На правах рукописи

МАЛЫШЕВА НАТАЛЬЯ ЕВГЕНЬЕВНА

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В КЕРАМИКЕ НИОБАТА ЛИТИЯ-НАТРИЯ

Специальность:1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тверь – 2023

Работа выполнена на физико-техническом факультете и в лаборатории твердотельной электроники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет».

Научный руководитель — доктор физико-математических наук, профессор **Малышкина Ольга Витальевна**.

Официальные оппоненты: **Пронин Игорь Петрович,** доктор физико-математических наук, ФГБУН Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории физики сегнетоэлектричества и магнетизма

Малышкина Инна Александровна, кандидат физико-математических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», старший научный сотрудник кафедры физики полимеров и кристаллов

Ведущая организация — федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет»

Защита состоится 7 апреля 2023 г.в 12:30 на заседании диссертационного совета 24.2.411.03 при Тверском государственном университете по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ТвГУ по адресу: 170100,г. Тверь, ул. Трехсвятская, д. 16/31 и в сети Интернет на сайте Тверского государственного университета http://dissertations.tversu.ru/

Автореферат разослан _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Е.В. Барабанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Уже более полувека пьезоэлектрикам уделяется большое внимание. Пьезоэлектрики широко используются в современной технике. Существуют пьезоэлектрические детонаторы, источники звука огромной мощности, миниатюрные трансформаторы, кварцевые резонаторы для высокостабильных генераторов частоты, пьезокерамические фильтры, ультразвуковые линии задержки, топливные форсунки дизельных двигателей, гидролокаторы, ультразвуковые устройства, и нанопозиционеры в сканирующих микроскопах. Наиболее широкое применение в этих целях получила пьезоэлектрическая керамика цирконата-титаната свинца (PZT). Недостатком этого материала является высокое содержание свинца, которое создает опасность при обработке, ограничивает применение, и представляет потенциальную экологическую опасность при утилизации. За последние несколько лет, регулирующие органы во всем мире вводят строгие ограничения на использование свинца [1]. В настоящее время сделано исключение для пьезоэлектриков. Это связано с отсутствием бессвинцовых керамик, способных заменить свинецсодержащие на важнейших направлениях их применения.

Значительные исследования в области бессвинцовых альтернатив PZT начались более пятнадцати лет назад, хотя основные материалы известны уже более полувека [2]. Несмотря на значительные усилия в деле разработки таких материалов, предпринятые за последние 15 лет, окончательно эта проблема остаётся нерешённой [3]. Таким образом, очевидно, что доминирующей в будущем станет продукция, основанная на использовании материалов альтернативных свинецсодержащим.

Выбор в качестве альтернативы ЦТС керамики системы ниобата натрия обусловлен достаточно широкой изученностью данного класса материалов [4]. Чистая керамика ниобата натрия обладает большим количеством разнородных фазовых переходов [5] в температурном интервале 360 – 640 ^{o}C. Замена ионов натрия другими элементами из группы щелочных или щелочноземельных металлов дает возможность к получению различных модификаций керамики ниобата натрия.

Среди многих альтернатив выделяется пьезоэлектрическая керамика на основе ниобата натрия-калия (KNN), которая считается возможной заменой PZT из-за своей относительно высокой температуры Кюри (T_K), хороших сегнетоэлектрических свойств и высокого коэффициента электромеханической связи, особенно при производстве горячим прессованием. Однако широкому промышленному применению KNN до сих пор препятствует возникновение эффекта фазопереходной усталости даже при незначительном нагревании керамик, поскольку наиболее эффективные керамики на основе KNN получены в области полиморфного перехода между тетра-

гональной и орторомбической фазами, что существенно ограничивает спектр возможных практических применений [6].

Авторы [7] показали, что замена ионов натрия ионами лития в концентрации более 3% приводит к стабилизации сегнетоэлектрической Q ($P2_1ma$) фазы, и образцы имеют структуру, характерную для однородных сегнетоэлектриков.

В связи с этим представляет интерес использование лития в качестве замещающего иона для модифицирования керамики ниобата натрия.

Цель настоящей работы: получение и исследование образцов бессвинцовых керамических материалов ниобата лития-натрия (LNN).

В соответствии с целью были поставлены следующие задачи.

1. Получить образцы керамики $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ (LNN*x*) с различным *x*: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.9.
2. Исследовать диэлектрические свойства керамики LNN в зависимости от соотношения Li/Na и выбрать значения *x* для получения образцов с сегнетоэлектрическими свойствами.
3. Получение образцов пористой керамики $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ с выбранным значением *x*.
4. Изучить влияние пор на диэлектрические свойства керамики LNN.

Научная новизна.

В работе впервые проведено исследование диэлектрических свойств керамики LNN с различным соотношением Li/Na в широком температурном интервале, включающем температуру структурных фазовых переходов; получены и исследованы пористые образцы керамики $Li_{0.1}Na_{0.9}NbO_3$ (LNN0.1).

На основе исследований температурных и частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и удельной проводимости проведен анализ релаксационных процессов в керамике LNN. Показано, что при структурном фазовом переходе происходит изменение механизмов релаксационных процессов и проводимости.

Показано, что изменение соотношения Li/Na, в сторону увеличения Li, приводит к исчезновению сегнетоэлектрических свойств.

Впервые проведены систематические исследования влияния концентрации пор на диэлектрические свойства и проводимость керамики LNN0.1. Показана зависимость энергии активации механизма прыжковой проводимости от процентного содержания пор.

Впервые установлено влияние пор на релаксационные процессы в низком (до 500 Гц) и среднем (до 100 кГц) частотных диапазонах.

Теоретическая и практическая значимость выполненной работы состоит в получении для керамики на основе ниобата натрия новой информации о влиянии модифицирующей добавки Li и наличия пор на формирование сегнетоэлектрических свойств и на механизмы релаксационных

процессов в широком температурном интервале; определении их взаимосвязи со структурными фазовыми переходами. Исследования свойств образцов с различным процентным содержанием пор позволяют определить необходимую концентрацию пор для повышения гидростатической добротности для применения в гидроакустике.

Методология и методы исследования. В работе использовались современные методы исследования и анализа экспериментальных результатов: диэлектрическая спектроскопия, растровая электронная микроскопия.

Научные положения, выносимые на защиту.

1. Состав LNN0.1, в отличие от других составов с большим соотношением Li/Na, обладает при комнатной температуре сегнетоэлектрическими свойствами, что обусловлено наличием у него пространственной группы симметрии, соответствующей Q ($P2_1ma$) фазе, тогда как состав LNN0.4 находится при комнатной температуре в N ($R3c$) фазе. Наличие дисперсии резонансного типа у состава LNN0.1 проявляется после прохождения максимума температурной зависимости диэлектрической проницаемости, тогда как у состава LNN0.4 этот вид дисперсии возникает до температуры максимума, что приводит к одновременному существованию двух дисперсий – резонансного типа и релаксационной. Причиной такого сосуществования двух видов дисперсии является отсутствие сегнетоэлектрических свойств.
2. Флуктуации диэлектрической проницаемости, имеющие место у образцов керамики ниобата лития-натрия на низких частотах (до 500 Гц), прекращаются при температуре исчезновения структурной N ($R3c$) фазы (170 ^{o}C). Присутствие пор в пределах 30 объемных процентов уменьшает интенсивность флуктуаций диэлектрической проницаемости.
3. Наличие пор в образцах керамики LNN0.1 приводит к дополнительному максимуму на температурной зависимости диэлектрической проницаемости, дополнительному механизму проводимости и релаксационных процессов, энергия активации которых зависит от температуры. При этом ширина температурного интервала, в котором проявляются эти процессы, зависит от концентрации пор.

Достоверность результатов диссертации обеспечивается корректной постановкой исследовательских задач; применением современных методов регистрации и обработки экспериментальных результатов; соответствием полученных в эксперименте результатов известным теоретическим моделям; апробацией на международных и всероссийских конференциях; публикациями в рецензируемых изданиях.

Апробация результатов.

