

## Влияние термической обработки на электрические свойства кристаллов $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

Т.В. Крузина<sup>1</sup>, В.М. Сидак<sup>1</sup>, М.П. Трубицын<sup>1</sup>, С.А. Попов<sup>1</sup>, Я. Суханич<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара  
пр.Гагарина 72, 49010, Днепропетровск, Украина

<sup>2</sup>Institute of Physics, Pedagogical University,  
ul. Podchorazych 2, 30-84 Krakow, Poland

В работе исследуются электрические свойства предварительно не обработанных и отожженных в атмосфере воздуха монокристаллов  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . Измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и электропроводности  $\sigma$  проведены в интервале температур 300-800 К и диапазоне частот 0.5-100 кГц. Показано, что выше 620К  $\epsilon$  и  $\sigma$  проявляют температурный гистерезис и сильно зависят от условий термической обработки. Изучение электрических свойств образцов, отожженных в воздухе, позволяет предположить, что низкочастотная дисперсия  $\epsilon$  в области 670 К обусловлена медленно релаксирующими дипольными комплексами, которые образуются с участием кислородных вакансий. При нагревании выше 750К дипольные комплексы диссоциируют, образовавшиеся в результате подвижные дефекты дают вклад в температурный рост  $\sigma$ .

**Ключевые слова:** натрий-висмутовый титанат  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , диэлектрическая проницаемость, электропроводность.

У роботі досліджуються електричні властивості попередньо не оброблених та відпалених в атмосфері повітря монокристалів  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . Вимірювання діелектричної проникності  $\epsilon$  і електропровідності  $\sigma$  проведені в інтервалі температур 300-800 К і діапазоні частот 0.5-100 кГц. Показано, що вище 620К  $\epsilon$  і  $\sigma$  проявляють температурний гистерезис і сильно залежать від умов термічної обробки. Вивчення електричних властивостей зразків, відпалених в повітрі, дозволяє припустити, що низькочастотна дисперсія  $\epsilon$  в області 670 К обумовлена дипольними комплексами, що повільно релаксують та утворюються за участю кисневих вакансій. При нагріванні вище 750К дипольні комплекси дисоціюють, в результаті утворюються рухливі дефекти, які дають внесок у температурне зростання  $\sigma$ .

**Ключові слова:** натрій-вісмутівий титанат  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , діелектрична проникність, електропровідність.

Electric properties of as-grown and annealed in air  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  single crystals are studied. Measurements of dielectric permittivity  $\epsilon$  and conductivity  $\sigma$  have been performed in the temperature region 300-800 K and in the frequency range 0.5-100 kHz. It has been shown that above 620 K  $\epsilon$  and  $\sigma$  exhibit temperature hysteresis and strongly depend on the heat treatment conditions. Studying of the electric properties of the samples annealed in air makes possible to suppose that low frequency dispersion of  $\epsilon$  around 670 K is due to slow relaxing dipole complexes, formed by oxygen vacancies. On heating above 750 K dipole complexes dissociate and arising mobile defects contribute to  $\sigma$  temperature growth.

**Keywords:** sodium bismuth titanate  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , dielectric permittivity, electrical conduction.

### Введение

Материалы на основе содержащей свинец керамики  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZT) до настоящего времени широко применяются для создания электромеханических преобразователей, сенсоров, датчиков. Современные экологические требования, однако, жестко ограничивают использование соединений, содержащих свинец, что стимулирует поиск новых экологически безопасных пьезоэлектрических материалов. Натрий-висмутовый титанат  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (NBT) и твердые растворы на его основе рассматриваются как наиболее

перспективные материалы с высокими значениями пьезо- и пьезоэлектрических коэффициентов [1,2]. NBT относится к числу сложных перовскитов со структурой типа  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$ . При охлаждении кристаллы NBT претерпевают последовательность фазовых переходов: при  $T_C \approx 810\text{K}$  – переход из кубической в тетрагональную сегнетоэластическую фазу, ниже  $T_R \approx 490\text{K}$  наблюдается ромбоэдрическая сегнетоэлектрическая фаза [3-5]. В указанном интервале зафиксированы необычные, размытые по температуре частотно зависящие аномалии диэлектрических свойств [4,6], акустических

