

W. Bąk<sup>1</sup>, Cz. Kuś<sup>1</sup>, W.S. Ptak<sup>1,2</sup>, W. Śmiga<sup>1</sup>, K. Tkacz<sup>1</sup>

## Przejście fazowe antyferroelektryk—paraelektryk w niestechiometrycznym $\text{NaNbO}_3$

### I. WSTĘP

Niobian sodu należy do najlepiej znanych kryształów antyferroelektrycznych odznaczających się bogatym polimorfizmem [1] oraz interesującymi właściwościami dielektrycznymi i półprzewodnikowymi [2].

Przemiana fazowa pomiędzy fazą antyferroelektryczną (AFE) a fazą paraelektryczną (PE) została dokładnie przebadana [3]. Istnieją doniesienia, że skład tlenkowy próbek polikrystalicznych wpływa istotnie na właściwości niobianu sodowego [4].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dielektrycznych polikrystalicznego niestechiometrycznego  $\text{NaNbO}_3$  oraz zastosowano teorię przejścia fazowego AFE - PE zaproponowaną przez Kittela [5] dla interpretacji uzyskanych danych.

---

<sup>1</sup> Instytut Fizyki WSP, ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków.

<sup>2</sup> Instytut Inżynierii Materiałowej AGH w Krakowie,  
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków.

## II. TERMODYNAMICZNY ASPEKT PRZEJŚCIA FAZOWEGO AFE-PE

Opierając się na wynikach wcześniejszych prac, głównie Devonshire'a [6], Kittel [5] zaproponował następującą postać zależności energii swobodnej kryształu antyferroelektrycznego od makroskopowej polaryzacji  $P_a$  i  $P_b$  dwu podsieci a i b

$$A = A_0 + f(P_a^2 + P_b^2) + g P_a P_b + h(P_a^4 + P_b^4) + j(P_a^6 + P_b^6) \quad (1)$$

W celu prześledzenia konsekwencji założonej postaci dla temperaturowej zależności podatności elektrycznej w pobliżu temperatury przejścia fazowego wygodnie jest posłużyć się zmianą współrzędnych [3]. Uogólniając podejście Crossa wprowadzimy dwie współrzędne S i R związane z wyjściowymi współrzędnymi  $P_a$  i  $P_b$  unitarną transformacją (2)

$$\begin{aligned} S &= a (P_a + P_b) \\ R &= a (P_a - P_b) \end{aligned} \quad (2)$$

gdzie a jest współczynnikiem normalizacyjnym. Zmienna S definiuje wypadkową polaryzację obydwu podsieci, zmienna R jest parametrem uporządkowania układu.

We współrzędnych S i R energia swobodna opisana równaniem (1) przyjmuje postać (3)

$$\begin{aligned} A &= A_0 + 2a^2 f(S^2 + R^2) + a^2 g(S^2 - R^2) + 2a^4 h(S^4 + 6S^2 R^2 + R^4) \\ &\quad + 2a^6 j(S^6 + 15S^4 R^2 + 15S^2 R^4 + R^6) \end{aligned} \quad (3)$$

Warunki stabilności kryształu nakładają pewne więzy na wielkości współczynników f, g, h, j; mianowicie:

$$\frac{\partial A}{\partial S} = 4a^2 fS + 2a^2 gS + 8a^4 hS^3 + 24a^4 hSR^2 + 12a^6 jS^5 + \cdot$$

$$+ 120a^6 jS^3 R^2 + 60a^6 jSR^4 = 0 \quad (4)$$

$$\frac{\partial A}{\partial R} = 4a^2 fR - 2a^2 gR + 8a^4 hR^3 + 24a^4 hRS^2 + 12a^6 jR^5 +$$

$$+ 120a^6 jR^3 S^2 + 60a^6 jRS^4 = 0 \quad (5)$$

Odwrotność podatności dielektrycznej  $\chi^{-1}(T)$  jest dana wzorem:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial S^2} = \chi^{-1}(T) = 4a^2 f + 2a^2 g + 24a^4 hS^2 + 24a^4 hR^2 +$$

