

УДК 537.868.3

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ПРОВОДИМОСТИ КЕРАМИКИ НИОБАТА НАТРИЯ-ЛИТИЯ

© 2023 г. Н. Е. Малышева¹, О. В. Малышкина², *

¹Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования
“Военная академия воздушно-космической обороны имени Маршала Советского Союза Г.К. Жукова”, Тверь, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Тверской государственный университет”, Тверь, Россия

*E-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

В результате сравнительных исследований электрических и диэлектрических свойств керамики ниобата натрия-лития с содержанием Li 10 и 40 мас. % установлено, что у обоих материалов имеет место механизм прыжковой проводимости. Обнаружено, что на частотах от 500 до 100 кГц преобладает тепловая ионная поляризация, а в низкочастотной области – миграционная поляризация. Выявленное различие в температурном поведении комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости исследуемых образцов позволило объяснить присутствие сегнетоэлектрических свойств у образца с 10% Li и их отсутствие у образца с 40% Li.

DOI: 10.31857/S0367676523702344, EDN: OIWMGG

Новый этап изучения бессвинцовых пьезоэлектрических керамик привел к обширным исследованиям влияния модификаторов щелочных и редкоземельных металлов [1–6]. Среди многих альтернатив выделяется пьезоэлектрическая керамика на основе ниобата калия-натрия (KNN), которая считается возможной заменой керамики цирконата-титаната свинца (ЦТС) из-за своей относительно высокой температуры Кюри, хороших сегнетоэлектрических свойств и высокого коэффициента электромеханической связи, особенно при производстве горячим прессованием [1, 6]. Однако широкому промышленному применению до сих пор препятствует несколько недостатков KNN. Наиболее эффективные керамики на основе KNN получены в области полиморфного перехода между тетрагональной и орторомбической фазами, что приводит к возникновению фазопереходной усталости даже при незначительном нагревании керамик и существенно ограничивает спектр возможных практических применений.

Так как недостатки KNN до сих пор препятствуют широкому промышленному применению, в настоящее время все чаще в качестве модификаторов стали использовать другие ионы. Один из них – Li. О возможности возникновения пьезо-

электричества в $\text{Li}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3$ свидетельствуют кристаллографические исследования структуры [7].

Ранее нами [8] методом твердофазного синтеза были изготовлены образцы и проведены исследования структуры пьезоэлектрической керамики на основе ниобатов натрия и лития $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$, показана существенная зависимость зернообразования в процессе спекания и диэлектрических свойств образцов от соотношения Li/Na. С учетом анализа структуры и измерений температурной зависимости диэлектрической проницаемости выявлены оптимальные составы для возможного практического применения $\text{Li}_{0,1}\text{Na}_{0,9}\text{NbO}_3$ (LNN0.1) и $\text{Li}_{0,4}\text{Na}_{0,6}\text{NbO}_3$ (LNN0.4). Целью настоящей работы являлось детальное исследование и проведение сравнительного анализа дисперсионных зависимостей комплексной проводимости и комплексной диэлектрической проницаемости этих составов в диапазоне частот от 1 Гц до 30 МГц при температурах от 30 до 600°C. Измерения проводились методом импедансной спектроскопии с использованием фазочувствительного измерителя Вектор-175 (Newtons4th Ltd).

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные для образцов LNN0.1 и LNN0.4 на разных частотах измерительного электрического поля, показали независимость положения максимума диэлектрической

