

На правах рукописи

АЛИ МАЙС

**ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НИОБАТА
НАТРИЯ**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тверь – 2023

Работа выполнена на кафедре прикладной физики и в лаборатории твердотельной электроники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной университет».

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

Официальные оппоненты: **Вербенко Илья Александрович**, доктор физико-математических наук, ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», директор Научно-исследовательского института физики

Киселев Дмитрий Александрович, Ph.D., кандидат физико-математических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», заведующий лабораторией физики оксидных сегнетоэлектриков

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

Защита состоится 22 декабря 2023 г. в 12-30 на заседании диссертационного совета 24.2.411.03 при Тверском государственном университете по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

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

Автореферат разослан « » _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Е.В. Барабанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. 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; пьезоэлектрическая 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 °С) является присутствие в структуре образцов фазы $\text{NaNb}_{10}\text{O}_{18}$;
4. выявлено, что структурный фазовый переход **Q (P2₁ma)** фаза → **R (Pmmm)** фаза (370 °С) 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 сегнетоэлектри-

ческих 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 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 $\text{NaNb}_{10}\text{O}_{18}$ ($\mathbf{P2}_1/\mathbf{c}$) и ее отсутствие в керамиках состава NN650 и NN700 является причиной нахождения образцов в антисегнетоэлектрической \mathbf{P} (\mathbf{Pbcm}) фазе (образцы с двойным синтезом) или сегнетоэлектрической \mathbf{Q} ($\mathbf{P2}_1/\mathbf{ma}$) фазе (образцы с одиночным синтезом). Характер дисперсии диэлектрической проницаемости образцов керамики NN зависит от температурного режима синтеза материала ниобата натрия только в низкотемпературных структурных \mathbf{Q} или \mathbf{P} фазах.
2. Причиной релаксационных процессов с наиболее вероятным временем релаксации 10^{-6} секунд у составов NN650 и NN700 в \mathbf{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 \mathbf{R} (\mathbf{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. Черногоровка; XXVII Каргинские чте-

ния. 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Первая глава посвящена обзору литературы. Рассмотрены общие сведения о сегнетоэлектричестве. Приведен обзор имеющихся в литературе исследований NN, а также физических характеристик материалов на его основе. Подробно рассмотрены возможные кристаллические структуры и соответствующие структурные фазовые переходы материала NN [5].

Во второй главе рассмотрены получение пьезоэлектрической керамики и методы исследования. Описан общий подход к производству нио-

батов щелочных и щелочноземельных металлов методом твердофазного синтеза.

В работе твердофазный синтез материала для получения керамики NN осуществлялся тремя различными способами: одиночный синтез при температуре 650°C (NN650) или 700°C (NN700); и двойной синтез (NN700-700) – оба при 700°C. Образцы прессовались в форме таблеток диаметром 10,4 мм и толщиной 1 – 3 мм под давлением 600 атмосфер.

Спекание образцов NN700-700 осуществлялось в течение 4 часов при температурах 700, 1000, 1100, 1150, 1250 и 1400 °С. В процессе спекания происходила усадка материала образцов (диаметр заготовки составлял 10,4 мм). Поскольку (см. таблицу 1) плотность образцов NN, спеченных при температуре 1100°C и выше не зависит от температуры спекания, образцы NN650 и NN700 спекались при температуре 1100 °С.

Таблица 1. Размер и плотность образцов состава NN700-700 в зависимости от температуры спекания

Т, °С	700	1000	1100	1150	1250	1400
Диаметр, 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

В этой же главе описаны используемые в работе современные экспериментальные методики по исследованию структуры: сканирующей зондовой микроскопии и растровой электронной микроскопии (РЭМ); и диэлектрических свойств: метод диэлектрической спектроскопии, метод макроскопического исследования петель диэлектрического гистерезиса и метод динамического пироэффекта.

Третья глава посвящена исследованию структуры и диэлектрических свойств образцов NN700-700, спеченных при различных температурах. Исследования на растровом электронном микроскопе JEOL 6610 LV показали, что уплотнение частиц порошка и рост зерен происходит в температурном интервале от 700 до 1100 °С. При дальнейшем увеличении температуры спекания структура зерен от температуры спекания не зависит (рис. 1). Применение метода микроскопии пьезоотклика (PFM) на атомно-силовом микроскопе Nanoeducator-II («NT-MDT») с разрешением 30 нм позволила выявить присутствие доменной структуры внутри зерен образцов NN700-700, спеченных при температуре 1400°C.

На основании проведенных исследований температурных и частотных зависимостей диэлектрической проницаемости (рис. 2) сделан вывод, что образец керамики NN700-700, спеченный при 1100°C, не уступает по своим структурным свойствам образцу, спеченному при 1400°C, а по величине диэлектрической проницаемости даже его превосходит. В связи с этим, дальнейшие исследования проводились на образцах с температурой спекания 1100°C.

