

J. Suchanicz¹, M. Nowakowska Malczyk¹, Z. Rajfur¹

Dielektryczne własności tytanianu sodowo-bizmutowego $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

Tytanian sodowo-bizmutowy (NBT) należy do grupy złożonych perowskitów, w których równoważne położenia krystalograficzne zajmują jony różnego rodzaju. Dla NBT wyróżnia się cztery charakterystyczne temperatury [1,2]: trzy temperatury przejść fazowych ($520 - 540^\circ\text{C}$, 320°C , 200°C) oraz temperaturę "izotropizacji" równą $230 \pm 5^\circ\text{C}$ dla procesu chłodzenia i $280 \pm 10^\circ\text{C}$ dla procesu grzania. W zakresie temperatur $520 - 540^\circ\text{C}$ jest przejście między fazami kubiczną i tetragonalną. Istnienie tego przejścia potwierdzają badania rentgenowskie oraz badania rozpraszania neutronów [3,4].

W temperaturze 320°C obserwuje się maksimum przenikalności dielektrycznej oraz anomalię temperaturowej zależności współczynnika rozszerzalności termicznej [5,6]. Autorzy pracy [7] wysuwają tezę o antyferroelektrycznym charakterze fazy w zakresie temperatur $320 - 200^\circ\text{C}$. Autorzy prac [1,8,9] podtrzymują tę tezę, wiążąc maksimum przenikalności w 320°C

¹ Instytut Fizyki WSP, ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków.

z rozmytym antyferroelektrycznym przejściem fazowym. W pracy [10] wskazuje się na przejście strukturalne w temperaturze $320 \pm 5^{\circ}\text{C}$ z fazy romboedrycznej do tetragonalnej w procesie grzania. Jednakże badania rentgenowskie przeprowadzone przez autorów pracy [1] nie wykazują żadnych zmian strukturalnych w tej temperaturze. Nie zaobserwowano także zmian struktury domenowej oraz anomalii temperaturowej zależności dwójłomności [8,10].

Badania rozpraszania neutronów przyporządkowują przejściu w 320°C kondensację modu R_{25} [2]. Równocześnie badania te nie wykazują przemieszczeń jonów, które by potwierdzały antyferroelektryczny charakter przejścia w 320°C .

W temperaturze zwanej temperaturą "izotropizacji" obserwuje się: maksimum $d\varepsilon/dT$, zaciemnienie kryształu w świetle spolaryzowanym oraz zmianę znaku dwójłomności. Niektórzy autorzy przypuszczają, że efekty te są związane z przejściem między fazami romboedryczną i tetragonalną [3,5,8].

Temperatura 200°C jest temperaturą przejścia do fazy ferroelektrycznej. Jednak badania rentgenowskie nie wykazują w tej temperaturze żadnych zmian strukturalnych [1]. Nie obserwuje się też anomalii na temperaturowej zależności dwójłomności [8].

Wyniki wyżej zaprezentowanych prac wykazują szereg kontrowersji dotyczących własności NBT w zakresie temperatur $200 - 320^{\circ}\text{C}$. Dotychczasowe badania NBT były skoncentrowane głównie na monokryształach. W badaniach tych bardzo mało uwagi poświęcono własnościom dielektrycznym NBT. Autorzy niniejszej pracy przeprowadzili badania własności dielektrycznych ceramicznego NBT w zakresie temperatur od pokojowej do 600°C dla kilku częstości pola pomiarowego. Zbadano również wpływ stałego pola elektrycznego na przesunięcie temperatur przejść fazowych.

