. W temp. ok.  $360^\circ\text{C}$  występuje max  $\epsilon$ . Wartość tego  $\epsilon$  max jak i temperatury, w której występuje, mają różne wartości podawane przez różnych autorów.

W kryształach związków  $\text{ABO}_3$ , do których należy  $\text{NaNbO}_3$ , może występować duża różnorodność defektów punktowych. Podobnie jak w innych materiałach półprzewodnikowych, tak i w  $\text{NaNbO}_3$  ważną rolę mogą odgrywać też różne rodzaje obcych domieszek. Prawdopodobnie te niekontrolowane domieszki są przyczyną rozbieżności literaturowych dotyczących przejścia fazowego w temperaturze  $360^\circ\text{C}$ .

Autorzy zbadali zmiany temperaturowe stałej dielektrycznej i przewodnictwa elektrycznego w  $\text{NaNbO}_3$  oraz wpływ domieszek (Ba, Ca, La, Ti, W) na te zmiany.

Celem tych badań było sprawdzenie, czy te domieszki:  
- spowodują zmianę maksymalnych wartości  $\epsilon$  oraz zmianę temperatury Curie, w której to maksimum występuje;

\* Instytut Fizyki WSP Kraków ul. Podchorążych 2  
Zakład Biofizyki i Fizyki Ciała Stałego

\*\* Instytut Fizyki Uniwersytetu w Rostowie nad Donem

- mają wpływ na wartość elektryczną przewodnictwa właściwego i charakter jego zmian temperaturowych.

Ponadto sprawdzono, jak te zmiany zależą od promieni jonów wprowadzonych domieszek.

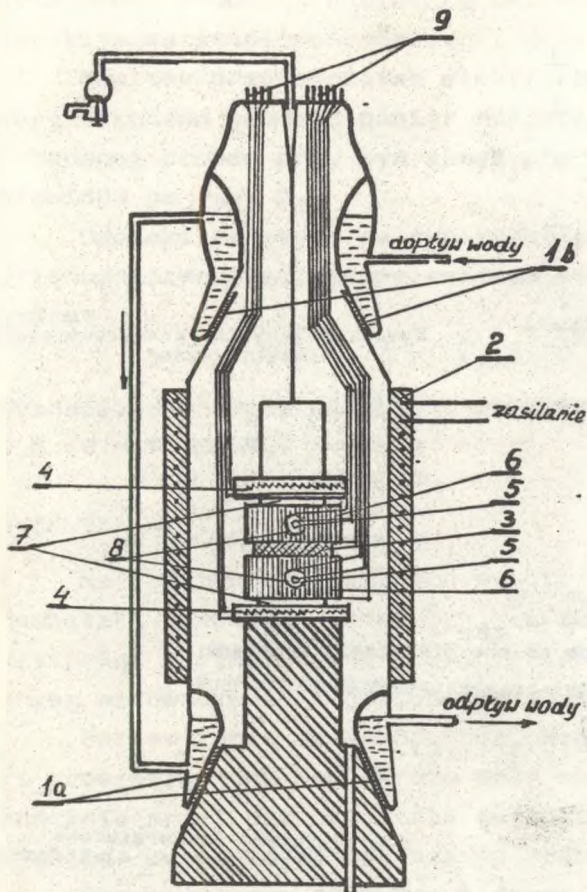
## TECHNIKA EKSPERYMENTU

Polikrystaliczne próbki  $\text{NaNbO}_3$  otrzymano drogą syntezy czystych "do analizy" składników  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Ilości wagowe dobrano w stosunku stechiometrycznym. Po wymieszaniu sproszkowanych składników i uformowaniu próbek pod ciśnieniem  $5 \text{ T/cm}^2$  spiekano je wstępnie w temp.  $850^\circ\text{C}$  przez 3 godziny. Następnie dwukrotnie rozdrabniano, prasowano i spiekano w temp.  $1100^\circ\text{C}$  przez 3 godziny i w temp.  $1250^\circ\text{C}$  przez 4 godziny. Dla uzyskania próbek z domieszkami dodawano do spieku odpowiednią ilość domieszki. Na uzyskane próbki w formie krążków o średnicy 1 cm i grubości 0,2 cm наносono po wyszlifowaniu elektrody platynowe.