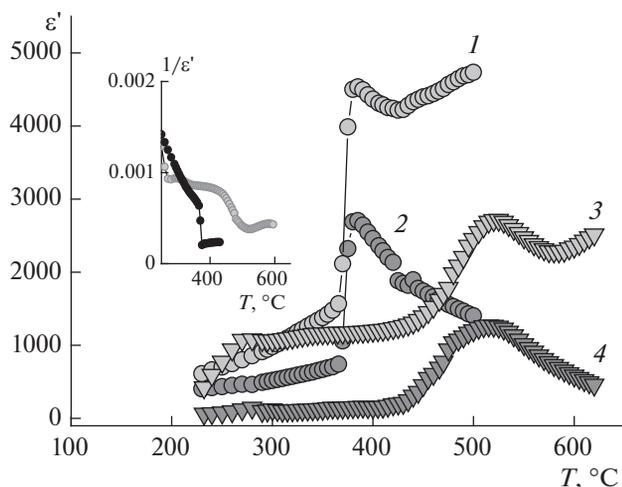


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов керамик LNN0.1 (кривые 1, 2) и LNN0.4 (кривые 3, 4), полученные в измерительном поле 1 кГц (кривые 1, 3) и 1 МГц (кривые 2, 4). На вставке показана температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости.

проницаемости от частоты (рис. 1). В тоже время температуры максимума диэлектрической проницаемости составов LNN0.1 и LNN0.4 различны. Причем у состава LNN0.4 максимум ϵ' на частотах до 1 кГц не наблюдался, а значение диэлектрической проницаемости в максимуме на частотах выше 1 кГц ниже, чем у состава LNN0.1, а сам максимум более размытый. Поскольку одним из критериев сегнетоэлектрического фазового перехода служит выполнения закона Кюри–Вейсса [9], нами были построены температурные зависимости обратной величины диэлектрической проницаемости исследуемых образцов (вставка на рис. 1). Ход температурных зависимостей обратной величины диэлектрической проницаемости соответствует закону Кюри–Вейсса только для состава LNN0.1 и согласуется с теорией сегнетоэлектрического фазового перехода 1 рода. Необходимо отметить, что после поляризации в электрическом поле (1 кВ/мм) остаточной поляризацией обладают только образцы состава LNN0.1. Таким образом, можно сделать вывод о том, что для состава LNN0.1 структурный фазовый переход при температуре 375°C является сегнетоэлектрическим фазовым переходом, тогда как состав LNN0.4 имеет несегнетоэлектрический структурный фазовый переход. О существовании у материалов LNN серии структурных фазовых переходов в температурном интервале от 100 до 700°C отмечалось авторами [10].

На диаграммах дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon''(\epsilon')$ (рис. 2) выделяются два принципиально различных участка, соответствующих различным механизмам поля-

