

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

на правах рукописи

Малышева Наталья Евгеньевна

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В КЕРАМИКЕ
НИОБАТА ЛИТИЯ-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

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
1.1. Керамика на основе ниобата натрия	9
1.1.1. Структура ниобата натрия	13
1.1.2. Ниобаты натрия-калия	21
1.1.3. Модифицирование литием.....	25
1.1.4. Пористые пьезокерамические материалы.....	32
Постановка задачи	40
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	42
2.1. Экспериментальные установки	42
2.1.1. Растровый электронный микроскоп	42
2.1.2. Диэлектрические исследования	43
2.1.3. Измерение пироэлектрического эффекта	47
2.2. Теория диэлектрической релаксации.....	49
2.2.1. Дисперсия диэлектрической проницаемости и время релаксации	50
2.2.2. Диаграммы дисперсии диэлектрической проницаемости.....	52
2.2.3. Теория поляризации резонансного типа	58
2.3. Дисперсия проводимости и импеданса	63
2.4. Сегнетоэлектрические фазовые переходы	74
2.5. Расчёт погрешностей при косвенных измерениях	79
2.5.1. Воспроизводимые контролируемые условия	79
2.5.2. Невоспроизводимые контролируемые условия	80
ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ.....	83
3.1. Общий принцип создания пьезоэлектрической керамики	83
3.2. Получение керамики ниобата лития-натрия $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ с разным x [A4].....	86
3.3. Получение пористой керамики ниобата лития-натрия $\text{Li}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{NbO}_3$ [A3]	89
ГЛАВА 4. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ ОТ x	91
4.1. Структура.....	91
4.2. Диэлектрические свойства.....	96
4.2.1. Экспериментальные результаты	96
4.2.2. Анализ дисперсионных зависимостей составов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$	100

4.2.3. Анализ дисперсионных зависимостей составов LNN0.1 и LNN0.4	107
ГЛАВА 5. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ $\text{Li}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{NbO}_3$ ОТ ОБЪЕМНЫХ ПРОЦЕНТОВ ПОР	116
5.1. Структура.....	116
5.2. Диэлектрические свойства.....	117
5.2.1. LNN0.1 с 10% пор.....	117
5.2.2. LNN0.1 с 20% пор.....	122
5.2.3. LNN0.1 с 30% пор.....	126
5.2.4. LNN0.1 с 40% пор.....	131
5.3. Анализ полученных результатов.....	135
Заключение	150
Список литературы	153

ВВЕДЕНИЕ

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

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

Выбор в качестве альтернативы ЦТС керамики системы ниобата натрия обусловлен достаточно широкой изученностью данного класса материалов [4]. Чистая керамика ниобата натрия обладает большим количеством разнородных фазовых переходов [5] в температурном интервале

360 – 640 °С. Замена ионов натрия другими элементами из группы щелочных или щелочноземельных металлов дает возможность к получению различных модификаций керамики ниобата натрия.

Среди многих альтернатив выделяется пьезоэлектрическая керамика на основе ниобата натрия-калия (KNN), которая считается возможной заменой PZT из-за своей относительно высокой температуры Кюри (T_K), хороших сегнетоэлектрических свойств и высокого коэффициента электромеханической связи, особенно при производстве горячим прессованием. Однако широкому промышленному применению KNN до сих пор препятствует возникновение эффекта фазопереходной усталости даже при незначительном нагревании керамик, поскольку наиболее эффективные керамики на основе KNN получены в области полиморфного перехода между тетрагональной и орторомбической фазами, что существенно ограничивает спектр возможных практических применений [6].

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

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

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

В соответствии с целью были поставлены следующие задачи.

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

4. Изучить влияние пор на диэлектрические свойства керамики LNN.

Научная новизна.

В работе впервые проведено исследование диэлектрических свойств керамики LNN с различным соотношением Li/Na в широком температурном интервале, включающем температуру структурных фазовых переходов; получены и исследованы пористые образцы керамики $\text{Li}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{NbO}_3$ (LNN0.1).

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

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

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

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

Теоретическая и практическая значимость выполненной работы состоит в получении для керамики на основе ниобата натрия новой информации о влиянии модифицирующей добавки Li и наличия пор на формирование сегнетоэлектрических свойств и на механизмы релаксационных процессов в широком температурном интервале; определении их взаимосвязи со структурными фазовыми переходами. Исследования свойств образцов с различным процентным содержанием пор позволяют определить необходимую концентрацию пор для повышения гидростатической добротности для применения в гидроакустике.

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

Научные положения, выносимые на защиту.

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

Достоверность результатов диссертации обеспечивается корректной постановкой исследовательских задач; применением современных методов регистрации и обработки экспериментальных результатов; соответствием

полученных в эксперименте результатов известным теоретическим моделям; апробацией на международных и всероссийских конференциях; публикациями в рецензируемых изданиях.

Апробация результатов.

Результаты диссертации докладывались на следующих конференциях: Международный симпозиум «Нанозифика и Наноматериалы» (НиН-2019), ноябрь 2019г., г.Санкт-Петербург; «XXII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков» (ВКС-XXII), август 2021г., г.Екатеринбург; XV Международная конференция по релаксационным явлениям в твердых телах (RPS-XXV), сентябрь 2022 г., г.Воронеж.

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

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

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

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Керамика на основе ниобата натрия

Пьезоэлектрические керамические материалы на основе ниобата натрия NaNbO_3 (NN) относятся к минералам группы перовскита с общей формулой ABO_3 [5] и являются одними из наиболее перспективных материалов пьезоэлектроники [4, 6, 8 – 20]. Пьезокерамика представляет собой особую разновидность композиционного материала, состоящую из спеченных микрокристаллов (кристаллитов). Она широко используется при изготовлении различных датчиков, таких как датчик давления, сигнализации угона автомобиля и др., ультразвуковых приборов, таких как ультразвуковой распылитель, ультразвуковой спрей, эндоскоп, диагностического оборудования, ультразвукового преобразователя, эхолота, гидрофона и т. д., приводов в пьезореле, пьезонасосов, головок струйного принтера, ультразвукового двигателя, сенсорного дисплея, пьезовентилятора, и многих других устройств [21].

Для оптимизации свойств пьезокерамики обычно используются разного рода модификаторы. Процесс модифицирования оксидов типа перовскита со структурной формулой ABO_3 осуществляется посредством замещения некоторого количества либо катионов А или катионов В, либо и тех и других ионами другого сорта [22 – 25]. При этом подбор модификаторов осуществляется эмпирически, без ясного понимания того, каким образом модификатор воздействует на основное соединение. В настоящее время в качестве модификаторов используются ионы Na, Ag, K, Ba, Li, Sr. При выборе иона-модификатора необходимо учитывать не только его кристаллохимические характеристики, но и локализацию его в решетке [26].

Легирование пьезоэлектрической керамики акцептором, приводит к эффекту «упрочнения» [27, 28]. Акцепторный ион имеет более низкую валентность, чем ион, который будет замещен. Следовательно, кислородные

вакансии создаются за счет компенсации заряда и образуют дефектные диполи с акцепторными ионами примеси в процессе старения для уменьшения упругого и электростатического поля [29].

В общем, акцепторное легирование представляет собой процесс, при котором катионы металлов с низкой валентностью используются для замещения катионов металлов с высокой валентностью в пьезоэлектрической керамике, что приводит к эффекту «упрочнения». Из-за различий в валентных состояниях между легированным акцептором ионом и замещенным ионом, кислородные вакансии V_O будут создаваться для достижения баланса заряда в пьезоэлектрической керамике. В процессе старения кислородная вакансия мигрирует, занимая позицию кислорода в решетке (обозначенную как позицию i) вблизи легированного акцептором иона (рис. 1.1). На рис. 1.1 показано равновесное статистическое распределение кислородных вакансий и легированного иона X^{3+} в позиции B^{4+} в элементарной ячейке с типичной структурой перовскита ABO_3 (на примере $BaTiO_3$). Кислородные вакансии случайным образом распределяются вокруг легированного иона в ячейке ABO_3 . P_i ($i = 1 - 6$) определяется как вероятность появления кислородных вакансий на i -м узле в ячейке ABO_3 .

Когда температура выше температуры Кюри кристаллическая структура ABO_3 представляет собой параэлектрическую фазу с кубической симметрией, как показано на рис. 1.1, а. Следовательно, P_i шести узлов ($i = 1 - 6$) эквивалентны из-за кубической симметрии, что указывает на то, что кислород решетки в узле i занят кислородной вакансией с одинаковой вероятностью ($P_1 = P_2 = P_3 = P_4 = P_5 = P_6$). При температуре ниже температуры Кюри параэлектрическая фаза переходит в сегнетоэлектрическую фазу с тетрагональной структурой. В то же время легированный ион X^{3+} изменит свое смещение в направлении $[001]$, что приведет к разным расстояниям между легированным ионом X^{3+} и кислородом решетки в позиции i , как показано на рис. 1.1, б.

Следовательно, P_i шести узлов ($i = 1 - 6$) не эквивалентны из-за действия кулоновской силы ($P_1 > P_2 = P_3 = P_4 = P_5 > P_6$), образуя в одном домене ту же тетрагональную симметрию, что и сегнетоэлектрическая фаза. В этом состоянии кислородная вакансия и легированный ион X^{3+} образуют стабильный дефектный диполь (P_d), ориентированный вдоль направления $[001]$ (то же, что и спонтанная поляризация (P_s)) для минимизации электростатической энергии. Это принцип соответствия симметрии дефектных диполей [30, 31].

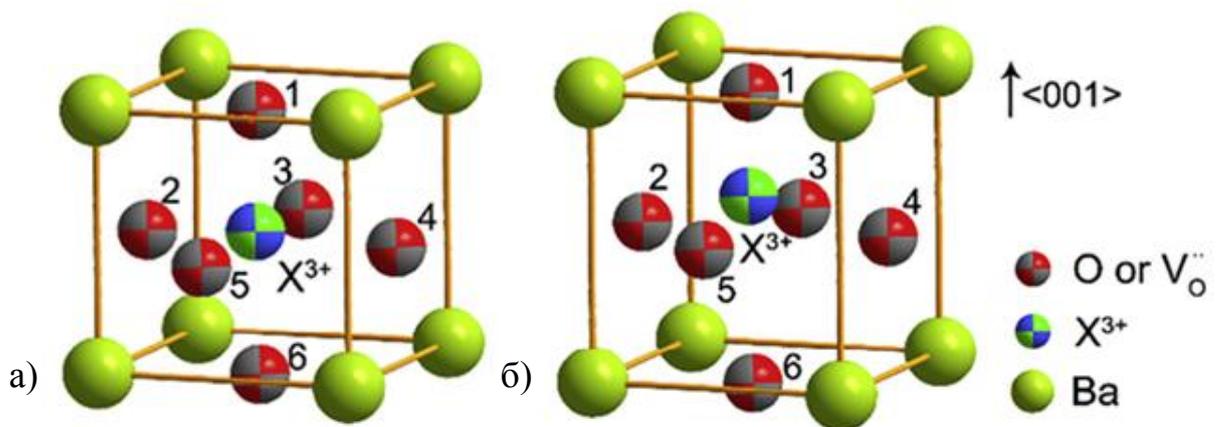


Рис. 1.1. Распределение кислородных вакансий V_O и легированного иона X^{3+} в структуре перовскита (на примере $BaTiO_3$):
(а) кубическая фаза; (б) тетрагональная фаза

Однако для других сегнетоэлектрических фаз, за исключением тетрагональной структуры, несмотря на ориентацию P_s не вдоль направления $[001]$ (например, направление $[011]$ для орторомбической структуры и направление $[111]$ для ромбоэдрической структуры), ориентация P_d по-прежнему остается в направлении $[001]$ из-за расположения кислородной вакансии и легированного акцептором иона в структуре перовскита, как показано на рис. 1.2. В этом случае, даже если дефектный диполь P_d сохраняет свое собственное направление $[001]$, то в одном домене он будет сохранять направление как можно ближе к P_s , чтобы уменьшить электростатическую энергию, как показано на рис. 1.2 [29, 30]. Это можно

рассматривать как общий принцип соответствия симметрии дефектных диполей.

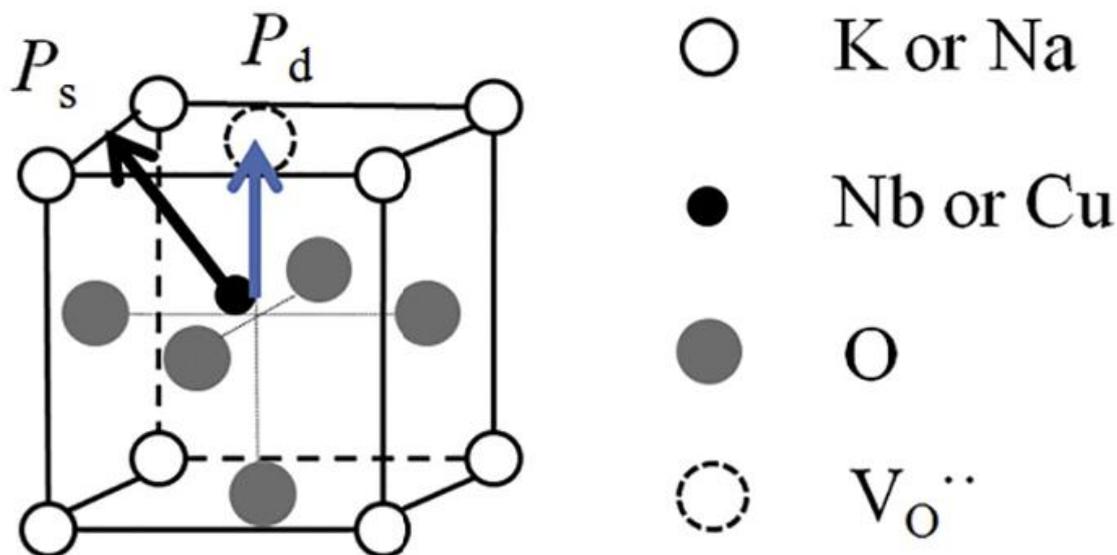


Рис. 1.2. Ориентация P_s и P_d в структуре перовскита (на примере $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, легированного CuO, с орторомбической структурой) [29].

Хотя концентрация дефектных диполей может быть очень низкой, они обычно играют важную роль в чувствительном поведении пьезоэлектрических материалов. Например, дефектные диполи могут действовать как центры пиннинга в доменах, что блокирует переключение сегнетоэлектрических доменов под действием внешнего электрического поля (ВЭП), что приводит к «упрочнению» поведения пьезоэлектрической керамики.

В перовскитах $ANbO_3$ (A – Na, Ag, K) значения T_{CV} практически одинаковы. Отсутствие зависимости T_{CV} от кристаллохимических характеристик оксидов (параметров элементарных ячеек, размера катиона A, величины толеранс-фактора), является независимым свидетельством в пользу того, что сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические фазовые переходы в $ANbO_3$ являются переходами типа «порядок-беспорядок» [32].

Малые аномалии $\epsilon(T)$ в области 115–260 °C имеют место не только в $NaNbO_3$, но и в кристаллах $KNbO_3$; $LiNbO_3$ а также твердых растворах $(Na,K)NbO_3$ и $(Na,Li)NbO_3$. В NN эти аномалии не связаны с переходом

между P и Q ($P2_1ma$) фазами. В этой области температур имеет место переход в несоразмерную фазу.

1.1.1. Структура ниобата натрия

NaNbO_3 (NN) долгое время оставался загадкой среди простых по составу перовскитов, и выяснение температурной зависимости его структуры было важным кристаллографическим достижением [33]. Последние исследования [5] показали, что в ниобате натрия наблюдается семь фаз. В настоящее время принято, что при комнатной температуре NN является антисегнетоэлектриком со структурой, описываемой ромбической пространственной группой $Pbcm$ [34]. Это упоминается как фаза P в номенклатуре Megaw [10]. Охлаждение этой фазы ниже 173 К приводит к превращению в сегнетоэлектрическую тригональную фазу (фазу N) с пространственной группой $R3c$. Вторая сегнетоэлектрическая полиморфная фаза Q (ромбическая, пространственная группа $P2_1ma$) может сосуществовать с фазой P при комнатной температуре, причем, как показано в работе [11], фазовое содержание фаз Q и P сильно зависит от условий синтеза.