$$+ 60a^6 jS^4 + 60a^6 jR^4 + 360a^6 jS^2 R^2 \quad (6)$$

Dla układu o dwu symetrycznie równoważnych podsieciach ( $P_a = -P_b$ )

$$\chi_{AFE}^{-1}(T) = 4a^2 f + 2a^2 g + 24a^4 hR^2 + 60a^6 jR^4 \quad (7)$$

Z drugiego warunku stabilności (5) przy założeniu  $S = 0$  wynika, że

$$4a^2 f - 2a^2 g + 8a^4 hR^2 + 12a^6 jR^4 = 0 \quad (8)$$

co pozwala na wyeliminowanie członu zawierającego czwartą potęgę zmiennej  $R$  z równania (7):

$$\chi_{AFE}^{-1}(T) = 12a^2 g - 16a^2 f - 16a^4 hR^2 \quad (9)$$

Dla fazy PE, gdzie  $P_a = P_b = 0$ , z równania (6) otrzymuje się:

$$\chi_{PE}^{-1}(T) = 4a^2 f + 2a^2 g \quad (10)$$

W antyferroelektrycznym punkcie Curie, gdzie można założyć, że  $A = A_0$ , z równania (3) wynika dodatkowy warunek:

$$2a^2 f R^2 - a^2 g R^2 + 2a^4 h R^4 + 2a^6 j R^6 = 0 \quad (11)$$

który łącznie z równaniem (8) pozwala na określenie wielkości parametru uporządkowania w tym punkcie:

$$R_c^2 = \frac{g_c - 2f_c}{a^2 - h_c} \quad (12a)$$

$$R_c^4 = \frac{2f_c - g_c}{2a^4 - j_c} \quad (12b)$$

W punkcie tym wielkości współczynników rozwinięcia funkcji termodynamicznej są również objęte więzom:

$$2f_c - g_c = \frac{h_c^2}{2j_c} \quad (13)$$

Wartości podatności dla punktu przejścia są więc równe

$$\lim_{\substack{R \rightarrow R_c \\ g \rightarrow g_c \\ f \rightarrow f_c}} \chi_{\text{AFE}}^{-1}(T) = 16a^2 f_c - 4a^2 g_c \equiv \chi_{\text{AFE}}^{-1}(T_c) \quad (14a)$$

$$\lim_{\substack{R \rightarrow R_c \\ g \rightarrow g_c \\ f \rightarrow f_c}} \chi_{\text{PE}}^{-1}(T) = 4a^2 f_c + 2a^2 g_c \equiv \chi_{\text{PE}}^{-1}(T_c) \quad (14b)$$

Jeżeli

$$2f_c \neq g_c \quad (15)$$

wówczas w punkcie przejścia obserwuje się skok wartości podatności dielektrycznej.

Wielkość kwadratu parametru uporządkowania można wyliczyć z zależności (8), mianowicie

$$R^2 = -\frac{h}{3a^2j} \left\{ 1 + \left[ 1 - \frac{3}{2} \frac{j}{h^2} (2f-g) \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (16)$$

przy czym  $h < 0$  ;  $R^2 > 0$

Po podstawieniu do (9) uzyskuje się ogólne wyrażenie na podatność w fazie AFE

$$\chi_{AFE}^{-1}(T) = 12a^2g - 16a^2f + \frac{16}{3}a^2\frac{h^2}{j} \left\{ 1 + \left[ 1 - \frac{3}{2} \frac{j}{h^2} (2f-g) \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (17)$$

