

УДК 537.226.4

ДИСПЕРСИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКЕ $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ МОДИФИЦИРОВАННОЙ $BaTiO_3$

© 2019 г. А. В. Жирков¹, *, А. С. Сидоркин², Е. В. Воротников², А. И. Бурханов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Волгоградский государственный технический университет”, Волгоград, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный университет”, Воронеж, Россия

*E-mail: jibor@mail.ru

Поступила в редакцию 12.11.2018 г.

После доработки 29.03.2019 г.

Принята к публикации 27.05.2019 г.

В интервале температур 25–120°C изучена дисперсия диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрической керамики на основе $(K,Na)NbO_3$, модифицированной титанатом бария с концентрациями 0.01, 0.02 и 0.04 мольных долей. Определены закономерности влияния модифицирующей добавки на дисперсию диэлектрической проницаемости в интервале частот 0.25–10⁵ Гц.

DOI: 10.1134/S036767651909031X

В настоящее время уделяется большое внимание получению и исследованию безсвинцовых сегнетоэлектрических керамик [1, 2]. Одними из наиболее перспективных материалов такого сорта являются содержащие висмут и барий твердые растворы на основе ниобатов щелочных металлов, проявляющие свойства релаксоров. Среди них особое место занимает ниобат калия–натрия (KNN) – твердый раствор сегнетоэлектрика $KNbO_3$ и антисегнетоэлектрика $NaNbO_3$. Наиболее интересным для практического применения является соединение $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$, в котором на морфотропной границе фаз ниже $T_C \approx 400^\circ\text{C}$ реализуется тетрагональная фаза, являющаяся сегнетоэлектрической. При более низких температурах в $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ имеет место структурный тетрагонально-орторомбический фазовый переход (ФП) при $T_{O-T} \approx 200^\circ\text{C}$. В случае легирования керамики KNN сурьмой наблюдается сдвиг обоих фазовых переходов в область более низких температур. Так, для состава $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.93}Sb_{0.07})O_3$ температура $T_{O-T} \approx 140^\circ\text{C}$, а температура $T_C \approx 280^\circ\text{C}$ [3].

Изменение электрофизических свойств рассматриваемой керамики для получения практически важных свойств возможно путем добавления в ее состав модифицирующих добавок титаната бария (BT) или цирконата бария. В частности, в ряде работ отмечено улучшение электромеханических характеристик сегнетокерамик на основе KNN при введении в них добавок $BaZrO_3$ или $BaTiO_3$.

При этом отмечается, что для составления полной картины влияния модифицирующих добавок необходимо проведение дальнейших исследований.

Цель данной работы – изучение дисперсии диэлектрической проницаемости ϵ' сегнетоэлектрической керамики на основе $(K,Na)NbO_3$, модифицированной титанатом бария в интервале температур 25–120°C.

Для экспериментов использовали образцы составов сегнетокерамики $(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.93}Sb_{0.07})O_3-xBaTiO_3 + 0.5 \text{ мол. \% } MnO_2, (KNNs7-xBT)$ с $x = 0.01; 0.02$ и 0.04 , изготовленные методом твердофазного синтеза [3, 4] с нанесенными серебряными электродами. Площадь образцов варьировалась от 24 до 10 мм², толщина составляла от 0.90 до 0.51 мм. Исследования дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ проводили с помощью импедансного анализатора Solartron-1260 с диэлектрическим интерфейсом Dielectric Interface-1296 на частотах (ν) 1–100 кГц. Действительную часть диэлектрической проницаемости материала находили по формуле $\epsilon' = CS/(\epsilon_0 d)$, где C – емкость образца, S – площадь электродов, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, d – толщина образца. Мнимую часть – по формуле $\epsilon'' = \epsilon' \text{tg}\delta$, где $\text{tg}\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь. Для измерений в интервале частот 0.25–1000 Гц использовали установку мостового типа.

