

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЛОКАЛЬНЫЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ НИОБАТА КАЛИЯ-НАТРИЯ

Политова Е.Д.¹, Калева Г.М.¹, Мосунов А.В.¹, Садовская Н.В.¹,
Киселев Д.А.^{2,3}, Ильина Т.С.², Кислюк А.М.², Panda P.K.⁴

¹АО «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова», ул. Воронцово поле, д.10, Москва, 105064, Россия,

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский пр. 4, Москва, 119049, Россия

³Институт радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН, Московская обл., Фрязино, пл. Введенского 1, 141120, Россия

⁴Национальная аэрокосмическая лаборатория, Бангалор, 560017 Индия
E-mail: politova@nifhi.ru

Введение

Перовскиты на основе ниобата калия-натрия (K,Na)NbO₃ (KNN) рассматриваются среди наиболее перспективных бессвинцовых материалов для замены пьезоэлектрических материалов, содержащих токсичный оксид свинца [1-4]. Для разработки новых эффективных материалов для различных приложений для достижения необходимых свойств используют донорные и/или акцепторные катионные решетки перовскита на параметры структуры, микроструктуру, диэлектрические и локальные пьезоэлектрические свойства керамик в системе (1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ - xBa(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (KNN-BCN) с x = 0 – 0.1, модифицированных легкоплавкой добавкой LiF.

Экспериментальная часть

Керамические образцы KNN-BCN с x = 0 – 0.1, а также – с добавкой 5 вес. % LiF получали методом твердофазного синтеза двукратным обжигом при температурах T₁ = 1100 К (6 ч) и T₂ = 1300 – 1370 К (1 - 4 ч). В качестве исходных реагентов использовали карбонаты K₂CO₃ и Na₂CO₃, BaCO₃ ("ч.д.а."), оксиды Nb₂O₅ и CuO ("ос.ч.") и LiF ("ч.").

Фазовый состав и параметры кристаллической структуры изучали при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН-3М, Cu_{Kα}-излучение). Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (JEOL YSM-7401F). Диэлектрические свойства керамик изучали методом диэлектрической спектроскопии (измеритель Agilent 4284 A, 1 В) в интервале температур 300 – 1000 К и частот 100 Гц – 1 МГц. Доменную структуру, процессы макрополяризации и остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса полированных образцов керамик исследовали методом силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) с помощью сканирующего зондового микроскопа MFP-3D SA (Asylum Research, США).

Результаты и обсуждение

Согласно данным РФА, однофазные образцы KNN-BCN с x = 0 – 0.1 и с добавкой LiF со структурой перовскита были получены в результате синтеза при температуре T₁ = 1100 К и при спекании керамик при T₂ = 1440-1470 К (рис. 1). Наблюдали смещение дифракционных пиков в область меньших углов с увеличением значения x, что свидетельствует об увеличении параметров ромбической решетки в соответствии с катионными замещениями. Микроструктура образцов характеризуется зернами размером ~ 1 - 5 мкм с прямоугольной огранкой. При увеличении значения x наблюдается небольшое увеличение среднего размера зерен керамик.

