

УДК 544.22537.9

ПОЛУЧЕНИЕ, МИКРОСТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ $(1 - x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 \cdot xLiNbO_3$

© 2022 г. Е. Д. Политова¹*, Г. М. Калева¹, А. В. Мосунов², С. Ю. Стефанович², Е. В. Клюкина³, Е. А. Беспалова³, А. В. Лопатин³, Н. М. Метальников³, М. Э. Сапрыкин³, А. Б. Логинов², И. В. Оразов⁴, Б. А. Логинов⁴

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

³Образовательный центр “Сириус”, Олимпийский пр., 40, Сочи, 354349 Россия

⁴Национальный исследовательский университет “Московский институт электронной техники”, пл. Шокина, 1, стр. 2, Зеленоград, Москва, 124498 Россия

*e-mail: politova@nijfi.ru

Поступила в редакцию 15.04.2022 г.

После доработки 14.06.2022 г.

Принята к публикации 15.06.2022 г.

Методом твердофазного синтеза получены однофазные керамические образцы со структурой перовскита $(1 - x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 \cdot xLiNbO_3$ (KNN–LN) с $x = 0–0.10$, модифицированные добавками CuO и KCl, изучены фазовый состав, параметры структуры, микроструктура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства. Установлено повышение температуры Кюри и понижение температуры полиморфного фазового перехода при повышении содержания ниобата лития, сопровождающие уменьшение параметров решетки перовскита в соответствии с радиусами катионов в подрешетке А. Выявлено повышение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре для образца с $x = 0.02$, коррелирующее с повышением спонтанной поляризации, определяемой методом генерации второй гармоники лазерного излучения.

Ключевые слова: ниобат калия-натрия, керамика, структура перовскита, микроструктура, сегнетоэлектрик, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X22110136

ВВЕДЕНИЕ

Из-за высокой токсичности свинца в последнее десятилетие проводятся разработки пьезоэлектрических и других материалов, не содержащих свинец [1–10]. Среди наиболее перспективных бесвинцовых материалов рассматривают оксидные материалы на основе ромбического ниобата калия-натрия $(K,Na)NbO_3$ (KNN) [11–15]. Одной из стратегий достижения высоких функциональных параметров является изменение состава KNN таким образом, чтобы температура перехода из орторомбической (O) в тетрагональную (T) фазу приближалась к комнатной.

Существенным недостатком этих материалов, определяющим плохую воспроизводимость функциональных свойств, является сложность получения высокоплотных однофазных образцов, обусловленная летучестью щелочных элементов при

высоких температурах спекания [12, 15]. Это определяет актуальность поиска новых твердых растворов на основе KNN, а также использования добавок с низкими температурами плавления, способствующих интенсификации процесса спекания керамик [8].

Цель данной работы – изучение параметров структуры, микроструктуры, диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств керамических образцов $[(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x]NbO_3$ (KNN–LN) с $x = 0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$, дополнительно модифицированных легкоплавкими добавками KCl и CuO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы $(1 - x) \times (K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 \cdot xLiNbO_3$ ($x = 0–0.10$) без добавок и с добавками KCl (2.5 мас. %) и CuO