Нагревание или охлаждение NN приводит к серии фазовых переходов, возникающих в результате различных стилей вращения октаэдров NbO_6 . Такие вращения для жестких октаэдров обычно описываются обозначениями Глейзера [35]. Например, аристотипная кубическая структура, наблюдаемая для NN при температуре выше 950 К, описывается пространственной группой $Pm\bar{3}m$ и имеет обозначение Глейзера $a^\circ a^\circ a^\circ$, что указывает на то, что ни один из октаэдров NbO_6 не вращался. Моды наклона октаэдра можно проанализировать как искажения аристотипа высокой симметрии путем разложения на моды симметрии, полученные из неприводимых представлений, которые представляют собой замороженные фононные моды в определенных точках зоны Бриллюэна аристотипного кубического перовскита [36, 37]. Как правило, понижение симметрии в перовскитах

связано со смягчением поперечных фононных мод на границе зон R (1/2, 1/2, 1/2) и/или M (1/2, 1/2, 0) точек, что связано с формированием кооперативных противофазных и синфазных вращений октаэдров BO_6 . Например, смягчение в точке M приводит к синфазному наклону (a^+). Если это произойдет в направлении [001], то наклон будет $a^{\circ}a^{\circ}c^+$, что приведет к сверхструктуре $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ и переходу к пространственной группе $P4/mbm$. Эта тетрагональная структура наблюдается в NN в виде фазы T_2 при $865 < T < 950$ К и характеризуется не поддающийся превращению изображением M_3^+ , которое конденсируется в точке M [$k = (1/2, 1/2, 0)$]. Этот наклон обычно наблюдается, когда катион В-позиции является пятивалентным, а также наблюдается в NaTaO_3 [38]. И наоборот, смягчение в точке R приводит к несовпадающим по фазе наклонам (a^-). Когда они находятся примерно в направлении [001], схема наклона имеет вид $a^{\circ}a^{\circ}c^-$, что приводит к сверхструктуре $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ и переходу к пространственной группе $I4/mcm$. Этот наклон обычно наблюдается, когда катион В-позиции является четырехвалентным, как в (2 + 4) соединениях перовскита CaTiO_3 [39], SrZrO_3 [40] и SrTcO_3 [41].

Замечательной особенностью NN является размягчение при Γ линии (1/2, 1/2, γ) зоны Бриллюэна. Это приводит к сложным суперъячейкам с четырехкратными и шестикратными повторами, которые согласуются с тем, что линия является мягкой, и к более сложному наклону последовательных октаэдров, чем это может быть описано схемой Глейзера [35], которая может быть описана только схемами сложного наклона [42]. Две структуры, возникающие из-за размягчения Γ линии (1/2, 1/2, γ), были описаны [42]: фаза S при $k = (1/2, 1/2, 1/4)$, порождающая сверхструктуру $2 \times 2 \times 4$, описанную в пространственной группе $Pm\bar{m}n$, и фаза R при $k = (1/2, 1/2, 1/3)$, что приводит к сверхструктуре $2 \times 2 \times 6$ в пространственной группе $Pm\bar{m}n$, либо в $Pmna$. Структура $Pbcm$ имеет сложную систему наклонов с тремя независимыми наклонами ($a^-a^-b^+/a^-a^-b^-/a^-a^-b^+$), ведущими к сверхструктуре $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 4$.

В таблице 1.1. приведены семь полиморфных модификаций NN в зависимости от температуры. Здесь приняты следующие обозначения: ϕ = обозначение фазы [10, 42]; SpGrp = пространственная группа; Metric = размер ячейки в пересчете на кубический размер арисотипа $a_p \sim 3,91 \text{ \AA}$; Tilt = схема наклона Глейзера [35]. Обращает на себя внимание тот факт, что сложные (compound) наклоны не могут быть описаны с помощью наклонов Глейзера и требуют сложной системы синфазного, противофазного наклона и отсутствия наклона [42]; Temp K – примерные температуры фазового перехода для синтетического NN.

Таблица 1.1. Кристаллическая структура NaNbO_3 согласно [5].

ϕ	System Система	SpGrp пространственная группа	Metric метрическая система	Tilt Угол наклона	Temp K Температура, К
U	Cubic (Кубическая)	$Pm\bar{3}m$	$1 \times 1 \times 1$	$a^0 a^0 a^0$	>950
T ₂	Tetragonal (Тетрагональная)	$P4/m\bar{b}m$	$\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$	$a^0 a^0 c^+$	865-950
T ₁	Orthorhombic (Ромбическая)	$Cmcm$	$2 \times 2 \times 2$	$a^0 b^- c^+$	810-865
S	Orthorhombic (Ромбическая)	$Pmmn$	$2 \times 2 \times 4$	Сложные (Compound)	753-783
R	Orthorhombic (Ромбическая)	$Pmmn$	$2 \times 2 \times 6$	Сложные (Compound)	643-743
P	Orthorhombic (Ромбическая) рис. 1.3.	$Pbcm$	$\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 4$	$a^- a^- b^+ / a^- a^- b^-$	173-633
Q	Orthorhombic (Ромбическая)	$P2_1ma$	$\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$	$a^- b^+ a^-$	298 и выше
N	Rhombohedral (Тригональная)	$R\bar{3}c$	$2 \times 2 \times 2$	$a^- a^- a^-$	<173

Большинство кристаллов NN являются двойниковыми и имеют очень сложную доменную структуру при комнатной температуре (рис. 1.3) [43, 44].

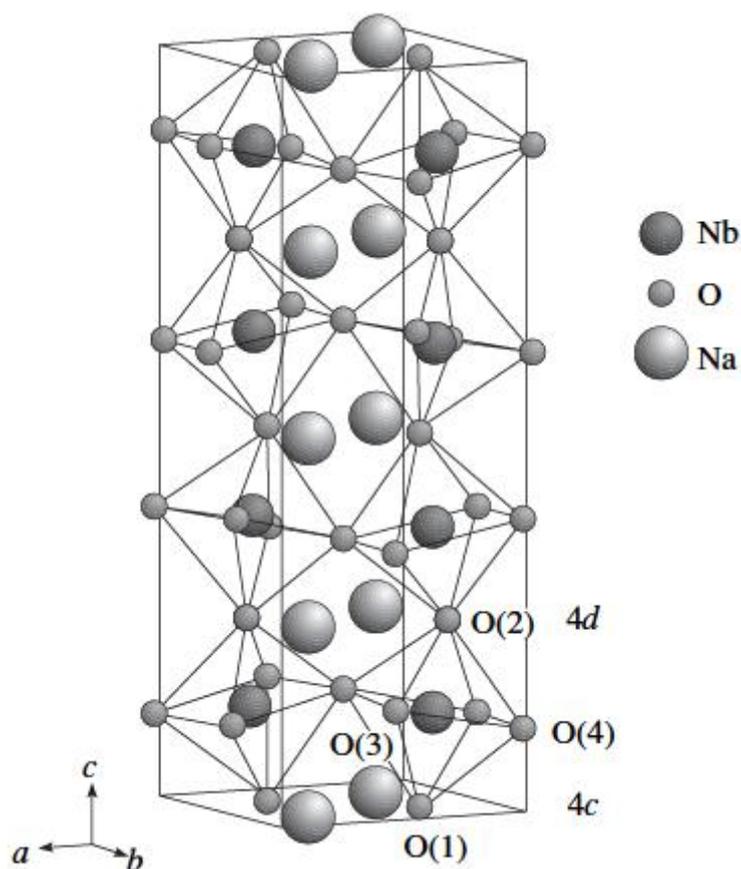


Рис. 1.3. Структура NaNbO_3 типа перовскита при комнатной температуре (пр. гр. $Pbcm$ (#57)). Позиции атомов: Na(1) в позиции 4c ($x \frac{1}{4} 0$); Na(2) – 4d ($x y \frac{1}{4}$); Nb – 8c ($x y z$); O(1) – 4c ($x \frac{1}{4} 0$); O(2) – 4d ($x y \frac{1}{4}$); O(3) – 8c ($x y z$); O(4) – 8c ($x y z$). [44]

На рис. 1.4 представлены температурные зависимости параметров перовскитовой подъячейки a , b и c , полученные в ходе исследований методом синхротронной рентгеновской дифракции [45]. Температуры фазовых переходов хорошо коррелируют с указанными в литературе [46], и можно выделить все известные семь фаз.

В фазе P параметры a и c почти не зависят от температуры в интервале 410 – 460 К. Наблюдаемый эффект инвара является признаком модуляции INC. На температурной зависимости параметров элементарной ячейки видно изменение наклона чуть ниже 410 К. Более того, на рентгенограммах при комнатной температуре рефлексы $h00$ немного шире, чем рефлексы $0h0$. Эту особенность можно интерпретировать как свидетельство слабого моноклинного искажения $a \neq c$. При нагреве от комнатной температуры до

460К разница в ширине этих отражений постепенно исчезает, что свидетельствует о ромбической элементарной ячейке ($a = c > b$) выше 460 К. Как показано на рис. 1.4 известная фаза Р состоит из трех фаз: моноклинной (P_m) между 250 и 410 К, INC между 410 и 460 К и орторомбической (P_o) между 460 и 633 К.

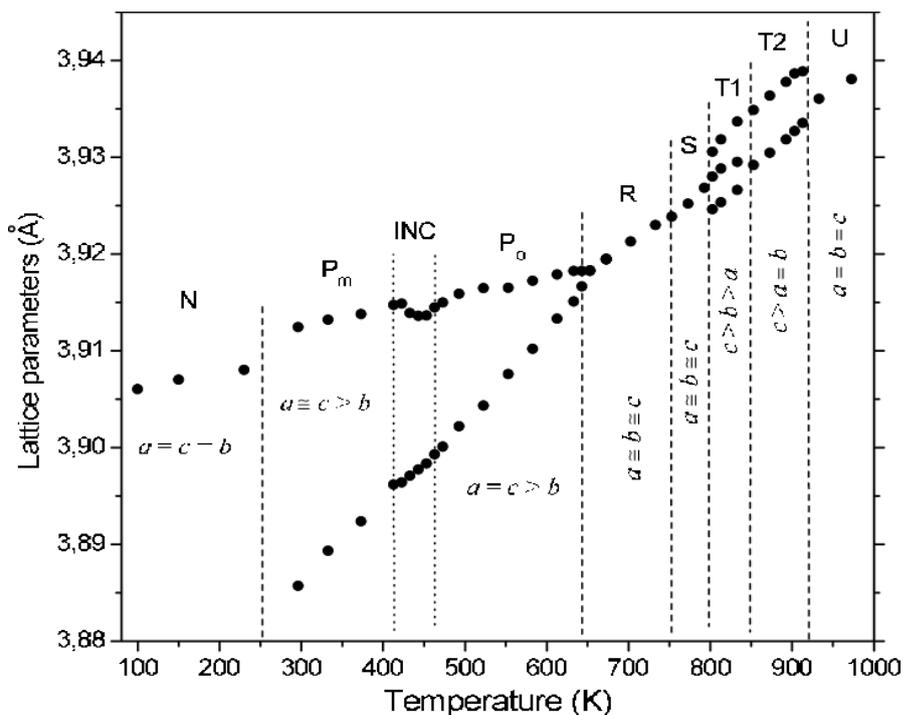


Рис. 1.4. Температурные зависимости параметров подъячейки перовскита в NN. Штриховыми линиями отмечены температуры фазовых переходов (при нагревании). Пунктирными линиями отмечен эффект инвара [45].

Авторами [45] установлено, что неустойчивости решетки в разных точках зоны Бриллюэна вызывают довольно необычную последовательность фазовых переходов в NN. Октаэдрические наклоны, соответствующие мягким модам в R- и M-точках зоны Бриллюэна, являются первичными параметрами порядка, которые индуцируют первые два структурных фазовых перехода из кубической фазы U в фазы T_2 и T_1 в NN. Структурные изменения в фазах T_2 и T_1 вызывают относительно слабые искажения решетки и не обеспечивают достаточно высокой поляризуемости в процессах комбинационного рассеяния для ожидаемых свернутых фононов. Рамановский отклик NN в высокотемпературных фазах U, T_2 и T_1 состоит из

двух широких асимметричных полос с центрами около 230 и 620 cm^{-1} (рис. 1.5).

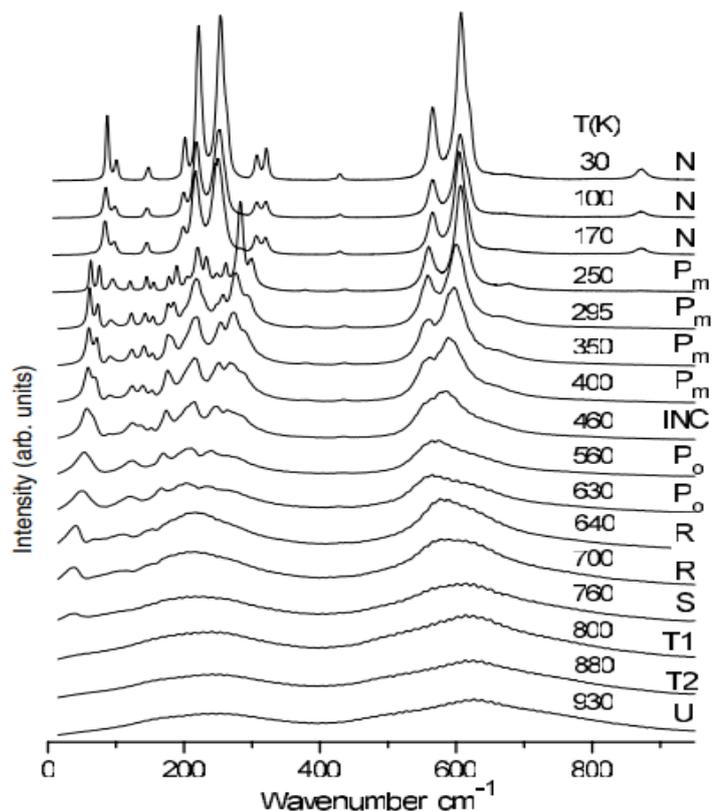


Рис. 1.5. Спектры комбинационного рассеяния монокристалла NN при выбранных температурах. Все спектры скорректированы на температурный фактор [45].

Наличие этих полос свидетельствует о значительном беспорядке, аналогичном тому, который ранее наблюдался в кристаллах KNbO_3 и BaTiO_3 . При дальнейшем охлаждении NN обнаруживает довольно сложную последовательность фазовых переходов в модулированные (в том числе несоизмеримо модулированные) фазы, поскольку самая нижняя ветвь по всей линии между R- и M-точками зоны Бриллюэна смягчается. В результате свертывания зоны Бриллюэна в модулированных S, R, P_o и P_m спектрах комбинационного рассеяния наблюдались мягкие фононы границ зон, связанные с октаэдрическими наклонами. Хотя данные порошковой дифракции позволяют сделать точное определение кратности элементарных ячеек, данные Рамановской спектроскопии указывают на значительное увеличение элементарных ячеек в фазах S и R [47].

Рентгеноструктурный анализ [45] выявил инвариный эффект в интервале температур 410–460К, соответствующем фазе INC, которая, в свою очередь, связана с модулированными в направлении b вращениями октаэдров NbO_6 . Низкотемпературный переход к сегнетоэлектрической ромбоэдрической N-фазе вызван конденсацией мягкой моды из R-точки, сопровождаемой Nb-смещениями. Все складчатые моды, происходящие из M- и T-точек зоны Бриллюэна, резко исчезают при переходе $P_m - N$. В результате спектры комбинационного рассеяния в N фазе значительно упростились, и все пики были соотнесены.

Как следует из рис. 1.6, частоты валентных колебаний Nb-O уменьшаются, что свидетельствует об увеличении соответствующих связей.