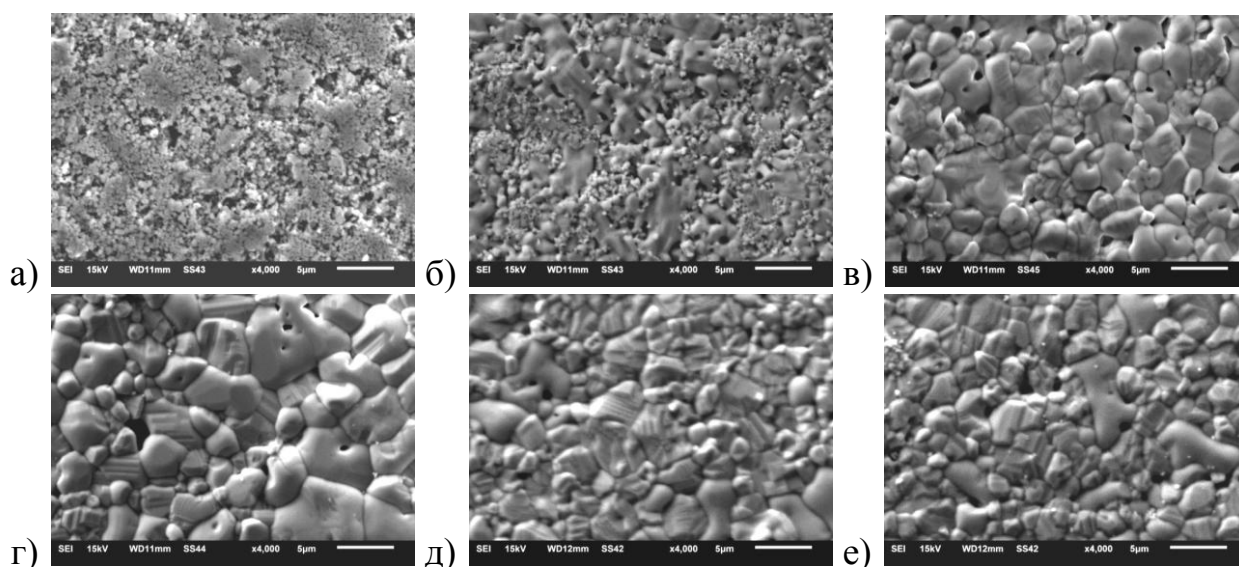


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности образцов NN700-700, спеченных при 700 (а), 1000 (б), 1100 (в), 1150 (г), 1250 (д) и 1400 (е) °С. Масштабная метка 5 мкм.

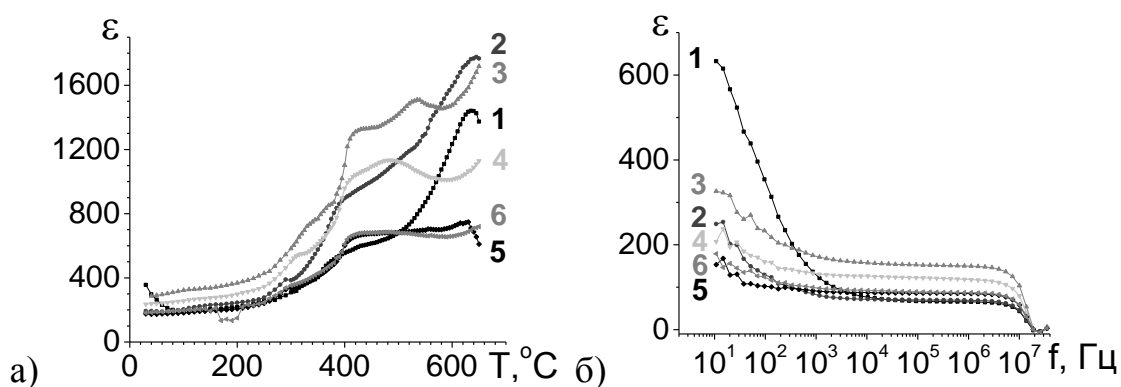


Рис. 2. Температурные (а) и частотные (при 30 °С) (б) зависимости диэлектрической проницаемости образцов NN700-700, спеченных при температурах 700 (кривая 1), 1000 (кривая 2), 1100 (кривая 3), 1150 (кривая 4), 1250 (кривая 5) и 1400 (кривая 6) °С.

В четвертой главе представлены основные результаты работы. Исследования проводились на образцах NN спеченных при температуре 1100°C, материал ниобат натрия для которых синтезировался по разным технологиям (NN650, NN700 и NN700-700). Исключение повторного синтеза привело к достаточно сильному укрупнению зерен керамики NaNbO_3 (ср. рис. 1. и рис. 3). У образцов, спеченных при 1100°C, материал которых получен одиночным синтезом, на поверхности зерен наблюдается четко выраженная полосовая доменная структура, тогда как у образцов NN700-700 подобная доменная структура отсутствовала (рис. 2в). Аналогичная доменная структура наблюдалась при исследовании на атомно-силовом микроскопе в режиме PFM у образцов NN650, NN700 (рис.4 а,б) и у NN700-700, спеченного при 1400°C (рис.4 в).

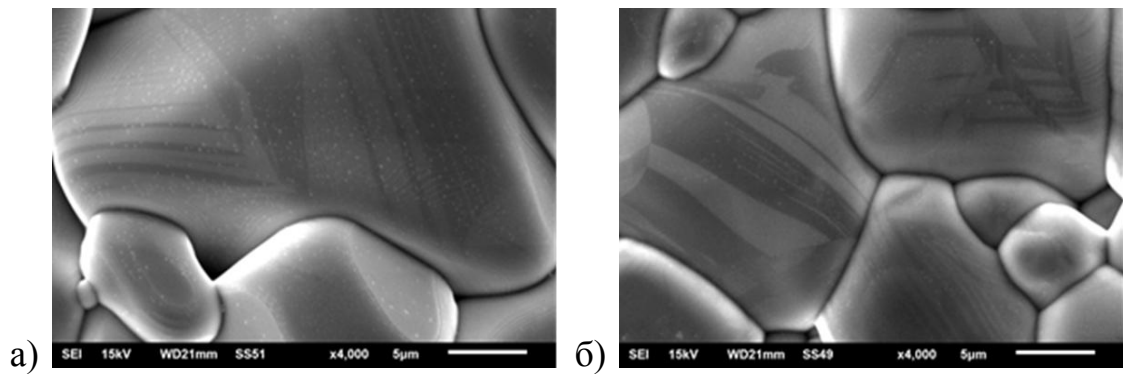


Рис. 3. РЭМ изображения поверхности керамик NN650 (а) и NN700 (б).
 $T_{\text{спек}} = 1100^{\circ}\text{C}$. Масштабная метка 5 мкм.