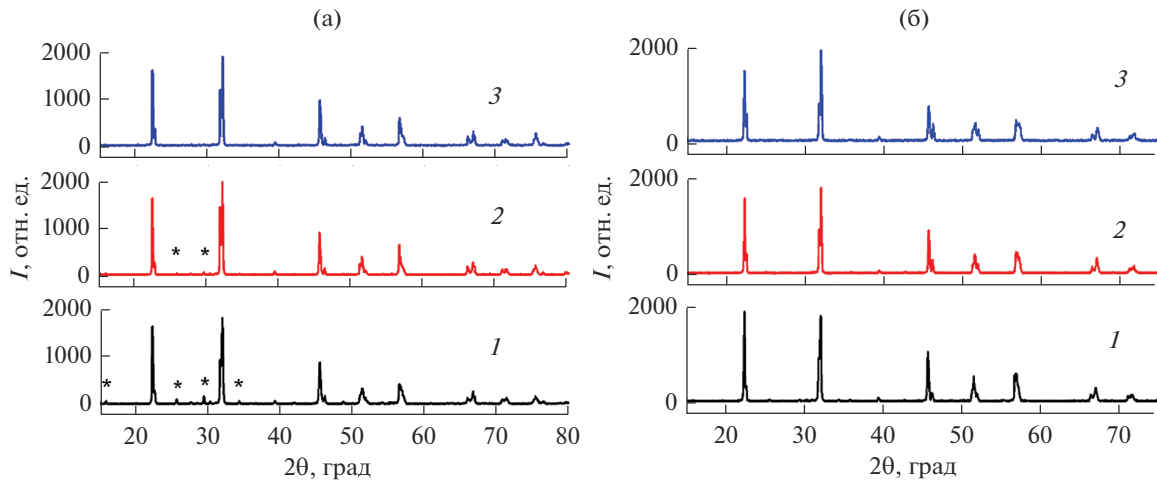


Рис. 1. Дифрактограммы керамических образцов KNN–LN, модифицированных 2.5 мас. % KCl, с $x = 0.06$, полученных при $T_1 = 900$ К (6 ч), $T_2 = 1360$ К (2 ч) (1), 1370 К (4 ч) (2), 1370 К (8 ч) (3) (а) и образцов KNN–LN с $x = 0.0$ (1), 0.06 (2), 0.10 (3), полученных при $T_2 = 1320$ К (10 ч) (б).

(1 мас. %) получали методом твердофазного синтеза двукратным обжигом при температурах $T_1 = 900$ –1070 К (6 ч) и $T_2 = 1320$ –1370 К (2–10 ч). В качестве исходных реагентов использовали карбонаты K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 (“ч.д.а.”), оксиды Nb_2O_5 и CuO (“ос.ч.”), а также хлорид KCl (“ч.”). Стехиометрические смеси гомогенизировали в среде этилового спирта, прессовали в таблетки диаметром 10 и толщиной 1 мм и отжигали при температурах T_1 и T_2 с промежуточным перетиранием.

Фазовый состав и параметры кристаллической структуры изучали при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН-3М, $CuK\alpha$ -излучение).

Микроструктуру образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе СММ-2000 (Завод ПРОТОН, Зеленоград, Россия) с применением зондов-кантилеверов типа MSNL из нитрида кремния фирмы Bruker (США) с радиусом закругления 2 нм, определяющим разрешающую способность (1 нм по горизонтали и 0.2 нм по вертикали) [16–18]. Для вычисления средних размеров зерен S (2–3 мкм) и средней шероховатости поверхности R_a по методикам международного стандарта ISO 4287 снимали кадры размером $(8.632$ – $9.151) \times (1.153$ – $1.786)$ мкм. Дополнительное воздействие плазмой было выполнено на оборудовании “Вакуумно-плазменная установка МАГ-5” (изготовитель – завод ПРОТОН, г. Зеленоград), плазма аргоновая, давление аргона 0.012 мбар, напряженность поля в плазме 120 В/мм, плотность потока ионов 110 мА/см², время экспозиции образцов в плазме 20 с).

Спонтанную поляризацию керамических образцов оценивали, используя метод генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения (Nd:YAG-лазер, $\lambda = 1.064$ мкм), измеряемый сиг-

нал которого $q = I_{2\omega}/I_{\omega}(SiO_2)$ пропорционален величине спонтанной поляризации P_s : $q \sim P_s^2$.

Диэлектрические свойства образцов изучали методом диэлектрической спектроскопии (измеритель Agilent 4284 A, 1 В) в интервале температур 300–1000 К и частот 100 Гц–1 МГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА, однофазные образцы KN–LN со структурой перовскита были получены в процессе двукратного отжига при $T_2 = 1320$ К (10 ч), а модифицированные KCl – при $T_2 = 1370$ К (8 ч) (рис. 1).

