

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Тверской государственный университет»

на правах рукописи

Али Майс

**ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НИОБАТА
НАТРИЯ**

1.3.8. – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук,
профессор Малышкина О.В.

Тверь – 2023 г.

Оглавление

Список основных обозначений	4
Введение	5
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1. Определение и история сегнетоэлектричества (СЭ).....	10
1.2. Структурные фазовые переходы	17
1.3. Основные свойства и понятия сегнетоэлектриков.....	18
1.3.1 Природа сегнетоэлектричества в структуре перовскита	19
1.3.2 Доменная структура и процессы переключения в сегнетоэлектриках	20
1.3.3 Диэлектрический гистерезис сегнетоэлектриков.....	22
1.3.4 Пьезоэлектрический эффект.....	24
1.3.5 Пироэлектрический эффект.....	26
1.4. Ниобаты щелочных металлов.....	26
1.4.1 Цирконат-титанат свинца (ЦТС)	29
1.4.2 Ниобат натрия.....	30
Глава 2. ПОЛУЧЕНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ	34
2.1. Технология изготовления пьезоэлектрической керамики.....	34
2.1.1 Общий принцип создания керамики.....	34
2.1.2 Получение керамики ниобата натрия в работе	36
2.2. Использование сканирующей зондовой микроскопии при исследовании сегнетоэлектриков	40
2.2.1 Сканирующий туннельный микроскоп	40
2.2.2 Атомная силовая микроскопия	41
2.2.3 Основные принципы силовой микроскопии пьезоотклика (PFM).....	43
2.3. Растровая электронная микроскопия	44
2.3.1 Взаимодействие электронов с веществом.....	46
2.3.2 Вторичные электроны.....	46

2.4. Диэлектрические измерения.....	47
2.4.1 Исследование диэлектрической проницаемости.....	47
2.4.2 Исследование петель диэлектрического гистерезиса.....	52
2.4.3 Исследование пирозлектрических свойств.....	53
Глава 3. СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НИОБАТА НАТРИЯ СПЕЧЕННОЙ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ.....	56
3.1. Исследование структуры.....	56
3.2. Диэлектрические свойства.....	66
Глава 4. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НИОБАТА НАТРИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА NaNbO_3	72
4.1. Исследование структуры	72
4.1.1 Растровая электронная микроскопия (РЭМ)	72
4.1.2 Рентгенофазовый анализ	74
4.1.3 Анализ элементного состава.....	77
4.1.4 Атомно-силовая микроскопия.....	78
4.2. Диэлектрические свойства	79
4.2.1 Петли диэлектрического гистерезиса.....	79
4.2.2 Комплексная диэлектрическая проницаемость.....	87
4.2.3 Электропроводность	107
4.2.4 Пирозлектрические свойства.....	112
Заключение.....	114
Список литературы	118

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

NN – ниобат натрия;

ЦТС – цирконат – титанат свинца;

T_k – температура Кюри;

P_s – спонтанная поляризация;

ТР – твердый раствор;

СЭ – сегнетоэлектрик, сегнетоэлектрический;

АСЭ – антисегнетоэлектрик, антисегнетоэлектрический;

ФП – фазовый переход;

$T_{ФП}$ – температура фазового перехода;

РЭМ – растровая электронная микроскопия, растровый электронный микроскоп;

PFM – силовая микроскопия пьезоотклика

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Керамика ниобата натрия (NN) занимает особое место среди соединений кислородно–октаэдрического типа, широко исследуемых и находящихся в последнее время все большее применение. Сегнетоэлектрики используются в огромном количестве устройств современной электронной техники от конденсаторов, медицинских и промышленных ультразвуковых излучателей до энергонезависимой оперативной памяти. Многие свойства сегнетоэлектриков, традиционно связываемые с композиционным беспорядком, могут наблюдаться в керамических твердых растворах, что расширяет возможности создания новых материалов. Сегнетоэлектрики отличаются большой диэлектрической проницаемостью, высоким пьезоэлектрическим модулем и электрооптическими коэффициентами, поэтому они широко применяются во многих областях современной радиотехнике, электроакустике, квантовой электронике и измерительной технике. Переключение спонтанной поляризации внешним электрическим полем используется для создания энергонезависимых запоминающих устройств; высокая диэлектрическая проницаемость – для конденсаторных элементов запоминающих устройств с произвольной выборкой в СВЧ интегральных микросхемах; пирозлектрическая активность — для создания неохлаждаемых матричных приемников ИК-излучения.

Поиск новых функциональных материалов с особыми электрическими свойствами – одна из актуальных задач современного материаловедения. В связи с ограничением использования соединений свинца, кадмия, ртути и ряда других веществ, в настоящее время наибольшее внимание исследователей и разработчиков аппаратуры привлекают материалы, не содержащие токсичные элементы. Керамика на основе NN является одной из возможных альтернатив керамики цирконата–титаната свинца (ЦТС). Научный интерес к этому материалу вызван тем, что синтетический NaNbO_3 имеет семь различных структурных фаз, но природа структурных неустойчивостей в нем полностью не выяснена.

Не смотря на то, что система ниобата натрия изучается достаточно давно, вопрос условий получения образцов, обладающих сегнетоэлектрическими (СЭ), а не антисегнетоэлектрическими (АСЭ) свойствами, остается открытым. Работы по исследованию однородности макроскопического состояния спонтанной поляризации этих материалов и диэлектрических свойств при высоких температурах в литературе практически отсутствуют. Все перечисленное выше делает исследование диэлектрических свойств керамики ниобата натрия актуальным, как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

Цель работы: нахождение условий создания образцов бессвинцовых керамических материалов ниобата натрия, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами.

В соответствии с целью были поставлены следующие **задачи**.

1. Изготовить образцы керамики NaNbO_3 при различных температурах – спекания: 700, 1000, 1100, 1150, 1250 и 1400 °С;
– синтеза материала ниобата натрия: одиночным синтезом при температуре 650 °С (NN650) или 700 °С (NN700); двойным синтезом (оба при температуре 700 °С) (NN700-700);
2. Установить минимальную температуру спекания, выше которой не происходит принципиального изменения свойств образцов;
3. Исследовать структуру и диэлектрические свойства изготовленных образцов NN;
4. Провести измерения температурных зависимостей спонтанной поляризации и комплексной диэлектрической проницаемости изготовленных образцов NN;
5. Провести сравнительный анализ диэлектрических свойств (спонтанная поляризация, комплексная диэлектрическая проницаемости, пьезоэлектрический эффект) и структуры образцов керамики составов NN650, NN700, NN700–700.

Научная новизна. В ходе исследований, впервые

1. проведены сравнительные исследования структуры и диэлектрических свойств образцов NN, изготовленных при различных температурах спекания и различных технологиях синтеза материала ниобата натрия;
2. установлено, что исключение повторного синтеза при получении материала ниобата натрия
 - способствует изготовлению образцов керамики NN, находящихся при комнатной температуре в сегнетоэлектрической **Q (P2₁ma)** фазе;
 - приводит к существенному (в 4 – 6 раз) увеличению размеров зерен;
3. показано, что причиной существования антисегнетоэлектрической фазы в образцах NN полученных двойным синтезом (оба при температуре 700°C) является присутствие в структуре образцов фазы $\text{NaNb}_{10}\text{O}_{18}$;
4. выявлено, что структурный фазовый переход **Q (P2₁ma)** фаза \rightarrow **R (Pmmm)** фаза (370°C) керамик ниобата натрия, материал которых получен одиночным синтезом, является сегнетоэлектрическим фазовым переходом;
5. установлено наличие трех различных механизмов релаксационных процессов, зависящих от структурной фазы материала ниобата натрия; при этом в **Q (P2₁ma)** фазе, флуктуации диэлектрической проницаемости на низких частотах обусловлены не только миграционной поляризацией, но и движением доменных границ в низкочастотном электрическом поле.

Теоретическая и практическая значимость выполненной работы состоит в получении для керамики ниобата натрия новой информации о влиянии технологии синтеза материала на формирование сегнетоэлектрических свойств и на механизмы релаксационных процессов в широком температурном интервале; определении взаимосвязи этих процессов со структурными фазовыми переходами NN. Исследования свойств образцов произведенных из материала ниобата натрия, синтезированного по различным технологиям, позволяет определить условие получения керамики ниобата натрия, обладающей в температурном интервале до 200 °C сегнетоэлектрическими свойствами, необходимыми для практического применения.

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

Научные положения, выносимые на защиту

1. Присутствие в структуре образцов керамики состава NN700-700 фазы $\text{NaNb}_{10}\text{O}_{18}$ (**P2₁/c**) и ее отсутствие в керамиках состава NN650 и NN700 является причиной нахождения образцов в антисегнетоэлектрической **P** (**Pbcm**) фазе (образцы с двойным синтезом) или сегнетоэлектрической **Q** (**P2₁ma**) фазе (образцы с одиночным синтезом). Характер дисперсии диэлектрической проницаемости образцов керамики NN зависит от температурного режима синтеза материала ниобата натрия только в низкотемпературных структурных **Q** или **P** фазах.
2. Причиной релаксационных процессов с наиболее вероятным временем релаксации 10^{-6} секунд у составов NN650 и NN700 в **Q** фазе является движение доменных границ. Меньшее значение энергии активации при низких температурах (до 200°C), по сравнению с более высокими температурами, означает «выключение» данных релаксационных процессов при повышении температуры.
3. Структурный переход из низкотемпературной фазы в **R** (**Pmmm**) фазу (при 370°C) керамики ниобата натрия является сегнетоэлектрическим фазовым переходом только у составов, синтезированных одиночным синтезом (NN650 и NN700).

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: XXVIII Российской конференции по электронной микроскопии «Современные методы электронной, зондовой микроскопии и комплементарных методов исследования наноструктур и наноматериалов», сентябрь 2020 г., г. Черноголовка; XXVII Каргинские чтения. Всероссийская молодежная конференция «Физика, химия и новые технологии», апрель 2021 г., г. Тверь; Международном семинаре "Фазовые переходы и неоднородные состояния в оксидах" International Workshop PTISO22, июль 2022 г., г. Казань; XV Международная конференция по релаксационным явления в твердых телах (RPS-XXV), сентябрь 2022 г., г. Воронеж.

Основное содержание работы опубликовано в 5 статьях в журналах, индексируемых в Международных базах данных.

Личный вклад автора. Настоящая работа выполнялась в лаборатории твердотельной электроники и на кафедре прикладной физики 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. Исследования структуры на растровом электронном микроскопе проводились в ЦКП ТвГУ при участии А.И. Ивановой. Интерпретация полученных рентгенограмм при определении фазового состава была проведена И.А. Чернышовой на базе Научного парка СПбГУ (РЦ РДМИ). В обсуждениях анализа результатов по комплексной проводимости принимала участие Малышева Н.Е. К изготовлению образцов привлекался студент физико-технического факультета ТвГУ А.С.Виноградов

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 138 страниц основного текста, 70 рисунков, 11 таблиц, список литературы из 173 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Определение и история сегнетоэлектричества (СЭ)

Сегнетоэлектричество — явление возникновения в кристалле спонтанной поляризации в отсутствие внешнего электрического поля, в определенном интервале температур, которая может быть переориентирована приложением внешнего электрического поля. Материалы, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами, которые могут быть как моно- так и поликристаллами (керамика), называются *сегнетоэлектриками*. Сегнетоэлектрики отличаются от пьезоэлектриков тем, что при определённой температуре (так называемой диэлектрической точке Кюри (T_K)) их кристаллическая модификация меняется и спонтанная поляризация пропадает.

Кристаллическая модификация, в которой наблюдается спонтанная поляризация, называется *полярной фазой*, отсутствует – *неполярной фазой*.

Явление сегнетоэлектричества аналогично явлению ферромагнетизма и в англоязычной литературе носит название ферроэлектричества (*ferroelectricity*).

Для феноменологического описания фазовых переходов в сегнетоэлектриках используется теория Ландау [1–3].

В сегнетоэлектриках в отсутствие внешнего электрического поля могут быть реализованы два и более направлений спонтанной поляризации (P_s), которые можно изменить действием электрического поля (говорят о переключении спонтанной поляризации) на противоположные. Области с одинаковым направлением P_s называются доменами, а граница, разделяющая два домена – доменной стенкой.

Сегнетоэлектрические материалы находят широкое применение благодаря своим высоким диэлектрическим, пьезоэлектрическим, сегнетоэлектрическим, нелинейно-оптическим и акустическим свойствам [3–6]. На основе сегнетоэлектриков создаются и разрабатываются различные

датчики, микроактюаторы, ИК-детекторы, нелинейно-оптические устройства, энергонезависимые устройства хранения данных [5 – 9]. На основе сегнетоэлектрических кристаллов с периодической доменной структурой созданы устройства для преобразования длины волны лазерного излучения [5, 6, 10, 11].

В некоторых кристаллах при определенных температурах ионы одного типа самопроизвольно смещаются не параллельно друг другу, как в сегнетоэлектриках, а антипараллельно. Если в кристалле имеются готовые дипольные моменты, то они могут ниже некоторой температуры упорядочиться таким образом, что возникнут цепочки с антипараллельной ориентацией дипольных моментов. Такие кристаллы называются *антисегнетоэлектриками* [3].

Антисегнетоэлектрики можно рассматривать как совокупность двух или более вставленных одна в другую подрешеток, в каждой из которых дипольные моменты направлены параллельно, а их суммарный дипольный момент равен нулю. Таким образом, суммарная спонтанная поляризация антисегнетоэлектриков равна нулю.

При наложении достаточно сильного электрического поля антисегнетоэлектрик может перейти в сегнетоэлектрическое состояние.

История развития теории сегнетоэлектричества

Термин сегнетоэлектрик был впервые введен Курчатовым [12] и происходит от сегнетовой соли, полученной в 1672 году, и у которой впервые были обнаружены сегнетоэлектрические свойства.

Все сегнетоэлектрики обладают пьезоэлектрическими свойствами. Пьезоэлектрический материал обеспечивает взаимное преобразование электрической и механической (упругой) энергии. При воздействии электрического поля у него изменяется линейный размер и, наоборот, в ответ на механическое напряжение появляется электрический заряд. Пьезоэлектричество было открыто братьями Кюри в 1880 году, когда они

предположили, что под давлением в кварцевом кристалле индуцируется электрический заряд. Любой кристалл обладает пьезоэлектрическими свойствами, если его симметрия принадлежит к одной из 20 точечных групп симметрии, не имеющих центра симметрии [2, 3]. До открытия в 1940-х гг., сегнетоэлектрической керамики титаната бария особого значения пьезоэлектрическому эффекту не придавали. Важность этого открытия состоит в том, что в керамических материалах проявился достаточно высокий (выше, чем во многих монокристаллах) пьезоэлектрический эффект, который мог иметь практическое значение. При этом изготовление керамики намного проще и дешевле, чем монокристаллов, что очень важно для широкого применения. В макроскопически неполярной керамике направленная поляризация индуцируется в постоянном электрическом поле [13], и после поляризации пьезоэлектрический эффект проявлялся значительно сильнее, чем в любом другом существующем в 40-е годы XX века пьезоэлектрическом монокристалле. В 1950-х гг была открыта системы цирконата титаната свинца (ЦТС), широко используемая при разработке различных устройств и датчиков по настоящее время, пьезоэлектрические характеристик которой не удалось достиг пока ни в одном из разрабатываемых в настоящее время материалах. Уникальной керамика ЦТС является и потому, что у неё была обнаружена морфотропная фазовая граница, разделяющая области сосуществования ромбоэдрической и тетрагональной фаз [14, 16], в которой наблюдается резкий скачок коэффициента электромеханической связи (k_{31}) и пьезомодуля (d_{33}). Аналогичные полиморфные фазовые переходы из ромбоэдрического состояния в орторомбическое, затем в тетрагональное и, наконец, в кубическое, в области которых наблюдается усиление пьезоэлектрических свойств, имеют место у титаната бария [14–21]. Таким образом, для усиления пьезоэлектрических свойств необходимо сосуществование фаз с разными симметриями. С этого момента сегнетоэлектрическая пьезокерамика стала одной из крупнейших областей исследований, в связи с большой

возможностью для практического применения [22 – 24]. После открытия Park и Shrout [20] в 1997 г., гигантских пьезомодулей $d_{33} > 2500$ [пКл/Н] в системах $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ и $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$, обладающих релаксорными свойствами. поризошол еще один виток в пьезоэлектрических исследованиях. Так, оригинальную идею морфотропной фазовой границы, утверждающей, что сосуществование разных фаз приводит к увеличению множественности возможных направлений поляризации [25], как теоретически, так и практически заменили новой теорией вращения поляризации, в которой предполагалось, что вблизи области морфотропного фазового перехода поворот поляризации происходит легче, чем в любом другом состоянии [26]. Затем, Фу и Коэн [27] теоретически показали на примере титаната бария, что вращение поляризации возможно только в монокристаллах, объясняя это отсутствием случайных ориентаций, присущих поликристаллам. Также было высказано предположение, что вращение поляризации связано с моноклинной симметрией, которая должна существовать в морфотропной области [28–38]. Несмотря на то, что существование моноклинной фазы достаточно противоречиво [32, 39, 40], группа Коэна предположила, что сама моноклинность гарантирует улучшение электромеханических свойств в керамике.

Классификация сегнетоэлектриков

Существуют классификации сегнетоэлектрики по разным признакам [2, 3]. Наиболее распространена классификация сегнетоэлектриков по механизму возникновения спонтанной поляризации при фазовом переходе. По этому признаку они подразделяются на сегнетоэлектрики типа «смещения» – к которым, в первую очередь относятся ионные сегнетоэлектрики и у которых переход в сегнетоэлектрическую фазу связан со смещением ионов, и сегнетоэлектрики типа «порядок-беспорядок» – дипольные сегнетоэлектрики, у которых переход в сегнетоэлектрическую фазу связан с упорядочением имевшихся в исходной фазе диполей. К сегнетоэлектрикам типа «смещения» принадлежат две основные структурные

группы: группа перовскита и группа псевдоильменита. Первые могут существовать в виде монокристаллов или поликристаллитов (керамики) [3, 14]. Характерная особенность структуры кристаллов этой группы — наличие кислородного октаэдра, внутри которого располагается 4- или 5- валентный ион Ti, Zr, Nb или другой ион с малым ионным радиусом. В параэлектрической фазе кристаллы этой группы имеют кубическую структуру. В вершинах куба располагаются ионы металлов. Ионы кислорода размещаются в центре граней куба, образуя октаэдр. Возникновение спонтанной поляризации в них связано с изменением положения ионов титана. Важная особенность таких сегнетоэлектриков способность образовывать многокомпонентные твердые растворы [22] с соединениями аналогичной структуры, например $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$, $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$. Это позволяет создавать керамику с заданными свойствами для многочисленных устройств: пьезопреобразователей, пьезопроводов, пьезодвигателей, позисторов, варикондов и др. Сегнетоэлектрики группы псевдоильменита имеют ромбоэдрическую структуру. Характерная особенность кристаллов группы псевдоильменита – высокая температура Кюри. Эти кристаллы наиболее широко применяются в акустических устройствах на поверхностных объемных волнах: пьезопреобразователях, полосовых фильтрах, резонаторах, линиях задержки, ВЧ (высокая частота) акустооптических модуляторов; они применяются также в устройствах нелинейной оптики и электроники и в пироприемниках. Сегнетоэлектрики типа «порядок - беспорядок» делятся на три основные группы: группу дигидрофосфата калия (KDP) – дигидрофосфаты и дигидроарсенаты щелочных металлов (KH_2PO_4 , PdH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , RbH_2AsO_4 , CsH_2AsO_4) и их дейтриевые аналоги; группу триглицинсульфата $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \times \text{H}_2\text{SO}_4$ (ТГС) [3]. Упорядочивающимися элементами структуры в сегнетоэлектриках группы KDP являются протоны (дейтроны) в водородных связях. Возникновение спонтанной поляризации связано с тем, что положения всех протонов становятся упорядоченными. Основные применения этой группы

кристаллов – в устройствах нелинейной оптики и электрооптики. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов группы ТГС обусловлены упорядочиванием протонов в водородных связях, что приводит к возникновению диполей у молекул глицина и сульфатионов. Применяются в пироприемниках и мишенях пировидиконов.

Ионные и дипольные сегнетоэлектрики существенно различаются по свойствам. Так, все соединения кислородно-октаэдрического типа нерастворимы в воде, обладают значительной механической прочностью, легко получают в виде поликристаллов по керамической технологии. Наоборот, дипольные сегнетоэлектрики обладают высокой растворимостью в воде и малой механической прочностью. Например, растворимость сегнетовой соли в воде столь велика, что ее кристаллы можно распилить с помощью влажной нити. Благодаря высокой растворимости в воде можно легко вырастить крупные монокристаллы этих соединений из водных растворов.

Второй признак классификации сегнетоэлектриков – по типу фазового перехода сегнетоэлектрики с фазовым переходом первого (I) и второго (II) рода [1 – 3]. В фазовых переходах II рода происходит резкое изменение вторых производных термодинамического потенциала: диэлектрическая постоянная ϵ (рис.1.1), теплоемкость, коэффициент линейного расширения, пьезомодуль и т.д. В фазовом переходе I рода претерпевают скачок первые производные термодинамического потенциала – спонтанная поляризация и энтропия [1, 2].

По количеству направлений поляризации сегнетоэлектрики классифицируются как одноосные и многоосные [3]. К одноосным сегнетоэлектрикам относятся кристаллы, которые имеют одну полярную ось, а поляризация может быть ориентирована только в двух антипараллельных направлениях. Примерами одноосных сегнетоэлектриков являются ниобат лития (LiNbO_3), танталат лития (LiTaO_3), ТГС, германат свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. В многоосных сегнетоэлектриках поляризация может быть ориентирована

вдоль нескольких осей, что приводит к существенно более сложной доменной структуре, по сравнению с одноосными сегнетоэлектриками. Примерами многоосных сегнетоэлектриков являются титанат бария BaTiO_3 , ниобат натрия NaNbO_3 , феррит висмута BiFeO_3 , титанат свинца PbTiO_3 и другие [3].

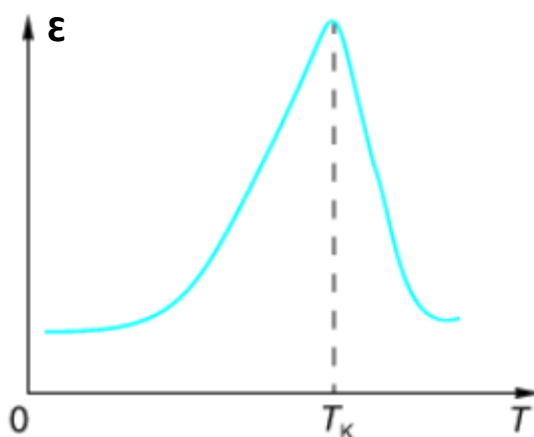


Рис 1.1. Зависимость диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика от температуры T . Максимум соответствует точке Кюри T_k

Области применения сегнетоэлектрических материалов

В настоящее время, кроме сегнетоэлектрических монокристаллов и керамик широко применяются тонкие сегнетоэлектрические пленки [41]. Они сохраняют свойства, характерные для объемных материалов. Физические свойства пленки существенно зависят от её толщины, состояния поверхности, стехиометрии, плотности, микроструктуры и кристаллографической ориентации. Для получения СЭ пленок наиболее часто используются следующие методы: магнетронное напыление, лазерная абляция, химическое осаждение из газовой фазы металлоорганических соединений, золь-гель процесс [42-45].

Широкое использование СЭ в микроэлектронике обусловлено их уникальными физическими свойствами [46 – 49]. Так, переключение вектора спонтанной поляризации внешним электрическим полем используется для создания энергонезависимых запоминающих устройств (устройства, которые

могут сохранять информацию при отключении источника питания); высокая диэлектрическая проницаемость – для конденсаторных элементов запоминающих устройств с произвольной выборкой в СВЧ (сверхвысоких частот) интегральных микросхемах (в перспективе и подзатворных диэлектриков ИМС (интегральные микросхемы)); пироэлектрическая активность – для создания неохлаждаемых матричных приемников ИК-излучения. Электромеханические свойства СЭ служат основой нового направления – сегнетоэлектрических микроэлектромеханических систем, используется для создания электронно-перестраиваемых устройств СВЧ диапазона. Нелинейные оптические свойства СЭ, такие как электрооптический эффект (изменение показателя преломления под действием электрического поля); генерация второй и третьей гармоник, оптическое детектирование (появление статической поляризации диэлектрика под действием электрического поля лазерного луча); эффект образования суммарных и разностных частот, фоторефрактивный эффект (локальное изменение показателя преломления при облучении интенсивным светом), и т. п. – все эти эффекты интересны для создания устройств оптической обработки и записи информации [47].

1.2. Структурные фазовые переходы

В основе теории Ландау [1] лежит представление о фазовом переходе, который происходит в результате изменения симметрии, а не агрегатного состояния вещества, поэтому такие фазовые переходы носят название *структурных фазовых переходов*. С точки зрения макроскопической теории симметрия системы описывается так называемым параметром порядка $\eta(p, T)$ где p – давление, T – температура. Постулируется, что параметр порядка равен нулю в неупорядоченной фазе и отличен от нуля в фазах, характеризующихся более низкой симметрией. Если при изменении температуры параметр порядка η изменяется скачком, то имеет место фазовый переход I рода, когда система в определенной области допускает

существование двух фаз. Поэтому при переходе состояние системы меняется скачком, наблюдается температурный гистерезис и происходит поглощение или выделение тепла.

В случае фазового перехода 2-го рода параметр η , так же как и термодинамические функции, меняется непрерывно, а скачок испытывают их вторые производные (теплоемкость, сжимаемость, диэлектрическая проницаемость и т.д.), выделения теплоты при этом не происходит.

Для сегнетоэлектрических переходов параметром порядка служит спонтанная поляризация P_s . Величина спонтанной поляризации P_s сильно изменяется с температурой вблизи температуры фазового перехода (рис 1.2), которая называется температурой Кюри (или точкой Кюри). В точке Кюри происходит фазовый переход из полярного (сегнетоэлектрическое) в неполярное (параэлектрическое) состояние.

Другие характеристики сегнетоэлектриков, такие как относительная диэлектрическая проницаемость (рис. 1.1), могут достигать в точке Кюри очень больших значений (10^4 и выше).

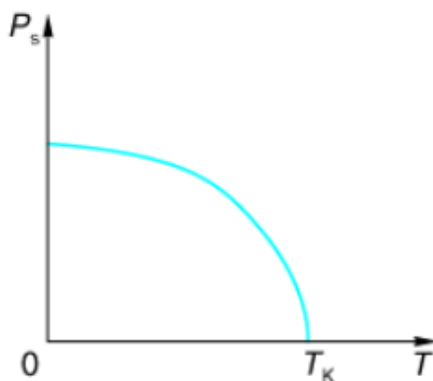


Рис 1.2. Зависимость спонтанной поляризации P_s от температуры T вблизи точки Кюри T_K сегнетоэлектрика

1.3 Основные свойства и понятия сегнетоэлектриков

Сегнетоэлектрики – диэлектрики с необычными и интересными свойствами. Первоначально эти свойства были обнаружены у сегнетовой

соли ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$). В настоящее время известно большое количество соединений, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. По практическому использованию наиболее распространенным является титанат бария (BaTiO_3).

Назовем свойства сегнетоэлектриков:

1. Общим свойством сегнетоэлектриков является существование у них макроскопического дипольного момента.
2. В температурном интервале сегнетоэлектрического фазового перехода диэлектрическая проницаемость достигает очень больших значений ($\epsilon = 10^4 \div 10^5$) (рис.1.1).
3. Нелинейная зависимость поляризованности от напряженности электрического поля $P(E)$ (рис.1.6). Наблюдается явление диэлектрического гистерезиса.
4. При нагревании сегнетоэлектрика выше определенной температуры T_k , – температуры структурного фазового перехода, называемой температурой Кюри, различной для разных веществ, сегнетоэлектрические свойства исчезают, и образец превращается в обычный диэлектрик (рис.1.2).
5. Все сегнетоэлектрики в сегнетоэлектрической фазе обладают пьезоэлектрическим и пироэлектрическим эффектами.

1.3.1 Природа сегнетоэлектричества в структуре перовскита

Поскольку наиболее важными для практического применения в части создания пьезокерамических материалов являются кислородно-октоэдрические сегнетоэлектрики, рассмотрим причину возникновения у них спонтанного дипольного момента. К этой группе относятся оксидные соединения, которые кристаллизуются в структурах типа перовскита, пироклора, ильменита и др. В основе пьезокерамических материалов, выпускаемых в настоящее время промышленностью, лежат составы, имеющие кристаллическую решетку типа перовскита (сегнетоэлектрики

типа смещения) [57]. Такую структуру с содержанием одной формульной единицы ABO_3 можно представить в виде простой кубической элементарной ячейки, в вершинах которой находятся большие катионы **A** (например Pb, Ba), в центре находятся малые катионы **B** (например Ti, Zr), а атомы кислорода O занимают середины граней (рис.1.3, б). Кислородные октоэдры перовскитной структуры соприкасаются своими вершинами и заполняют все пространство. Октаэдрические пустоты этого каркаса занимают малые катионы, кубооктаэдрические (додекаэдрические) пустоты кислородного каркаса занимают большие катионы (рис.1.3, а). Пространственная группа идеальной перовскитной структуры $O \frac{1}{h} - Pm\bar{3}m$.

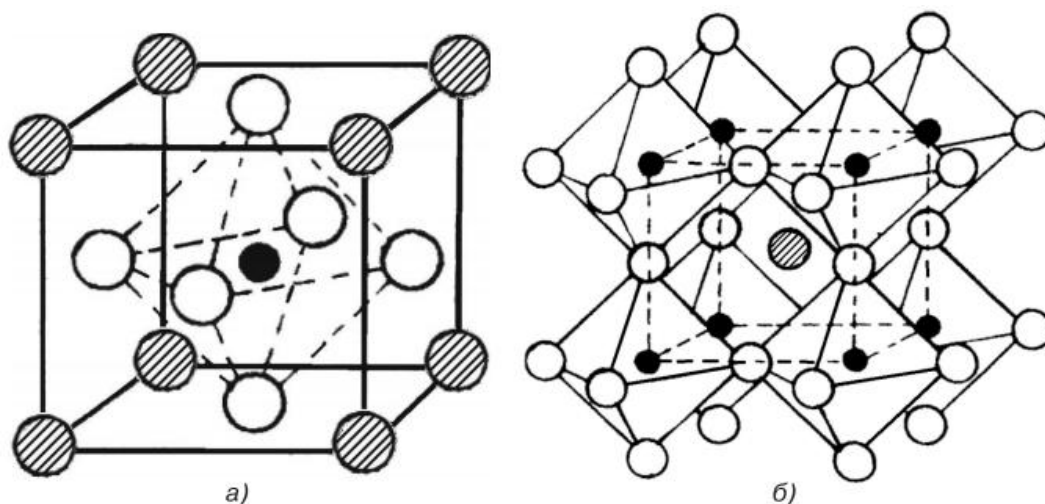


Рис.1.3. Элементарная ячейка перовскитной структуры ABO_3 . В вершинах куба(серые круги) атомы **A** – подрешетки (Ba, Pb), в центре куба(черные круги) атомы – **B** подрешетки (Ti, Zr), в центрах граней (светлые круги) – атомы кислорода [57]

1.3.2 Доменная структура и процессы переключения в сегнетоэлектриках

Изменение направления спонтанной поляризации P_s в сегнетоэлектриках под действием электрического поля называют переключением поляризации [2, 3, 49], которое обусловлено перестройкой доменной структуры.

Считается, что форма образующихся в кристалле доменов определяется симметрией кристаллической решетки [49]. На полярном срезе домены имеют форму правильных многоугольников [50], а на неполярном – вытянутых треугольников или полос. Форма доменов в органических и неорганических кристаллах качественно подобна [51, 52].

Многообразие доменных структур, наблюдаемых в экспериментах, невозможно объяснить только симметрией кристаллов, поскольку экранирование деполяризующего поля может приводить к закреплению доменных границ [53, 54].

В одноосных сегнетоэлектриках, таких как ниобат лития, ниобат бария-стронция и других, в которых возможны только два направления спонтанной поляризации P_s (вдоль единственной полярной оси), доменная структура состоит из антипараллельных доменов, разделенных 180-градусными доменными стенками [55].

Доменная структура многоосных сегнетоэлектриков, таких как титанат бария, титанат свинца и других, значительно сложнее, поскольку спонтанная поляризация P_s может быть направлена вдоль любой полярных осей [55, 56].

Например, в титанате бария, который при разных температурах находится в разных фазах, отличающихся друг от друга симметрией элементарной ячейки, в тетрагональной фазе спонтанная поляризация может быть направлена вдоль любой из трех осей, а доменные стенки, разделяющие смежные домены, могут быть 180-градусными и 90-градусными (рис.1.4). В ромбической фазе, в титанате бария спонтанная поляризация может быть направлен вдоль любой из шести осей, а доменные стенки могут быть 180-градусными, 120-градусными и 60-градусными. В ромбоэдрической фазе в титанате бария спонтанная поляризация может ориентироваться вдоль любой из четырех осей, а стенки бывают 180-градусными, 110-градусными и 70-градусными [55, 57].

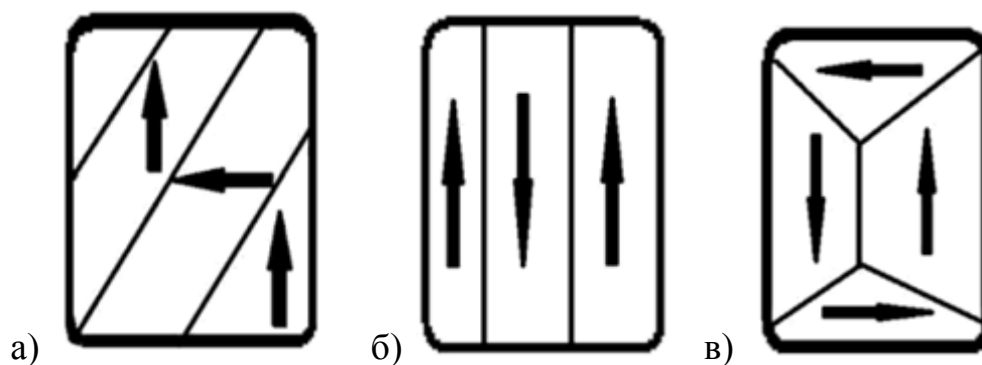


Рис.1.4. Основные конфигурации доменов для тетрагональной структуры: а – 90-градусные; б – 180-градусные; в – комбинации 90- и 180-градусные [57]

1.3.3 Диэлектрический гистерезис сегнетоэлектриков

В отсутствие внешнего электрического поля сегнетоэлектрики, как правило, не имеют макроскопической спонтанной поляризации, потому что разбиты на сегнетоэлектрические домены. Направления спонтанной поляризации в разных доменах различны (рис.1.5, а). Внешнее электрическое поле изменяет направления дипольных моментов доменов, в результате возникает макроскопическая спонтанная поляризация (рис.1.5, б). Следствием наличия доменной структуры у сегнетоэлектриков является присутствие у них нелинейной зависимости электрической индукции (или спонтанной поляризации) от напряженности электрического поля. Эта зависимость имеет вид петли диэлектрического гистерезиса, общий вид которой изображен на рисунке 1.6.

В отсутствие внешнего электрического поля макроскопическая спонтанная поляризация сегнетоэлектрика вследствие компенсации поляризаций доменов противоположного знака равна нулю. При приложении внешнего поля с ростом его напряженности спонтанная поляризация вначале будет расти линейно только за счет поляризации, индуцированной внешним полем (участок ОА, рис.1.6). В этой области сегнетоэлектрик ведет себя аналогично обычным диэлектриком, имеющим линейную зависимость поляризации от напряженности электрического поля.

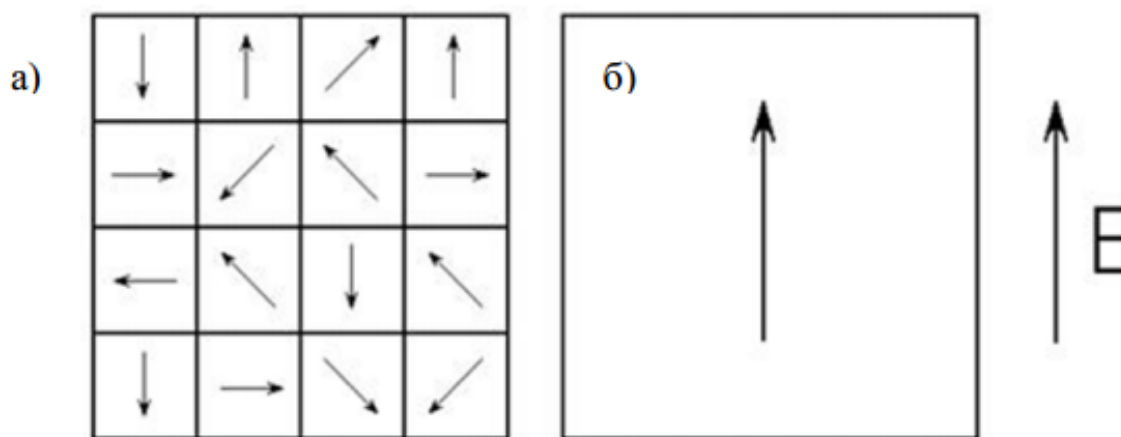


Рис.1.5. Доменное строение сегнетоэлектрика в отсутствие внешнего электрического поля (а) и при приложении внешнего электрического поля напряженностью E (б) [58]

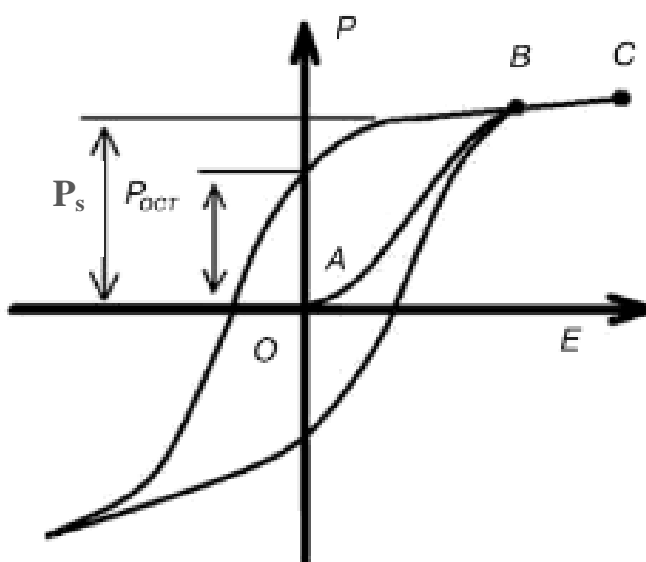


Рис. 1.6. Петля диэлектрического гистерезиса многоосного сегнетоэлектрика [57]

При дальнейшем увеличении напряженности поля все больше число доменов вовлекается в процесс переполяризации. Зависимость P от E становится нелинейной (участок АВ). При некотором значении поля поляризация во всех доменнах будет направлена по полю (точка В). Для получения численного значения [57] спонтанной поляризации P_s необходимо экстраполировать участок насыщения кривой ВС до значения $E=0$. При

уменьшении поля, кривая зависимости P от E не будет совпадать с первоначальной (кривая находится выше, чем кривая, по которой происходила поляризация сегнетоэлектрика). Получаем, что процедура смены ориентации и изменения размеров доменов в поле опаздывает. В этом заключается явление гистерезиса.

При $E=0$ монокристалл сегнетоэлектрика будет иметь некоторую остаточную поляризацию $P_{\text{ост}}$. При изменении знака поля процесс переполяризации будет происходить аналогичным образом, и при напряженности поля, равной коэрцитивной, поляризация кристалла будет равна нулю.

Далее с изменением напряженности внешнего поля зависимость поляризации от внешнего поля будет иметь вид петли, называемой петлей диэлектрического гистерезиса.

1.3.4 Пьезоэлектрический эффект

Различают *прямой* пьезоэлектрический эффект – эффект возникновения поляризации диэлектрика под действием механических напряжений и *обратный* пьезоэлектрический эффект – возникновение механических деформаций под действием электрического поля [57].

При *прямом пьезоэффекте* деформация пьезоэлектрического образца приводит к возникновению электрического напряжения между поверхностями деформируемого твердого тела, при обратном пьезоэффекте приложение напряжения к телу вызывает его деформацию.

При прямом пьезоэлектрическом эффекте механическое напряжение X воздействует на образец, в котором возникает упругая деформация x , в результате в пьезоэлектрическом кристалле появляется электрическая поляризация (рис. 1.7 а – в). Поскольку электропроводность пьезоэлектрика мала, то поляризация проявляется в виде механически индуцированных электрических зарядов на поверхности деформированного кристалла.

Направление механически индуцированной поляризации P выбирается от « \leftarrow » к « \rightarrow », как показано на рисунке 1.7 б, в. При отсутствии механических воздействий ($X=0, x=0$) пьезоэлектрик не поляризован и на его поверхности отсутствуют заряды (рис. 1.7, а). При деформации растяжения («положительной» деформации, $x>0$) или деформации сжатия («отрицательной» деформации, $x<0$) в пьезоэлектрике появляется поляризация. Изменение знака механического воздействия (например, замена сжатия (рис. 1.7, б) растяжением (рисунок 1.7, в)) вызывает смену направления поляризации P .

Прямой пьезоэлектрический эффект является линейным – величина поляризации пропорциональна величине деформации (рисунок 1.7, ж).

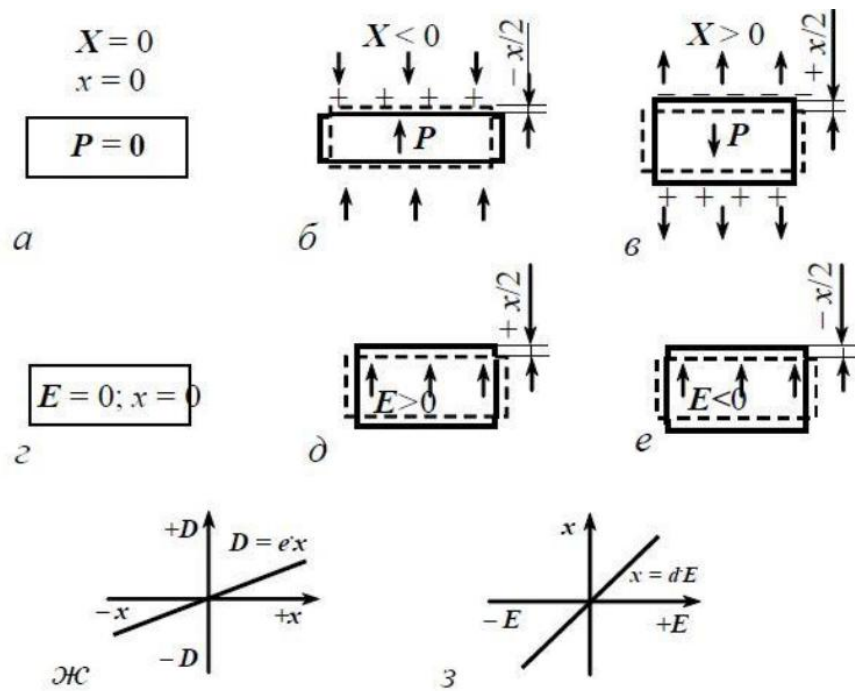


Рис.1.7. Схема (а-в, ж) прямого и (г-е, з) обратного пьезоэлектрического эффекта. [60]

При *обратном пьезоэлектрическом эффекте* нецентросимметричный кристалл деформируется под действием внешнего электрического поля (рис. 1.7 д, е). При смене знака напряженности внешнего электрического поля E знак деформации, индуцированной этим полем, изменяется. Величина

деформации кристалла зависит линейно от изменения величины поля (рис. 1.7, з).

1.3.5 Пироэлектрический эффект

Пироэлектрический эффект – появление электрических зарядов на поверхности некоторых кристаллов (пироэлектриков) при их нагревании или охлаждении ("пир" – огонь). Один конец пироэлектрика при нагревании заряжается положительно, а при охлаждении - отрицательно, другой - наоборот.

Существует эффект, обратный пироэлектрическому: если пироэлектрик поместить в электрическое поле, то его поляризация изменяется, что сопровождается нагреванием или охлаждением кристалла. Изменение температуры при этом прямо пропорционально напряжённости электрического поля: $\Delta T \sim E$. Это явление называется линейным *электрокалорическим* эффектом. Существует и квадратичный электрокалорический эффект, когда изменение температуры $\sim E^2$.