Zgodnie z oczekiwaniem  $\chi_{AFE}^{-1}(T) \equiv f(f, g, h, j)$

W dotychczasowych rozważaniach nie zakładaliśmy żadnej określonej zależności współczynników  $f$ ,  $g$ ,  $h$ ,  $j$  od temperatury. Na ogół zakłada się, że współczynniki  $h$  i  $j$  nie zależą od temperatury, natomiast nie jest jasna temperaturowa zależność współczynnika  $g$ . Zwykle przyjmuje się, że

$$4a^2f - 2a^2g = \lambda(T - \theta) \quad (18)$$

Korzystając z więzu wyrażonego równaniem (13) oraz zależności (18) równanie (17) można przedstawić następująco:

$$\chi_{AFE}^{-1}(T) = -4\lambda(T-\theta) + 4a^2g + \frac{32}{3}a^2(2f_c - g_c) \left\{ 1 + \left[ 1 - \frac{3(T-\theta)}{8a^2(2f_c - g_c)} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (19)$$

Dla fazy PE

$$\chi_{PE}^{-1}(T) = \lambda(T - \theta) + 4a^2g \quad (20)$$

Przy założeniu  $g(T) = g_c$  można w zasadzie obliczyć parametry  $\lambda$ ,  $\theta$ ,  $f_c$ ,  $g_c$  z eksperymentalnych danych podatności. Jeżeli znane są wartości  $\theta$ , tzn. najniższa temperatura, w której może występować faza uporządkowana, oraz  $T_c$  - temperatura, w której potencjały termodynamiczne obydwu faz - uporządkowanej i nieuporządkowanej, są równe, wartość  $g_c$  można wyliczyć z (20):

$$a^2g_c = \frac{\chi_{PE}^{-1}(\theta)}{4} = \frac{\lambda(\theta - \theta_p)}{4} \quad (21)$$

natomiast wielkość  $h_c^2/2j_c$  z zależności (13), przy czym

$$a^2(2f_c - g_c) = \frac{\lambda(T_c - \theta)}{2} \quad (22)$$

Wartości  $\lambda$  i  $\theta_p$  należy traktować jak dane empiryczne w równaniu

$$\chi_{PE}^{-1}(T) = \lambda_{PE}(T - \theta_p) \quad (23)$$

W przypadku gdy  $g$  jest funkcją temperatury wyznaczenie parametrów energii swobodnej jest możliwe dla założonej postaci funkcji  $g(T)$ .

Zauważmy, że

$$\chi_{AFE}^{-1}(\theta) = \frac{64}{3} a^2 (2T_c - g_c) + 4a^2 g_\theta \quad (24)$$

$$\chi_{PE}^{-1}(\theta) = 4a^2 g_\theta$$

Stąd oraz z (14) otrzymujemy

$$\chi_{AFE}^{-1}(\theta) - \chi_{PE}^{-1}(\theta) = \frac{32}{9} [\chi_{AFE}^{-1}(T_c) - \chi_{PE}^{-1}(T_c)] \quad (25)$$

Wyrażenie to może być użyte jako test spójności danych eksperymentalnych. Przyjmując, że  $g(T)$  jest funkcją liniową, można łatwo sprawdzić, że

$$\chi_{PE}^{-1}(T) = \frac{\chi_{PE}^{-1}(T_c) - \chi_{PE}^{-1}(\theta)}{T_c - \theta} (T - \theta) + \chi_{PE}^{-1}(\theta) \quad (26)$$

oraz

$$a^2 g(T) = \frac{4\chi_{PE}^{-1}(T_c) - 3\chi_{PE}^{-1}(\theta) - \chi_{AFE}^{-1}(T_c)}{12(T_c - \theta)} (T - \theta) + \frac{\chi_{PE}^{-1}(\theta)}{4} \quad (27)$$

Współczynnik  $\lambda$  w równaniu (18) jest również określony przez wartości podatności w temperaturze przejścia fazowego i wynosi

$$\lambda = \frac{\chi_{AFE}^{-1}(T_c) - \chi_{PE}^{-1}(T_c)}{3(T_c - \Theta)} \quad (28)$$