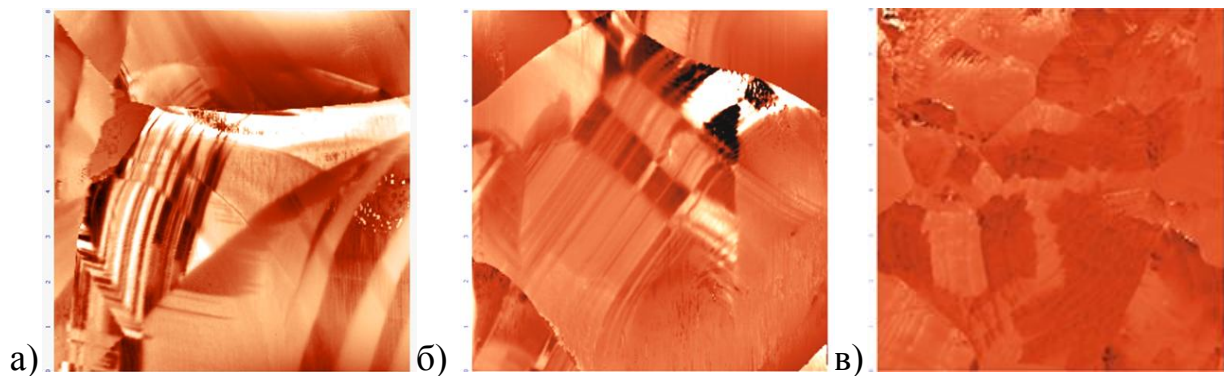


Рис. 4. PFM изображения поверхности образцов керамик NN650 (а) и NN700 (б)
 $T_{\text{спек}} = 1100^{\circ}\text{C}$; NN700-700 (в) $T_{\text{спек}} = 1400^{\circ}\text{C}$. Размер кадра $8 \times 8 \text{ мкм}^2$

Существование спонтанной поляризации на макроскопическом уровне у образцов NN650 и NN700 было подтверждено исследованием петель диэлектрического гистерезиса. Необходимо отметить, что на частотах 50 и 100 Гц, наблюдались только частные петли гистерезиса. Поскольку авторами [7] было показано, что у сегнетоэлектрических материалов с большими коэрцитивными полями петли гистерезиса могут формироваться в процессе саморазогрева (за счет переключения доменов) образца в переменном поле частотой более 100 Гц, нами проведены измерения на частотах 400, 600 и 1000 Гц. У образцов NN650 и NN700 петли диэлектрического гистерезиса полностью раскрылись при измерении на частотах 400 Гц (рис. 5 а, б) и выше. Остаточная поляризация для образца NN650 составила $0,028 \text{ Кл/м}^2$, для образца NN700 – $0,024 \text{ Кл/м}^2$. У образцов NN700-700 петля диэлектрического гистерезиса не только не раскрылась при выдержке в переменном поле большей частоты (рис. 5 в), но и при увеличении частоты поля наблюдалось уменьшение величины переключаемой поляризации.

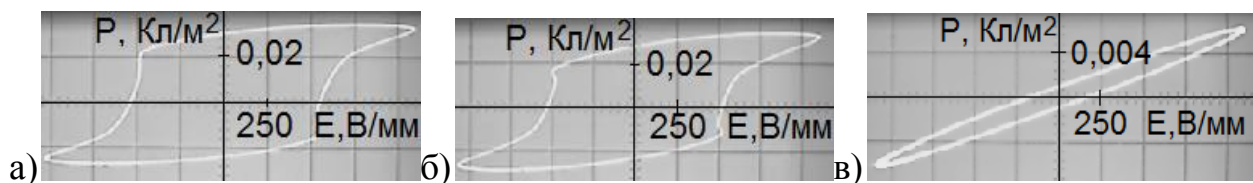


Рис. 5. Петли диэлектрического гистерезиса керамики NN, спеченной при 1100°C . а – NN650, б – NN700, в – NN700-700. $f_{\text{AC}} = 400 \text{ Гц}$

Температурные исследования петель диэлектрического гистерезиса показали, что раскрытие петель в процессе нагрева у образца NN650 начинается при температуре 96°C (Рис. 6 а,б), у NN700 при 125°C . Рост переключаемой поляризации, по всей видимости, обусловлен уменьшением величины коэрцитивного поля. При дальнейшем повышении температуры наблюдалось общее «сужение» петли диэлектрического гистерезиса за счет падения напряжения на образце, обусловленное появлением в образцах проводимости. У образца NN650 оно начиналось при температуре 130°C (рис. 6 в), у NN700 при 150°C . Ток через образец при этом составлял 3 – 4 мА. У образца NN700-700 раскрытие петель в процессе нагрева не наблюдалось. Начиная с температуры 200°C , формировался эллипс потерь, а падение напряжения, вызванное ростом проводимости, фиксировалось, начиная с 250°C . Отсутствие доменной структуры и раскрытия петель диэлектрического гистерезиса позволяет заключить, что образец NN700-700 существует при комнатной температуре в антисегнетоэлектрической **P** фазе, наличие которой отмечалось авторами [6].