Образцы характеризуются ромбической структурой. На рис. 1б представлены фрагменты дифрак-

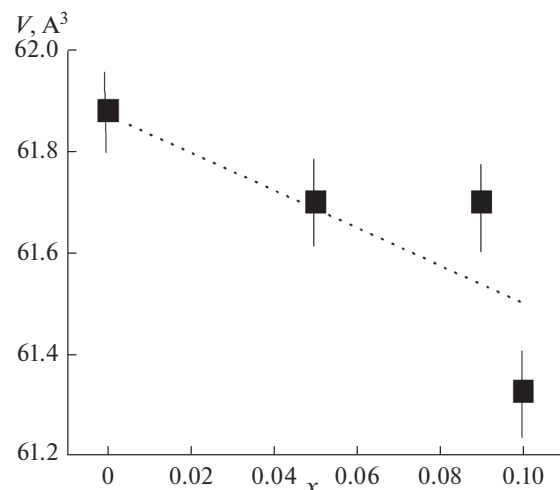


Рис. 2. Зависимость объема образцов KNN–LN от состава: $x = 0, 0.05, 0.09$ и 0.10 .

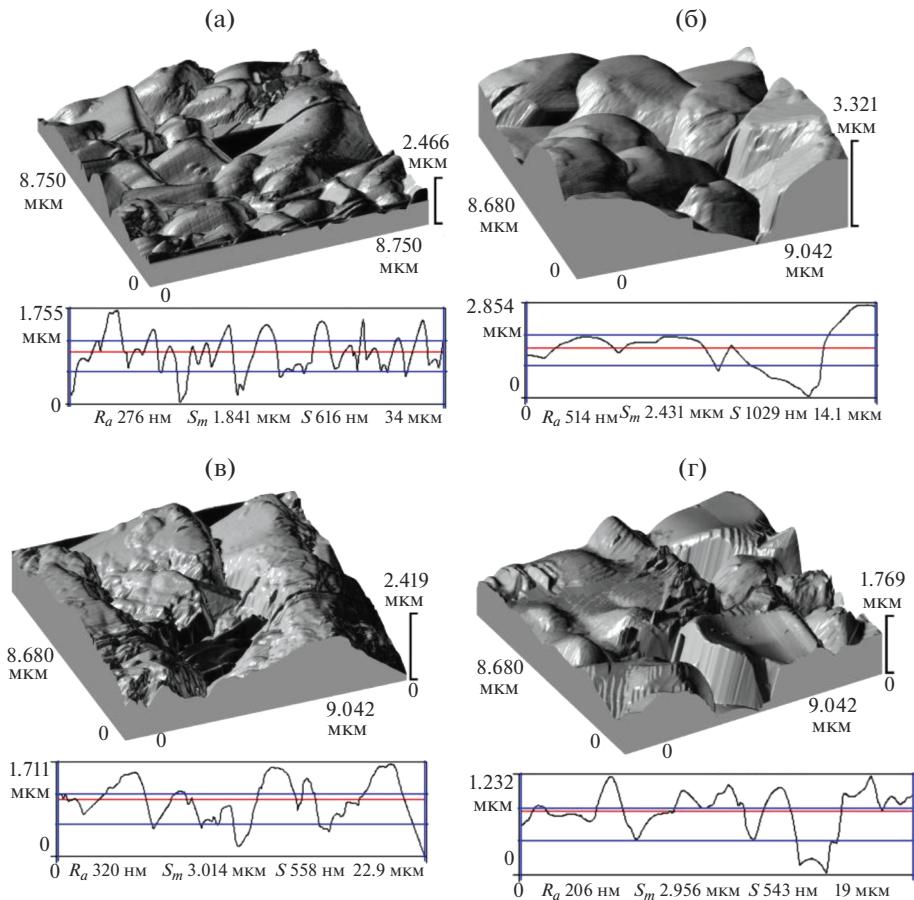


Рис. 3. Микроструктура поверхности образцов KNN–LN, модифицированных CuO и обработанных плазмой (а), KCl (б–г) с $x = 0$ (а, б), 0.02 (в), 0.05 (г).