Результаты диссертации докладывались на следующих конференциях: Международный симпозиум «Нанофизика и Наноматериалы» (НиН-2019), ноябрь 2019г., г.Санкт-Петербург; «XXII Всероссийская конферен-

ция по физике сегнетоэлектриков» (ВКС-XXII), август 2021г., г.Екатеринбург; XV Международная конференция по релаксационным явления в твердых телах (RPS-XXV), сентябрь 2022 г., г.Воронеж.

Основное содержание работы опубликовано в 4 статьях в журналах, индексируемых в международных базах данных.

Личный вклад автора. Настоящая работа выполнялась на физико-техническом факультете и в лаборатории твердотельной электроники Тверского государственного университета. Диссертантом совместно с научным руководителем проводились выбор темы, планирование работы, постановка задач и обсуждение полученных результатов. Автором лично выполнены все представленные в работе эксперименты, проведены расчеты, анализ полученных результатов, подготовлены публикации. Исследования структуры на растровом электронном микроскопе проводились в Центре коллективного пользования ТвГУ при участии Ивановой А.И. К получению образцов привлекались школьники старших классов многопрофильной гимназии №12 г. Твери Тесникова Е. и Капусткин А.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 166 страниц основного текста, 99 рисунков, 15 таблиц, список литературы из 126 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, определена цель исследований, поставлены задачи работы. Показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, публикациях по теме диссертации, личном вкладе автора, структуре и объеме работы.

Первая глава посвящена обзору литературы. Представлено описание микроструктуры сегнетоэлектрических керамик. Приведены результаты исследования основных структурных и диэлектрических характеристик $NaNbO_3$ (NN), а также материалов на его основе: модифицирование калием – ниобат калия-натрия (KNN), модифицирование литием – ниобат лития-натрия (LNN). Рассмотрена фазовая диаграмма системы NN. Приведены результаты исследования основных диэлектрических характеристик пористых керамик на примере керамики ЦТС.

На основе анализа литературных данных сформулирована постановка задач исследований.

Во второй главе описаны используемые в работе современные экспериментальные методики по исследованию структуры: растровой электронной микроскопии (РЭМ); и диэлектрических свойств: метод диэлектрической спектроскопии. В первом пункте главы приведены принципы дейст-

вия микроскопа JEOLJSM-6610LV, фазочувствительного измерителя Вектор-175, а также описан метод динамического пироэффекта.

Особое внимание уделено описанию теории диэлектрической релаксации (второй пункт главы). Дана классификация индуцированной поляризации. Приведены понятия *релаксационной* дисперсии и дисперсии *резонансного типа* диэлектрической проницаемости, последняя, согласно [8], имеет место, когда $\partial\varepsilon'/\partial\omega$ изменяет знак. Описаны известные теории исследования диаграмм дисперсии диэлектрической проницаемости: теории Дебая, Коула-Коула, Гаврильяка-Негами, поляризации резонансного типа, эмпирический расчетный прием. Поскольку дополнительную информацию об особенностях механизма переноса носителей заряда в среде можно получить из частотных зависимостей проводимости, в обзоре также рассмотрена теория дисперсии проводимости и импеданса.

В конце второй главы рассмотрена методика расчёта погрешностей при косвенных измерениях.

Третья глава посвящена получению пьезокерамики.

Производство пьезокерамики осуществлялось по традиционной керамической технологии твердофазного синтеза.

В процессе спекания происходило изменение размеров образцов [А4], связанное с увеличением плотности материала (таблица 1).

Таблица 1. Размер и плотность образцов составов LNN*x*

x	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.9
Диаметр, мм	9,7	9,3	9,1	9,3	9,5	9,7	10,15
Плотность, г/м^3	3,22	3,46	3,86	3,82	3,61	3,69	3,41

Для получения пористой керамики ниобата лития-натрия LNN0.1 [А3] в качестве порообразователя использовался мелкодисперсный (размер гранул менее 2 мкм) полистирол. На стадии получения заготовок для получения объемной доли пор в образцах керамики, был проведен расчет соответствия массовой и объемной долей керамической смеси и полистирола. Заготовки получали из расчета 0, 10, 20, 30, и 40 объемных процентов пор.

Четвертая глава посвящена исследованию зависимости свойств керамики LNN*x* от *x* [А2, А4]. Исследования на РЭМ показали влияние соотношения Li/Na в составе керамики ниобата лития-натрия на структуру зерен и механизм кристаллизации в процессе их формирования. Отмечено, что у составов с малым вхождением лития наблюдается послойный рост, тогда как при соотношении Li/Na 0.4 и выше «островковая» кристаллизация (рис. 1).

На основе результатов рентгенофазового анализа образцов LNN0.1 и LNN0.4, проведенного на базе Научного парка СПбГУ (РЦ РДМИ), установлено, что основная фаза (пространственная группа *Pnma*) образца

LNN0.1, соответствует минералу луешиту, имеющему структуру типа перовскита. Согласно [5] она соответствует структурной фазе Q керамики ниобата натрия. Тогда как основная фаза (пространственная группа *R*3*c*) образца LNN0.4 соответствует структурной N фазе керамики ниобата натрия.

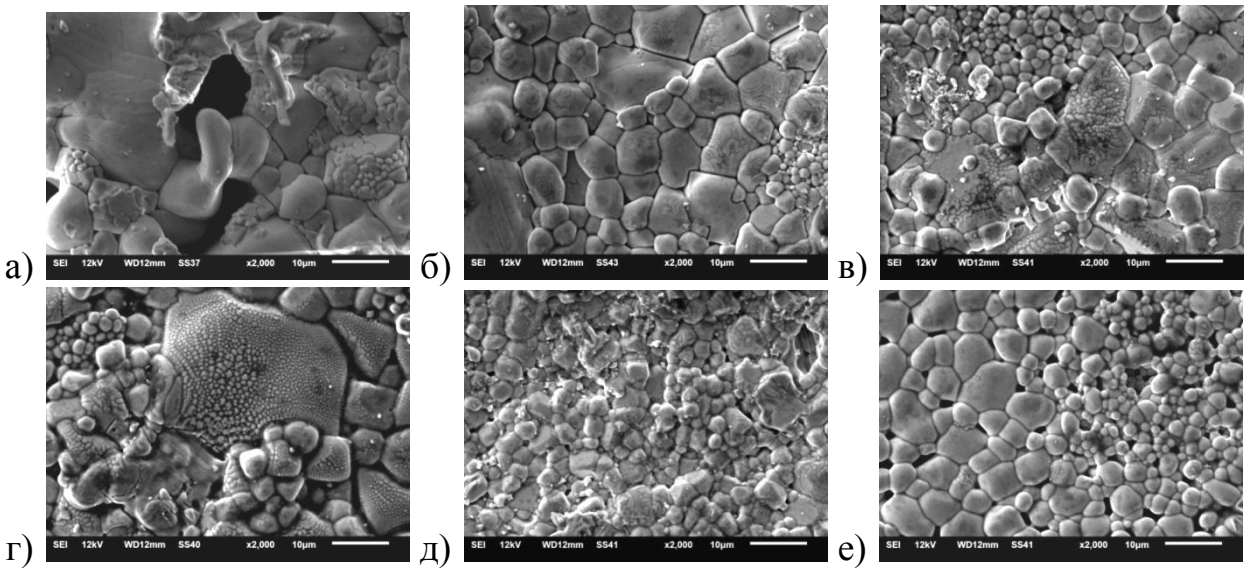

Рис. 1. Структура поверхности керамики $Li_xNa_{1-x}NbO_3$: а) x = 0.9; б) x = 0.6; в) x = 0.5; г) x = 0.4; д) x = 0.3; е) x = 0.1. Масштабная метка10 мкм

Во второй части главы представлены исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и удельной проводимости составов LNN*x* с различным соотношением Li/Na, а также их частотных зависимостей. Все образцы имеют максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости (рис. 2, а). В тоже время только образцы керамики LNN*x* с $x = 0.1$ и $x = 0.4$ имеют острый, «классический» максимум, соответствующий сегнетоэлектрическому фазовому переходу. У остальных образцов величина диэлектрической проницаемости в максимуме значительно меньше. Ход температурных зависимостей обратной величины диэлектрической проницаемости соответствует закону Кюри-Вейсса только для состава LNN0.1 (рис. 2, б) и согласуется с теорией сегнетоэлектрического фазового перехода 1 рода. Необходимо отметить, что в электрическом поле (1 кВ/мм) поляризуются только образцы состава, содержащего 10% лития (LNN0.1). При этом величина пироотклика на стороне, соответствующей $+P_s$ значительно меньше, чем на стороне $-P_s$.