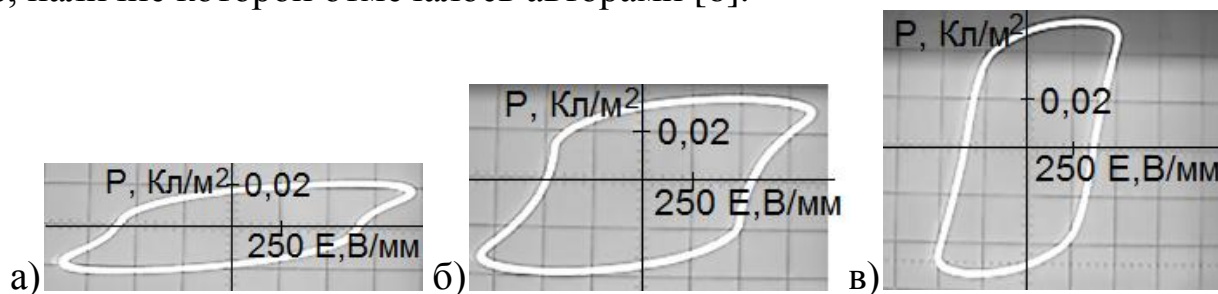


Рис. 6. Петли диэлектрического гистерезиса керамики NN650 спеченной при 1100°C . $f_{AC} = 400$ Гц. Температура 95 (а), 96 (б) и 190 (в) $^{\circ}\text{C}$

Таким образом, показано принципиальное различие сегнетоэлектрических свойств как на микроскопическом уровне (доменная структура), так и в макроскопическом состоянии (петли диэлектрического гистерезиса) образцов NN, полученных одиночным и двойным синтезом материала ниобата натрия.

Для выявления причин такого поведения был проведен рентгенофазовый анализ образцов, полученных одиночным синтезом материала NaNbO_3 – NN650 и NN700, и с двойным синтезом – NN700-700. В результате установлено существование в этих образцах двух фаз (Таблица 2): основная фаза – NaNbO_3 , соответствующая минералу луешиту, имеющему структуру типа перовскита и дополнительная фаза – $\text{NaNb}_{10}\text{O}_{18}$. Поскольку у образцов с одиночным синтезом (NN650 и NN700), она практически отсутствует, тогда как для образца NN700-700 её вхождение около 10%, то нами был сделан вывод о том, что именно существование дополнительной фазы служит причиной различия структуры и сегнетоэлектрических свойств материалов NN, синтезированных различным способом.

Для образцов NN650, NN700 и NN700-700 проведены исследования комплексной диэлектрической проницаемости в широком температурном интервале от 25°C до 600°C.

Таблица 2. Структурные фазы в керамике NN с разными условиями синтеза.

образец	NaNbO ₃ (пр.гр. $P2/m$), %	NaNb ₁₀ O ₁₈ (пр. гр. $P2_1/c$), %
NN700-700	90	10
NN650	> 99	< 1
NN700	> 99	< 1

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. Существенное различие в ходе температурных зависимостей диэлектрической проницаемости образцов NN (рис. 7), синтезированных по разным технологиям, наблюдалось в температурном интервале 350–450 °С, соответствующем согласно [5] **R** фазе. У образцов NN650 и NN700 на температурной зависимости диэлектрической проницаемости (на частотах ниже 2 МГц) при температуре перехода в **R** фазу наблюдается четко выраженный максимум (рис. 7 а,б), аналогичный максимуму диэлектрической проницаемости в точке Кюри сегнетоэлектрических материалов. Существование при этой температуре структурного фазового перехода из сегнетоэлектрической **Q** фазы в **R** фазу подтверждается выполнением закона Кюри-Вейсса для сегнетоэлектрического