тограмм образцов, демонстрирующие последовательное смещение дифракционных пиков с $h^2 + k^2 + l^2 = 4$ в область больших углов, что указывает на уменьшение параметров элементарной ячейки (рис. 2) в результате замещения катионов Na^+ и K^+ катионами Li^+ с меньшим ионным радиусом ($Na^+ - 1.39, K^+ - 1.64, Li^+ - 0.92 \text{ \AA}$).

Микроструктуру модифицированной керамики изучали методом атомно-силовой микроскопии. Поверхность образцов характеризуется однородной микроструктурой с плотной упаковкой изометричных зерен с овальной огранкой со средним размером $\sim 2-3$ мкм, сформированных из субзерен размером 1000–400 нм (рис. 3, 4). При модифицировании катионами Cu^{2+} наблюдается тенденция к уменьшению среднего размера зерен и субзерен образцов, что согласуется с наблюдаемым уширением дифракционных пиков.

Для каждого скана топографии поверхности рассчитаны параметры шероховатости: средняя шероховатость R_a , средний размер зерен S_m и средний размер субзерен (нанозерен) S , из кото-

рых состоят зерна. Расчет производили с помощью программы микроскопа СММ-2000 в соответствии с международным стандартом ISO 1302: R_a – средняя величина отклонений Z_i всех точек по вертикали от средней линии профиля; S_m – средняя величина расстояний S_{m1}, S_{m2} по горизонтали между пересечениями профилем средней линии при ходе профиля вверх; S – средняя величина расстояний S_1, S_2 по горизонтали между максимумами профиля (рис. 5).

Для части образцов после удаления исходного рельефа получены снимки результатов воздействия плазмой (поток ионов). Оказалось, что стойкость керамики на порядки выше, чем у различных металлов и графена, а средняя скорость травления поверхности на порядки меньше. При этом поверхность керамики травится ступеньками, т.е. после отшелушивания поверхностного слоя материала происходит травление (пороговый эффект) и следующий слой зерен травится только спустя какое-то время. Это объясняется