Благодаря существованию пироэлектрического эффекта, сегнетоэлектрики используются в технике в качестве индикаторов и приёмников излучений. Их действие основано на регистрации электрических сигналов, возникающих в пироэлектрике при изменении их температуры под действием излучения.

1.4 Ниобаты щелочных металлов

Наиболее широко исследуемыми представителями бессвинцовых сегнетоэлектрических материалов являются ниобаты натрия–калия [61–66]. Первые фундаментальные исследования псевдобинарных фазовых равновесий в этой системе были предприняты в конце 1960-х и начале 1970-х гг. [67]. Эти материалы привлекли широкое внимание, поскольку аналогично системе ЦТС имеют морфотропную фазовую границу (рис.1.8).

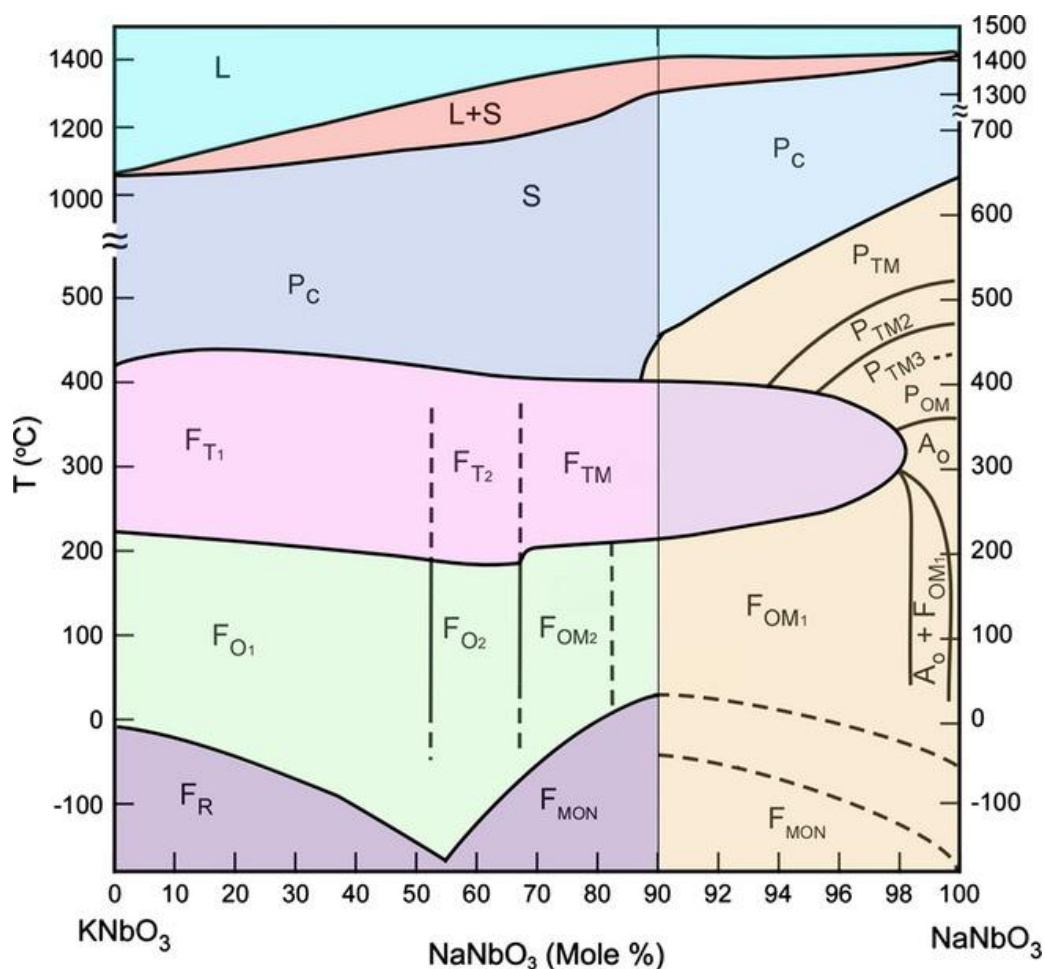


Рис.1.8. Фазовая диаграмма системы NaNbO_3 - KNbO_3 [16]

Ниобат натрия (NaNbO_3) кристаллизуется при комнатной температуре и имеет при этом структурную фазу с ромбической сингонией, пространственная группа Pbma . Он является известным модельным антисегнетоэлектриком [22, 68, 69] с большим количеством структурных фазовых переходов (рис. 1.9) [70 – 72], обусловленных как поворотами кислородных октаэдров, так и связанными с упорядоченным смещением ионов. В тоже время, твёрдый раствор (ТР) с ниобатом натрия при содержании KNbO_3 более 2 мольных % является сегнетоэлектриком с орторомбической симметрией (Amm2) [22, 70, 73 – 80]. Наиболее исследованным является состав $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$. Пьезоэлектрические характеристики керамики $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$, полученной спеканием на воздухе, не слишком велики, поэтому свойства чистого $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$ не могут конкурировать с параметрами материалов системы ЦТС [14]. Впрочем, и

промышленные материалы немодифицированного ЦТС также отсутствуют [81].

Новый этап активного изучения пьезоэлектриков на основе твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ (KNN), инициирован ростом интереса уже к экологическим проблемам [82, 83] и рядом оптимистичных публикаций [84, 85]. Он привел к обширным исследованиям влияния модификаторов и построению многокомпонентных систем.

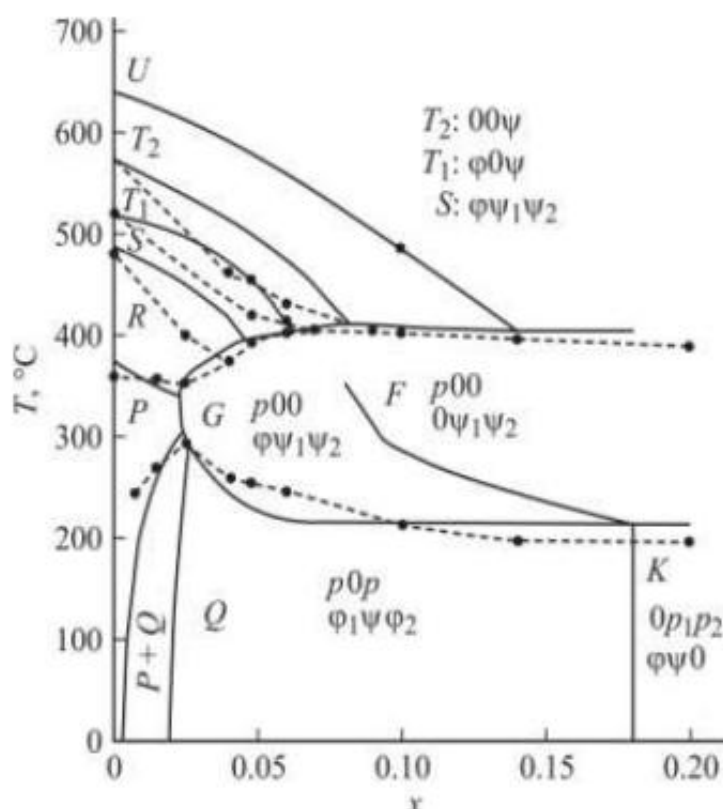


Рис.1.9. Уточненный фрагмент фазовой диаграммы системы $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{KNbO}_3$ [22, 72]

Так, было признано, что модификаторы снижают температуру $O-T$ перехода, а повышение d_{33} связано близостью полиморфного превращения [63]. Близость и той, и другой фазовых границ способствует усилению свойств пьезокерамик [63, 67, 86, 87]. Температурная неустойчивость материалов, связанная с температурой полиморфного превращения, близкой к комнатной [88, 89], существенная зависимость свойств KNN от их

термодинамической предыстории [90, 91] ограничивает их практическое применение. Рост термической стабильности может обеспечиваться за счет смещения $T-O$ перехода в область температур ниже комнатной [92, 93], однако в ряде случаев это приводит к существенному снижению свойств [94, 95]. Если модифицирование литием одновременно приводит к увеличению температуры Кюри и расширению рабочего диапазона [67, 86, 96–104], то модифицирование танталом наоборот, способствует снижению, как температуры Кюри, так и температуры $T-O$ перехода, но улучшая при этом спекаемость керамик и позволяя контролировать ее микроструктуру. В тоже время, высокая себестоимость тантала ограничивает его использование [61].

Модификаторы могут существенно влиять как на температуру $T-O$ перехода и температуру Кюри в TP на основе KNN, так и на температурную зависимости пьезоэлектрических свойств [67, 96, 102–115]. Согласно авторам [86, 107 –110], существенного снижения температуры $T-O$ перехода в модифицированных керамиках удалось достичь за счет введения цирконатов и титанатов щелочноземельных металлов, т.е. при частичном возвращении к свинецсодержащим керамикам.

Для повышения плотности керамик на основе $(Na_{0,5}K_{0,5})NbO_3$ применяются как классические стеклообразующие добавки [116–121], так и соединений меди [102, 122 – 135].

1.4.1 Цирконат-титанат свинца (ЦТС)

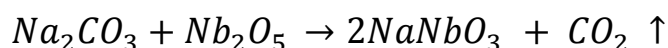
ЦТС – это твёрдый раствор титаната свинца и цирконата свинца с общей формулой $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, сегнетоэлектрик. Широко используется на практике в виде поляризованной пьезокерамики благодаря своим высоким пьезоэлектрическим свойствам. Наиболее интересной для применений областью составов являются составы, прилегающие к так называемой морфотропной границе около $x = 0,52$. Дальнейшая модификация свойств возможна за счет замещения в твёрдом растворе атомов свинца атомами

стронция и бария. Также используется для создания пьезоэлектрических излучателей, конденсаторов.

1.4.2 Ниобат натрия (NN)

NN – неорганическое соединение, соль натрия и ниобиевой кислоты с формулой NaNbO_3 , кристаллы не растворяется в воде.

Синтезируется сплавлением стехиометрических количеств карбоната натрия и оксида ниобия :



Температура синтеза определяют таким образом, чтобы она была ниже температуры плавления исходных материалов согласно [137].

Для практических применений наибольший интерес NN представляет как компонент ТР.

Твердые растворы на основе NaNbO_3 можно разделить на две группы, резко различающиеся по электрофизическим свойствам и по виду фазовой T, x -диаграммы. В растворах I группы возникает высокотемпературная СЭ фаза, а в растворах II группы такой фазы не возникает и, при некоторой концентрации x_0 второго компонента наблюдается «обрыв» линии АСЭ ФП, соответствующего основной аномалии ϵ , но не возникает высокотемпературной СЭ фазы, наличие которой характерно для ТР I группы, где наблюдается плавная зависимость $T_{\text{ФП}}$ от x [12, 138]. Попыткой обосновать эту систематизацию было предположение о более высокой по сравнению с ионом Na^+ поляризуемости ионов типа А (в ABO_3) у вторых компонентов ТР первой группы [12]. В [138-140] установлено, что в качестве критериев распределения ТР по группам могут быть избраны величины температурного гистерезиса, которые являются аномально большими для ТР II группы в области $x < x_0$ ($T_{\text{гист.}}$ может достигать ~ 100 К); характеристики вторых компонентов: характер электрического упорядочения (СЭ или АСЭ).

Авторы [141, 142] подробно исследовали структуру природного поликристаллического ниобата натрия (Луешит) и было обнаружено что,

определение кристаллической структуры луешита при комнатной температуре оказался непригодным для порошковой или монокристаллической дифракции рентгеновских лучей или обычных нейтронографических методов.

Природный луешит $[(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})\text{O}_3]$ входит в надгруппу минералов перовскита [146], и первоначально был описан Сафаниковым [147] из Карбонатитового комплекса Луеша.

Сафаников отметил, что порошковая рентгенограмма луешита была «похожа» на рентгенограмму синтетического NaNbO_3 изученного Вусденом [68], который утверждал, что при комнатной температуре пространственная группа является ромбической (орторомбической) $P2_21_2$.

Исследования Вусдена (1951) [68], и Мегау (1974) [70] синтетического ниобата натрия показали существование семи полиморфов NaNbO_3 по температуре (таблица 1.1.). Теперь принято, что при комнатной температуре NaNbO_3 является антисегнетоэлектриком со структурой, описываемой орторомбической пространственной группой $Pbcm$. Это называется фазой **P** в номенклатуре Мегау [70]. Охлаждение этой фазы ниже 173К приводит к переходу в сегнетоэлектрическую ромбоэдрическую фазу (фаза **N**) с пространственной группой $R3c$. Вторая сегнетоэлектрическая полиморфная фаза **Q** (орторомбическая, пространственная группа $P2_1ma$) при комнатной температуре может сосуществовать с фазой **P**, при этом фазовое содержание фаз **Q**, и **P** сильно зависит от условий синтеза [143]. Разные направления вращения октаэдров NbO_6 приводят к серии фазовых переходов. Такие повороты жестких октаэдров обычно описываются обозначениями Глейзера [144]. В таблице 1.1 приведены некоторые параметры для разных фаз синтетического NN. Введены следующие обозначения: Φ – обозначение фазы, по Мегау [70] и Пил и др. [145]; SpGrp – пространственная группа; Metric – размеры ячейки в единицах измерения кубического аристотипа $a_p \sim 3.91 \text{ \AA}$; Tilt – схема наклона Глейзера [151], $TempK^1$ и $TempK^2$ –

приблизительные температуры фазовых переходов для синтетического NaNbO_3 и луешита соответственно.

Определения фактической структуры природного луешита стали проводить только после того, когда Митчел и др. [148, 142] показали, что рентгенограммы порошка луешита несовместимы с таковыми для синтетического NaNbO_3 и что минерал, вероятно, принимает пространственную группу $Pbnm$.

Монокристаллические рентгеновские определения структуры луешита из нескольких пунктов, согласно [142] указали, что минерал может иметь пространственную группу $Pbnm$, хотя рентгенограммы луешита [148] не были совместимы с этой пространственной группой.

Таблица 1.1. Кристаллические структуры NaNbO_3 . [141]

Φ	System	SpGrp	Metric	Tilt	Temp K ¹	Temp K ²
U	Cubic	$Pm\bar{3}m$	$1 \times 1 \times 1$	$a^0a^0a^0$	>950	>950
T ₂	Tetragonal	$P4/mbm$	$\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$	$a^0a^0c^+$	865–950	898–923
T ₁	Orthorhombic	$Cmcm$	$2 \times 2 \times 2$	$a^0b^-c^+$	810–865	748–873
S	Orthorhombic	$Pmmn$	$2 \times 2 \times 4$	Compound	753–783	298
R	Orthorhombic	$Pmmn$	$2 \times 2 \times 6$	Compound	643–743	
P	Orthorhombic	$Pbcm$	$\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 4$	$a^-a^-b^+/a^-a^-b^-$	173–633	
Q	Orthorhombic	$P2_1ma$	$\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$	$a^-b^+a^-$	298 and higher	
N	Rhombohedral	$R3c$	$2 \times 2 \times 2$	$a^-a^-a^-$	<173	

Анализ структуры луешита начался с повторного изучения данных нейтронной дифракции высокого разрешения, измеренных при 898, 873 и 848 К, и, предположительно, соответствующих кубической (U), тетрагональной (T₂) и ромбической (T₁) фазам, предложенным Митчелом и др. [148, 142]

Наличие примесей, в том числе вакансий, на позициях Na и Nb в луешите увеличивает фактор толерантности, что снижает величину наклонов и температуру при переходе к кубическому аристотипу [149].

Таким образом, авторы [141] по данным HRPD пришли к выводу, что природный луешит при комнатной температуре принимает ромбическую (орторомбическую) структуру со сверхрешеткой $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$, описываемой пространственной группой $Pm\bar{m}n$ [$a = 7,8032(4) \text{ \AA}$; $b = 7,8193(4) \text{ \AA}$; $c = 15,6156(9) \text{ \AA}$]. Эта структура аналогична структуре фазы **S** синтетического NaNbO_3 при 753–783 К (480–510°C) [145]. Остается неизвестным, принимает ли луешит **N**-фазу, которую имеет NaNbO_3 ниже комнатной температуры. Появление **S**-фазы в луешите при более низкой температуре, по сравнению с синтетическим NaNbO_3 , объясняется воздействием твердого раствора Ti , Ta и Ca в луешите. Это согласуется с работой [150], в которой авторы показали, что легирование NaNbO_3 всего 0,01 молярной доли Li достаточно для стабилизации фазы **Q** ($P2_1ma$), а не фазы **P** ($Pbcm$). Фазовые переходы луешита и NaNbO_3 по фазам **U**, **T₂** и **T₁** аналогичны фазовым переходам NaTaO_3 [151]. Напротив, NaTaO_3 переходит непосредственно из фазы **T₁** ($Cmcm$) в фазу со структурой $Pbcm$, без участия промежуточных **S**- или **R**-фаз. Причины сложности фазовых переходов луешита, NaNbO_3 и AgNbO_3 , по сравнению, например, с NaTaO_3 и большинством других простых перовскитов типа ABO_3 , остаются неизвестными.

Два аспекта работы [151] сыграли решающую роль в установлении структуры луешита при комнатной температуре. Во-первых, порошковая нейтронная дифракция с очень высоким разрешением необходима для выявления слабых сверхрешеточных отражений, связанных с наклоном октаэдров, а, во-вторых, нагрев образца для достижения аристотипа высокой симметрии позволяет однозначно идентифицировать слабые отражения от включений в природном образце.

Глава 2. Получение и методы исследования пьезокерамики

2.1 Технология изготовления пьезоэлектрической керамики

2.1.1 Общий принцип создания керамики

Наиболее распространенным способом получения сложных оксидов является высокотемпературное спекание (твердофазный синтез) смесей соединений редких и щелочных или двухвалентных элементов [137].

Как отмечают авторы [57], при производстве пьезокерамики гомогенизированную максимально однородную смесь порошков оксидов и солей исходных компонентов (шихту) нагревают, при нагреве происходят реакции образования (синтез) основной фазы, представляющей собой поликристалл (керамику). Полученный конгломерат сегнетоэлектрических кристаллов измельчают и попутно еще раз гомогенизируют. Из порошков формируют заготовки, которые при второй высокотемпературной обработке (обжиге) спекают в прочную твердую сегнетокерамику. После механической обработки (при необходимости) для проведения электрических измерений на ее поверхности наносят электроды, к которым прикладывают электрическое поле (поляризация). Под действием электрического поля хаотически расположенные электрические моменты доменов сегнетокерамики частично упорядочиваются, и сегнетокерамика приобретает пьезоэлектрические свойства.

Непосредственное получение пьезокерамических образцов, как правило, происходит в два этапа [57]:

Первый этап – синтез – получение однородных поликристаллических порошков требуемого химического состава.

Исходное сырье представляет собой оксиды или карбонаты, элементы которых входят в состав синтезируемого вещества. Для успешного синтеза требуется максимально измельчить исходные материалы для того, чтобы увеличить площадь взаимодействия частиц. Существуют два способа получения смесей – “сухой” и “мокрый”. **«Сухая» технология:** в этом случае степень неоднородности достаточно велика, т.к. есть высокая вероятность

того, что в финальном составе будут оставаться скопления одного материала. Для достижения высокой дисперсности и увеличения однородности при смешивании используют добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ) [57], что является вторым способом, “мокрым”. Присутствие небольших добавок ПАВ вызывает понижение свободной энергии поверхности раздела фаз. Проникновение адсорбированных молекул ПАВ в устья и тупики микротрещин создает дополнительные раздвигающие усилия, что эквивалентно увеличению воздействия рабочих органов на измельчаемые частицы. Явление адсорбционного понижения прочности твердых тел получило название эффекта Ребиндера [57].

Далее следует сам процесс синтеза. Происходит он при высоких температурах, но **не достигающих** температур плавления исходных компонентов. Такой синтез получил название твердофазный.

Измельчение при смешивании исходного сырья может приводить к уменьшению температур и времени реакций синтеза. Оптимизация совокупности параметров порошков исходного сырья, условий смешения-измельчения, температуры, атмосферы и времени синтеза, а затем последующего помола-измельчения, спекания синтезированного материала направлена на получение порошков твердых растворов с определенными размерами частиц. Дело в том, что последующее спекание сопровождается ростом размеров зерен, т.е. кристаллитов, образующих сегнетокерамику, а для ряда пьезоэлементов принципиально требуется относительно зернистая керамика [57].

Второй этап – формообразование и спекание – Полученная на стадии синтеза керамика измельчается для дальнейшего формообразования и спекания. При формообразовании используются органические связующие (чаще всего парафин или поливиниловый спирт), при удалении которых при высокой температуре заготовки должны сохранить требуемую форму при спекании.

Согласно [57] связка **должна обеспечивать:**

- Равномерное распределение по объему порошка и заготовки;
- Механическую прочность формируемой заготовки;
- Отсутствие прилипания к поверхностям формы;
- Разложение и полное улетучивание при температурах, ниже температур начала спекания.

Прессование включает в себя засыпку гранулированного порошка в металлическую форму, сжатие порошка и придание ему требуемой формы под действием давления. При приложении давления уменьшается размер пустот между гранулами и увеличивается площадь контакта между зернами, возникают деформация зерен в местах контакта и потенциальная энергия деформации. Увеличение площади контакта между зернами способствует спеканию. Оно тем больше, чем больше давление прессования [57].

Перед началом **спекания** следует провести процесс сушки, если при формообразовании использовали связку на водной основе. Сушка проходит при температуре 100 – 200 °С.

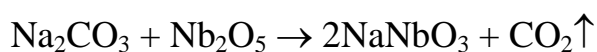
Спекание – основную стадию термических обработок при обжиге пьезокерамики – можно определить как качественные и количественные изменения системы частиц синтезированного порошка в заготовке, происходящие при повышении температуры и приводящие к уменьшению суммарной поверхности и поверхностной энергии системы, к уплотнению, упрочнению и превращению её в поликристаллическое твердое тело [57].

Спекание происходит при высоких температурах, в зависимости от свойств исходного сырья от 1100 – 1400 °С, однако эту температуру для некоторых составов можно понизить до 950 °С путем введения модификаторов.

2.1.2 Получение керамики ниобата натрия в работе

В ходе моей работы мною была получена керамика на основе ниобата натрия. Процесс ее создания проходил, согласно описанной выше технологии, в несколько этапов.

Первый этап – непосредственно синтез ниобата натрия по формуле:



Синтез осуществлялся тремя различными способами: одиночный синтез при температуре ($T_{\text{синтез}}$) 650°C или 700°C; и двойной синтез (оба при $T_{\text{синтез}} = 700^\circ\text{C}$)

Для обеспечения равномерного синтеза проводили смешивание порошков карбоната натрия и оксида ниобия, мокрым способом (растирание в ступке порошков с использованием этилового спирта). При смешивании стоит учитывать тот фактор, что часть состава будет оставаться в микротрещинах ступки и пестика, из-за чего в большинстве случаев можно потерять часть необходимого веса новополученного порошка. Затем порошки прессовались в таблетку, для улучшения синтеза за счет увеличения площади контакта.

Второй этап – это получение образцов керамики NaNbO_3 .

Синтезированный материал растирался в ступке для получения порошка с минимально возможным размером частиц, затем были прессованы образцы диаметром 10,4 мм под давлением 600 атмосфер.

Важным фактором, определяющим надежность и физические свойства образцов, в процессе получения пьезокерамики является формирование микроструктуры. Увеличение размера зерна керамики приводит к увеличению величины пьезоэлектрической деформации, однако это сопровождается уменьшением жесткости структуры, увеличением гистерезиса и ростом диэлектрических потерь. Микроструктура, образующаяся при спекании, определяется диффузионными процессами, зависящими от температуры, элементного состава керамики и методов получения [57, 152].

В связи с этим представляло интерес исследовать влияние температуры спекания образцов и температуры синтеза состава NaNbO_3 на микроструктуру и сегнетоэлектрические свойства керамики NaNbO_3 . Твердофазный синтез материала для получения керамики NaNbO_3 осуществлялся тремя

различными способами: одиночный синтез при температуре ($T_{\text{синтез}}$) 650°C или 700°C; и двойной синтез (оба при $T_{\text{синтез}} = 700^\circ\text{C}$) [A3].







Образцы прессовались в форме таблеток диаметром 10,4 мм и толщиной 1 - 3 мм под давлением 600 атмосфер.

Мною в работе исследовались образцы NaNbO_3 , спеченные при температурах ($T_{\text{спек}}$) в 700, 1000, 1100, 1150, 1250 и 1400 °C с ведержкой в течение 4 часов при температуре спекания [A4]. Для получения этой партии образцов использовался материал NaNbO_3 , синтезированный двойным синтезом при 700 °C. В дальнейшем данные образцы были подвергнуты проверке их сегнетоэлектрических свойств, что будет описано в 3 главе.

В процессе спекания происходила усадка материала образцов. Диаметр образцов после спекания зависел от температуры спекания. После спекания при температуре 700 °C никаких изменений в размерах образцов не наблюдалось. При спекании образцов при более высоких температурах происходило общее уменьшение диаметра образца, максимальная усадка составила ~ 12 % у образцов, спеченных при температурах 1150 – 1400 °C.

Мною были измерены массы образцов для определения плотности. Измерения плотности (Таблица 2.1) показали, что усадка (уменьшение диаметра) в процессе спекания образцов приводит к увеличению их плотности. Плотность образцов (ρ) находилась по формуле: $\rho = m/V$, где m – масса образца, V – объем.

Таблица 2.1. Размеры и плотность образцов керамики NaNbO_3 , спеченных при разных температурах.

Тспекания, °C	700	1000	1100	1150	1250	1400
						
Диаметр образца, мм	10,39±0.02	9,77±0.02	9,16±0.02	9,14±0.02	9,16±0.02	9,13±0.02
Плотность, г/см ³	2,7±0.1	3,0±0.1	3,9±0.1	3,7±0.1	3,7±0.1	3,8±0.1

Было установлено, что плотность образцов NaNbO_3 , спеченных при температуре 1100°C и выше не зависит от температуры спекания. Таким образом, можно заключить, что, изменение размеров связано с уплотнением материала в процессе спекания.

Основные исследования проводились на образцах (таблица 2.1), полученных «сухим» способом. В тоже время представляло интерес сравнить влияние присутствия этилового спирта, имеющего малый коэффициент поверхностного натяжения (его использование должно уменьшать агломерацию частиц при их смешении перед формовкой образца) в процессе смешения порошка NaNbO_3 перед прессованием образца. Поэтому была изготовлена партия образцов, полученных «мокрым» способом (с добавлением этилового спирта), спеченных при температурах 1150 и 1400°C .

Поскольку исследования структуры зерен (Глава 3) показали, что рост зерен практически прекращается при температурах спекания выше 1100°C , исследование влияния температуры синтеза на структуру керамики NaNbO_3 проводили на образцах, спеченных при 1100°C . Усадка образцов в процессе спекания и их плотность практически не зависели от температуры синтеза NaNbO_3 (см. таблицу 2.2).

Таблица 2.2. Размеры и плотность образцов керамики с различной температурой синтеза NaNbO_3 , спеченных при 1100°C .

Тсинтез, $^\circ\text{C}$	650	700	700, 700
Диаметр образца, мм	$9,00 \pm 0.02$	9.05 ± 0.02	$9,16 \pm 0.02$
Плотность, г/см^3	3.8 ± 0.1	3.6 ± 0.1	$3,9 \pm 0.1$

Для проведения диэлектрических измерений на противоположные поверхности образцов с помощью серебряной пасты наносили электроды. Что бы избежать пробоя по боковой поверхности в сильных электрических полях, при нанесении электродов по периметру образца оставалась полоска толщиной 1 мм без электрода.

2.2. Использование сканирующей зондовой микроскопии при исследовании сегнетоэлектриков

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) представляет собой семейство микроскопических методов, основанных на сканировании поверхности образца с помощью специальных зондовых датчиков.

Наиболее популярными СЗМ методами являются сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ). Пространственное разрешение этих методов достигает долей нанометра, что существенно упростило исследование материалов на наномасштабе [153].

2.2.1 Сканирующий туннельный микроскоп

Сканирующий туннельный микроскоп — вариант сканирующего зондового микроскопа, предназначенный для измерения рельефа проводящих поверхностей с высоким пространственным разрешением.

Принцип работы СТМ

В СТМ острая металлическая игла подводится к образцу на расстояние нескольких ангстрем (0.1 нм). При подаче на иглу относительно образца небольшого потенциала возникает туннельный ток (рис. 2.1). Величина этого тока экспоненциально зависит от расстояния образец – игла. Типичные значения силы тока — 1-1000 пА при расстояниях образец – игла около 1 Å. Сканирующий туннельный микроскоп первый из класса сканирующих зондовых микроскопов; атомно-силовой и сканирующий ближнепольный оптический микроскопы были разработаны позднее.

В процессе сканирования игла движется вдоль поверхности образца, туннельный ток поддерживается стабильным за счёт действия обратной связи, и показания следящей системы меняются в зависимости от топографии поверхности. Такие изменения фиксируются, и на их основе строится карта высот. Другая методика предполагает движение иглы на фиксированной высоте над поверхностью образца. В этом случае фиксируется изменение величины туннельного тока и на основе данной информации идёт построение топографии поверхности.

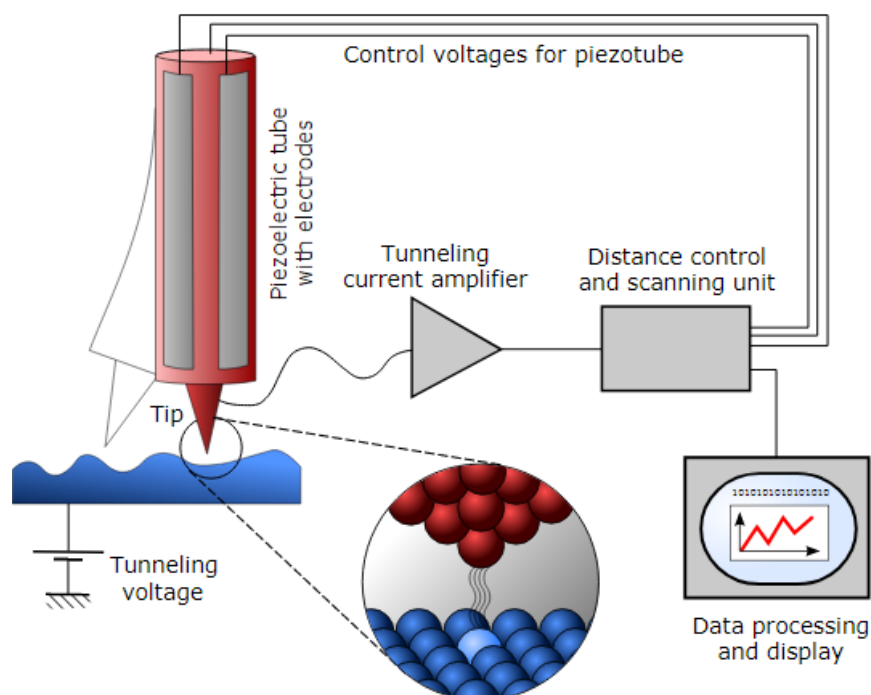


Рис. 2.1. Схема работы сканирующего туннельного микроскопа [153].

2.2.2 Атомная силовая микроскопия

Атомно-силовой микроскоп — сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения. Нужен для определения рельефа поверхности с разрешением от десятков ангстрем вплоть до атомарного.

В отличие от сканирующего туннельного микроскопа, с помощью атомно-силового микроскопа можно исследовать как проводящие, так и непроводящие поверхности.

Принцип работы АСМ

Атомно-силового микроскопа основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. В качестве зонда используется наноразмерное остриё, располагающееся на конце упругой консоли, называемой кантилевером. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Появление возвышенностей или впадин под остриём приводит к изменению силы, действующей на зонд, а значит, и изменению величины изгиба кантилевера.

Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно сделать вывод о рельефе поверхности.

Под силами, действующими между зондом и образцом, в первую очередь подразумевают дальнедействующие силы Ван-дер-Ваальса, которые сначала являются силами притяжения, а при дальнейшем сближении переходят в силы отталкивания (рис. 2.2).

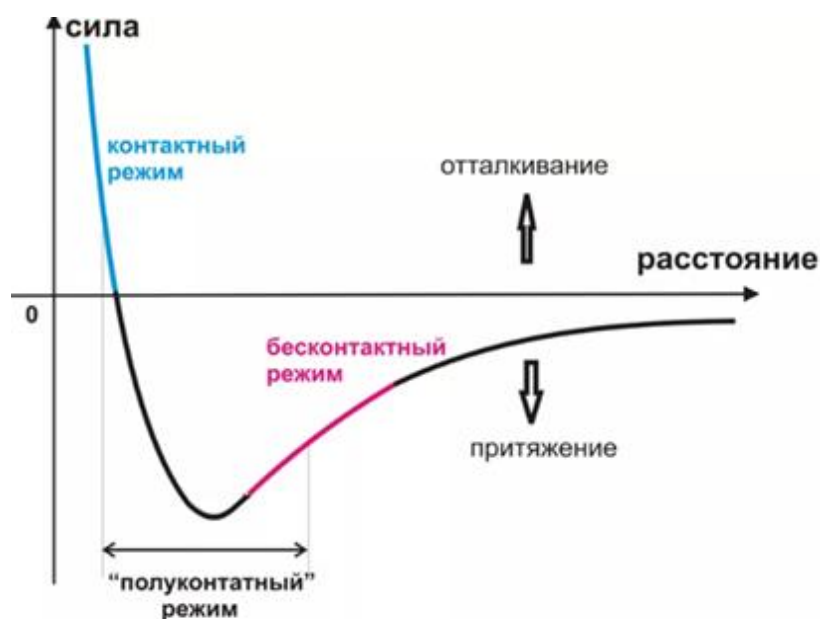


Рис.2.2. Зависимость силы Ван-дер-Ваальса F_z от расстояния z и режимы работы атомно-силового микроскопа [153].

Оптическая схема АСМ: луч лазера направляется на внешнюю поверхность кантилевера, отражается и попадает на четырёхсекционный фотодетектор. Такой метод регистрации отклонения кантилевера (beam deflection) реализован в большинстве современных атомно- силовых микроскопов. Альтернативная оптическая схема детектирования изгиба кантилевера основана на использовании оптоволоконного интерферометра (рис.2.3). Метод АСМ может быть использован для исследования рельефа поверхности для визуализации сегнетоэлектрической доменной структуры в многоосных сегнетоэлектриках.

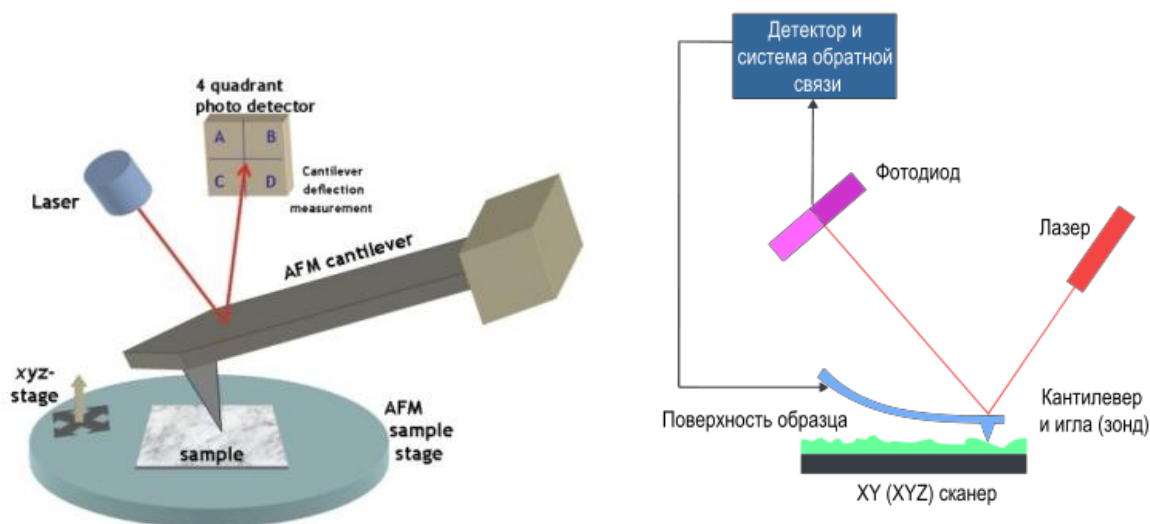


Рис.2.3. Схема работы атомно-силового микроскопа [153].

2.2.3 Основные принципы силовой микроскопии пьезоотклика (PFM)

С момента создания сканирующей зондовой микроскопии до сегодня новые режимы и методы появлялись с высокой скоростью и направлены на адаптацию для исследования свойств материалов в нанометрическом диапазоне.

Одним из новейших режимов, позволяющих получать важнейшую информацию по электромеханическим характеристикам различных сегнетоэлектрических, пьезоэлектрических, полимерных и биологических материалов является пьезоэлектрическая силовая микроскопия (PFM).

В режиме PFM зонд АСМ проводимости входит в контакт с поверхностью изучаемого сегнетоэлектрического и пьезоэлектрического материала, и определенное напряжение создается между поверхностью образца и зондом АСМ, создавая, таким образом, электрическое поле в области образца. Благодаря электрострикции, или «обратному пьезоэлектрическому» эффекту подобных сегнетоэлектрических или пьезоэлектрических материалов, образец способен локально расширяться или сужаться в зависимости от направления действия внешнего электрического поля. Например, если первичная поляризация электрического домена измеренного образца перпендикулярна поверхности образца, параллельна и

совпадает по направлению с приложенным электрическим полем, домены будут испытывать вертикальное расширение. Так как зонд АСМ входит в контакт с поверхностью образца, подобное расширение доменов приводит к отклонению кантилевера АСМ вверх. Результатом этого служит увеличенное отклонение кантилевера по сравнению с тем, которое существовало до приложения электрического поля. И, наоборот, если первичная поляризация домена параллельно, но не совпадает по направлению с внешним электрическим полем, домен будет сжиматься, что приводит к снижению отклонения кантилевера (рис.2.4). Величина изменения отклонения кантилевера в подобных случаях непосредственно связана с расширением или сокращением электрических доменов образца, следовательно, пропорциональна приложенному электрическому полю.

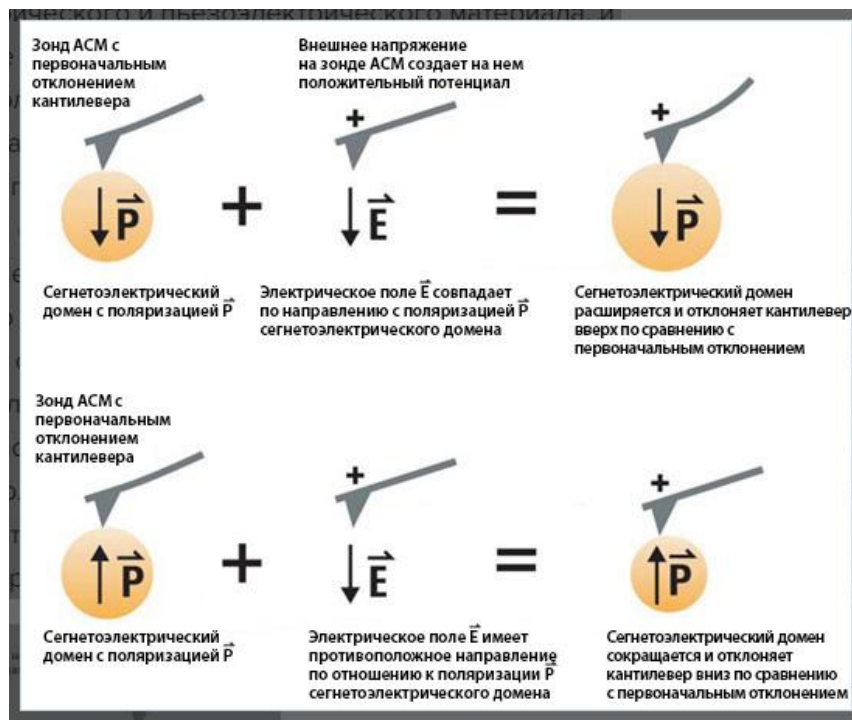


Рис.2.4. Пьезоэлектрическая силовая микроскопия.

2.3 Растровая электронная микроскопия

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) предназначен для получения изображения поверхности объекта с высоким (до 0,4 нанометра) пространственным разрешением, а также информации о составе, строении и некоторых других свойствах приповерхностных слоёв. РЭМ основан на

принципе взаимодействия электронного пучка с исследуемым объектом [154].

Устройство и принцип работы РЭМ

Растровый электронный микроскоп является вакуумным прибором, так как при нормальном атмосферном давлении электронный пучок сильно рассеивается и поглощается, что делает невозможным его фокусировку. Поэтому рабочий вакуум в камере микроскопа должен быть 10^{-5} тор, или лучше.

Рисунок 2.5 иллюстрирует принципиальную схему РЭМ: электронный пучок направляется на анализируемый образец. В результате взаимодействия генерируются низкоэнергетичные вторичные электроны, которые собираются детектором вторичных электронов. Интенсивность электрического сигнала детектора зависит как от природы образца (в меньшей степени), так и от топографии (в большей степени) образца в области взаимодействия. Таким образом, возможно получить карту рельефа проанализированной зоны.

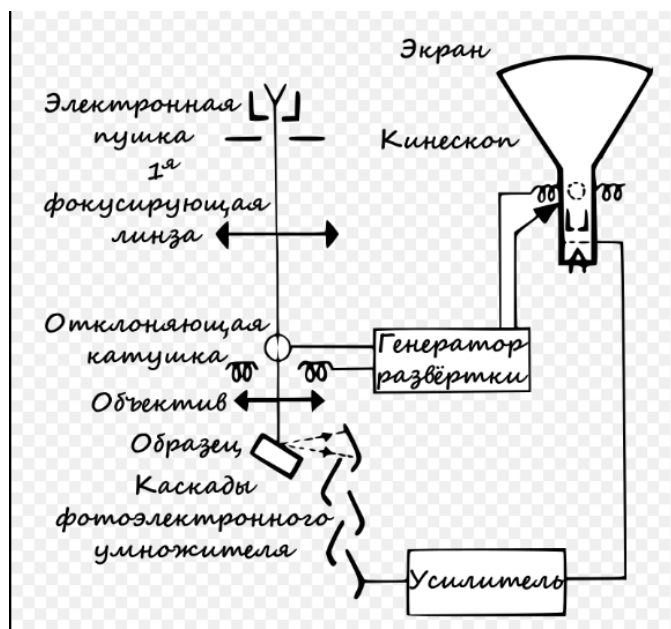


Рис. 2.5. Принципиальная схема «исторического» сканирующего микроскопа. Начиная с 1980 года, кинескоп, синхронизированный с РЭМ, уступил место устройствам цифрового накопления изображений.

2.3.1 Взаимодействие электронов с веществом

Электронный пучёк взаимодействует с материалом образца и генерируют различные типы сигналов (рис. 2.6, 2.7): вторичные электроны, обратноотраженные электроны, Оже-электроны, рентгеновское излучение, световое излучение (катодолюминесценция) и т. д. Эти сигналы являются носителями информации о топографии и материале образца [154].

При попадании электронов зонда на поверхность мишени-образца происходит множество достаточно сложных явлений, связанных с передачей энергии электронов пучка веществу мишени [154-158]. В первом приближении все эти явления можно разделить на две большие группы: упругое рассеяние, связанное с изменением траекторий электронов при малой потере энергии; неупругое рассеяние, обусловленное неупругим взаимодействием с ядрами атомов, и неупругим взаимодействием со связанными электронами.

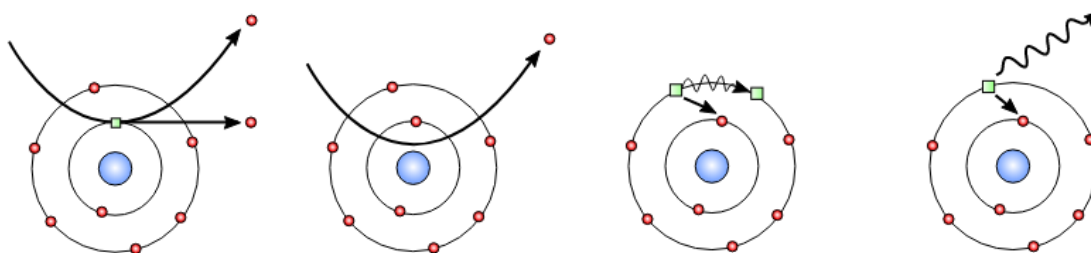


Рис.2.6. Виды взаимодействия электронов с веществом.