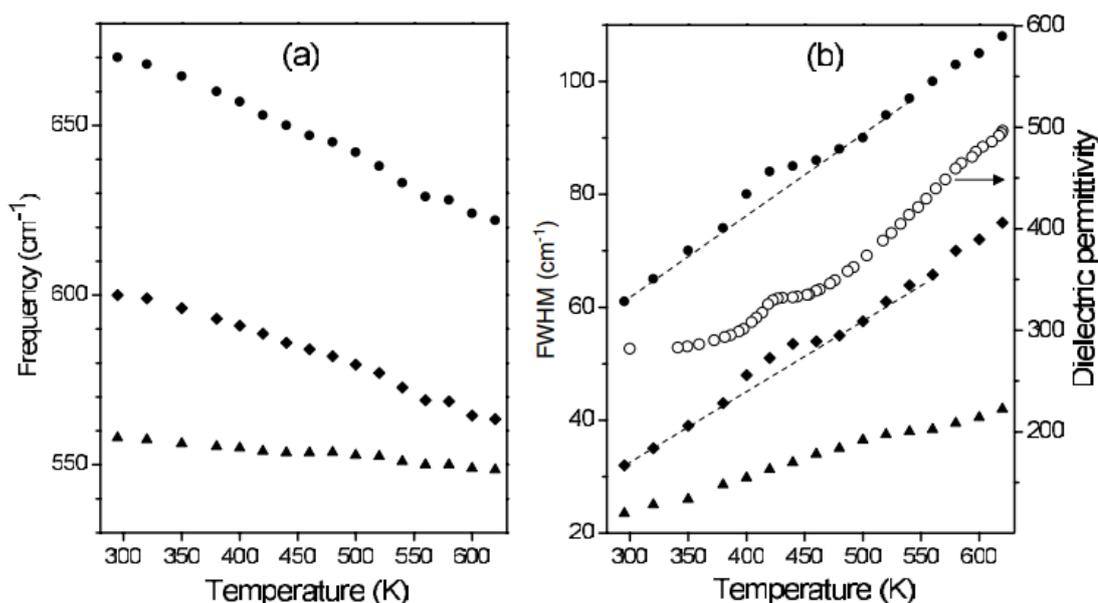


Рис. 1.6. Температурные зависимости частоты (а), полной ширины на полувысоте валентных мод Nb-O (сплошные символы) и диэлектрической проницаемости (светлые символы) (b) [45].

Ширины линий валентных колебаний NbO_6 аномально увеличиваются в интервале температур 410 – 460К, а ширины линий наклонно-мягких мод меняют наклон примерно при 400К и значительно увеличиваются при дальнейшем нагреве.

Спектры комбинационного рассеяния выше и ниже 460 К (рис. 1.7) заметно различаются и свидетельствуют о снижении симметрии от орторомбической (P_0) до моноклинной (P_m) через INC фазу при охлаждении [48 – 52].

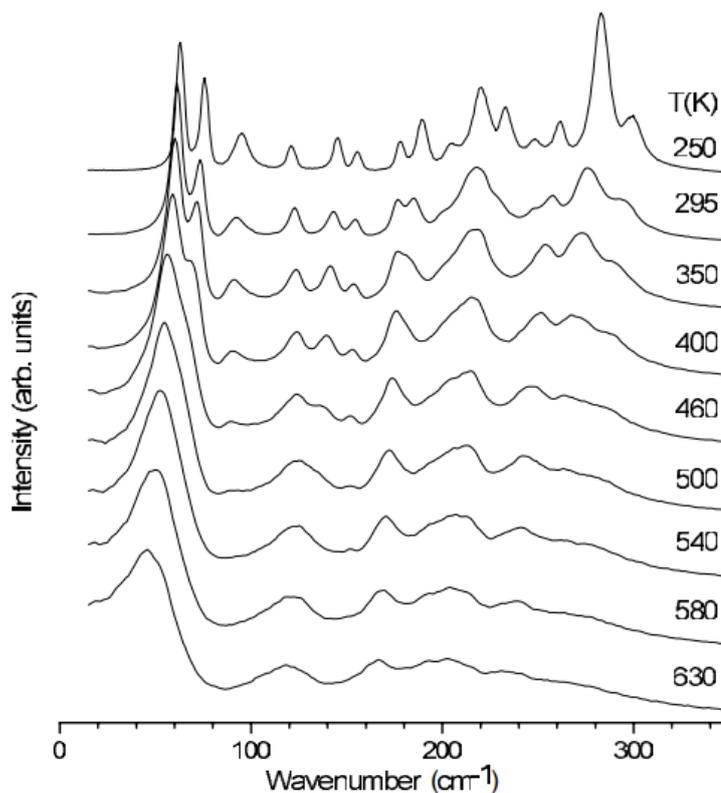


Рис. 1.7. Спектры низкочастотного комбинационного рассеяния при различных температурах [45].

Помимо высокотемпературной кубической фазы, сегнето- и антисегнетоэлектрических фаз, имеется несколько ротационноупорядоченных, параэлектрических фаз, расположенных в температурном интервале между кубической фазой и антисегнетоэлектрической, в которой наблюдается максимум диэлектрической проницаемости ϵ . Это означает, что высокосимметричная кубическая фаза потенциально неустойчива как относительно поворотов октаэдров NbO_6 (ротационная неустойчивость), порождающих ротационноупорядоченные фазы, так и относительно появления локальной поляризации (поляризационная неустойчивость), которая может породить сегнето- и антисегнетоэлектрические фазы.

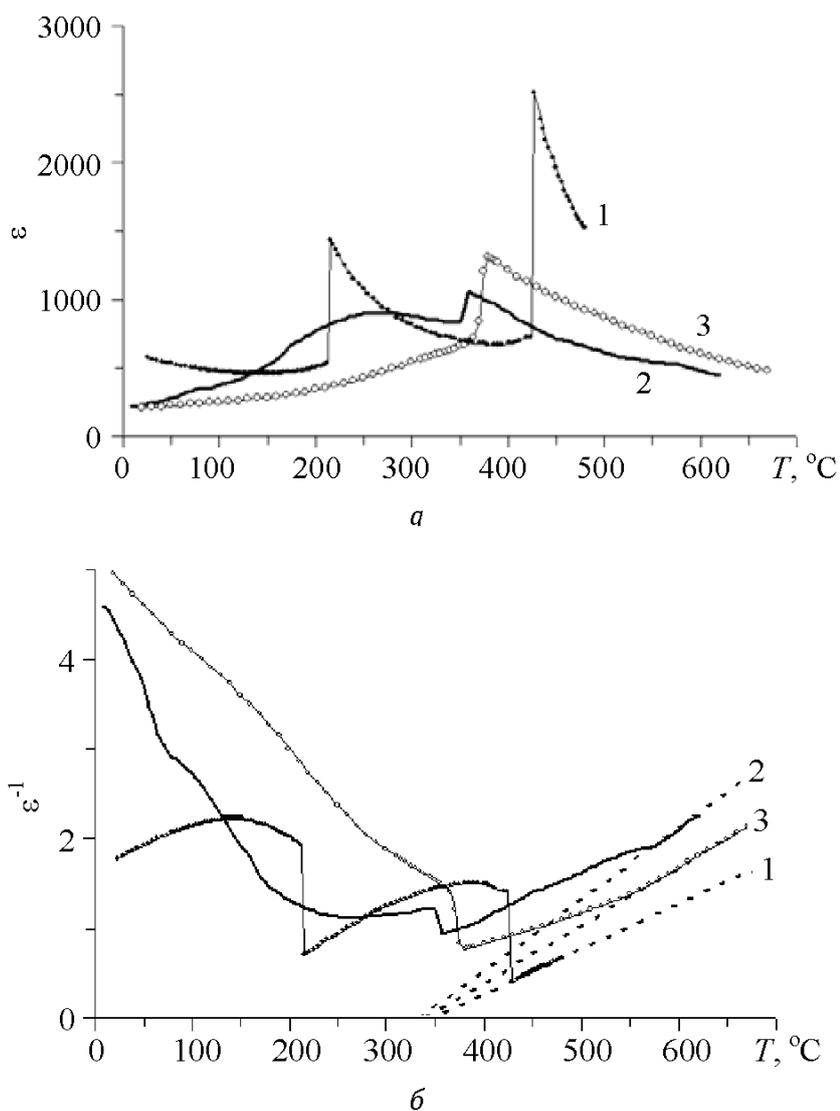


Рис. 1.8. Зависимости $\epsilon(T)$ — «а» и $\epsilon^{-1}(T)$ — «б» кристалла KNbO_3 (1) и керамических образцов AgNbO_3 (2) и NaNbO_3 (3) [26].

Поляризационную неустойчивость можно охарактеризовать температурой потери устойчивости относительно появления поляризации — температурой Кюри-Вейсса (Θ). Она определяется путем экстраполяции линейного участка температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости $\epsilon^{-1}(T)$ в нуль (рис. 1.8).

1.1.2. Ниобаты натрия-калия

Ниобат калия-натрия, KNaNbO_3 (KNN), твердый раствор считается одним из наиболее перспективных, экологически чистых, не содержащих

свинца кандидатов на замену высокоэффективным пьезоэлектрикам на основе свинца.

Ниобаты натрия-калия (KNN) – одна из наиболее изученных бессвинцовых сегнетоэлектрических (СЭ) систем, уступающая по известности, пожалуй, лишь системе титанатов натрия-висмута-титаната бария [3,16, 53 – 56].

KNN – единственная бессвинцовая система со структурой перовскита, обладающая высокой температурой Кюри, большей, чем в ЦТС, и сопоставимыми с ней по величине пьезоэлектрическими свойствами. Высокая химическая инертность и совместимость с тканями организма человека делают твердые растворы KNN перспективными для медицинских применений.

Однако широкому промышленному применению до сих пор препятствует несколько недостатков. KNN образуются из летучих соединений щелочных металлов (ЩМ), что приводит к возникновению ряда трудностей технологического характера при синтезе и спекании керамик [57]. Кроме того, наиболее эффективные керамики на основе KNN получены в области полиморфного перехода между тетрагональной и орторомбической фазами, что приводит к возникновению эффекта фазопереходной усталости даже при незначительном нагревании керамик и существенно ограничивает спектр возможных практических применений [58, 59].

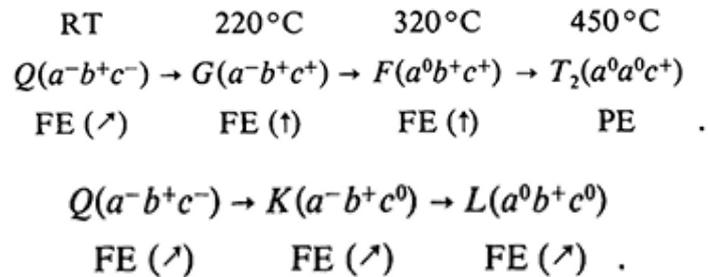
Фазовая диаграмма KNN [60] представляет собой сложную систему с несколькими термически индуцированными фазовыми переходами и морфотропными фазовыми границами (рис. 1.9).

Фазы Q, K и L похожи друг на друга структурными деталями. Единственные очевидные различия заключаются в углах наклона. Их уменьшение с составом необходимо, чтобы дать больше места для более крупного атома калия. В KNbO_3 , где нет наклона, атом K может находиться

имеют наибольшие значения в фазе К, а колебания вокруг оси z явно уменьшаются в фазе L.

Таблица 1.2. Структурные модели KNN на основе псевдокубической ячейки

Фаза	Пространственная группа	Множественности	Параметры решетки	Система наклона	Катионное вытеснение
Q	Pm	$2 \times 2 \times 2$	$a_p \neq c_p > b_p$	$a^-b^+c^-$	2-угол [101]
K	Pm	$2 \times 2 \times 2$	$a_p \neq c_p > b_p$	$a^-b^+c^0$	2-угол [101]
L	Pm	$2 \times 1 \times 2$	$a_p \neq c_p > b_p$	$a^0b^+a^0$	2-угол [101]
G	P2mm	$2 \times 2 \times 2$	$a_p \gg b_p \neq c_p$	$a^-b^+c^+$	1-угол [001]
F	P2mm	$2 \times 2 \times 2$	$a_p \gg b_p \neq c_p$	$a^0b^+c^+$	1-угол [001]
T ₂	C4/mmb	$2 \times 2 \times 1$	$a_p = b_p < c_p$	$a^0a^0c^+$	—



В фазе G, в отличие от фаз K и L, большая анизотропия температурных факторов влияет на дробные координаты атомов. Можно предположить, что изменение системы наклона от $a^-b^+c^+$ (фаза G) к $a^-b^+c^-$ (фаза Q) происходит через большие колебания, связанные с β -наклонами кислородных октаэдров. Большие изменения окружения Na/K в направлениях [100] и [001] (рис. 1.10) вынуждают атомы Na/K находить новые равновесные состояния.

Это новое расположение, в свою очередь, требует изменения направления наклона вокруг оси z. Высокая анизотропия температурных факторов атомов Na/K и тяжелого Nb для состава $x = 0.02$ объясняет смену одноугловых смещений этих атомов в фазе G на двухугловые смещения в фазе Q.

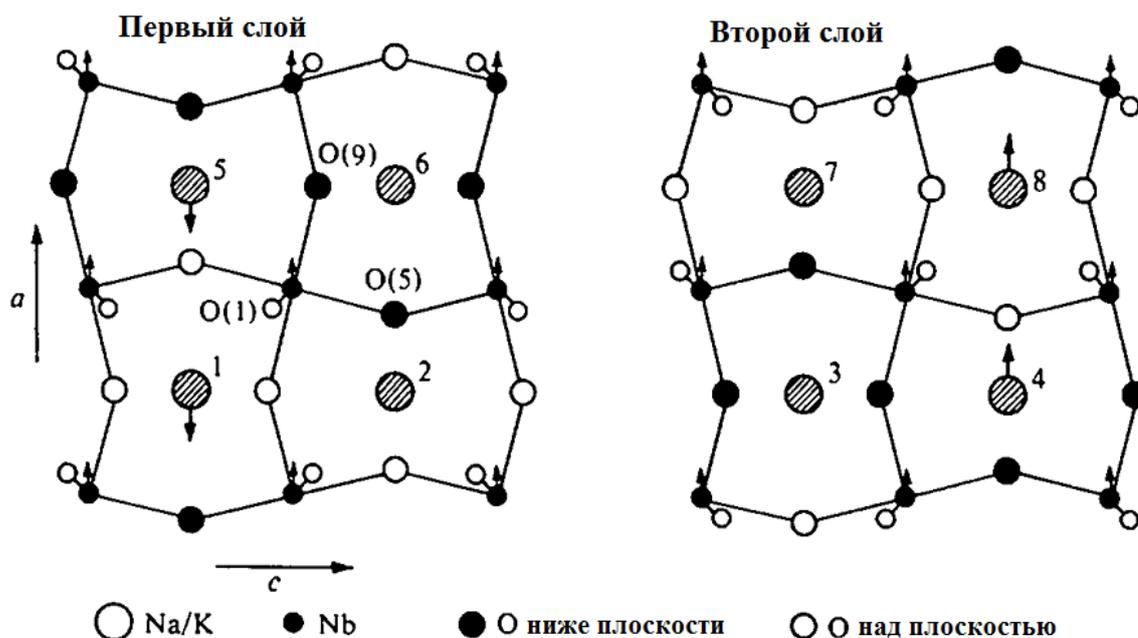


Рис. 1.10. План структуры фазы G ($a^-b^+c^+$), показывающий наклон октаэдров. Направления смещений Na/K и Nb указаны стрелками.

1.1.3. Модифицирование литием

Так как недостатки KNN до сих пор препятствует широкому промышленному применению, в настоящее время все чаще в качестве модификаторов стали использовать другие ионы. Один из них – Li. В [62] авторы изучили легированный литием перовскит $\text{Li}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{NbO}_3$ (LNN0.2).