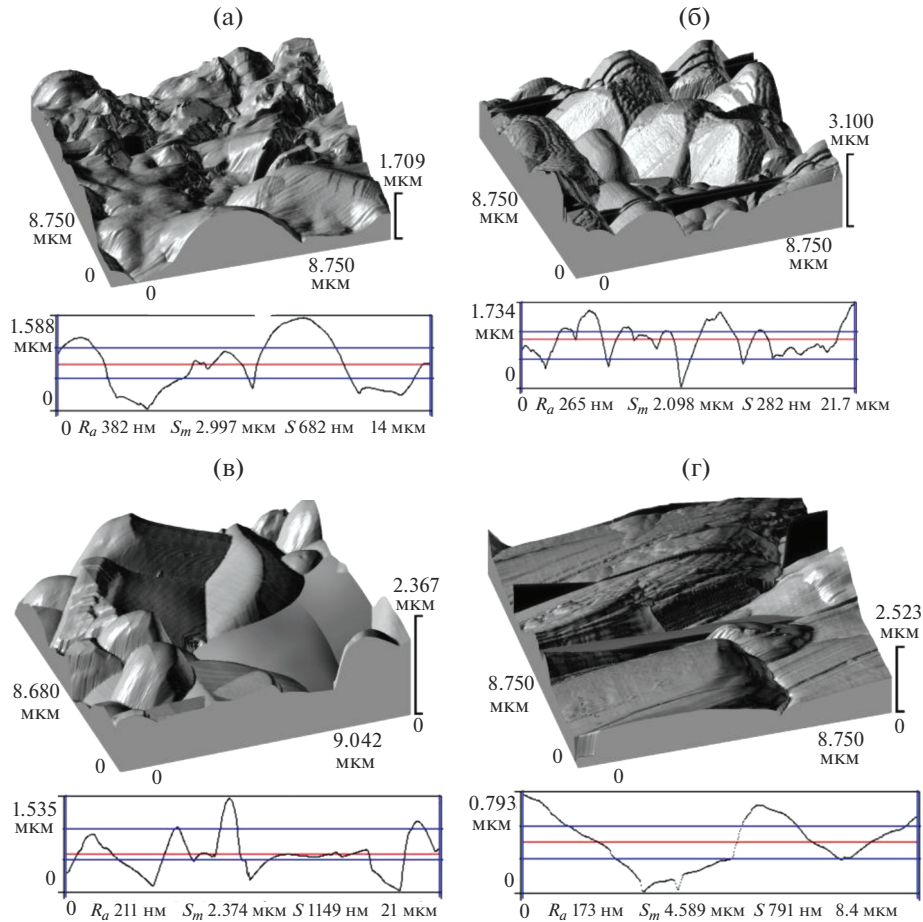


Рис. 4. Микроструктура поверхности образцов KNN–LN, модифицированных CuO (б (обработаны плазмой), в), KCl (а, г) с $x = 0.06$ (а), 0.08 (в), 0.09 (г).

тем, что при нагреве от плазмы сначала травятся перешейки между зернами, в результате чего уменьшается площадь их соприкосновения с дру-

гими зернами, после чего зерна нагреваются до высоких температур и отшелушиваются.

В результате измерений диэлектрических характеристик выявлены характерные для керамики на основе KNN сегнетоэлектрические фазовые переходы, проявляющиеся как пики диэлектрической проницаемости вблизи полиморфного фазового перехода $T(O \rightarrow T) \sim 420\text{--}450$ К и температуры Кюри $T_C \sim 650\text{--}700$ К (рис. 6). $T(O \rightarrow T)$ понижается, а T_C повышается при увеличении x (рис. 7).

Сегнетоэлектрические свойства образцов подтверждены методом ГВГ лазерного излучения. При $x = 0.02$ наблюдалось повышение значения $\epsilon_{\text{комн}}$, измеренного при $f = 1$ кГц, согласующееся с результатами измерений методом ГВГ.

Полученные результаты согласуются с данными исследования образцов KNN, модифицированных по подрешетке А [19–22] и по подрешеткам А и В [23, 24] катионами с меньшими ионными радиусами.

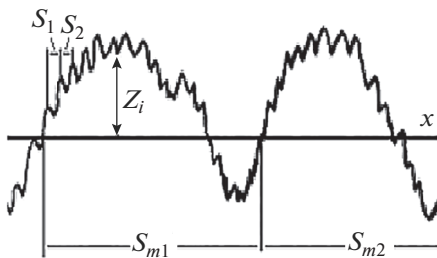


Рис. 5. Параметры шероховатости поверхности образцов: Z_i – отклонения точек по вертикали от средней линии профиля, S_{m1} и S_{m2} – расстояния по горизонтали между пересечениями профилем средней линии при ходе профиля вверх, S_1 и S_2 – расстояния по горизонтали между максимумами профиля.