Таким образом, показано, что из всех исследуемых образцов LNN*x*, только LNN0.1 обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Присутствие сегнетоэлектрических свойств только у образца LNN0.1 связано с тем, что только он при комнатной температуре имеет структурную Q фазу.

Исследования частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости показали, что все образцы имеют нестабильные диэлектрические характеристики в интервале частот 1 – 30 Гц. Такое поведение

дисперсионных зависимостей для этих частот характерно для сегнетоэлектрических керамик, что обусловлено присутствием объемных зарядов по границам зерен.

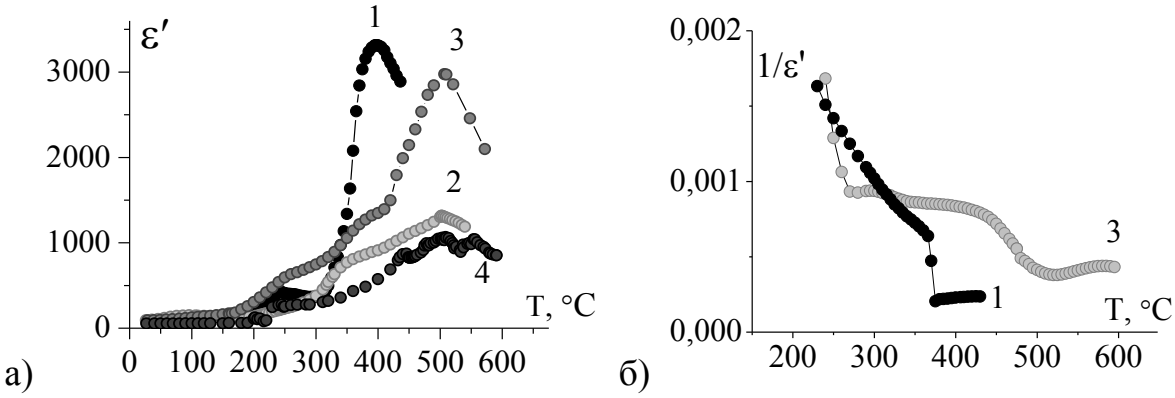

Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и обратной величины диэлектрической проницаемости (б) составов LNN*x* для разных *x*: 1 – *x*=0.1; 2 – *x*=0.3; 3 – *x*=0.4; 4 – *x*=0.5. Частота измерения 1кГц

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости составов LNN0.1 и LNN0.4, полученные на разных частотах управляющего электрического поля, показали независимость положения максимума диэлектрической проницаемости составов LNN0.1 и LNN0.4 от частоты.

Для детального анализа релаксационных процессов были построены диаграммы дисперсии ε″(ε′) диэлектрической проницаемости (рис. 3, а). На диаграммах ε″(ε′) можно выделить два участка с различным поведением комплексной диэлектрической проницаемости. В области низких частот (меньше 1 кГц) наблюдается линейная дисперсия, в то время как область высоких частот можно аппроксимировать дугой окружности. Данное поведение хорошо описывается теорией Коула-Коула [9, 8].

Для анализа линейных участков (рис. 3, а) был применен эмпирический расчетный прием [10] и построены диаграммы диэлектрического модуля β″(β′) (рис. 3, б). Расчет диэлектрического модуля β* производился по формуле (1).

$$\beta^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \beta' + i\beta'' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}. \quad (1)$$

По диаграммам дисперсии были рассчитаны наиболее вероятное время релаксации высокочастотной области (> 500 кГц) τ_ε и низкочастотной области (1 Гц – 500 Гц) τ_β для всех исследуемых составов. При расчете τ_ε графики были дополненные окружностями, построенными на дуге высокочастотной области (рис. 4, а). Радиус этой окружности составляет с осью ε′ угол ψ [11]. Пересечение окружности с осью ε′ дает значения ε(0) и ε(∞). Расчет τ_ε производится по формуле (2).

$$(\omega\tau_\varepsilon)^{1-\lambda} = \frac{\sqrt{(\varepsilon(0)-\varepsilon')^2+(\varepsilon'')^2}}{\sqrt{(\varepsilon'-\varepsilon(\infty))^2+(\varepsilon'')^2}}, \qquad (2)$$

где $\lambda = \psi\frac{2}{\pi}, \psi = \arccos\frac{a}{2R}$.

Так как зависимость β″(β′) (рис. 3, б) имеет сильный разброс значений, то сначала было проведено усреднение данных зависимостей β′(*f*) и β″(*f*). Затем, по усредненным данным построены диаграммы <β″>(<β′>). Полученные графики были дополненные окружностями, построенными на дуге низкочастотной области <β″>(<β′>) (рис. 4, б).

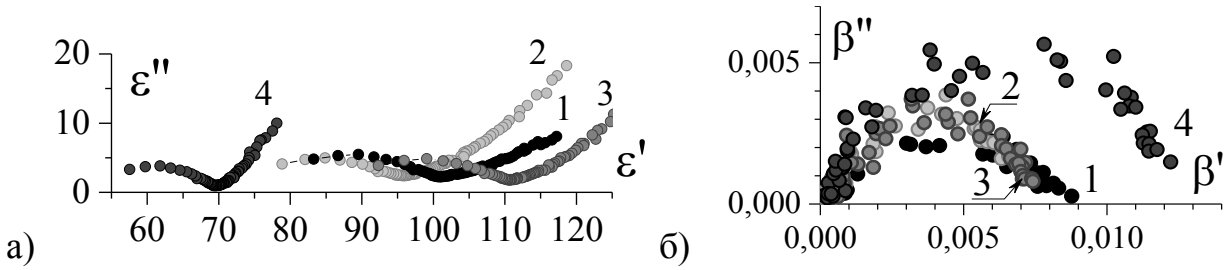

Рис. 3. Диаграммы дисперсии диэлектрической проницаемости (а) и электрического модуля (б) образцов керамиики LNN*x* для разных *x*: 1 – *x*=0.1; 2 – *x*=0.3; 3 – *x*=0.4; 4 – *x*=0.5

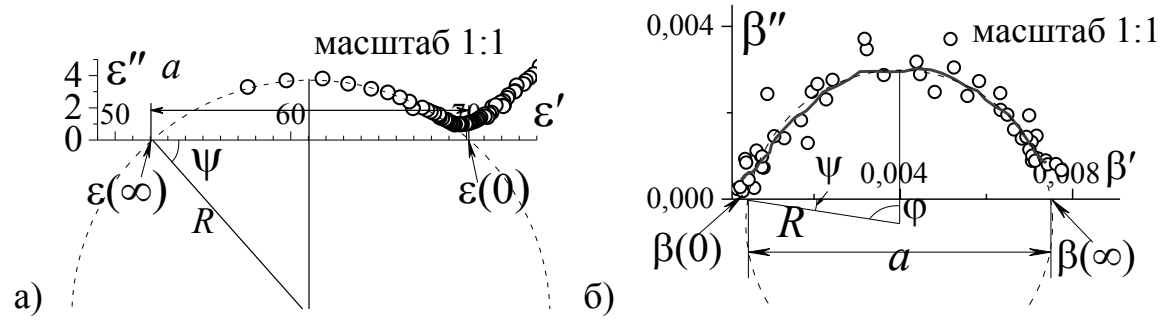

Рис. 4. Графическое решение для нахождения времени релаксации τ_ε (а) и τ_β (б), сплошная линия усредненные данные <β″>(<β′>) (б)

Схожесть дисперсий β* и ε* [10] позволяет использовать (2) для нахождения τ_β предварительно заменив $\beta(0) = 1/\varepsilon(0)$, $\beta(\infty) = 1/\varepsilon(\infty)$,

$$\tau_\beta = \left(\frac{\varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)}\right)^{\frac{1}{1-\lambda}}\tau_\varepsilon \text{ и } \varepsilon^* = \frac{1}{\beta^*} = \frac{1}{\beta'+i\beta''} = \frac{\beta'}{\beta'^2+\beta''^2} - i\frac{\beta''}{\beta'^2+\beta''^2}.$$

$$(\omega\tau_\beta)^{1-\lambda} = \frac{\sqrt{(\beta'-\beta(0))^2+(\beta'')^2}}{\sqrt{(\beta(\infty)-\beta')^2+(\beta'')^2}}. \qquad (3)$$

где $\lambda = \psi\frac{2}{\pi}, \psi = \arccos\frac{a}{2R}$. Расчет τ_β производится по формуле (3).

