

УДК 537.9

## ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В СЕГНЕТОАКТИВНОМ ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ $0.725\text{NaNbO}_3-0.20\text{KNbO}_3-0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$

© 2023 г. М. О. Мойса<sup>1</sup>\*, М. В. Таланов<sup>1</sup>, К. П. Андришин<sup>1</sup>,  
Н. А. Швецова<sup>1</sup>, И. А. Швецов<sup>1</sup>, А. Н. Рыбьянец<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Южный федеральный университет», Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия

\*E-mail: moysa@sfedu.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Представлены результаты исследования петель диэлектрического гистерезиса и относительной диэлектрической проницаемости керамики  $0.725\text{NaNbO}_3-0.20\text{KNbO}_3-0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$  в сильном ( $5-40 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ ) и слабом ( $0-0.3 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ ) переменном электрическом поле. Определены параметры обратимой и необратимой составляющих вкладов в диэлектрическую проницаемость. На основании модели Прейзаха построена диаграмма плотности доменных переключений. Показано, что функция распределения доменов по локальным коэрцитивным полям характеризуется острым пиком, что свидетельствует о высокой степени однородности доменной структуры.

DOI: 10.31857/S0367676523702265, EDN: КВАЕМИ

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие было проведено множество исследований в области бессвинцовой керамики [1–4]. Свинец – это токсин, который наносит колоссальный вред организму человека, в особенности центральной нервной, кровеносной и репродуктивной системам [5–7]. Вследствие этого возникла необходимость замены пьезоэлектрических материалов на основе свинца, таких как PZT-система, которые содержат более 60% токсичного элемента. В большей степени исследованы в этой области твердые растворы (ТР)  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  [8, 9]. Наиболее близким к PZT-системе по совокупности электрофизических параметров из вышеуказанных является ТР  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  (KNN), который обладает уникальным сочетанием свойств [10]: высокой скоростью звука ( $\sim 6 \text{ км/с}$ ) на фоне относительно низкой диэлектрической проницаемости, что делает его перспективным для использования в СВЧ-технике. Для расширения ассортимента практически востребованных функциональных материалов исследователи прибегают к конструированию многокомпонентных систем на основе KNN, в том числе, с неизоструктурными компонентами. Последнее может привести к принципиальному изменению физических свойств материала, что весьма привлекательно для практического применения. Это и было сделано нами в работах [11, 12], в которых были

получены ТР системы  $(1-x-y)\text{NaNbO}_3-x\text{KNbO}_3-y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ , построена фазовая диаграмма, определены корреляционные связи состав-структура-свойства.

Однако, несмотря на прогресс в достижении электрофизических параметров в ТР системы  $(1-x-y)\text{NaNbO}_3-x\text{KNbO}_3-y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ , механизмы переключения доменной структуры в них остаются мало изученными. Для решения данной проблемы необходимо привлечение математических моделей позволяющих провести описание внутренних процессов в керамике. Наиболее подходящим для решения данного рода задач является формализм Прейзаха [13], который позволяет получить плотность переключения доменов по двум статистическим величинам. Данный подход не требует специального оборудования и необходимо лишь получить семейство петель диэлектрического гистерезиса в режиме кратковременного воздействия электрического поля.

В связи с вышесказанным актуальным представляется установление особенностей процессов переключения доменов сегнетокерамики состава  $0.725\text{NaNbO}_3-0.20\text{KNbO}_3-0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$  на основании результатов исследований поведения сегнетоэлектрической поляризации и диэлектрической проницаемости в переменном электрическом поле.

## ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

В качестве объекта исследования была выбрана сегнетокерамика (СК) состава  $(1 - x - y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$  с  $y = 0.075$ ,  $x = 0.20$ . Образцы получены твердофазным синтезом в две стадии и спечены по обычной керамической технологии ( $T_{\text{синт. 1}} = 1220$  К,  $\tau_{\text{синт. 1}} = 5$  ч,  $T_{\text{синт. 2}} = 1240$  К,  $\tau_{\text{синт. 2}} = 10$  ч и  $T_{\text{спек}} = 1453$  К,  $\tau_{\text{спек}} = 2$  ч, где  $T_{\text{синт}}$  и  $\tau_{\text{синт}}$  – температура и время синтеза, соответственно).

Спеченные керамические заготовки подвергались механической обработке для получения экспериментальных образцов с диаметром  $\varnothing 10$  мм и толщиной 1 мм. Перед металлизацией образцы прокаливались при температуре  $T_{\text{прок}} = 770$  К в течение 0.5 ч для удаления остатков органических веществ и обезжиривания поверхностей с целью повышения адгезии металлического покрытия с керамикой. Электроды нанесли двукратным вжиганием серебряносодержащей пасты при температуре 1070 К в течение 0.5 ч

Исследование относительной диэлектрической проницаемости проводилось на неполяризованных образцах в переменном электрическом поле с частотой 50 Гц и при амплитудах измерительного поля от 0 до 0.3 кВ/см с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A.