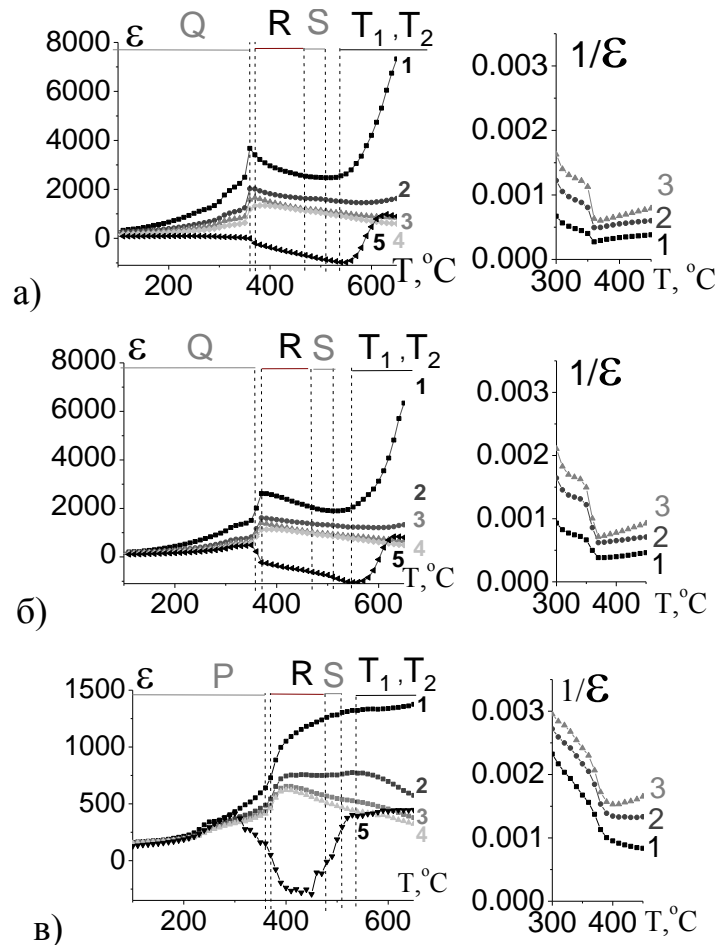


Рис. 7. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (слева) и обратной величины диэлектрической проницаемости (справа) образцов NN650 (а), NN700 (б) и NN700-700 (в). Кривая 1 – частота измерения 1 кГц, 2 – 10 кГц, 3 – 100 кГц, 4 – 1 МГц, 5 – 10 МГц. Буквами вверху отмечены структурные фазы NN по [5]

фазового перехода 1 рода (рис. 7 а,б). У образца NN700-700 максимум при переходе в **R** фазу отсутствует. Следовательно, в данном случае имеет место переход **P** фаза → **R** фаза. Незначительный размытый максимум наблюдается у данного состава только на частотах от 10 кГц до 5 МГц (рис. 7 в) при температуре 400°С, соответствующей **R** фазе. Закон Кюри-Вейсса в данном случае не выполняется (рис. 7 в).

На частотных зависимостях диэлектрической проницаемости керамики NN (рис. 8) обращает на себя внимание наличие резонанса в области частот 9 – 20 МГц, который появляется при температурах выше 360°С, т.е. начиная с **R** фазы. На этих частотах, в диапазоне антирезонансного пика, наблюдается минимум на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости (рис. 7).

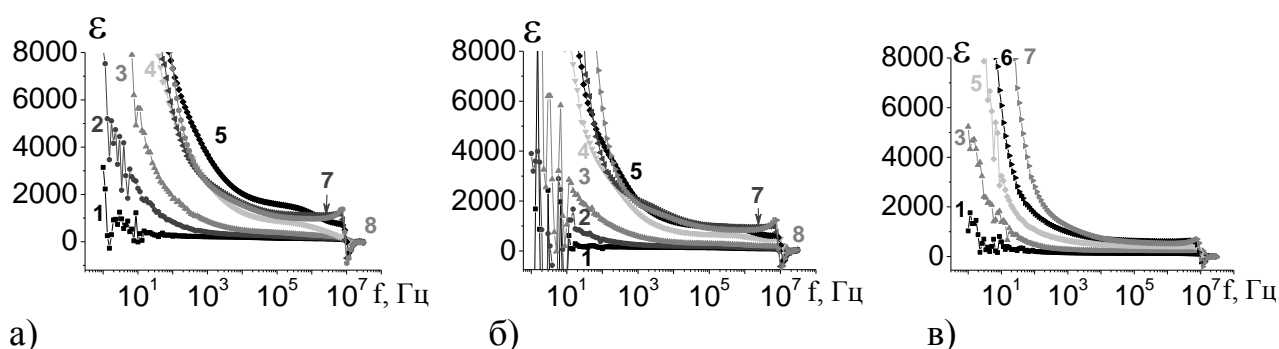


Рис. 8. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости образцов NN650 (а), NN700 (б) и NN700-700 (в). Кривые 1 – 30°С, 2 – 140°С, 3 – 230°С, 4 – 350°С, 5 – 360°С, 6 – 390°С, 7 – 470 °С, 8 – 520°С;

Разброс значений диэлектрической проницаемости, имеющий место на низких частотах, обычно объясняется 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 NN, обладающей при комнатной температуре сегнетоэлектрическими свойствами, скачки диэлектрической проницаемости на низких частотах наблюдаются только до температур порядка 240 – 260°С; у NN с антисегнетоэлектрическими свойствами – до температуры 360°С. Таким образом, естественно предположить, что скачки диэлектрической проницаемости на низких частотах обусловлены в большей степени не столько миграционной поляризацией, сколько движением доменных границ в низкочастотном электрическом поле.

Для детального анализа релаксационных процессов образцов керамики NN были построены диаграммы дисперсии $\epsilon''(\epsilon')$ комплексной диэлектрической проницаемости (рис. 9), на которых наблюдаются три различных механизма релаксационных процессов. «Классическая» дисперсия, имеющая вид дуги полуокружности, описываемая уравнением Гаврильяка–Негами (данный механизм характеризуется бесконечно сильным зату-

ханием и отсутствием инерционных эффектов [8]); линейная дисперсия (в области низких частот) и дисперсия резонансного типа (на частотах выше 1 МГц), диаграмма дисперсии которой имеет вид окружности. Дисперсия резонансного типа согласно [8, 9] соответствует частотному участку резонанса-антирезонанса (рис. 8) и характеризуется сильными инерционными эффектами. Подобное изменение характера дисперсионной зависимости четко прослеживается с увеличением температуры на всех диаграммах комплексной диэлектрической проницаемости образцов NN, построенных по экспериментальным результатам (рис. 9 а–в).

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. 9 а). 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. 9 б) происходит в **Q** фазе на этих же частотах, но постепенно и начинается при температурах ниже фазового перехода из **Q** и **R** фазу. При переходе в **R** фазу (рис. 9 а, б), 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. У образца NN700-700 (рис. 9 в), находящегося в **P** фазе, в высокочастотной области наблюдается только одна дуга окружности, которая уже к 250°C переходит в окружность.