Результаты исследования показали, что для состава KNNs7–0.01Ba в диапазоне 0.25–50000 Гц ϵ'

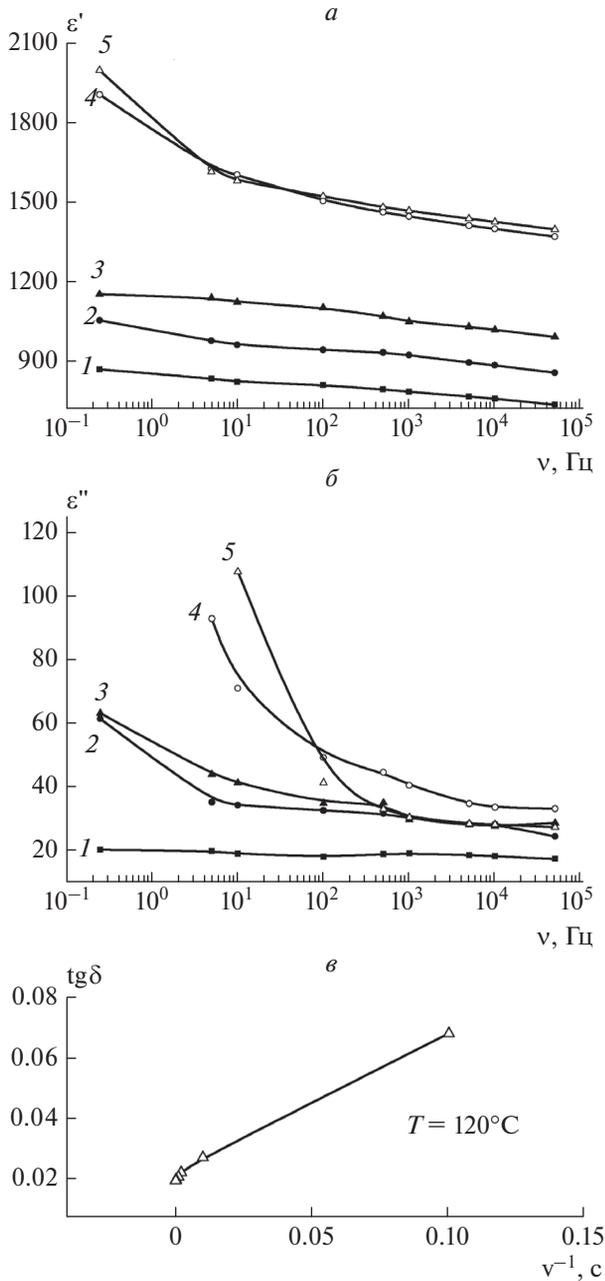


Рис. 1. Частотные зависимости: ϵ' (а) и ϵ'' (б) для состава KNNS7–0.01Ba при температурах: 1– 31, 2– 58, 3– 78, 4– 100, 5– 120°C; в – зависимость $\text{tg}\delta(\nu^{-1})$ при температуре 120°C.

монотонно убывает с повышением частоты ν во всем исследованном диапазоне температур $T = 31\text{--}120^\circ\text{C}$ (рис. 1а). Подобное поведение ϵ' отмечалось и для изученных ранее [5] составов $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{0.995}\text{Sb}_{0.005})\text{O}_3$, $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{0.99}\text{Sb}_{0.01})\text{O}_3$, $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{0.98}\text{Sb}_{0.02})\text{O}_3$.

Из анализа зависимостей $\epsilon'(\nu)$ следует, что в тетрагональной фазе ($T_{O-T} \approx 75\text{--}100^\circ\text{C}$ [4]) температура слабо влияет как на величину ϵ' , так и на ха-