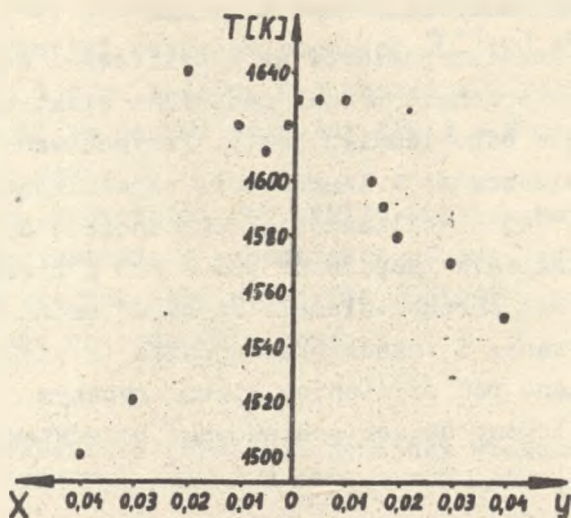
Podobnie do dyskutowanego wyżej przypadku  $g(T) = \text{const.}$ , założenie o liniowej zależności  $g(T)$  pozwala na uzyskanie parametrów termodynamicznych  $f$ ,  $g$ ,  $h^2/2j$  na podstawie pomiarów podatności.

### III. CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA

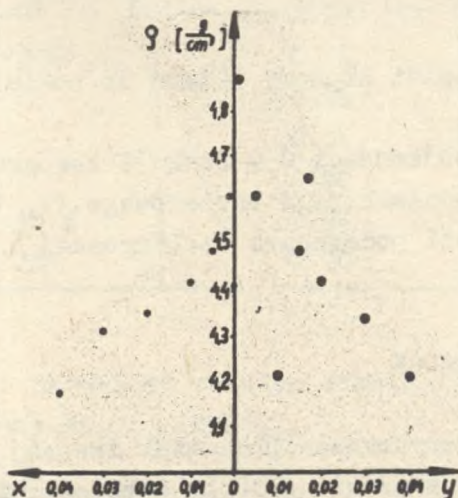
#### A. Otrzymywanie próbek niestechiometrycznego $\text{NaNbO}_3$

Polikrystaliczne próbki z założoną niestechiometrią składu  $\text{Na}_2(1-y)\text{Nb}_2\text{O}_{6-y}$  i  $\text{Na}_2\text{Nb}_2(1-x)\text{O}_{6-5x}$  otrzymano drogą izotermicznej syntezy oraz izotermicznego spiekania, zgodnie z regułą Zauerwalda. Temperatura efektywnego spiekania dla odpowiednich składów: z nadmiarem niobu bądź sodu przyjmuje maksymalne wartości dla  $0 < y < 0,01$  i  $x = 0,02$  (rys. 1). Gęstość otrzymywanych w ten sposób próbek w zależności od składu procentowego domieszek  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  lub  $\text{Na}_2\text{O}$  przedstawiono na rysunku 2.





Rys. 1. Zależność temperatury spieknięcia od zawartości domieszek niobu (y) i sodu (x)

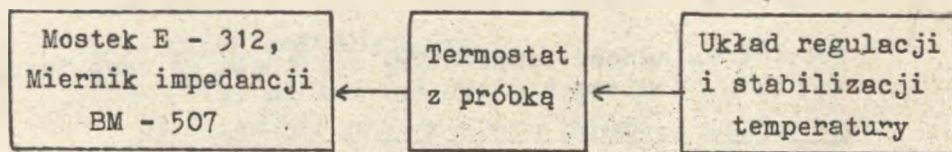


Rys. 2. Zmiany gęstości  $\text{NaNbO}_3$  w zależności od zawartości domieszek niobu (y) i sodu (x)

## B. Pomiar własności dielektrycznych

Przed wykonaniem pomiarów na wyszlifowane do grubości około 1 mm powierzchnie próbek nanoszono elektrody z platyny przez wtopienie odpowiedniej pasty. Przygotowaną w ten sposób próbkę umieszczono w termostacie zapewniającym regulację temperatury i jej stabilizację z dokładnością do 0,1 K. Próbki badano w zakresie temperatur 300 - 800 K mierząc temperaturę termoparami chromel-alumel. Szybkość zmian temperatury w procesie grzania i chłodzenia wynosiła 1K/min. Wszystkie pomiary wykonano pod ciśnieniem atmosferycznym.