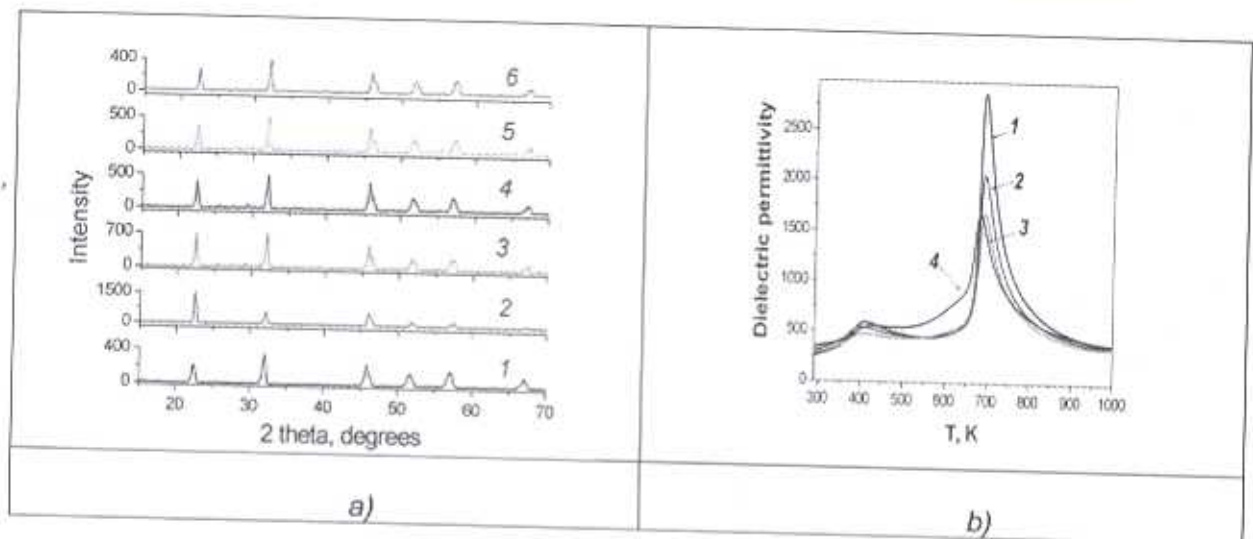
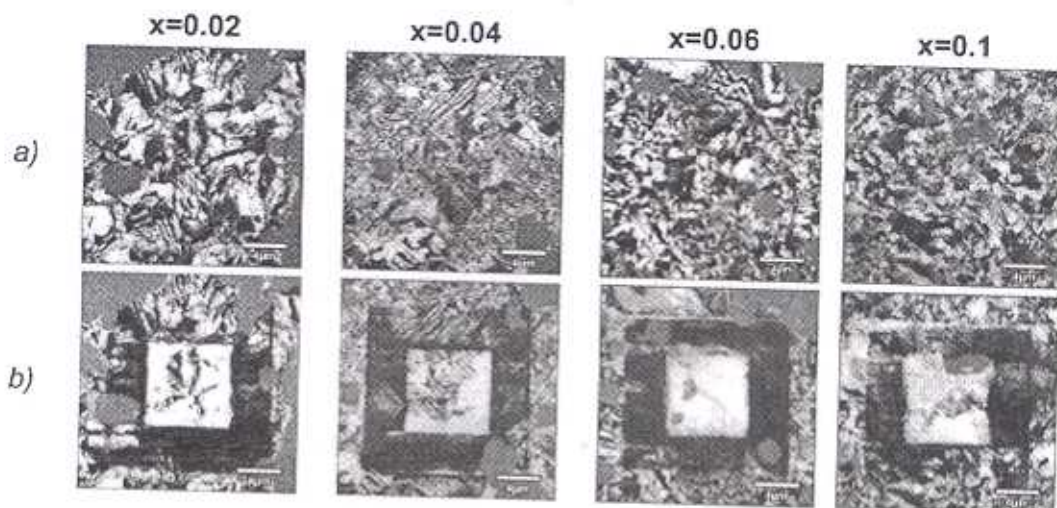


Рисунок 1 - а) Дифрактограммы образцов керамик KNN-BCN, модифицированных LiF с $x=0.02$ (1,2), 0.04 (3), 0.06 (4), 0.08 (5), 0.10 (6).
 б) Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ керамик KNN-BCN с $x=0.02$ (1), 0.04 (2), 0.06 (3), 0.10 (4), полученных при $T_2=1420$ К (5 ч). Кривые измерены на частотах $f=100$ Гц, 1 кГц, 10 кГц, 100 кГц и 1 МГц

В результате измерений диэлектрических характеристик, выявлены характерные для систем на основе KNN СЭ фазовые переходы, проявляющиеся как пики диэлектрической проницаемости вблизи ~ 400 К и при $T_m \sim 700$ К (Рис. 1б). Значение T_m слегка понижается при увеличении значения x , а значение диэлектрической проницаемости, измеренной при комнатной температуре ϵ_{rt} ($f=1$ кГц), повышается.