Первым шагом в кристаллографическом анализе был выбор метода, который позволил [62] определить термическую эволюцию фазового поведения и кристаллической структуры LNN0.2. Для этого была использована порошковая дифракция нейтронов (PND) высокого разрешения. Порошковая дифракция устраняет артефакты из-за двойникования, а нейтроны обеспечивают чувствительность к смещению анионов и более легких катионов. Для анализа роста и исчезновения слабых «сверхрешеточных» рефлексов, связанных с кристаллографическими фазовыми переходами, с помощью пакета ISODISTORT был выполнен анализ режима симметрии. В качестве образцов были использованы образцы свободные от примесей и высококристаллические.

Последовательность фазовых переходов, наблюдаемая в LNN0.2 (структуры $P4_2mc$ и $Pm\bar{3}m$ показаны на рис. 1.11), уникальна для кристаллографии перовскита [63].

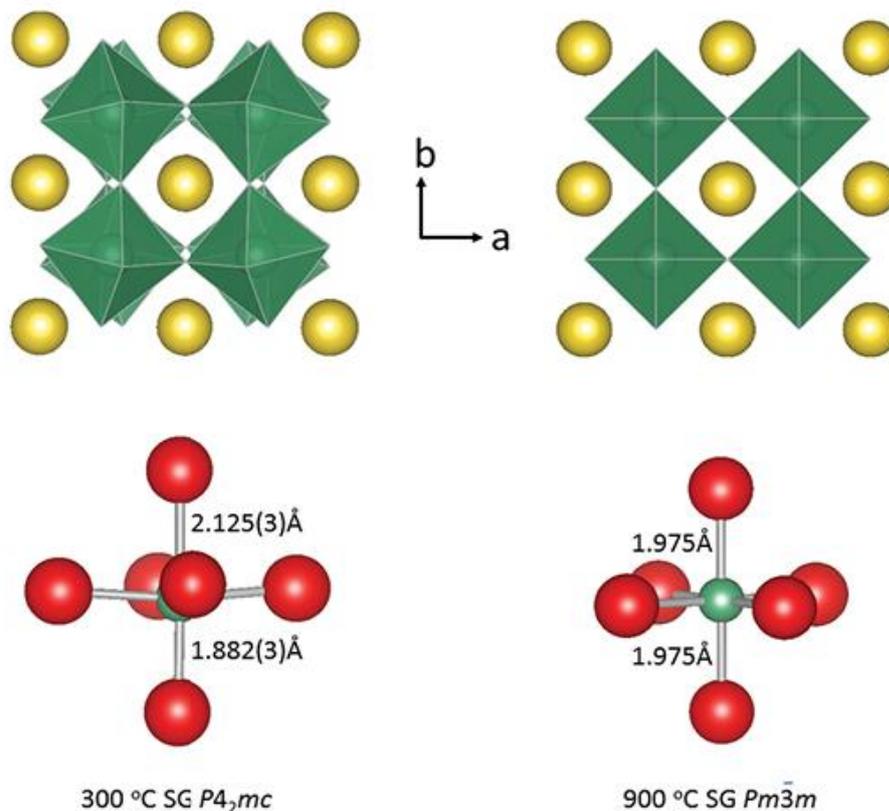
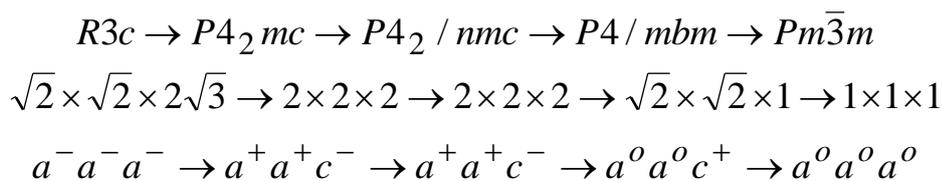


Рис. 1.11. Структуры $P4_2mc$ и $Pm\bar{3}m$ при 300 и 900°C соответственно [63].



В «среднем» перовските с низким коэффициентом толерантности наклоны нарастают или меняют направление, но редко одновременно меняют направление и значение. Октаэдрические наклоны в перовскитах возникают из-за того, что эффективный радиус катиона А-позиции меньше доступного объема. Затем октаэдры вращаются, чтобы уменьшить размер кубооктаэдрических промежутков в кислородной подрешетке. Этот наклон конкурирует со смещением катионов.

При комнатной температуре структура $R3c$ описывается как $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2\sqrt{3}$ суперячейка с $a^-a^-a^-$ системой наклона [64]. Т. е. октаэдры NbO_6 наклонены в противофазе друг с другом относительно каждой из трех осей родительской кубической ячейки, и это вызывает увеличение длины родительской ячейки.

Относительное уменьшение доли фазы $Na-R3c$ можно наблюдать при увеличении общего содержания Li (рис. 1.12). Для LNN0.4 факторы недостоверности и уточнения $wR_p = 7,73\%$ и $\chi^2 = 2,66$ соответственно, для LNN0.8 – $wR_p = 7,47\%$ и $\chi^2 = 2,30$. Обычными величинами критериев качества для корректно проведенного профильного анализа является фактор недостоверности $1 < wR_p < 10\%$. Оптимальное значение χ^2 равно 1, при значениях $1 < \chi^2 < 3$ уточнение можно считать нормальным.

При переходе к высокотемпературной нецентросимметричной ячейке $P4_2mc$ изменение наклона приводит к изменению параметров элементарной ячейки. В «среднем» перовските наклоны растут и меняют направление, и это видно на $P4_2/nmc \rightarrow P4/mbm$ переходе, когда синфазный или «+» наклон перемещается примерно от [110] до примерно [001], а противофазный или «-» наклон теряется. Редко наклоны одновременно меняют направление и значение, но именно это происходит при $R3c \rightarrow P4_2mc$ переходе, когда противофазный наклон перемещается примерно от [111] к [001] и одновременно меняет значение на [110], так что один наклон становится двумя.

Сегнетоэлектрический - параэлектрический переход в LNN0.2 находится между двумя чрезвычайно редкими политипами перовскита $P4_2mc \rightarrow P4_2/nmc$, имеющими одинаковый рисунок плитки.

Основные участки дифракционных картин LNN0.2 при $100^\circ C$ и $300^\circ C$ показаны на рис. 1.13 [62]. Легко видеть, что пики сверхрешетки (обусловленные преимущественно октаэдрическим наклоном) расположены в положениях R (рис. 1.13, *a*), в положениях R и M (рис. 1.13, *b*); другими

словами, помимо внефазовых наклонов, высокотемпературная фаза содержит внутрифазные наклоны.

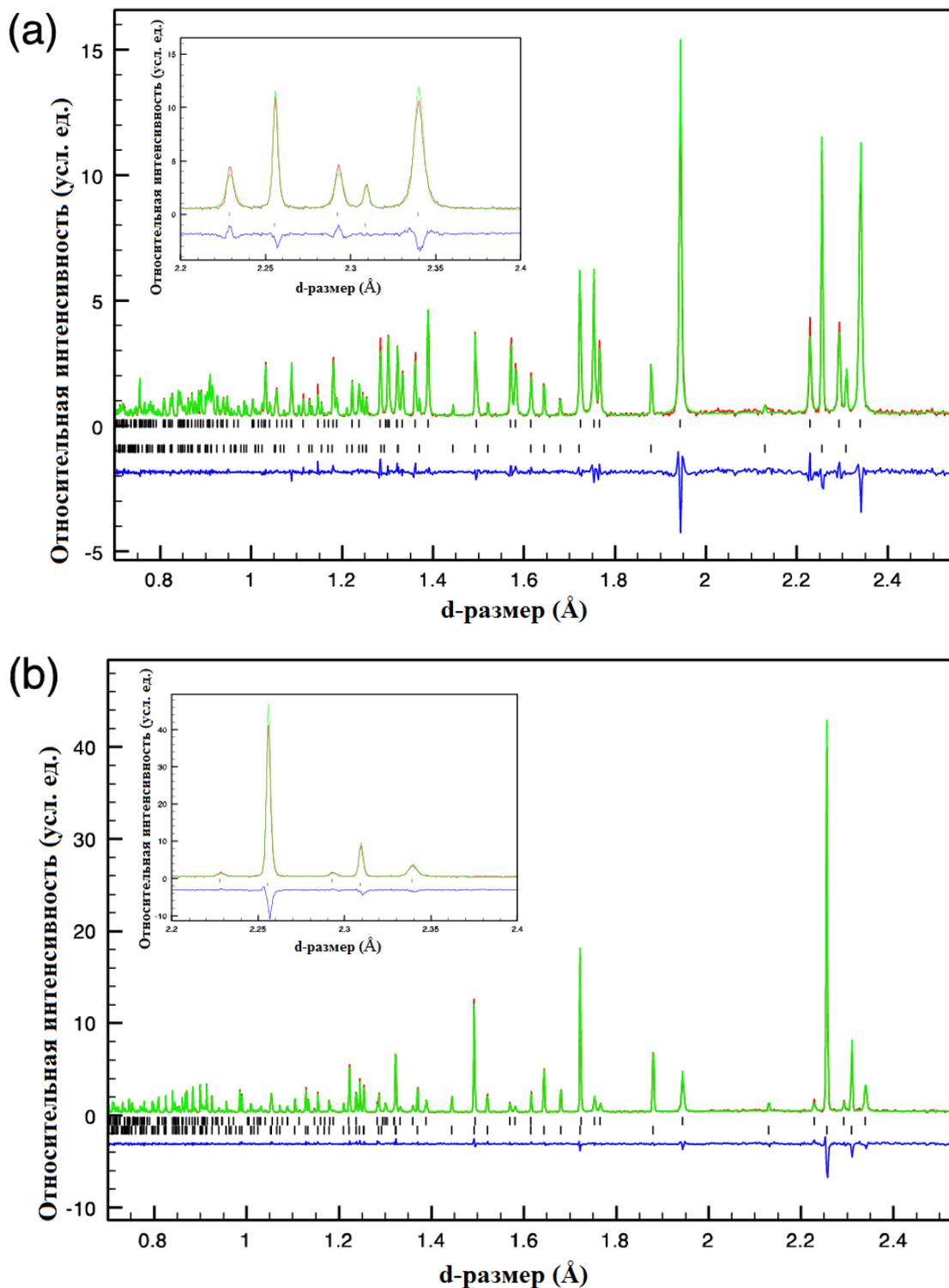


Рис. 1.12. Уточнение Ритвельда (PND) (a) LNN0.4, (b) LNN0.8, с расширением областей надстройки, показанных на вставках. Красная линия – наблюдаемая дифракционная картина, зеленая – расчетная, синяя – график разности. Верхние деления обозначают отражения Na- $R3c$, а нижние деления отмечают отражения Li- $R3c$.

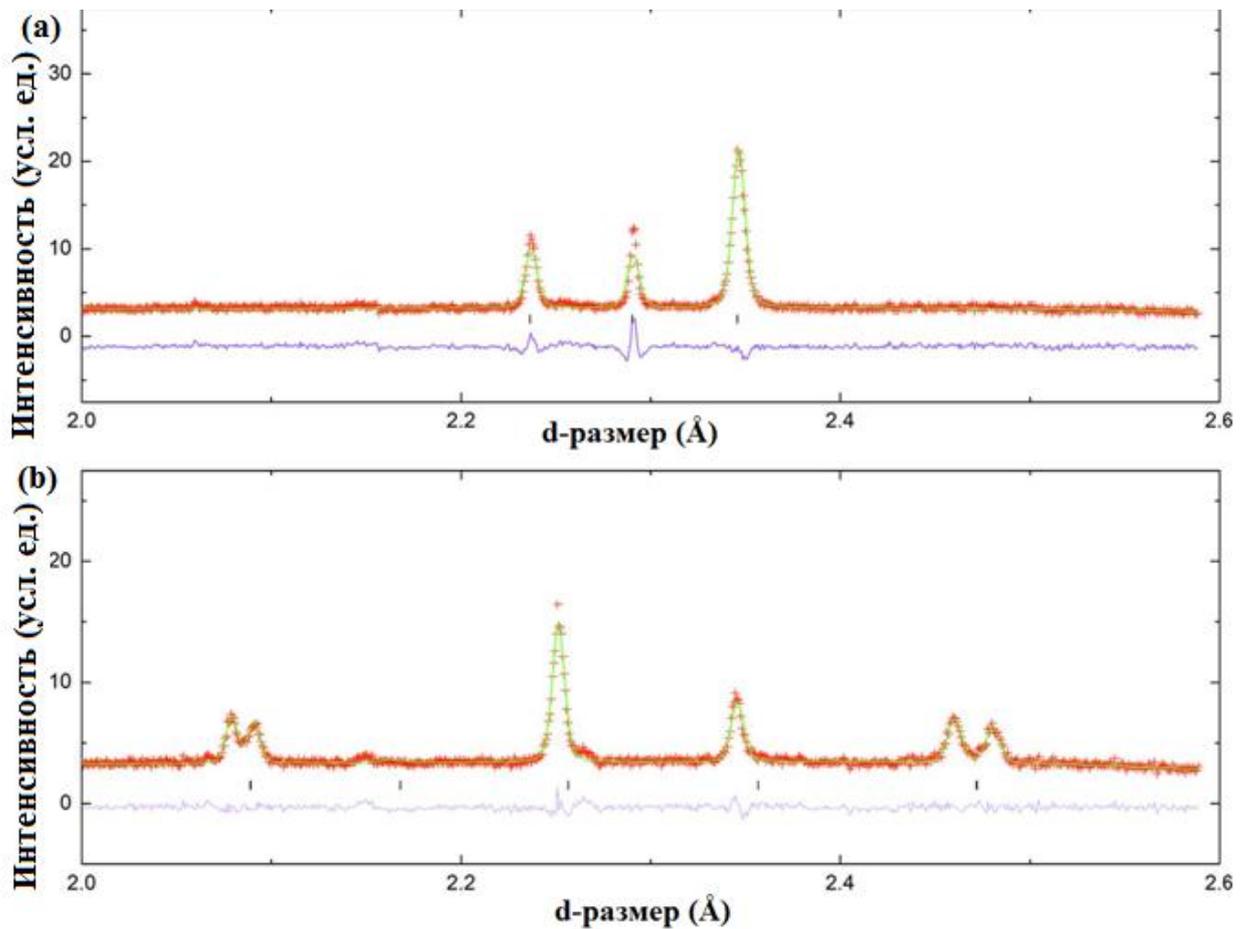


Рис. 1.13. Части уточнения Ритвельда LNN0.2, выполненные по данным PND при (a) 100 °С и (b) 300 °С. В (a) пики в области 2.2 – 2.3 Å возникают из субклетки; пик около 2.35 Å как в (a), так и в (b) обусловлен режимом наклона R_4^+ . Дополнительные пики («дублеты» вблизи $d = 2.09$ и 2.48 Å) в (b) обусловлены режимом наклона M^{3+} . Небольшой пик вблизи $d = 2.14$ Å происходит от держателя образца ванадия, а «плечо» вблизи $d = 2.27$ Å связано с неосновной фазой Li-R3c.

Система наклона фазы, присутствующей при 300 °С, является $a^+a^+c^-$. Это предполагает, что фаза центросимметрична.

Генерация второй гармоники предлагает чувствительный порошковый метод с возможностью установления центросимметричной или нецентросимметричной природы кристаллической фазы независимо от данных дифракции. Авторы [62] провели измерения генерации второй гармоники (SHG) в зависимости от температуры, рис. 1.14. Значительный сигнал SHG до 450 °С подтверждает наличие нецентросимметричной фазы.