Schemat blokowy układu pomiarowego przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Schemat blokowy układu do pomiaru  $C$  i  $\text{tg}\delta$

Z pomiarów pojemności  $C$  w funkcji temperatury, przy stałych częstotliwościach pola pomiarowego (1, 100 i 500 KHz), obliczono wartości podatności elektrycznej  $\chi$ .

## IV. WYNIKI BADAN

Dla scharakteryzowania przemiany fazowej ze stanu AFE do PE wykonano w procesie grzania i chłodzenia pomiary podatności elektrycznej  $\chi$  w funkcji temperatury.

Temperatury przejścia fazowego, wartości maksymalnych  $\chi$  oraz współczynniki nachyleń prostych  $\chi^{-1}(T)$  dla próbek z nadmiarem niobu i sodu zarówno w obszarze AFE, jak i PE przedstawione w tabeli są danymi średnimi dla 3 - 8 próbek z 12 - 28 pojedynczych pomiarów.

Oszacowania wartości wszystkich wyników badań zawartych w tabeli oraz ustalenia przedziałów ufności (dla  $t_{0.05}$ ), w granicach których leży prawdziwa wartość wymienionych wielkości, dokonano na podstawie testu t.

Tabela 1

Sprawdzenie korelacji pomiędzy wielkościami charakteryzującymi próbki a parametrami przejścia fazowego

Wielkości korelowane	Współczynnik korelacji	Istotność korelacji
$y - \rho$	0.68	+/-
$x - \rho$	0.97	+
$T_{\text{spiek}} - \rho (y > 0)$	0.50	-
$T_{\text{spiek}} - y$	0.96	+
$\Delta T - x$	0.85	+
$\Delta T - \rho$	0.90	+
$\ln(\Delta T) - \ln x$	0.94	+
$\ln(\Delta T) - \ln \rho$	0.90	+

Objaśnienia:

$x, y$  - wielkości określone składem chemicznym próbek zgodnie z formułami  $\text{Na}_2(1-y)\text{Nb}_2\text{O}_6-y$