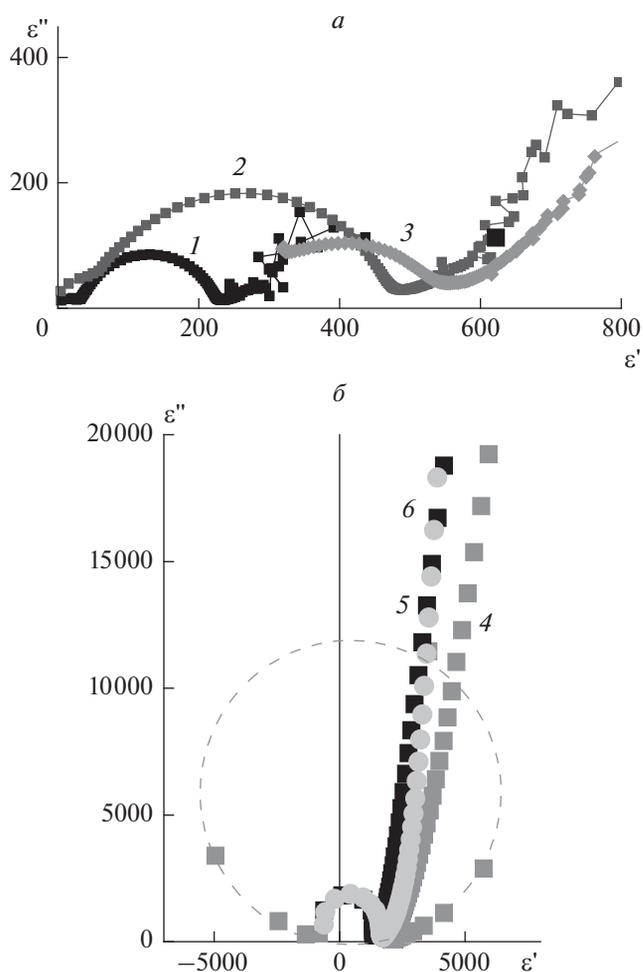


Рис. 2. Диаграммы дисперсии образцов керамик LNN0.1 (кривая 1 (30°C), 2 (205°C), кривая 4 (375°C), кривая 5 (500°C)) и LNN0.4 (кривая 3 (240°C), кривая 6 (500°C)).

ризации. В области низких частот, при всех температурах, имеет место линейная зависимость. В области высоких частот – от 100 кГц до 10 МГц для обоих составов при сравнительно низких температурах наблюдаются дуги окружности (рис. 2а), что соответствует дисперсии Дебаевского типа. У состава LNN0.1 при температуре фазового перехода (375°C) происходит резкое изменение типа дисперсии с дебаевского на дисперсию резонансного типа (рис. 2б), диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$ которой, согласно [9], имеют вид окружностей. У состава LNN0.4 изменение типа дисперсии происходит постепенно, и не связано с температурой максимума диэлектрической проницаемости.

По диаграммам дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости для дисперсии дебаевского типа (частотный диапазон выше 10 кГц) была проведена оценка наиболее вероятного времени релаксации, полученный порядок

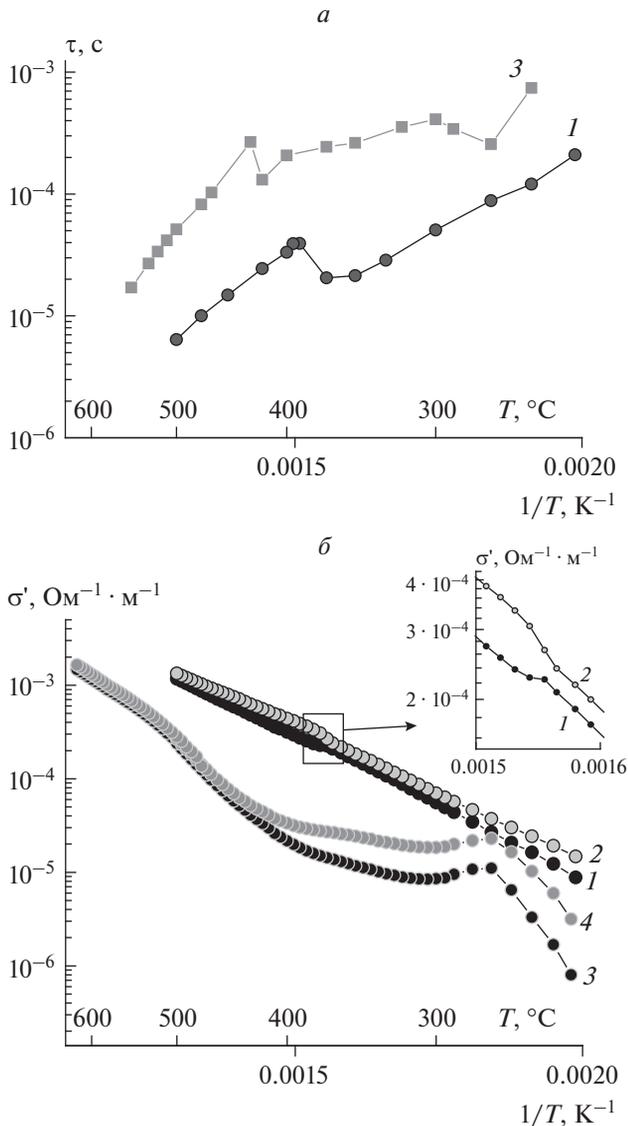


Рис. 3. Зависимость наиболее вероятного времени релаксации (а) и действительной части комплексной проводимости (б) образцов керамик LNN0.1 (кривые 1, 2) и LNN0.4 (кривые 3, 4) от обратной температуры. б: кривые 1, 3 – 25 Гц; 2, 4 – 500 Гц.