2.3.2 Вторичные электроны

В результате взаимодействия с атомами образца электроны первичного пучка могут передать часть своей энергии электронам образца. В результате такого взаимодействия может произойти отрыв электронов. Такие электроны называются вторичными. Эти электроны обычно обладают небольшой энергией (порядка 50 эВ). Часто электрон первичного пучка обладает энергией, достаточной для появления нескольких вторичных электронов.

Так как энергия вторичных электронов невелика, их выход возможен только с приповерхностных слоев материала (менее 10 нм). Благодаря

небольшой кинетической энергии эти электроны легко отклоняются небольшой разностью потенциалов. Это делает возможным существенно повысить эффективность детекторов (собрать максимально возможное количество электронов) и получить высококачественные изображения с хорошим отношением сигнал/шум и разрешением лучше 1 нм. Количество вторичных электронов зависит от угла столкновения электронного пучка с поверхностью образца, то есть от топографии. Поэтому сигнал вторичных электронов применяется для воспроизведения топографии образца [154].



Рис. 2.7. Схема образования вторичных сигналов при взаимодействии электронов зонда с веществом мишени.

2.4. Диэлектрические измерения

2.4.1. Исследование диэлектрической проницаемости

Диэлектрические свойства исследовались с помощью измерителя иммитанса E7-20 (МНИПИ) и фазочувствительного измерителя ВЕКТОР-175. В основу работы прибора E7-20 положен метод вольтметра – амперметра. ВЕКТОР-175 – автономный измерительный прибор с одним выходным и двумя входными каналами, набор функций которого предназначен для проведения испытаний электронных устройств. Измеряемые параметры: индуктивность (L_s , L_p), емкость (C_s , C_p), сопротивление (R_s , R_p), проводимость (G_p), фактор потерь (D), добротность

(Q), модуль комплексного сопротивления Z , реактивное сопротивление (X_s), угол фазового сдвига; ток утечки (I)

В работе измерялась емкость и тангенс диэлектрических потерь в частотном диапазоне от 0,1 Гц до 30 МГц, по которым высчитывалась мнимая и действительная компонента диэлектрической проницаемости.

Величина действительной компоненты ε' рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon' = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S}. \quad (2.1)$$

Для расчета мнимой компоненты диэлектрической проницаемости использовалась формула:

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta. \quad (2.2)$$

Исследования температурных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости и импеданса осуществлялись в диапазоне частот от 1 Гц до 1 МГц при температурах от 30 до 600 °С.

Зависимость $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$, где $\omega = 2\pi f$, f – частота электрического поля, принято называть дисперсией диэлектрической проницаемости. Дисперсия диэлектрической проницаемости, описываемая дисперсионным уравнением

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega). \quad (2.3)$$

Важным свойством диэлектрической дисперсии следует считать выполнение соотношений Крамерса — Кронига, связывающих частотную зависимость действительной (2.4) и мнимой (2.5) частей комплексной диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon''(\Omega) \frac{\Omega d\Omega}{\omega^2 - \Omega^2}, \quad (2.4)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty [\varepsilon'(\Omega) - \varepsilon_\infty] \frac{\omega d\Omega}{\Omega^2 - \omega^2}, \quad (2.5)$$

Дисперсионное уравнение (2.3) должно подчиняться соотношениям Крамерса — Кронига. Таким образом, изменения $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ всегда взаимообусловлены.

В широком диапазоне частот и по различным кристаллографическим направлениям обычно наблюдаются несколько областей дисперсии ε ,

которые образуют диэлектрический спектр. Исследование диэлектрических спектров является одним из важных физических методов изучения свойств диэлектриков. Частотная зависимость ε дает возможность не только составить качественное суждение о физической природе и механизмах диэлектрической поляризации и потерь в том или ином веществе, но и получить количественные данные о характеристических частотах Ω_k и диэлектрических вкладах $\Delta\varepsilon_k$ этих механизмов. Исследование диэлектрических спектров в температурном интервале, т. е. $\varepsilon^*(\omega, T)$, позволяет определить температурную зависимость характеристических частот и других параметров различных механизмов поляризации. Дисперсия ε характеризуется различными параметрами, определяемыми из экспериментальных данных [159–161]. Дисперсионной частотой называется такая частота, при которой наблюдается максимум $\varepsilon''(\omega)$.

Различают релаксационную дисперсию ε , когда $\frac{\partial \varepsilon'}{\partial \omega} < 0$ и ε'' имеет пологий максимум, и резонансную, когда $\frac{\partial \varepsilon'}{\partial \omega}$ изменяет знак и ε'' имеет острый максимум [162]. Основные параметры релаксационного спектра, описываемого уравнением Дебая, определяются следующим образом

$$(\xi^*)^{-1} = 1 + i\omega\tau_0 = 1 + i\frac{\omega}{\Omega_0}, \quad (2.6)$$

Когда дисперсия ε хорошо описывается уравнением Дебая, экспериментальные данные «ложатся» на полуокружность. Если исследования проведены не во всем необходимом диапазоне частот, то диаграмма Коул — Коула (рис. 2.8) позволяет сделать соответствующие аппроксимации. Однако во многих случаях эксперимент свидетельствует о том, что спектр дисперсии ε размыт, и экспериментальные данные о дисперсии не соответствуют полуокружности в координатах $\varepsilon' - i\varepsilon''$. Это может означать, что в диэлектриках имеются частицы, обладающие различным временем релаксации. Очевидно, что в этих случаях спектры дисперсии ε должны быть шире (более размыты), чем в случае одинакового

времени релаксации τ для всех частиц. Расширение дисперсионного спектра может возникать и вследствие взаимодействия релаксирующих частиц.

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = [1 + (i\omega\tau_0)^{1-\lambda}]^{-\beta}. \quad (2.7)$$

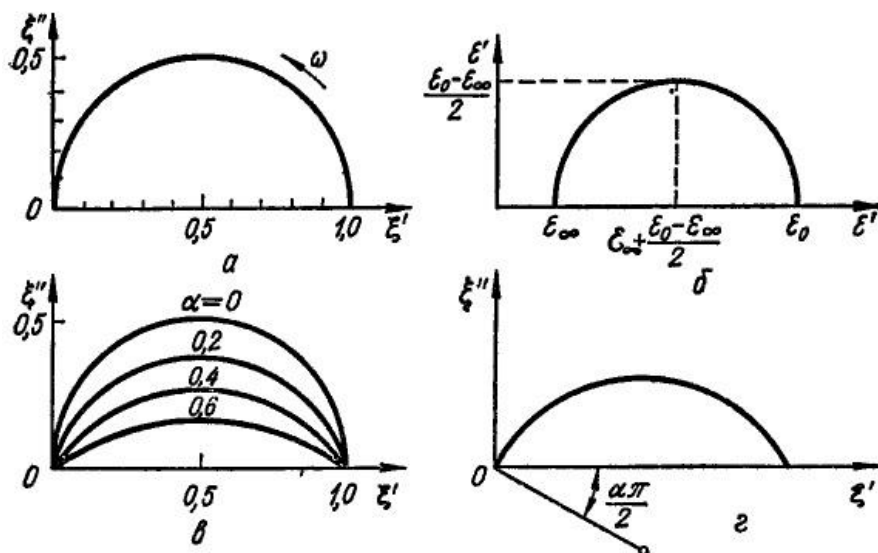


Рис. 2.8. Диаграммы Коул — Коула: а - для уравнения Дебая в нормальных координатах; б - для уравнения Дебая в обычных координатах; в - дуги окружности характеризующие уравнение Коул-Коула при различных α ; г - к определению α . [160]

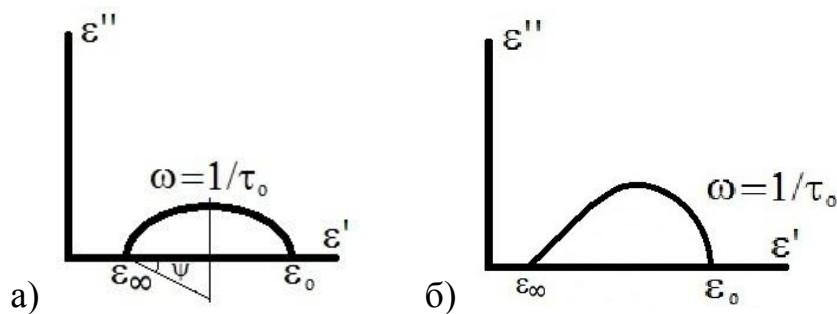


Рис. 2.9. Диаграмма дисперсии диэлектрической проницаемости соответствующая теории Коул – Коула (а) и Гавриляка-Негами (б). [159, 160]

Параметр распределения α является эмпирическим и не имеет определенного молекулярного обоснования. Тем не менее, метод Коул — Коула часто используется, так как позволяет контролировать правильность экспериментальных данных. Времена релаксации (τ_0) в данном подходе сгруппированы симметрично относительно среднего времени (рис. 2.9,а). В

случае нарушения симметричности (рис. 2.9,б) – в эксперименте может иметь место в случае низкочастотных механизмов дисперсии, для описания механизма диэлектрических потерь используется общая формула Гавриляка – Негами

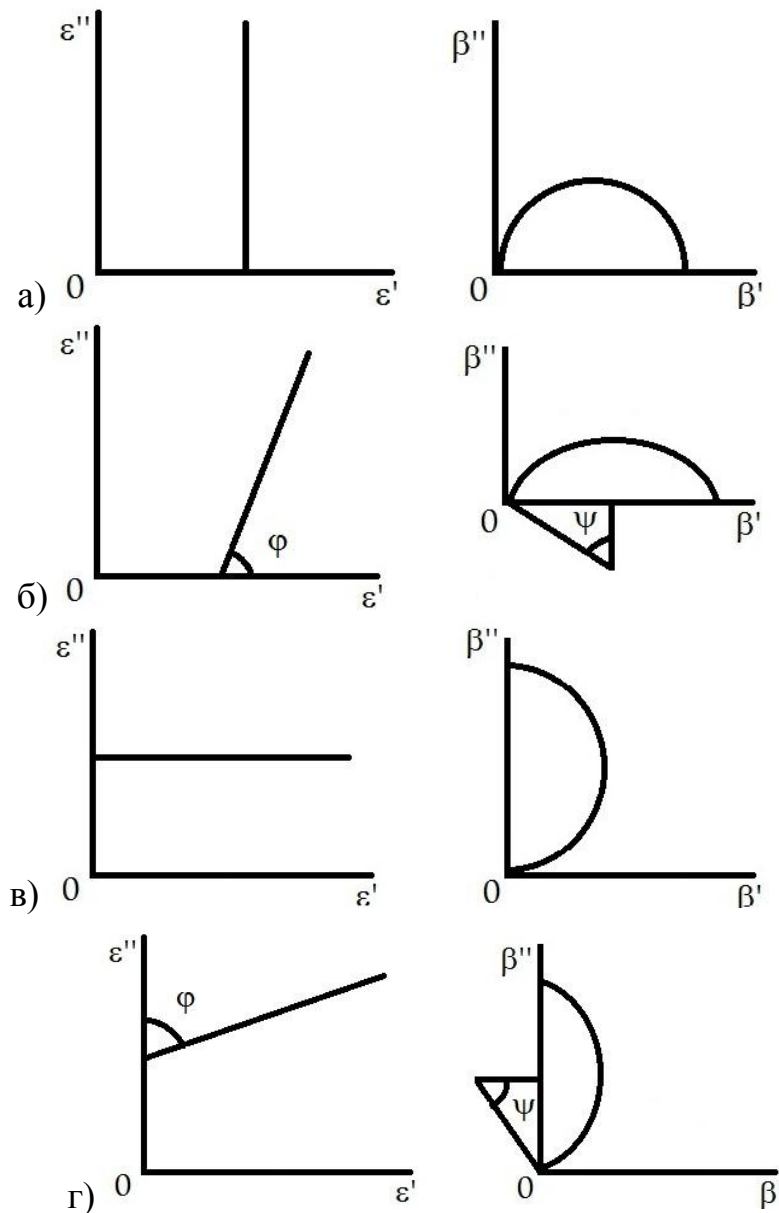


Рис. 2.10. Диаграмма линейной диэлектрической дисперсии $\varepsilon^*(\omega)$ и соответствующая ей диаграмма дисперсии электрического модуля $\beta^*(\omega)$.

Для анализа экспериментально определяемых диаграмм типа линейной дисперсии существует эмпирический расчетный прием [161]. Этот прием позволяет определить хотя бы один параметр диэлектрической среды (некое эффективное значение постоянной времени релаксационных процессов),

который в дальнейшем рассматривается как объективная количественная мера диэлектрического отклика.

Суть приема состоит в оперировании комплексным диэлектрическим модулем, компоненты которого являются величинами, обратными компонентам комплексной диэлектрической проницаемости (рис. 2.10).

$$\beta' = \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} \quad (2.8)$$

$$\beta'' = \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} \quad (2.9)$$

2.4.2. Исследование петель диэлектрического гистерезиса

Петли диэлектрического гистерезиса сегнетоэлектрических образцов рассмотренные в п.1.3.3., позволяют получить информацию о макроскопической поляризации и величине коэрцитивного поля.

Таким образом, по петле диэлектрического гистерезиса можно определить коэрцитивное поле и спонтанную P_s (и/или остаточную $P_{ост}$) поляризацию.

Для исследования петель диэлектрического гистерезиса использовался осциллографический метод Сойера-Тауэра [57]. Принципиальная схема этого метода представлена на рисунке 2.11.

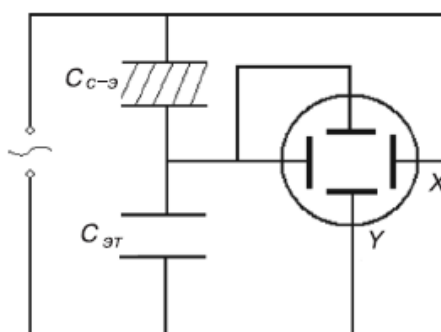


Рис. 2.11. Схема измерения петель диэлектрического гистерезиса методом Сойера-Тауэра.

Переменное напряжение с генератора или трансформатора подаётся на соединённые последовательно исследуемый образец сегнетоэлектрика (емкостью $C_{с-э}$) и эталонный конденсатор $C_{эт}$. Напряжение $U_э$ с эталонного конденсатора $C_{эт}$ подаётся на вход Y осциллографа. Это напряжение

пропорционально заряду q на эталонном конденсаторе. Заряд q можно определить из соотношения

$$q = C_{эм}U_э = C_{с-э}U_x, \quad (2.10)$$

где U_x – напряжение на образце. Поскольку заряд q связан с поверхностной плотностью заряда σ соотношением $q = \sigma \cdot S$, где S – площадь поверхности образца, то в случае, когда вектор поляризации \vec{P} перпендикулярен поверхности кристалла, имеем $\sigma = P$. В результате для поляризации можно записать

$$P_o = C_{эм}U_э/S. \quad (2.11)$$

Коэрцитивное поле рассчитывается с учетом масштаба по оси ОХ осциллографа по формуле

$$E_k = \frac{M_{ОХ}n}{d}, \quad (2.12)$$

где d – толщина образца, $M_{ОХ}$ – масштаб по оси ОХ, n – число делений по оси ОХ.

2.4.3. Исследование пирозлектрических свойств

Среди количественных методов исследования пирозлектрического эффекта, заключающихся в измерении пирозлектрического коэффициента

$$\gamma = \frac{dP_s}{dT}, \quad (2.13)$$

различают статические и динамические [57]. Эти методы сводятся к измерению значения заряда, возникающего на металлизированных обкладках образца при изменении его температуры, но они отличаются способами реализации изменения температуры и измерения приращения заряда.

В работе эксперименты по измерениям пирозлектрических свойств проводились динамическим методом [57]. Физическая основа метода представлена на рисунке 2.12.

Нагрев образцов осуществлялся прямоугольно модулированным тепловым потоком (рис. 2.13а). В качестве источника теплового потока использовался полупроводниковый лазер. Модуляция излучения производилась от генератора прямоугольных импульсов с помощью

преобразователя напряжение–ток (усилителя мощности), что позволяет использовать в эксперименте генераторы сигналов специальной формы и увеличить диапазон частот модуляции теплового потока. Для исключения вклада в измеряемый пироотклик внешних электромагнитных наводок ИК-светодиод или полупроводниковый лазер помещаются в специальный экранируемый держатель (рис. 2.13б). Пироотклик, снимаемый с образца, усиливается с помощью преобразователя ток–напряжение на базе операционного усилителя (ОУ) с коэффициентом усиления 250 Мом. Далее сигнал подается на вольтметр средних значений и на один вход осциллографа. На второй вход осциллографа подается сигнал с генератора

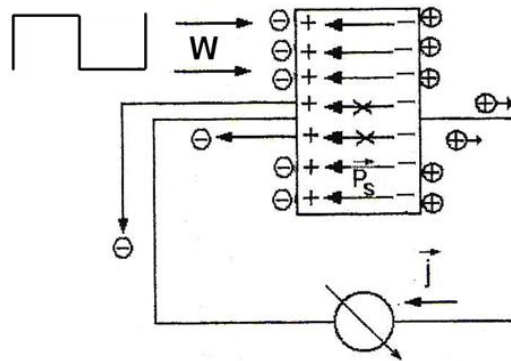


Рис. 2.12. Исследование пироэффекта динамическим методом.

При использовании прямоугольной модуляции теплового потока формула для расчета пирокоэффициента имеет вид [57]:

$$\gamma = \frac{2Ucd}{\beta_0 WR_{OY}}, \quad (2.14)$$

где U – пиронапряжение, измеряемого на выходе операционного усилителя вольтметром средних значений; c – теплоемкость единицы объема; d – толщина образца; β_0 – коэффициент поглощения тепла поверхностью образца; W – мощность теплового потока, нагревающего образец; R_{OY} – коэффициент преобразования ток–напряжение операционного усилителя.

Данный метод позволяет определять направление вектора поляризации вблизи поверхности образца, путем сравнения на экране осциллографа фазы опорного сигнала (подаваемого с генератора на ИК-диод) с фазой

пирозлектрического сигнала (рис. 2.14). В геометрии держателя, когда сигнал снимается с нагреваемой ИК-светодиодом поверхности, случай, когда опорный сигнал находится в противофазе с пирооткликом, означает, что вектор поляризации направлен от поверхности в глубину кристалла. Если сигналы наблюдаются в фазе, это означает, что вектор поляризации направлен к поверхности образца. В приведенном анализе учтено, что используемый в эксперименте операционный усилитель при работе в режиме короткого замыкания изменяет фазу сигнала на 180° [57].

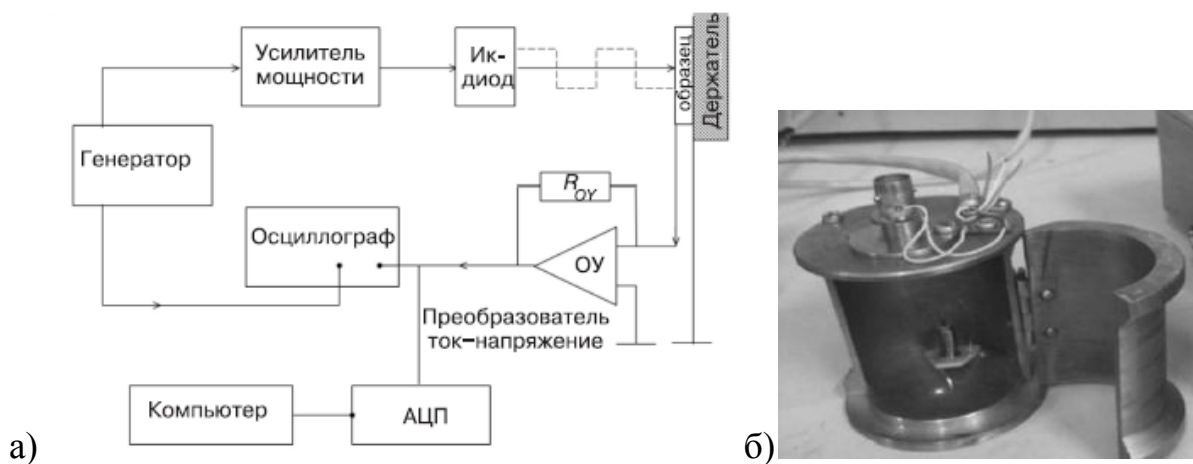
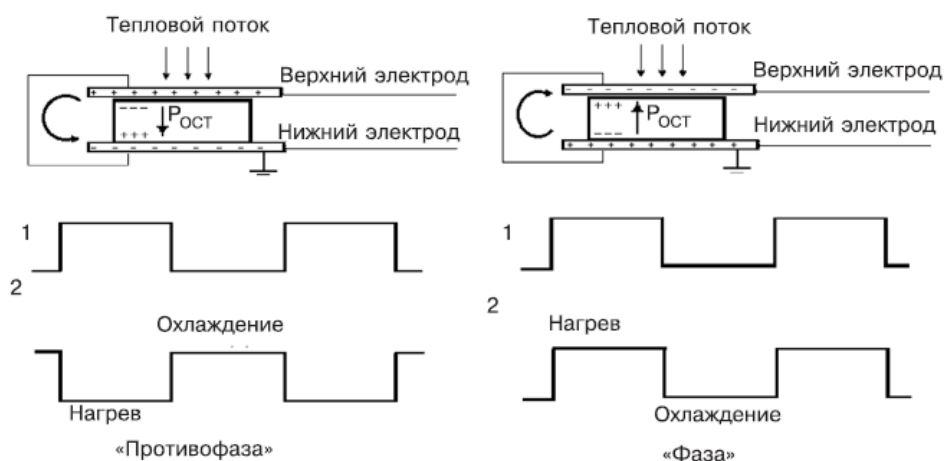


Рис. 2.13. Блок схема установки (а) и держатель (б) для измерения пиротока динамическим методом.



2.14. Схема определения направления поляризации в образце сегнетоэлектрика с использованием пироотклика.

Глава 3. Свойства керамики ниобата натрия спеченной при разных температурах

Спекание образцов NaNbO_3 при разных температурах проводилось для изучения эволюции зерен в процессе нагрева. На данном этапе исследовались образцы, материал которых был получен в результате двойного твердофазного синтеза ($T_{\text{синт}} = 700^\circ\text{C}$), согласно обычной керамической технологии для ниобатов щелочных металлов.

3.1 Исследование структуры

Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

Исследование структуры поверхности образцов NaNbO_3 проводилось на РЭМ. Уменьшение размера образцов при увеличении температуры спекания, о котором говорилось в п.2.3, сопровождалось одновременным увеличением размеров зерен (табл. 3.1). Интересно отметить, что основное уменьшение размера наблюдалось между образцами, спеченными при температурах до 1100°C (рис.3.1). РЭМ изображения поверхности керамических образцов, спеченных при различных температурах, также свидетельствуют о том, что уплотнение частиц порошка и рост зерен происходит в температурном интервале от 700 до 1100°C .

Таблица 3.1.

Размеры образцов и зерен керамики NaNbO_3 , спеченных при разных температурах.

Тспекания, °C	700	1000	1100	1150	1250	1400
Диаметр образца, мм	10.39 ± 0.02	9.77 ± 0.02	9.16 ± 0.02	9.14 ± 0.02	9.16 ± 0.02	9.13 ± 0.02
Средний размер зерна, мкм	0.5	0.6 (3.5)	3.3	4.3	3.6	4.3

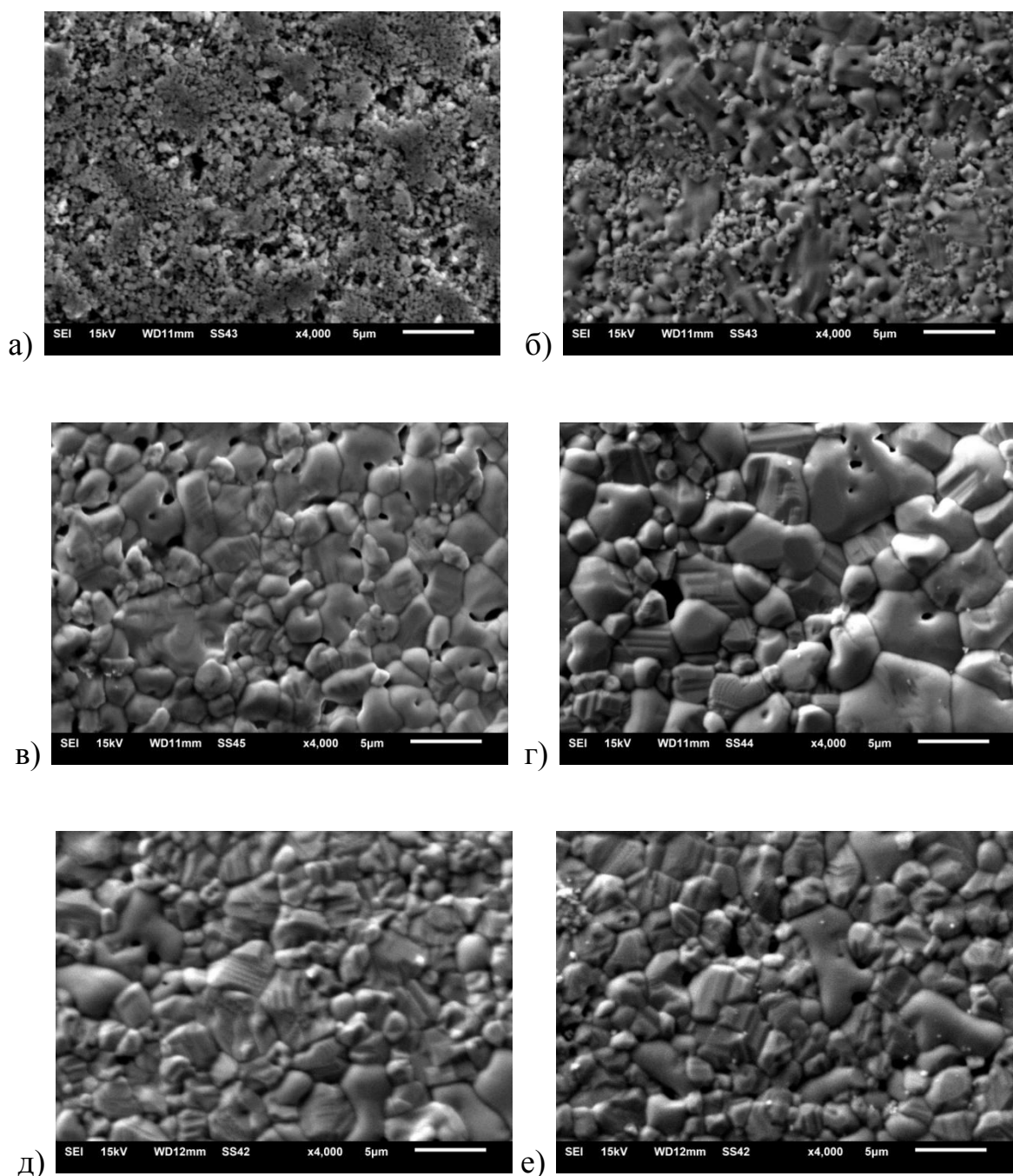


Рис. 3.1. РЭМ изображения поверхности образцов NaNbO_3 спеченных при температурах 700 (а), 1000 (б), 1100 (в), 1150 (г), 1250 (д) и 1400 (е) °С.

Масштабная метка 5 мкм.

Поверхность керамических образцов, полученных при различных температурах спекания, исходные частицы порошка, из которого прессовалась заготовка, сохраняются при повышении температуры до 1000°С (рис. 3.1 а, б), но при $T_{\text{спек}} = 1000^\circ\text{C}$ уже начинается рекристаллизация, т.е.

рост зерен (средний размер приведен в таблице 3.1 в скобках). Основной рост зерен приходится на температурный интервал 1000 – 1100 °С. При дальнейшем увеличении температуры спекания, увеличение размера зерен незначительное (в – е). Описанные выше образцы, получены «сухим» способом (без добавления спирта в процессе растирания в ступке).

На рисунке 3.2 представлена структура зерен, наблюдаемая на поверхности образцов, спеченных при температурах 1150 и 1400°С, керамики NaNbO_3 , полученной «сухим» и «мокрым» способами. У образцов, спеченных при температуре 1150°С, разница в структуре незначительная (рис. 3.2 а). Только средний размер зерна образцов, полученных «сухим» способом, ~ на 20% превосходит размер зерен образцов, полученных «мокрым» способом.

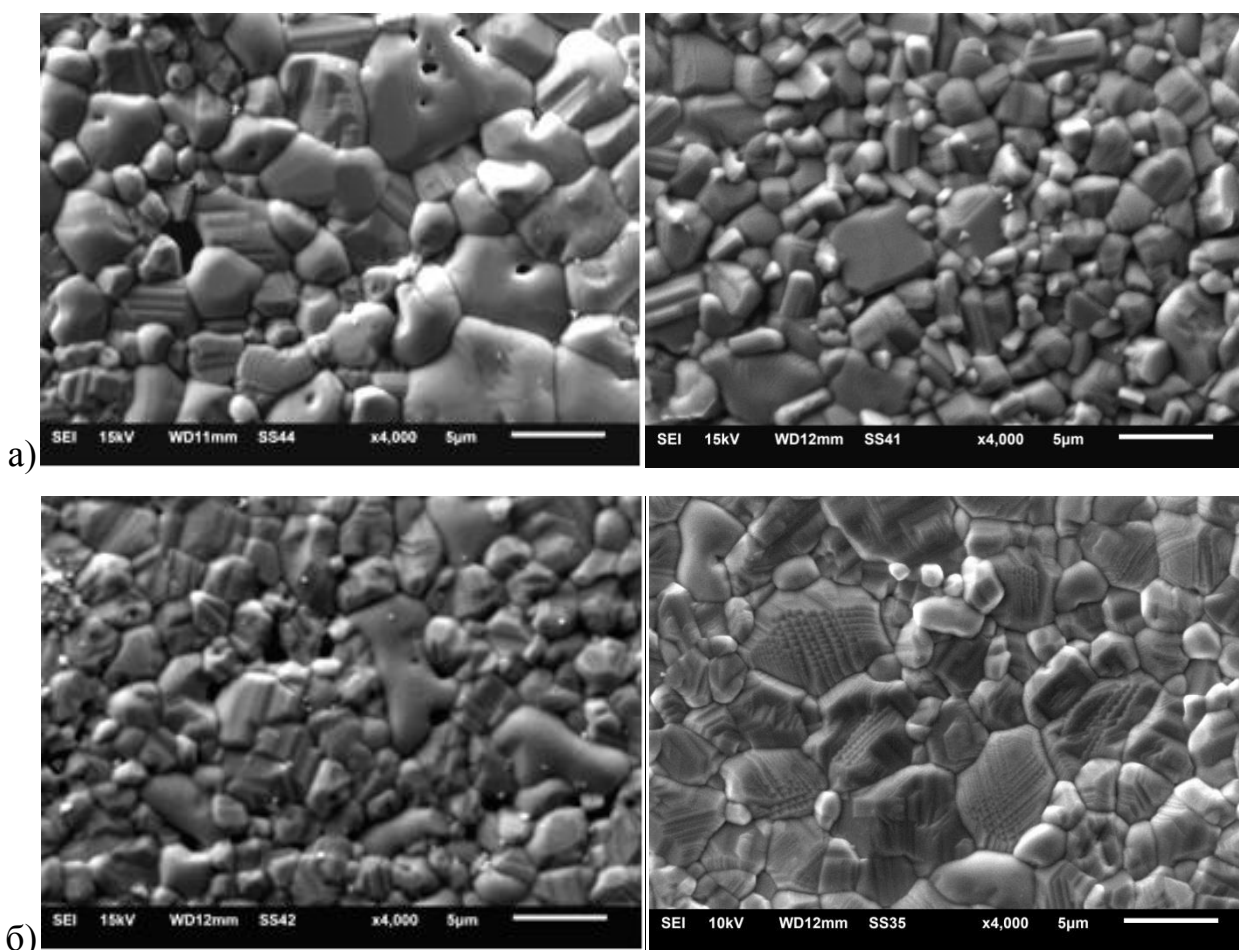


Рис. 3.2. РЭМ изображения поверхности образцов NaNbO_3 спеченных при температурах 1150 (а) и 1400 (б) °С. Образцы получены: слева «сухим» способом, справа – «мокрым». Масштабная метка 5 мкм .

В тоже время структура зерен образцов, спеченных при температуре 1400 °С, при получении которых использовался этиловый спирт, существенно отличается от структуры зерен других образцов (рис.3.2 б). Если у всех остальных образцов только у отдельных зерен наблюдались слои роста, то у образцов, спеченных при 1400°С, полученных «мокрым» способом, слои роста наблюдаются на всех зернах, расположенных на поверхности образца (рис. 3.3.а), и на некоторых зернах скола (рис. 3.3. б).

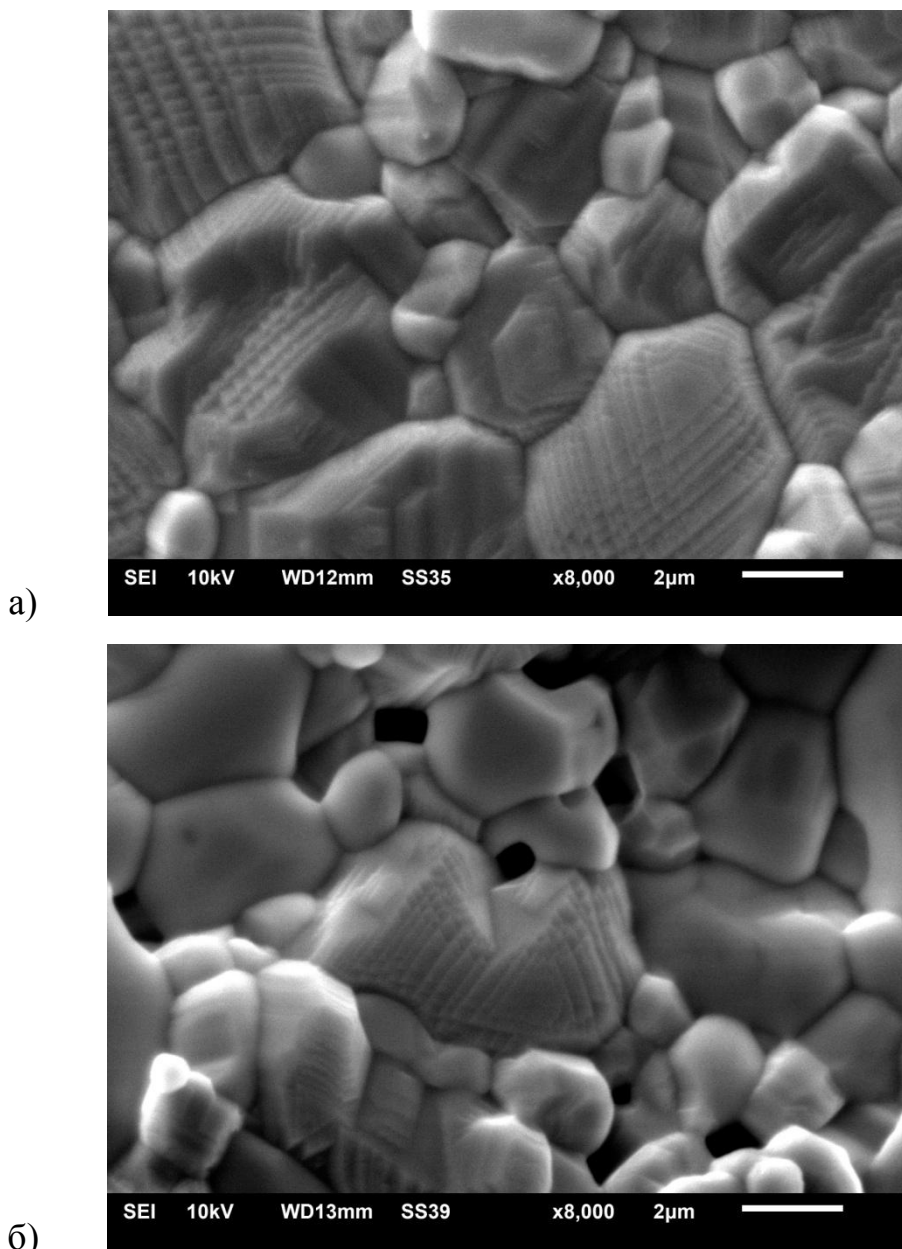


Рис. 3.3. РЭМ изображения поверхности (а) и скола (б) образца NaNbO_3 спеченных при температуре 1400 °С. Образцы получены «мокрым» способом. Масштабная метка 2 мкм.

Атомно-силовая микроскопия

Применение в исследованиях метода силовой микроскопии пьезоотклика (PFM) на атомно-силовом микроскопе Nanoeducator-II («NT-MDT») с разрешением 30 нм позволила провести анализ доменной структуры внутри зерен образцов керамики NaNbO_3 . И определить наличие/отсутствие сегнетоэлектрических свойств на микроскопическом уровне. Доменная структура исследовалась на образцах полученных как «сухим», так и «мокрым» способами (рис. 3.4 – 3.11).

У образцов, спеченных при температуре $T_{\text{спек}}=700\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3.1а, рис. 3.4) и $T_{\text{спек}}=1000\text{ }^\circ\text{C}$ (рис.3.5), имеющих малый размер зерна (средний размер $\sim 0,5 - 0,6\text{ мкм}$), доменная структура не была обнаружена. Слабые полосовые домены наблюдались у всех образцов, спеченных при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$ и выше (рис. 3.6 – 3.10), за исключением образца, полученного «мокрым» способом и спеченного при температуре $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3.11). По всей видимости, невозможность наблюдения полосовых доменов у этого образца обусловлена большим количеством мелких слоев роста, наблюдаемых на всех зернах (рис. 3.3 а).

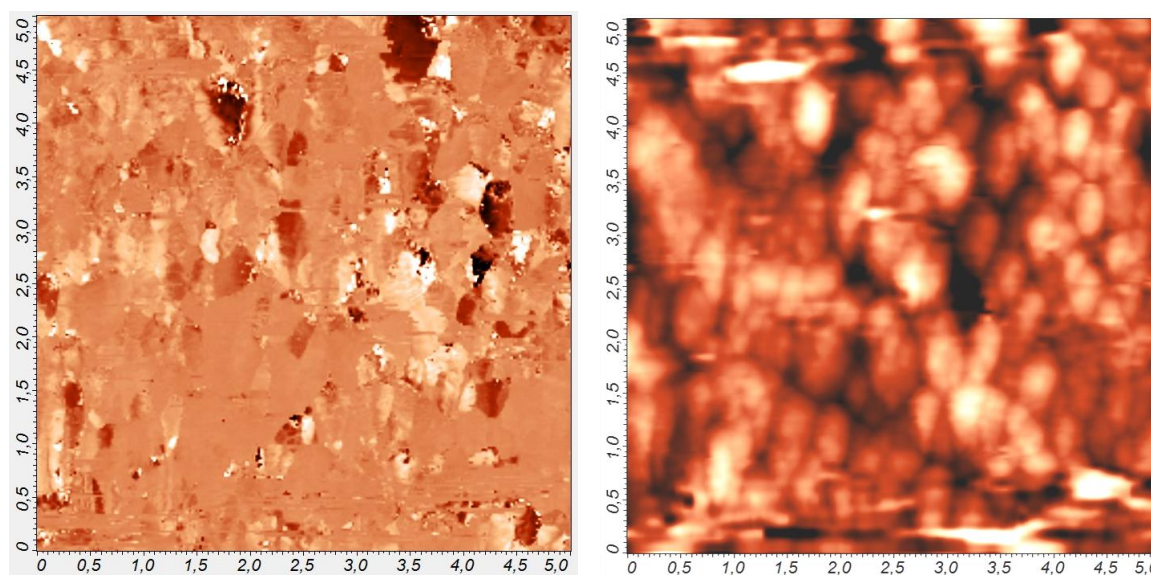


Рис. 3.4. PFM изображения поверхности образца керамики NaNbO_3 , спеченного при $700\text{ }^\circ\text{C}$. Справа топография поверхности, слева – пьезоотклик.

Размер кадра $5\times 5\text{ мкм}^2$.

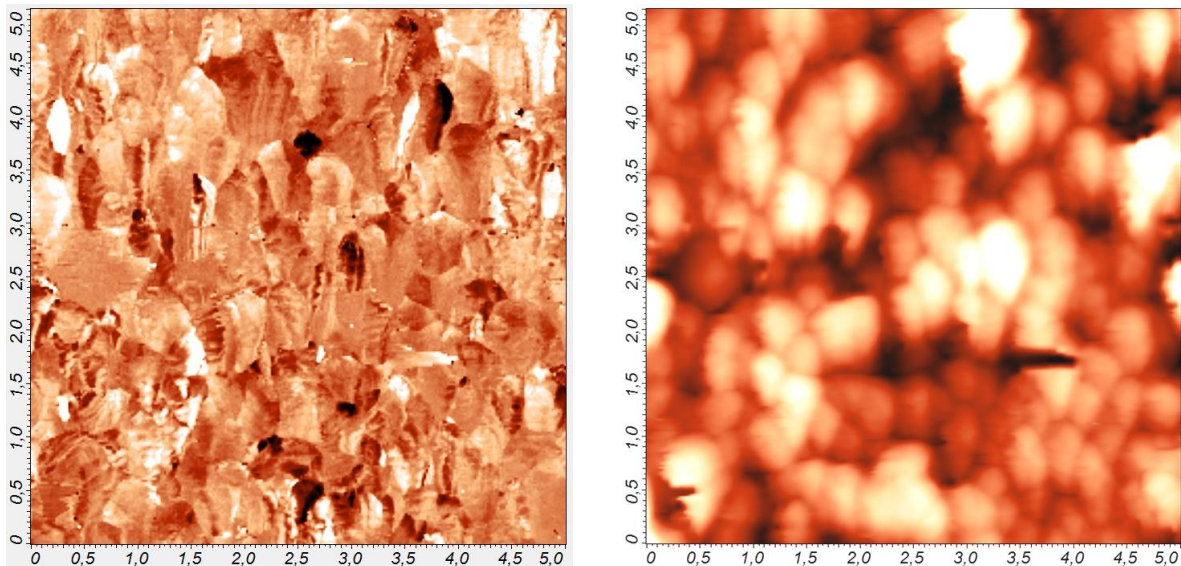


Рис. 3.5. PFM изображения поверхности образца керамики NaNbO_3 , спеченного при 1000°C . Справа топография поверхности, слева – пьезоотклик. Размер кадра $5 \times 5 \text{ мкм}^2$.

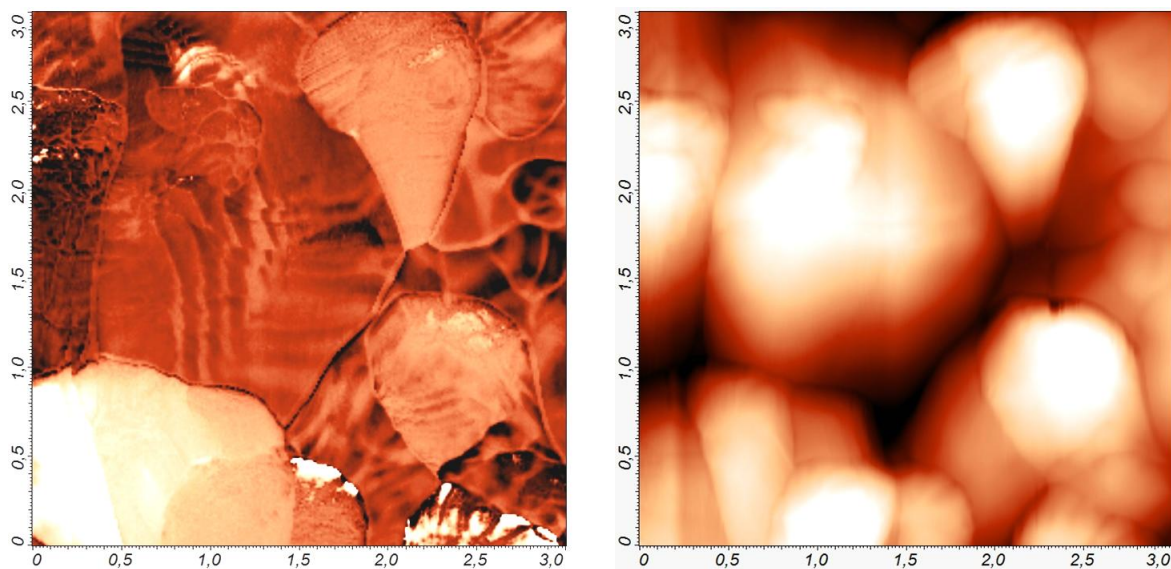


Рис. 3.6. PFM изображения поверхности образца керамики NaNbO_3 , спеченного при 1100°C . Справа топография поверхности, слева – пьезоотклик. Размер кадра $3 \times 3 \text{ мкм}^2$.