i  $\text{Na}_2\text{Nb}_2(1-x)\text{O}_6 - 5x$

$\rho$  - gęstość próbek

$T_{\text{spiek}}$  - uniwersalna temperatura efektywnego spiekania

$$\Delta T = |T_H - T_C|$$

"-" - korelacja nieistotna  $\alpha > 0.05$

"+/-" - korelacja istotna  $0.05 < \alpha < 0.01$

"+" - korelacja istotna  $\alpha < 0.001$

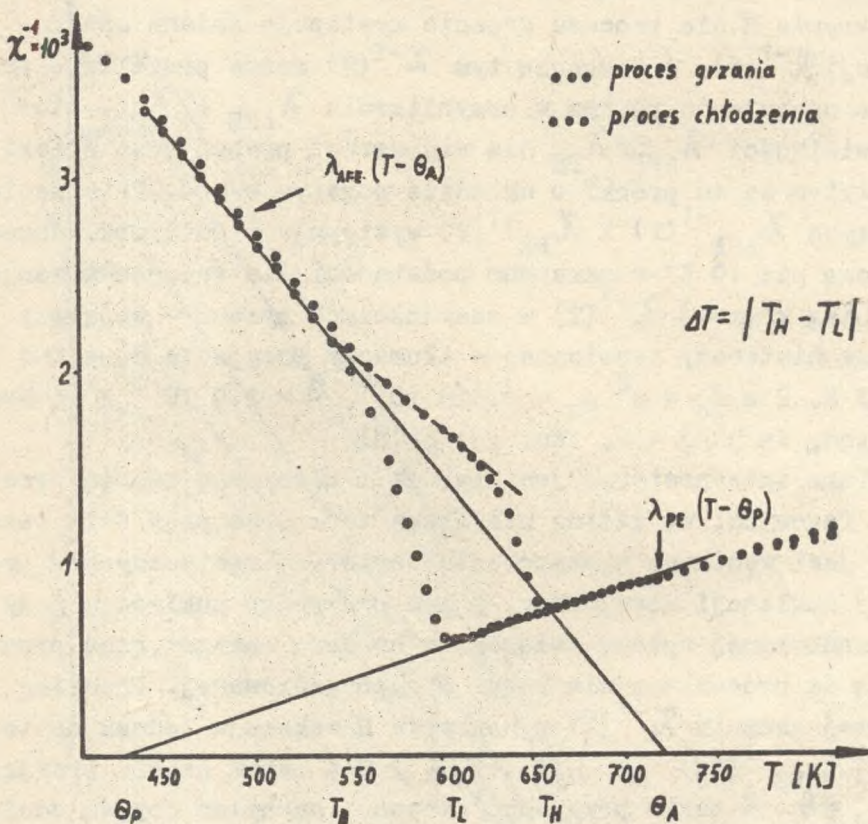
Otrzymane wyniki sprawdzono ze względu na stosowalność prawa Curie - Weissa, którego przykładem graficznej ilustracji jest rysunek 4. Wynikające z tego prawa wartości stałych Curie - Weissa przedstawiono jako odwrotności współczynników nachyleń prostych  $\lambda_{\text{AFE}}$  i  $\lambda_{\text{PE}}$ .

## V. DYSKUSJA WYNIKÓW

Wyniki pomiarów wykonanych dla polikrystalicznego  $\text{NaNbO}_3$  o ustalonym składzie chemicznym, w odróżnieniu od monokryształu, w dużym stopniu zależą od mikrostruktury badanej próbki (gęstości, wielkości ziaren, orientacji).

Potwierdzeniem tego faktu jest dużo lepsza powtarzalność pomiarów dla pojedynczej próbki niż dla kilku próbek z tego samego (np. podzielonego) materiału.

Dyspersja pomiarów zawiera się w przedziale od 5 do 10% i jest wyższa tylko w kilku przypadkach dla zakresu wysokich temperatur.