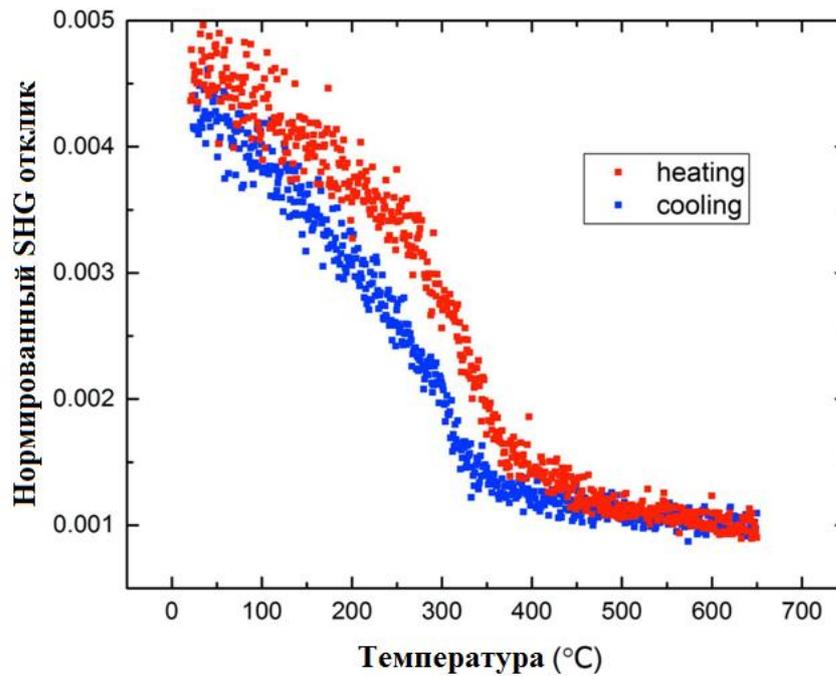


Рис. 1.14. Данные SHG, полученные для образца LNN0.2, показывают четкую реакцию SHG на 450°C при нагревании [62].

В дополнение к сигналу SHG (рис. 1.14), диэлектрические данные подтверждают дополнительное структурное событие в области 450 – 500 °C (рис. 1.15). Дальнейшие подтверждающие доказательства фазового перехода в этой области можно увидеть из данных PND с резким слиянием нескольких пиков при повышении температуры с 450 °C до 500 °C.

Эволюция параметров решетки в зависимости от температуры на основе $P4_2mc$ (250 – 450 °C), $P4_2/nmc$ (500 – 700 °C) и последующие более высокотемпературные фазы показаны на рис. 1.16. Авторами [62] было отмечено, что выраженное тетрагональное искажение в фазовом поле $P4_2mc$, связанное со смещениями полярных катионов вдоль c . Это искажение исчезает при входе в псевдокубическую фазу $P4_2/nmc$, но при 750 °C вновь появляется усиленная тетрагональность с постепенным появлением новой фазы. Стойкость нецентросимметричной фазы перовскита подтверждена до 500 °C.

Кристаллографические результаты показывают, как пьезоэлектричество может возникать в LNN0.2. Следующая задача состоит в том, чтобы установить, влияет ли и как необычная последовательность

структур на физические свойства ниобата щелочного металла, перовскитов в целом и использовать это понимание для создания экологически безопасных, коммерчески жизнеспособных продуктов, которые можно использовать в таких устройствах, как датчики и приводы.

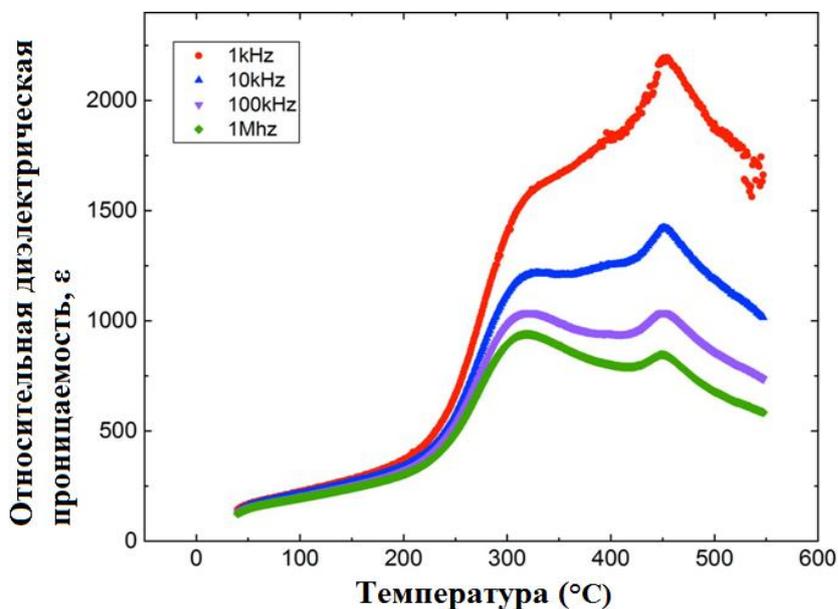


Рис. 1.15. Данные относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ для LNN0.2 на выбранных частотах, полученные при охлаждении.

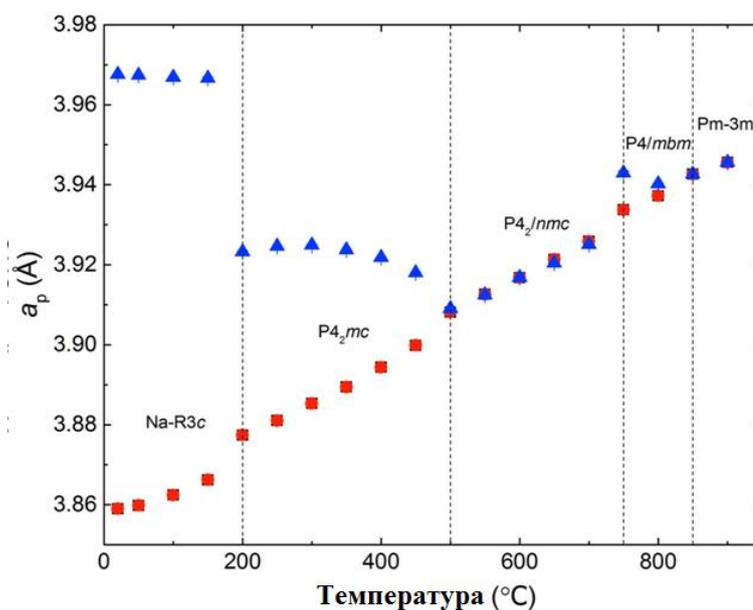


Рис. 1.16. Нормализованные параметры решетки в зависимости от T , полученные из уточнения Ритвельдомданных PND. Для тетрагональных фаз параметр решетки a представлен красными кружками, а c -синими треугольниками. В областях, где происходит сосуществование фаз, показана только мажоритарная фаза, присутствующая при каждой температуре.

1.1.4. Пористые пьезокерамические материалы

Пьезоэлектрическая керамика широко используется в ультразвуковых преобразователях, таких как гидрофоны, подводные преобразователи и т. д., поскольку они могут преобразовывать электрические сигналы в механические и наоборот [65 – 67]. Для оценки эффективности пьезокерамики, используемой в качестве гидрофона, определяется гидростатическая добротность, $d_h g_h$. Однако, постоянная гидростатической пьезоэлектрической деформации $d_h = d_{33} + 2d_{31}$ плотной ЦТС-керамики чрезвычайно мала, поскольку d_{31} составляет почти 1/2 от d_{33} и имеет противоположный знак. Коэффициент гидростатического пьезоэлектрического напряжения $g_h = d_h/\varepsilon$ еще менее благоприятен из-за высокой диэлектрической проницаемости плотной керамики ЦТС. Кроме того, плотный ЦТС обладает плохим акустическим сопоставлением между керамикой и средой из-за большой разницы в плотности. Одной из возможностей снижения диэлектрической проницаемости и акустического импеданса является введение полимера в плотные образцы ЦТС. В результате были разработаны композиты ЦТС-полимер для улучшения гидростатической добротности за счет значительного снижения диэлектрической проницаемости [68 – 71]. Тем не менее, из-за низкой диэлектрической проницаемости, весь материал имеет низкую емкость, что делает композиты ЦТС-полимер восприимчивыми к помехам в приемной чувствительности, вызванным нагрузочным эффектом кабеля при использовании в качестве гидрофонов [72]. Более того, обработка композитов ЦТС-полимер очень сложна. Напротив, обработка пористых материалов простым использованием воздуха, заполняющего пустоты, относительно проста, поэтому был получен и исследован пористый ЦТС с целью повышения гидростатической добротности за счет создания пористости [73 – 80].

Действительно, поры эффективно снижают диэлектрическую проницаемость и улучшают гидростатическую добротность, но если пористость слишком высока, диэлектрическая проницаемость, продольный пьезоэлектрический коэффициент (d_{33}) и прочность становятся слишком низкими [81, 82].

В связи с этим, пористые пьезокерамические материалы в последние годы привлекают все большее внимание для использования в ультразвуковых преобразователях дефектоскопов, толщинометрии, виброметрии, гидроакустике, диагностической и терапевтической медицинской аппаратуре [83 – 90]. Низкий акустический импеданс и высокая эффективность по ряду параметров являются основными преимуществами пористых пьезокомпозигов по сравнению с обычной плотной пьезокерамикой. В большом числе практических применений пористые пьезокерамические материалы могут рассматриваться как однородные с эффективными модулями. Для расчета эффективных модулей пористых пьезокомпозигов различного типа связности был разработан ряд методов [91, 92].

Авторами [93] в результате микроструктурного анализа было установлено, что реальная структура пористой пьезокерамики, обладающей любым типом связности (3-0, 3-3) и пористостью до 50%, близка к структуре матричной среды с непрерывным керамическим каркасом. Также было обнаружено, что характер зависимостей упругих, диэлектрических, пьезоэлектрических и электромеханических свойств пористой пьезоэлектрической керамики от пористости определяется микроструктурными особенностями пьезокерамического каркаса:

- постоянство пьезоэлектрического модуля d_{33} пористой керамики обеспечивается непрерывностью квазистержневой структуры пьезокерамики в направлении остаточной поляризации;
- увеличение коэффициента электромеханической связи k_1 толщиной моды колебаний пористой пьезокерамики и его приближение к продольному коэффициенту электромеханической связи k_{33} , который

характеризует колебания пьезокерамического стержня, вызваны частичным снятием механического зажатия квазистержневого пьезокерамического каркаса в поперечном направлении, характерного для плотной керамики;

- различие в поведении упругих модулей, соответствующих различным модам колебаний пористой СПК, наряду с общим увеличением упругой податливости, обусловлено изменением механических ($C_{33}^{D*} - S_{33}^{D*}$) и электрических ($S_{11}^{E*} - C_{33}^{D*}$) граничных условий для структурных элементов пьезокерамического каркаса;
- уменьшение поперечного пьезоэлектрического модуля $|d_{31}^*|$ и коэффициентов электромеханической связи планарной и поперечной мод колебаний k_p^* и k_{31}^* для пористой СПК обусловлено нарушением электромеханической связности неоднородно поляризованного керамического каркаса в направлении остаточной поляризации и поперечном направлениях.

На рис. 1.17 и рис. 1.18 показаны примеры микроструктуры пористой керамики на основе ЦТС.

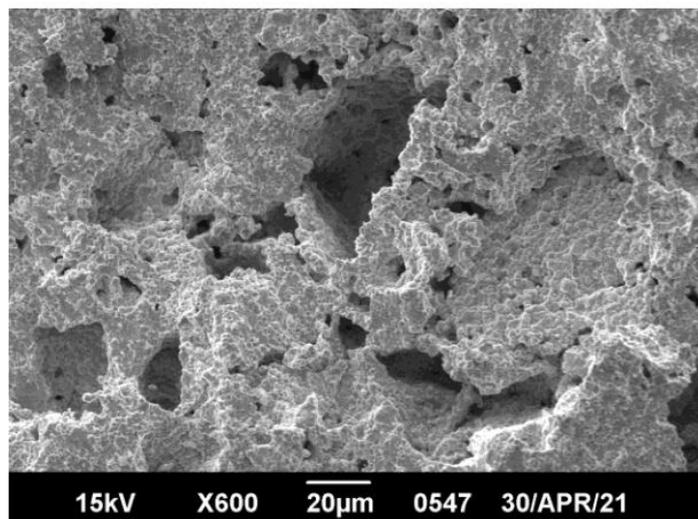


Рис. 1.17. SEM микрофотография скола образца пористой пьезокерамики с относительной пористостью 30% [93].

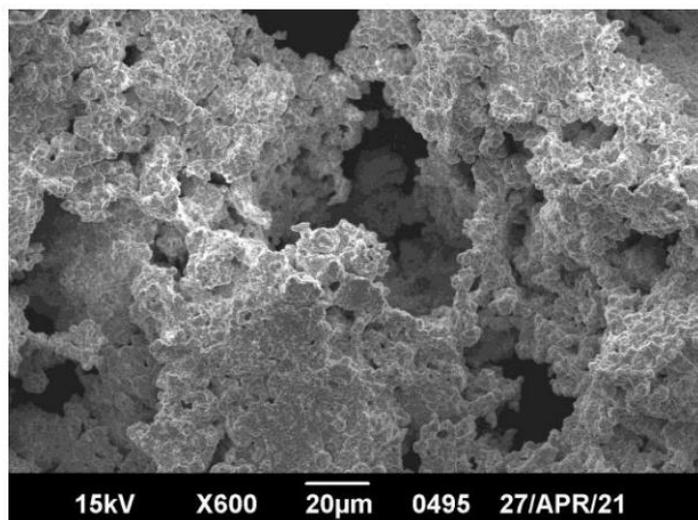


Рис. 1.18. SEM микрофотография скола образца пористой пьезокерамики с относительной пористостью 50%. [93].

На рис. 1.19 представлена зависимость модуля Юнга керамики ЦТС 95/5 от пористости [79]. Модуль Юнга уменьшался почти линейно с увеличением пористости. Установлено, что пористая керамика ЦТС со сферическими пораами имеет относительно более высокие значения модуля Юнга по сравнению с пористым ЦТС с пораами неправильной формы [79]. На вершине поры неправильной формы, напряжение усиливается. Повышенное напряжение может повлиять на пьезоэлектрический коэффициент, препятствуя движению доменных стенок и уменьшая размер зерна.

В соответствии с теорией пространственного заряда Окадзаки [94], существует определенное количество узлов пространственного заряда, таких как вакансии решетки или примесные атомы, которые ограничиваются границами зерен и доменными стенками и образуют поля пространственного заряда, которые препятствуют движению доменных стенок. С увеличением размера зерна увеличивается площадь поверхности слоев пространственного заряда, поэтому одновременно увеличиваются поля пространственного заряда.

Таким образом, пьезоэлектрический коэффициент (d_{33}) и остаточная поляризация уменьшались с увеличением пористости, и пористая керамика

ЦТС со сферическими порами имеет относительно более высокий пьезоэлектрический коэффициент и остаточную поляризацию, чем у пористой керамики ЦТС с порами неправильной формы, как видно из рис. 1.20 и рис. 1.21.

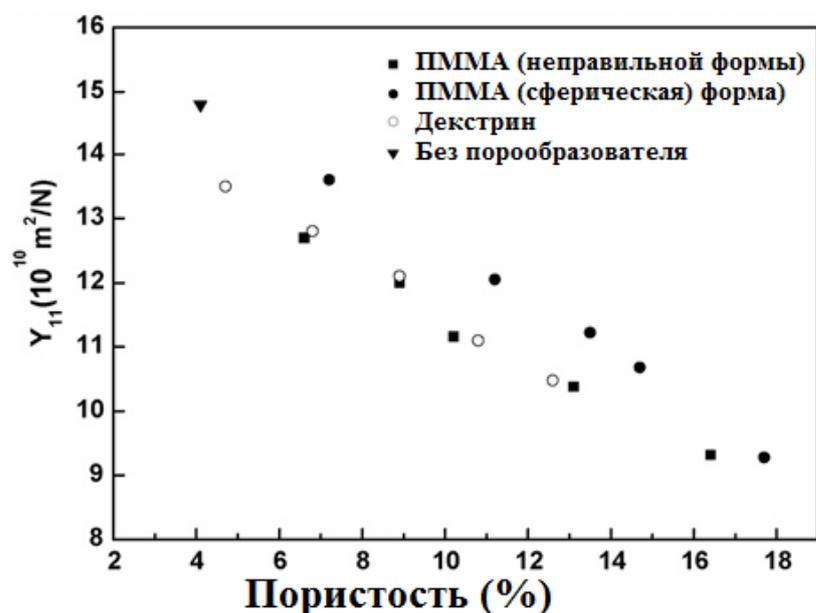


Рис. 1.19. Модуль Юнга керамики ЦТС 95/5 в зависимости от пористости.. Порошки ЦТС с порообразователями, такими как полиметилметакрилат (PMMA ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) $_n$) и декстрин ($(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$) [79].