W celu wykonania pomiarów próbki umieszczono w termostacie (rys. 1). Temperaturę układu mierzono przy pomocy dwu termopar Pt - PtRh. Pomiary pojemności wykonano przy pomocy mostka przy częstotliwości 500 kHz.

## WYNIKI DOŚWIADCZALNE

W celu znalezienia punktu przejścia fazowego ze stanu antyferroelektrycznego do paraelektrycznego oraz wpływu domieszek Ba, Ca, La, Ti, W na wartość  $\epsilon$  jak i temperaturę, w której to maksimum występuje, dokonano pomiaru pojemności próbki w procesie grzania i chłodzenia. Wyniki przedstawiono na rys. 2 w formie zależności  $\epsilon = \epsilon(T)$ . Z wykresu widzimy, że największe wartości  $\epsilon$  uzyskują próbki z domieszkami W, maksimum  $\epsilon$  dla tych ceramik występuje w temperaturze  $375^\circ\text{C}$ . Nieco mniejsze wartości  $\epsilon$  uzyskują próbki z domieszkami Ba. Najmniejsze wartości  $\epsilon$  uzyskują próbki  $\text{NaNbO}_3$  o prawidłowym



Rys.1 .

Przekrój termostatu

- 1a - szlif dolny
- 1b - szlif górny
- 2 - spirala grzejna
- 3 - próbka
- 4 - spirale grzejne wewnętrzne
- 5 - termopary
- 6 - elektrody
- 7 - płytki kwarcowe
- 8 - kapilary kwarcowe
- 9 - przejścia próżniowe przewodów grzałek wewnętrznych, termopar i elektrod

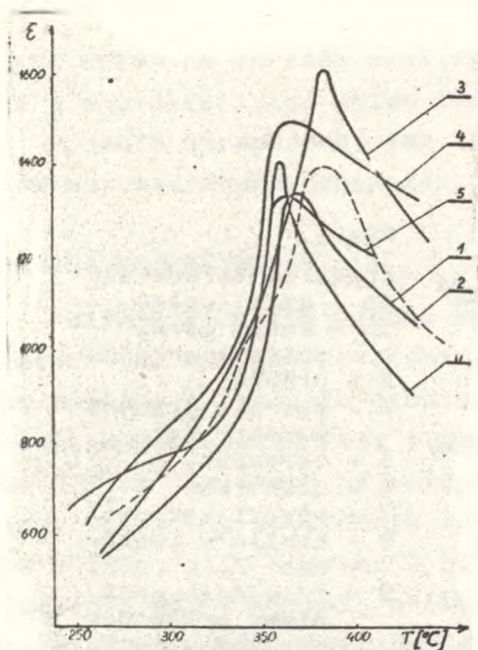
Fig.1. The section of the thermostat

1a,b - polished sections: upper and lower, 2 - heating coil, 3 - sample, 4 - heating inner coils, 5 - thermocouple, 6 - electrodes, 7 - quartz plates, 8 - vacuum electric pass of the inner heaters, thermocouples and electrodes

Рис.1. Сечение термостата

1а,в - нижний и верхний шлифы, 2 - нагревательная спираль, 3 - исследуемый образец, 4 - внутренние нагревательные спирали, 5 - термопара, 6 - электроды, 7 - кварцевые пластины, 8 - кварцевые капилляры, 9 - вакуумные переходы проводов внутренних нагревателей, термопар и электродов.