Rys. 4. Dane eksperymentalne dla próbki  $\text{NaNbO}_3$

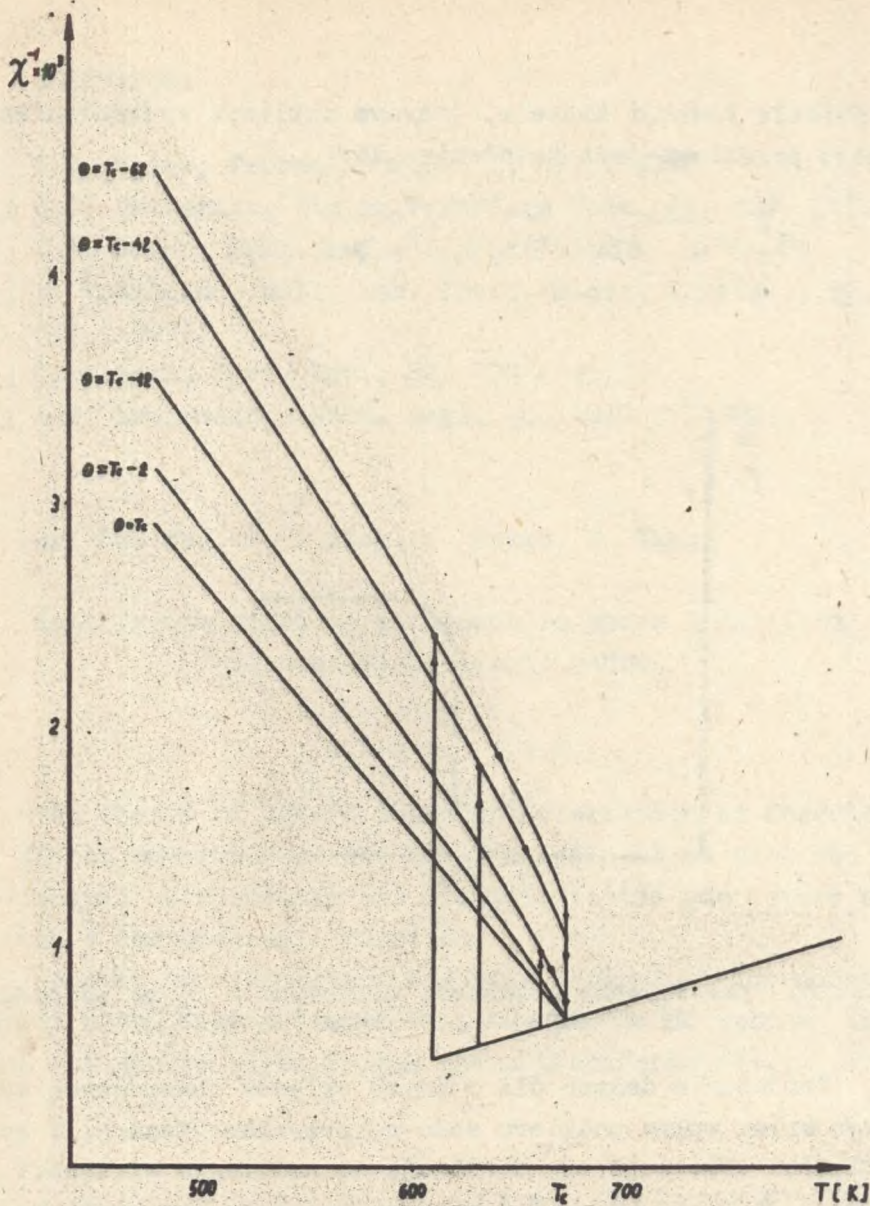
Własności dielektryczne polikrystalicznych próbek badanego materiału do 800 K są zdeterminowane przez efekty towarzyszące przemianę P - R (wg terminologii używanej przez Megaw [1]). Ogólnie, jak to przedstawia rys. 4, obserwowany kształt krzywych  $\chi^{-1}(T)$  jest typowy dla przemiany fazowej AFE - PE z wyraźną histerezą termiczną  $\Delta T$ . Zarówno w zakresie AFE, w PE, jak również w zakresie histerezy w procesie chłodzenia (H) obserwuje się statystycznie znaczące zależno-

ści liniowe funkcji  $\chi^{-1}(T)$  odpowiadające prawu Curie - Weissa. W zakresie H dla procesu grzania występuje zmiana spadku funkcji  $\chi^{-1}(T)$ . W zakresie tym  $\chi^{-1}(T)$  można przybliżyć prostą o nachyleniu równym w przybliżeniu  $\lambda_{AFE} + \lambda_{PE}$ . Stosunek wielkości  $\lambda_{AFE}/\lambda_{PE}$  dla większości próbek jest bliski 4. Wyjątkiem są tu próbki o składzie bogatym w sód. Przecięcie prostych  $\chi_{AFE}^{-1}(T)$  i  $\chi_{PE}^{-1}(T)$  występuje z dużą dokładnością (lepszą niż 10 K) w maksimum podatności dla procesu grzania. Przebieg krzywej  $\chi^{-1}(T)$  w zasadniczych rysach - wyjąwszy obszar histerezy termicznej - tłumaczy przyjęcie  $T_c = \theta = 672$  K,  $2 a f_c = a^2 g_c = 0.165 \cdot 10^{-6}$ ,  $\lambda = 2.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Wynika stąd, że  $h^2/j = 0$ , tzn.  $|j| \gg |h|$ .