10^{-8} с, согласно [9], соответствует механизму тепловой ионной поляризации (который часто называют релаксационным).

Линейная зависимость $\epsilon''(\epsilon')$ в низкочастотной области, вероятно, обусловлена миграционной поляризацией по границам зерен, здесь, по всей видимости, можно говорить о присутствии заряда на границе зерен. О том, что на частотах до 500 Гц у керамик LNN0.1 и LNN0.4 преобладает именно миграционная поляризация, свидетельствует проведенный нами расчет наиболее вероятного времени релаксации (τ), имеющего при комнатной температуре порядок 10^{-5} с. Для его расчета в линейной

области диаграмм дисперсии, был использован эмпирический расчетный прием [11], заключающийся в исследовании диаграмм диэлектрического модуля. На диаграммах комплексного диэлектрического модуля линейная область диаграмм дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости трансформируется в полуокружности.

По рассчитанным значениям для времен релаксации в низкочастотной области были построены зависимости наиболее вероятного времени релаксации от обратной величины температуры для обоих исследуемых составов (рис. 3а). Как можно видеть, наиболее вероятное время релаксации миграционной поляризации зависит от температуры и изменяется по экспоненциальному закону, что полностью соответствует теории [9]. В координатах Аррениуса, можно выделить два участка, которые хорошо аппроксимируются прямыми линиями. Таким образом, можно рассчитать энергию активации низкочастотного релаксационного процесса, используя формулу [9]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где U_a – энергия активации релаксационного процесса, τ_0 – предэкспоненциальный множитель, k – постоянная Больцмана. По наклону линейных участков были определены значения энергии активации релаксационных процессов. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Для получения дополнительной информации о характере релаксационных процессов нами были исследованы частотные и температурные зависимости проводимости по переменному току, и проведен анализ действительной части комплексной проводимости (σ').

Графики температурной зависимости действительной части комплексной проводимости в координатах Аррениуса, представленные на рис. 3б, показывают разный характер проводимости у образцов составов LNN0.1 и LNN0.4. Как можно видеть, для образца LNN0.1 присутствуют два линейных участка с разным углом наклона. Температура перехода от одного участка к другому соответствует температуре фазового перехода ($375^{\circ}C$), а на графиках температурной зависимости действительной части комплексной проводимости

Таблица 1. Энергия активации образцов керамик LNN0.1 и LNN0.4 в разных температурных интервалах

	LNN0.1		LNN0.4	
	$T < 370^{\circ}C$	$T > 370^{\circ}C$	$T < 270^{\circ}C$	$T > 440^{\circ}C$
E_a	0.6 эВ	0.5 эВ	1.5 эВ	1.1 эВ
U_a	0.6 эВ	0.6 эВ	1.4 эВ	1.1 эВ