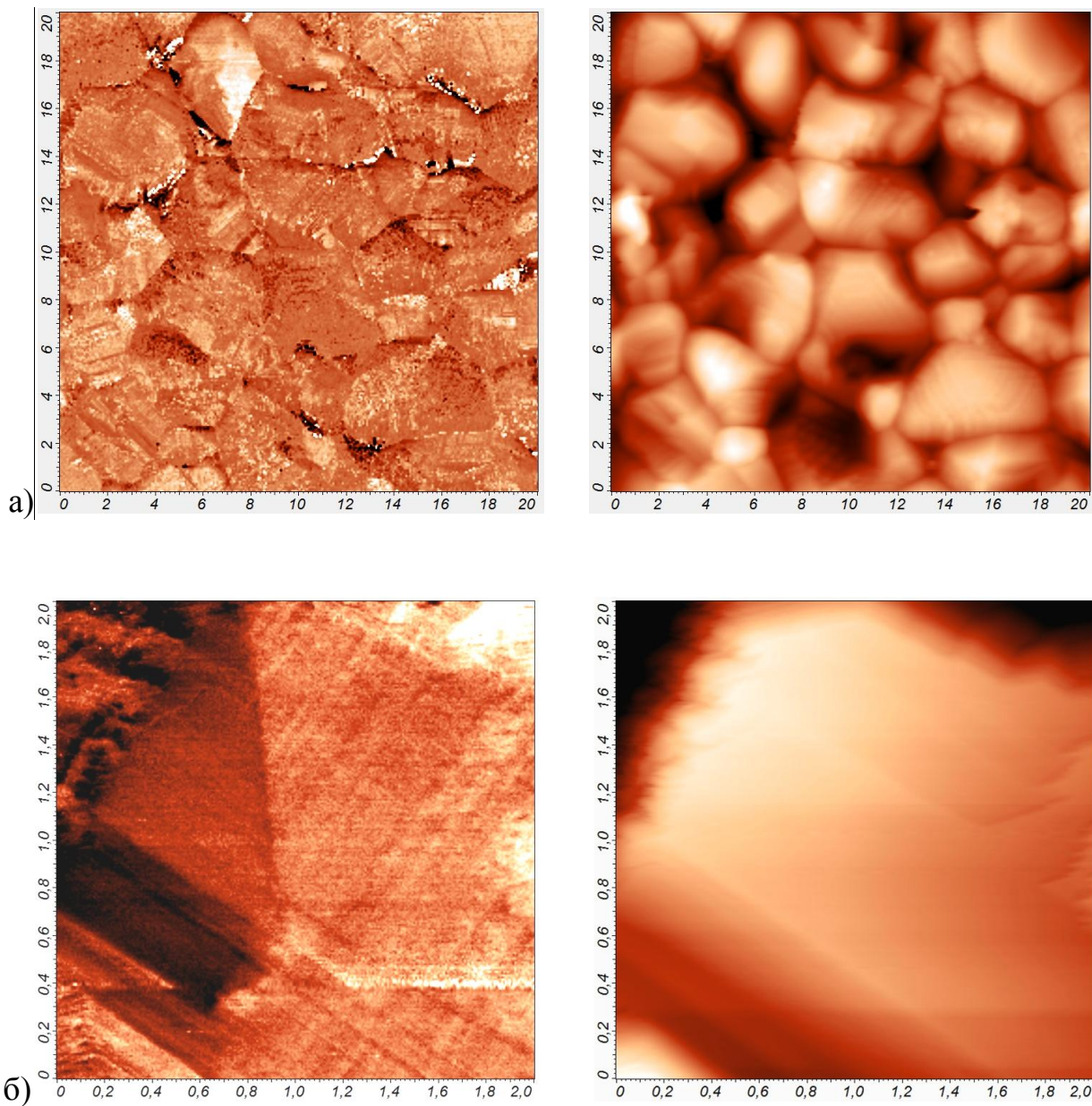


Рис. 3.7. PFM изображения поверхности образца керамики NaNbO_3 , полученного «сухим» способом и спеченного при 1150°C . Справа топография поверхности, слева – пьезоотклик. Размер кадра: а, - $20 \times 20 \text{ мкм}^2$, б – $2 \times 2 \text{ мкм}^2$.

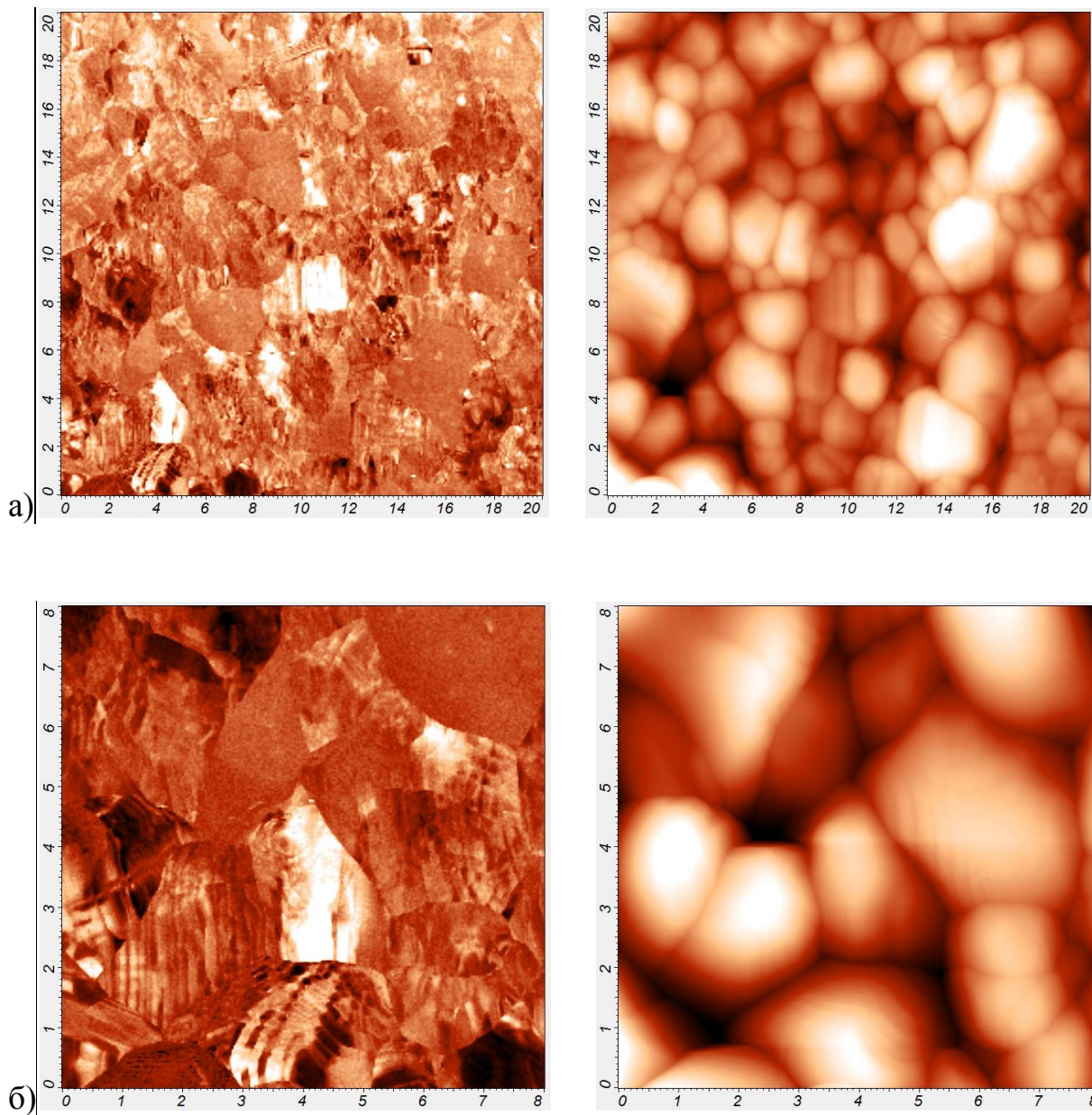


Рис. 3.8. PFM изображения поверхности образца керамики NaNbO_3 , полученные «мокрым» способом и спеченного при 1150°C . Справа топография поверхности, слева – пьезоотклик. Размер кадра: а - $20 \times 20 \text{ мкм}^2$, б – $8 \times 8 \text{ мкм}^2$.

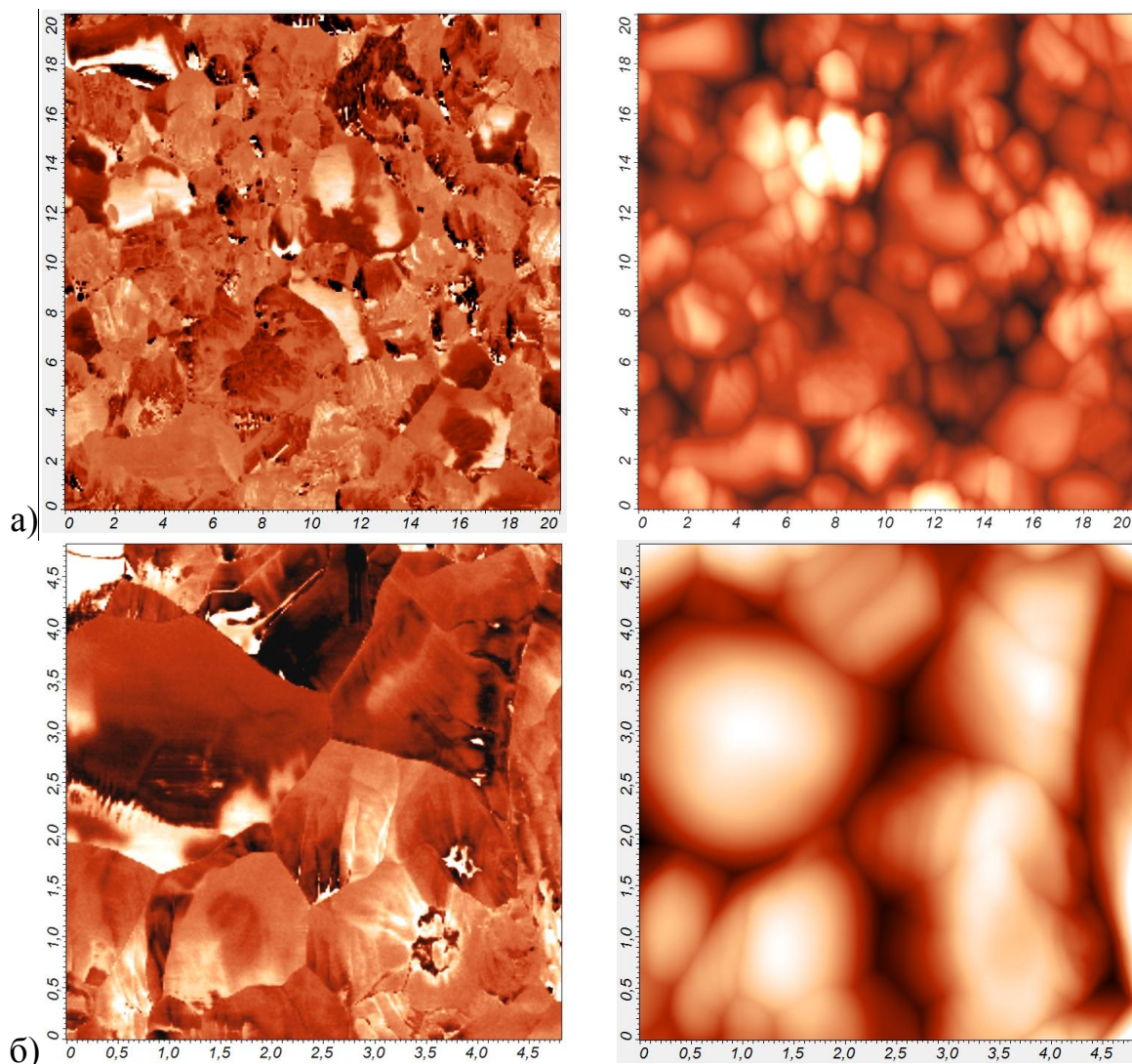


Рис. 3.9. PFM изображения поверхности образца керамики NaNbO_3 , спеченного при 1250°C . Справа топография поверхности, слева – пьезоотклик. Размер кадра: а - $20 \times 20 \text{ мкм}^2$, б – $4,5 \times 4,5 \text{ мкм}^2$.

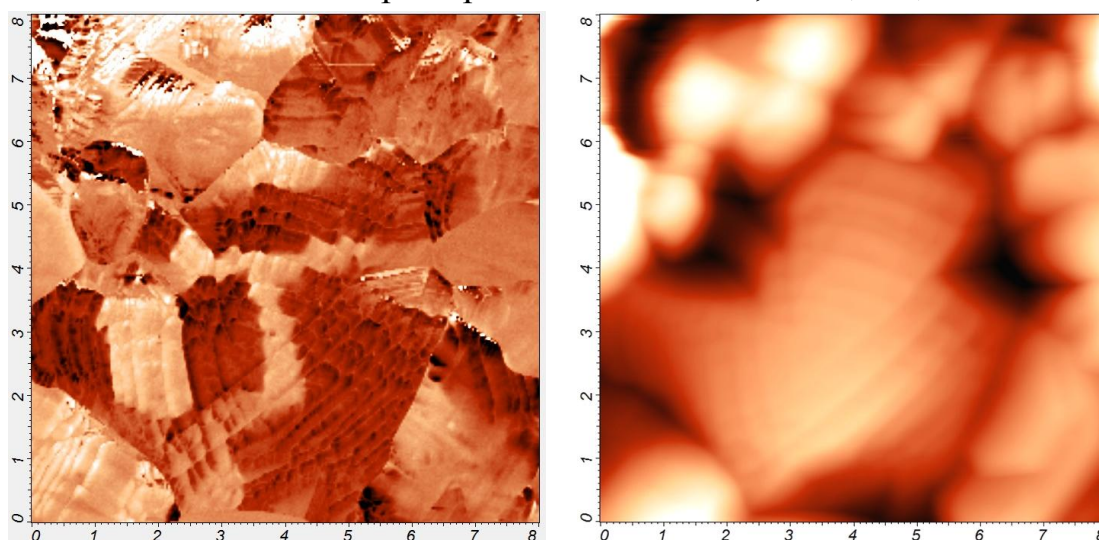


Рис. 3.10. PFM изображения поверхности образца керамики NaNbO_3 , полученные «сухим» способом и спеченного при 1400°C . Справа топография поверхности, слева – пьезоотклик. Размер кадра $8 \times 8 \text{ мкм}^2$.

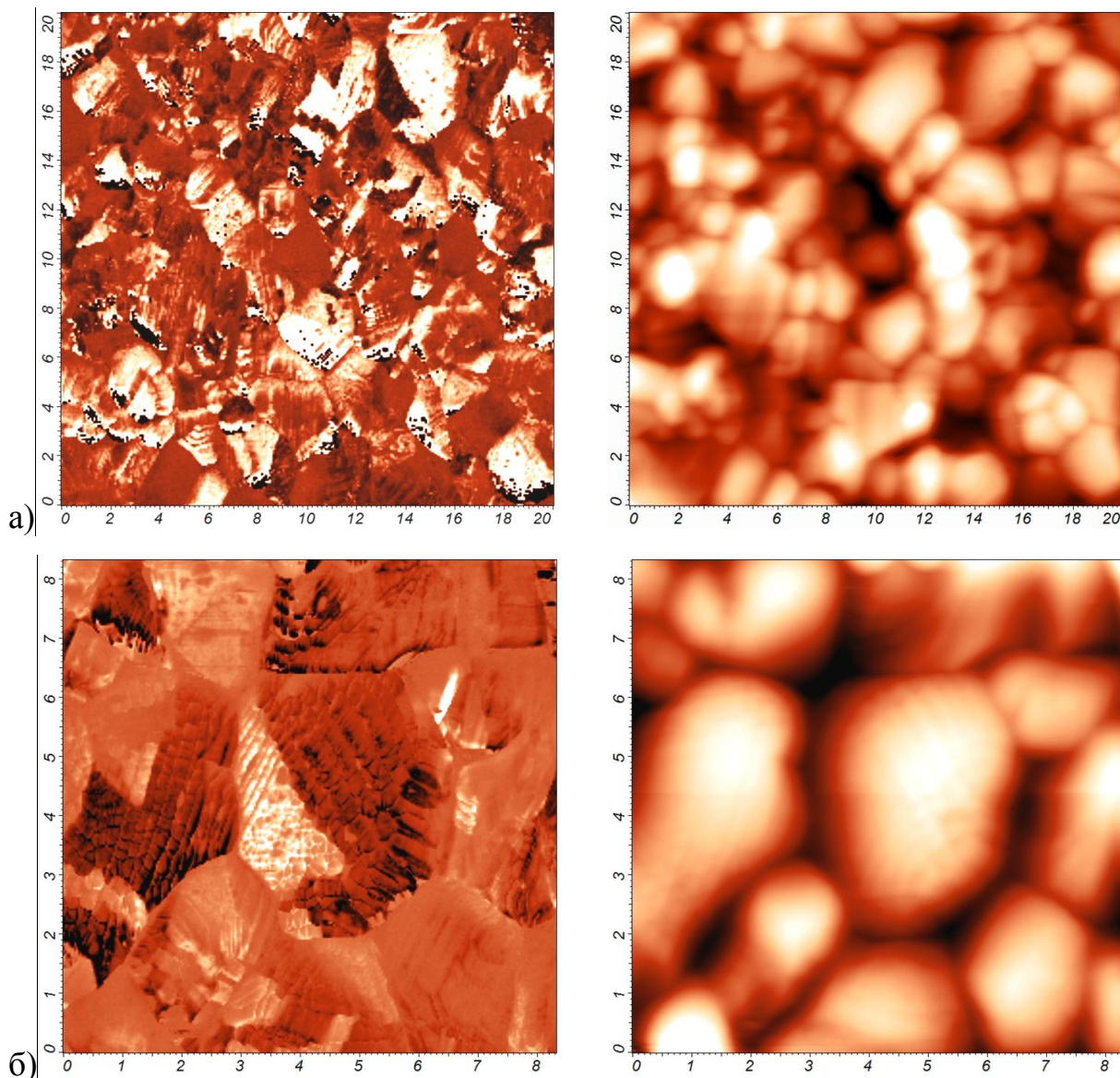


Рис. 3.11. PFM изображения поверхности образца керамики NaNbO_3 , полученные «мокрым» способом и спеченного при 1400°C . Справа топография поверхности, слева – пьезоотклик. Размер кадра: а – $20 \times 20 \text{ мкм}^2$, б – $8 \times 8 \text{ мкм}^2$.

У образцов, изготовленных из материала, полученного двойным синтезом, домены четко визуализируются только у образцов с $T_{\text{спек}} = 1400^\circ\text{C}$. У образцов с $T_{\text{спек}} = 1100^\circ\text{C}$ и $T_{\text{спек}} = 1250^\circ\text{C}$ наблюдаются отдельные домены неправильной формы, и присутствует большой (до 70) процент областей несегнетоэлектрической фазы.

3.2 Диэлектрические свойства

Поскольку при температуре структурного фазового перехода должны наблюдаться аномалии на температурной зависимости диэлектрической проницаемости [2], в работе произведены исследования зависимости диэлектрической проницаемости керамики от температуры (рис. 3.12). Установка по нагреву имеет ограничение 650°C , поэтому у некоторых образцов получилось измерить только начало предполагаемого максимума, соответствующего температуре сегнетоэлектрического фазового перехода (превышающей, согласно [68, 142, 148] 675°C). Четкий максимум наблюдается только у образцов, спеченных при температурах 700 и 1000°C , причем у образца с $T_{\text{спек}} = 700^{\circ}\text{C}$ он имеет место при более низкой температуре, чем у образца, спеченного при $T_{\text{спек}} = 1000^{\circ}\text{C}$. Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что повышение температуры спекания образцов керамики NaNbO_3 увеличивает температуру сегнетоэлектрического фазового перехода.

В тоже время у всех образцов наблюдались дополнительные аномалии при более низких температурах. Вид аномалии (максимум или изгиб) и температура, при которой имела место аномалия, зависели от температуры спекания образца. У всех образцов на температурной зависимости диэлектрической проницаемости имеются дополнительные максимумы в интервале температур от 200 до 450°C . Согласно литературным данным данный материал имеет большое количество разнородных фазовых переходов [68, 70] в температурном интервале $360 - 640^{\circ}\text{C}$. Таким образом, наблюдаемые максимумы могут, по всей видимости, соответствовать этим фазовым переходам.

Значение диэлектрической проницаемости, как можно видеть из представленных результатов, также зависит от температуры спекания образцов.

Поскольку наиболее четко доменная структура наблюдалась у образцов, спеченных при более высоких температурах, то естественно было

предположить, что и диэлектрические свойства (величина диэлектрической проницаемости при комнатной температуре и в максимуме) у них тоже будет выше. Но, как показали исследования (рис. 3.12, а), большие значения диэлектрической проницаемости имеют образцы керамики NaNbO_3 , спеченные при температурах 1100 и 1150 °С.

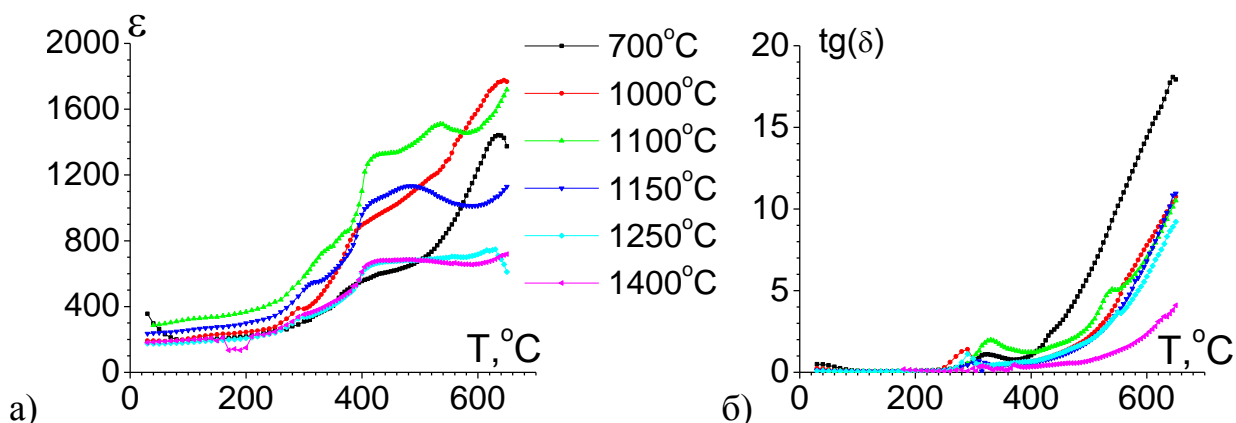


Рис. 3.12. Температурный зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) образцов керамики NaNbO_3 , спеченных при различных температурах.

Представляло интерес сравнить дисперсионные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости образцов керамики NaNbO_3 , измеренные сразу после спекания (т.е. до нагрева) и после нагрева до 650 °С (рис. 3.13). Как можно видеть, у диэлектрической проницаемости во всех случаях (как до, так и после нагрева), на частотах менее 1 Гц наблюдается сильный разброс значений, имеют место даже отрицательные. Последнее означает наличие проводимости (измеритель ВЕКТОР в этом случае автоматически переходит в режим измерения индуктивности). В тоже время, флуктуации, связанные со скачками проводимости, значительно уменьшились после отжига образцов при температуре 650 °С. Также существенно уменьшилась и величина диэлектрических потерь на низких частотах.

Такое поведение дисперсионных зависимостей для низких частот характерно для сегнетоэлектрических керамик, что обусловлено

присутствием объемных зарядов по границам зерен. В связи с этим, для дальнейшего анализа использовался диапазон частот, начиная с 10 Гц (рис. 3.14). Здесь можно увидеть, что максимуму на частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь, имеющему место на частотах выше 1 МГц, соответствует уменьшение диэлектрической проницаемости. Такое поведение означает [159, 162], что на диаграммах $\epsilon''(\epsilon')$ должны наблюдаться дуги окружности.

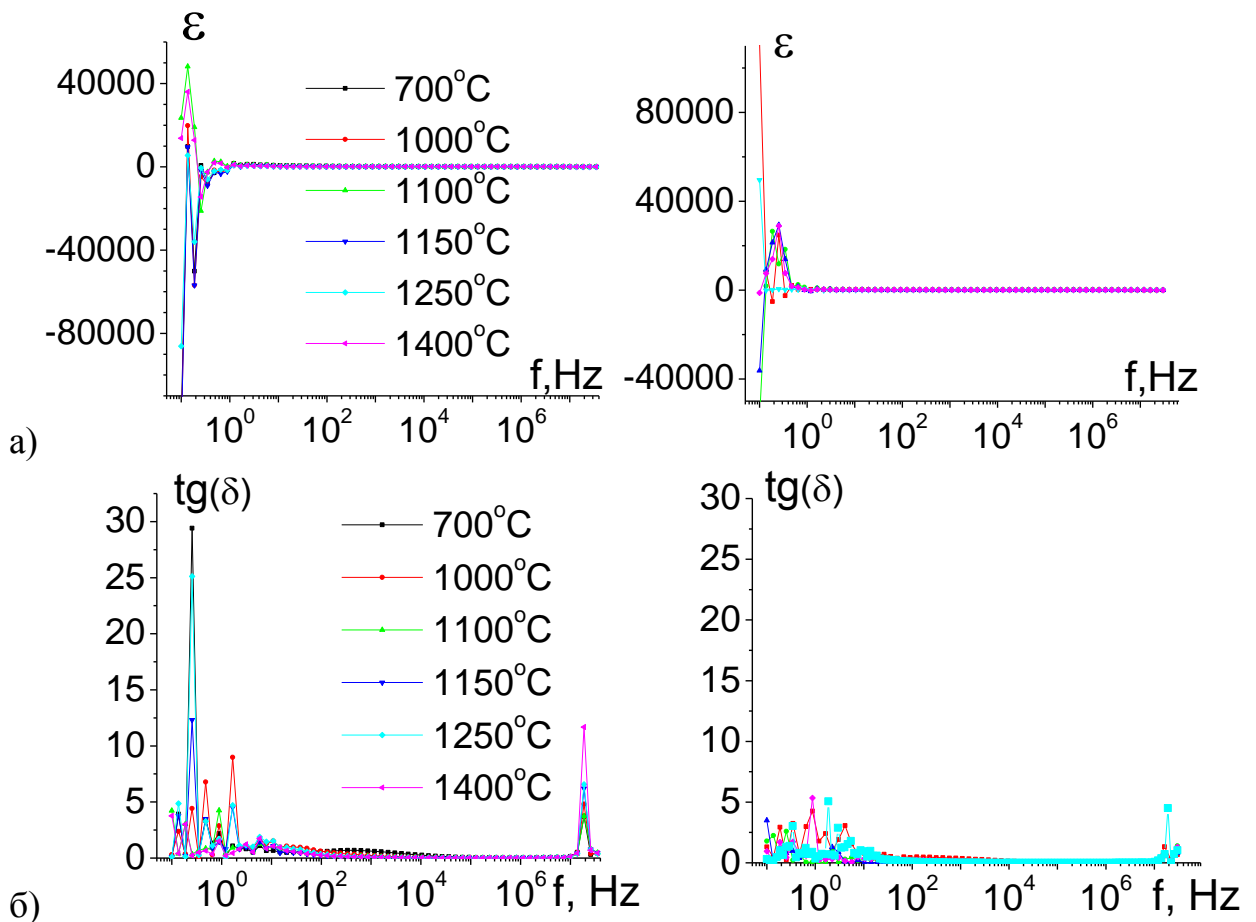


Рис. 3.13. Частотные зависимости (интервал 0,1 Гц до 30 МГц) диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) образцов керамики NaNbO_3 , спеченных при различных температурах, измеренные сразу после спекания (слева) и после нагрева до 650°C (справа).

Действительно (рис. 3.15), диаграммы дисперсии имеют на высоких частотах вид дуги полуокружности. Более того, у образцов, спеченных при температуре 1100°C и выше можно выделить две дуги, что свидетельствует о

двух различных механизмах релаксации [162] в данном частотном диапазоне. На сравнительно низких частотах у всех образцов наблюдается линейная дисперсия [159 –161], о чем свидетельствует прямая линия на графиках $\varepsilon''(\varepsilon')$. Частота перехода к линейной дисперсии (f_l), и наиболее вероятные времена релаксации τ , определенные по схеме, представленной на рисунке 2.9 (а), приведены в таблице 3.2.

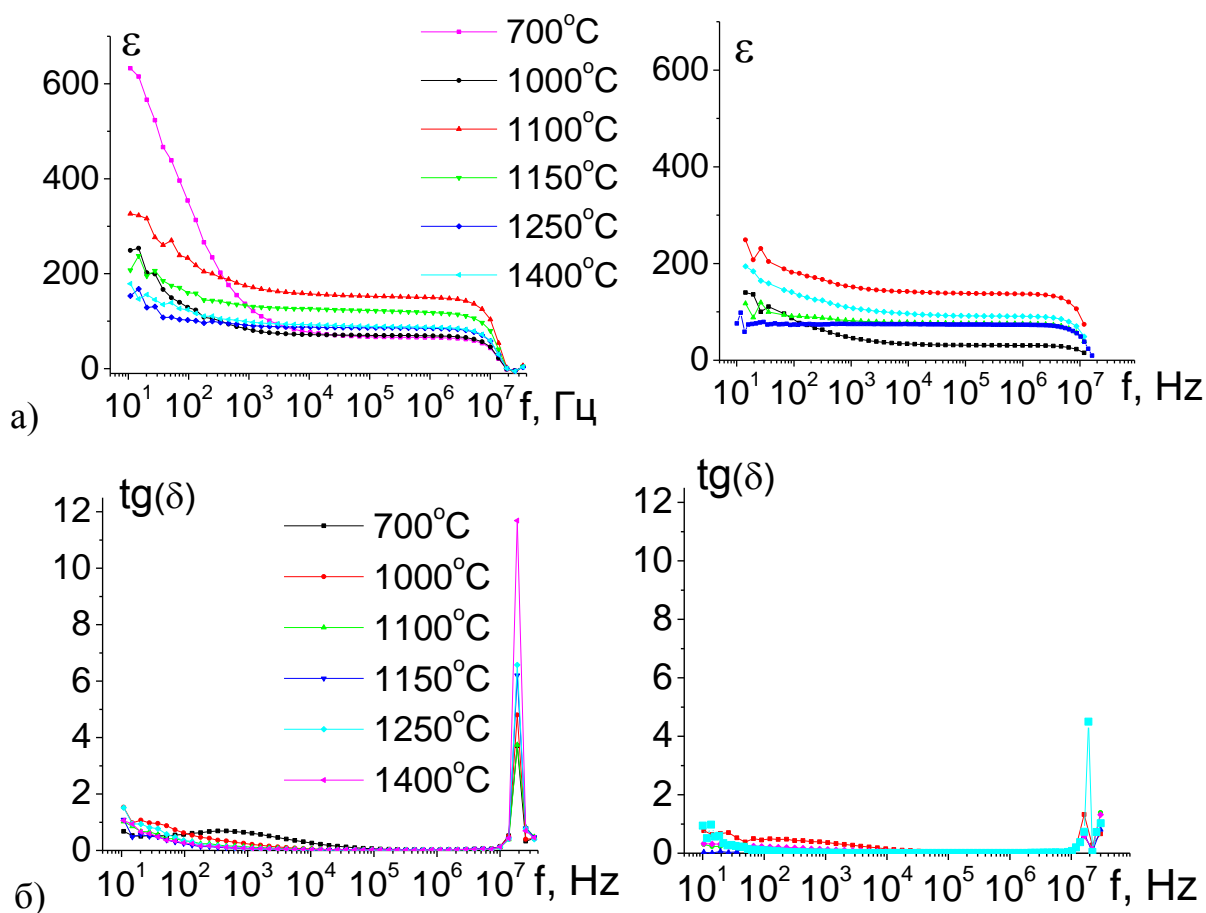


Рис. 3.14. Частотные зависимости (интервал 10 Гц до 30 МГц)

диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) образцов керамики NaNbO_3 , спеченных при различных температурах, измеренные сразу после спекания (слева) и после нагрева до 650°C (справа).

Для расчета наиболее вероятного времени релаксации в низкочастотном диапазоне (область линейной дисперсии), был применен эмпирический расчетный прием [161], описанный в п.2.4.1. Диаграммы

дисперсии электрического модуля $\beta''(\beta')$ представлены на рисунке 3.16, рассчитанное наиболее вероятное время релаксации – в таблице 3.2. Как можно видеть (рис. 3.16) максимальные значения электрического модуля имеет образец, с температурой спекания 1000°C , а минимальные с температурой спекания 1100°C . В тоже время наиболее вероятное время релаксации у них совпадает.

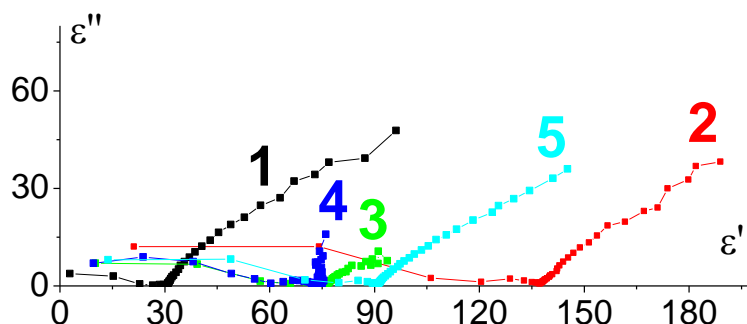


Рис. 3.15. Диаграммы $\varepsilon''(\varepsilon')$ для образцов керамики NaNbO_3 , спеченных при 1000 (кривая 1), 1100 (кривая 2), 1150 (кривая 3), 1250 (кривая 4) и 1400 (кривая 5) $^{\circ}\text{C}$.

Таблица 3.2.

Наиболее вероятные времена релаксации и частота перехода к линейной дисперсии образцов керамики NaNbO_3 , спеченных при разных температурах.

Температура спекания керамики NaNbO_3 , $^{\circ}\text{C}$	1000	1100	1150	1250	1400
f_i , кГц	995	730	535	300	730
$\tau_{\varepsilon 1}$, 10^{-8} с	3,4				
$\tau_{\varepsilon 2}$, 10^{-8} с	< 1	1,34	< 1	1,12	1,34
τ_{β} , 10^{-3} с	14,6	14,6	1,75	> 3,4	> 2,4

Значения наиболее вероятных времен релаксации для всех образцов соответствуют объемно–зарядной (миграционной) поляризации [162]. Это соответствует сделанному мною ранее, на основании частотных

зависимостей диэлектрической проницаемости, выводу о присутствии в образцах объемных зарядов, дающих электрический отклик на низкочастотное переменное электрическое поле.

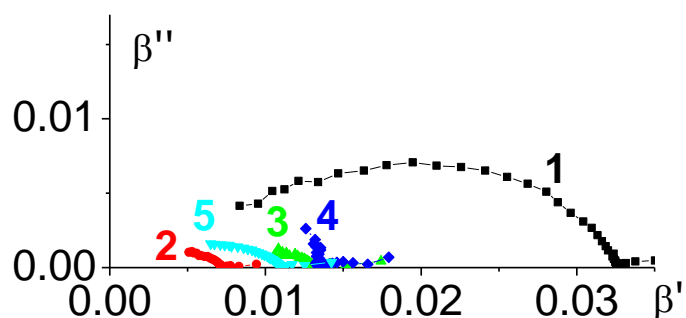


Рис. 3.16. Диаграммы $\beta''(\beta')$ для образцов керамики NaNbO_3 , спеченных при 1000 (кривая 1), 1100 (кривая 2), 1150 (кривая 3), 1250 (кривая 4) и 1400 (кривая 5) °С.

В области более высоких частот, когда частота электрического поля больше, чем f_l , значения наиболее вероятных время релаксации соответствуют механизму тепловой поляризации [162]. Поскольку в структуре ниобата натрия отсутствуют диполи, но при этом в кристаллической решетке кроме образующих ее элементов может находиться достаточно большое количество разнородных дефектов (ионы в междоузлиях, ионные вакансии), то в данном случае однозначно имеет место ионной тепловой поляризация.

На основании проведенных в настоящей главе исследований, можно заключить, что образец керамики NaNbO_3 , спеченный при 1100°С, не уступает по своим свойствам образцу, спеченному при 1400°С, а по величине диэлектрической проницаемости даже его превосходит. В связи с этим, дальнейшие исследования проводились на образцах с температурой спекания 1100°С.

Глава 4. Зависимость свойств керамики ниобата натрия от температуры синтеза NaNbO_3

Поскольку рост зерен практически прекращается при температурах спекания выше 1100°C , исследование влияния температуры синтеза на свойства керамики NaNbO_3 проводили на образцах, спеченных при 1100°C .

4.1 Исследование структуры

4.1.1. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

Исключение повторного синтеза привело к достаточно сильному укрупнению зерен керамики NaNbO_3 (ср. рис. 3.1. и рис. 4.1). Причем у образцов, исходный материал которых синтезировался при $T_{\text{синт}} = 650^\circ\text{C}$, форма зерна приближена к кубической, тогда как у образцов с $T_{\text{синт}} = 700^\circ\text{C}$ зерна имеют более округлую форму. В обоих случаях в структуре можно выделить значительно более крупные зерна размером от 50 до 25 мкм для образца с $T_{\text{синт}} = 650^\circ\text{C}$ (рис. 4.1, а) и от 41 до 18 мкм для образца с $T_{\text{синт}} = 700^\circ\text{C}$ (рис. 4.1, б). Средний размер зерен (оценивался с исключением самых крупных) составляет в первом случае 15.1, во втором 9.3 мкм, что в 3 – 5 раз больше размера зерен у образцов, материал которых получен двойным синтезом (см. рис. 3.1, табл. 3.1).

Интересно отметить, что у образцов, спеченных из материала синтезированного одиночным синтезом, на большом увеличении (рис. 4.1 справа) выделяются области разного контраста, принципиально отличающиеся от слоев роста (рис. 4.2). Поскольку использовался режим вторичных электронов (SEI), не позволяющий выявлять композиционный контраст, данные области (рис. 4.1 справа) отождествлены нами с доменной структурой.

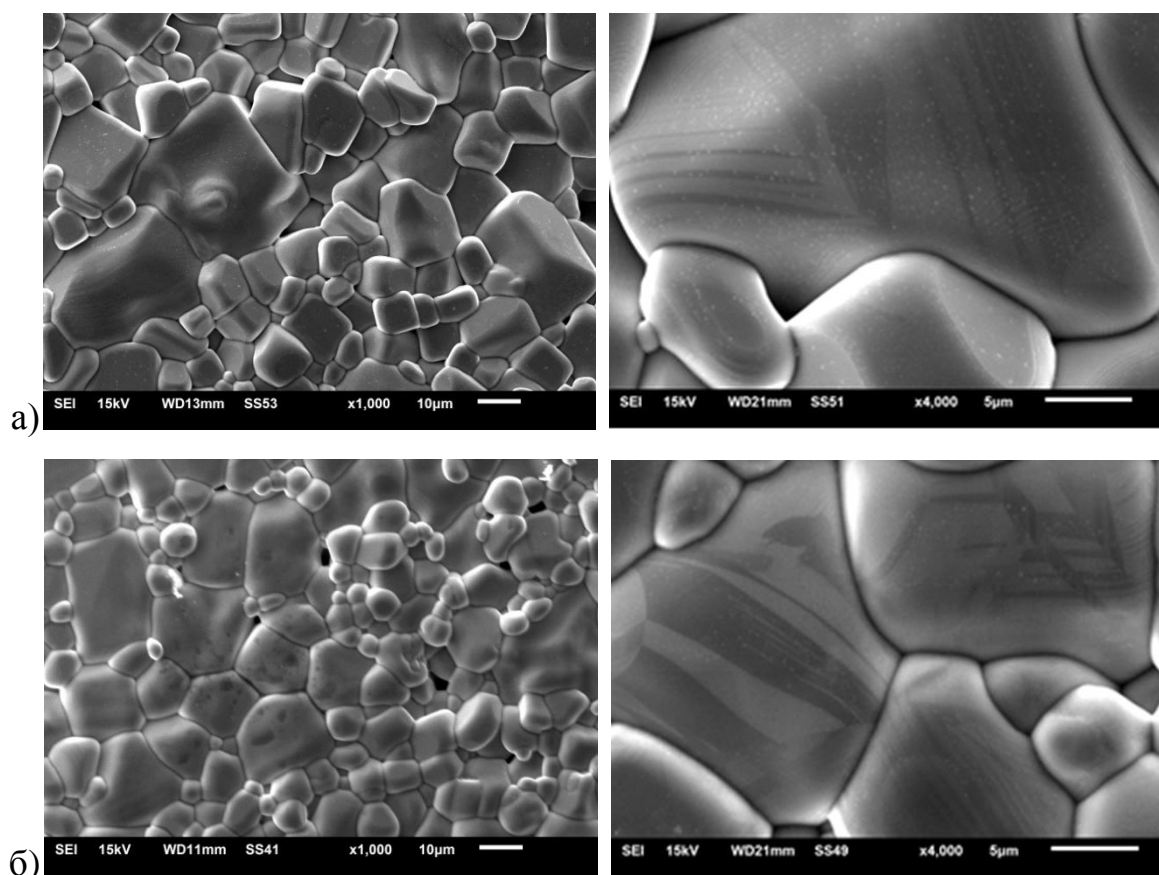


Рис. 4.1. РЭМ изображения поверхности керамики NaNbO_3 . Материал синтезирован одиночным синтезом при 650 (а) и 700 (б) °С. $T_{\text{спек}} = 1100^\circ\text{C}$.

Масштабная метка слева – 10 мкм, справа – 5 мкм.

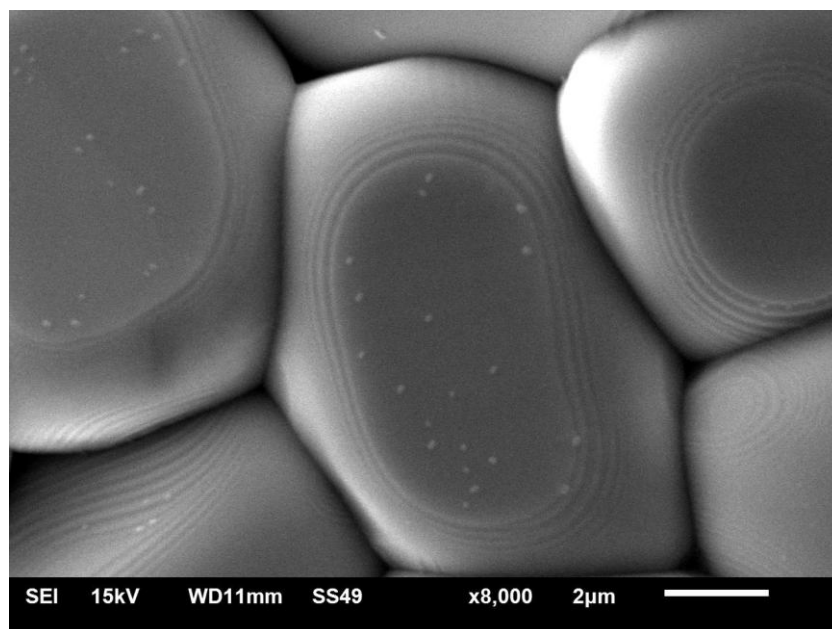


Рис. 4.2. Слои роста, наблюдаемые на поверхности зерен керамики NaNbO_3 .

Материал синтезирован одиночным синтезом при 650 °С. $T_{\text{спек}} = 1100^\circ\text{C}$.