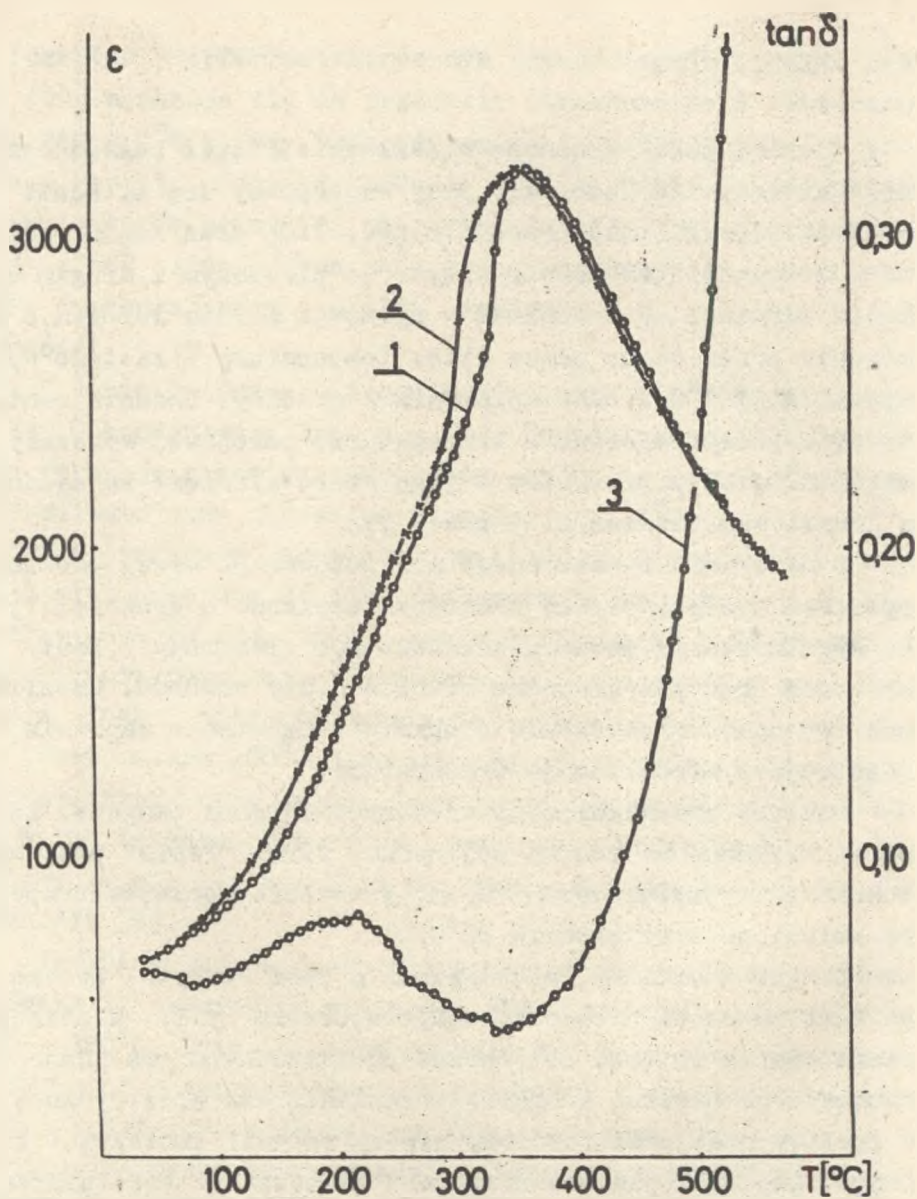
EKSPERYMENT

Ceramikę NBT wykonano w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Śląskiego przy współpracy dra A. Kani. Spiekano trzykrotnie proszki Bi_2O_3 , TiO_2 oraz Na_2CO_3 dobre w stosunku stechiometrycznym. Po pierwszym i drugim spiekaniu ceramiki rozdrabniano w agatowym młynie kulowym, a następnie przesiewano przez sito. Temperatura trzeciego spieku wynosiła 1160°C a czas spiekania 2 godziny. Badania rentgenowskie przeprowadzone w temperaturze pokojowej wykazały, że materiał jest perowskitem, a jego stałe sieciowe są zgodne z danymi zamieszczonymi w pracy [5].