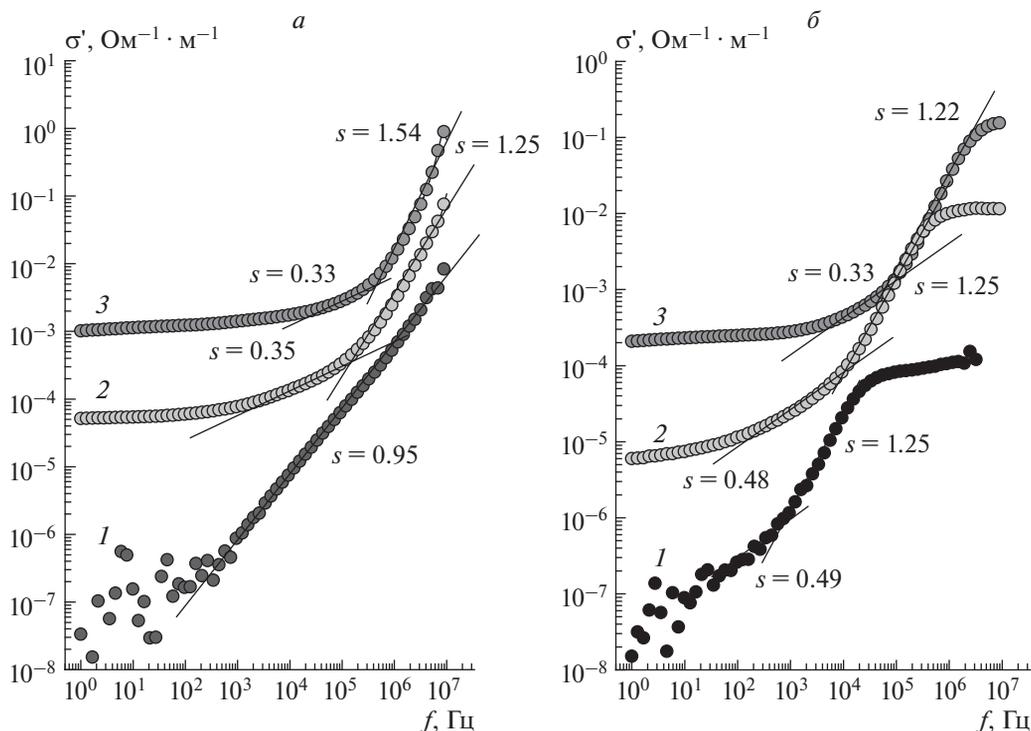


Рис. 4. Частотные зависимости действительной части комплексной проводимости образцов керамик LNN0.1 (а) и LNN0.4 (б). Кривая 1 – 27, 2 – 300, 3 – 500°C.

(вставка рис. 3б) имеет место скачок (измерения на частоте 25 Гц) или излом (измерения на 500 Гц).

В случае образца LNN0.4 (рис. 3б) на температурной зависимости действительной части комплексной проводимости, построенной в координатах Аррениуса, также можно выделить два участка с разным углом наклона разделенных участком, на котором проводимость не зависит от температуры.

Следует отметить достаточно сильный рост проводимости с увеличением температуры обоих образцов. Причем, если при температурах выше 200°C удельная проводимость состава LNN0.1 больше, чем у состава LNN0.4, то при комнатной температуре (25°C) она в два раза меньше ($7 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ у LNN0.1 и $15 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ у LNN0.4).

Наклонные прямолинейные участки температурных зависимостей действительной части комплексной проводимости описываются законом Аррениуса:

$$\sigma' = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (2)$$

где E_a – энергия активации прыжкового механизма проводимости, σ_0 – предэкспоненциальный множитель, k – постоянная Больцмана. Оценка энергии активации проводилась по температурной зависимости проводимости, полученной на частоте 25 Гц (рис. 3), которую приближенно

можно считать квазистатической. Необходимо отметить, что, согласно проведенным экспериментам, в частотной области до 500 Гц, где вклад в проводимость динамической составляющей минимален, наклон линейных участков не зависит от частоты.

Как можно видеть (табл. 1), значения энергии активации релаксационного процесса и энергия активации прыжкового механизма проводимости практически полностью совпадают. Уменьшение энергии активации с одновременным ростом электропроводности в более высокотемпературной области, наблюдаемое в эксперименте, говорит в пользу прыжкового механизма проводимости.