В электрических полях намного меньших коэрцитивного (субкоэрцитивные поля) закон Рэлея [14] дает представление о внутреннем вкладе, обусловленном поляризацией решетки, и вкладе, обусловленном движением доменных стенок. Закон Рэлея описывает зависимость диэлектрической проницаемости от электрического поля следующим образом:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{int}} + \alpha E_m, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_{\text{int}}$  – диэлектрическая проницаемость, возникающая в результате собственного отклика решетки и обратимого движения доменных стенок,  $\alpha$  – необратимый параметр Рэлея,  $E_m$  – амплитуда переменного электрического поля. Второй член уравнения описывает необратимый вклад в  $\varepsilon$ .

Семейство петель ( $P$ – $E$ ) диэлектрического гистерезиса получено посредством подачи синусоидального напряжения на измерительном стенде СТЕР (схема Соьера–Тауэра) при комнатной температуре и частоте 50 Гц (кратковременное воздействие  $\sim 0.04$  с).

В электрических полях, при которых проявляется гистерезисное поведение (сопоставимыми с коэрцитивными), формализм Прейзаха [13] позволяет судить об особенностях процессов доменных переключений. Плотность переключения доменов по внутренним ( $E_i$ ) и локальным коэр-

цитивным ( $E_c$ ) полям [13, 15] можно получить из семейства петель диэлектрического гистерезиса. Индивидуальный домен в рамках модели Прейзаха описывается прямоугольной петлей гистерезиса, которая характеризуется локальным коэрцитивным полем, равным полуширине петли, и внутренним полем, определяющим сдвиг петли гистерезиса относительно оси поляризации. Внутреннее поле определяется взаимодействием между индивидуальным доменом и его окружением.

В общем случае плотность переключения вычисляется как вторая смешанная производная поляризации на нисходящей ветви петли диэлектрического гистерезиса по амплитуде и мгновенному значению электрического поля:

$$\rho^-(E, E_m) = \partial^2 P^- / \partial E \partial E_m, \quad (2)$$

где  $E_m$ ,  $E$  – амплитуда и мгновенное значение напряженности электрического поля,  $P^-$  – поляризация на нисходящих ветвях петель гистерезиса.

При  $E = E_m$  домены являются обратимыми. Вклад обратимой составляющей  $\rho_{\text{rev}}(E)$ , определяется выражением [16]:

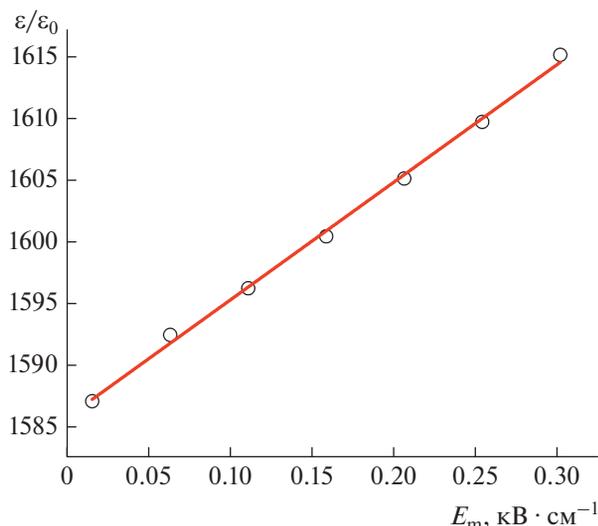
$$\rho_{\text{rev}}(E) = \lim_{E_m \rightarrow E} \frac{\partial P^-(E, E_m)}{\partial E_m}. \quad (3)$$

Для построения диаграммы плотности переключения в координатах внутренних ( $E_i$ ) и коэрцитивных ( $E_c$ ) полей используются выражения (4)

$$E_c = \frac{E_m - E}{2}; \quad E_i = \frac{E_m + E}{2}. \quad (4)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана зависимость относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(E_m)$  от амплитуды напряженности электрического поля в субкоэрцитивном режиме. Выявлено, что относительная диэлектрическая проницаемость характеризуется линейной зависимостью от амплитуды переменного электрического поля, которая была описана линейным законом Рэлея. Аппроксимация  $\varepsilon(E_m)$  проводилась с помощью уравнения (1) с использованием метода наименьших квадратов. Критерием качества аппроксимации выступил коэффициент детерминации ( $R^2 = 0.998$ ). В результате были получены следующие коэффициенты в выражении (1):  $\varepsilon_{\text{int}} = 1585$  и  $\alpha = 9.6 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{В}^{-1}$ . Параметр Рэлея в исследуемом объекте на один порядок выше, чем, например, в керамике  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ , полученной методом холодного спекания [17], что может указывать на возросшую роль необратимого движения доменных стенок, которая проявляется при модифици-