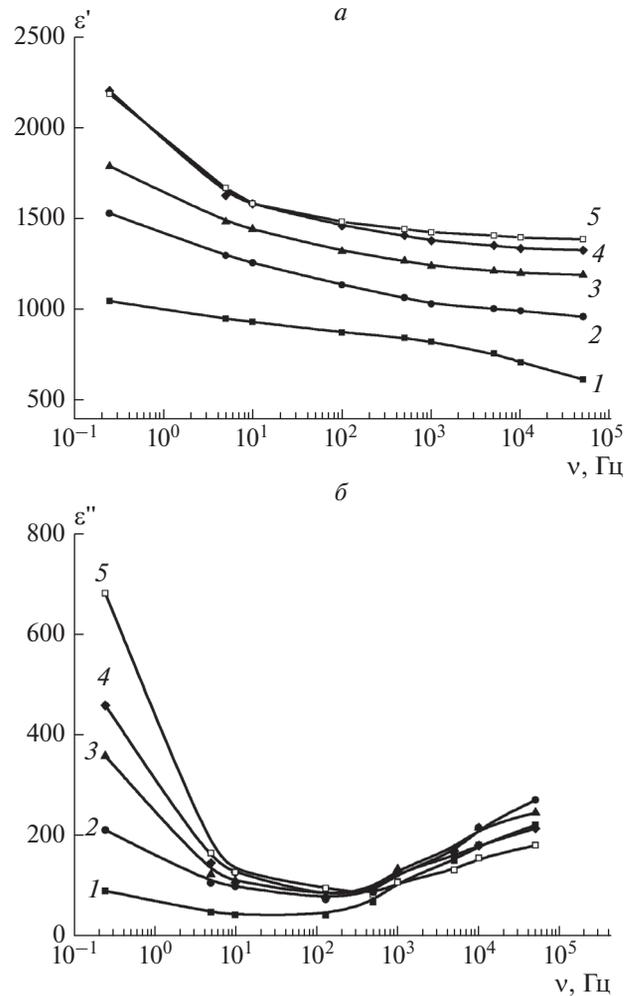


Рис. 2. Частотные зависимости ϵ' и ϵ'' для состава KNNS7–0.02Ba при температурах: 1– 25, 2– 55, 3– 65, 4– 75, 5– 85°C.

рактически ее дисперсии в диапазоне частот от 0.25 Гц до $5 \cdot 10^4$ Гц. При $T > T_{O-T}$ существенная дисперсия ϵ' наблюдается только на частотах менее 10 Гц. Данная инфранизкочастотная (ИНЧ) дисперсия вероятно связана с вкладом проводимости в процессы поляризации при повышенных температурах. Об этом свидетельствует линейная зависимость $\text{tg}\delta(\nu^{-1})$ в области относительно высоких температур (рис. 1в).

Сравнение полученных зависимостей $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$ с аналогичными зависимостями для керамики на основе KNN [7] показывает их идентичность. При этом характерная точка “излома” кривой $\epsilon''(\nu)$, ниже которой начинается сильный рост низкочастотных (НЧ) диэлектрических потерь, в условиях нашего эксперимента наблюдается при более низких частотах, чем в [7].

Для состава с концентрацией титаната бария $x = 0.02$ можно выделить две области дисперсии ϵ^* (рис. 2). При относительно низких температу-

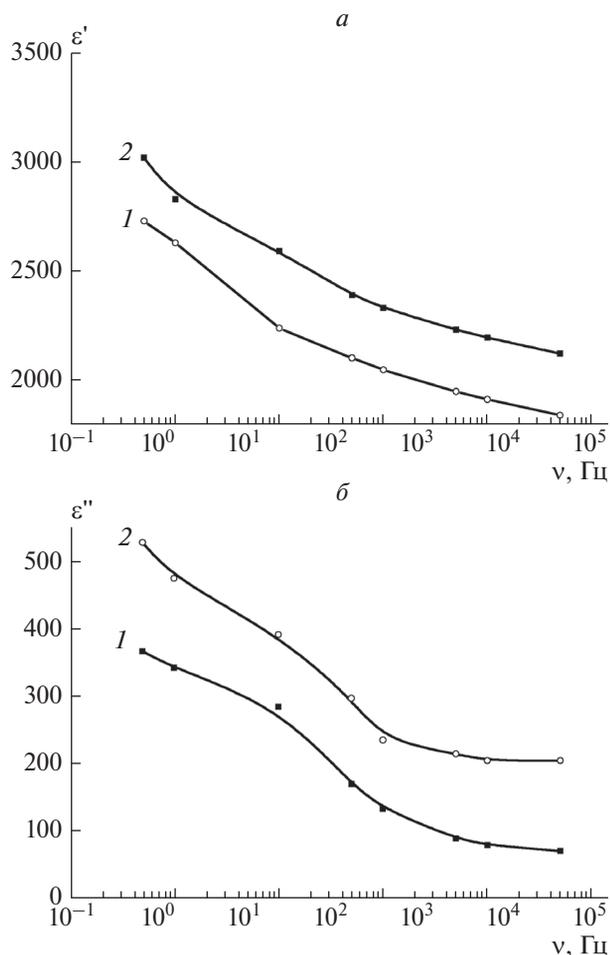


Рис. 3. Частотные зависимости ϵ' и ϵ'' для состава KNNS7–0.04Ba при температурах: 1 – 42, 2 – 63°C.