На прыжковый характер проводимости также указывает наблюдаемое в эксперименте у обоих материалов значение параметра s , характеризующего угол наклона прямолинейных участков на частотной зависимости действительной части комплексной проводимости:

$$\sigma' = \text{Re}(\sigma) = A\omega^s, \quad (3)$$

где A, s – постоянные. Значение $0 \leq s \leq 1$ [12] обычно свидетельствует о прыжковом механизме электронного переноса. В наших экспериментах частотный диапазон со значением $0 < s < 1$ уменьшается с увеличением температуры, за счет линейного участка, имеющего место на низких частотах (< 1 кГц), для которого параметр $s \rightarrow 0$

(рис. 4). Согласно [13], значение $s > 1$ свидетельствует о резком росте диэлектрических потерь. В нашем случае параметр s принимает значение больше 1 на частотах выше 10^6 Гц, что может свидетельствовать о резком увеличении диэлектрических потерь на высоких частотах.

Поскольку энергии активации механизма проводимости и механизма поляризации совпадают, то можно сделать вывод о том, что в исследуемых образцах керамик LNN0.1 и LNN0.4 реализуется механизм прыжковой проводимости, что соответствует релаксационной поляризации.

Сравнительно малая энергия активации механизма проводимости и механизма поляризации материала LNN0.1, по отношению к материалу LNN0.4 (табл. 1), по всей видимости, позволяет зарядам, локализованным по границам зерен, быстрее покидать ловушки. О конечном и обратимом накоплении заряда на границах раздела зерен согласно [14], свидетельствует сильное возрастание действительной части диэлектрической проницаемости на низких частотах. В результате, не смотря на достаточно высокую для диэлектрика проводимость, LNN0.1 обладает, как нами было показано выше, сегнетоэлектрическими свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Malic B., Bencan A., Rojac T., Kosec M. // Acta Chim. Slov. 2008. V. 55. No. 4. P. 719.
2. Иваненко В.И., Локишин Э.П., Громов О.Г., Калинин В.Т. Синтез сегнетоэлектрических и люминесцентных сложных оксидов редких элементов. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2009. 153 с.
3. Rodel J., Webber K.G., Dittmer R. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 1659.
4. Резниченко Л.А., Вербенко И.А., Андрушин К.П. // Фазов. переходы, упоряд. состояния и нов. материалы. 2013. № 11. С. 30.
5. Zhang Sh., Xia R., Shrouf Th. R. // J. Electroceram. 2007. V. 19. P. 251.
6. Yang Z., Du H., Jin L. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. No. 9. P. 2899.
7. Dixon C. A. L., McNulty J. A., Huband S., Thomas P. A., Lightfoot P. // IUCrJ. 2017. V. 4. No. 3. P. 215.
8. Малышкина О.В., Тесникова Е.С., Малышева Н.Е., Иванова А.И. // Физ.-хим. асп. изуч. класт. нанострукт. и наноматер. 2019. Т. 11. С. 198.
9. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. Киев: Вища школа, 1980. 400 с.
10. Dixon C.A.L. // Phys. Rev. 2018. V. 97. Art. No. 224105.
11. Kremer F., Schönhals A. Broadband dielectric spectroscopy. Berlin: Springer, 2003.
12. Ормонт М.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. 2011. № 2. С. 57.
13. Jonscher A.K. Dielectric relaxation in solids. London: Chelsea Dielectrics Press, 1983. 400 p.
14. Jonscher A.K. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1986. V. 82. P. 75.

Temperature dependences of permittivity and conductivity of sodium-lithium niobate ceramics

N. E. Malysheva^a, O. V. Malyschkina^b, *

^aZhukov Military Academy of Aerospace Defence, Tver, 170100 Russia

^bTver State University, Tver, 170100 Russia

*e-mail: Olga.Malyschkina@mail.ru

As a result of comparative studies of the electric and dielectric properties of sodium-lithium niobate ceramics with a percentage of Li equal to 10 and 40 mass %, it was found that both materials have a hopping conduction mechanism. At frequencies from 500 Hz to 100 kHz, thermal ionic polarization predominates. In the low-frequency region, migratory polarization predominates. The revealed difference in the temperature behavior of the complex conductivity of the studied samples made it possible to explain the presence of ferroelectric properties in the sample with 10% Li and their absence in the sample with 40% Li.