параметров [7]. Совокупность полученных данных позволяет рассматривать NBT как сегнетоэлектрик-релаксор с разупорядочением ионов в А - подрешетке. Несмотря на многочисленные исследования, до настоящего времени остаются открытыми многие вопросы о природе фаз NBT. Нет единого мнения о фазовом состоянии NBT в температурной области между размытым максимумом  $\epsilon$  при  $T_m \approx 620$  К и  $T_R \approx 490$ К. Противоречивы предположения относительно природы пика диэлектрической проницаемости в области температур 650-850К [8, 9]. Вероятно, ряд несоответствий может быть связан с различной чистотой используемых химических реактивов, особенностями технологии получения керамики и выращивания кристаллов. Известно, что содержание собственных дефектов можно контролировать путем термической обработки в различных атмосферах и при разных температурах. В данной работе приводятся результаты изучения электрических свойств монокристаллов NBT, не подвергавшихся предварительной термической

обработке и отожженных в воздухе при температурах 870 К и 1070 К.

### Экспериментальные результаты

Монокристаллы NBT были выращены методом Чохральского. Платиновые электроды наносились методом магнетронного напыления в атмосфере аргона на плоскости (001). Термическая обработка образцов осуществлялась в атмосфере воздуха при температурах 870К и 1070К в течение 8ч и 1ч соответственно. Измерения  $\epsilon$  и  $\sigma$  проводились с помощью моста переменного тока Р5083 в области температур 300-800К и диапазоне частот 0.5-100кГц.

На рис.1 показаны зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  и электропроводности  $\sigma(1/T)$  исходных, не подвергавшихся обработке, монокристаллов NBT, измеренные в режиме нагревания (рис.1 а) и охлаждения (рис.1 б). В соответствии с рис. 1а при нагревании на зависимости  $\epsilon(T)$  наблюдается ряд аномалий: перегиб при  $T_R \approx 490$ К, размытый