Масштабная метка 2 мкм

4.1.2. Рентгенофазовый анализ

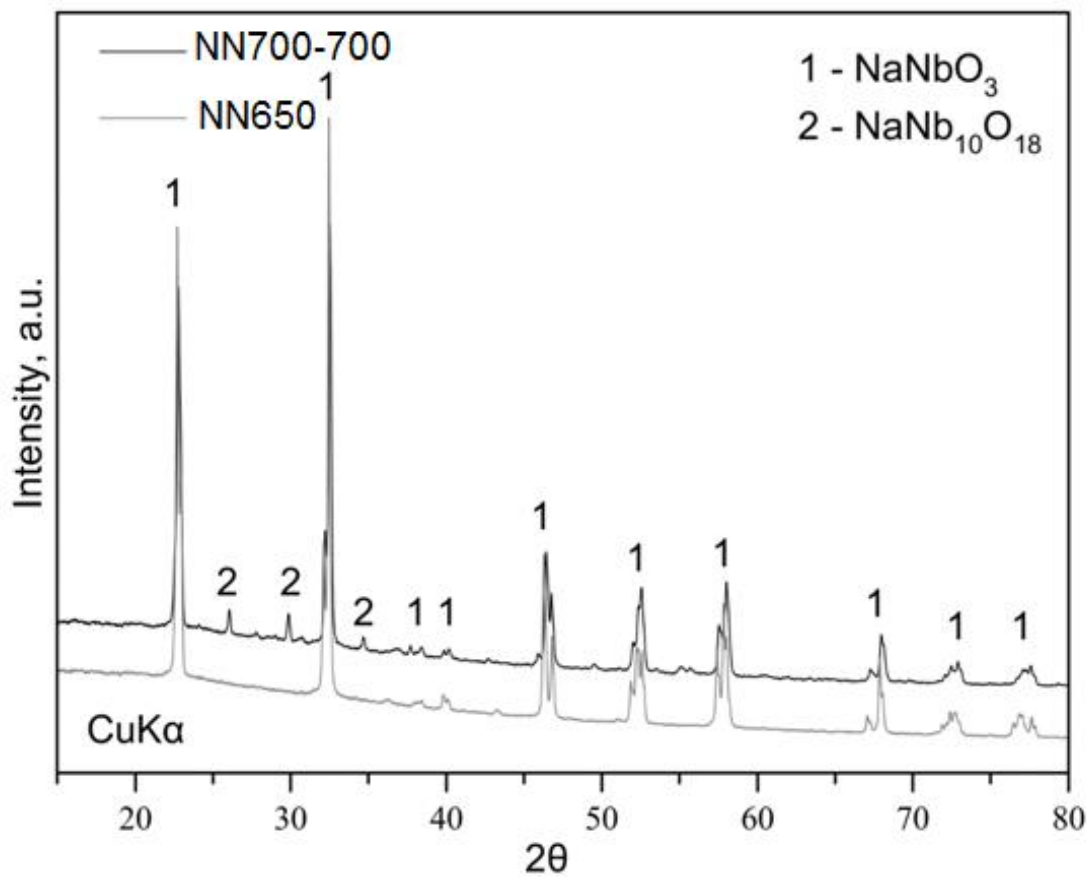
Фазовый состав определялся методом порошковой рентгенографии на дифрактометре ДРОН-7, излучение Cu-K α . Интерпретация полученных рентгенограмм была проведена на базе Научного парка СПбГУ (РЦ РДМИ) в программных комплексах PDXL и TOPAS версия 5.0.

Исследовались образцы керамики NaNbO₃ с одиночным синтезом материала NaNbO₃ – NN650 и NN700, и с двойным синтезом – NN700-700. В результате рентгенофазового анализа установлено существование в этих образцах двух фаз (рис. 4.3а, Таблица 4.1).

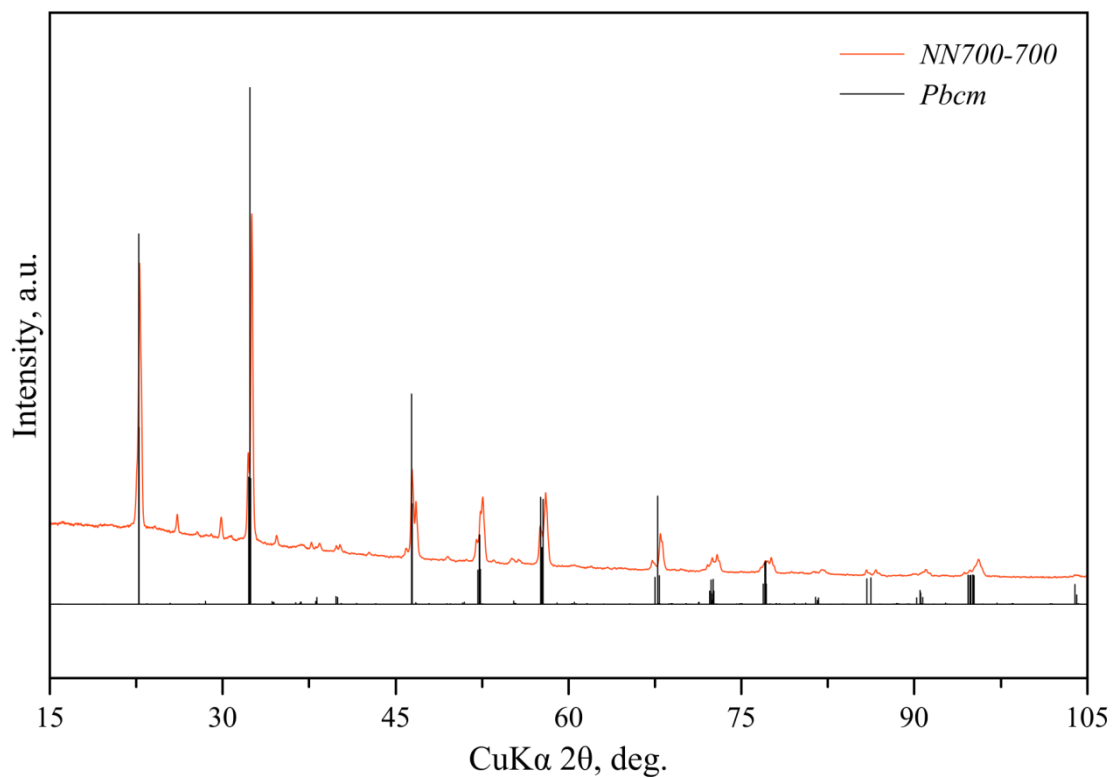
Основная фаза – NaNbO₃, соответствует минералу луешиту, имеющему структуру типа перовскита [167, 141]. Структуру луешита можно представить в виде каркаса из октаэдров [NbO₆], в полостях которого находятся атомы Na [168]. Согласно литературным источникам, структура луешита допускает возможность принадлежности кристалла к различным пространственным (и точечные) группам симметрии [167, 168, 141 –143]. Для исследуемых составов, на основе рентгенограмм установлено, что состав NN700-700 имеет пространственную группу *Pbcm* (рис. 4.3б), составы NN650 и NN700 *P2₁ma* (в качестве примера на рис. 4.3в представлена рентгенограмма образца NN650).

Таблица 4.1. Присутствие различных фаз в керамике ниобата натрия с различными условиями синтеза.

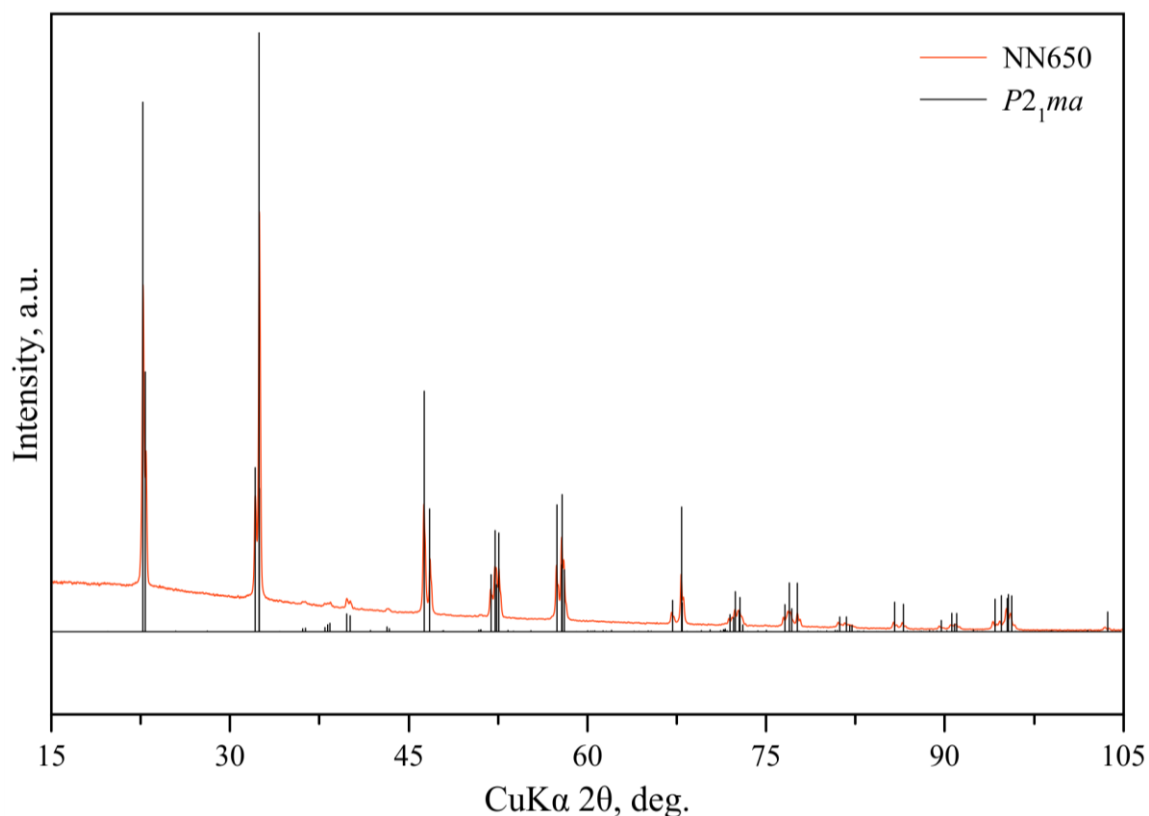
Условия синтеза NaNbO ₃	NaNbO ₃ , %	NaNb ₁₀ O ₁₈ (пр. гр. <i>P2₁/c</i>), %
2 синтеза 700°C 700°C	90 (пр.гр. <i>Pbcm</i>)	10
1 синтез 650°C	> 99 (пр.гр. <i>P2₁ma</i>)	< 1
1 синтез 700°C		



a)



b)



в)

Рис. 4.3. Рентгенограммы образцов NN650 и NN700-700.

Дополнительная фаза – $\text{NaNb}_{10}\text{O}_{18}$. Существование фазы $\text{NaNb}_{10}\text{O}_{18}$ и ее кристаллографические характеристики впервые были рассмотрены авторами [169]. Валентность ниобия в данной химической формуле 3,5+. Такая валентность, по всей видимости, означает, что структурная единица содержит две или более (но четное число) формульных единиц, в которых валентность атомов Nb чередуется (3+ и 4+). Возможные степени окисления Nb (5, 4, 3, 2 и 1) такую валентность допускают.

Как можно видеть, присутствие дополнительной фазы зависит от условий синтеза материала NN. Так, у образцов с одиночным синтезом (NN650 и NN700), она практически отсутствует. Тогда как для образца NN700-700 её вхождение около 10%. Увеличение температуры спекания до 1400 °С не изменило процентное содержание дополнительной фазы.

Обращает на себя внимание тот факт, что размер зерен у образцов NN650 и NN700 (рис. 4.1) без дополнительной фазы на порядок больше чем у образцов NN700-700 (рис. 3.1 в) с 10% содержанием фазы $\text{NaNb}_{10}\text{O}_{18}$.

4.1.3. Анализ элементного состава

Исследования проводились методом растровой электронной микроскопии (SEM) с использованием микроскопа JEOL JSM-6610LV (Япония). Анализ элементного состава проводился в аналитическом комплексе сканирующего электронного микроскопа с помощью спектрометра с дисперсией по энергии рентгеновских квантов модели INCA Energy + фирмы Oxford Instruments (Великобритания). Система энергодисперсионного рентгеновского микроанализа Oxford INCA Energy 350 позволяет определять массовую и атомную доли (концентрацию) химических элементов в образцах.

В ходе анализа элементного состава нами были получены и обработаны спектры, регистрируемые с поверхности образцов в разных зернах. Если у образцов NN650 и NN700 наблюдается незначительный разброс содержания элементов Na, Nb и O по зернам, то у материала NN700-700, ряд зерен содержит значительно меньшее количество Na. Содержание (в молярных процентах) элементов для материалов ниобата натрия, рассчитанное по химической формуле и среднее значение, полученное в эксперименте, приведено в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Содержание элементов в материалах ниобата натрия, мол. %

	O	Na	Nb
<i>Хим. формула</i> NaNbO_3	60	20	20
NN650, NN700			
Среднее в эксперименте	61	18	21
NN700-700			
Среднее в эксперименте 1	62	18	20
Среднее в эксперименте 2	72	9	19
<i>Хим. формула</i> $\text{NaNb}_{10}\text{O}_{18}$	62	3.5	34.5

У керамик NN650, NN700 и в большинстве зерен керамик NN700-700 содержание элементов Na, Nb и O мало отличается от химической формулы NaNbO_3 , наблюдается только незначительное уменьшение количества атомов

натрия по сравнению с атомами ниобия и повышенное содержание кислорода. В тоже время, в зернах с пониженным содержанием Na (материал NN700-700) соотношение O:Na:Nb не соответствует химическим формулам $\text{NaNb}_{10}\text{O}_{18}$ и NaNbO_3 , следовательно в этих зернах присутствуют обе фазы.

4.1.4. Атомно-силовая микроскопия

Исследования на атомно-силовом микроскопе в режиме PFM показали, что у образцов спеченных при $T_{\text{спек}} = 1100^\circ\text{C}$, материал которых получен одиночным синтезом, на поверхности зерен наблюдается четко выраженная полосовая доменная структура (рис. 4.4 и 4.5), тогда как у образцов с двойным синтезом подобная доменная структура не наблюдалась.

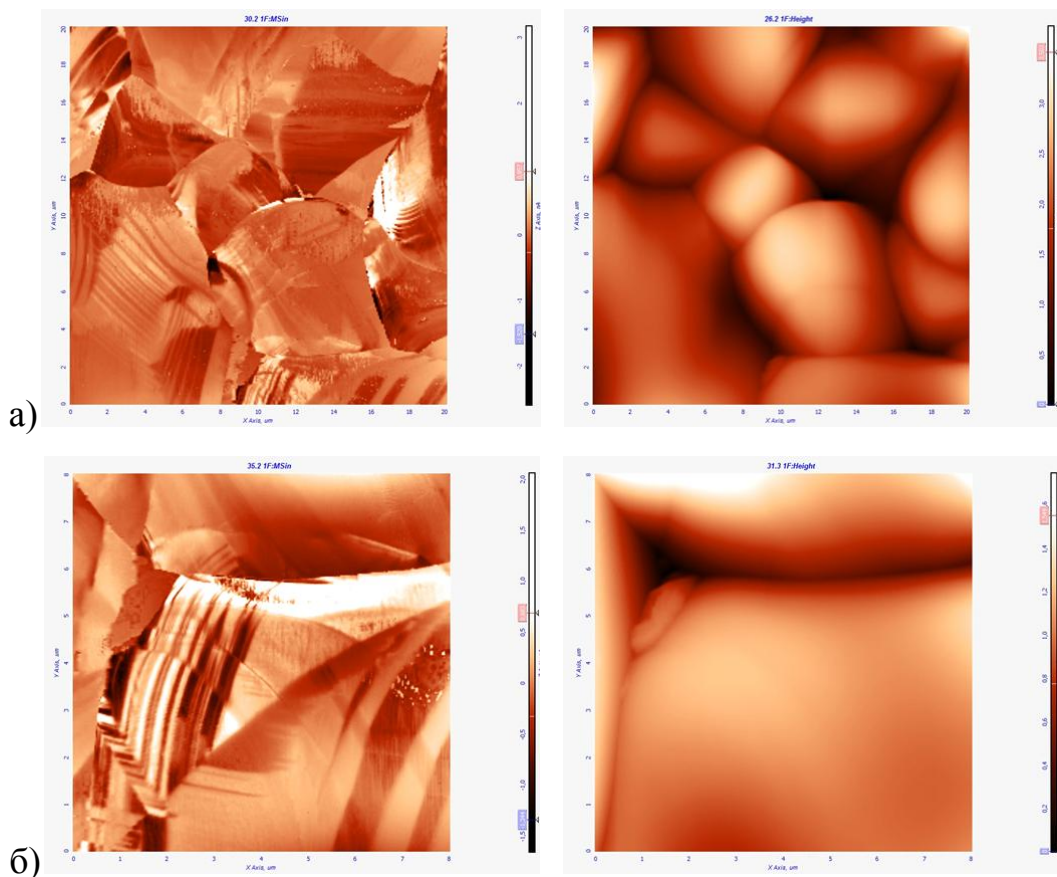


Рис. 4.4. PFM изображения поверхности образца керамики NaNbO_3 , одиночный синтез при $T_{\text{синт}} = 650^\circ\text{C}$. $T_{\text{спек}} = 1100^\circ\text{C}$. Справа топография поверхности, слева – пьезоотклик. Размер кадра 20×20 (а) и 8×8 (б) $\mu\text{м}^2$

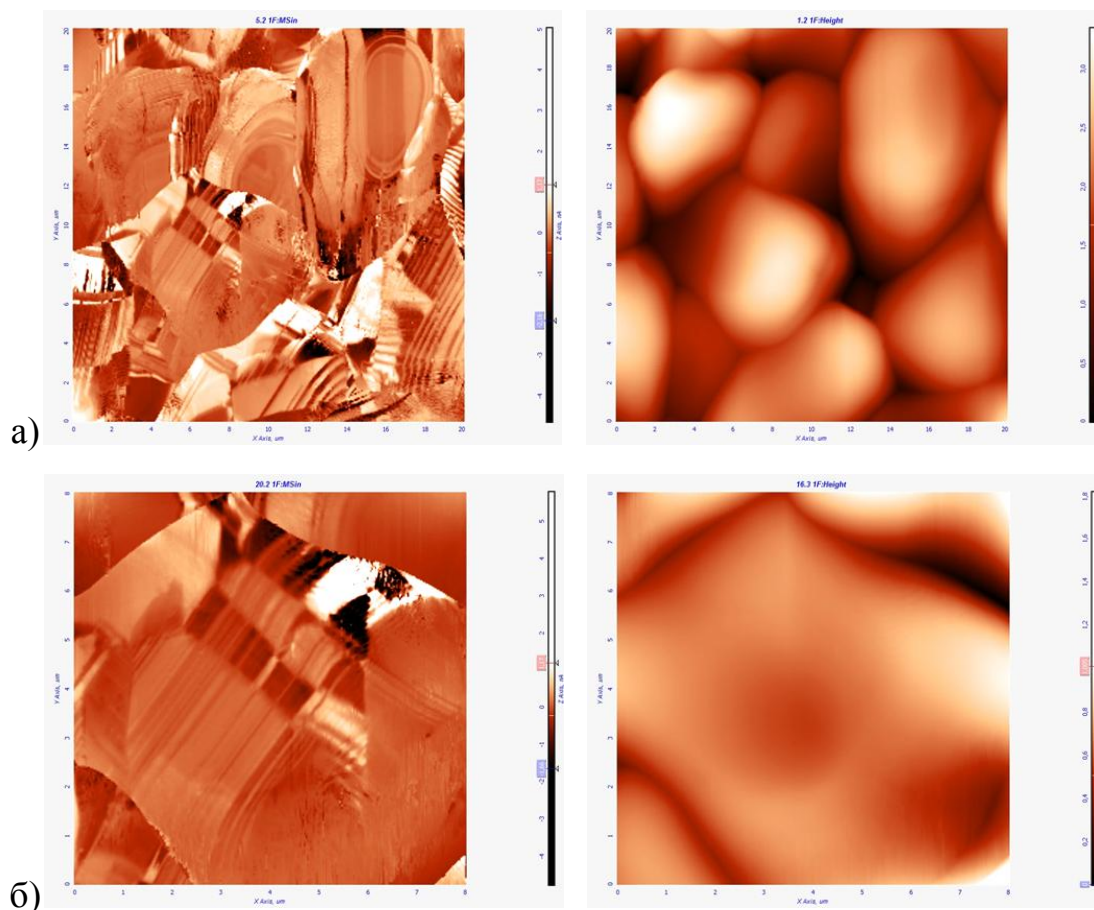


Рис. 4.5. PFM изображения поверхности образца керамики NaNbO_3 , одиночный синтез при $T_{\text{синт}} = 700^\circ\text{C}$. $T_{\text{спек}} = 1100^\circ\text{C}$. Справа топография поверхности, слева – пьезоотклик. Размер кадра 20×20 (а) и 8×8 (б) $\mu\text{м}^2$

Таким образом, исключение второго синтеза приводит не только к укрупнению зерен, но и формированию сегнетоэлектрического состояния при комнатной температуре. О том, что наблюдаемые домены имеют сегнетоэлектрическую природу, свидетельствует исследование петель диэлектрического гистерезиса (см. п. 4.2.1) и пироэлектрического эффекта (см. п. 4.2.3).

4.2 Диэлектрические свойства

4.2.1. Петли диэлектрического гистерезиса

Для проверки существования спонтанной поляризации на макроскопическом уровне было проведено исследование петель диэлектрического гистерезиса методом Соьера-Тауера [57] у образцов с $T_{\text{спек}}$

= 1100°C керамики NaNbO_3 с одиночным синтезом материала NaNbO_3 при температуре 650°C (NN650) и 700 °C (NN700) и с двойным синтез оба при 700°C (NN700-700). Измерения проводились в синусоидальном поле напряженностью 1100 В/мм. На частотах 50 и 100 Гц, наблюдались только частные петли гистерезиса (рис. 4.6 и 4.7).

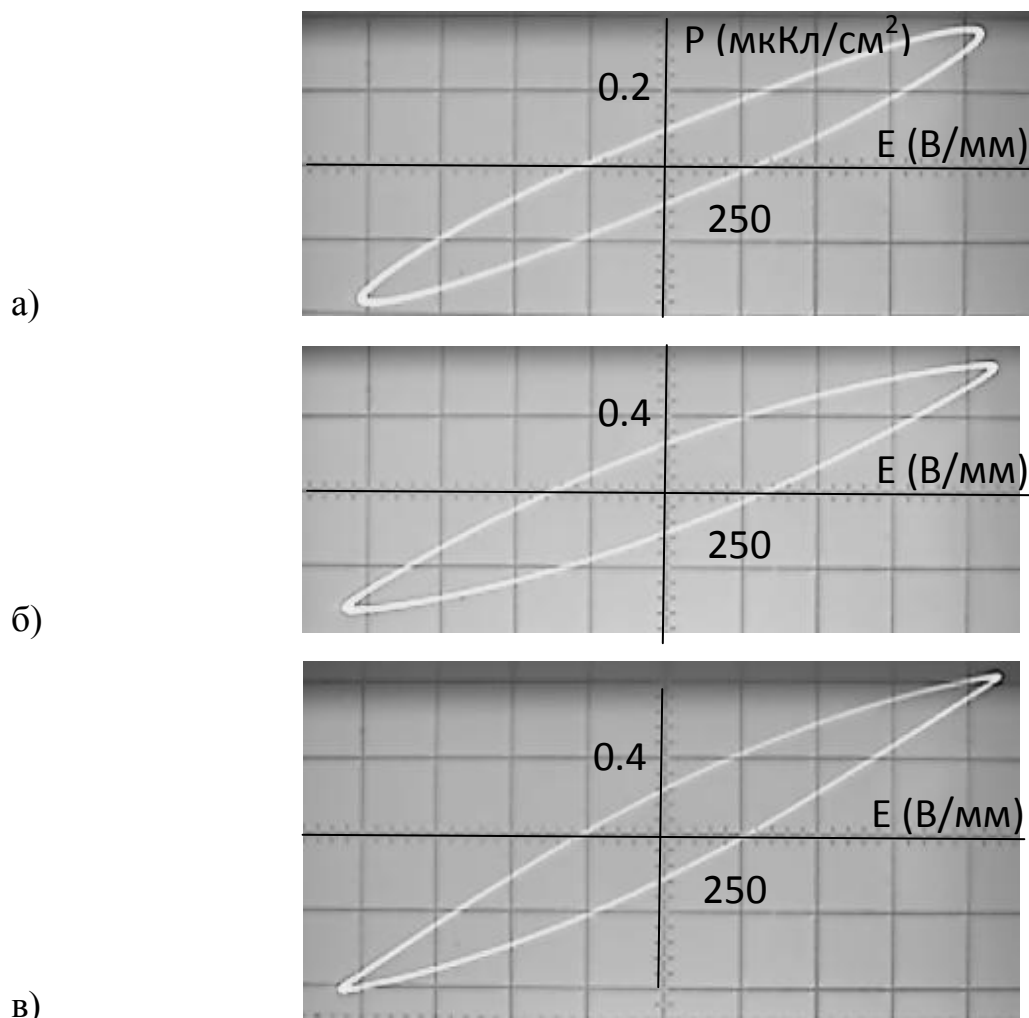


Рис. 4.6. Петли диэлектрического гистерезиса керамики NaNbO_3 спеченной при 1100°C. а – NN700-700, б – NN650, в – NN700. $f_{AC} = 50$ Гц.

Поскольку авторами [170, 171] было показано, что у сегнетоэлектрических материалов с большими коэрцитивными полями петли гистерезиса формируются в процессе саморазогрева (за счет переключения доменов) образца в переменном поле частотой более 100 Гц, нами проведены измерения на частотах 400 (рис. 4.8, 4.9, 4.10 а), 600 (4.10 б) и 1000 Гц.

Действительно, у образцов, спеченных из материала NaNbO_3 , полученного одиночным синтезом, наблюдалась формовка петли диэлектрического гистерезиса в процессе разогрева при измерении на частотах 400 Гц (рис. 4.8) и выше. Остаточная поляризация для образцов, исходный материал которых синтезировался при 650°C , составила 0.028 Кл/м^2 , у образцов с $T_{\text{синт}} = 700^\circ\text{C}$ – 0.024 Кл/м^2 .

Следует отметить, что у образца NN700 незначительное увеличение поляризации наблюдалось уже и на частоте 100 Гц (рис. 4.7 в).

При достижении петель формы, представленной на рисунке 4.9 б, в, на образцах наблюдалось падение напряжение (рис. 4.8), означающее возникновение проводимости.

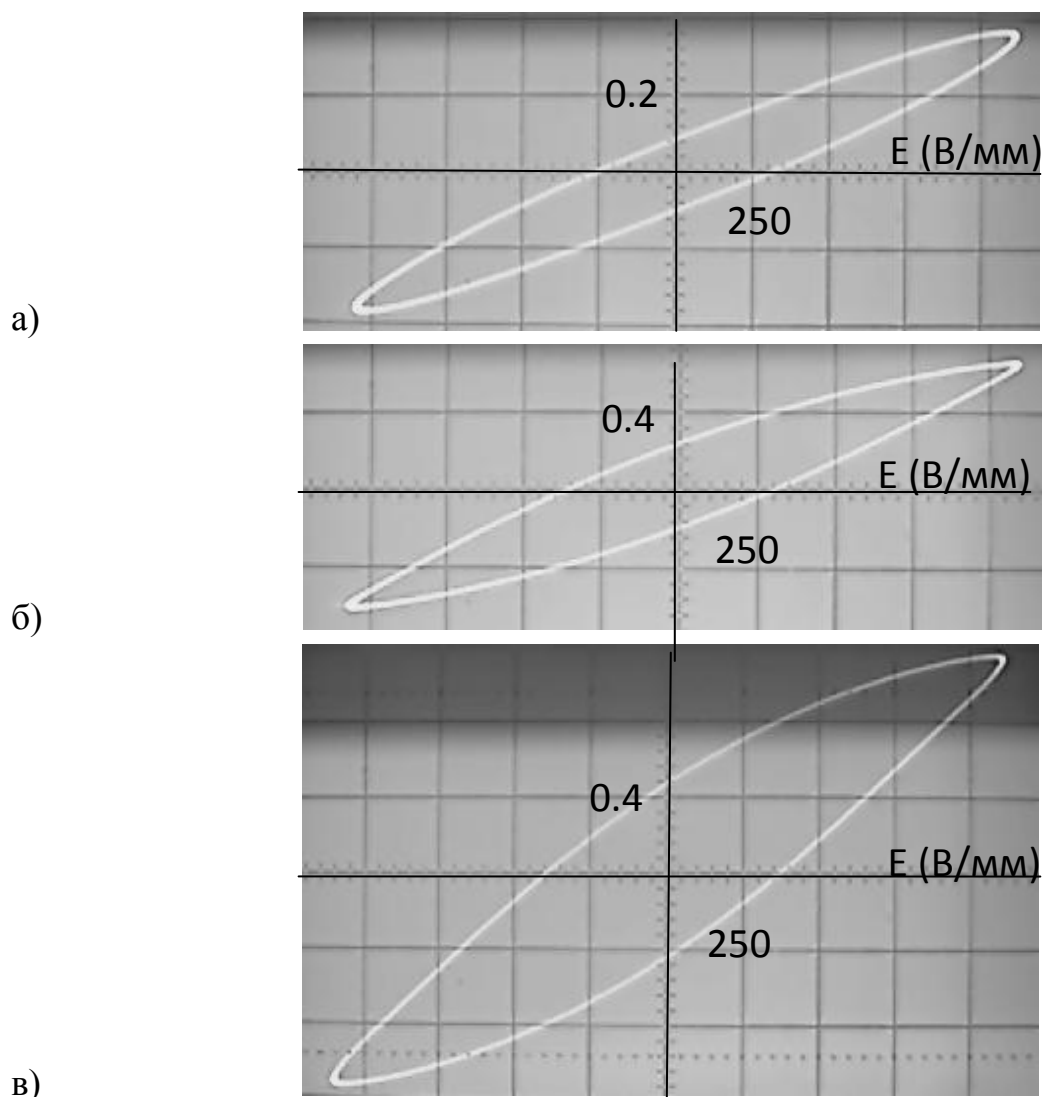


Рис. 4.7. Петли диэлектрического гистерезиса керамики NaNbO_3 спеченной при 1100°C . а – NN700-700, б – NN650, в – NN700. $f_{\text{AC}} = 100 \text{ Гц}$.

Более существенное отличие наблюдалось для образцов NN700-700, полученных двойным синтезом. У них петля диэлектрического гистерезиса не только не раскрылась при выдержке в переменном поле большей частоты (рис. 4.9 а), но и при увеличении частоты поля наблюдалось уменьшение величины переключаемой поляризации (рис. 4.10).

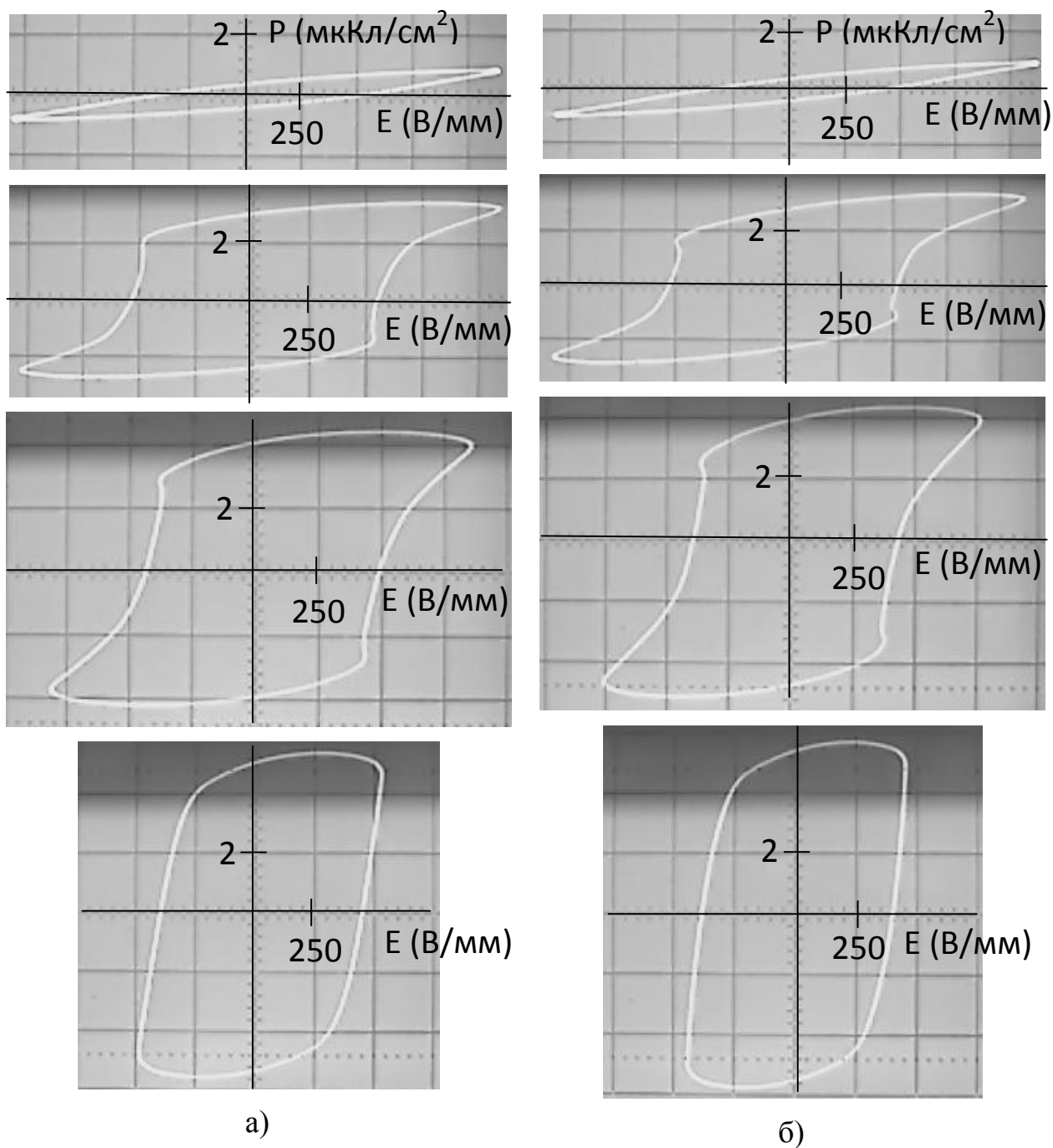


Рис. 4.8. Трансформация во времени петли диэлектрического гистерезиса керамики NaNbO_3 спеченной при 1100°C . а – NN650, б – NN700. $f_{AC} = 400$ Гц.

Такое различие, по всей видимости, определяется тем, что образцы, материал которых получен двойным синтезом NaNbO_3 имеют, как было показано выше (табл. 4.1) пространственную группу симметрии $Pbcm$, которой соответствует centrosymmetric point group symmetry mmm , не допускающая присутствия в материале спонтанной поляризации. Тогда как образцам, материал NaNbO_3 которых получен одиночным синтезом, имеющим пространственную группу $P2_1ma$, соответствует полярная точечная группа симметрии $mm2$.

Уменьшение поляризации в переменных полях также свойственно диэлектрикам, не обладающим спонтанной поляризацией, когда во внешнем переменном поле происходит колебание диполей индуцированной поляризации. Здесь нельзя исключить и возможности, что сужение петли по оси OY связано с наличием антисегнетоэлектрической фазы, поскольку для антисегнетоэлектриков характерны двойные петли гистерезиса.

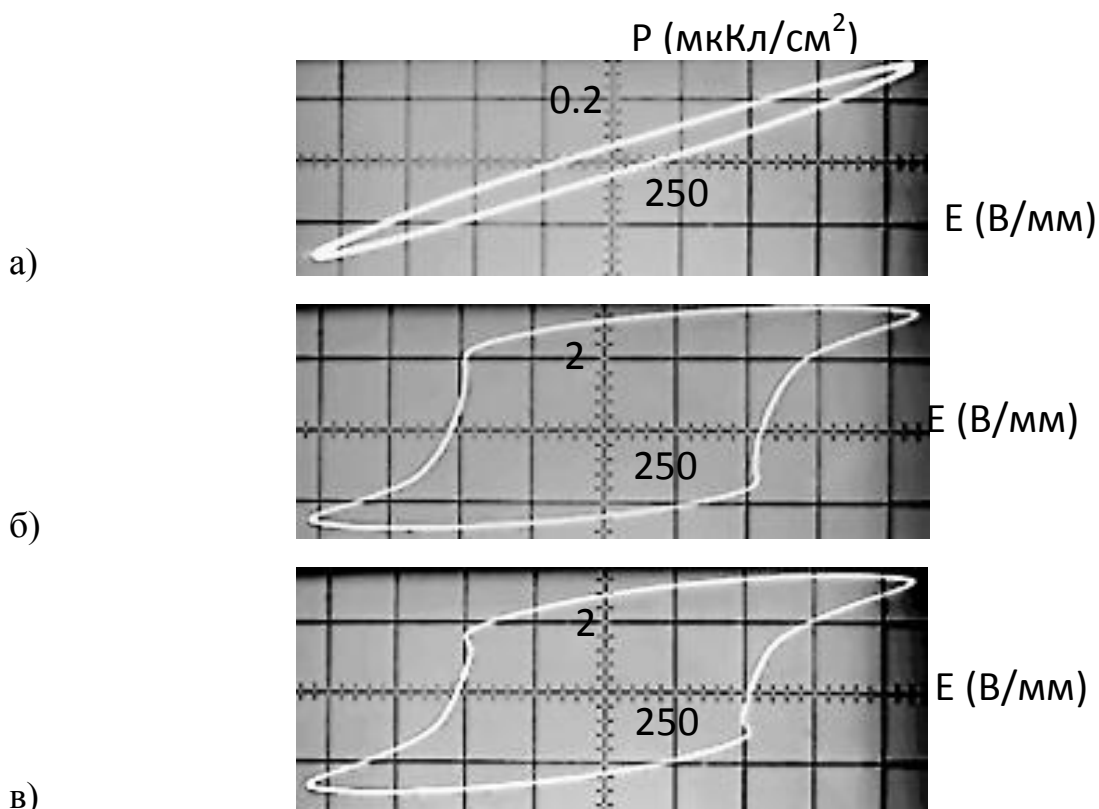


Рис. 4.9. Петли диэлектрического гистерезиса керамики NaNbO_3 спеченной при 1100°C . а – NN700-700, б – NN650, в – NN700. $f_{AC} = 400$ Гц.

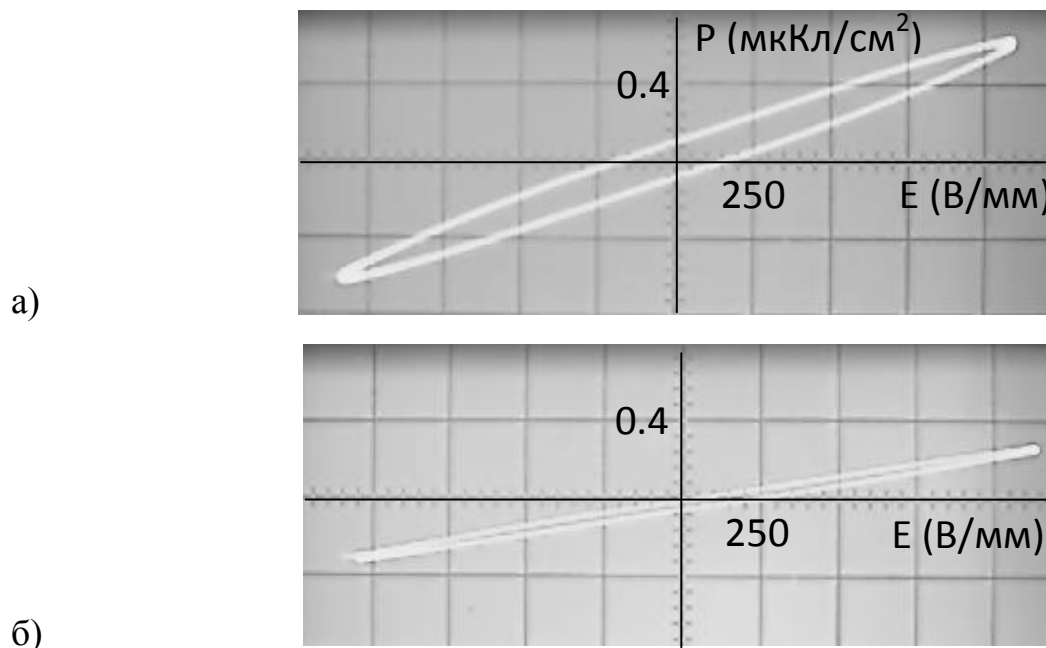


Рис. 4.10. Петли диэлектрического гистерезиса керамики NN700-700 спеченной при 1100°C. $f_{AC} = 400$ Гц (а), 600 Гц (б).

В связи с тем, что в процессе разогрева образца при формировании петли диэлектрического гистерезиса начиная с определенной температуры, в образцах имело место падение напряжения (т.е. возникновение проводимости), представляло интерес провести температурные исследования петель диэлектрического гистерезиса.

Раскрытие петель в процессе нагрева у образца NN650 начиналось при температуре 96°C (рис. 4.11), у NN700 при 125°C (рис. 4.12). Рост переключаемой поляризации, по всей видимости, обусловлен резким уменьшением величины коэрцитивного поля. При дальнейшем повышении температуры наблюдалось общее «сужение» петли диэлектрического гистерезиса, обусловленное падением напряжения на образце. Падение напряжения связанное с ростом проводимости, у образца NN650 начиналось при температуре 130°C (рис. 4.11), у NN700 при 150°C (рис. 4.12), ток через образец при этом составлял 3 – 4 мА. У образца NN700-700 раскрытие петель в процессе нагрева не наблюдалось (рис. 4.13). Начиная с температуры 200°C, формировался эллипс потерь, а падение напряжения, вызванное ростом проводимости, фиксировалось, начиная с 250°C.

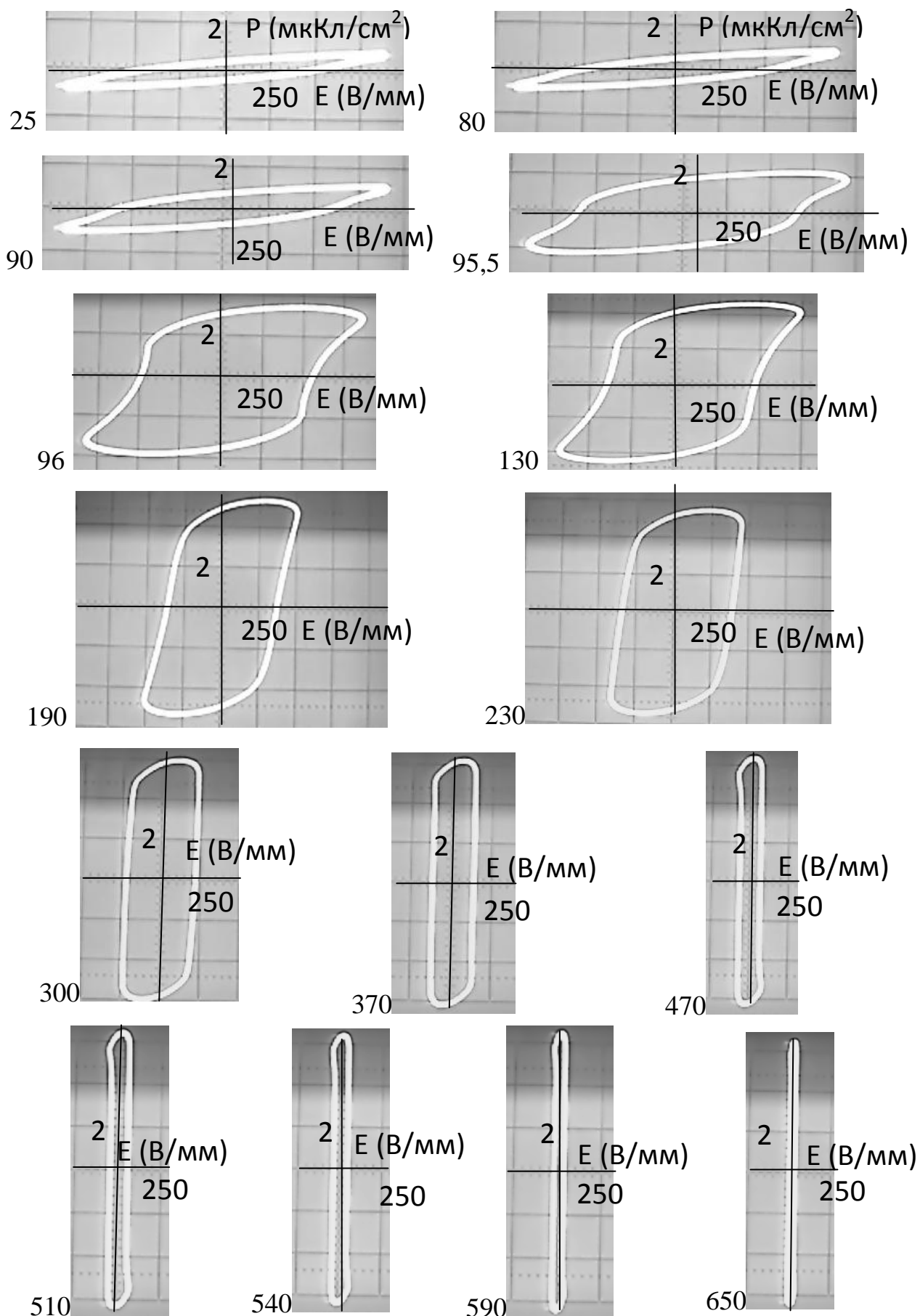


Рис. 4.11. Петли диэлектрического гистерезиса керамики NN650 спеченной при 1100°C. $f_{AC} = 400$ Гц. Температура измерения указана в °C.