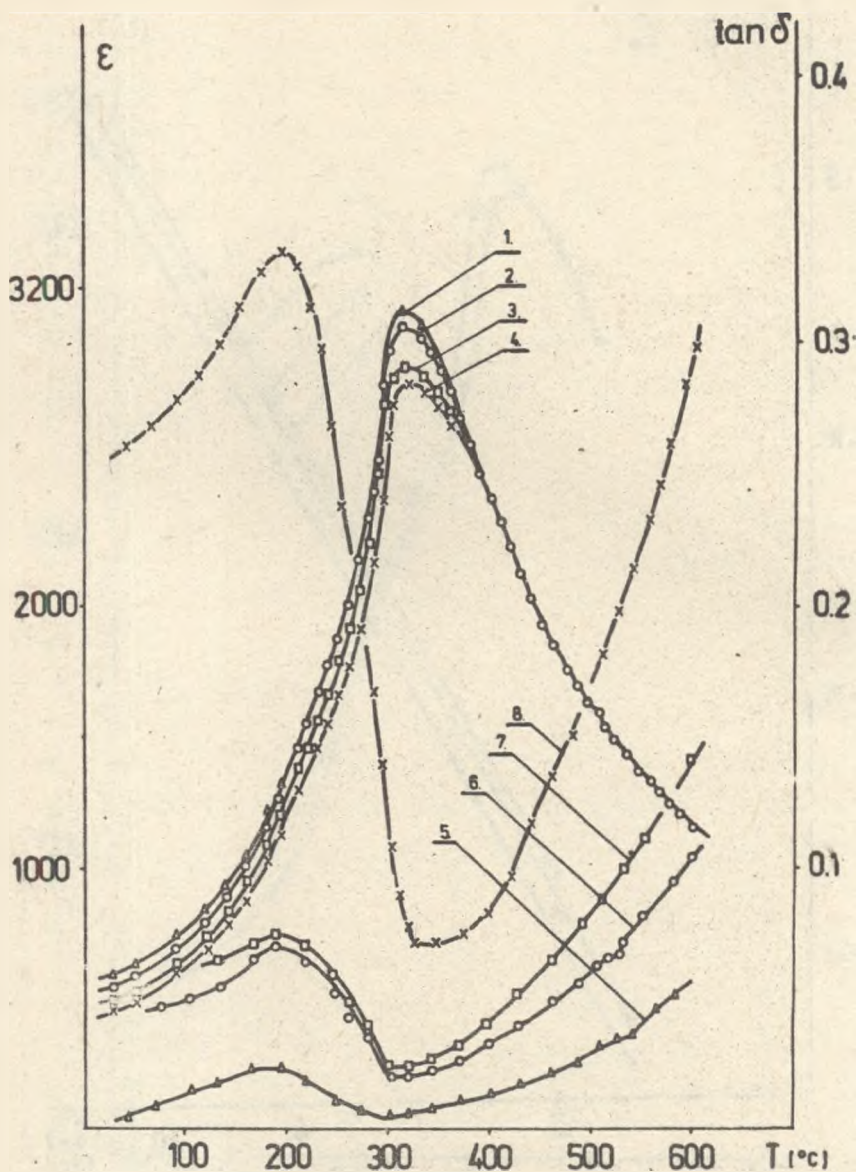
Z materiału ceramicznego przygotowanego wyżej omówionym sposobem wycięto płytki prostopadkościenne o grubości 1,3 mm. Po wypolerowaniu powierzchni nałożono elektrody z pasty srebrnej oraz przymocowano cienkie druty srebrne. Umożliwiły one swobodne umieszczenie próbki w termostacie zapewniającym regulację i stabilizację temperatury.

Pomiary przenikalności elektrycznej oraz tangensa kąta strat wykonano na mostku pojemności firmy "Tesla" przy amplitudzie pola pomiarowego 5 V/cm. W trakcie pomiarów temperaturę zmieniano z szybkością $70^\circ\text{C}/\text{h}$.