Методом СМП получены изображения доменной структуры для всех исследуемых образцов керамики KNN- x BCN, причем с увеличением концентрации BCN форма доменов меняется от полосовой к неправильной (рис. 2а). Индуцированная доменная структура (box-in-box) была создана путем сканирования области 15×15 мкм² напряжением -30 В и области 7.5×7.5 мкм² напряжением $+30$ В. Все измеренные образцы демонстрируют выраженный контраст после поляризации (рис. 2б). Образованные домены стабильны во времени. Также для образцов KNN-BCN получены локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса, что подтверждает переключение сегнетоэлектрической поляризации на наномасштабе (рис. 2с). Несовпадение эффективных значений d_{33} , измеренных при положительных и отрицательных значениях прилагаемого постоянного напряжения, указывает на присутствие локальных смещающих полей, стабилизирующих энергетически выгодную ориентацию поляризации вдоль направления этих полей, что приводит в итоге к асимметрии эффекта переключения доменных границ в допированных оксидах.



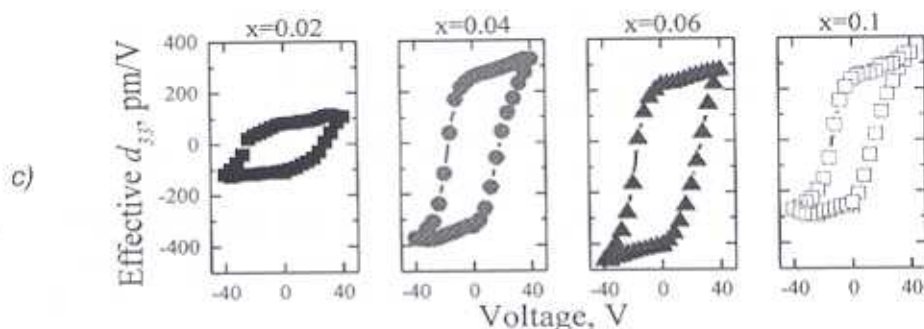


Рисунок 2 - а) СМП изображения исходной доменной структуры и б) после поляризации постоянным напряжением; с) локальные петли пьезогистерезиса образцов KNN-BCN

Результаты СМП измерений согласуются с результатами диэлектрических измерений. Эффективные значения пьезоэлектрических коэффициентов d_{33} хорошо коррелируют со значениями ϵ_{11} . Высокие значения эффективных пьезоэлектрических коэффициентов d_{33} , измеренные методом СМП, подтверждают перспективы создания новых высокоэффективных бессвинцовых пьезоматериалов на основе составов KNN.

Заключение

Высокие значения эффективных пьезоэлектрических коэффициентов $d_{33} > 200$ pm/V, измеренные методом СМП, подтверждают перспективы создания новых высоко-эффективных пьезоматериалов на основе составов KNN.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проекты 16-53-48009 и 18-03-00372) и Минобрнауки РФ (госзадание №11.9706.2017/7.8).

ЛИТЕРАТУРА

1. P. K. Panda and B. Sahoo. *Ferroelectrics*, (2015) 474, 128-143.
2. J. Rödel, K.G. Webber, R. Dittmer et al. *J. Euro. Ceram. Soc.* (2015). 35 1659-1681.
3. J.G. Wu, D.Q. Xiao, J.G. Zhu. *Chem. Rev.* (2015) 115, 2559-2595.
4. E.D. Politova, N.V. Golubko, G.M. Kaleva, et al. *J. Adv. Dielect.* (2018) 8, 1850004.