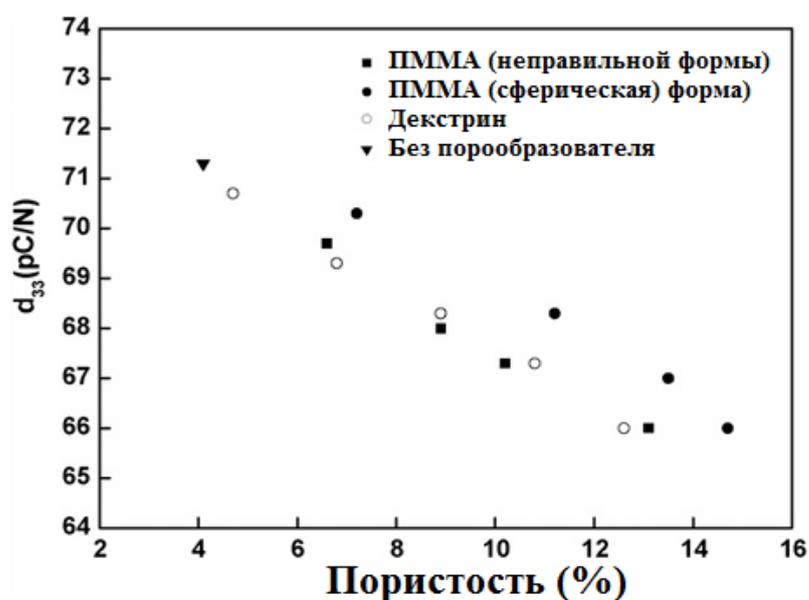


Рис. 1.20. Пьезоэлектрический коэффициент (d_{33}) керамики ЦТС 95/5 в зависимости от пористости. Порошки ЦТС с порообразователями, такими как полиметилметакрилат (PMMA ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) $_n$) и декстрин ($(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$). [79].

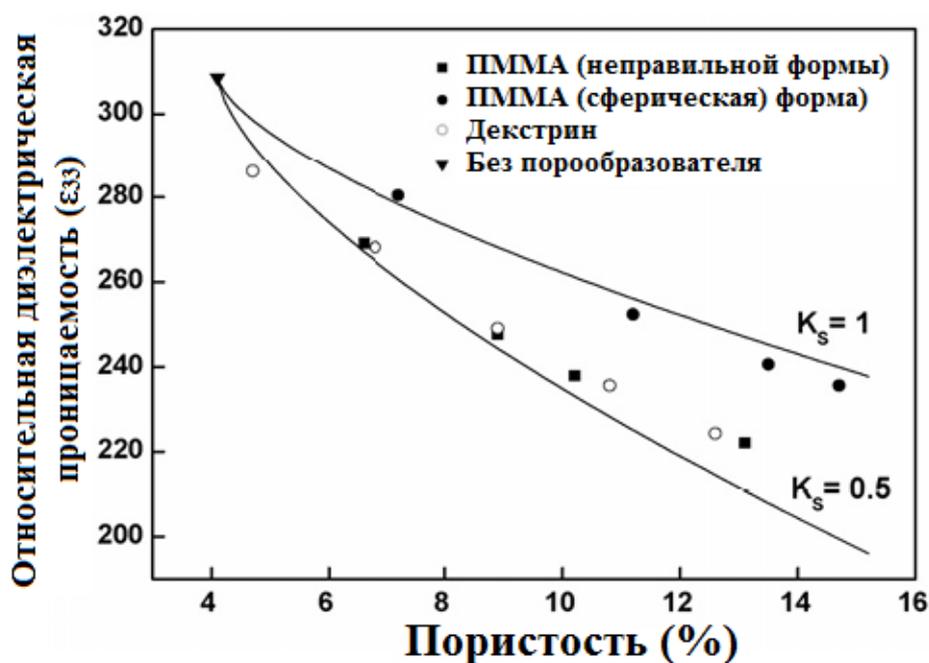


Рис. 1.21. Диэлектрическая проницаемость керамики ЦТС 95/5 в зависимости от пористости. Линии представляют собой расчетные значения для двух типичных форм пор [79].

С увеличением пористости диэлектрическая проницаемость всей пористой керамики уменьшается, причем пористая керамика ЦТС со сферическими порами имеет более высокую диэлектрическую проницаемость [79, 95].

На рис. 1.22, а показана диэлектрическая проницаемость керамики ЦТС в зависимости от температуры и пористости. Из максимального пика диэлектрической проницаемости была получена точка Кюри T_K , равная примерно 220°C как для плотной, так и для пористой керамики ЦТС. Максимальный пик диэлектрической проницаемости уменьшается с увеличением пористости. Диэлектрические потери увеличивались медленно, а затем резко с повышением температуры, как видно из рис. 1.22, б. Было также установлено, что пористая керамика ЦТС демонстрирует меньшие диэлектрические потери, чем плотная керамика ЦТС, при температуре от 250 до 500°C . Одна из причин снижения диэлектрических потерь, которые демонстрирует пористая керамика ЦТС, связана с тем, что пористая керамика ЦТС имеет более низкие значения

проводимости, чем плотная керамика ЦТС, как показано на рис. 1.23. Все мы знаем, что носители в ЦТС - керамике движутся быстрее с повышением температуры, что приводит к увеличению проводимости. Что касается пористой керамики ЦТС, поры будут препятствовать движению носителей, поэтому пористая керамика ЦТС имеет более низкую проводимость по сравнению с плотной керамикой ЦТС [79, 95].

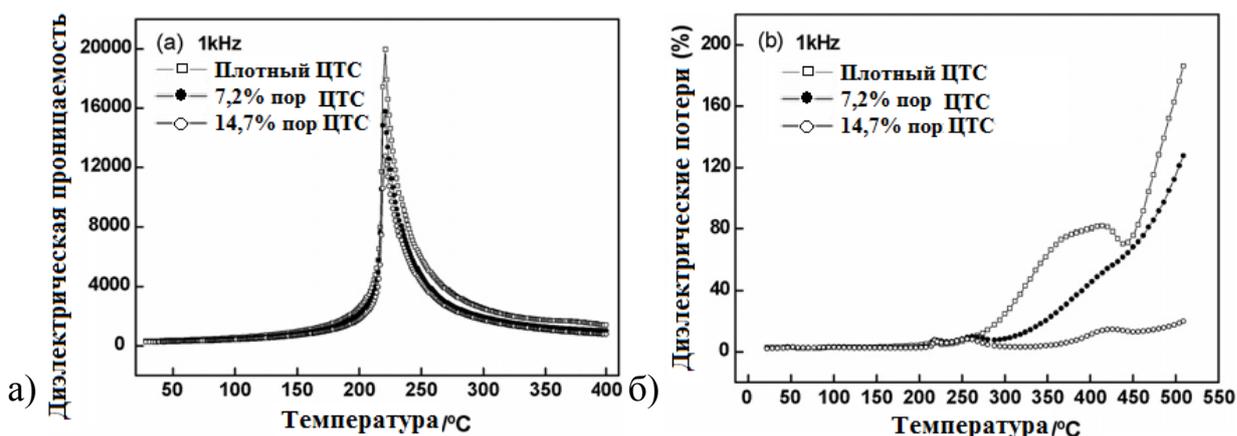


Рис. 1.22. Диелектрическая проницаемость и диелектрические потери керамики ЦТС 95/5 в зависимости от температуры и пористости: (а) диелектрическая проницаемость и (б) диелектрические потери [79].

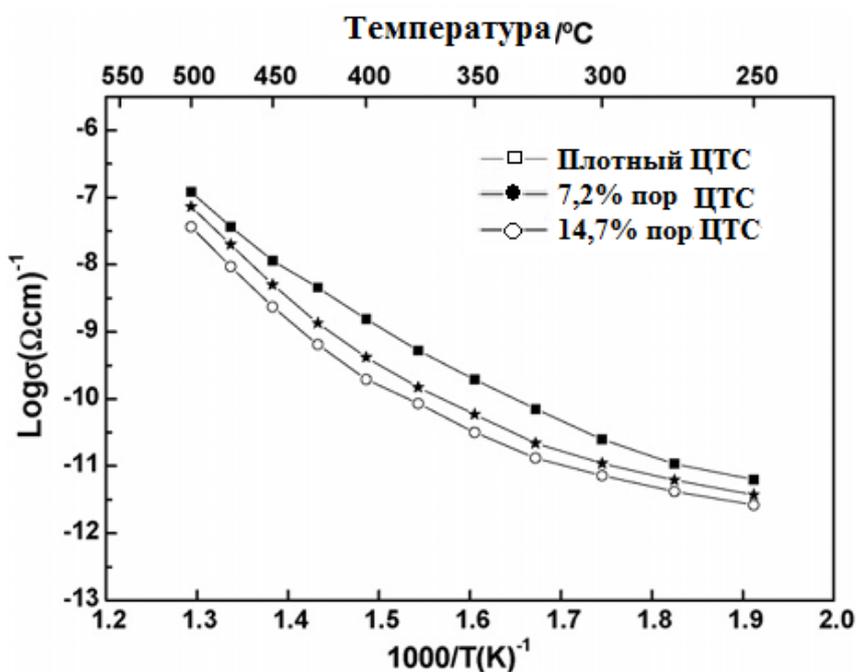


Рис. 1.23. Зависимость проводимости керамики ЦТС 95/5 от температуры на постоянном токе [79].

Существенным преимуществом пористой пьезоэлектрической керамики является то, что многочисленные свойства могут быть изменены путем введения пористости для требуемых применений. Бесвинцовая пористая керамика используется в таких устройствах, как акустические преобразователи, датчики влажности, медицинские устройства и т. д.

В настоящее время производятся различные пористые изделия с целью снижения теплопроводности, повышения газо- и жидкостной проницаемости, увеличения внутренней поверхности порового пространства для пропитки. [85].

Постановка задачи

Из приведенного литературного обзора видно, что пористые пьезоэлектрические материалы представляют значительный интерес в связи с их широким применением в легких конструкционных материалах, теплоизоляции и биоматериалах. Введение пористости в специально подобранную структуру придает пористой керамике многие внутренние свойства, такие как малая масса, высокая проницаемость, большая площадь поверхности, низкая удельная теплоемкость и низкая теплопроводность.

В настоящее время основное практическое применение имеют пьезоэлектрические структуры на основе пористого свинца. Из-за хорошо известной токсичности свинца поиск экологически чистых альтернатив ЦТС и другим пьезоэлектрическим керамическим материалам на основе свинца является весьма актуальной задачей.

Поэтому в последнее время мотивом для исследований многих ученых, с точки зрения экологической безопасности, стала бессвинцовая пористая пьезоэлектрическая керамика.

Новый этап изучения бессвинцовых пьезоэлектрических керамик привел к обширным исследованиям влияния модификаторов щелочных и редкоземельных металлов. Среди многих альтернатив выделяется пьезоэлектрическая керамика на основе ниобата калия (KNN), которая считается возможной заменой ЦТС из-за своей относительно высокой температуры Кюри (T_K), хороших сегнетоэлектрических свойств и высокого коэффициента электромеханической связи, особенно при производстве горячим прессованием.

Однако широкому промышленному применению до сих пор препятствует несколько недостатков KNN. Наиболее эффективные керамики на основе KNN получены в области полиморфного перехода между тетрагональной и орторомбической фазами, что приводит к возникновению эффекта фазопереходной усталости даже при незначительном нагревании

керамик и существенно ограничивает спектр возможных практических применений.

В связи с этим актуальной научно-практической задачей является не только поиск новых пьезокерамических материалов, но и снижение трудностей технологического характера при синтезе и спекании керамик, а также получение оптимального состава и параметров синтеза бессвинцовых керамических материалов для улучшения пьезоэлектрических и электромеханических характеристик пьезокерамики.

Таким образом, поставленная в диссертации задача получения и исследования образцов бессвинцовых керамических материалов на основе ниобата натрия с модификатором Li является актуальной научной задачей. Для решения поставленной задачи необходимо:

1. Получить образцы керамики $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ (LNN x) с различным x : 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.9;
2. исследовать диэлектрические свойства керамики LNN в зависимости от соотношения Li/Na и выбрать значения x для получения образцов с сегнетоэлектрическими свойствами;
3. получение образцов пористой керамики $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ с выбранным значением x ;
4. изучить влияние пор на диэлектрические свойства керамики LNN.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Экспериментальные установки

2.1.1. Растровый электронный микроскоп

Структура образцов исследовалась на растровом электронном микроскопе (РЭМ).

Растровый электронный микроскоп JEOLJSM-6610LV (Япония) имеет: увеличение от $\times 5$ до $\times 300\,000$; ускоряющее напряжение от 0,3 кВ до 30 кВ; разрешение – 2,5 нм в режиме высокого вакуума (30 кВ) и 4 нм в режиме низкого вакуума; катод, изготовленный из гексаборида лантана (LaB_6); система откачки – ионный, диффузионно-масляный насос, два ротационных форвакуумных насоса; давление в пушке – 1×10^{-5} Па, в камере образцов в рабочем режиме – 1×10^{-4} Па, в режиме низкого вакуума в диапазоне 10 – 270 Па.

Принцип действия микроскопа состоит в следующем. Электронный луч в виде тонкого пучка электронов обегает (сканирует) образец по строчкам, точка за точкой, и синхронно, подобно сканированию на телевидении передает сигнал на кинескоп. Принцип действия растрового электронного микроскопа аналогичен принципу действия передающей телевизионной трубки. При проникновении пучка электронов в образец, в веществе протекают физические процессы, являющиеся источниками различных сигналов (рис. 2.1), которые могут быть зарегистрированы детекторами, они составляют основу информации, поставляемой нам растровым микроскопом.

Для определения топографии образца используется **режим вторичных электронов (SEI)**, а для исследования состава – **режим отраженных (обратно-рассеянных) электронов (BEC)**. Поскольку литий является легким элементом, он при определении элементного состава не фиксируется, поэтому для анализа однородности распределения ионов натрия было

решено использовать функцию картирования энергодисперсионного спектрографа.

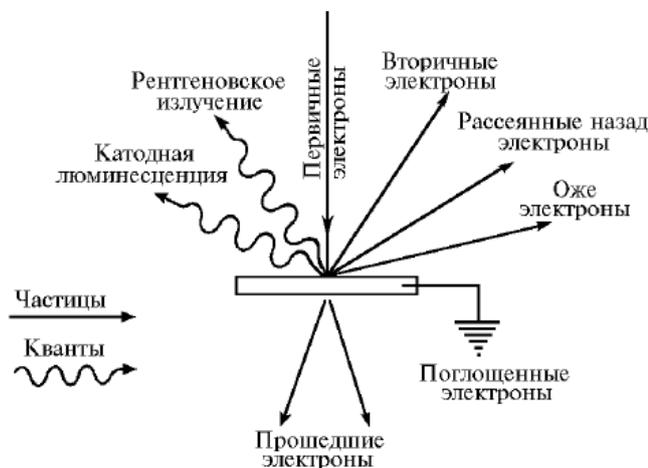


Рис. 2.1. Схема образования вторичных сигналов при взаимодействии электронов зонда с веществом мишени.

2.1.2. Диэлектрические исследования

Диэлектрические свойства исследовались с помощью фазочувствительного измерителя Вектор-175.

ВЕКТОР-175 – автономный измерительный прибор с одним выходным и двумя входными каналами, набор функций которого предназначен для проведения испытаний электронных устройств.

Выход встроенного широкополосного генератора используется в качестве генератора испытательных сигналов синусоидальной и прямоугольной формы. К испытательному сигналу можно добавить постоянную составляющую.