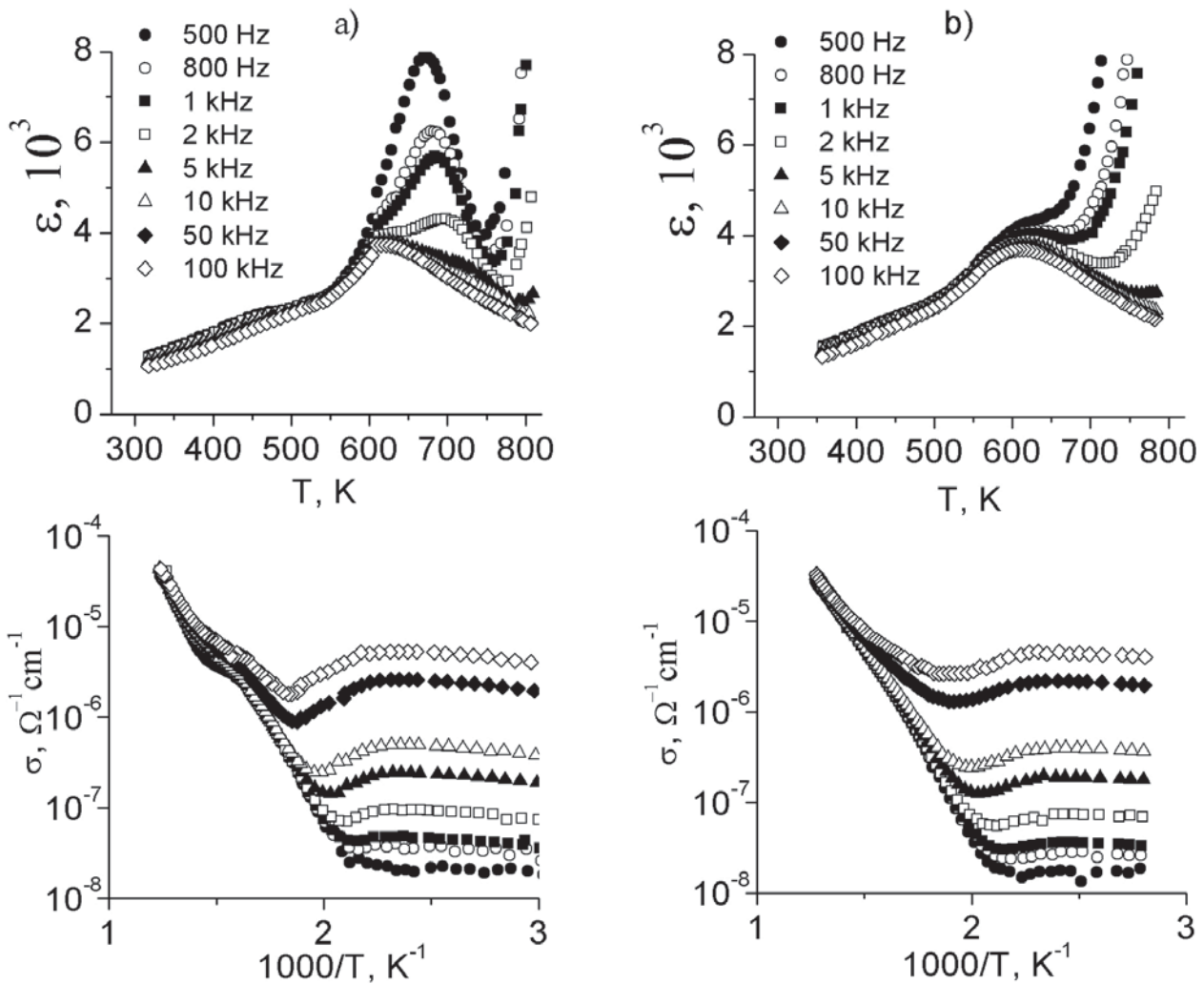


Рис.1. Зависимости  $\epsilon(T)$  и  $\sigma(1/T)$  исходных, не подвергавшихся обработке, кристаллов NBT при нагревании (а) и охлаждении (б).

максимум при  $T_m \approx 620$  К, частотно зависимый пик вблизи 670К и нелинейный рост  $\epsilon$  выше 750К. Релаксационный максимум при 670К хорошо различим только при низких частотах измерительного поля ( $f < 5$  кГц). На кривых  $\sigma(1/T)$ , представленных в координатах Аррениуса (рис.1а), видны два интервала с различным характером зависимости  $\sigma$  от температуры и частоты. Ниже 500 К  $\sigma$  слабо зависит от  $T$ , но имеет место существенная зависимость от частоты  $f$ . При  $T > 750$  К  $\sigma$  практически не зависит от  $f$ , но экспоненциально возрастает с температурой. Перегибы кривых  $\sigma(1/T)$  соответствуют обсуждаемым выше аномалиям  $\epsilon(T)$ .

Сравнение зависимостей  $\epsilon(T)$  и  $\sigma(1/T)$ , измеренных в режиме нагревания (рис.1а) и охлаждения (рис. 1b), указывает на наличие температурного гистерезиса. Следует отметить, что релаксационный максимум  $\epsilon(T)$  при 670К наблюдается только на первом цикле нагревания и отсутствует при последующих циклах нагревания и охлаждения. Подобное поведение

свидетельствует о наличии в исходных образцах медленно релаксирующих дипольных дефектов. По-видимому, содержание дипольных дефектов уменьшается при нагревании выше 750К, в результате чего релаксационный максимум  $\epsilon$  при 670К не регистрируется при последующих температурных циклах (рис.1 а,b). Оценка энергии активации электропроводности по наклону линейных участков зависимостей  $\sigma(1/T)$  дает величины 0.9 eV при нагревании (рис.1а) и 0.7 eV при охлаждении (рис.1b).

Для выяснения природы низкочастотных вкладов в электрические свойства,  $\epsilon$  и  $\sigma$  были измерены при нагревании образцов, отожженных в атмосфере воздуха при температурах 870 К ( $t \sim 8$ ч) и 1070 К ( $t \sim 1$ ч). Сравнение результатов, представленных на рис.1 и рис.2, показывает, что отжиг при 870 К приводит к подавлению релаксационного максимума  $\epsilon$  при 670К и уменьшению электропроводности. Отжиг при 1070 К приводит также к подавлению аномального возрастания диэлектрической проницаемости в области