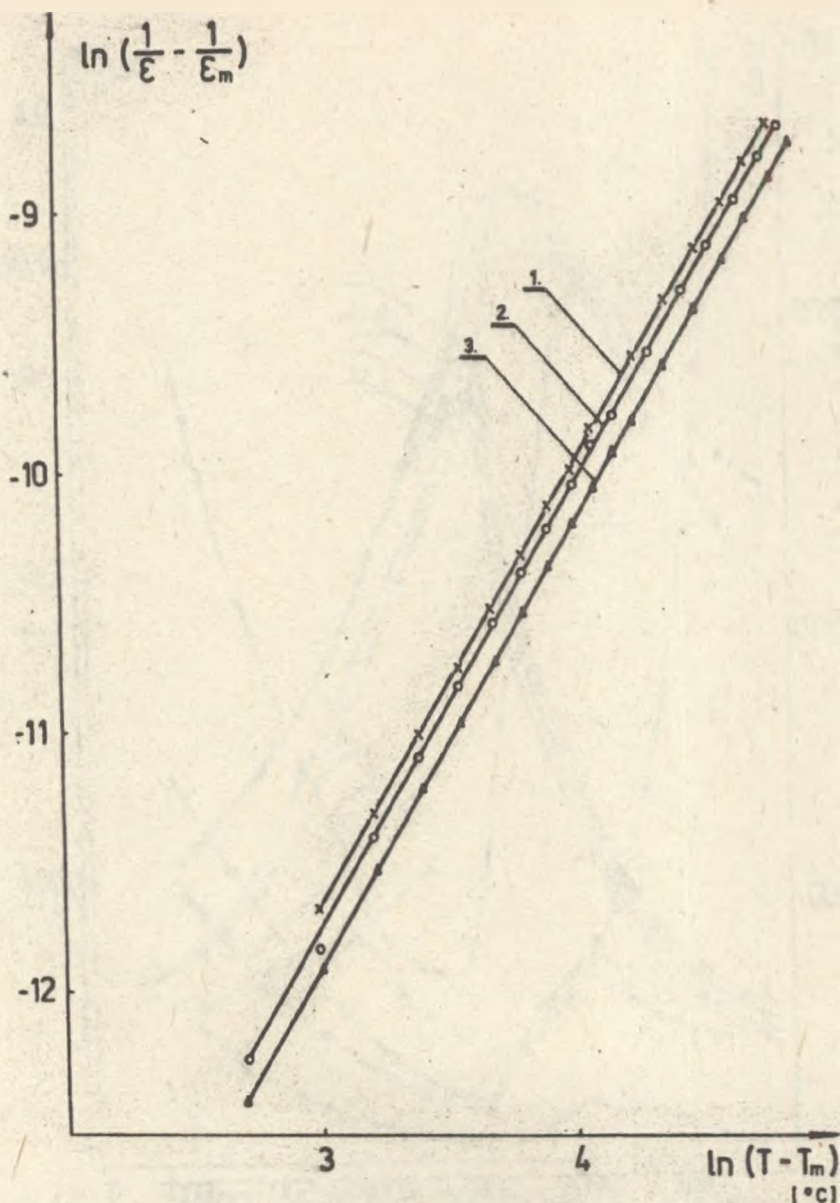
Z rys. 1 widzimy, że maksimum ϵ jest rozmyte. Zwraca uwagę fakt znacznej histerezy temperaturowej $\epsilon(T)$. W przeciwieństwie do autorów dotychczas publikowanych prac, daje się zauważyć nieznaczną anomalię przenikalności elektrycznej w okolicy przejścia fazowego między fazami: kubiczną i tetragonalną. Kolejna anomalia jest widoczna w temperaturze około 230°C . Anomalia ta związana jest z przejściem do fazy ferroelektrycznej.



Rys. 1 Zmiany temperaturowe przenikalności elektrycznej: 1 - proces grzania, 2 - proces chłodzenia; oraz tangensa kąta strat: 3 - proces grzania. Częstość pola pomiarowego 0.001 MHz