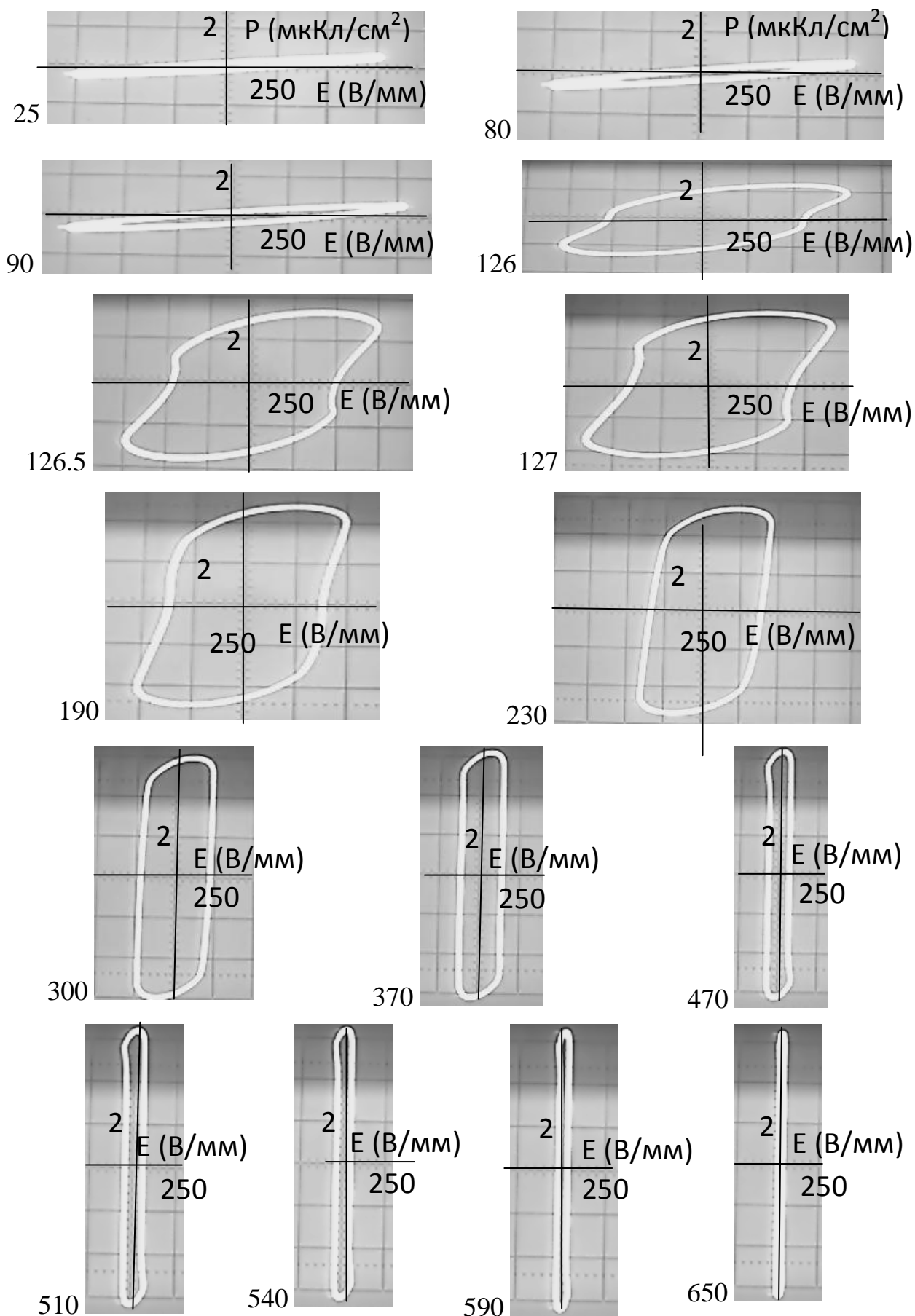


Рис. 4.12. Петли диэлектрического гистерезиса керамики NN700 спеченной при 1100°C. $f_{AC} = 400$ Гц. Температура измерения указана в °C.

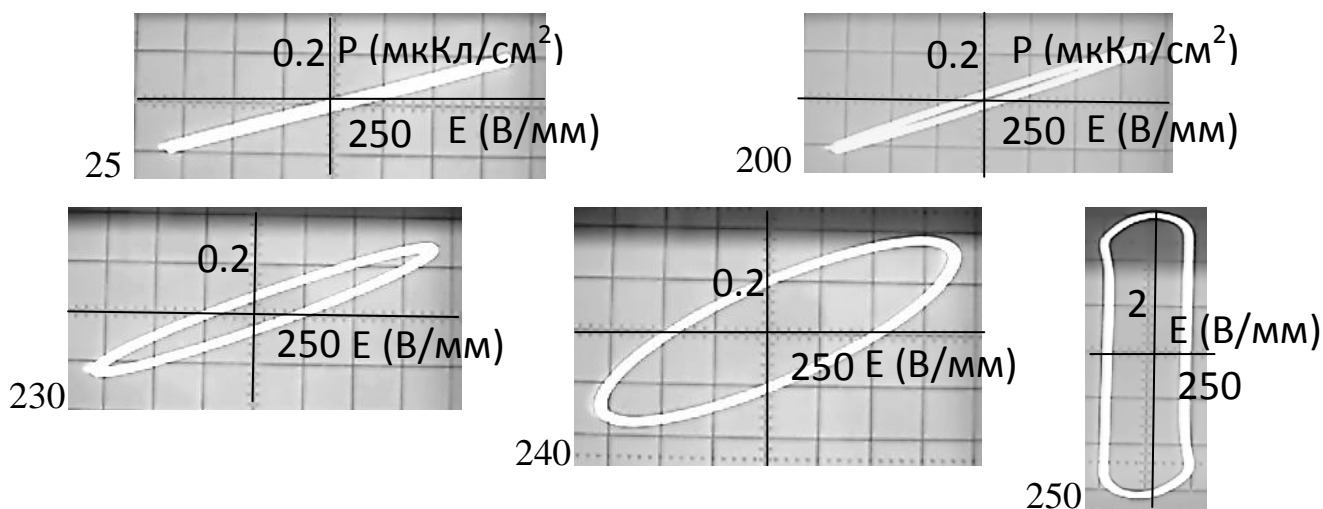


Рис. 4.13. Петли диэлектрического гистерезиса образца керамики NN700-700 спеченного при 1100°C. $f_{AC} = 400$ Гц. Температура измерения указана в °C.

Динамика петель диэлектрического гистерезиса при увеличении температуры, подтверждает сделанные ранее выводы о принципиальном различии диэлектрических и, в частности, сегнетоэлектрических свойств образцов NN, полученных одиночным и двойным синтезом материала ниобата натрия.

4.2.2. Комплексная диэлектрическая проницаемость

Исследования комплексной диэлектрической проницаемости проводились в широком температурном интервале, от комнатной температуры (~25°C) до 600°C. Диэлектрические спектры снимались с использованием фазочувствительного измерителя иммитанса Вектор-175 в режиме непрерывного нагрева образца со скоростью не более 1 градуса в минуту. Данная скорость позволяла записывать спектры в диапазоне 1 Гц – 30 МГц за время, не превышающее нагрев образца на один градус. Поскольку измерения проводились в температурном интервале до 600°C, точность в 1 градус является достаточно высокой.

На рисунке 4.14 приведены частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь образцов керамики

NaNbO₃, полученных при разных температурах синтеза, для разных температур измерения.

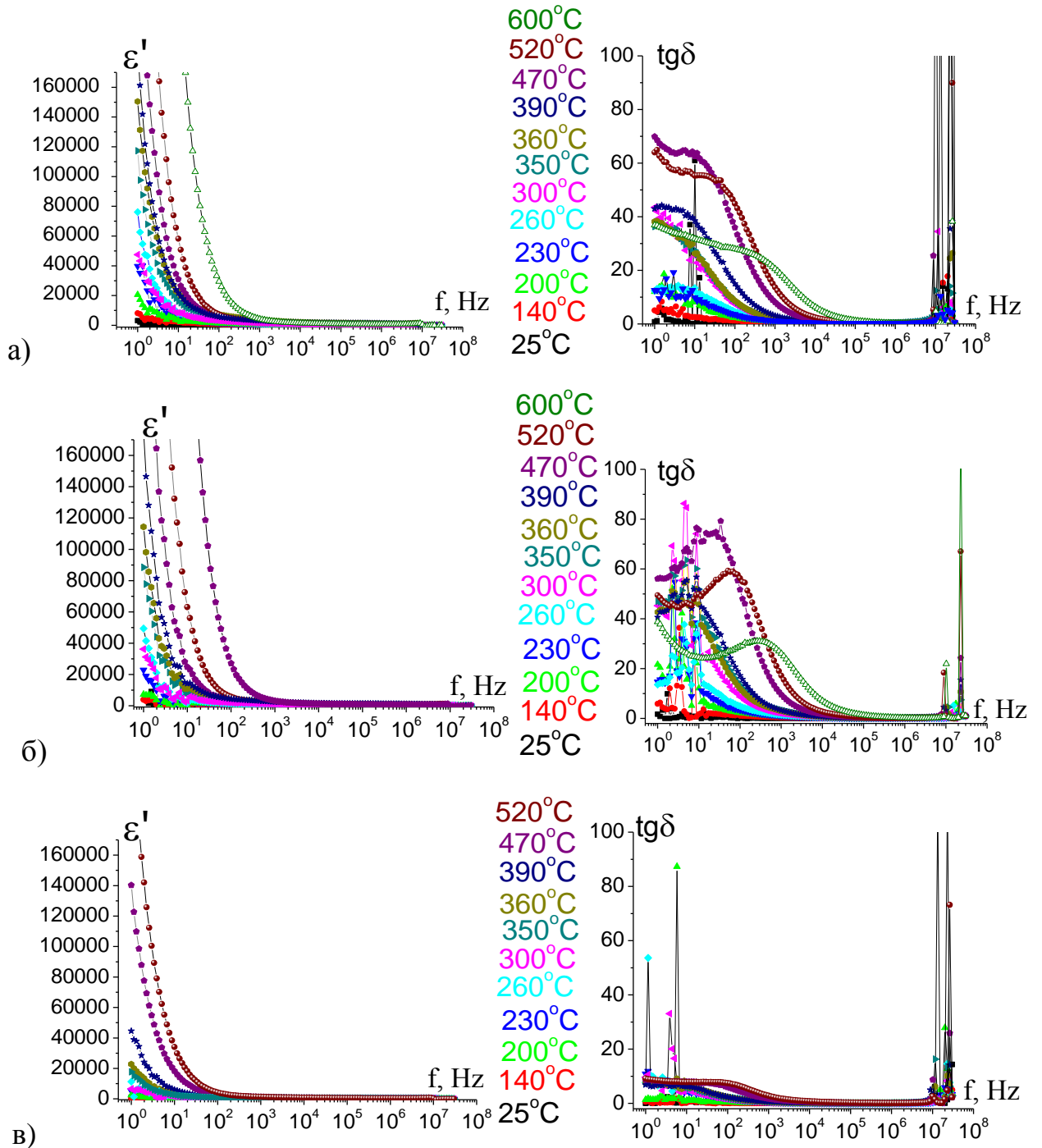


Рис. 4.14. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (слева) и тангенса угла диэлектрических потерь (справа). Материал синтезирован одиночным при 650°C (а), 700 °С (б) и двойным – оба 700 °С (в) синтезом.

Образцы, полученные двойным синтезом, имеют значительно меньшие значения диэлектрической проницаемости и, как можно видеть (рис. 4.14), на

частотах выше 200 Гц диэлектрическая проницаемость у этих образцов практически не зависит от температуры. Тогда как у образцов, полученных одиночным синтезом, слабая зависимость диэлектрической проницаемости от температуры начинается только с частот ~ 1000 Гц. Диэлектрические потери, характеризующиеся тангенсом угла диэлектрических потерь, у образца, полученного двойным синтезом (рис. 4.14 в), также значительно меньше, чем у образцов, полученных одиночным синтезом (рис. 4.14 а, б).

Текстовые файлы частотных зависимостей, записанные на Вектор-175 и содержащие полную информацию по комплексному сопротивлению, проводимости и ёмкости, позволяют провести анализ температурных и дисперсионных зависимостей диэлектрических характеристик, в частности комплексной диэлектрической проницаемости.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости исследуемых образцов для разных частот электрического поля представлены на рисунках 4.15,а – 4.17,а. Обращает на себя внимание различие в ходе температурных зависимостей диэлектрической проницаемости в области температур 350 – 400 °С соответствующей, согласно [141], **R** фазе, у образцов, полученных из материалов, синтезированных двойным и одиночным синтезом.

Если у материалов NN, полученных одиночным синтезом, при 360 °С наблюдается максимум, острый у NN650 и более размытый у NN700, то у NN700–700 диэлектрическая проницаемость при этой температуре продолжает расти, а сильно размытый максимум, наблюдаемый только на частотах от 100 кГц до 1 МГц, имеет место при температуре 400°С. Наблюдаемый у образцов NN650 и NN700 (рис. 4.15, 4.16) на температурной зависимости диэлектрической проницаемости четко выраженный максимум, аналогичен максимуму диэлектрической проницаемости в точке Кюри сегнетоэлектрических материалов. Наличие при комнатной температуре сегнетоэлектрических свойств у образцов керамики NN, полученных в результате одиночного синтеза материала показано в п. 4.1.4 и 4.2.1.

Поскольку основным критерием сегнетоэлектрического фазового перехода является выполнение закона Кюри-Вейсса, были построены температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости (рис.4.15,б – 4.17,б). Как можно видеть, ход температурных зависимостей обратной величины диэлектрической проницаемости керамик NN650 и NN700 и отношение тангенса углов наклона этих зависимостей после и до температуры перехода (равное 4) соответствует закону Кюри-Вейсса для сегнетоэлектрического фазового перехода 1 рода (рис. 4.15, б; 4.16,б). Для образца NN700-700 в районе температуры максимума диэлектрической проницаемости закон Кюри-Вейсса не выполняется, следовательно, данный структурный фазовый переход не является сегнетоэлектрическим.

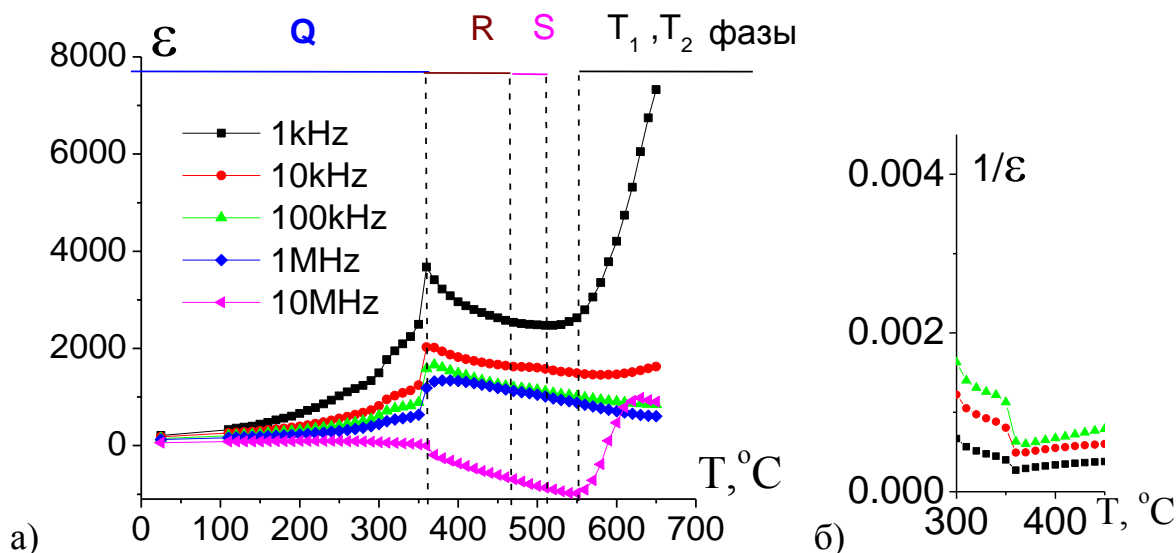


Рис. 4.15. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и обратной диэлектрической проницаемости (б) образца NN650. Буквами вверху отмечены структурные фазы NN по [141].

У материала NN650 максимум острый, наблюдается при $T \sim 360^\circ\text{C}$, у NN700 более размытый при $T \sim 370^\circ\text{C}$ (температура перехода в **R** фазу [141]). Поскольку, согласно [143], в температурном интервале от 25 до 360°C возможно сосуществование сегнетоэлектрической фазы **Q** и антисегнетоэлектрической фазы **P**, зависящее от условий синтеза (причем авторами [141], отмечающими наличие 7 различных структурных фаз у

материала NN, не указана верхняя граница Q фазы), естественно предположить, существование при этой температуре структурного перехода из сегнетоэлектрической Q фазы в параэлектрическую R фазу. Данный максимум имеет место на частотах от 1 Гц до 5 МГц.

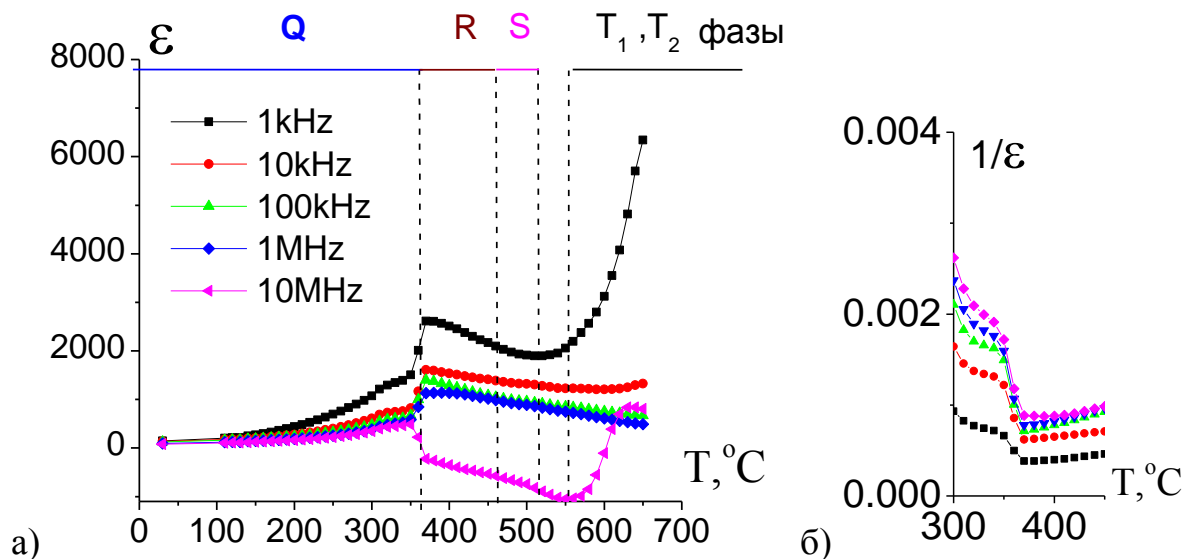


Рис. 4.16. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и обратной диэлектрической проницаемости (б) образца NN700. Буквами сверху отмечены структурные фазы NN по [141].

У образца NN700-700, обладающего, как было показано выше, при комнатной температуре антисегнетоэлектрическими свойствами максимум при переходе в R фазу отсутствует. Следовательно, в данном случае имеет место переход P фаза \rightarrow R фаза. Незначительный размытый максимум наблюдается у данного состава только на частотах от 10 кГц до 5 МГц (рис. 4.17) при температуре 400°C, соответствующей R фазе.

По всей видимости, в R фазе керамика NN уже не обладает сегнетоэлектрическими свойствами, не смотря на то, что класс симметрии при данной температуре допускает наличие полярного направления в элементарной ячейке. Об исчезновении в процессе нагрева макроскопического проявления сегнетоэлектрических свойств свидетельствуют и температурные измерения петель диэлектрического гистерезиса (рис. 4.11, 4.12).

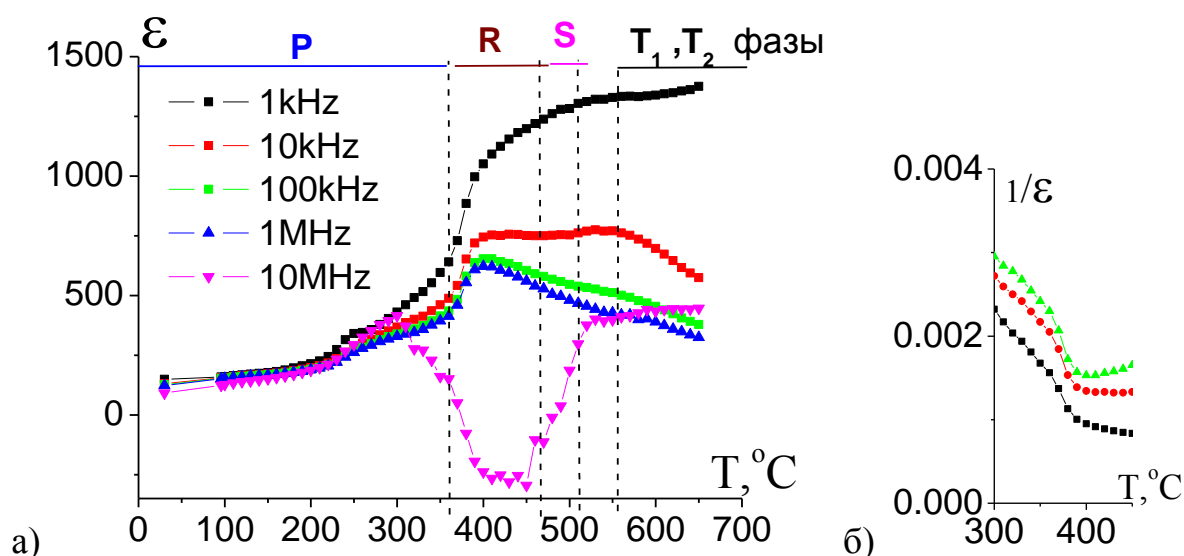


Рис. 4.17. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и обратной диэлектрической проницаемости (б) образца NN700-700. Буквами сверху отмечены структурные фазы NN по [141].

Обращает на себя внимание отрицательный минимум, наблюдаемый на проницаемости на частотах 9 – 20 МГц не зависимо от условия синтеза материала. Причина этого минимума становится понятной при более детальном рассмотрении частотных зависимостей диэлектрической проницаемости в области частот 1 – 30 МГц (рис. 4.18).

На частотных зависимостях диэлектрической проницаемости выделяются две аномалии.

Первая «аномалия» – разброс значений диэлектрической проницаемости на низких частотах. Поскольку такое поведение свойственно пьезоэлектрическим керамикам, оно объяснялось присутствием миграционной поляризацией – т.е. движением объемных зарядов по границам зерен. В тоже время проведение температурных исследований частотных зависимостей диэлектрической проницаемости показало, что у керамики NN650 и NN700, обладающей при комнатной температуре сегнетоэлектрическими свойствами скачки диэлектрической проницаемости на низких частотах наблюдаются только до температур порядка 240 – 260°С и исчезают при возникновении в образце проводимости.

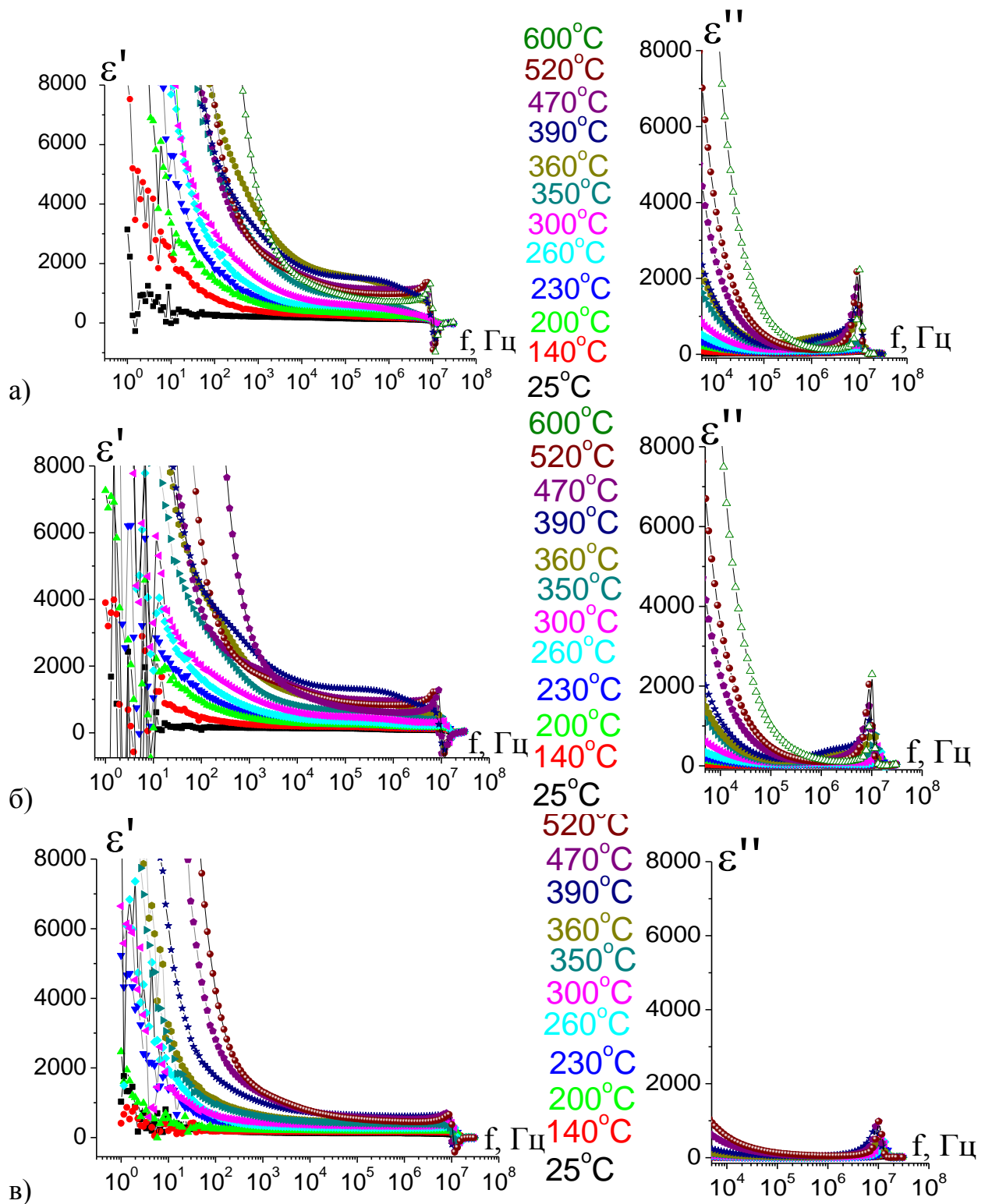


Рис. 4.18. Аномалии на частотных зависимостях действительной части комплексной диэлектрической проницаемости (слева) и частотные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости (справа). Материал синтезирован одиночным при 650°C (а), 700 °C (б) и двойным – оба 700 °C (в) синтезом.

Следует отметить, что величина флуктуаций диэлектрической проницаемости NN700, значительно больше, чем у NN650. У образца NN700-700 с антисегнетоэлектрическими свойствами флуктуации существуют до температуры 360°C, т.е. при структурном фазовом переходе из **P** в **R** фазу. Таким образом, естественно предположить, что скачки диэлектрической проницаемости на низких частотах обусловлены не только миграционной поляризацией, но и колебаниями доменных границ в низкочастотном электрическом поле.

Вторая «аномалия», это наличие резонансного отклика у керамики NN в области частот 9 – 20 МГц, который появляется при температурах выше 360°C, т.е. в **R** фазе. Именно на этих частотах, в диапазоне антирезонансного пика, и наблюдается минимум диэлектрической проницаемости на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости.

Возникновение в измерениях отрицательной емкости в последние годы перестало восприниматься как парадокс, и достаточно широко обсуждается в литературе [159, 160, 162 –166]. Здесь необходимо иметь в виду, что современные установки по измерению диэлектрических спектров в сравнительно низкочастотной области (до 30 МГц) измеряют амплитуду и фазу сигнала (т.е. импеданс в комплексной форме), по которому программно рассчитываются основные диэлектрические параметры, считываемые на выходе прибора. В такой схеме измерения, в случае, когда в реактивной составляющей сопротивления преобладает индуктивность, емкость фиксируется как отрицательная величина. Простейшая физическая интерпретация отрицательной емкости состоит в том, что поляризация находится в противофазе с управляющим электрическим полем [160]. Поскольку расчет действительной части комплексной диэлектрической проницаемости осуществляется по формуле плоского конденсатора, мы по факту имеем отрицательную диэлектрическую проницаемость. Её смысл в данной ситуации – наличие резонансных процессов в диэлектрическом отклике [159].

При обсуждении отрицательной емкости в литературе в первую очередь отмечают присутствие токов проводимости, наличие временной задержки в их протекании и возрастающую зависимость ток – время [163 – 165]. Если резонансные процессы в диэлектрическом отклике, подробно рассматриваемые в [159, 160], автор связывает с упругой ионной поляризацией, имеющей место на оптических частотах, то процессы, приводящие к отрицательной ёмкости обусловленные временной задержкой в протекании тока, авторы [164, 165] объясняют захватом носителей заряда на ловушках различной природы и наличием механизма проводимости аналогичного барьеру Шоттки. Протекание этих процессов осуществляется на значительно более низких частотах.

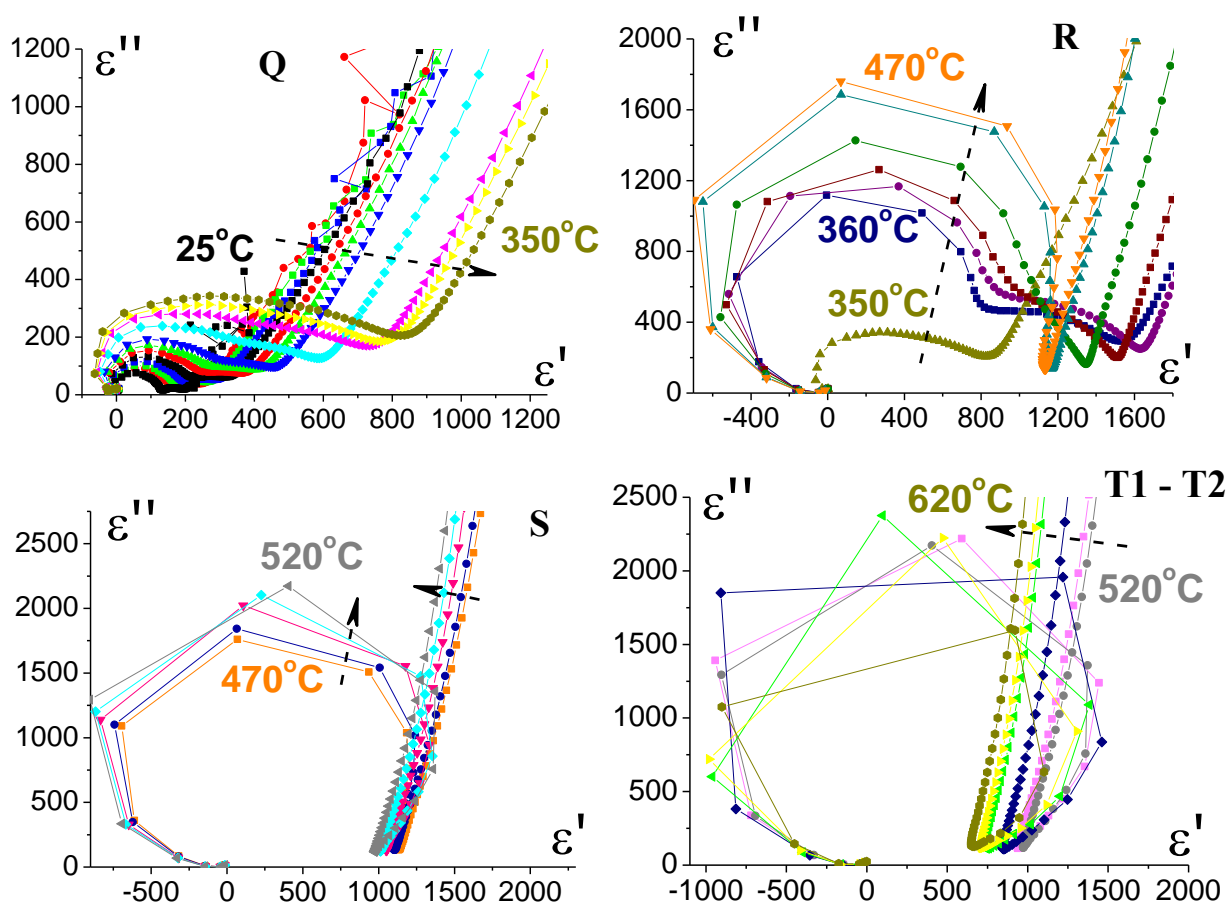


Рис. 4.19. Диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$ образца NN650. Буквами отмечены структурные фазы, согласно [141], соответствующие приведенным на графике температурным интервалам. Пунктирными стрелками показано направление трансформации диаграмм дисперсии при увеличении температуры образца.

Для более детального анализа релаксационных процессов в керамики ниобата натрия и их зависимости от технологии синтеза материала, нами были построены диаграммы дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости (рис. 4.19 – 4.21).

Диаграммы дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon''(\epsilon')$ показали наличие трех различных механизмов релаксационных процессов у образцов керамики NN. «Классического» имеющего вид дуги полуокружности, описываемого уравнением Гаврильяка – Негами (данный механизм характеризуется бесконечно сильным затуханием и отсутствием инерционных эффектов [160, 162]); линейной дисперсии (в области низких частот) и дисперсии резонансного типа (на частотах выше 1МГц), диаграмма дисперсии которой имеет вид окружности.

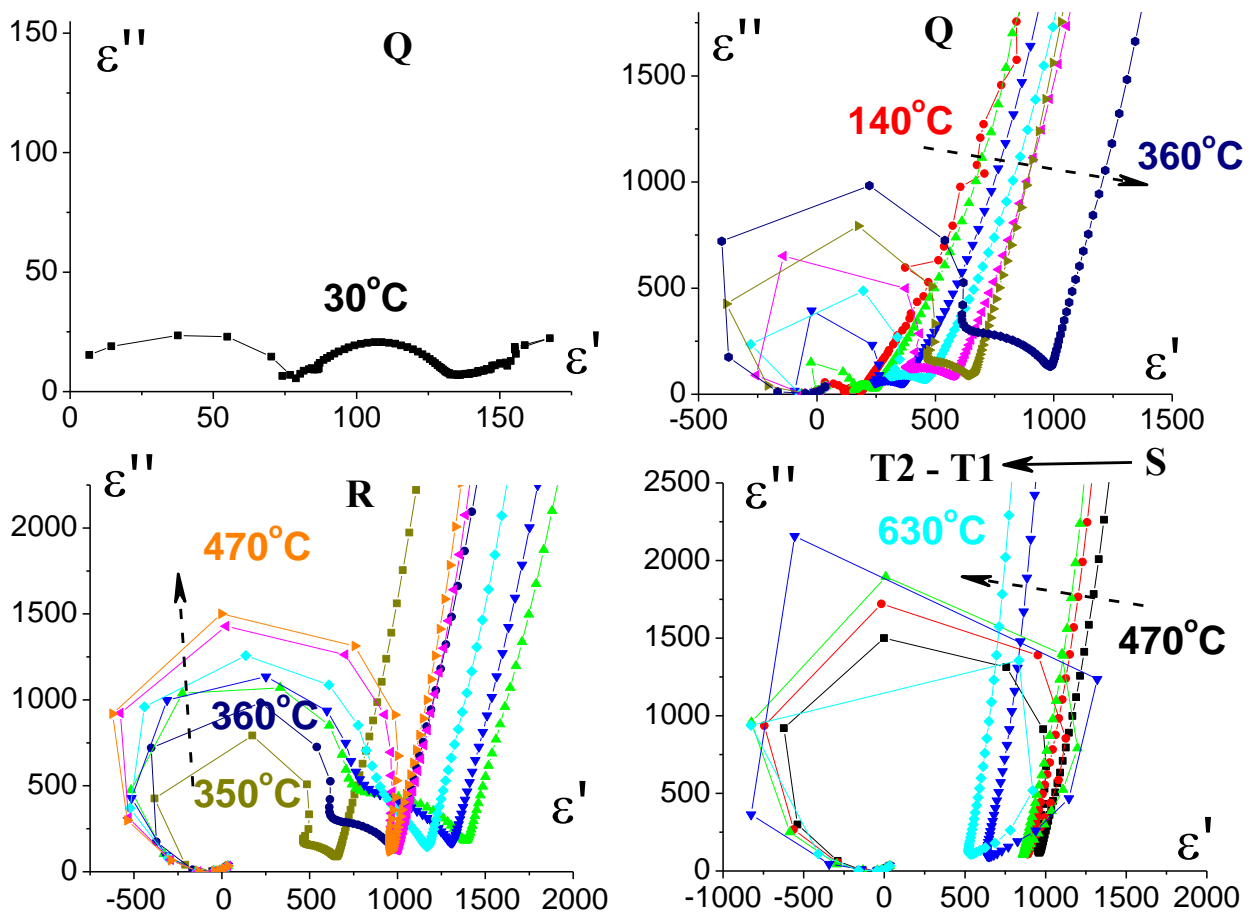


Рис. 4.20. Диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$ образца NN700. Буквами отмечены структурные фазы, согласно [141], соответствующие приведенным на графике температурным интервалам. Пунктирными стрелками показано направление трансформации диаграмм дисперсии при увеличении температуры образца.

Температурные интервалы, в которых дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости однотипна, соответствуют температурному интервалу существования одной структурной фазы (по [141]). При сравнительно низких температурах (до 250 °С для состава NN650, до 300°С для состава NN700), на высоких частотах, на диаграммах дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости имеют место две дуги полуокружности, что свидетельствует о различных механизмах релаксационных процессов, с различными наиболее вероятными временами релаксации (табл. 4.3). Наиболее вероятное время релаксации τ_ε рассчитывалось по формуле [159–162]:

$$\omega\tau = 1, \quad (4.1)$$

где $\omega=2\pi f$ – циклическая частота. Положение $\omega\tau = 1$ на диаграммах $\varepsilon''(\varepsilon')$, по которому находилась частота для расчета, для разных типов релаксационных процессов показано стрелками (рис. 4.22).

Таблица 4.3. Наиболее вероятное время релаксации образцов NN.

Условия синтеза NN	T, °C	$\tau_{\varepsilon 1}, 10^{-8}$ с	$\tau_{\varepsilon 2}, 10^{-6}$ с	$\tau_\beta, 10^{-4}$ с
1 синтез 650°С	30	1,7	4,6	–
	110	1,4	2,1	3,6
	300	1,3	–	0,2
	360	1,6	–	0,2
	370	1,6	–	0,2
1 синтез 700°С	30	1,2	0,4	–
	110	1,0	0,3	6,1
	300	1,1	–	0,2
	360	1,5	–	0,2
	370	1,6	–	0,2
2 синтез 700°С	300	1,3	–	4,7
	360	1,4	–	2,1
	370	1,5	–	1,6

Следует отметить, что два различных механизма дисперсии, имеющие место на высоких частотах, имеют место только у образцов NN, полученных

одиноким синтезом до температур возникновения проводимости. При этом необходимо иметь в виду, что наиболее вероятное время релаксации 10^{-8} с соответствует тепловому ионному механизму поляризации, наблюдаемому у всех образцов во всем исследуемом температурном интервале. Тогда как релаксационные механизмы, имеющие порядок наиболее вероятного времени релаксации 10^{-6} имеют место только в области существования сегнетоэлектрической фазы у образцов NN650 и NN700. По всей видимости, это есть время релаксации колебаний доменных границ материала NN.

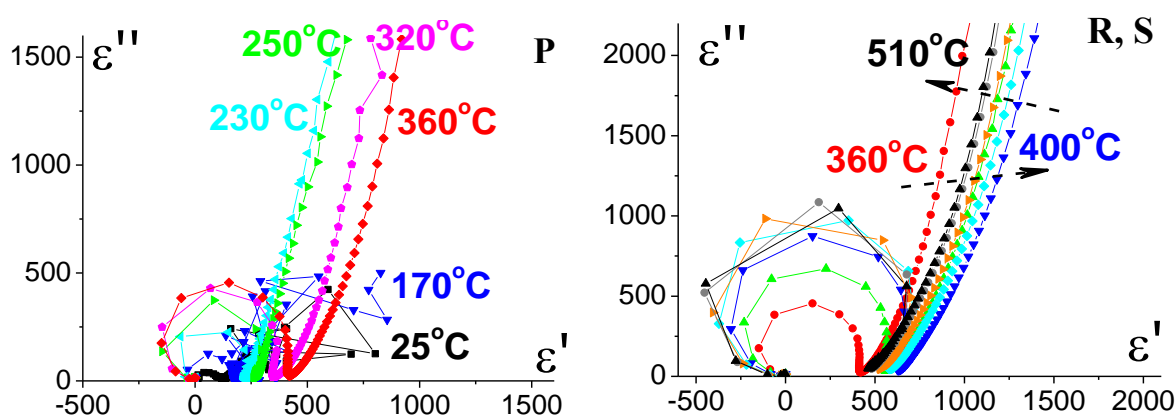


Рис. 4.21. Диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$ образца NN700-700. Буквами отмечены структурные фазы, согласно [141], соответствующие приведенным на графике температурным интервалам. Пунктирными стрелками показано направление трансформации диаграмм дисперсии при увеличении температуры образца.

Обращает на себя внимание резкое изменение механизма релаксационных процессов в области частот выше 150 кГц, при температуре перехода из **Q** и **R** фазу у образца NN650 – если при 350°C наблюдается дуга полуокружности, то при 360°C уже окружность (рис. 4.19). В случае нахождения образца в **Q** фазе, это частота является верхним пределом линейной дисперсии, характеризующей медленные релаксационные процессы. У образца NN700 переход от дуги окружности к окружности (рис. 4.20) происходит в **Q** фазе на этих же частотах, но более плавно и начинается

при температурах ниже фазового перехода из **Q** и **R** фазы. При переходе в **R** фазу (рис. 4.19 и 4.20), а затем в **S** и **T₁**, **T₂** фазы, частотный интервал существования линейной дисперсии сдвигается до частот 600 кГц (NN650) и 450 (NN700) в **S** фазе и 1 МГц в **T₁** и **T₂** фазах.