Температурные интервалы, в которых дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости одностипна, соответствуют температурному интервалу существования одной структурной фазы. При сравнительно низких температурах (до 250 °С для состава NN650 и до 300°C 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. 3). Наиболее вероятное время релаксации τ_ε рассчитывалось по формуле [8]:

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

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. 9 г).

Следует отметить, что два различных механизма дисперсии, наблюдаемые на высоких частотах до температур возникновения проводимости, имеют место только у образцов NN, полученных одиночным синтезом. Наиболее вероятное время релаксации 10^{-8} с, соответствующее тепловому ионному механизму поляризации, наблюдается во всем исследуемом температурном интервале у всех образцов. Тогда как релаксационные меха-

низмы, имеющие порядок наиболее вероятного времени релаксации 10^{-6} с присутствуют только в области существования сегнетоэлектрической фазы у образцов NN650 и NN700. Это есть время релаксации колебательного движения доменных границ.

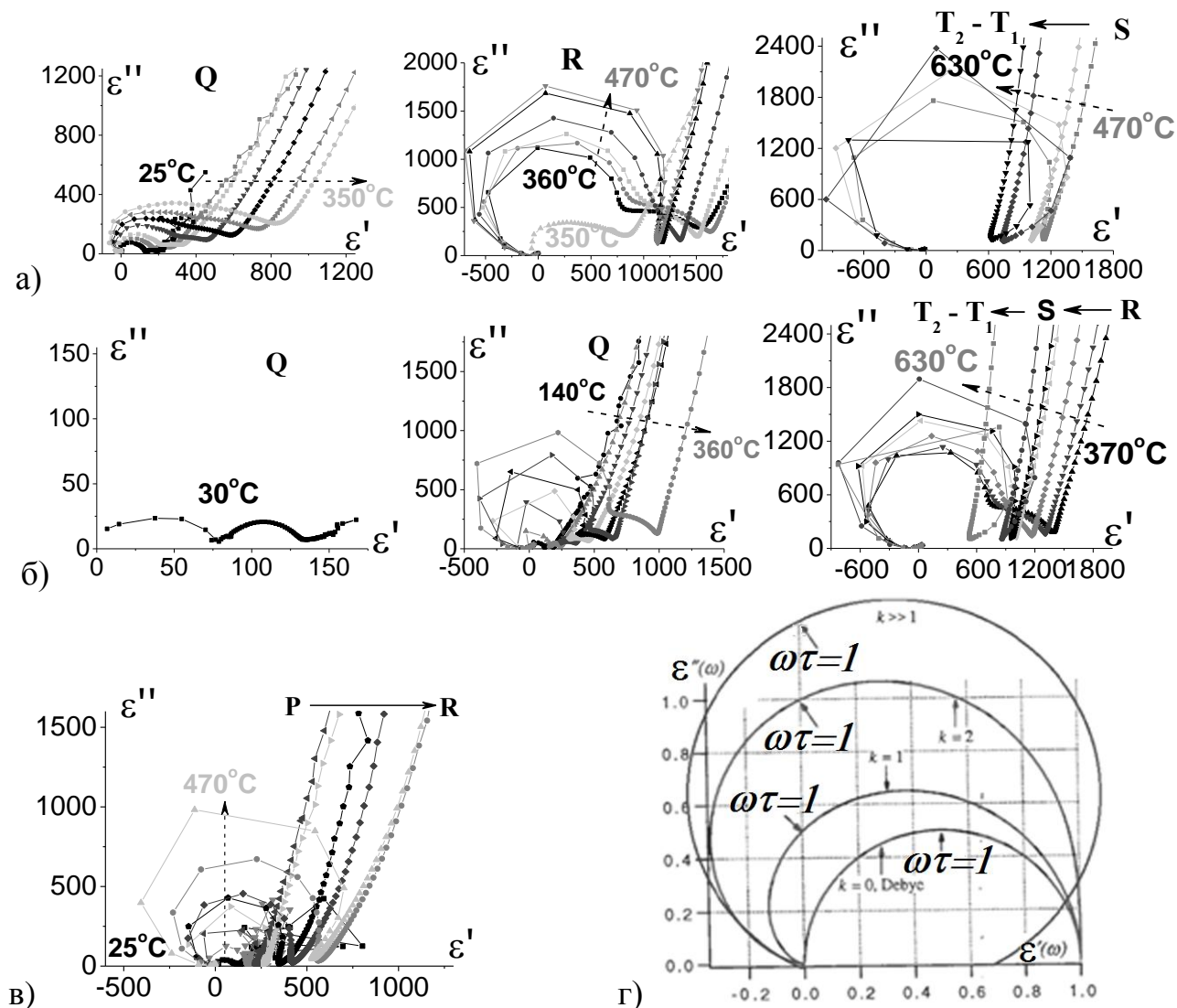


Рис. 9. Диаграммы дисперсии диэлектрической проницаемости.

Эксперимент для образцов NN650 (а), NN700 (б), NN700-700 (в). Буквами отмечены структурные фазы NN по [5]. Пунктирными стрелками показано направление трансформации диаграмм дисперсии при увеличении температуры образца. (г) теория по [8]: 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, аperiodический 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. $k \gg 1$ – дисперсия резонансного типа (сильные инерционные эффекты, т.е. слабозатухающие колебания).