Taka interpretacja jest zgodna z klasyczną teorią przemian fazowych, wg której histereza termiczna przejścia fazowego jest wynikiem występowania barier energetycznych w procesie nukleacji nowej fazy. W tym przypadku nukleacja fazy uporządkowanej byłaby związana z barierą energetyczną prowadzącą do przechłodzenia fazy nieuporządkowanej. Przebieg krzywej grzania  $\chi^{-1}(T)$  w zakresie H wskazuje jednak na to, że  $|\chi_{AFE}^{-1}(T_c) - \chi_{PE}^{-1}(T_c)| > 0$  a zatem należy przyjąć, że  $T_c \neq \theta$ . W takim przypadku stosunek nachyleń obydwu odcinków prostych powinien być różny od czterech. Jak przedstawiono na rys. 5 większość wielkości  $|T_c - \theta|$  prowadzi do zwiększenia stosunku

$$\frac{\partial \chi_{AFE}^{-1}(T)}{\partial T} / \frac{\partial \chi_{PE}^{-1}(T)}{\partial T}$$

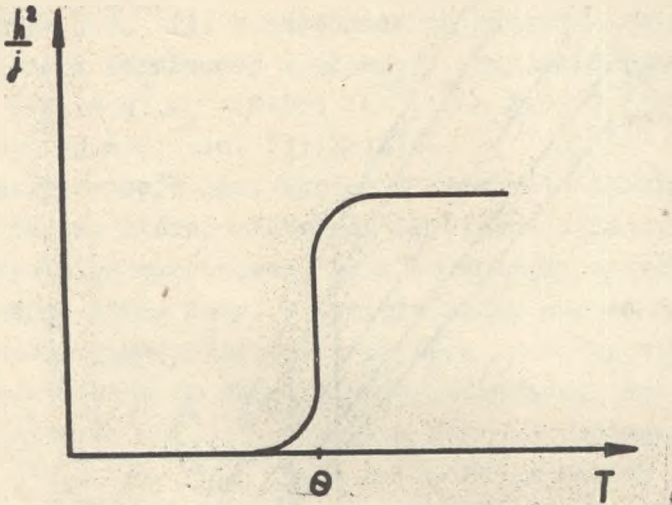
dla dowolnej temperatury.



Rys. 5. Zależności  $\chi^{-1}(T)$  obliczone zgodnie z postacią energii swobodnej zaproponowaną przez C. Kittela przy założeniu  $T_c = 672$  K oraz stałej wartości  $g(T) = g_0$ .

W świetle funkcji Kittela, jedynym możliwym wyjaśnieniem takiego przebiegu jest założenie, że:

$$\frac{h^2}{j} = 0 \quad \text{dla} \quad T \leq \theta, \quad \frac{h^2}{j} > 0 \quad \text{dla} \quad T > \theta$$



Rys. 6. Przewidywana zależność wielkości  $h^2/j$  od temperatury w zakresie przejścia fazowego

Porównanie danych dla różnych składów chemicznych wykazuje silny wpływ nadmiaru sodu na przemianę fazową. W szczególności obserwuje się tendencję do obniżenia wielkości  $\lambda_{AFE}$ ,  $\lambda_{PE}$  i  $|T_H - T_L|$  wraz ze wzrostem proporcji  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



## LITERATURA

- [1] H.D. Megaw, *Ferroelectrics*, 7, 87, (1974).
- [2] O.J. Prokopało, *Fizika Tvierdogo Tela*, 21, 3073 (1979).
- [3] L.E. Cross, *Phil. Mag.*, 1, 76 (1956).
- [4] Y. Bouilland, *Bull. Soc. Franc. Miner. Crystal.*, 92, 347 (1969).
- [5] C. Kittel, *Phys. Rev.*, 82, 729 (1951).
- [6] A.F. Devonshire, *Phil. Mag.*, 40, 1040 (1949).

W. Bak, Cz. Kuś, W.S. Ptak, W. Smiga, K. Tkacz

### Antiferroelectric - paraelectric phase transition in nonstoichiometric $\text{NaNbO}_3$

#### A b s t r a c t

The theory of AFE-PE phase transformation as formulated by Kittel is reviewed. The experimental values obtained from dielectric measurements are related, to the parameters of Kittel's thermodynamic function.

Some of the parameters has been determined for nonstoichiometric  $\text{NaNbO}_3$ . It is found that the excess of sodium in samples influences strongly the phase transformation.