Два входа ВЕКТОР-175 – дифференциальные, широкополосные. Подаваемые на входы сигналы напряжения обрабатываются методом прямого цифрового преобразования на низких частотах, для повышения точности на высоких частотах используется гетеродинный метод.

В приборе ВЕКТОР-175 установлены два процессора:

- ЦСП (цифровой сигнальный процессор), осуществляющий обработку данных;

- ЦП (центральный процессор), используемый для управления и отображения информации.

Основу измерительной системы составляет ПЛИС-матрица (программируемая логическая интегральная схема), к которой подключены различные функциональные элементы схемы.

Такая универсальная структурная схема обеспечивает функциональную гибкость, позволяющую, не затрагивая аппаратной части, программно реализовать в приборе следующие функции:

- Генератор испытательных сигналов.
- Двухканальный вольтметр истинных среднеквадратических (true rms) значений.
- Фазочувствительный вольтметр (векторный вольтметр).
- Анализатор частотных характеристик (анализатор амплитудно-частотной и фазо-частотной характеристики).
- Анализатор гармоник.

При использовании дополнительных принадлежностей, например, токовых шунтов, в приборе реализуются следующие функции:

- Измерение истинных среднеквадратических (true rms) значений тока.
- Измерение параметров LCR.
- Измерение мощности.

Выходной синусоидальный сигнал формируется с помощью аналого-цифрового преобразователя (АЦП). Амплитуда устанавливается в 2 этапа – с помощью точной и грубой регулировки, что позволяет добиться оптимального разрешения в пределах всего диапазона. Сигнал прямоугольной формы получается путем преобразования синусоидального сигнала с помощью высокоскоростного компаратора. Выходной сигнал может быть дополнен постоянной составляющей, после чего он фильтруется и подается на быстродействующий буферный усилитель с высокой нагрузочной способностью.

Входная цепь каждого канала включает два высокоимпедансных буферных усилителя переменного или переменного + постоянного напряжения, один – для основного входа, другой – для вспомогательного. Можно запрограммировать основной и вспомогательный входы канала как два независимых, что приведет к объединению двух сигналов в этом канале. Также можно использовать входы как один дифференциальный вход, на котором из основного сигнала вычитается вспомогательный.

Сигнал после блоков гетеродинирования и фильтрации поступает на усилительные каскады, а затем в блок АЦП. Выбор коэффициента передачи входа, гетеродинирования и частоты дискретизации АЦП осуществляется с помощью команд от ЦСП.

При выборе LCR метода прибор реально измеряет амплитуду и фазу сигнала, другими словами – импеданс в комплексной форме, по которому рассчитываются следующие параметры: сопротивление переменному току, индуктивность, емкость, импеданс (модуль комплексного сопротивления), фаза, $\tan\delta$, добротность. Данные результаты можно получить для одной заданной частоты, а можно для диапазона частот, тогда в текстовом файле, записываемом через порт RS232, данные выводятся столбцами, один из которых частота.

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 [96]. 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 [97, 98].

При обсуждении отрицательной ёмкости в литературе в первую очередь отмечают присутствие токов проводимости, наличие временной задержки в их протекании и возрастающую зависимость ток – время [99 – 101]. Если резонансные процессы в диэлектрическом отклике, подробно рассматриваемые в [96, 98], автор связывает с упругой ионной поляризацией, имеющей место на оптических частотах, то процессы, приводящие к отрицательной ёмкости обусловленные временной задержкой в протекании тока, авторы [100, 101] объясняют захватом носителей заряда на ловушках различной природы и наличием механизма проводимости аналогичного барьеру Шоттки. Последние могут иметь место только на сравнительно низких частотах.

Данный подход позволяет анализировать релаксационные процессы, проходящие в веществе [97]. В настоящей работе будет использоваться именно этот подход при описании диэлектрических характеристик, полученных на основе экспериментальных результатов.

Температурные измерения осуществлялись с использованием нагревательного элемента NOMACON (рис. 2.2, б), позволяющего работать в диапазоне температур от комнатной до 650 °С. Нагрев контролировался микроконтроллерным терморегулятором «Минитерм-300.31» (рис. 2.2, а), имеющим встроенный программный задатчик температур, встроенный порт RS232 для связи с управляющим компьютером и работающий с термопарой типа К в диапазоне температур от –50 до +1200 °С.

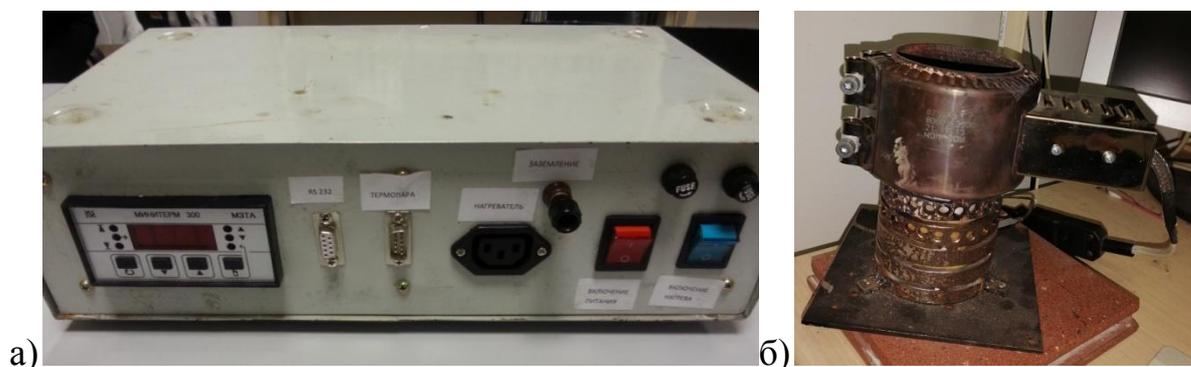


Рис. 2.2. а) «Минитерм-300.31» общий вид; б) нагревательный элемент «Nomacom».

«Минитерм-300.31» позволяет поддерживать линейный нагрев с заданной скоростью и стабилизировать заданную температуру (рис. 2.3). Для контроля температуры используются две независимые термопары: одна, для нагревательного элемента, – встроенная в терморегулятор «Минитерм – 300.31», вторая – выносная, помещается в держатель с образцом.

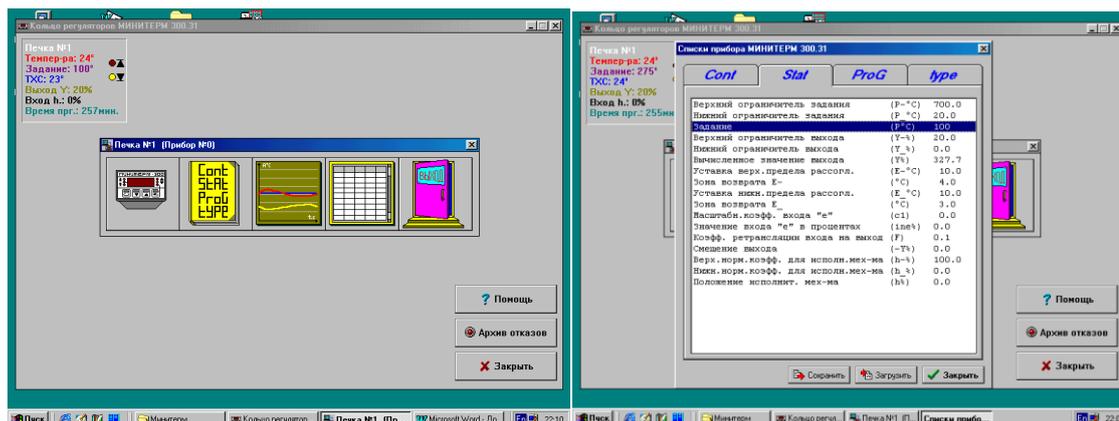


Рис. 2.3. Программа для управления нагревательным элементом «Минитерм – 300.31».

2.1.3. Измерение пирозлектрического эффекта

1) Для контроля поляризованного состояния образцов керамики, использовался метод динамического пирозэффекта [102]. Блок схема установки показана на Рис. 2.4, а. Нагрев образца производится прямоугольно модулированным тепловым потоком. 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. Для исключения вклада в измеряемый пиротклик внешних электромагнитных наводок полупроводниковый лазер помещался в специальный экранируемый держатель (рис. 2.4, б). Пиротклик, снимаемый с образца, усиливается с помощью преобразователя ток-напряжение, созданного на базе операционного усилителя (ОУ). Далее сигнал подается на

вольтметр средних значений и на один вход осциллографа. На второй вход осциллографа подается сигнал с генератора.

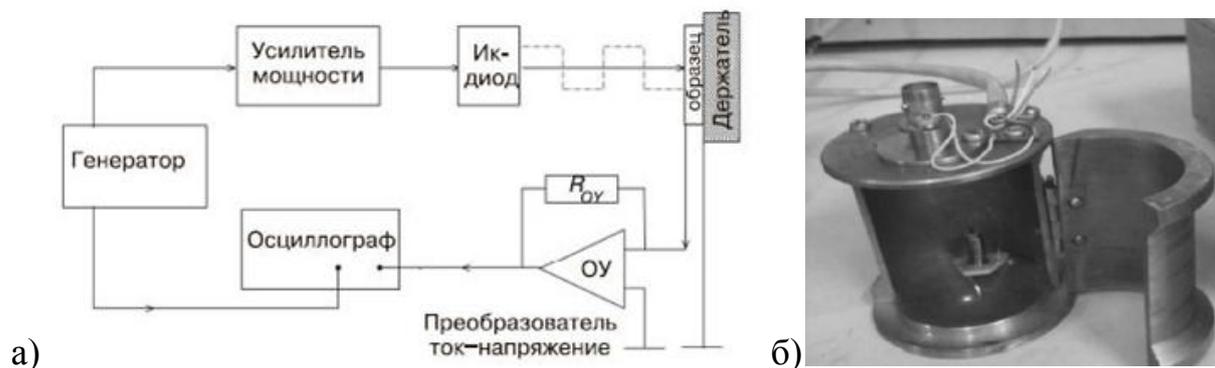


Рис. 2.4. Блок схема установки (а) и держатель (б) для измерения пиротока динамическим методом

2) 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 пироэлектрического сигнала (рис. 2.5). 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° .

При использовании прямоугольной модуляции теплового потока формула для расчета пирокoeffициента имеет вид:

$$\gamma = \frac{2Ucd}{\beta_0 WR_{OU}}, \quad (2.1)$$

где U – пиронапряжение (мВ), измеряемое на выходе операционного усилителя вольтметром средних значений; c – теплоемкость единицы объема (Дж/см³ К); d – толщина образца (см); β_0 – коэффициент поглощения тепла поверхностью образца (0,4); W – мощность теплового потока (72 мВт),

нагревающего образец; R_{OY} – коэффициент преобразования ток–напряжение операционного усилителя (250 МОм).

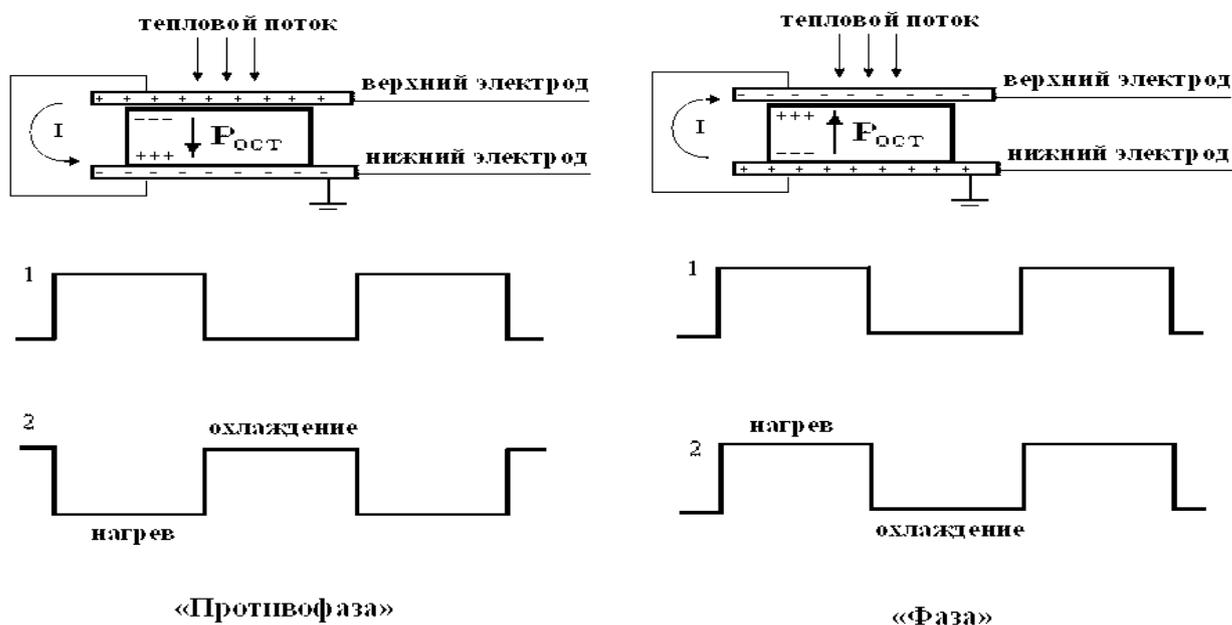


Рис. 2.5. Схема определения направления поляризации в образце сегнетоэлектрика с использованием пироотклика

2.2. Теория диэлектрической релаксации

Классификацию индуцированной поляризации представляют следующим образом [97]:

упругая (деформационная), при которой сила, стремящаяся вернуть смещенные электрическим полем частицы, носит квазиупругий характер;

тепловая (прыжковая), когда электроны, ионы или диполи при своем смещении в электрическом поле за счет энергии теплового движения преодолевают потенциальные барьеры;

объемно-зарядная (миграционная), при которой электроны или ионы перемещаются в диэлектрике на большие расстояния и накапливаются на границах неоднородностей, к этому же механизму относится переориентация макродиполей.

Механизмы индуцированной поляризации являются в большей или меньшей степени инерционными, поскольку для установления поляризованного состояния требуется определенное время. Все механизмы

поляризации успевают устанавливаться при постоянном напряжении, так что статическая величина $\varepsilon(0)$ ($\omega \rightarrow 0$) включает в себя вклады как быстрых, так и медленных механизмов поляризации. Однако при повышении частоты электрического поля сначала более медленные, а затем и другие механизмы начинают запаздывать. Соответственно при частотных изменениях наблюдается изменение диэлектрической проницаемости (дисперсия ε).

Различают *релаксационную* дисперсию ε , когда $\partial\varepsilon'/\partial\omega < 0$ и ε'' имеет пологий максимум, и *резонансную*, когда $\partial\varepsilon'/\partial\omega$ изменяет знак и ε'' имеет острый максимум [97]. Простейшими уравнениями, описывающими два вида дисперсии, являются соответственно уравнения Дебая и уравнение Друде-Лорентца.

2.2.1. Дисперсия диэлектрической проницаемости и время релаксации

Метод диэлектрической дисперсии широко применяется для изучения кристаллов и полимеров. Этим способом, несмотря на сложную структурную организацию большинства твердотельных объектов, можно обнаружить ряд общих закономерностей в поведении дисперсии в самом широком частотном диапазоне ($1 - 10^9$) Гц. Применительно к сегнетоэлектрикам метод позволяет выявить причины многочисленных особенностей диэлектрических свойств, в том числе и их зависимости от времени.

Экспериментальные исследования по диэлектрическим свойствам материалов начали проводиться более 100 лет назад. Эти исследования, включая процессы проводимости и процессы поляризации, получили первую систематическую интерпретацию в работе Дебая [103].

Процессы диэлектрической релаксации кристаллических систем в основном наблюдаются при частотах ниже 10^7 Гц.

При описании поведения диэлектриков в переменном электрическом поле для удобства математической обработки и физической интерпретации

экспериментальных данных вводится понятие комплексной диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'', \quad (2.2)$$

где ε' – реальная часть диэлектрической проницаемости является относительной диэлектрической проницаемостью (относительно диэлектрической проницаемости в вакууме), ε'' – ее мнимая часть, а $\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$.