Поскольку пик отрицательной диэлектрической проницаемости в керамике NN приходится на область 9 – 15 МГц (рис. 8), мы не можем говорить о релаксационных процессах, связанных с упругой ионной поляризацией. В тоже время, присутствие на этих частотах пика потерь и спада действительной части комплексной диэлектрической проницаемости (т.е. $\varepsilon'(f) < 0$), означает согласно [9] наличие в образцах релаксационных процессов. А смена знака $\varepsilon'(f)$ (минимум на частотной зависимости $\varepsilon(f)$) и трансформация диаграмм дисперсии в окрестность (рис. 9) свидетельствуют о существовании резонансных явлений [8, 9]. 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 дисперсии резонансного типа диэлектрической проницаемости при температурах **R** фазы и выше. Анализ дисперсионных зависимостей показал, что в высокотемпературных структурных фазах (**R**, **S**, **T₁** и **T₂**) характер релаксационных процессов не зависит от типа синтеза материала ниобата натрия (одиночный или двойной).

Таблица 3. Наиболее вероятное время релаксации образцов NN.

Образец	T, °C	$\tau_{\varepsilon_1}, 10^{-8}$ с	$\tau_{\varepsilon_2}, 10^{-6}$ с	$\tau_{\beta}, 10^{-4}$ с
NN650	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
NN700	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
NN700-700	300	1,3	–	4,7
	360	1,4	–	2,1
	370	1,5	–	1,6

Сильное возрастание действительной части диэлектрической проницаемости на низких частотах (рис. 8), согласно [10], 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 то-

ковые 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. 8), пропадающих с повышением температуры при резком возрастании действительной части диэлектрической проницаемости и появлении в образце проводимости, наблюдаемое при исследовании петель диэлектрического гистерезиса (рис. 6), подтверждает это предположение.

Для анализа линейных участков (рис. 9 а–в) был применен эмпирический расчетный прием [11] и построены диаграммы диэлектрического модуля $\beta''(\beta')$ (рис. 10). Расчет диэлектрического модуля β^* производился по формуле: (2)

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

По диаграммам дисперсии $\beta''(\beta')$ были рассчитаны наиболее вероятное время релаксации низкочастотной области τ_β для всех исследуемых составов (табл. 3). Расчет τ_β производится по формуле (1).

По рассчитанным значениям наиболее вероятного времени релаксации в низкочастотной области были построены их зависимости от обратной величины температуры для обоих исследуемых составов (рис. 11). Наиболее вероятное время релаксации миграционной поляризации зависит от температуры и изменяется по экспоненциальному закону, что полностью соответствует теории [9]. В координатах Аррениуса выделяются два участка, которые хорошо аппроксимируются прямыми линиями. По этим участкам по формуле [8]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3)$$

была рассчитана энергия активации низкочастотного релаксационного процесса. Здесь E_a – энергия активации релаксационного процесса, τ_0 – предэкспоненциальный множитель, связанный с частотой колебаний частиц, k – постоянная Больцмана. Полученные результаты приведены в таблице 4. Меньшее значение энергии активации при низких температурах, подтверждает присутствие в образце релаксационного процесса, обусловленного движением доменных границ, который «выключаются» на высоких температурах (при переходе из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу).

Для проверки вопроса о возможном влиянии проводимости на процессы переключения были проанализированы, измеренные на фазочувствительном измерителе иммитанса ВЕКТОР-175, температурные и частотные зависимости действительной части комплексной проводимости $\sigma'(f)$.

Различия частотных зависимостей $\sigma'(f)$ от условия синтеза материала NN выявлено не было. Для анализа температурных зависимостей действительной части комплексной проводимости был выбран частотный диапазон 1 Гц – 500 Гц, соответствующий, во-первых, диапазону, в котором отсутствует вклад в проводимость динамической составляющей и, во-вторых, частоте измерения петель диэлектрического гистерезиса. Проведенные исследование не выявили явных аномалий в температурном интервале, соответствующему началу искажения петель диэлектрического гистерезиса. Наблюдалось только плавное увеличение проводимости с ростом температуры. В связи с этим был проведен анализ не только действительной, но и мнимой частей комплексной проводимости. Установлено, что вклад проводимости приводит к искажению петли диэлектрического гистерезиса, когда действительная часть комплексной проводимости (суть которой – электропроводность) начинает преобладать над мнимой (характеризующей ёмкостные свойства образца).