рах наблюдается излом кривой $\epsilon'(\nu)$ при частоте порядка 1000 Гц (рис. 2а) и рост $\epsilon''(\nu)$ с увеличением частоты при $\nu > 100$ Гц (рис. 2б). Можно предположить, что в случае состава с $x = 0.02$, где структурный тетрагонально-орторомбический ФП реализуется в интервале температур от 60 до 75°C, основной вклад в НЧ и ИНЧ дисперсию ϵ^* связан с динамикой доменных и межфазных границ, взаимодействующих с дефектами кристаллической решетки.

Рассмотрим частотные зависимости ϵ^* для состава с $x = 0.04$ (рис. 3). Видно, что ϵ' существенно уменьшается с повышением частоты ν . Сравнивая глубину дисперсии $\Delta\epsilon = \epsilon'_{0.25 \text{ Гц}} - \epsilon'_{50 \text{ кГц}}$ для исследуемых материалов, можно увидеть, что наибольшего значения она достигает в случае состава с $x = 0.04$. Анализ полученных для этого материала кривых $\epsilon''(\nu)$, изображенных на рис. 3б, показывает, что вклад в диэлектрическую проницаемость дают несколько механизмов, из кото-

рых, по крайней мере, один связан с процессами тепловой поляризации. Такого типа дисперсия характерна для релаксорных сегнетоэлектриков (PMN [8, 9], PLZT [10], SBN [11]).

Таким образом, изучение дисперсии диэлектрической проницаемости для сегнетокерамики KNNS7–xBT, с концентрацией модифицирующей добавок титаната бария $x = 0.01; 0.02; 0.04$ позволяет сделать следующие выводы.

Для составов с $x = 0.01$ и $x = 0.02$ в условиях эксперимента наблюдается относительно слабая дисперсия действительной части диэлектрической проницаемости (с малой глубиной $\Delta\epsilon$). Для состава с $x = 0.02$ обнаружены две области дисперсии ϵ^* – инфранизкочастотная и высокочастотная. Высокочастотная дисперсия, по-видимому, обусловлена релаксацией доменных границ, взаимодействующих с дефектами решетки. Вклад в НЧ и ИНЧ дисперсию, вероятно, связан с динамикой фазовых границ в области размытого структурного ФП.

Для состава с $x = 0.04$ в сравнении с составами с меньшей концентрацией титаната бария обнаружено значительное увеличение глубины дисперсии ϵ^* . Принимая во внимание, что данный материал претерпевает существенно размытый структурный фазовый переход, можно предположить, что наблюдаемая в эксперименте дисперсия диэлектрической проницаемости имеет ту же природу, что и дисперсия ϵ^* в известных релаксорных сегнетоэлектриках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Ke, Jing-Feng Li // J. Adv. Ceram. 2012. V. 1. P. 24.
2. Резниченко Л.А., Вербенко И.А., Андриюшин К.П. // Фаз. переходы, упоряд. состояния и нов. материалы. 2013. Т. 11. № 6. С. 30.
3. Smeltere I. Lead-free ferroelectric ceramics based on alkali niobates. PhD thesis. Riga: Riga Technical University, 2012.
4. Bormanis K., Burkhanov A.I., Sternberg A. et al. // Proc. Est. Acad. Sci. 2017. V. 66. № 4(20). P. 372.
5. Esin A.A., Alikin D.O., Turygin A.P. et al. // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. № 7. Art. № 074101.
6. Zhang J., Hao W., Gao Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. Art. № 252905.
7. Buixaderas E., Bovtun V., Kempa M. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. Art. № 014111.
8. Grigalaitis R., Banys J., Kania A. et al. // J. Phys. IV France. 2005. V. 128. P. 127.
9. Bokov A.A., Ye Z.-G. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. P. 1888.
10. Kamba S., Bovtun V., Petzelt J. et al. // J. Europ. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 4383.
11. Kleemann W., Dec J., Miga S. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. Art. № 220101.