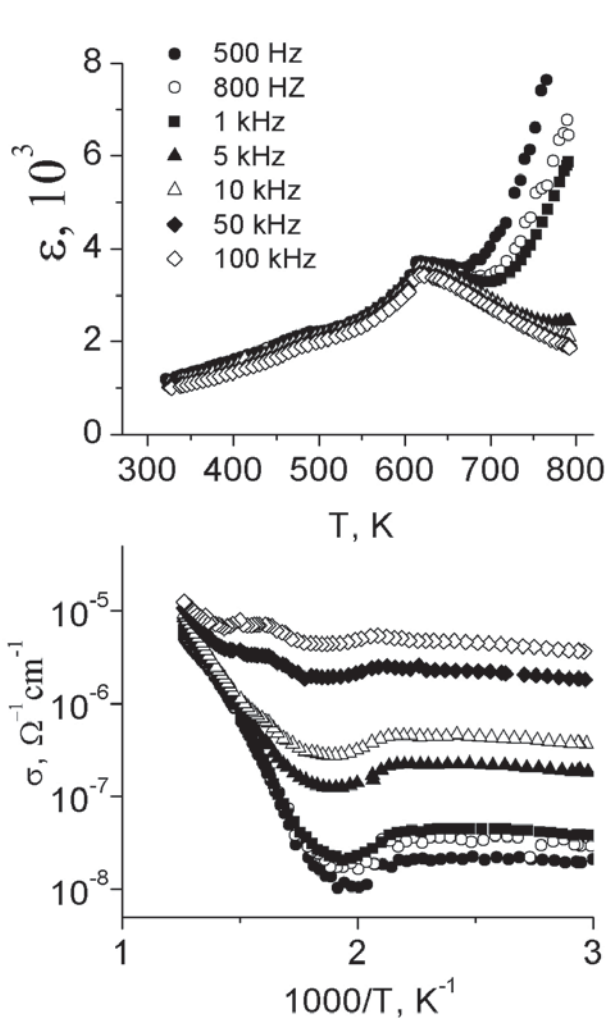


Рис. 2. Зависимости  $\epsilon(T)$  и  $\sigma(1/T)$  образцов NBT, отожженных в воздухе при 870 К в течение 8 часов, при нагревании.

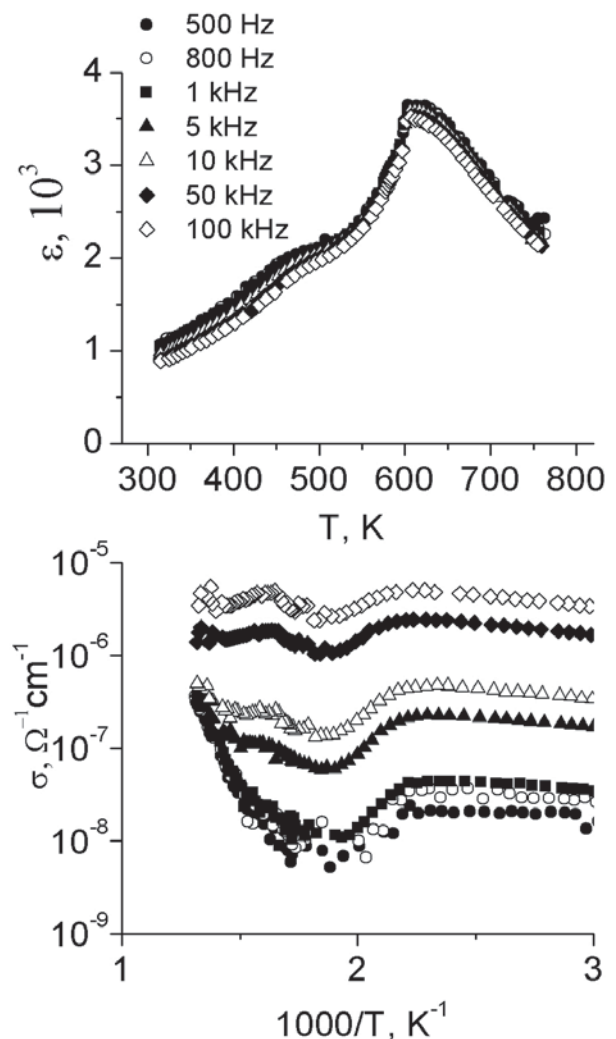


Рис. 3. Зависимости  $\epsilon(T)$  и  $\sigma(1/T)$  образцов NBT, отожженных в воздухе при 1070К в течение 1 часа, при нагревании.

высоких температур ( $T > 750\text{K}$ ) (рис.3), наблюдавшегося вследствие емкостных эффектов в исходных (рис.1) и отожженных при 870 К (рис.2) образцах. Отжиг при 1070 К приводит к дальнейшему уменьшению  $\sigma$ , на зависимостях рис.3 участок с экспоненциальным ростом электропроводности практически отсутствует.