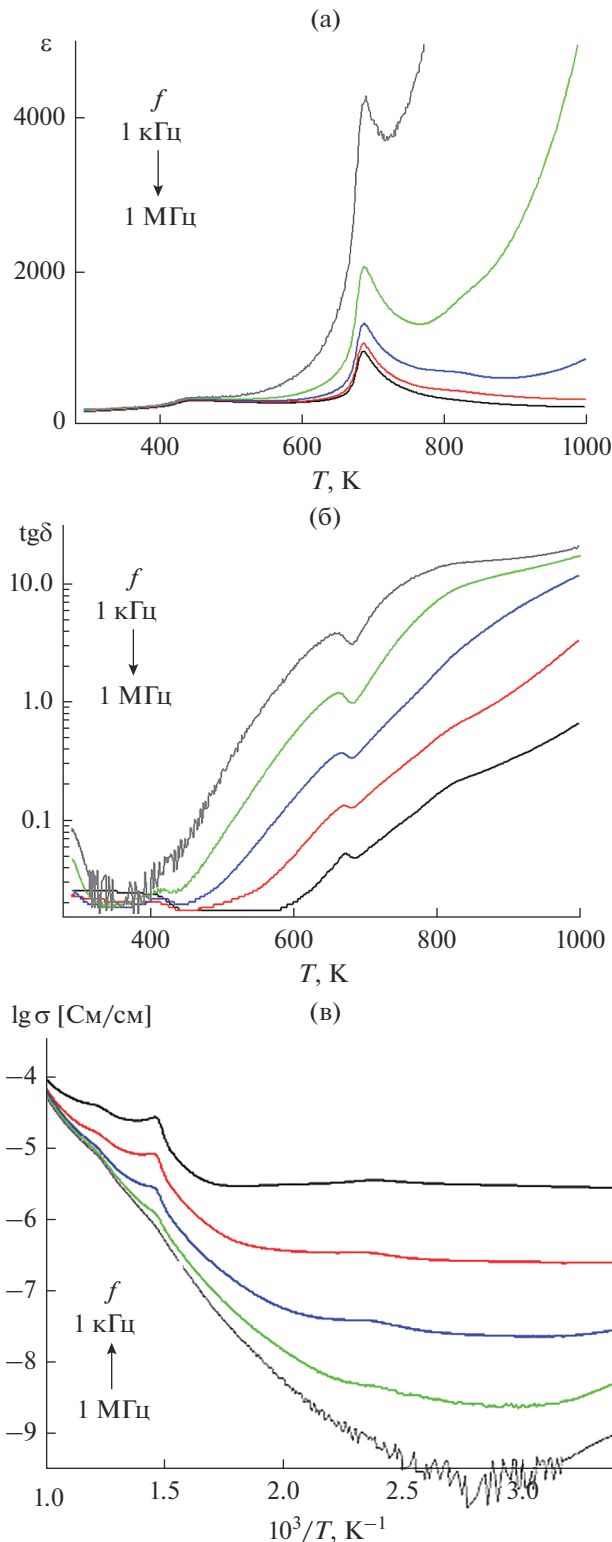


Рис. 6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (а), диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (б) и электропроводности $\text{lg}\sigma$ (в) керамических образцов KNN–LN с $x = 0.05$, измеренные на частотах $f = 100$ Гц, 1, 10, 100 кГц, 1 МГц.