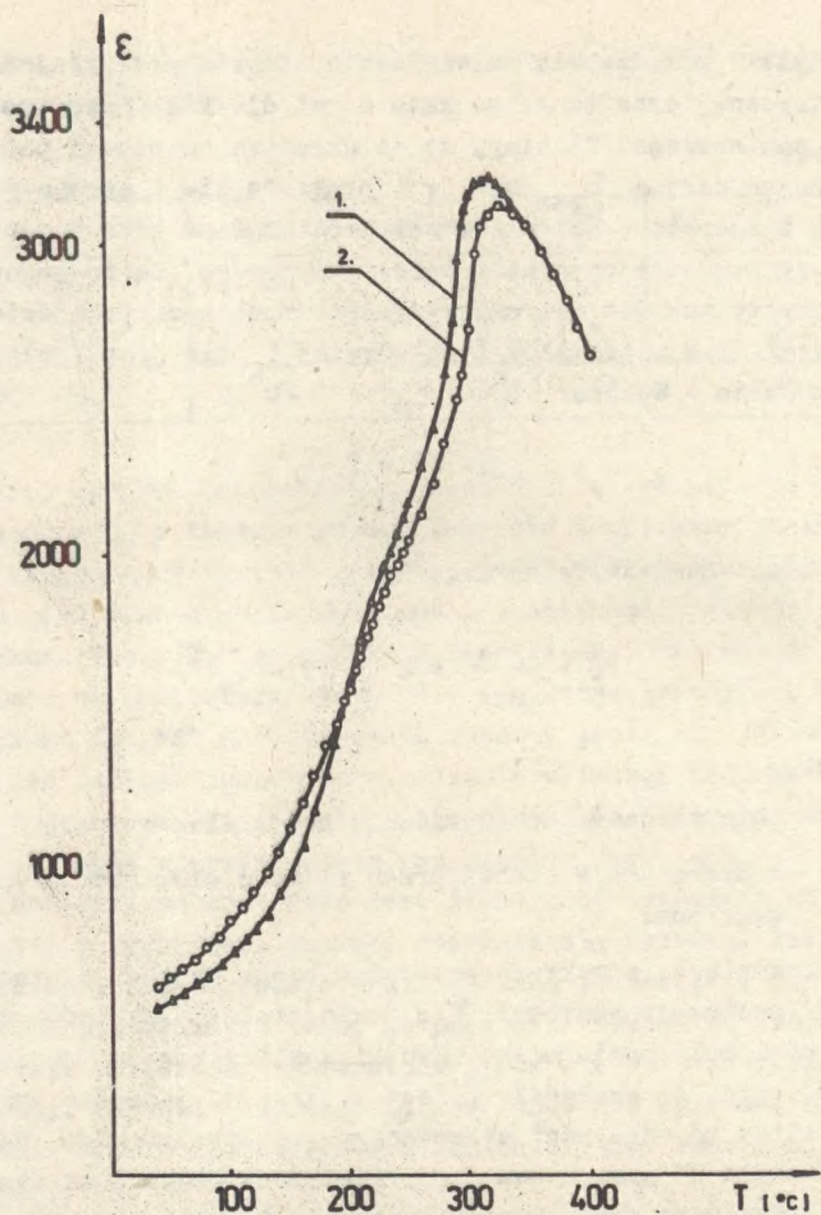


Rys. 2. Zmiany temperaturowe przenikalności elektrycznej: 1 - 0.164 MHz, 2 - 0.5 MHz, 3 - 1 MHz, 4 - 5 MHz; oraz tangensa kąta strat: 5 - 0.164 MHz, 6 - 0.5 MHz, 7 - 1 MHz, 8 - 5 MHz. Pomiary wykonano w procesie grzania.



Rys. 3. Wykres zależności $\ln \frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_{\max}}$ od $\ln(T - T_m)$:

1 - 5 MHz, 2 - 0.6 MHz, 3 - 0.001 MHz. Pomiary wykonano w procesie grzania



Rys. 4. Zmiany temperaturowe przenikalności elektrycznej: 1 - 10 kV/cm, 2 - 0 kV/cm. Pomiary przeprowadzono w procesie grzania przy częstotliwości pola pomiarowego 0.001 MHz

Rys. 2 przedstawia zmiany temperaturowe przenikalności elektrycznej oraz tangensa kąta strat dla kilku częstotliwości pola pomiarowego. Widzimy, że ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego wartość ϵ_{\max} maleje i przesuwana się w stronę wyższych temperatur. Natomiast wartość tangensa kąta strat rośnie ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego. Są to cechy charakterystyczne dla ferroelektryków z rozmytymi przejściami fazowymi. Dla materiałów tych powyżej T_c nie jest spełnione prawo Curie - Weissa:

$$\epsilon^{-1} = \frac{T - T_0}{C} \quad (1)$$

lecz tzw. "Curie - Weiss like law":

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_{\max}} = C'^{-1} (T - T_m)^{\gamma} \quad (2)$$

gdzie:

ϵ_{\max} - maksymalna wartość przenikalności elektrycznej,

T_m - temperatura, w której przenikalność elektryczna osiąga maksimum.