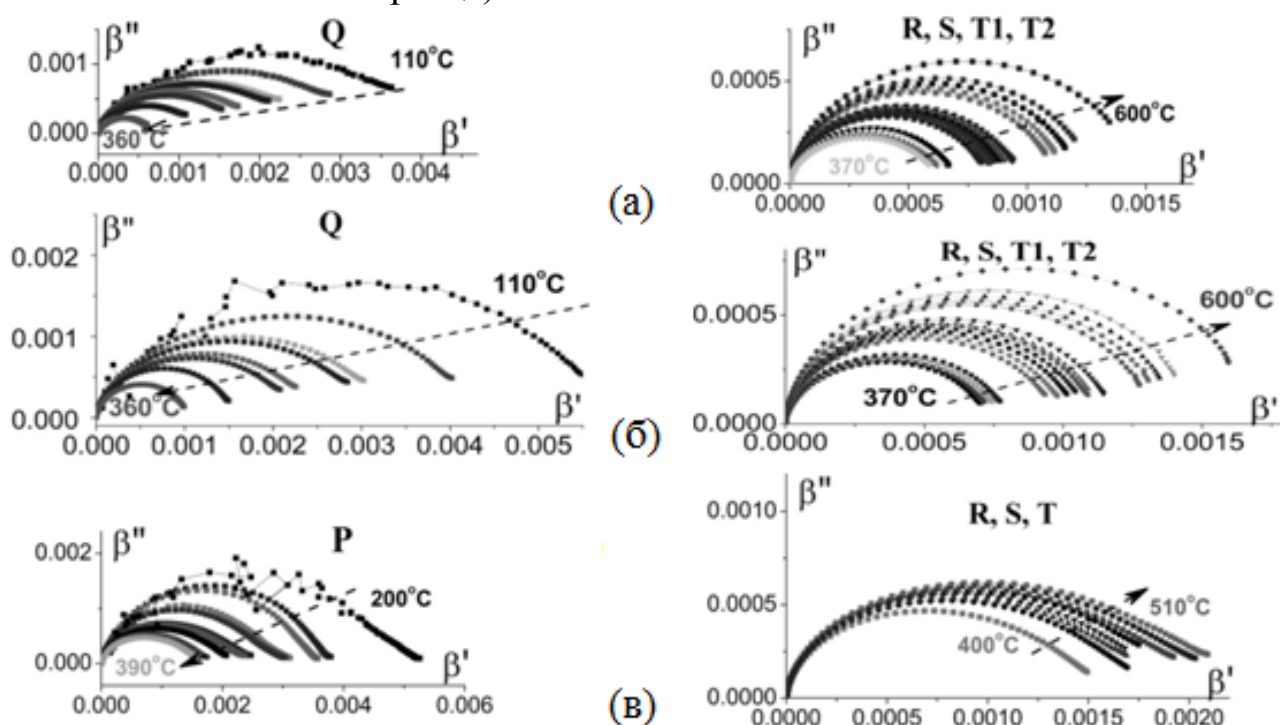


Рис. 10. Диаграммы дисперсии электрического модуля образцов NN650 (а), NN700 (б) и NN700-700 (в). Буквами отмечены структурные фазы, согласно [5], соответствующие приведенным на графике температурным интервалам. Пунктирными стрелками показано направление трансформации диаграмм дисперсии при увеличении температуры образца.

Анализ состояния поляризации в образцах проводился методом динамического пироэффекта, 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 5).

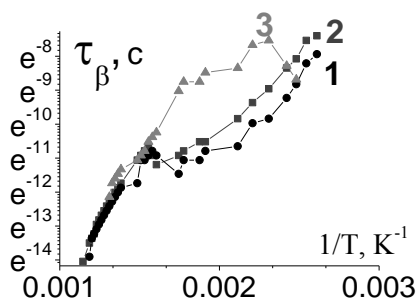


Рис. 11. Зависимость наиболее вероятного времени релаксации τ_β образцов керамик NN650 (кривая 1), NN700 (кривая 2) и NN700-700 (кривая 3) от обратной температуры

Таблица 4. Энергия активации в низкочастотном диапазоне керамики NN с разными условиями синтеза

образец	E_a , эВ	
	$T < 200$ °C	$T > 450$ °C
NN700-700	–	0,7
NN650	0,5	0,7
NN700	0,4	0,7

Таблица 5. Зависимость величины пиротока керамики NN от условий синтеза ниобата натрия.

Образец	Пироток, 10^{-10} А	
	Сторона «-» P_s	Сторона «+» P_s
NN650	0.7	0.56
NN700	0.4	0.16
NN700-700	5.2	0.48

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 .

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. $Pmmm$) 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 \rightarrow **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** ($P2_1ma$) (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 изме-

няется при температуре перехода из сегнетоэлектрической **Q** ($P2_1ma$) 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** ($P2_1ma$) фазы в **R** ($Pmmm$) фазу, а в интервале температур $140 - 370^\circ\text{C}$ 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/FIT.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/FIT.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. Varabanova, 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

Цитируемая литература:

- 1 Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment Text with EEA relevance // Official Journal of the European Union. – 2011. – Vol. 54, No. L 174. – P. 88-116.
- 2 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.
- 3 Saito, Y. Lead-Free piezoceramics / Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., et al. // Nature. – 2004. – Vol. 432, No. 7013. – P. 84-87.
- 4 Malic, B. Sintering of Lead-Free Piezoelectric Sodium Potassium Niobate Ceramics (Review) / Malic B., Koruza J., Hrescak J., Bernard J., Wang K., Fisher J., Bencan A. // Materials. – 2015. – Vol. 8. – P. 8117-8146.
- 5 Mitchell, R.H. The crystal structure of lueshite at 298 K resolved by high-resolution time-of-flight neutron powder diffraction / Mitchell R. H., Kennedy B. J., Knight K. S. // Phys Chem Minerals. – 2018. – Vol. 45. – P. 77-83.
- 6 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.
- 7 Malyshkina, O. V. Dispersion of Switching Processes in Ferroelectric Ceramics / O.V. Malyshkina, A.Yu. Eliseev, R. M. Grechishkin // Advances in Condensed Matter Physics. – 2017. – V.2017, ID 2507808, 5 pages.
- 8 Jonscher A.K. Dielectric relaxation in solids. London: Chelsea Dielectrics Press, 1983. – 380 p.
- 9 Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. Киев: «Вища школа», 1980. – 400 с.
- 10 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
- 11 Галиярова, Н.М. Медленная релаксация поляризации и особенности низкочастотного диэлектрического спектра триглицинсульфата в области фазового перехода / Н.М Галиярова // ФТТ. – 1989. – Т. 31, № 11. – С. 248.

Подписано в печать 19.10.2023. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.
Усл. печ. л. 1,22. Тираж 100 экз. Заказ № 248.
Издательство Тверского государственного университета
Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер. 12, корпус Б.
Тел. (4822) 35-60-63.