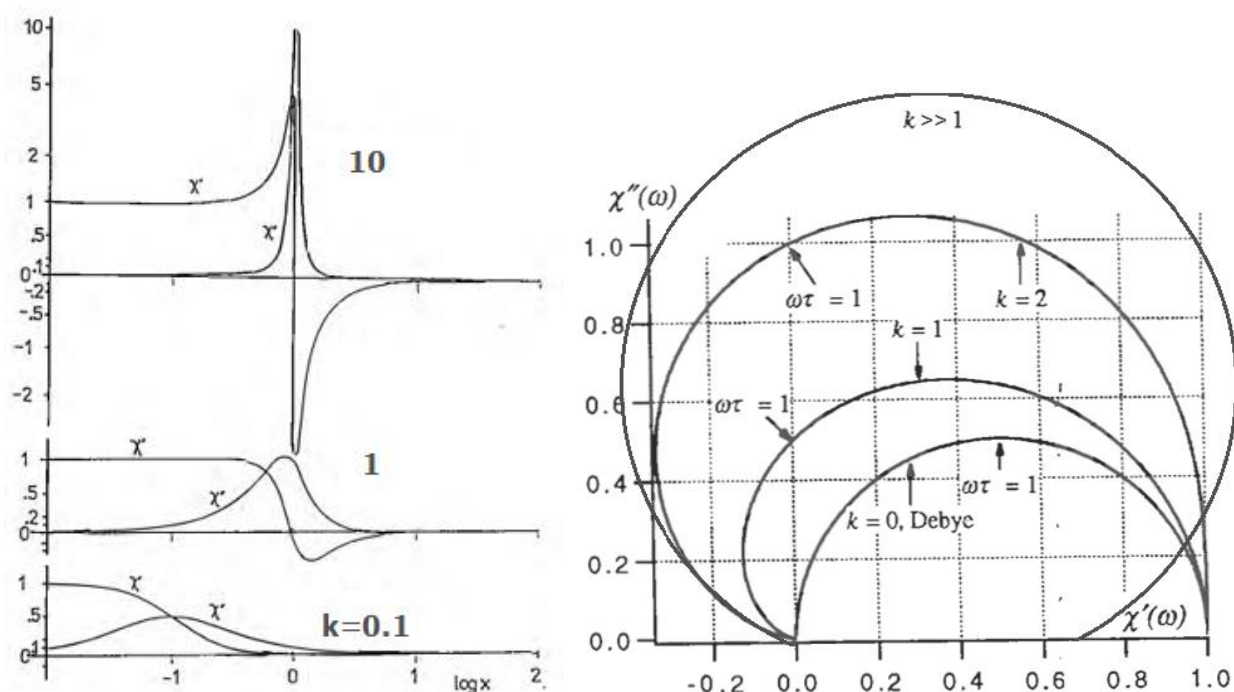


Рис. 4.22 [160]. Диаграммы дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости. Параметр k измеряет силу демпфирования – чем больше k , тем сильнее инерционные эффекты (очень малое затухание). Случай Дебая соответствует $k = 0$, инерционные эффекты отсутствуют (бесконечно сильное затухание, апериодический процесс). Для конечного k график касается горизонтальной оси в начале координат, где $\omega \rightarrow \infty$. График образует прямой угол с действительной осью при $\omega \rightarrow 0$. Показаны положения $\omega\tau = 1$. $0 \leq k \sim 1$ – случай релаксационной дисперсии. $k \gg 1$ – резонансная дисперсия (сильные инерционные эффекты, т.е. слабозатухающие колебания).

Поскольку медленные релаксационные процессы, характеризующие линейную дисперсию, в случае керамических материалов отождествляют с миграционной (объемно-зарядовой) поляризацией, индуцированной движением зарядов по границам зерен, изменение частоты перехода к линейной дисперсии логично объяснить активизацией данного процесса с

ростом температуры. По всей видимости, именно увеличение вклада миграционной поляризации при увеличении теплового движения зарядов с ростом температуры приводит к появлению у образцов при высоких температурах проводимости, о чем свидетельствуют исследования петель диэлектрического гистерезиса.

В образце NN700-700 (рис. 4.21), находящегося в **P** фазе, в высокочастотной области наблюдается только одна дуга окружности, которая уже к 250°C переходит в окружность.

Присутствие на диаграмме дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости окружности, свидетельствует о присутствии в материале в данном частотном диапазоне дисперсии резонансного типа, которая, согласно [160], соответствует частотному участку резонанса – антирезонанса (рис. 4. 22), и для неё имеют место сильные инерционные эффекты. Для случая Дебаевской релаксации (когда диаграммы дисперсии имеют вид полуокружности или дуг окружности), инерционные эффекты отсутствуют. При увеличении инерционных эффектов, диаграммы дисперсии плавно трансформируются из дуги окружности (Дебаевская дисперсия) в окружность (дисперсия резонансного типа).

Поскольку пик отрицательной диэлектрической проницаемости в керамике NN приходится на область 9 – 15 МГц (рис. 4.18), мы не можем говорить о релаксационных процессах связанных с упругой ионной поляризацией. В тоже время, присутствие на этих частотах (рис. 4.18) пика потерь и спада действительной части комплексной диэлектрической проницаемости (т.е. $\varepsilon'(f) < 0$), означает, согласно [162], наличие в образцах релаксационных процессов. А смена знака $\varepsilon'(f)$ (минимум на $\varepsilon(f)$) и трансформация диаграмм дисперсии в окружность (рис. 4.19 – 4.20) свидетельствует о существовании резонансных явлений [159, 160, 162].

Таким образом, можно утверждать о присутствии в образцах NN релаксационных механизмов поляризации при температурах **Q** (для образцов NN650 и NN700) и **P** (для образца NN700-700) фазы и резонансной

дисперсии диэлектрической проницаемости при температурах R фазы и выше. Анализ дисперсионных зависимостей показал, что в высокотемпературных структурных фазах (R , S , T_1 и T_2) характер релаксационных процессов не зависит от типа синтеза (одиночный или двойной).

Согласно [163] сильное возрастание действительной части диэлектрической проницаемости на низких частотах (рис. 4.14) подразумевает конечное и обратимое накопление заряда на границах раздела (границы зерен). Появление в данном случае отрицательной емкости, сопровождающееся дисперсией резонансного типа, можно объяснить тем, что с увеличением температуры происходит уменьшение потенциального барьера приводящего к росту проводимости на сравнительно низких частотах. В результате имеет место прохождение гетерозаряда через образец, происходящее с временной задержкой, и в переменном электрическом поле возникают токовые колебания, совершающиеся в противофазе с управляющим электрическим полем, и дающие вклад в общий диэлектрический отклик системы. При измерении диэлектрического отклика системы, данный процесс фиксируется как дисперсия резонансного типа. Наличие скачкообразных процессов на низких частотах (рис. 4.18), пропадающих с повышением температуры при резком возрастании действительной части диэлектрической проницаемости и появлении в образце проводимости, наблюдаемое при исследовании петель диэлектрического гистерезиса (рис. 4.11 – 4.13) подтверждает это предположение.

Анализ линейной дисперсии (низкочастотный диапазон) проводился с использованием эмпирического расчетного приема по диаграммам дисперсии комплексного электрического модуля, расчет производился по формулам (2.8) и (2.9). Диаграммы дисперсии комплексного электрического модуля $\beta''(\beta')$ представлены на рисунках 4.23 – 4.25.

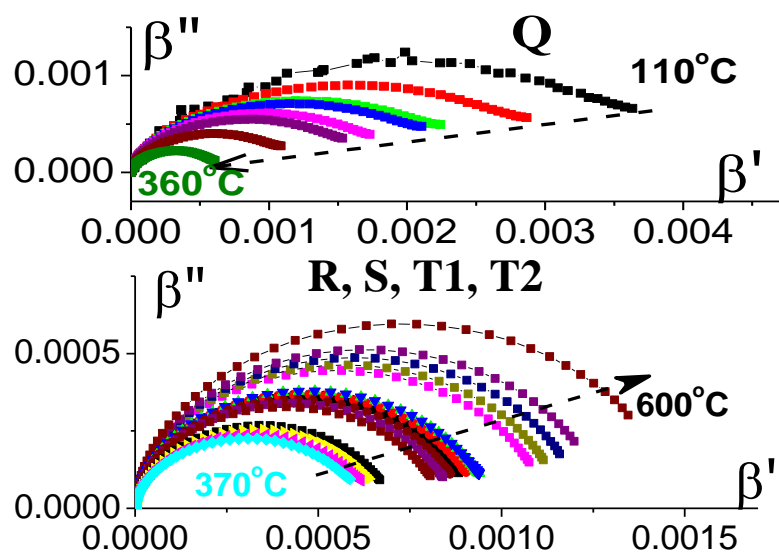


Рис. 4.23. Диаграммы дисперсии электрического модуля образца NN650. Буквами отмечены структурные фазы, согласно [141], соответствующие приведенным на графике температурным интервалам. Пунктирными стрелками показано направление трансформации диаграмм дисперсии при увеличении температуры образца.

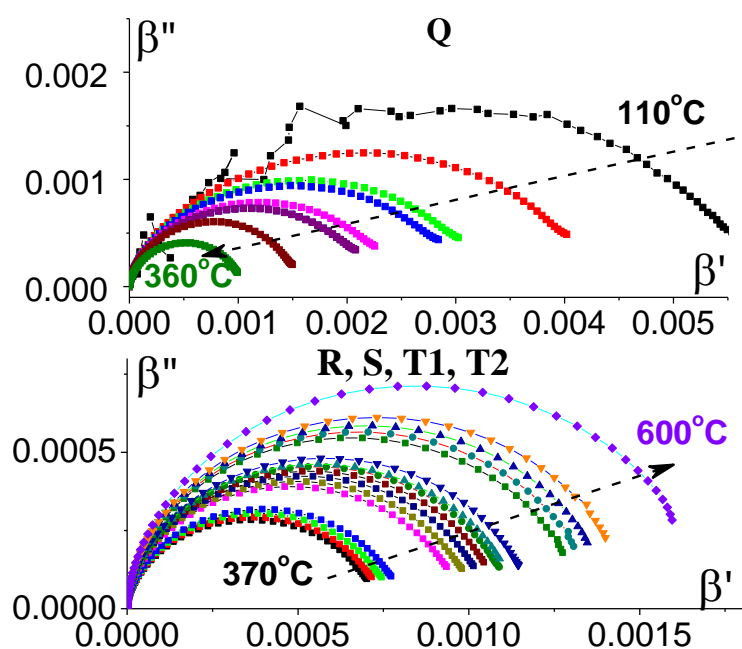


Рис. 4.24. Диаграммы дисперсии электрического модуля образца NN700. Буквами отмечены структурные фазы, согласно [141], соответствующие приведенным на графике температурным интервалам. Пунктирными стрелками показано направление трансформации диаграмм дисперсии при увеличении температуры образца.

У образцов NN650 и NN700, при переходе в **R** фазу, а затем в **S** и **T₁**, **T₂** фазы, частотный интервал существования линейной дисперсии сдвигается до частот 600 кГц (**S** фаза) и 1 МГц (**T₁** и **T₂** фазы). Поскольку медленные релаксационные процессы, характеризующие линейную дисперсию, в случае керамических материалов отождествляют с миграционной (объемно-зарядовой) поляризацией, индуцированной движением зарядов по границам зерен, данный результат логично объяснить активизацией данного процесса с ростом температуры. У образцов NN700-700, полученных двойным синтезом, вид и трансформация диаграмм дисперсии с ростом температуры в **R**, **S**, **T₁** и **T₂** фазах аналогична наблюдаемым у образцов NN650 и NN700.

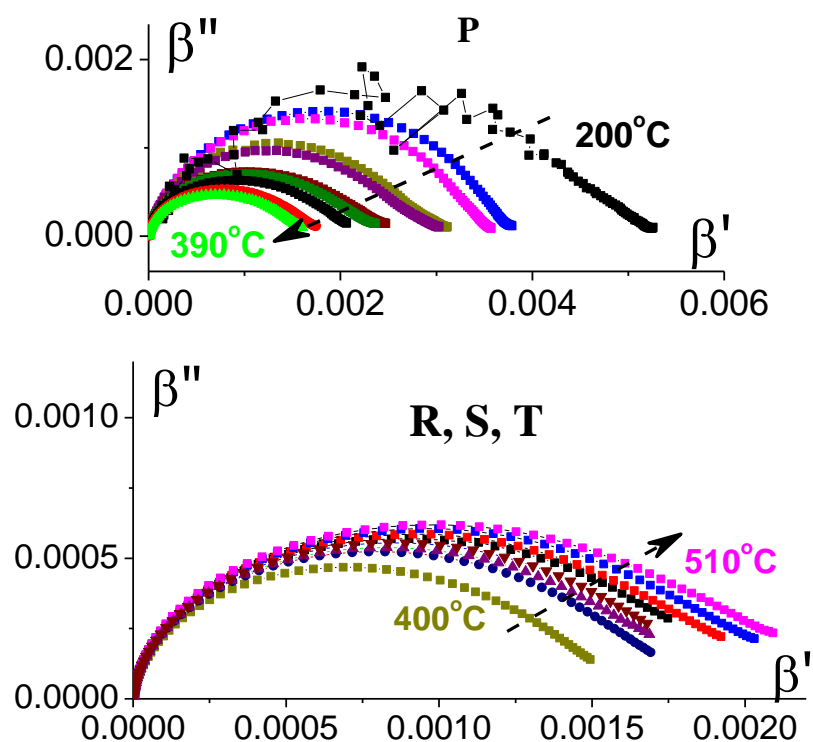


Рис. 4.25. Диаграммы дисперсии электрического модуля образца NN700-700.

Буквами отмечены структурные фазы, согласно [141], соответствующие приведенным на графике температурным интервалам. Пунктирными стрелками показано направление трансформации диаграмм дисперсии при увеличении температуры образца.

Наиболее вероятное время релаксации τ_{β} рассчитывалось по формуле (4.1) по диаграммам дисперсии $\beta''(\beta')$, согласно эмпирическому приему [161]. Полученные значения для отдельных температур представлены в таблице 4.3, а температурная зависимость на рис. 4.26.

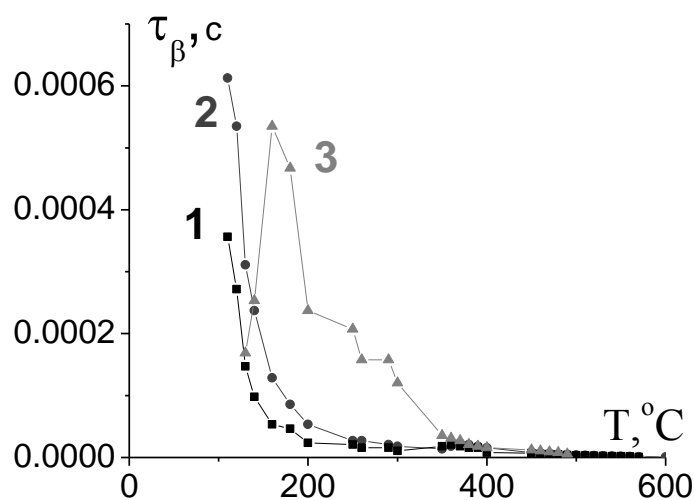


Рис. 4.26. Температурные зависимости наиболее вероятного времени релаксации в низкочастотном диапазоне (линейная дисперсия). Материал синтезирован одиночным при 650°C (кривая 1), 700 °С (кривая 2) и двойным – оба 700 °С (кривая 3) синтезом.

Как можно видеть (рис. 4.26), для образцов NN650 и NN700, наиболее вероятное время релаксации в низкочастотном диапазоне при температурах, при которых образцы обладают сегнетоэлектрическими свойствами, сильно зависит от температуры. А при температурах выше 200°C, его уменьшение с ростом температуры не значительно. При температурах **R** фазы (выше 190°C) наиболее вероятное время релаксации больше у образца, полученного двойным синтезом. Для него при температурах ниже 200°C наиболее вероятное время релаксации с ростом температуры увеличивается.

При более низких температурах, наиболее вероятное время релаксации зависит от состояния образца: находится он в антисегнетоэлектрической **P** фазе (образцы с двойным синтезом) или в сегнетоэлектрической **Q** фазе (образцы с одиночным синтезом).

При рассмотрении температурной зависимости наиболее вероятного времени релаксации в низкочастотной области, более информативными являются зависимости от обратной температуры, т.е. построенные в координатах Аррениуса (рис. 4.27). При наличии прямолинейных участков в координатах Аррениуса можно рассчитать энергию активации низкочастотного релаксационного процесса, используя формулу [172]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (4.2)$$

где E_a – энергия активации релаксационного процесса, τ_0 – предэкспоненциальный множитель, k – постоянная Больцмана.

Как можно видеть из рисунка 4.27, у образцов NN650 и NN700 в координатах Аррениуса, наблюдаются два участка, которые хорошо аппроксимируются прямыми линиями, у образца NN700-700 такой участок один, соответствующей высокотемпературной области. Причем в высокотемпературной области (S фаза и выше) линейные участки всех образцов ложатся на одну прямую, что подтверждает независимость свойств керамики NN в высокотемпературной области от технологии синтеза материала. Значения энергии активации, рассчитанные по формуле (4.2) приведены в таблице 4.4.

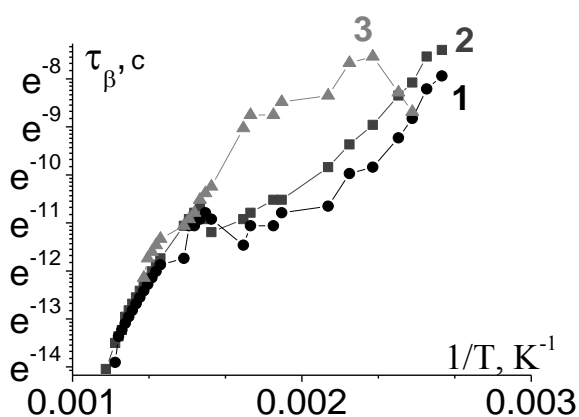


Рис. 4.27. Зависимость наиболее вероятного времени релаксации τ_β образцов керамик NN650 (кривая 1), NN700 (кривая 2) и NN700-700 (кривая 3) от обратной температуры.

Действительно, энергия активации в высокотемпературной области не зависит от технологии синтеза материала ниобата натрия, тогда как в низкотемпературной структурной фазе, позволяющей существование как сегнетоэлектрического, так и антисегнетоэлектрического состояния, опять проявляется принципиальное различие диэлектрических свойств образцов, материал ниобат натрия в которых синтезированным одиночным и двойным синтезом. Сильные флуктуации колебаний электрического заряда, имеющие место у образца NN700-700 не позволили рассчитать для него энергию активации при температурах **P** фазы. У образцов NN650 и NN700 в **Q** фазе имеются незначительные различия в величине энергии активации, которая имеет меньшее значение, по сравнению с энергией активации в высокотемпературных фазах (см. табл. 4.4). Меньшее значение энергии активации при низких температурах, означает присутствие в образце релаксационных процессов, «выключающихся» на высоких температурах. По всей видимости, эти процессы обусловлены наличием сегнетоэлектрических свойств и могут быть связаны с колебанием доменных границ в переменном электрическом поле.

Таблица 4.4. Энергия активации в низкочастотном диапазоне керамики NN с разными условиями синтеза.

Условия синтеза NaNbO ₃	E _a , эВ	
	T < 200 °C	T > 450 °C
2 синтеза 700°C и 700°C	–	0,7
1 синтез 650°C	0,5	0,7
1 синтез 700°C	0,4	0,7

Данный вывод полностью коррелирует с описанными выше результатами и подтверждает существование сегнетоэлектрического состояния у образцов, синтезированных одиночным синтезом только в сравнительно низкотемпературной фазе.

В тоже время, сравнительный анализ диэлектрических свойств образцов NN650, NN700 и NN700-700 показал, что в данном случае, в отличие от размера зерен, доменной структуры и петель диэлектрического гистерезиса, различия существуют не только между образцами, спеченными из ниобата натрия полученного одиночным и двойным синтезом, но и между свойствами образцов NN650 и NN700.

4.2.3. Электропроводность

Для проверки вопроса о возможном влиянии проводимости на процессы переключения, по данным, полученным с помощью фазочувствительного измерителя иммитанса ВЕКТОР-175, были построены и проанализированы частотные зависимости действительной части комплексной проводимости $\sigma'(f)$ в логарифмическом масштабе (рис. 4.28) и температурные зависимости действительной части проводимости $\sigma'(1/T)$ от обратной температуры (рис. 4.29).

Как можно видеть (рис. 4.28), частотные зависимости $\sigma'(f)$ для всех составов аналогичны, что свидетельствует об одинаковом механизме переноса заряда. Зависимость имеет нелинейный и линейные участки, один из которых практически параллелен горизонтальной оси и приходится на область низких частот («низкочастотное плато»). При температурах выше 200°C, «низкочастотное плато» становится ярко выраженным и смещается в область высоких частот. Максимум на нелинейной зависимости $\sigma'(f)$ приходится на частотный интервал 9МГц – 15МГц. Частота, на которой наблюдается максимум нелинейной зависимости $\sigma'(f)$, зависит от температуры и совпадает с частотой ε''_{\max} . Значение проводимости в максимуме также зависит от температуры. В области средних частот наблюдается линейная зависимость, представленная несколькими линейными участками с разным углом наклона.

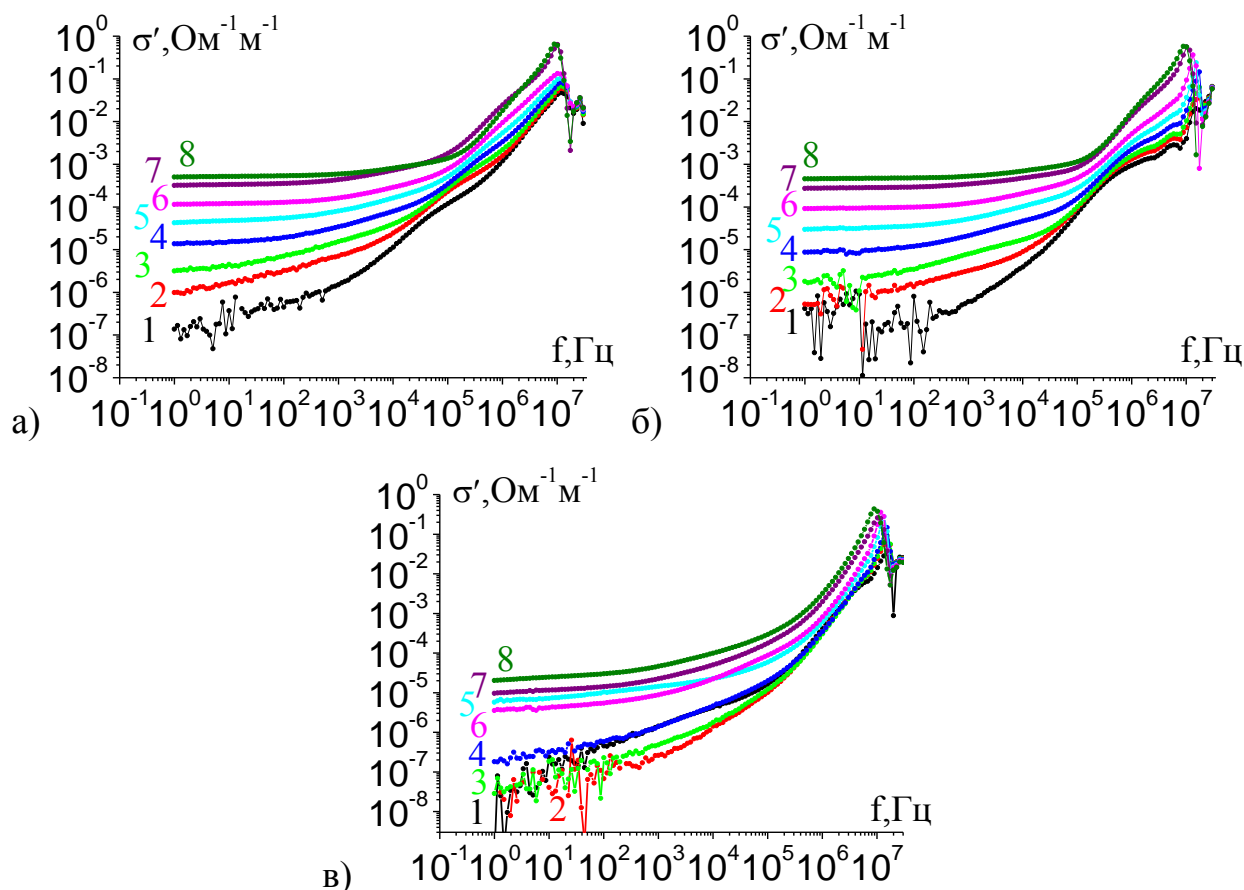


Рис. 4.28. Частотная зависимость действительной части проводимости образцов керамики NN650 (а); NN700 (б); NN700-700 (в) для различных температур: кривая 1 – 30, 2 – 110, 3 – 150, 4 – 200, 5 – 250, 6 – 300, 7 – 360 и 8 – 400 °С.

При рассмотрении комплексной проводимости неупорядоченных систем [159, 160], угол наклона линейных участков зависимости вещественной части проводимости $\sigma'(f)$ в логарифмическом масштабе характеризуется параметром s , который описывается универсальной степенной частотной зависимостью:

$$\sigma' = \text{Re}(\sigma) \propto A\omega^s, \quad (4.3)$$

где A , s – постоянные, $\omega = 2\pi f$ – циклическая частота. Согласно [159, 160], $0 \leq s \leq 1$ свидетельствует о прыжковом механизме проводимости, $s > 1$ – о росте диэлектрических потерь, а участок с практически неизменным значением σ' ($s \approx 0$) рассматривают как аналог проводимости на постоянном

токе. Значения параметра s для исследуемых образцов приведены в таблице 4.5. Как можно видеть, рост диэлектрических потерь ($s > 1$) наблюдается уже на частотах 50 кГц для всех образцов. При этом с ростом температуры параметр s уменьшается, что должно свидетельствовать об уменьшении диэлектрических потерь.

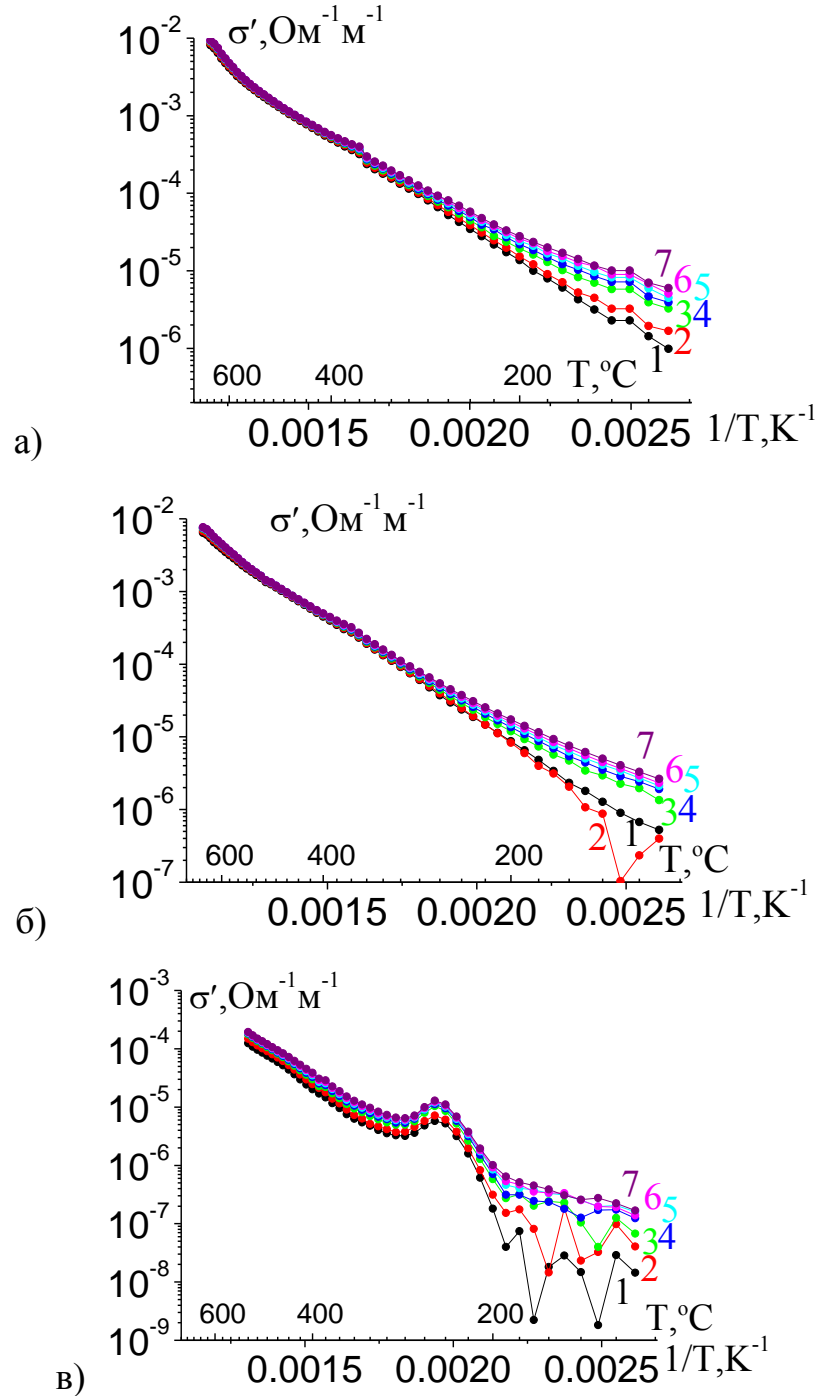


Рис. 4.29. Температурная зависимость действительной части проводимости образцов керамики NN650 (а); NN700 (б); NN700-700 (в) для различных частот: кривая 1 – 1, 2 – 10, 3 – 100, 4 – 200, 5 – 300, 6 – 400 и 7 – 500 Гц.

Для анализа температурных зависимостей действительной части комплексной проводимости, был выбран частотный диапазон 1 Гц – 500 Гц (рис. 4.28), соответствующий диапазону, в котором отсутствует вклад в проводимость динамической составляющей (горизонтальные участки на частотной зависимости действительной части комплексной проводимости, когда $s \approx 0$).

Таблица 4.5. Значение параметра s для образцов керамики NN650, NN700 и NN700-700

Частотный интервал, Гц	NN650		NN700		NN700-700	
	рост температуры →					
$1 - 10^3$	0,36	0	0,25	0	0,7	0,1
$2 \cdot 10^3 - 4,5 \cdot 10^4$	1,0		1,0		0,36	0,45
$5 \cdot 10^4 - 6 \cdot 10^5$	1,5	0,8	1,44	1,28	1,12	0,75
$6 \cdot 10^5 - 8 \cdot 10^6$	1,5	1,1	1,5	0,6	2,0	1,6

Графики температурной зависимости действительной части комплексной проводимости в координатах Аррениуса (рис. 4.29), показывают разный характер проводимости у образцов составов NN650, NN700 и NN700-700. Если у образцов NN650 и NN700 (рис. 4.29 а, б) присутствуют несколько линейных участков с разным углом наклона, при этом, температуре фазового перехода **Q** фаза → **R** фаза (370°C) соответствует температура перехода от одного линейного участка к другому, то у образца NN700-700 (рис. 4.29 в) два линейных участка, имеющие разный угол наклона, разделены нелинейным участком, а на частотах до 200 Гц наблюдаются сильные флуктуации действительной части проводимости, которые практически исчезают при частоте 400 Гц.

Поскольку, как отмечалось в п. 4.2.1 при исследовании температурных зависимостей петель диэлектрического гистерезиса, у составов NN650 и NN700 петли диэлектрического гистерезиса в температурном интервале 190 °C – 230 °C начинают плавно трансформироваться в эллипс диэлектрических потерь (рис. 4.11 и 4.12), представляет интерес исследовать

наличие / отсутствие аномалий в поведении проводимости именно в этом температурном интервале. В тоже время по температурной зависимости действительной части комплексной проводимости в этом температурном интервале, как можно видеть по графикам (рис. 4.29 а, б) явных аномалий не наблюдается. Имеет место только плавное увеличение проводимости с ростом температуры.

В связи с этим был проведен анализ не только действительной, но и мнимой частей комплексной проводимости. В качестве примера, на рисунке 4.30 представлены частотные зависимости комплексной проводимости образца NN650 для температур 130 °С (при которой петля диэлектрического гистерезиса имеет «классическую» форму (рис. 4.11)), 190 °С (петля начинает искажаться, но падения напряжения еще не наблюдается (рис. 4.11)) и 240 °С (наблюдается падение напряжения на образце (рис. 4.11)). Пунктиром показана частота (400 Гц), на которой производилось измерение петель диэлектрического гистерезиса (см. п. 4.2.1).

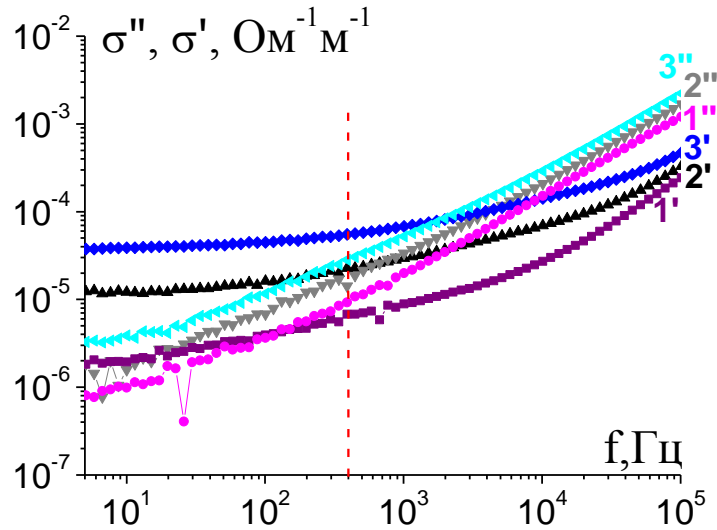


Рис. 4.30. Частотная зависимость действительной (кривые 1', 2', и 3') и мнимой (кривые 1'', 2'', и 3'') частей проводимости образцов керамики NN650. Кривые 1 – T=130°С, 2 – 190°С и 3 – 240°С. Пунктир – частота 400 Гц

Как можно видеть из представленного рисунка (рис. 4.30), графики частотной зависимости мнимой части и действительной части комплексной

проводимости имеют разные углы наклона. В результате существует частота, на которой они пересекаются. Для разных температур эта частота различна. При рассмотрении конкретной частоты 400 Гц, обращает на себя внимание тот факт, что при температурах, когда значение действительной части комплексной проводимости меньше, чем мнимой, проводимость не вносит вклада в процессы переключения, наблюдаемые по петлям диэлектрического гистерезиса. Когда начинает преобладать действительная часть комплексной проводимости, вклад проводимости начинает проявляться как искажение петли гистерезиса и, с увеличением этого вклада, петля гистерезиса трансформируется в эллипс потерь.

4.2.4. Пироэлектрические свойства

Поскольку в основе большинства практических применений сегнетоэлектрических керамик в качестве пьезоакустических преобразователей используются продольные или поперечные колебания в переменных электрических полях, то для их реализации необходимы рабочие тела, имеющую однородную поляризацию по толщине образца. Для анализа состояния поляризации в образцах был использован метод динамического пироэффекта [155], который позволяет определять не только наличие спонтанной поляризации, но и её направление в образце. Перед измерением пиротока, образцы поляризовались в постоянном электрическом поле 1,5 кВ/мм. В качестве источника теплового потока использовался ИК-лазер мощностью 60 мВт. Измерения проводились на сторонах образцов, соответствующих положительному («+» P_s) и отрицательному («-» P_s) концам вектора спонтанной поляризации (таблица 4.6). Поскольку величина пироотклика пропорциональна изменению спонтанной поляризации, и, следовательно, при идентичных условиях измерения, по сравнительному анализу пироотклика можно проводить сравнительный анализ спонтанной поляризации.

Из проведенных исследований следует, что, не смотря на то, что образцы керамики NN650 и NN700, как показано выше, имеют макроскопическую поляризацию, фиксируемую по петле диэлектрического гистерезиса, распределение поляризации по толщине поляризованных в постоянном электрическом поле образцов неравномерно. Причем у образца NN700 неоднородность в распределении поляризации выражена сильнее, чем у образца NN650. В этих образцах, как и у NN700-700, существует градиент поляризации, направленный от стороны «+» P_s к стороне «-» P_s . Причем у образца NN700-700 и величина градиента, и значение пиротока на стороне «-» P_s значительно превышают аналогичные значения, наблюдаемые для образцов NN650 и NN700. Поскольку вид петель диэлектрического гистерезиса керамики NN700-700 допускает наличие в образце анитисегнетоэлектрического состояния, можно предположить, что именно оно способствует столь неравномерному перераспределению объемного заряда, индуцирующего дополнительную поляризацию, внутри образца.

Таблица 4.6. Зависимость величины пиротока керамики NN от условий синтеза ниобата натрия.

Условия синтеза NaNbO_3	Пироток, 10^{-10} А	
	Сторона «-» P_s	Сторона «+» P_s
1 синтез 650°C	0.7	0.56
1 синтез 700°C	0.4	0.16
2 синтеза 700°C и 700°C	5.2	0.48
2 синтеза 650°C и 700°C	0.52	0.52

Интересно отметить, что однородное распределение поляризации по толщине образцов (таблица 4.6) удалось получить в образцах керамики NN650-700, то есть у того состава, материал ниобата натрия для которого синтезировался по технологии двойного синтеза с температурами 650°C первый синтез и 700°C второй. Решение проверить такой состав, было принято после того, как были получены данные об различие диэлектрических

свойств керамик NN650 и NN700, а также показано, что образец NN650 имеет более однородное распределение поляризации, чем образец NN700.

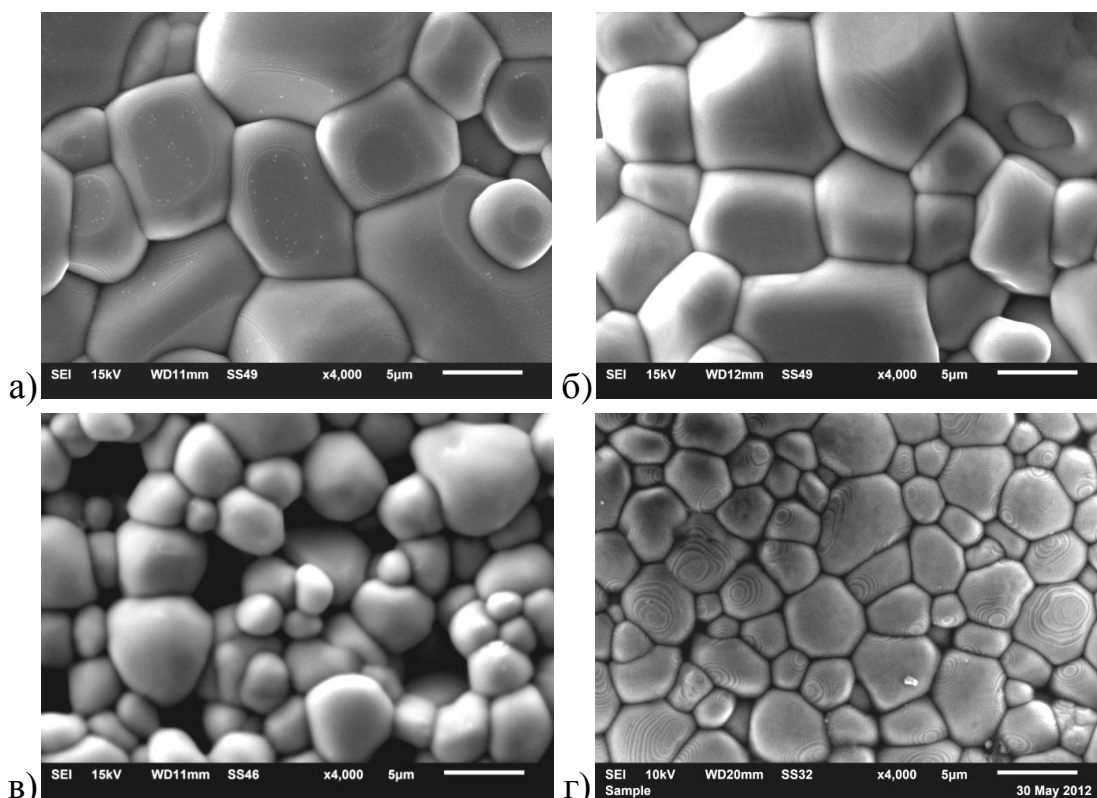


Рис. 4.31. РЭМ изображения поверхности керамики NN650 (а), NN700 (б), NN650-700 (в) и ЦТС (г, [173]) . Масштабная метка 5 мкм.

В данном случае обращает на себя внимание тот факт, что если сравнивать структуру керамик NN (рис. 4.31 а – в) со структурой промышленной керамики ЦТС (рис. 4.31 г) [173], то размер зерен именно образцов NN650-700 (рис. 4.31 в) максимально приближен к структуре, наблюдаемой у образцов ЦТС.

Заключение

Проведенные исследования показали, что варьируя температурный режим синтеза материала ниобата натрия можно существенно влиять на сегнетоэлектрические свойства керамик на его основе. Так, не смотря на то, что природный поликристаллический материал NN имеет антисегнетоэлектрические свойства, нам удалось синтезировать керамику NN, имеющую при комнатной температуре сегнетоэлектрические свойства.

Как следует из результатов рентгенофазового анализа, причиной существенной зависимости размеров и структуры зерен, сегнетоэлектрических и диэлектрических свойств от технологии синтеза материала ниобата натрия, является присутствие / отсутствие в керамике ниобата натрия дополнительной фазы.

В процессе исследований выявлено, что одиночный синтез, с одной стороны, позволяет получать керамику NN с четко наблюдаемыми сегнетоэлектрическими свойствами, как на микро, так и на макроскопическом уровне. С другой стороны, однородной поляризации в постоянном электрическом поле для этих образцов добиться не удалось. Возможно, в данном случае, отрицательную роль играет большой размер зерен (до 20 мкм). Здесь необходимо отметить, что размер зерен промышленных образцов керамики ЦТС не превышает 5 – 6 мкм.

На основании проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что формирование структуры зерен керамики ниобата натрия происходит до температуры 1100°C, при дальнейшем увеличении температуры спекания размер зерен, диаметр и плотность образца не изменяются. Образцы, материал которых получали без повторного синтеза, имеют больший (в 4 – 6 раз) размер зерен и обладают при комнатной температуре сегнетоэлектрическими свойствами.
2. Рентгенофазовый анализ показал, что наличие у образцов керамик NN650 и NN700 переключаемой электрической поляризации, и ее отсутствие у керамики NN700-700 связано с отсутствием (присутствием) в структуре образцов фазы $\text{NaNb}_{10}\text{O}_{18}$ (пр. гр. $P2_1/c$).
3. Структурный переход **Q** (пр. гр. $P2_1ma$) фаза \rightarrow **R** (пр. гр. $Rmmm$) фаза (370°C) керамик ниобата натрия NN650 и NN700 является сегнетоэлектрическим фазовым переходом. У керамики NN700-700, обладающей при комнатной температуре антисегнетоэлектрическими

свойствами, при 370°C имеет место несегнетоэлектрический структурный переход **P** (Pbcm) фаза → **R** (Pmmm) фаза.

4. В высокотемпературных структурных фазах (**R** (Pmmm), **S** (Pmmm), **T**₁ (Cmcm) и **T**₂ (P4/mbm)) характер релаксационных процессов керамики NN не зависит от технологии синтеза материала (одиночный или двойной синтез). При переходе из **Q** (P2₁ma) (или **P** (Pbcm)) фазы в **R** (Pmmm) фазу, а затем в **S** (Pmmm) и **T**₁ (Cmcm), **T**₂ (P4/mbm) фазы, частотный интервал существования линейной дисперсии увеличивается до частот 600 кГц (NN650) и 450 (NN700, NN700-700).
5. Для керамики NN установлено существование трех принципиально различных механизмов релаксационных процессов – линейного (на сравнительно низких частотах до 150 кГц), классического (дебаевского типа) и резонансного типа (на более высоких частотах), существование которых определяется структурной фазой материала ниобата натрия и зависит от технологии синтеза материала. У образца NN650 механизм релаксационных процессов в области частот выше 150 кГц резко изменяется при температуре перехода из сегнетоэлектрической **Q** (P2₁ma) фазы в несегнетоэлектрическую **R** (Pmmm) фазу (т.е. при 350°C имеет место дебаевская дисперсия, а при 360°C и выше – дисперсия резонансного типа). У образца NN700 переход от дебаевской дисперсии к дисперсии резонансного типа происходит плавно ниже фазового перехода из **Q** (P2₁ma) фазы в **R** (Pmmm) фазу, а в интервале температур 140 – 370 °C одновременно имеют место оба релаксационных процесса. У образца NN700-700 переход в высокочастотной области от дебаевской дисперсии к дисперсии резонансного типа происходит уже при температуре 250°C.
6. Тепловой ионный механизм поляризации с наиболее вероятным временем релаксации 10⁻⁸ с, присутствует в высокочастотном диапазоне (выше 150 кГц) у всех образцов во всем исследуемом температурном интервале. Тогда как релаксационные механизмы, имеющие порядок наиболее

вероятного времени релаксации 10^{-6} с и обусловленные движением доменных границ, наблюдаются только в области существования сегнетоэлектрической фазы у составов NN650 и NN700.