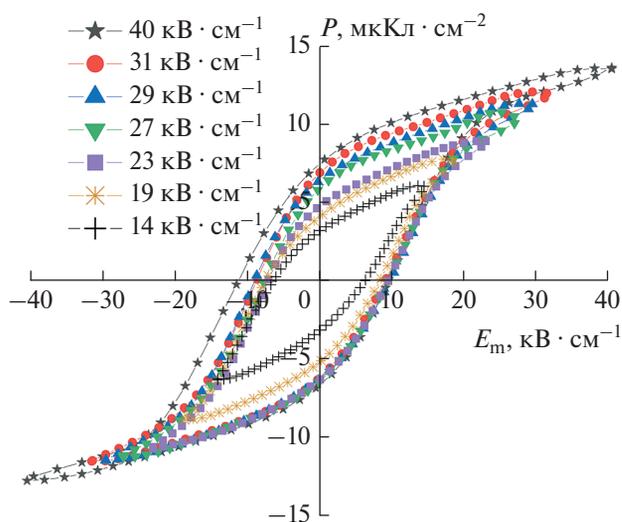


**Рис. 1.** Полевая зависимость  $\varepsilon(E_m)$  СК состава  $0.725\text{NaNbO}_3\text{--}0.20\text{KNbO}_3\text{--}0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$  в субкоэрцитивном режиме (точки – экспериментальные данные, линия – закон Рэлея).

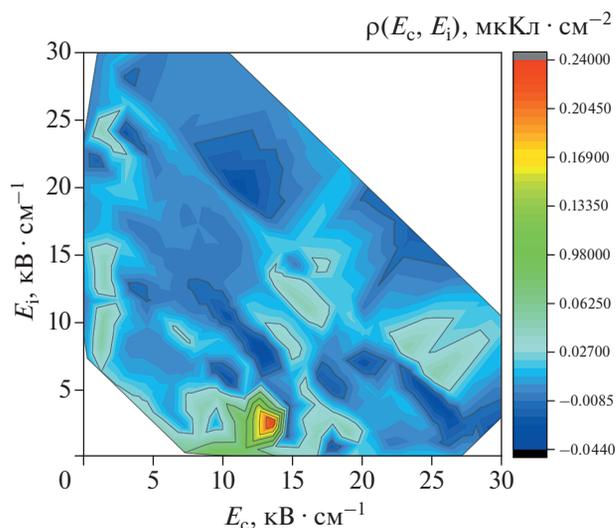
ровании  $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$  представителем колумбитного семейства  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$  и образовании дефектов, которые, в частности, могут взаимодействовать с доменами.

На рис. 2 представлено семейство петель диэлектрического гистерезиса СК состава  $0.725\text{NaNbO}_3\text{--}0.20\text{KNbO}_3\text{--}0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$  при комнатной температуре. Обнаружено формирование близких к насыщению  $P\text{--}E$  петель при  $E_m = 40 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ . Необходимо отметить немонотонную зависимость  $P^-(E_m)$  во второй и третьей четвертях системы координат поляризации и внешнего электрического поля, что в дальнейшем повлияло на ширину основания функции распределения.

На рис. 3 изображена диаграмма плотности переключения  $\rho^-(E_c, E_i)$  исследованной СК. Обнаружено формирование пика плотности вероятности с центром вблизи  $E_c = 12 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$  и  $E_i = 2.5 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ . Данные значения внутренних и коэрцитивных полей соответствуют сегнетожесткой керамике [18]. Необходимо отметить, что функция распределения располагается в узком диапазоне коэрцитивных полей, что позволяет предположить наличие однородности доменной структуры в исследуемом объекте. При  $E_c = 0$  вдоль оси  $E_i$  отмечается обратимый вклад в поляризацию, который достигает максимального значения  $\rho_{\text{rev}} = 0.4 \text{ мкКл/кВ} \cdot \text{см}$  при  $E_i = 14 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ .



**Рис. 2.** Петли диэлектрического гистерезиса СК состава  $0.725\text{NaNbO}_3\text{--}0.20\text{KNbO}_3\text{--}0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$  при комнатной температуре и  $E_m = 14\text{--}40 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ .



**Рис. 3.** Диаграмма плотности переключения  $\rho^-(E_c, E_i)$  исследованной СК в координатах  $E_c$  и  $E_i$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы диэлектрические свойства в субкоэрцитивном переменном электрическом поле с частотой 50 Гц. Полученная полевая зависимость была аппроксимирована законом Рэлея. Определены параметры обратимой и необратимой составляющей диэлектрической проницаемости:  $\varepsilon_{\text{int}} = 1585$  и  $\alpha = 9.6 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{В}^{-1}$ .

Измерены серии петель диэлектрического гистерезиса СК состава  $0.725\text{NaNbO}_3\text{--}0.20\text{KNbO}_3\text{--}$

0.075CdNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> при комнатной температуре. Обнаружено формирование близкой к насыщению петли гистерезиса при  $E_m = 40 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ . Из исходящих ветвей семейства  $P-E$  петель получена диаграмма плотности переключения. Выявлено формирование пика плотности переключения при  $E_c = 12 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$  и  $E_i = 2.5 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ , что соответствует значениям, характерным для сегнетожесткой керамики. Установлено, что функция распределения располагается в узком диапазоне коэрцитивных полей. Данный факт обусловлен тем, что домены энергетически близки друг к другу в данном объекте. Выявлено, что обратимый вклад в поляризацию имеет максимум  $\rho_{\text{rev}} = 0.4 \text{ мкКл/кВ} \cdot \text{см}$  при  $E_i = 14 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Полученные результаты могут быть учтены при разработке сегнетоэлектрических материалов и устройств на их основе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № 0852-2020-0032/(БА30110/20-3-07ИФ)).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang S., Xia R., Shrouf T.R. et al. // Solid State Commun. 2007. V. 141. No. 12. P. 675.
2. Wei H., Wang H., Xia Y. et al. // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 12446.
3. Wu J.G. Advances in lead-free piezoelectric materials. Singapore: Springer, 2018.
4. Lee M.H., Kim D.J., Park J.S. et al. // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 6976.
5. Papanikolaou N.C., Hatzidaki E.G., Belivanis S. et al. // Med. Sci. Monitor. 2005. V. 11. No. 10. P. RA329.
6. Marcus D.K., Fulton J.J., Clarke E.J. // J. Clin. Child Adolesc. Psychol. 2010. V. 39. No. 2. P. 234.
7. Mason L.H., Harp J.P., Han D.Y. // BioMed Res. Int. 2014. V. 2014. Art. No. 840547.
8. Coondoo I., Panwar N., Kholkin A. // J. Adv. Dielectr. 2013. V. 3. No. 2. Art. No. 1330002.
9. Kim J., Ji J.-H., Shin D.-J., Koh J.-H. // Ceram. Int. 2018. V. 44. No. 18. P. 22219.
10. Egerton L., Dillon D.M. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 1959. V. 42. P. 438.
11. Moysa M.O., Andryushin K.P., Kubrin S.P. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1942. No. 117. Art. No. 012027.
12. Andryushin K., Shilkina L., Andryushina I. et al. // Materials. 2021. V. 14. No. 14. Art. No. 4009.
13. Турик А.В. // ФТТ. 1963. Т. 5. № 10. С. 2922.
14. Taylor D.V., Damjanovic D. // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. P. 1973.
15. Cima L., Laboure E., Muralt P. // Rev. Sci. Instrum. 2002. V. 73. No. 10. P. 3546.
16. Fujii I., Hong E., Trolrier-McKinstry S. // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2010. V. 57. No. 8. P. 1717.
17. Tsuji K., Fan Z., Bang S., Dursun S. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. No. 1. P. 105.
18. Piazza D., Stoleriu L., Mitoseriu L. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. V. 26. No. 14. P. 2959.

### Switching processes in ferroactive solid solution

#### 0.725NaNbO<sub>3</sub>–0.20KNbO<sub>3</sub>–0.075CdNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

M. O. Moysa<sup>a,\*</sup>, M. V. Talanov<sup>a</sup>, K. P. Andryushin<sup>a</sup>, N. A. Shvetsova<sup>a</sup>,  
I. A. Shvetsov<sup>a</sup>, A. N. Rybyanets<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

\*e-mail: moysa@sfedu.ru

The results of dielectric hysteresis loops and dielectric permittivity studying of 0.725NaNbO<sub>3</sub>–0.20KNbO<sub>3</sub>–0.075CdNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ceramics in strong (5–40 kV · cm<sup>-1</sup>) and weak (0–0.3 kV · cm<sup>-1</sup>) alternating electric field are presented. The parameters of the reversible and irreversible contributions to the dielectric permittivity are determined. Based on the Preisach model, a diagram of the density of domain switching is constructed. It is shown that the distribution function of domains over local coercive fields is characterized by a sharp peak, which indicates a high degree of homogeneity of the domain structure.