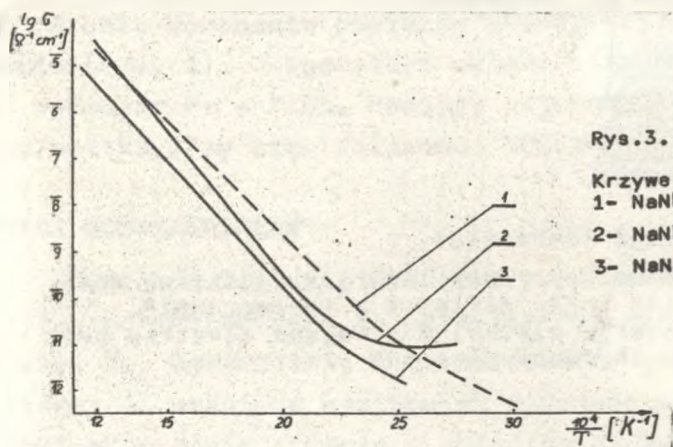


Rys.2. Zmiany temperaturowe stałej dielektrycznej

Krzywe:  
 1-  $\text{NaNbO}_3$   
 2-  $\text{NaNbO}_3 + 0,3\% \text{ at. Ti}$   
 3-  $\text{NaNbO}_3 + 0,7\% \text{ at. W}$   
 4-  $\text{NaNbO}_3 + 0,7\% \text{ at. Ba}$   
 5-  $\text{NaNbO}_3 + 0,8\% \text{ at. Ca}$   
 6-  $\text{NaNbO}_3 + 0,1\% \text{ at. La}$

Fig.2. The temperature change of the dielectric constant

Рис.2. Температурные изменения диэлектрической постоянной



Rys.3. Zmiany temperaturowe przewodnictwa elektrycznego

Krzywe:  
 1-  $\text{NaNbO}_3$   
 2-  $\text{NaNbO}_3 + 0,3\% \text{ at. W}$   
 3-  $\text{NaNbO}_3 + 0,3\% \text{ at. Ti}$

Fig.3. The temperature change of the electric conduction

Рис.3. Температурные изменения электропроводности

składzie i próbki z domieszką Ca. Próbki z domieszką Ti i La uzyskują wartości pośrednie.

Pomiaru przewodnictwa elektrycznego w funkcji temperatury dokonano poprzez pomiar napięcia na oporze wzorcowym i badanej próbce przy tym samym prądzie. Zależność tę przedstawiono na rys. 3.

Odcinki prostych na tym rysunku wskazują na to, że przewodnictwo elektryczne zmienia się z temperaturą wg wzoru:

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

Wyznaczona energia aktywacji zawarta jest w granicach od 0,8 eV do 1,5 eV.

#### DYSKUSJA WYNIKÓW

Na podstawie uzyskanych wyników możemy stwierdzić, że domieszki powodują wzrost  $\mathcal{E}_{\max}$  i zmianę temperatury Curie. Własności dielektryczne  $\text{NaNbO}_3$  możemy znacznie zmieniać przez wprowadzenie odpowiednich ilości różnych domieszek.

Wprowadzenie do  $\text{NaNbO}_3$  Ca, którego promień jest bliski promienia jonu Na, bardzo mało wpływa na wartość  $\mathcal{E}$ , znacznie mniej niż pozostałe domieszki, których promienie (jak La) znacznie różnią się od promienia jonu Na.

Przewodnictwo związków tlenowo oktaedrycznych zależy w sposób istotny od niekontrolowanej obecności domieszek. Na podstawie uzyskanych wyników doświadczalnych możemy stwierdzić, że istnieje możliwość regulowania przewodnictwa przez kontrolowane zdefektowanie. Wprowadzone domieszki zmieniają wartość przewodnictwa.

Wpłynęło do Redakcji 30 września 1985r.

#### 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 No 4 995 (1972)

- [3] Ishida K., Honjo G., J. Phys. Soc. Japan 30 899 (1971)
- [4] Lewkowitz 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. 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 No (1973)

Cz. Kuś, I.P. Rajewski

Influence of admixtures on electric properties of  $\text{NaNbO}_3$ .

ABSTRACT

Influence of the modifiers Ba, Ca, La and Ti on electric properties of  $\text{NaNbO}_3$  was studied. Data concerning their influence on electric conductivity, dielectric permeability and Curie point are presented. Dependence of those quantities on the radius of the corresponding ions was determined.

Ч.Кузь, И.П.Раевский

Влияние примесей на электрические свойства  $\text{NaNbO}_3$

РЕЗЮМЕ

Статья посвящена анализу результатов исследования влияния модификаторов Ba, Ca, La, Ti на электрические свойства  $\text{NaNbO}_3$ . Полученные данные свидетельствуют о влиянии этих примесей на электрическую проводимость, диэлектрическую проницаемость и температуру Кюри. Кроме того была определена зависимость этих изменений от радиусов содержащихся в примесях ионов.