Рассчитанные по формулам (2) и (3) наиболее вероятные времена релаксации τ_ε и τ_β представлены в таблице 2. Значения τ_ε (частотный

диапазон выше 10 кГц) имеют порядок 10^{-8} с, что, согласно [8], соответствует механизму тепловой ионной поляризации (который часто называют релаксационным). О том, что на низких частотах (до 500 Гц) у керамик LNN*x* имеет место именно миграционная поляризация, обусловленая присутствием объемного заряда на границе зерен, свидетельствуют значения τ_β, имеющие порядок 10^{-3} с.

Таблица 2 Наиболее вероятные времена релаксации τ_ε и τ_β для LNN*x* при температуре 30 °С

x	0.1	0.3	0.4	0.5	0.6	0.9
τβ, 10−3 с	16,7±7,0	3,8±0,1	5,0±1,8	3,5±1,1	2,2±0,3	2,9±0,2
τε, 10−8 с	3,6±1,4	0,5±0,2	5,7±1,7	0,6±0,2	0,6±0,2	0,5±0,2

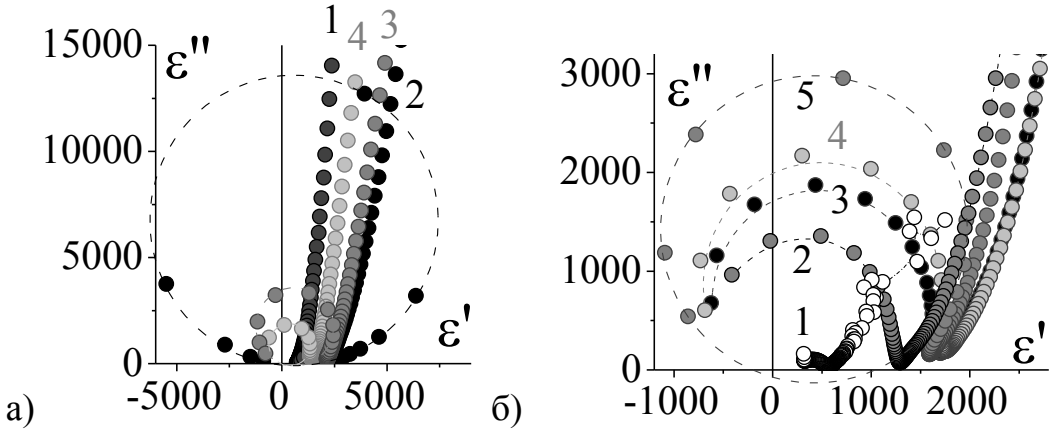

Рис. 5. Диаграммы дисперсии образцов керамик LNN0.1 (а, кривые 1 – 360°С, 2 – 375°С, 3 – 420°С, 4 – 500°С) и LNN0.4 (б, кривые 1 – 240°С, 2 – 430°С, 3 – 500°С, 4 – 520°С, 5 – 540°С).

Температурные исследования дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости (рис. 5) показали, что линейная дисперсия в области низких частот имеет место при всех температурах. В тоже время, в области высоких частот (100 кГц – 10 МГц) для состава LNN0.1 при температуре фазового перехода (375°С) происходит резкое изменение типа дисперсии с Дебаевского на резонансного типа (рис. 5, а), диаграммы которой, согласно [8], имеют вид окружностей. У состава LNN0.4 изменение типа дисперсии происходит постепенно (рис. 5, б), и не связано с температурой максимума диэлектрической проницаемости.

По рассчитанным значениям наиболее вероятного времени релаксации в низкочастотной области были построены их зависимости от обратной температуры для составов LNN0.1 и LNN0.4 (рис. 6, а). Как можно видеть, наиболее вероятное время релаксации миграционной поляризации зависит от температуры и изменяется по экспоненциальному закону, что полностью соответствует теории [8]. В координатах Аррениуса, имеются два участка, которые хорошо аппроксимируются прямыми линиями, для

них была рассчитана энергия активации низкочастотного релаксационного процесса, по формуле [9]:

$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right). \quad (4)$$

где E_a – энергия активации релаксационного процесса, τ_o – предэкспоненциальный множитель, связанный с частотой колебаний частиц, k – постоянная Больцмана. Полученные результаты приведены в таблице 3.

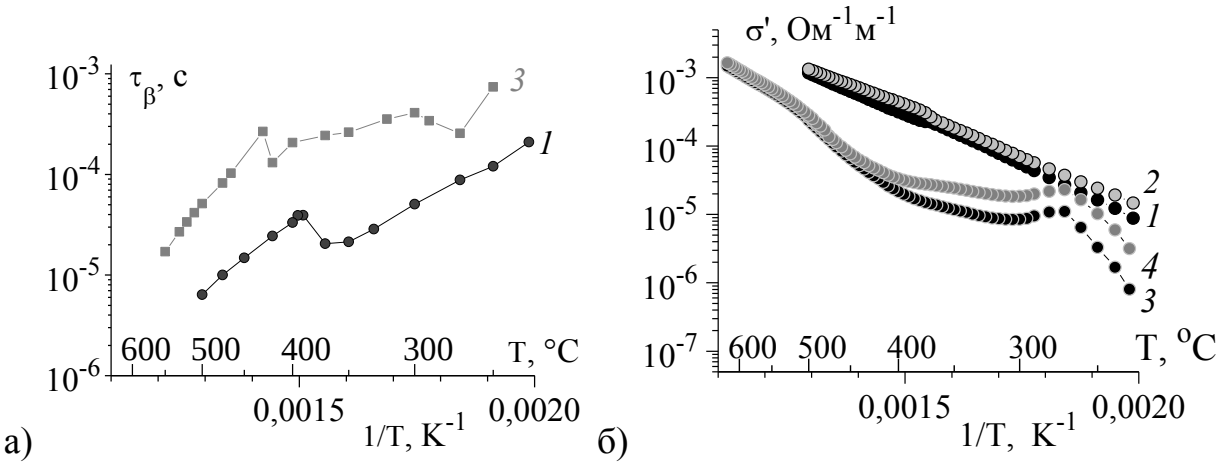

Рис. 6. Зависимость наиболее вероятного времени релаксации (а) и действительной части комплексной проводимости (б, кривые 1, 3 – 25 Гц; 2, 4 – 500 Гц) от обратной температуры для образцов керамики LNN0.1 (кривые 1, 2) и LNN0.4 (кривые 3, 4).

Поскольку, дополнительную информацию о характере и свойствах переноса заряда можно получить, исследуя частотные и температурные зависимости проводимости по переменному току, нами был проведен анализ действительной части комплексной проводимости (σ′). Графики температурной зависимости действительной части комплексной проводимости в координатах Аррениуса, представленные на рис. 6, б, показывают принципиально разный характер проводимости у образцов составов LNN0.1 и LNN0.4. Как можно видеть, у образца LNN0.1 присутствуют два линейных участка с разным углом наклона. Температура перехода от одного участка к другому соответствует температуре фазового перехода (375°С). У образца LNN0.4 (рис. 6, б) два участка с разным углом наклона разделены участком, на котором проводимость не зависит от температуры.