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

- A1. **M. Ali**, O. Malyshkina. Features of low-frequency relaxation processes of sodium niobate ceramics in various structural phases. *Ferroelectrics*, 2023, V. 612(1), P. 75 – 84. DOI:10.1080/00150193.2023.2211307
- A2. О.В. Малышкина, **М. Али**, Н.Е. Малышева, К.В. Пацуев. Релаксационные процессы в области структурных фазовых переходов на примере керамики на основе ниобата натрия // *Физика твердого тела*, 2022, том 64, вып. 12. С.1960–1966. DOI: 10.21883/ФТТ.2022.12.53649.461
- A3. О.В. Малышкина, **М. Али**, А.И. Иванова, И.А. Чернышова, Д.В. Мамаев. Особенности поляризации пьезоэлектрической керамики на основе ниобата натрия. // *Физика твердого тела*, 2021, том 63, вып. 11. С.1890–1894. DOI: 10.21883/ФТТ.2021.11.51593.159
- A4. О.В. Малышкина, К.И. Пацуев, А.И. Иванова, **М.Али**. Сравнительный анализ свойств керамик ниобата натрия и ниобата натрия – лития // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2021. Вып. 13. С. 278–285.
DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.278
- A5. O.V. Malyshkina, **M. Ali**, E.V. Barabanova, A.I. Ivanova. Effect of preparation conditions on the grains formation and domain structure of the sodium niobate ceramics. *Ferroelectrics*, 2020, V.567(1), P. 197-205. DOI: 10.1080/00150193.2020.1791606

Список литературы

1. Ландау, Л.Д. Электродинамика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: ФМЛ, 1959. – 532 с.
2. Струков, Б.А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б.А. Струков, А.П. Леванюк. – М.: Наука. Физматлит, 1995. – 302 с.
3. Смоленский, Г.А. Физика сегнетоэлектрических явлений / Г.А. Смоленский. – Л.: Наука, 1985. – 396 с.
4. Молчанов, В.Я. Теория и практика современной акустооптики / В.Я. Молчанов, Ю.И. Китаев, А.И. Колесников, В.Н. Нарвер, А.З. Розенштейн, Н.П. Солодовников, К.Г. Шаповаленко. – М.: МИССиС, 2015. – 458 с.
5. Блистанов, А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики / А.А. Блистанов. – М.: МИССиС, 2000. – 432 с.
6. Кузьминов, Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением / Ю.С. Кузьминов. – М.: Наука, 1982. – 400 с.
7. Vetelino, J. Introduction to Sensors / J. Vetelino, A. Reghu. – Boca Raton.: CRC Press, 2010. – 210 p.
8. Uchino, K. Advanced piezoelectric materials / K. Uchino. – Science and technology.: Woodhead Publishing, 2017. – 850 p.
9. Bowen, C.R. Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications / C.R. Bowen, H. A. Kim, P. M. Weaver, S. Dunn // Energy Environ. Sci. – 2014. – V. 7, – № 1. – P. 25–44.
10. Canalias, C. Backward quasi-phase-matched second-harmonic generation in submicrometer periodically poled flux-grown KTiOPO_4 / C. Canalias, V. Pasiskevicius, M. Fokine, F. Laurell, // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 86, – № 18. – P. 181105.
11. Shur, V. Y. Self-Organization in LiNbO_3 and LiTaO_3 : formation of micro- and nano-scale domain patterns / V. Y. Shur, E. Shishkin, E. Romyantsev, E.

- Nikolaeva, A. Shur, R. Batchko, M. Fejer, K. Gallo, S. Kurimura, K. Terabe, K. Kitamura // *Ferroelectrics*. – 2004. – V. 304, – № 1. – P. 111–116.
12. Курчатов, М.В. Сегнетоэлектрики– Л., М.: Изд-во ГТТИ, 1933. – 104 с.
13. Вербенко, И.А. Особенности экологически чистой технологии изготовления бессвинцовой сегнетокерамики на основе ниобатов щелочных металлов / И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко // *Экология промышл. производства*. – 2008.– № 3. – С. 22–30.
14. Jaffe, B. Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics / B. Jaffe, R.S. Roth, S. Marzullo // *J. Appl. Phys.* – 1954. – V. 25, № 6. – P. 809–810.
15. Megaw, H.D. Origin of ferroelectricity in barium titanate and other perovskite-type crystals / H.D. Megaw // *Acta Crystallogr.* – 1952. –V. 5, № 6. – P. 739–749.
16. Яффе, Б. Пьезоэлектрическая керамика / Б.Яффе, У. Кук, Г.Яффе. – М: Мир, 1974. – 288 с.
17. Sharpe, C.B. Method for measuring the dielectric constant of ferroelectric ceramics at S-band frequencies / C.B. Sharpe, C.G. Brockus // *J. Am. Ceram. Soc.*– 1960. –V. 43, № 6. – P. 302–305.
18. Merz, W.J. The electric and optical behavior of BaTiO₃ single-domain crystals / W.J. Merz // *Phys. Rev.* – 1949. – V. 76, № 8. – P. 1221–1225.
19. Merz, W.J. Double hysteresis loop of BaTiO₃ at the curie point / W.J. Merz // *Phys. Rev.* – 1953. – V. 91, № 3. – P. 513–517.
20. Wieder, H.H. Ferroelectric hysteresis in barium titanate single crystals / H.H. Wieder // *J. Appl. Phys.* – 1955. – V. 26, № 12. – P. 1479–1482.
21. Berlincourt, D. Recent developments in ferroelectric transducer materials / D. Berlincourt // *Trans. Ultrason. Eng.* – 1956. – V.4, № 1. – P. 53–65.
22. Юрасов, Ю.И. Разработка научных основ создания и совершенствования программно-аппаратных средств исследования сегнетопьезоматериалов и прогнозирование термочастотного поведения их свойств для применения

в датчиках нового поколения : дис. ... доктора тех. наук: 05.27.06: защищена 10.10.2019 / Юрасов Юрий Игоревич. – Новочеркасск,: Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова, 2019. – 371 с.

23. Jo, W. Giant electric-field-induced strains in lead-free ceramics for actuator applications - status and perspective / W. Jo, R. Dittmer, M. Acosta, J. Zang, C. Groh, E. Sapper, K. Wang, J. Rödel // *J. Electroceram.* – 2012. – V. 29, № 1. – P. 71–93.
24. Scott, J.F. Applications of modern ferroelectrics / J.F. Scott // *Science.* – 2007. – V. 315, № 5814. – P. 954–959.
25. Park, S.E. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals / S.E. Park, T.R. Shrotr // *J. Appl. Phys.* – 1997. – V. 82, № 4. – P. 1804–1811.
26. Damjanovic, D. A morphotropic phase boundary system based on polarization rotation and polarization extension / D. Damjanovic // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 97, № 6. – P. 062906.
27. Fu, H. Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics / H. Fu, R.E. Cohen // *Nature.* – 2000. – V. 403, № 6767. – P. 281–283.
28. Sato, Y. Monoclinic nanodomains in morphotropic phase boundary $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ / Y. Sato, T. Hirayama, Y. Ikuhara // *Appl. Phys. Lett.*–2014. – V. 104, № 8. – P. 082905.
29. Noheda, B. Bridging phases at the morphotropic boundaries of lead oxide solid solutions / B. Noheda, D.E. Cox // *Phase Transit.*– 2006. – V. 79, №1–2. – P. 5–20.
30. Kreisel, J. Phase transitions and ferroelectrics revival and the future in the field / J. Kreisel, B. Noheda, B. Dkhil // *Phase Transitions* . – 2009. – V. 82, № 9. – P. 633–661.

31. Noheda, B. Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ / B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, L.E. Cross // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 63, № 1. – P. 014103.
32. Schonau, K.A. Nanodomain Structure of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ at Its Morphotropic Phase Boundary : Investigations from local to average structure / K.A. Schonau, L.A. Schmitt, M. Knapp, H. Fuess, R.A. Eichel, H. Kung, M.J Hoffmann // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75, № 18. – P. 184117.
33. Pandey, D. Stability of ferroic phases in the highly piezoelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics / D. Pandey, A.K. Singh, S. Baik // *Acta Crystallogr. A.* – 2008. – V. 64, № 1. – P. 192– 203.
34. Singh, A.K. High-resolution synchrotron x-ray diffraction study of Zr-rich compositions of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($0.525 < x < 0.60$): evidence for the absence of the rhombohedral phase / A.K. Singh, D. Pandey, S. Yoon, S. Baik, N. Shin // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91, № 19. – P. 192904.
35. Cordero, F. Octahedral tilting, monoclinic phase and the phase diagram of PZT / F. Cordero, F. Trequattrini, F. Craciun, C. Galassi // *J. Phys. C.* – 2011. – V. 23, № 41. – P. 415901.
36. Carreaud, J. Monoclinic morphotropic phase and grain size-induced polarization rotation in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ / J. Carreaud, J.M. Kiat, B. Dkhil, M. Alguero, J. Ricote, R. Jimenez, J. Holc, M. Kosec // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89, № 25. – P. 252906.
37. Burkovsky, R.G. Structural heterogeneity and diffuse scattering in morphotropic lead zirconate-titanate single crystals / R.G. Burkovsky, Y.A. Bronwald, A.V. Filimonov, A.I. Rudskoy, D. Chernyshov, A. Bosak, J. Hlinka, X. Long, Z.G. Ye, S.B. Vakhrushev // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 109, № 9. – P. 097603.
38. Lummen, T.T.A. Thermotropic phase boundaries in classic ferroelectrics / T.T.A. Lummen, Y. Gu, J. Wang, S. Lei, F. Xue, A. Kumar, A.T. Barnes, E. Barnes, S. Denev, A. Belianinov, M. Holt, A.N. Morozovska, S. V. Kalinin, Long-Qing Chen, V. Gopalan // *Nat. Commun.* – 2014. – V.5, – № 1. – P. 3172

39. Schonau, K.A. In situ synchrotron diffraction investigation of morphotropic $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ under an applied electric field / K.A. Schonau, M. Knapp, H. Kung, M.J. Hoffmann, H. Fuess // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76, № 14. – P. 144112.
40. Rossetti, G.A. Ferroelectric solid solutions with morphotropic boundaries: vanishing polarization anisotropy, adaptive, polar glass, and two-phase states / G.A. Rossetti, A.G. Khachatryan, G. Akcaay, Y. Ni // *J. Appl. Phys.* – 2008. – T. 103, № 11.–P. 114113.
41. Воротилов, К. А. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / К. А. Воротилов, В. М. Мухортов, А. С. Сигов. –М.:Энергоатомиздат, 2011. – 175 с.
42. Максимов, А. И. Основы золь-гель технологии нанокompозитов/ А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, О. А. Шилова. – СПб.: Элмор. 2008. – 255 с.
43. Алешин А.Н., Афанасьев В.П., Бабаев А.А., Бодягин Н.В., Быков В.А., Вихров С.П., Вишняков Н.В., Грачева И.Е., Гуров В.С., Данилов Ю.А., Зубков В.И., Казанский А.Г., Козюхин С.А., Конников С.Г., Литвинов В.Г., Минаев В.С., Мишустин В.Г., Мошников В.А., Попов А.И., Теруков Е.И., Тихомиров А.А., Холомина Т.А., Шерченков А.А. Наноматериалы и методы их исследования. В 2-х томах. / под ред. В.С. Гурова, С.П.Вихрова: Учебное пособие, Рязань: РГРТУ, 2010. –256 с.
44. Мошников, В. А. Золь-гель технология микро- и нанокompозитов: Учеб.пособие / В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, Т. В. Хамова, О. А. Шилова. – СПб.: Лань, 2013. – 304 с.
45. Афанасьев, В.П. Структура и свойства гетерофазных пленок цирконата-титаната свинца, осажденных методом высокочастотного магнетронного распыления / В. П. Афанасьев, Н. В. Мухин // *Вакуумная техника и технология* –2014. –Т. 23, № 1. – с. 133.
46. Рабе, К. М. Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд / К. М. Рабе, Ч. Г. Ана, Ж. М. Трискона. –М.: Бином, 2011. – 440 с.

47. Александрова, О. А. Физика и химия материалов оптоэлектроники и наноэлектроники / О. А. Александрова, В. А. Мошников. –СПб.: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2007. – 68 с.
48. Блинц, Р. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики: Динамика решётки / Р. Блинц, Б. Жекш; пер. с англ. С. А. Пикина, Ю. З. Эстрина, Н. Р. Иванова, А. П. Жукова. – Москва : Мир, 1975. – 400 с.
49. Барфут, Дж. Полярные диэлектрики и их применение / Дж. Барфут, Д. Тейлор; пер. с англ. Л. А. Шувалова. – Москва : Мир, 1981. – 526 с.
50. Gopalan, V. In situ video observation of 180° domain kinetics in congruent LiNbO₃ / V. Gopalan, Q. X. Jia, T. E. Mitchell // Appl. Phys. Lett. – 1999. – V. 75, № 16. –P. 2482–2484.
51. Seyedhosseini, E. Tip-induced domain structures and polarization switching in ferroelectric amino acid glycine / E. Seyedhosseini, I. Bdikin, M. Ivanov, D. Vasileva, A. Kudryavtsev, B.J. Rodriguez, A.L. Kholkin // J. Appl. Phys. – 2015. –V. 118, № 7. –P. 072008.
52. Alikin D.O. Tip-induced domain growth on the non-polar cuts of lithium niobate single-crystals / D.O. Alikin, A.V. Ievlev, A.P. Turygin, A.I. Lobov, S.V. Kalinin, V.Y. Shur // Applied Physics Letters – 2015. – V. 106, № 18. –P. 182902.
53. Селюк, Б. Пространственный компенсирующий заряд в сегнетоэлектриках / Б. Селюк // Кристаллография – 1968. – Т. 13, № 3. –С. 447–451.
54. Фридкин, В. Сегнетоэлектрики-полупроводники / В. Фридкин. –Москва : Наука, 1976. – 408 с.
55. Иона, Ф. Сегнетоэлектрические кристаллы / Ф. Иона, Д. Ширане; пер. с англ. Л. А. Фейгина и Б. К. Севастьянова под ред. Л. А. Шувалова. – Москва : Мир, 1965. – 555 с.
56. Гавриляченко, В.Г. Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов и ее формирование при фазовых

- переходах / В.Г. Гавриляченко // Дисс. доктор физ.мат. Наук,–Ростов-на-Дону: Ростов. гос. ун-т, 1998. –388 с.
57. Головнин, В.А. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов / В.А. Головнин, И.А. Каплунов, Б.Б. Педько, О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова. –М: Техносфера, 2016. – 272 с. ISBN 978-5-94836-352-3
58. Адер Анна Ильинична. Материаловедение и материалы электронных средств / Адер Анна Ильинична, Денисова Ольга Витальевна // Учебно-методический комплекс Издательство СЗТУ. – 2009. – С. 13.
59. Иоффе, А. Ф. Пьер Кюри / А. Ф. Иоффе // Успехи физических наук. – 1956. – Т. 58, вып. 4. – С. 571–579.
60. Поплавко, Ю. М. Физика активных диэлектриков / Ю. М. Поплавко, Л. П. Переверзева, И. П. Раевский.–Ростов-на-Дону: Южный федеральный университет, 2009. – 478 с.
61. Вербенко, И.А. Бессвинцовая сегнетоэлектрическая керамика на основе ниобатов щелочных металлов: история, технология, перспективы / И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко // Материалы второй Международной молодежной симпозиум «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)» (LFPM-2013): (Ростов-на-Дону – Туапсе, 2–6 сентября 2013 г.) / под ред. Ю.М. Гуфана. – Ростов-на-Дону: изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2013. – Т. 1. – № 2. – С. 52–64.
62. Rodel, J. Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application / J. Rodel, K.G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, D. Damjanovic // J. Eur. Ceram. Soc. – 2015. – V. 35, № 6. – P. 1659–1681.
63. Shrout, T.R. Lead-Free piezoelectric ceramics: alternatives for PZT? / T.R. Shrout, S.J. Zhang // J. Electroceram. – 2007. – V. 19, № 1. – P. 113–126.
64. Wu, J. Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: past, present, and future of phase boundaries / J. Wu, D. Xiao, J. Zhu // Chem. Rev. – 2015. – V. 115, № 7. – P. 2559–2595.

65. Roedel, J. Perspective on the development of lead-free piezoceramics / J. Roedel, W. Jo, K.T. Seifert, E.M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 92, № 6. – P. 1153–1177.
66. Malic, B. Lead-free piezoelectrics based on alkaline niobates: synthesis, sintering and microstructure / B. Malic, A. Bencan, T. Rojac, M. Kosec // *Acta Chim. Slov.* – 2008. – V. 55, № 4. – P. 719–726.
67. Tennery, V.J. Thermal and X-ray diffraction studies of NaNbO_3 – KNbO_3 system / V.J. Tennery, K.W. Hang // *J. Appl. Phys.* – 1968. – V. 39, № 10. – P. 4749–4753.
68. Vousden, P. The structure of ferroelectric sodium niobate at room temperature / P. Vousden // *Acta Crystallogr.* – 1951. – V. 4, № 6. – P. 545–551.
69. Cross, L.E. The optical and electrical properties of single crystals of sodium niobate / L.E. Cross, B.J. Nicholson // *Philos. Mag.* – 1955. – V. 46, № 376. – P. 453–466.
70. Megaw, H.D. The seven phases of sodium niobate / H.D. Megaw // *Ferroelectrics.* – 1974. – V. 7, № 1. – P. 87–89.
71. Koruza, J. Phase transitions of sodium niobate powder and ceramics, prepared by solid state synthesis / J. Koruza, J. Tellier, B. Malic, V. Bobnar, M. Kosec // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 108, № 11. – P. 113509.
72. Ивлиев, М.П. Фазовые состояния и особенности диэлектрических свойств твёрдых растворов ниобатов натрия-калия / М.П. Ивлиев, И.П. Раевский, Л.А. Резниченко, С. И. Раевская, В. П. Сахненко // *ФТТ.* – 2003. – Т. 45, № 10. – С. 1886–1891.
73. Shirane, G. Phase transitions in ferroelectric KNbO_3 / G. Shirane, H. Danner, A. Pavlovic, R. Pepinsky // *Phys. Rev.* – 1954. – V. 93, № 4. – P. 672.
74. Tellier, J. Crystal structure and phase transitions of sodium potassium niobate perovskites / J. Tellier, B. Malic, B. Dkhil, D. Jenko, J. Cilensek, M. Kosec // *Solid State Sci.* – 2009. – V. 11, № 2. – P. 320–324.

75. Baker, D.W. A comprehensive study of the phase diagram of $K_xNa_{1-x}NbO_3$ / D.W. Baker, P.A. Thomas, N. Zhang, A.M. Glazer // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 95, № 9. – P. 091903.
76. Egerton, L. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate / L. Egerton, D.M. Dillon // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1959. –V. 42, № 9. – P. 438–442.
77. Fukada, M. Fabrication of lead-free piezoelectric $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ ceramics by a modified solid-state reaction method / M. Fukada, T. Saito, H. Kume, T. Wada // *IEEE T. Ultrason. Ferr.* – 2008. – V. 55, № 5. – P. 988–993.
78. Zhang, B.P. Effect of sintering temperature on electrical properties of $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics prepared by normal sintering / B.P. Zhang, L.M. Zhang, J.F. Li, X.N. Ding, H.L. Zhang // *Ferroelectrics.* – 2007. –V. 358, № 1. –P. 188–195.
79. Zuo, R. Sintering and electrical properties of lead-free $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ piezoelectric ceramics / R. Zuo, J. Rödel, R. Chen, L. Li // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 89, № 6. – P. 2010–2015.
80. Li, J.F. Ferroelectric and piezoelectric properties of fine-grained $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering / J.F. Li, K. Wang, B.P. Zhang, L.M. Zhang // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. –V. 89, № 2. – P. 706–709.
81. Данцигер, А.Я. Высокоэффективные пьезокерамические материалы / А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко С. И. Дудкина. Справочник. –Ростов-на-Дону:Книга, 1994. – 31 с.
82. 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 // *Official Journal of the European Union.* – 2011. – V. 174, № 54. – P. 88–110.
83. Технический регламент Евразийского экономического союза «Об ограничении применения опасных веществ в изделиях электротехники и радиоэлектроники» (ТР ЕАЭС 037/2016). Принят решением Совета

- Евразийской экономической комиссии от 18 октября 2016 года № 113. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/420387089/>.
84. Saito, Y. Lead-Free piezoceramics / Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura // *Nature*. – 2004. – V. 432, № 7013. – P. 84–87.
85. Cross, E. Materials science: lead-free at last / E. Cross // *Nature*. – 2004. – V. 432, № 7013. – P. 24–25.
86. Вербенко, И.А. Получение и диэлектрические свойства бессвинцовых керамик состава $[(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{1-x}\text{Li}_x](\text{Nb}_{1-y-z}\text{Ta}_y\text{Sb}_z)\text{O}_3$ / И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, К.П. Андрюшин // *Неорг. мат.* –2009. – Т. 45, № 6. – С. 762–768.
87. Damjanovic, D. Contributions to the piezoelectric effect in ferroelectric single crystals and ceramics / D. Damjanovic // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2005. – V. 88, № 10. – P. 2663–2676.
88. Hollenstein, E. Temperature stability of the piezoelectric properties of Li-modified KNN ceramics / E. Hollenstein, D. Damjanovic, N. Setter // *J. Eur. Ceram. Soc.* –2007. – V. 27, № 13–15. – P. 4093–4097.
89. Akdogan, E.K. Origin of high piezoelectric activity in ferroelectric $(\text{K}_{0,44}\text{Na}_{0,52}\text{Li}_{0,04})(\text{Nb}_{0,84}\text{Ta}_{0,1}\text{Sb}_{0,06})\text{O}_3$ ceramics / E.K. Akdogan, K. Kerman, M. Abazari, A. Safari // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92, № 11. – P. 112908.
90. Вербенко, И.А. зависимости электроупругих и дисперсионных свойств бессвинцовых экологически чистых керамик от состава и методов их получения / И.А. Вербенко, К.П. Андрюшин, А.А. Павелко, В. В. Килесса, Л.А. Резниченко // *Экология промышл. производства*. – 2008. – № 3, – С. 30–34.
91. Вербенко, И.А. Многокомпонентные мультифункциональные электроактивные среды с различной термодинамической предысторией / И.А. Вербенко // *Дисс. канд. физ. мат. Наук*, –Ростов-на-Дону: Науч.исслед. ин-т физики Юж. федер. ун-та, 2009. – 241с.

92. ГОСТ Р 8.937–2017 Сегнетопьезоэлектрические керамические материалы на основе ниобатов натрия и калия. Диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики при температурах от 0 °С до 100 °С. – Введ. 22.12.2017. – Ростов-н/Д.: ГНМЦ «ССД». НИИ физики ЮФУ. – М.: Изд-во ФГУП «Стандартинформ», 2018. – 11 с. – Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. Национальный стандарт. Стандартные справочные данные.
93. Патент RUS 2580538 Бессвинцовый пьезоэлектрический керамический материал / Авторы: Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, А.В. Павленко, А.В. Марков, В.И. Самойлова. – Оpubл. 10.04.2016. – Бюл. № 10. – Заявка № 2014149867 от 11.12.2014. – Правообл. Южный фед. ун-т. – 2016.
94. Wang, K. Temperature-insensitive (K,Na)NbO₃-based lead-free piezoactuator ceramics / K. Wang, F.Z. Yao, W. Jo, D. Gobeljic, V.V. Shvartsman, D.C. Lupascu, J.F. Li, J. Rödel // Adv. Funct. Mater. – 2013. – V. 23, № 33. – P. 4079–4086.
95. Zhang, S.J. Modified (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ based lead-free piezoelectrics with broad temperature usage range / S.J. Zhang, R. Xia, T.R. ShROUT // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 91, № 13. – P. 132913.
96. Li, J.F. (K,Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics: fundamental aspects, processing technologies, and remaining challenges / J.F. Li, K. Wang, F.Y. Zhu, L.Q. Cheng, F.Z. Yao // J. Am. Ceram. Soc. – 2013. – V. 96, № 12. – P. 3677–3696.
97. Guo, Y. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃–LiNbO₃ ceramics / Y. Guo, K.I. Kakimoto, H. Ohsato // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 85, № 18. – P. 4121 – 4123.
98. Li, M. Improved thermal stability of the piezoelectric properties of (Li, Ag)-co-modified (K, Na)NbO₃-based ceramics prepared by spark plasma sintering / M. Li, N.Y. Chan, D. Wang // Journal of the American Ceramic Society. – 2017. – V. 100, № 7. – P. 2984 – 2990.

99. Вербенко, И.А. Корреляционные связи состав (химическая композиция) – структура (фазовая диаграмма) – свойства (диэлектрические, пьезоэлектрические, механические) в многокомпонентной системе на основе ниобатов натрия-калия / И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, К.П. Андришин // Экология промышленного производства. – 2009. – № 1. – С. 51–59.
100. Higashide, K. Temperature dependence on the piezoelectric property of $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_{3-x}\text{LiNbO}_3$ ceramics / K. Higashide, K.I. Kakimoto, H. Ohsato // J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. – V. 27, № 13–15. – P. 4107–4110.
101. Hollenstein. E. Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics / E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, N. Setter // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 87, № 18. – P. 182905.
102. Садыков, Х.А. Влияние ионов переходных 3d-металлов на формирование электрофизических свойств поликристаллических материалов на основе ниобатов щелочных металлов / Х.А. Садыков, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, С.И. Дудкина, А.Г. Абубакаров // Известия РАН. Сер. физ. – 2013. – Т. 77, № 9. – С. 1253–1255.
103. Садыков, Х.А. Эффекты простого и комбинированного модифицирования ниобатных материалов, не содержащих токсичные элементы / Х.А. Садыков, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, С.И. Швецова, А.В. Павленко, Л.А. Шилкина // Конструкции из композиционных материалов. – 2013. – № 3. – С. 45–55.
104. Павленко, А.В. Влияние оксида никеля на диэлектрические, пьезоэлектрические параметры композиционных материалов на основе ниобатов щелочных металлов / А.В. Павленко, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, С.И. Дудкина // Кон. из комп. матер. – 2015. – Т. 1, – С. 60–64.

105. Zhang, S.J. Characterization of lead free $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-LiSbO_3$ piezoceramic / S.J. Zhang, R. Xia, T.R. Shrout, G.Z. Zang, J.F. Wang // Solid State Commun. –2007. – V. 141, № 12. – P. 675–679.
106. Садыков, Х.А. Особенности диэлектрических спектров ниобатных материалов, модифицированных оксидами марганца и меди / Х.А. Садыков, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, А.Г. Абубакаров // Изв. РАН. Сер. физ. – 2014. – Т. 78, № 1. – С.108–109.
107. Дамбекалне, М.Я. Влияние модифицирования на пьезоэлектрические свойства и текстуру керамики твёрдых растворов ниобата калия и натрия / М.Я. Дамбекалне, Г.Д. Янсон, Э.Ж. Фрейденфельд, В.С. Бондаренко, В.В. Чкалова // Электронная техника. Сер. 14. Материалы (Неорганические диэлектрики). – 1969. – № 8. – С. 33–35.
108. Фрейденфельд, Э.Ж. Физико-химические основы синтеза и электрические свойства керамических и стеклокристаллических пьезоэлектриков / Э.Ж. Фрейденфельд // Дисс. докт. техн. Наук,– Рига,1972. – 44 с.
109. Янсон, Г.Д. Кинетика спекания сегнетокерамики на основе щелочных ниобатов, модифицированных оксидами щелочноземельных элементов / Г.Д. Янсон, Э.Ж. Фрейденфельд // В кн. : Тез докл. IV межотраслевого совещания по методам получения и анализа ферритовых, сегнето-, пьезоэлектрических и конденсаторных материалов и сырья для них: – Донецк: ВНИИРеактивэлектрон, –1972.– С.30; В кн.: Материалы IV Межотраслевого совещания. М.–1973. – С. 40–45.
110. Янсон, Г.Д. Керамические твёрдые растворы метаниобатов калия и натрия, модифицированных ионами щелочноземельных металлов / Г.Д. Янсон, И.В. Фельдмане // В кн.: Пьезо- и сегнетоматериалы и их применение: Материалы семинара. М.: МДНТП. –1972. – С. 36– 38.
111. Wang, R.P. Phase diagram and enhanced piezoelectricity in the strontium titanate doped potassium-sodium niobate solid solution / R.P. Wang, R.J. Xie,

- K. Hanada, K. Matsusaki, H. Bando, M. Itoh // *Phys. Status Solidi(A)*. – 2005. – V. 202, № 6. – P. R57–R59.
112. Wang, R.P. Tuning the orthorhombic-rhombohedral phase transition temperature in sodium potassium niobate by incorporating barium zirconate / R.P. Wang, H. Bando, T. Katsumata, Y. Inaguma, H. Taniguchi, M. Itoh // *Phys. Status Solidi (RRL)–Rapid Research Letters*.–2009. – V. 3, № 5. – P. 142–144.
113. Wang, R.P. Temperature stability of lead-free niobate piezoceramics with engineered morphotropic phase boundary / R.P. Wang, K. Wang, F.Z. Yao, J.F. Li, F.H. Schader, K.G. Webber, W. Jo, J. Rödel // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2015. – V. 98, № 7. – P. 2177–2182.
114. Wang, X.P. Giant piezoelectricity in potassium-sodium niobate lead-free ceramics / X.P. Wang, J.G. Wu, D.Q. Xiao, J.G. Zhu, X.J. Cheng, T. Zheng, B. Zhang, X. Lou, X. Wang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136, № 7. – P. 2905–2910.
115. Фесенко, Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество/ Е.Г. Фесенко. – М.: Атомиздат, 1972. – 248 с.
116. Verbenko, I.A. Glass Ceramics Based on Alkali Metal Niobates / I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, A.G. Abubakarov, L.A. Shilkina, S.I. Dudkina, A.A. Pavelko // *Inter. J. of Appl. Engin. Research*. – 2015. – V. 10, № 2. – P. 4007–4010.
117. Matsubara, M. Sinterability and piezoelectric properties of (K,Na)NbO₃ ceramics with novel sintering aid / M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta, S. Hirano // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 43, № 10R. – P. 7159–7163.
118. Park, S.H. Microstructure and piezoelectric properties of ZnO-added (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ ceramics / S.H. Park, C.W. Ahn, S. Nahm, J.S. Song // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 43, № 8b. – P. L1072–L1074.
119. Ryu, J. Sintering and piezoelectric properties of KNN ceramics doped with KZT / J. Ryu, J.J. Choi, B.D. Hahn, D.S. Park, W.H. Yoon, K.Y. Kim // *IEEE T. Ultrason. Ferr.* – 2007. – V. 54, № 12. – P. 2510–2515.

120. Chen, K.P. Effect of borax addition on sintering and electrical properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ lead-free piezoceramics / K.P. Chen, F.L. Zhang, J.Q. Zhou, X.W. Zhang, C.W. Li, L.N. An // *Ceram. Int.* – 2015. – V. 41, № 8. – P. 10232– 10236.
121. Bernard, J. Low-temperature sintering of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics / J. Bernard, A. Bencan, T. Rojac, J. Holc, B. Malic, M. Kosec // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 91, № 7. – P. 2409– 2411.
122. Matsubara, M. Processing and piezoelectric properties of lead-free $(K,Na)(Nb,Ta)O_3$ ceramics / M. Matsubara, T. Yamaguchi, W. Sakamoto, K. Kikuta, T. Yogo, S. Hirano // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2005. – V. 88, № 5. – P. 1190– 1196.
123. Chen, Q. Piezoelectric properties of $K_4CuNb_8O_{23}$ modified $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ leadfree piezoceramics / Q. Chen, L. Chen, Q. Li, X. Yue, D. Xiao, J. Zhu, X. Shi, Z. Liu // *Journal of Applied Physics.* – 2007. – V. 102, № 10. – P. 104109.
124. Matsubara, M. Synthesis and characterization of $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.7}Ta_{0.3})O_3$ piezoelectric ceramics sintered with sintering aid $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$ / M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta, S. Hirano // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 44, № 9R. –P. 6618–6623.
125. Yang, M.R. An ultrasonic therapeutic transducers using lead-free $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $CuNb_2O_6$ ceramics / M.R. Yang, S.Y. Chu, C.C. Tsai // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2010. – V. 507, № 2. –P. 433–438.
126. Yang, M.R. Disk-type piezoelectric transformer of a $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $CuNb_2O_6$ lead-free ceramic for driving T5 fluorescent lamp / M.R. Yang, S.Y. Chu, I.H. Chan, S.L. Yang // *J. of Alloys and Compounds.* – 2012. – V. 522,– P. 3–8.
127. Yang, M.R. Fabrication and characterization of $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ - $CuNb_2O_6$ lead-free step-down piezoelectric transformers / M.R. Yang, S.Y. Chu, I.H. Chan, S.K. Huang // *J. of Applied Physics.* – 2011. – V. 110, № 4. – P. 044503

128. Yang, M.R. Piezoelectric and ferroelectric properties of CN-doped $K_{0.5}Na_{0.5}O_3$ lead-free ceramics / M.R. Yang, C.C. Tsai, C.S. Hong, S.Y. Chu, S.L. Yang // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – V. 108, № 9. – P. 094103.
129. Садыков, Х.А. Особенности синтеза и спекания экологически безопасных материалов с участием ниобатов натрия и меди / Х.А. Садыков, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, А.Г. Абубакаров, Л.А. Шилкина // *Экология промышленного производства*. – 2013. – № 2. – С. 44–49.
130. Matsubara, M. Sintering and piezoelectric properties of potassium sodium niobate ceramics with newly developed sintering aid / M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta, S. Hirano // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2005. – V.44, № 1A. – P. 258–263.
131. Patent WO 2015163685 (A1) Lead-free piezoelectric material for vehicle knock sensor, method for manufacturing same, and vehicle knock sensor comprising same / Invent.: S. Nahm. – Assignee: LEE, Dong Gun (KR). – South Korea, 2015.
132. Patent US 9,006,959B2 Lead-free piezoelectric ceramic composition, piezoelectric element comprising same, knock sensor, and process for production of lead-free piezoelectric ceramic composition / Invent.: M. Yamazaki, T. Matsuoka, K. Yamagiwa, K. Ohbayashi. – Assignee: NGK Spark Plug Co. Ltd. Aichi (JP). – Appl. № 13/392,030. – Prior pub. date US2012/0146462A1 14.06.2012. – 2015.
133. Park, B.C. Highly enhanced mechanical quality factor in lead-free $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ piezoelectric ceramics by codoping with $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$ and CuO / B.C. Park, I.K. Hong, H.D. Jang, V.D.N. Tran, W.P. Tai, J.S. Lee // *Mater. Lett.* – 2010. – V. 64, № 14. – P. 1577–1579.
134. Han, H.S. Hardening behavior and highly enhanced mechanical quality factor in $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ -based ceramics / H.S. Han, J. Koruza, E.A. Patterson, J. Schulthei, E. Erdem, W. Jo, J.S. Lee, J. Rödel // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2017. – V. 37, № 5. – P. 2083–2089.

135. Eichel, R.A. Interactions of defect complexes and domain walls in CuO-doped ferroelectric (K,Na)NbO₃ / R.A. Eichel, E. Erueal, P. Jakes, S. Koerbel, C. Elseasser, H. Kungl, J. Acker, M.J. Hoffmann // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 102, № 24. – P. 242908.
136. Садыков, Х.А. Фазы, микроструктура, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства твердых растворов системы NaNbO₃–CuNb₂O₆, приготовленных из Nb₂O₅ различных квалификаций / Х.А. Садыков, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, И.А. Вербенко, С.И. Дудкина, Г.М. Константинов, Е.Ю. Гаврилова // *Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Анализ современного состояния и перспективы развития*. – 2013. – Т. 2. – Вып. 2. – С. 164–183.
137. Иваненко, В.И. синтез сегнетоэлектрических и люминесцентных сложных оксидов редких элементов / В.И. Иваненко, Э.П. Локшин., О.Г. Громов, В.Т. Калинин. : Кольского научного центра РАН, 2009. –153с.
138. Лисицина, С.О. Систематизация бинарных систем твердых растворов ниобата натрия по характеристикам вторых компонентов/ С.О. Лисицина, И.П. Раевский, Г.А. Гегузина // *ЖТФ*. –1986. – Т.56, № 6, – С.1150–1154.
139. Раевский, И.П. Смотряков В.Г., Емельянова С.М. и др. Диэлектрические свойства монокристаллов в поликристаллических твердых растворов на основе ниобата натрия. Томск. 1981. Деп. в ВИНТИ. № 3343–81.
140. Раевский, И.П. Монокристаллы твердых растворов на основе ниобата натрия/ И.П. Раевский, В.Г. Смотряков, С.О. Лисицина , С. М.Зайцев, С. В. Селин // *Изв.АН СССР. Неорг.материалы*. –1985. – Т.21, № 5. – С. 846–849.
141. Mitchell, R.H. The crystal structure of lueshite at 298 K resolved by high-resolution time-of-flight neutron powder diffraction / R.H. Mitchell, B.J. Kennedy, K.S. Knight // *Physics and Chemistry of Minerals*. –2018.–V.45, № 1. – P.77–83.

142. Mitchell, R.H. Observations on the crystal structures of lueshite / R.H. Mitchell, P.C. Burns, K.S. Knight, C.J. Howard, A.R. Chakhmouradian // *Phys. Chem. Minerals.* –2014.–V.41, № 6. – P.393–401.
143. Johnston, K.E. The polar phase of NaNbO_3 : a combined study by powder diffraction, solid state NMR, and first principles calculations / K.E. Johnston, C.C. Tang, J.E. Parker, K.S. Knight, P. Lightfoot, S.E. Ashbrook // *J. Am. Chem. Soc.*–2010.–V.132, № 25. – P.8732–8746.
144. Glazer, A.M. The classification of tilted octahedra in perovskites / A.M. Glazer// *Acta Cryst.* –1972.–V.28, № 11. – P.3384–3392.
145. Peel, M.D. New twists on the perovskite theme: crystal structures of the elusive phases R and S of NaNbO_3 / M.D. Peel, S.P. Thompson, A. Daud-Aladine, S.E. Ashbrook, P. Lightfoot // *Inorg. Chem.* –2012.–V.51, № 12. – P.6876–6889.
146. Mitchell, R.H. Nomenclature of the perovskite supergroup: a hierarchical system of classification based on crystal structure and composition / R.H. Mitchell, M.D. Welch, A.R. Chakhmouradian // *Mineral Mag. Chem.*–2017.–V.81, № 3. – P.411–461.
147. Safianikoff, A. Un nouveau minéral de niobium / A. Safianikoff // *Academie des Seances Royale de l'Outre-mer Bulletin.* –1959.–V.5,– P.1251–1255.
148. Mitchell, R.H. The crystal structures of lueshite and NaNbO_3 / R.H. Mitchell, P.C. Burns, A.R. Chakhmouradian, I. Levin. *International Mineralogical Association Meeting.* Edinburgh, Scotland Abstract A9-5, 2002.
149. Kennedy, B.J. The influence of composition and temperature on the phases of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZrO}_3$ perovskites: a high resolution powder diffraction study / B.J. Kennedy, C.J. Howard, G.J. Thorogood, J.R. Hester // *J. Solid State Chem.*–2001.–V.161, № 1. – P.106–112.
150. Peel, M.D. Unusual phase behaviour in the piezoelectric perovskite system $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ / M.D. Peel, S.E. Ashbrook, P. Lightfoot // *Inorg Chem.*–2013.–V.52, № 15. – P.8872–8880.

151. Kennedy, B.J. Powder neutron diffraction study of the high temperature phase transitions in NaTaO₃/ B.J. Kennedy, A.K. Prodjosantoso, C.J. Howard // J. Phys. Conden. Matter.–1999.–V.11, № 33. – P.6319–6327.
152. Окадзаки, К. Технология керамических диэлектриков / К. Окадзаки. – М.: Энергия, 1976 – 336 с.
153. Binnig, G. Atomic force microscope / G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber // Phys. Rev. Lett. – 1986. –V. 56, № 9. – P. 930–933.
154. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д.Ньюбери, П.Эчлин, Д.Джой, Ч.Фиори, Ф. Лифшин. в двух книгах. Пер. с англ. Р. С. Гвоздовер, Л. Ф. Комоловой. –М.: Мир, 1984. –303 с.
155. Thong, T.L. Electron Beam Testing Technology Editing/ T.L.Thong. –New York: Plenum Press, 1993. –478 p.
156. Бронштейн, И.М. Вторичная электронная эмиссия / И.М. Бронштейн, Б.С. Фрайман. – М.: Наука,1969. –408 p.
157. Ono, A. Point to Ponder for Observation of Fine Surface Structure / A. Ono, K.Ueno, J.Ohyama // Jeol News. – 1986. –V. 24E, № 3. – P. 40–44.
158. Mogami, A. Ultimate Spatial Resolution In Scanning Auger Electron Microprobe/ A.Mogami // Jeol News. – 1986. –V. 24E, № 3. – P. 45–48.
159. Jonscher, A.K. Dielectric relaxation in solids / A.K. Jonscher // London: Chelsea Dielectrics Press Limited.– 1983.– 400 p.
160. Jonscher, A.K. Universal relaxation law: a sequel to Dielectric relaxation in solids/ A.K. Jonscher. –London:Chelsea Dielectrics Press Limited,1996.–415p.
161. Галяйрова, Н.М. Эмпирическое описание областей диэлектрической дисперсии с линейной зависимостью между проницаемостью и потерями / Н.М. Галяйрова // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики.Тверь: ТГУ. – 1991. – С. 98–104.
162. Поплавко, Ю.М. Физика диэлектриков / Ю.М. Поплавко. –Киев: Вища школа. Головное изд-во.– 1980.– 400 с.

163. Jonscher, A.K. The physical origin of negative capacitance / A.K.Jonscher// J. Chem. SOC., Faraday Trans. 2. – 1986. –V. 82, № 1. – P. 75–81.
164. Felix, A.A. Schottky-type grain boundaries in CCTO ceramics /A.A. Felix, M.O. Orlandi, J.A. Varela // Solid State Communications.–2011. –V.151, №19. – P. 1377–1381.
165. Kwok, H. L. Understanding negative capacitance effect using an equivalent resistor- capacitor circuit/ H. L. Kwok //Phys. stat. sol. – 2008. –V. C 5, № 2. – P. 638–640.
166. Gavrilova, N. D. Negative dielectric permittivity of poly (acrylic acid) pressed pellets / N.D. Gavrilova, V.K. Novik, A.V. Vorobyev, I.A. Malyskina // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2016. –V. 452,– P. 1–8.
167. Sakowski-Cowley, A. C. The structure of sodium niobate at room temperature, and the problem of reliability in pseudosymmetric structures/ A. C. Sakowski-Cowley, K. Łukaszewicz, H. D. Megaw // Acta Cryst. – 1969. – V. B25, № 5. – P. 851–865.
168. Мищук, Д.О. Структурные особенности и диэлектрические свойства твердых растворов ниобата натрия в ниобатах La, Nd / Д.О. Мищук, О.И. Вьюнов, О.В. Овчар, А.Г. Белоус // Неорганические материалы.–2004.–Т. 40, № 12. – С.1508–1514.
169. Kohler, J. NaNb₁₀O₁₈—ein neues Oxoniobat mit [Nb₆O₁₂]-Clustern / J. Kohler, A. Simon. Z. Anorg // Chem. –1989.–V.572, № 1. – P.7–17.
170. Malyskina, O. V. Dispersion of the Polarization Processes in Ca_{0.32}Ba_{0.68}Nb₂O₆ Crystals / O. V. Malyskina, A. Yu. Eliseev, J. Dec // Crystallography Reports.–2017.– V.62, № 3.–P.437–440.
171. Malyskina, O. V. Dispersion of Switching Processes in Ferroelectric Ceramics / O. V. Malyskina, A. Yu. Eliseev, R. M. Grechishkin // Advances in Condensed Matter Physics. –2017.– V.2017, ID 2507808, 5 pages.
172. Wubbenhorst, M. Analysis of complex dielectric spectra. I. One-dimensional derivative techniques and three-dimensional modeling / M.

Wubbenhorst, J. van Turnhout // J. Non-Cryst. Solids.–2002.–V.305, № (1–3)
– P.40–49.

173. Пугачев, С.И. Экспериментальное исследование СВЧ-металлизации пьезокерамики / С.И. Пугачев, И.А. Эмбиль, О.В. Малышкина, А.А. Топчиёв // Морские интеллектуальные технологии. –2014 –Т.2, №2.– С.72–78.