### **Обсуждение результатов**

В соответствии с [10], разупорядочение ионов в А-позициях структуры NBT обусловлено испарением Na и Bi в процессе выращивания кристаллов. Для компенсации заряда, созданного вакансиями Na и Bi, образуется необходимое число кислородных вакансий. Вакансии катионов и анионов могут образовывать ассоциированные полярные комплексы, ответственные за низкочастотную диэлектрическую релаксацию. При высоких температурах полярные дефекты диссоциируют, несвязанные вакансии становятся подвижными и перемещаются во внешнем электрическом поле. В результате наблюдаются термически активированное нелинейное увеличение  $\epsilon$  вследствие емкостных эффектов ( $T > 750\text{K}$ , рис.1) и экспоненциальный рост  $\sigma$ . Ассоциация полярных дефектов после окончания первого цикла нагрев-охлаждение требует длительного времени, существенно превышающего характерные времена эксперимента. Поэтому при повторных циклах измерений релаксационный максимум  $\epsilon$  при 670К не регистрируется.

По данным работ [10,11] потери Bi и Na могут быть существенными при нагреве NBT выше 1400К. Следовательно, отжиг в атмосфере воздуха при 870 и 1070 К, главным образом, приводит к уменьшению кислородных вакансий. Значит, релаксационный максимум  $\epsilon$  при  $T \sim 670\text{K}$  (рис.1а) можно связать с поляризацией дипольных комплексов, в состав которых входят кислородные вакансии. Нагрев кристаллов выше 750К приводит к разрушению дипольных комплексов, несвязанные вакансии достаточно подвижны и дают вклад в увеличение  $\sigma$  при высоких температурах.

Отжиг в воздухе при 870 и 1070К уменьшает число кислородных вакансий. В результате релаксационный максимум  $\epsilon$  при  $T \sim 670\text{K}$  для отожженных кристаллов не фиксируется уже в первом цикле нагрева (рис.2, 3). Кроме того, изменяется характер зависимости  $\sigma(1/T)$  и режим экспоненциального температурного роста электропроводности не наблюдается вплоть до 800 К (рис.3). Это означает, что в кристаллах, отожженных в воздухе, процессы сквозной проводимости не проявляются во всем исследованном диапазоне температур.

### **Выводы**

Изучение электрических свойств исходных

и отожженных в атмосфере воздуха кристаллов NBT показали, что низкочастотная дисперсия  $\epsilon$  ( $T \sim 670\text{K}$ ) и термически активированный рост  $\sigma$  ( $T > 750\text{K}$ ) обусловлены структурными дефектами на основе кислородных вакансий. Полученные данные опровергают предположение о том, что релаксационный максимум  $\epsilon$  при 670К связан с фазовым переходом [8,9]. При нагреве дипольные комплексы диссоциируют и подвижные вакансии дают вклад в процессы переноса заряда.

1. T. Takenaka, K. Sakata. *Sensor Mater.*, 1, 123 (1988).
2. T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, 2236 (1991).
3. J.A. Zvirgzds, P.P. Kapostis, J.V. Zvirgzde, T.V. Kruzina. *Ferroelectrics*, 40, 75 (1982).
4. I.P. Pronin, P.P. Syrnikov, V.A. Isupov, V.M. Egorov, N.V. Zaitseva. *Ferroelectrics*, 25, 395 (1980).
5. G.O. Jones, P.A. Thomas. *Acta Cryst. B*, 58, 168 (2002).
6. V.A. Isupov, T.V. Kruzina. *Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser.*, 47, 616 (1983).
7. J. Petzelt, S. Kamba, J. Fabry, D. Noujni, V. Porokhonsky, A. Pashkin, I. Franke, K. Roleder, J. Suchanicz, R. Klein, G.E. Kugel. *J. Phys., Cond. Matter*, 16, 2719 (2004).
8. C.S. Tu, I.G. Siny, V.H. Schmidt. *Phys Rev B*, 49, 11550 (1994).
9. S.E. Park, S.J. Chung. *J Am Ceram Soc.*; 79, 1290, (1996).
10. T. Takenaka, H. Nagata. *Sodium Bismuth Titanate-Based Ceramics: Sodium Bismuth Titanate-Based Ceramics*. In: Priya S, Nahm S, eds. *Lead-Free Piezoelectrics*, Springer, New York (2012), 255-290.
11. Sung YS, Kim MH: *Sodium Bismuth Titanate-Based Ceramics: Nonstoichiometry in  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  Ceramics* In: Priya S, Nahm S, eds. *Lead-Free Piezoelectrics*, Springer, New York (2012), 355-360.