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

$$\sigma = \sigma_o \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (5)$$

где E_a – энергия активации, σ_o – предэкспоненциальный множитель, соответствующий σ при $T \to \infty$, когда все валентные электроны диссоциированы, k – постоянная Больцмана. Расчет энергии ативации проводился для частотной области меньше 500 Гц, в которой отсутствует вклад в проводимость динамической составляющей (горизонтальные участки на частотной зависимости действительной части комплексной проводимости). Расчетные значения энергии активации исследуемых образцов представлены в таблице 3.

Таблица 3. Энергия активации составов LNN0.1 и LNN0.4 в разных температурных интервалах

Расчет по	LNN0.1		LNN0.4	
	T<370°C	T>370°C	T<270°C	T>440°C
σ(1/T)	0,6 эВ	0,5 эВ	1,5 эВ	1,1 эВ
τ(1/T)	0,6 эВ	0,6 эВ	1,4 эВ	1,1 эВ

Значения энергии активации релаксационного процесса, рассчитанные различными способами – по температурной зависимости проводимости и по температурной зависимости наиболее вероятного времени релаксации низкочастотного процесса совпадают. В случае нахождения диэлектрика в переменном электрическом поле суть энергии активации – энергия, необходимая для преодоления электронами или ионами энергетических барьеров между возможными локальными положениями. Такие процессы имеют место при сравнительно низких частотах [8], соответствующих частотам проводимых нами экспериментов. Уменьшение энергии активации в более высокотемпературной области, наблюдаемое в эксперименте, говорит в пользу прыжкового механизма проводимости. Следовательно, в исследуемых образцах керамик LNN0.1 и LNN0.4 на частотах выше 10 кГц имеет место механизм релаксационной (или прыжковой) проводимости. Выявленные различия в механизме проводимости данных материалов, позволяют объяснить существование спонтанной поляризации, зафиксированной по петле диэлектрического гистерезиса и по наличию пироэлектрического эффекта, только у материала с малой (не более 10%) концентрацией лития.

Проведенные исследования (наличие пироэффекта, выполнение закона Кюри-Вейсса) показали, что сегнетоэлектрическими свойствами обладает только состав LNN0.1. Поэтому он был выбран для получения образцов пористой керамики.

Пятая глава посвящена исследованию зависимости свойств керамики LNN0.1 от процентного содержания пор [A1, A3]. Изображения поверхности образцов, полученные на растровом электронном микроскопе JEOL 6610 LV, показали, что зерна имеют неправильную форму, плотно прилегают друг к другу. Размер зерен составляет от 2 до 10 мкм. У всех образцов

(рис. 7) размер пор в несколько раз превышает размер кристаллитов (зерен).

Максимум на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости ε′(T) образцов LNN0.1 с порами наблюдается в температурном интервале 430°C – 440°C (рис. 8, а). Изменение концентрации пор не влияет на температуру максимума диэлектрической проницаемости. Увеличение содержания пор приводит к снижению значения диэлектрической проницаемости. В отличие от LNN0.1 без пор, ход температурных зависимостей обратной величины диэлектрической проницаемости образца LNN0.1 с порами (рис. 8, б) соответствует закону Кюри-Вейсса для сегнетоэлектриков с фазовым переходом второго рода.

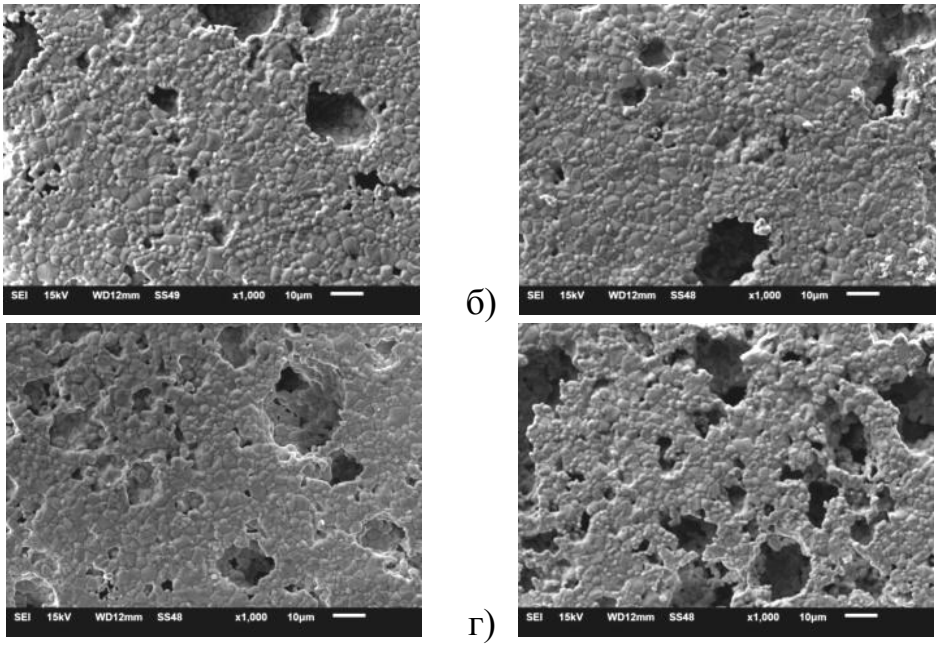

Рис. 7. Изображения поверхности образцов керамики LNN0.1 с порами, полученные на растровом электронном микроскопе. а) – 10% пор, б) – 20% пор, в) – 30% пор и г) – 40% пор. Масштабная а метка – 10 мкм

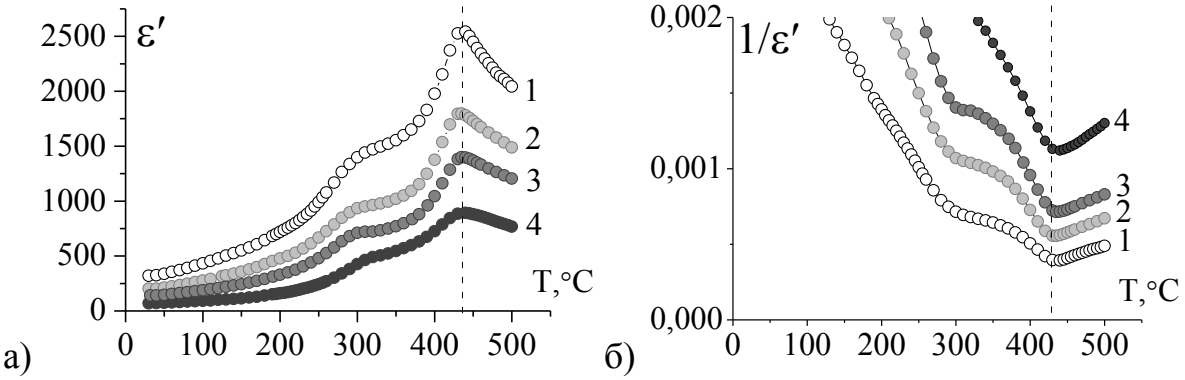

Рис. 8. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и обратной величины диэлектрической проницаемости (б) образцов керамики LNN0.1 с порами: кривые 1 – 10% пор, 2 – 20% пор, 3 – 30% пор и 4 – 40% пор.Частота измерения 1кГц

На частотах 6,8МГц – 20МГц наблюдается аномальный минимум, величина которого снижается с увеличением процентного содержания пор.

Диаграммы дисперсионных зависимостей ε″(ε′) для всех температур имеют две области: нелинейная и линейная дисперсии. В температурном интервале до 170 °С в области нелинейной дисперсии наблюдаются две дуги, причем дуга на более высоких частотах затрагивает отрицательную область. Таким образом, можно рассчитать наиболее вероятные времена релаксации τ_ε для среднего (1 кГц – 10 МГц) и высокочастотного (10 МГц – 30 МГц) диапазона частот: $\tau_{\varepsilon 1}$ и $\tau_{\varepsilon 2}$ соответственно. Выше 170 °С дуги сливаются в одну, которая с повышением температуры приближается к окружности при температурах 430 °С – 445 °С (рис. 9, а) для всех пористых образцов LNN0.1.