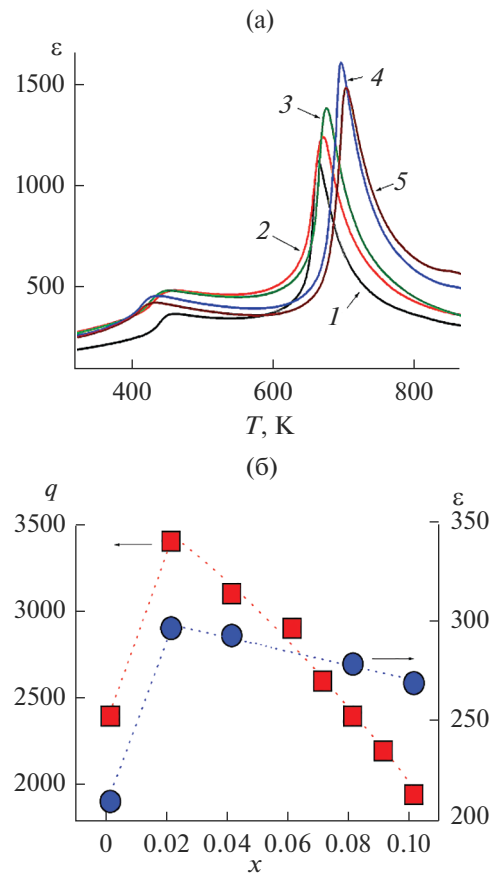


Рис. 7. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ образцов KNN–LN с $x = 0$ (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.08 (4), 0.10 (5), модифицированных 2.5 мас. % KCl, полученных при $T_1 = 1070$ К (6 ч), $T_2 = 1370$ К (4 ч), измеренные при $f = 1$ МГц (а); концентрационные зависимости интенсивности сигнала ГВГ $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ образцов KNN–LN и диэлектрической проницаемости ϵ , измеренной при $T = 300$ К, $f = 1$ кГц (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы однофазные керамические образцы на основе ниобата натрия-калия $(1 - x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{LiNbO}_3$ ($x = 0 - 0.10$), модифицированные 2.5 мас. % KCl и 1 мас. % CuO, изучены их структура, микроструктура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства. Установлено сжатие объема элементарной ячейки модифицированных образцов. Сегнетоэлектрические фазовые переходы первого рода вблизи 420–450 и 650–700 К подтверждены методами диэлектрической спектроскопии. Результаты измерения образцов методом ГВГ свидетельствуют об усилении сегнетоэлектрических свойств керамики KNN при введении катионов калия в А-позиции решетки перовскита.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 21-53-12005) и поддержана субсидией Минобрнауки, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания (регистрационный номер № 122040500071-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saito Y., Takao H., Tani I., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T., Nakamura M. Lead-Free Piezoceramics // *Nature*. 2004. V. 432. P. 84–87. <https://doi.org/10.1038/nature03028>
2. Maeder M.D., Damjanovic D., Setter N. Lead Free Piezoelectric Materials // *J. Electroceram.* 2004. V. 13. P. 385–392.
3. Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y. Current Developments and Prospective of Lead-Free Piezoelectric Ceramics // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2008. V. 47. P. 3787–3801. <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.3787>
4. Panda P.K. Review: Environmental Friendly Lead-Free Piezoelectric Materials // *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44. P. 5049–5062. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3643-0>
5. Coondoo I., Panwar N., Kholkin A. Lead-Free Piezoelectrics: Current status and perspectives // *J. Adv. Dielectr.* 2013. V. 3. 1330002 (22 pages). <https://doi.org/10.1142/S2010135X13300028>
6. Rödel J., Webber K.G., Dittmer R., Wook Jo, Kimura M., Damjanovic D. Transferring Lead-Free Piezoelectric Ceramics into Application // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. V. 35 P. 1659–1681. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013>
7. Panda P.K., Sahoo B. PZT to Lead Free Piezo Ceramics: A Review // *Ferroelectrics*. 2015. V. 474. P. 128–143. <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.997146>
8. Shao T., Du H., Ma H. et al. Potassium-Sodium Niobate Based Lead-Free Ceramics: Novel Electrical Energy Storage Materials // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. P. 554–563. <https://doi.org/10.1039/C6TA07803F>
9. Rodel J., Li J. Lead-Free Piezoceramics: Status and Perspectives // *MRS Bull.* 2018. V. 43. P. 576–580. <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.181>
10. Dongxu Li, Xiaojun Zeng, Zhipeng Li, Zong-Yang Shen, Hua Hao, Wenqin Luo, Xingcai Wang, Fusheng Song, Zhumei Wang, Yueming Li. Progress and Perspectives in Dielectric Energy Storage Ceramics // *J. Adv. Ceram.* 2021 V. 10. № 4. P. 675–703. <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0500-3>
11. Suchanicz J., Smeltere I., FINDER A., Konieczny K., Garbarz-Glos B., Bujakiewicz-Koronska R., Latas M., Antonova M., Sternberg A., Sokolowski M. Dielectric and Ferroelectric Properties of Lead-Free NKN and NKN-Based Ceramics // *Ferroelectrics*. 2011. V. 424. P. 53–58. <https://doi.org/10.1080/00150193.2011.623927>