Korzystając z wykresu przedstawionego na rys. 3 oraz wzoru (2) policzono wykładnik γ , a także stałą C' dla różnych częstotliwości pola pomiarowego. Wyniki zamieszczono w tabeli 1. Okazuje się, że wykładnik γ jest większy od jedności oraz nie zależy od częstotliwości stosowanego pola pomiarowego. Natomiast stała C' jest o dwa rzędy wielkości większa od stałej C z klasycznego prawa Curie-Weissa dla ferroelektryków z ostrym przejściem fazowym oraz zależy od częstotliwości stosowanego pola pomiarowego. Podobne wyniki otrzymali autorzy pracy [11] dla innych ferroelektryków z rozmytymi przejściami

mi fazowymi. W zakresie temperatur do około 20°C powyżej T_m wykładnik $\gamma \neq \text{const.}$

Tabela 1

| Częstotliwość | Zakres temperatur | γ | $C \cdot 10^5 \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$ |
|---------------|--|----------|--|
| 5 MHz | $20^{\circ}\text{C} < T - T_m < 130^{\circ}\text{C}$ | 1,67 | 174 |
| 0,6 MHz | $20^{\circ}\text{C} < T - T_m < 130^{\circ}\text{C}$ | 1,67 | 190 |
| 0,001 MHz | $20^{\circ}\text{C} < T - T_m < 130^{\circ}\text{C}$ | 1,67 | 220 |

Pod wpływem nałożonego stałego pola elektrycznego w temperaturze T_m , a także w pewnym zakresie temperatur poniżej tej temperatury wartość przenikalności elektrycznej rośnie (rys. 4). Równocześnie maksimum przenikalności elektrycznej przesuwa się w stronę niższych temperatur. Obserwowane zjawisko jest charakterystyczne dla antyferroelektryków. Podobny efekt dla NBT zaobserwowali autorzy pracy [7]. Wniosek ten nie znalazł jednak potwierdzenia w innych badaniach.

Obserwowane dla NBT rozmycie przejścia fazowego może być związane z przypadkowym rozłożeniem jonów sodu i bizmutu. Materiał makroskopowo jest jednorodny natomiast mogą istnieć mikroskopowe obszary różniące się składem. Każdy z takich obszarów będzie posiadał inną temperaturę Curie. Może to prowadzić do tego, że przejście fazowe nie zajdzie w ściśle określonej temperaturze, lecz w pewnym zakresie temperatur. Badania rozpraszania neutronów nie wykazały uporządkowania dalekiego zasięgu w rozłożeniu jonów sodu i bizmutu [2].

LITERATURA

- [1] V.A. Isupov et al., *Ferroelectrics Letters* 2, 205 (1984).
- [2] S.B. Vakhrushev et al., *Ferroelectrics* 63, 153 (1985).
- [3] I.A. Zvirgds et al., *Ferroelectrics* 40, 75 (1982).
- [4] S.B. Vakhrushev et al., *Fiz. Tw. Tela* 25, 2529 (1983).
- [5] G.A. Smolenskij et al., *Fiz. Tw. Tela* 2, 2982 (1960).
- [6] I.P. Pronin et al., *Ferroelectrics* 25, 395 (1980).
- [7] K. Sakada and Y. Masuda, *Ferroelectrics* 7, 347 (1974).
- [8] T.V. Kruzina et al., *Kristallografiya* 26, 852 (1981).
- [9] I.P. Pronin et al., *Pisma v ZhTF* 5, 705 (1979).
- [10] V.A. Isupov and T.V. Kruzina, *Izv. Ak. Nauk SSSR Seria Fiz.* 47, 616 (1983).
- [11] K. Uchino and S. Nomura, *Ferroelectrics Letters* 44, 55 (1982).

J. Suchanicz, M. Nowakowska-Malczyk, Z. Rajfur

Dielectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

A b s t r a c t

The experiments were carried out on dielectric ceramic sodium - bismuth titanate for some frequency of the applied electric field.

The effect of the applied constant electric field on the shift temperature of the phase transition has been studied. These data show that the phase transition has a diffuse character.