Значения наиболее вероятных времен релаксации τ_ε и τ_β для образцов керамики LNN0.1 с порами, рассчитанные для различных диапазонов частот по формулам (2) и (3) при температуре 30°С показали, что в высокочастотной области все составы имеют одинаковое время релаксации $\tau_{\varepsilon 2}$, порядок которого 10^{-8}с соответствует тепловой ионной поляризации (таблица 4). Для средних частот наиболее вероятное время релаксации $\tau_{\varepsilon 1}$ имеет порядок 10^{-7}с, который также соответствует тепловой ионной поляризации. Но для него прослеживается зависимость от процентного содержания пор (разница для образцов с 10 % и 40 % пор составляет четыре порядка). На низких частотах, время релаксации τ_β, с учетом экспериментальной погрешности, для всех образцов практически одно и то же, т. е. не зависит от процентного содержания пор. Порядок наиболее вероятного времени релаксации τ_β составляет 10^{-3}с, что соответствует миграционной (объемно-зарядной) поляризации.

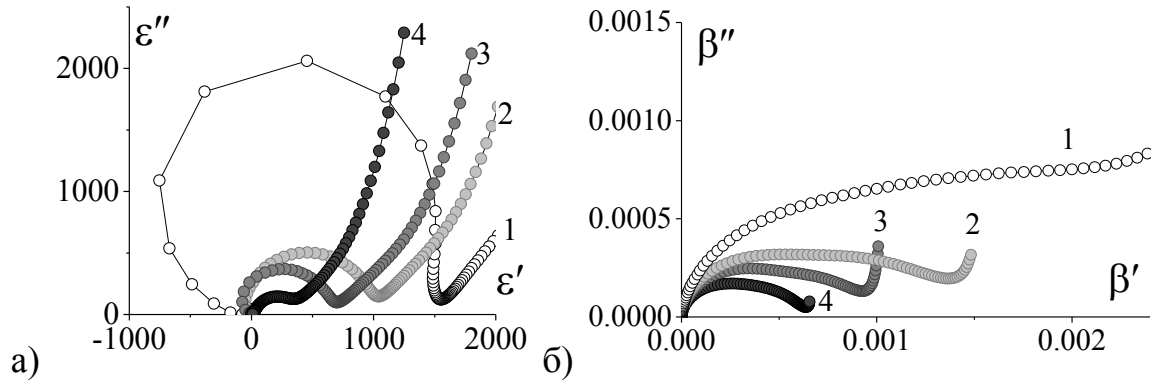

Рис. 9. Диаграммы дисперсии диэлектрической проницаемости (а) и электрического модуля (б) образцов керамики LNN0.1 с порами: кривые 1 – 10% пор, 2 – 20% пор, 3 – 30% пор и 4 – 40% пор. Температура измерений 430 °С

Для всех образцов керамики LNN0.1 с порами в низкочастотной области имет место температурная зависимость наиболее вероятного времени релаксации τ_β, которая описывается формулой (4) (рис. 10, а). Температур-

ные зависимости действительной части проводимости от обратной температуры на низких частотах до 500 Гц для пористых образцов LNN0.1 имеют схожий характер: в температурном интервале выше 170°С можно выделить несколько линейных участков с разным углом наклона и один нелинейный, ширина которого зависит от процентного содержания пор. В температурном интервале 30 °С – 170 °С, наблюдается медленный рост проводимости с увеличением температуры, а на частотах 1 Гц – 300 Гц значения проводимости имеют сильный разброс, с увеличением процентного содержания пор до 30% наблюдается его снижение (рис. 10, б).

Таблица 4. Времена релаксации τ_ε и τ_β для пористых образцов керамики LNN0.1, рассчитанные для различных диапазонов частот при 30 °С.

Время релаксации	Частотный интервал	LNN0.1 с 10% пор	LNN0.1 с 20% пор	LNN0.1 с 30% пор	LNN0.1 с 40% пор
$\tau_{\varepsilon 2}$, 10^{-8} с	10 МГц – 30 МГц	1,00±0,01	1,07±0,01	1,07±0,01	0,96±0,01
$\tau_{\varepsilon 1}$, 10^{-7} с	1 кГц – 10 МГц	0,51±0,04	36,7±0,8	6,78±0,51	321±25
τ_β, 10^{-3} с	1 Гц – 500 Гц	7,5±0,2	22,7±7,4	11,1±4,5	7,5±2,5

Расчет энергии активации для низкочастотного релаксационного процесса и для носителей заряда по формулам (4) и (5) соответственно, представлен в таблице 5. Значения энергии активации, полученные для низкочастотных релаксационных процессов диэлектрической поляризации (расчет по τ_β) и проводимости (расчет по σ') совпадают и зависят от объемного содержания пор. Данный факт позволяет предположить, что механизм проводимости и диэлектрической поляризации на низких частотах имеют схожую природу.

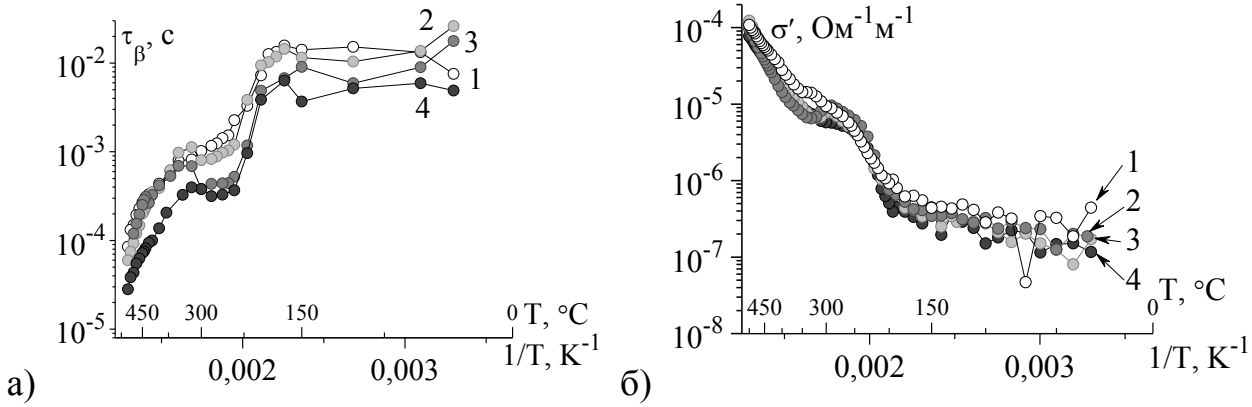

Рис. 10. Зависимость наиболее вероятного времени релаксации (а) и действительной части комплексной проводимости (б) пористых образцов керамики LNN0.1: кривые 1 – 10% пор, 2 – 20% пор, 3 – 30% пор и 4 – 40% пор

Исследование частотных зависимостей действительной части проводимости показало, что характер зависимости $\sigma'(f)$ для всех образцов одинаков, причем величина проводимости, соответствующая «низкочастотному

плато» при комнатной температуре, для всех образцов ≈ 10^{-7} $Ом^{-1}м^{-1}$. Нагрев до 500 °С приводит к увеличению проводимости σ′.

Таблица 5. Энергия активации релаксационного процесса для пористых образцов керамики LNN0.1 в частотном интервале 1 – 500 Гц.

Расчет по	температурный интервал, °С	Энергия активации, эВ				
		LNN0.1 с 0% пор	LNN0.1 с 10% пор	LNN0.1 с 20% пор	LNN0.1 с 30% пор	LNN0.1 с 40% пор
τ_β	170–260	0,55	0,57	0,65	0,67	0,71
σ′		0,55	0,57	0,62	0,72	0,74
τ_β	320–430	0,55	0,40	0,40	0,44	0,46
σ′		0,55	0,50	0,56	0,46	0,46
τ_β	430–500	0,60	0,70	1,00	1,02	0,75
σ′		0,55	0,60	0,82	0,85	0,66

Частотный интервал, соответствующий прыжковой проводимости, удобно рассматривать с помощью комплексного диэлектрического модуля β*=1/ε*. В этом случае необходимо провести анализ графиков зависимости мнимой части диэлектрического модуля от частоты β″(*f*) (рис. 11, а). Частота f_{max} максимума β''_{max} частотной зависимости β″(*f*) зависит от температуры и описывается законом Аррениуса (рис. 11, б).

$$f_{\max} = f_o \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \qquad (6)$$

где E_a – энергия активации, f_o – частота преодоления потенциального барьера, *k* – постоянная Больцмана.