12. Cheng L., Wang K., Yao F., Zhu F., Li J. Composition Inhomogeneity due to Alkaline Volatilization in Li-Modified (K,Na)NbO₃ Lead-Free Piezoceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2013. V. 96. P. 2693–2695. <https://doi.org/10.1111/jace.12497>
13. Li J.F., Wang K., Zhu F.Y., Cheng L.Q., Yao F.Z. (K,Na)NbO₃-Based Lead-Free Piezoceramics: Fundamental Aspects, Processing Technologies, and Remaining Challenges // *J. Am. Ceram. Soc.* 2013. V. 96. P. 3677–3696. <https://doi.org/10.1111/jace.12715>
14. Wu J.G., Xiao D.Q., Zhu J.G. Potassium-Sodium Niobate Lead-Free Piezoelectric Materials: Past, Present, and Future of Phase Boundaries // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 2559–2595. <https://doi.org/10.1021/cr5006809>
15. Malic B., Koruza J., Hrescak J., Bernard J., Wang K., Fisher J., Bencan A., Sintering of Lead-Free Piezoelectric Sodium Potassium Niobate Ceramics // *Materials*. 2015. V. 12. P. 8117–8146. <https://doi.org/10.3390/ma8125449>
16. Логинов Б.А., Логинов П.Б., Логинов В.Б., Логинов А.Б., Зондовая микроскопия: применения и рекомендации по разработке // *Наноиндустрия*. 2019. Т. 12. № 6. С. 352–365. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2019.12.6.352.364>
17. Loginov B.A., Bozhev I.V., Bokova-Sirosh S.N., Obratsova E.D., Ismagilov R.R., Loginov B.A., Obratsov A.N., Few-Layer Graphene Formation by Carbon Deposition on Polycrystalline Ni Surface // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 494. P. 1030–1035. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.254>
18. Логинов Б.А. Некоторые новые возможности зондовой микроскопии для анализа поверхности полупроводниковых структур. Тр. XXV Междунар. симп. “Нанофизика и нанoeлектроника” (9–12 марта 2021 г.) Нижний Новгород. Т. 2. С. 739–740.
19. Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Sadovskaya N.V., Stefanovich S.Yu., Kiselev D.A., Kislyuk A.M., Chichkov M.V., Panda P.K. Structure, Ferroelectric and Piezoelectric Properties of KNN-Based Perovskite Ceramics // *Ferroelectrics*. 2019. V. 538 P. 45–51. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1569984>
20. Politova E.D., Kaleva G.M., Golubko N.V., Mosunov A.V., Sadovskaya N.V., Kiselev D.A., Kislyuk A.M., Ilina T.S., Stefanovich S.Yu. Silver Niobate Doped Lead-Free Perovskite KNN Ceramics // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 848. 012072. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/848/1/012072>
21. Politova E.D., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Stefanovich S.Yu., Sadovskaya N.V., Ilina T.S., Kislyuk A.M., Kiselev D.A. Influence of A-Site Doping on Properties of Lead-Free KNN-Based Perovskite Ceramics // *Ferroelectrics*. 2021. V. 575. P. 158–166. <https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1888239>
22. Таланов М.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. Синтез и свойства твердых растворов на основе Na_{1-x}K_xNbO₃ в системе CuNb₂O₆–NaNbO₃–KNbO₃ // *Неорган. материалы*. 2016. Т. 52. № 10. С. 1134–1140. <https://doi.org/10.7868/S0002337X16100183>
23. Kaleva G.M., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю., Политова Е.Д. Особенности формирования и диэлектрические свойства твердых растворов на основе ниобата калия-натрия // *Неорган. материалы*. 2013. Т. 49. № 8. С. 885–892. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13080071>
24. Kaleva G.M., Политова Е.Д., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю. Фазообразование, структура и диэлектрические свойства модифицированной керамики ниобата калия-натрия // *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56. № 10. С. 1130–1136. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20100073>