В таблице 6 приведены значение энергии активации прыжкового механизма, рассчитанные с помощью формулы (6). На низких температурах (170 – 260 °С), соответствующих существованию в образце LNN0.1 Q ($P2_1ma$) фазы (рис. 12 [12]), для всех образцов энергия активация имеет одинаковые значения.

При повышении температуры (320 – 430 °С), когда в образце LNN0.1 кроме Q ($P2_1ma$) фазы возникает структура, соответствующая модификации S ($Pmmn$) фазы, энергия активации уменьшается и начинает зависеть от концентрации пор в образце, увеличиваясь с ее ростом. Последнее означает, что у пористых образцов LNN0.1 в релаксационные процессы в данном температурном интервале дают вклад колебания зарядов, связанные с наличием пор в образце.

Поскольку структура LNN0.1 с 40% пор рыхлая (рис. 7, г), проводимость по границе пор, вполне, может иметь сквозной характер. О том, что существование пор существенно влияет на релаксационные процессы и при превышении некоторого критического значения концентрации (т. е. увеличение площади внутренней «открытой» поверхности на границе пор) воз-

никает дополнительный механизм релаксации, свидетельствует наличие у образца LNN0.1 с 40% пор дополнительной энергии активации. Последняя характеризует, по всей видимости, механизм релаксации зарядов, мигрирующих по внутренней поверхности пор. В высокотемпературной области (430 – 500 °С), соответствующей существованию в образце LNN0.1 модифицированной S (*Pmmn*) фазы (рис. 12) энергия активации выше, чем при более низких температурах. Причем исчезновение первого максимума на частотной зависимости β″ образца LNN40 и смещение второго с повышением температуры в область высоких частот, не позволило вычислить для этого образца значение энергии активации высокотемпературном интервале.

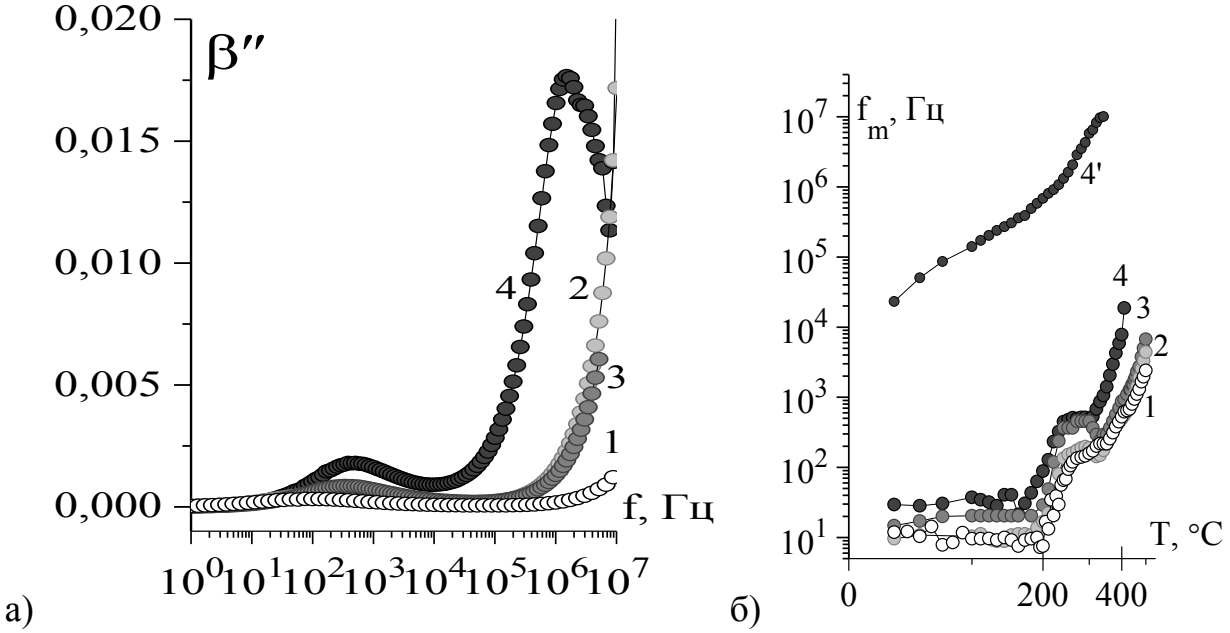

Рис. 11. Частотные зависимости мнимой части диэлектрического модуля β″(*f*) (а); температурная зависимость частоты максимума β″(f) в арениусовских координатах (б) образцов керамики LNN0.1 с порами: кривые 1 – 10% пор, 2 – 20% пор, 3 – 30% пор и 4 – 40% пор

Таблица 6. Энергия активации прыжкового механизма проводимости (расчет по $f_{\beta''}$) пористых образцов керамики LNN0.1 в частотном интервале 500 – 10^5 Гц

Температурный интервал, °С	Энергия активации, эВ					
	0% пор	10% пор	20% пор	30% пор	40% пор	
					Первый максимум	Второй максимум
170 – 260	0,48	0,84	0,84	0,98	0,80	0,24
320 – 430		0,56	0,58	0,64	0,90	0,56
430 – 500	0,76	0,93	1,22	1,13	–	–

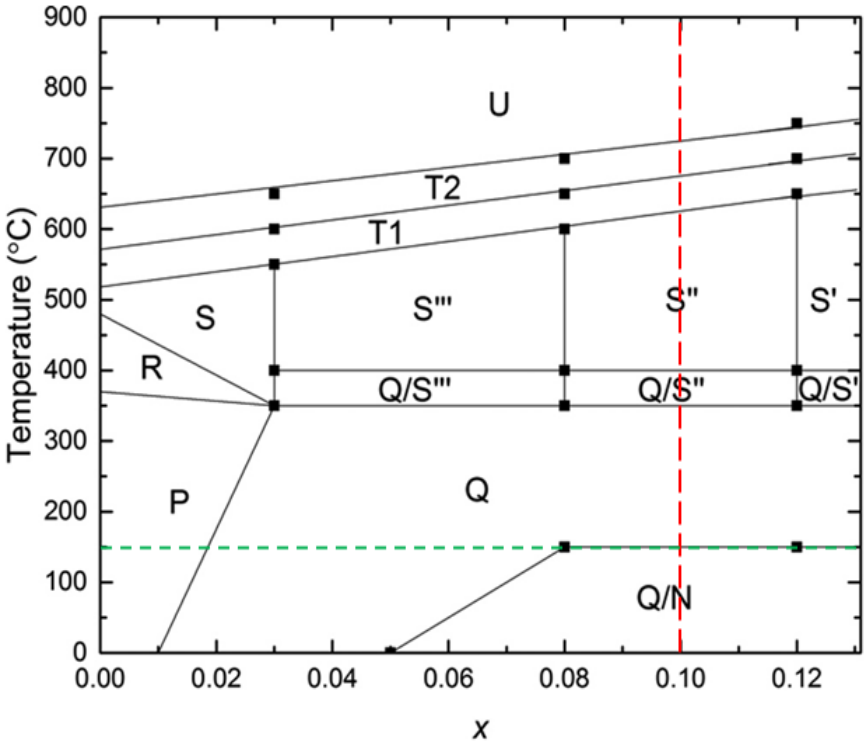

Рис. 12. Схематическая фазовая диаграмма для LNN*x* [12]. Вертикальная пунктирная линия состав LNN0.1. Горизонтальная пунктирная линия соответствует 150°С. Буквенное обозначение фаз приведено согласно [5].

Таким образом, для исследуемых образцов можно выделить несколько температурных интервалов: 30 – 170 °С, 170 – 260 °С, 320 – 430 °С, 430 – 500 °С в которых механизмы релаксационных процессов и проводимости различны. Эти температурные интервалы хорошо согласуются температурным диапазоном существования различных структурных фаз в материале LNN*x* (рис. 12) [12]. Незначительное расхождение в температурах границ фаз, по всей видимости, связано с существованием в исследуемых образцах пор.

Заключение. В работе получены и исследованы образцы керамики ниобата лития-натрия с различным соотношением Li/Na (1/9, 2/8, 3/7, 4/6, 5/5, 6/4, 9/1), выявлено оптимальное соотношение – 1/9 – для получения механически прочных образцов, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. Состав $Li_{0,1}Na_{0,9}NbO_3$ использован для изучения влияние пор на диэлектрические свойства сегнетоэлектрической керамики ниобата лития-натрия.

По результатам проведенных исследований сделаны следующие **выводы:**

1. Соотношение Li/Na в составе керамики ниобата лития-натрия существенно влияет не только на структуру зерен, но и на механизм кристаллизации в процессе их формирования: у составов с малым вхождением лития наблюдается послойный рост, тогда как при соотношении Li/Na 0,4 и выше – «островковая» кристаллизация.
2. На высоких частотах у образцов, LNN0.1 и LNN0.4, проявляется два вида дисперсии диэлектрической проницаемости: релаксационная (дебаевская) и резонансного типа. Для состава LNN0.1 первая имеет место до температур максимума ε′(T), тогда как дисперсия резонансного типа

проявляется при температурах выше максимума ε′(T). Для состава LNN0.4 до температуры максимума ε′(T) одновременно существуют оба вида дисперсии, выше – только резонансного типа.

3. На низких частотах, у всех образцов керамики LNN, не зависимо от соотношения Li/Na и от наличия/отсутствия пор, наиболее вероятное время релаксации τ_β имеет порядок $10^{-2} – 10^{-3}$ с, что соответствует миграционной поляризации. На частотах 500 кГц – 5 МГц, наиболее вероятное время релаксации τ_ε имеет порядок 10^{-8} с, что соответствует тепловой ионной поляризации.
4. Наличие пор смещает максимум температурной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ε′(T) в сторону высоких температур и изменяет тип фазового перехода с первого рода на второй.
5. При переходе пористых образцов LNN0.1 из структурной Q ($P2_1ma$) фазы в S ($Pmmn$) фазу (температура перехода 430°C), происходит увеличение энергии активации релаксационных механизмов не зависимо от концентрации пор в образце.
6. Колебания ионов в структурной N ($R3c$) фазе приводят к существованию флуктуаций диэлектрической проницаемости у образцов LNN0.1 на низких частотах. При структурном фазовом переходе с исчезновением N ($R3c$) фазы, флуктуации прекращаются.
7. У пористых образцов LNN0.1, в отличие от образца LNN0.1 без пор в интервале температур 260 – 320 °C энергия активации релаксационного процесса зависит от температуры. Ширина данного температурного интервала увеличивается с увеличением концентрации пор. В этом температурном интервале все образцы имеют дополнительный максимум диэлектрической проницаемости при температуре 300ºC.
8. У всех образцов, не зависимо от соотношения Li/Na и от наличия/отсутствия пор, механизм проводимости на низких частотах близок к проводимости на постоянном токе, на средних частотах они имеют прыжковый механизм проводимости. При комнатной температуре (25 °C) и до температуры исчезновения структурной N ($R3c$) фазы (170 °C) частота перехода к прыжковому механизму проводимости составляет 10 – 20 Гц, при дальнейшем росте температуры, она смещается в область более высоких частот.
9. Энергия активации прыжкового механизма проводимости увеличивается с ростом концентрации пор от 0,48 эВ у образца без пор, до 0,98 эВ у образца с концентрацией пор 40%.

Основные результаты диссертации опубликованы в журналах, индексируемых в международных базах данных:

A1. **Malysheva N. E**. Temperature dependences of dielectric characteristics of sodium-lithium niobate porous ceramics. / Malysheva N. E., Malyshkina O. V. // Ferroelectrics. 2022. Vol. 591. No. 1. pp. 72-76.
DOI: 10.1080/00150193.2022.2041925

A2. Малышкина О. В. Релаксационные процессы в области структурных фазовых переходов на примере керамики на основе ниобата натрия / Малышкина О. В., Али М., **Малышева Н. Е.**, Пацуев К. В. // Физика твердого тела. 2022. Т. 64. № 12. С.1960-1966.
DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53649.461

A3. Malyshkina O. V. Relaxation processes in sodium–lithium niobate porous ceramics / Malyshkina O. V., Barabanova E. V., **Malysheva, N. E.**, Kapustkin, A., Ivanova A. I. // Ferroelectrics. 2020. Vol. 561. No. 1. pp. 114-119.
DOI: 10.1080/00150193.2020.1736923

A4. Малышкина О.В. Структурные особенности керамики ниобата натрия-лития / Малышкина О. В., Тесникова Е. С., **Малышева Н. Е.**, Иванова А. И. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. Т. 11. С. 198-205
DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.198

Цитируемая литература:

1. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment Text with EEA relevance // Official Journal of the European Union. 2011. Vol. 54. No. L 174. pp. 88–116.
2. Смоленский Г.А. Новые сегнетоэлектрики сложного состава. / Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Крайник Н. Н. // Физика твердого тела. 1960. Т. II. № 11. С. 2982–2985.
3. Saito Y. Lead-Free piezoceramics / Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., et al. // Nature. 2004. Vol. 432. No. 7013. pp. 84–87.
4. Malic B. Sintering of Lead-Free Piezoelectric Sodium Potassium Niobate Ceramics (Review) / Malic B., Koruza J., Hrescak J., Bernard J., Wang K., Fisher J., Bencan A. // Materials. 2015. Vol. 8. pp. 8117–8146.
5. Mitchell R.H. The crystal structure of lueshite at 298 K resolved by high-resolution time-of-flight neutron powder diffraction / Mitchell R. H., Kennedy B. J., Knight K. S. // Phys Chem Minerals. 2018. Vol. 45. pp. 77–83.
6. Hollenstein E. Temperature stability of the piezoelectric properties of Li–modified KNN ceramics / E. Hollenstein, D. Damjanovic, N. Setter // Journal of the European Ceramic Society. 2007. Vol. 27. No. 13-15. pp. 4093–4097.
7. Raevski I.P. New data on the polymorphous transformations and T-x phase diagrams of $Na_{1-x}Li_xNbO_3$ and $Na_{1-x}K_xNbO_3$ solid solutions. / Raevski I. P., Reznichenko L. A., Smotrakov V. G., Eremkin V. V., Malitskaya M. A., Shilkina L. A. and Kuznetsova E. M. // Ferroelectrics. 2002. Vol. 265. No. 1. pp. 129–137.
8. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. Киев: «Вища школа», 1980. 400 с.
9. Jonscher A.K. Dielectric relaxation in solids. London: Chelsea Dielectrics Press, 1983. 400 p.
10. Галиярова Н.М. Медленная релаксация поляризации и особенности низкочастотного диэлектрического спектра триглицинсульфата в области фазового перехода // ФТТ. 1989. Т. 31. № 11. С. 248.
11. Гусев Ю.А. Основы диэлектрической спектроскопии. Казань: Физический факультет Казанского государственного университета, 2008. 112 с.
12. Dixon C.A.L. Complex octahedral tilt phases in the ferroelectric perovskite system $Li_xNa_{1-x}NbO_3$/ Dixon C. A. L., Lightfoot P. // Physical Review. 2018. Vol. 97. pp. 224105.

Подписано в печать 06.02.2023. Формат 60 × 84 $^{1}/_{16}$.
Усл. печ. л. 1,28. Тираж 100 экз. Заказ № 14.
Издательство Тверского государственного университета
Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер. 12, корпус Б.
Тел.: (4822) 35-60-63.