Поскольку в экспериментах измеряются ёмкость и тангенс угла диэлектрических потерь, величина действительной компоненты ε' рассчитывалась по формуле:

$$\varepsilon' = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S}, \quad (2.3)$$

а для расчета мнимой компоненты диэлектрической проницаемости формула:

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg}\delta. \quad (2.4)$$

Для получения более полной информации о поведении диэлектрика в переменном поле исследуют зависимости ε'' и ε' в определенном интервале частот и температур. Зависимость от частоты электрического поля комплексной диэлектрической проницаемости называется дисперсией.

Отклик вещества на воздействие внешнего электромагнитного поля, меняющегося во времени по гармоническому закону, описывается материальным уравнением:

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) E(\omega), \quad (2.5)$$

где D – электрическое смещение. Функция отклика зависит от характера теплового движения полярных молекул. Динамику молекул обычно связывают со временем релаксации. Время релаксации τ впервые было введено в качестве параметра в релаксационную теорию Дебая. Данный параметр в общем случае характеризует процесс самопроизвольного перехода неравновесной макроскопической системы в состояние термодинамического равновесия. Время релаксации зависит от температуры и потенциала межмолекулярного взаимодействия.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (2.6)$$

где U – потенциальный барьер, преодолеваемый заряженными частицами при тепловых прыжках; τ_0 – предэкспоненциальный множитель, связанный с частотой колебаний частиц; k – постоянная Больцмана.

Эта величина определяется непосредственно из эксперимента и, в общем случае, соответствует частоте, при которой достигается максимум диэлектрических потерь в зависимости $\varepsilon'' = f(\omega)$. Обратное время релаксации $\frac{1}{\tau} = \omega$ характеризует скорость установления поляризации диполей за время действия поля.

Наиболее оправдано использование термина релаксация при описании динамики молекулярных процессов как скорость установления равновесного состояния после снятия внешнего воздействия. Именно такой смысл вкладывается в параметр релаксации, входящий в уравнение релаксационной теории Дебая.

2.2.2. Диаграммы дисперсии диэлектрической проницаемости

Теория Дебая. [103] Исторически первой и широко известной физической моделью диэлектрического отклика была теория Дебая, исходящая из того, что единственной характеристикой диэлектрической среды является температурно-зависимая постоянная времени τ , определяющая релаксацию среды при наложении электрического поля.

В предположении (2.6) теория приводит к следующему соотношению:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau}, \quad (2.7)$$

отсюда

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$
(2.8)

где $\varepsilon(0)$ и $\varepsilon(\infty)$ – диэлектрическая проницаемость соответственно на нулевой и бесконечной частотах; $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$ – глубина дисперсии. Этим соотношениям соответствуют известные диаграммы (рис. 2.6 а, б).

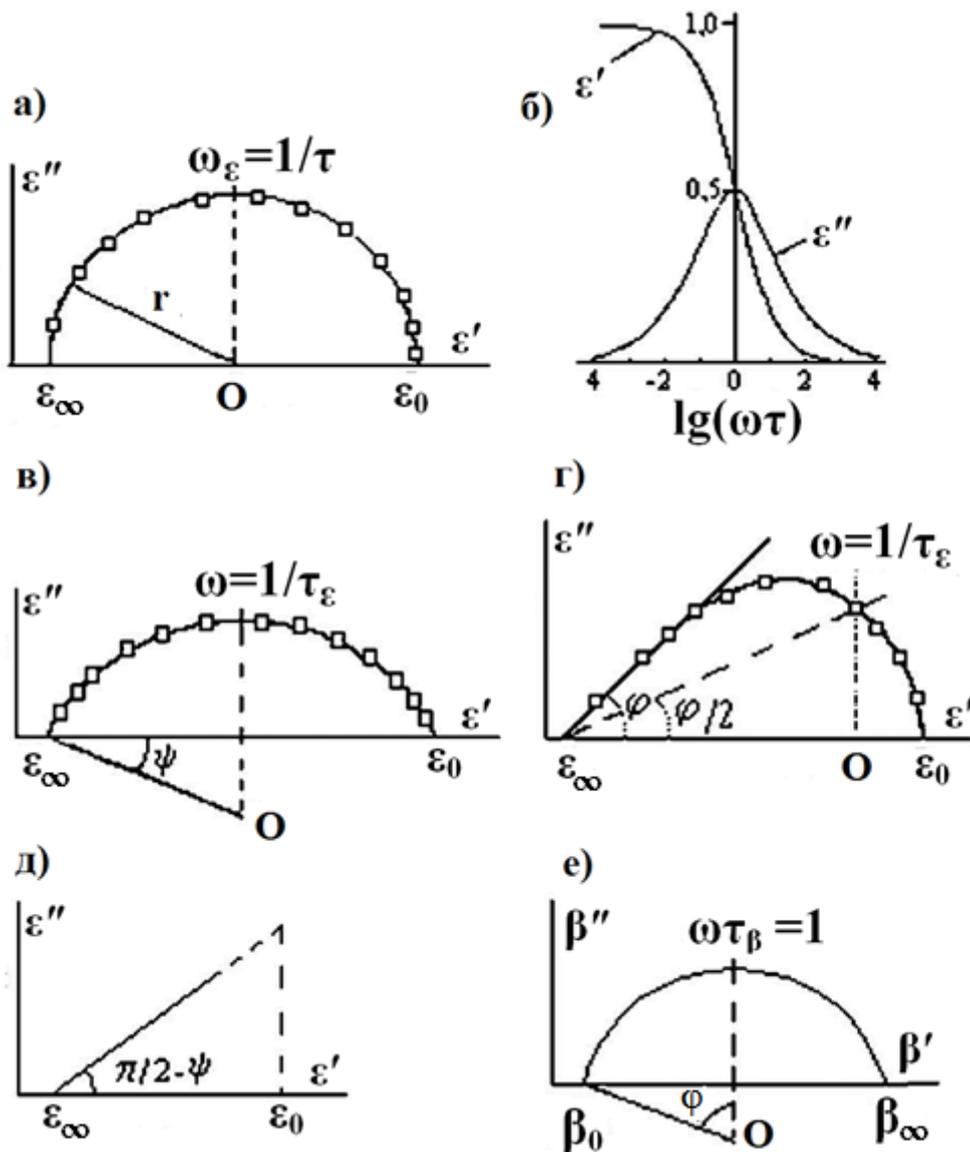


Рис. 2.6 Диаграммы диэлектрической дисперсии, следующие из теории Дебая (а, б), теории Коула-Коула (в), теории Гаврильяка-Негами (г), расчетного приема (д, е) [104].

Диэлектрический отклик, описываемый функцией Дебая, характерен для упорядоченных систем (имеющих дальний порядок). На практике чаще встречаются системы (разупорядоченные системы, полимеры, композиты, спиновые и дипольные стекла и др.), описываемые не одним, а несколькими временами релаксации. Спектр времен релаксации извлекается из наблюдаемой экспериментально частотной зависимости диэлектрической проницаемости. Для этого обычно используется модель суперпозиции нескольких релаксационных процессов с различными временами релаксации, описываемых законом Дебая. В такой модели динамические характеристики (частотная зависимость поляризации, диэлектрической восприимчивости и т.п.) могут быть рассчитаны путем усреднения с использованием функции распределения времен релаксации в предположении параллельных (независимых) релаксационных процессов. Ключевой проблемой такого подхода остается отсутствие расчетов этой функции в рамках какой-либо физической модели. Функция распределения времен релаксации выводится из эмпирических законов Коула-Коула, Девидсона-Коула, Кольрауша-Вильяса-Ватса, Гаврильяка-Негами и др., описывающих реальный диэлектрический отклик.

Теория Коула-Коула [105] является модификацией теории Дебая. Модификация выражается в том, что предполагается существование в диэлектрической среде не одного фиксируемого температурнозависимого времени релаксации, а некоей функции распределения, симметричной относительно наиболее вероятного времени релаксации τ_ε :

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon(\infty) = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + (i\omega\tau_\varepsilon)^{1-\lambda}}, \quad (2.9)$$

где $\lambda = 2\psi/\pi$ – ширина спектра времен релаксации, ψ – угол раствора диаграммы, $\varepsilon(0)$ – статическая диэлектрическая проницаемость ($\omega = 0$), а $\varepsilon(\infty)$ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость ($\omega \rightarrow \infty$).

Отсюда диэлектрическая дисперсия имеет вид (рис. 2.6, в)

$$(\omega\tau_\varepsilon)^{1-\lambda} = \frac{\sqrt{(\varepsilon(0) - \varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2}}{\sqrt{(\varepsilon' - \varepsilon(\infty))^2 + (\varepsilon'')^2}}. \quad (2.10)$$

Теория Гаврильяка-Негами [106, 107] – это модифицированная теория Коула-Коула, в основе которой лежит асимметричность функции распределения времен релаксации, присущих диэлектрической среде:

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon(\infty) = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\left[1 + (i\omega\tau_\varepsilon)^{1-\lambda}\right]^\alpha}, \quad (2.11)$$

где τ_ε – наиболее вероятное время релаксации, λ – ширина спектра времен релаксации; α – параметр асимметричности спектра времен релаксации. В явном виде выражение для функции $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ для этого случая достаточно сложно. Диаграмма диэлектрической дисперсии, полученная с помощью данной теории, представлена на рис. 2.6, з.

Если в этом уравнении положить $\alpha = 1$, получим выражение для функции распределения Коула-Коула. При условии $\alpha = 1$ и $\lambda = 0$ получаем функцию Дебая.

Но многочисленные эксперименты с разными типами диэлектриков, сегнетоэлектриков, полупроводников, полимеров и биологических объектов свидетельствуют о крайне редкой применимости соотношения Дебая (соответственно и диаграмм Коула-Коула) к реальным экспериментальным объектам. Вне сферы применимости этих соотношений, как правило, остаются диапазоны частот ниже звуковых и выше приблизительно 100 кГц.

Поэтому более полное и объективное описание дается в рамках других развитых представлений [108] и так называемого «универсального закона диэлектрической дисперсии», обоснованного в ряде работ [96] и экспериментально подтвержденного применительно к сегнетоэлектрикам [104].

Эмпирический расчетный прием [108, 104]. Для экспериментально определяемых диаграмм типа линейной дисперсии (рис. 2.6, д) была предложена методика, позволяющая определить хотя бы один параметр

диэлектрической среды (например, эффективное значение постоянной времени релаксационных процессов), который в дальнейшем рассматривается как объективная количественная мера диэлектрического отклика.

Методика основана на пренебрежении величиной диэлектрической проницаемости на низких частотах (на рис. 2.6, δ она представлена как виртуальная величина), т. е. предметом анализа остается лишь высокочастотная область дисперсии. Суть приема состоит в переходе к величинам электрического модуля β^* , обратным компонентам комплексной диэлектрической проницаемости.

$$\beta^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \beta' + i\beta'' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}. \quad (2.12)$$

Спектр ε^* имеет вид линейной зависимости между величинами ε'' и ε' , образующей угол φ с осью ε' . В логарифмических координатах графики зависимости величин ε'' и $\varepsilon' - \varepsilon(\infty)$ от $1/\omega$ являются прямыми с одинаковым тангенсом угла φ наклона $(1-\lambda)$. Величины $(1-\lambda)$ и φ взаимосвязаны, $\varphi \approx (1-\lambda)\pi/2$, причем угол φ также связан с углом раствора диаграммы дисперсии β^* (см. ниже): $\varphi = \pi/2 - \psi$.

Величина $\varepsilon(\infty)$ определяется при экстраполяции линейного участка $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ до пересечения с осью ε' . Отмеченные закономерности описанной области дисперсии явились основанием для предлагаемого в [104] эмпирического уравнения:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(\infty)}{(i\omega\tau_\varepsilon)^{1-\lambda}}, \quad (2.13)$$

где λ – ширина спектра времен релаксации $\left(\lambda = \psi \frac{2}{\pi}\right)$, τ_ε – наиболее вероятное время релаксации. В соответствии с этой формулой действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости равны:

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= \frac{\varepsilon(\infty)}{(\omega\tau_\varepsilon)^{1-\lambda}} \left(1 + \cos \frac{(1-\lambda)\pi}{2} \right) \\ \varepsilon'' &= \frac{\varepsilon(\infty)}{(\omega\tau_\varepsilon)^{1-\lambda}} \left(\sin \frac{(1-\lambda)\pi}{2} \right).\end{aligned}\quad (2.14)$$

Вводя обратные величины $\beta_\infty = 1/\varepsilon(\infty)$ и $\tau_\varepsilon = \tau_\beta$, автор [108] получает соотношение:

$$\beta^*(\omega) = \beta_\infty - \frac{\beta_\infty}{1 + (i\omega\tau_\beta)^{1-\lambda}}, \quad (2.15)$$

которое формально подобно соотношению Коула-Коула для одного времени релаксации. Соответствующая диаграмма диэлектрической дисперсии (рис. 2.6, e) позволяет количественно определить постоянную времени τ_β и сделать предположение о ее физическом механизме. Существенным преимуществом методики является возможность определения частотной зависимости проводимости диэлектрической среды:

$$\sigma'(\omega) = \varepsilon''(\omega)\varepsilon_0\omega \propto \omega^s, \quad (2.16)$$

где $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, s – фрактально-степенной параметр среды.

Графическое представление этих типов дисперсионных кривых ε^* и β^* приведено на рисунке рис. 2.7.

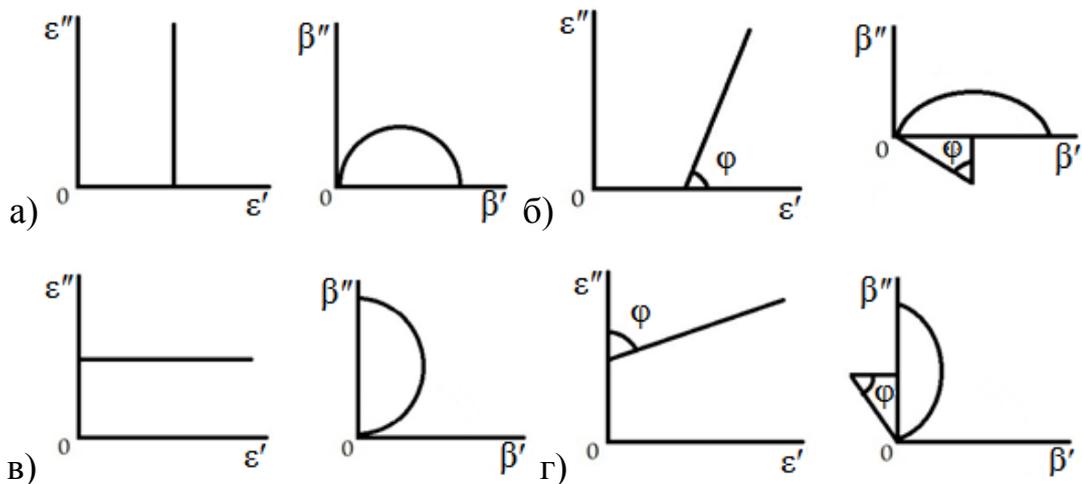


Рис. 2.7. Диаграмма линейной диэлектрической дисперсии ε^* и соответствующая ей диаграмма дисперсии электрического модуля β^* [108].

Для сравнения можно рассмотреть случаи дебаевской и коуловской дисперсии ε^* и β^* , причем для них характерно различие времен релаксации τ_ε и τ_β , определяемых по спектрам ε^* и β^* . Принимая $\beta_0 = 1/\varepsilon(0)$,

$\beta_\infty = 1/\varepsilon(\infty)$ и $\tau_\beta = \left(\frac{\varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)}\right)^{\frac{1}{1-\lambda}} \tau_\varepsilon$ автор [108] получает дисперсии ε^* и β^* для теорий Дебая и Коул-Коула.

а) Коуловская дисперсия:

$$\begin{cases} \varepsilon^* = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + (i\omega\tau_\varepsilon)^{1-\lambda}} \\ \beta^* = \beta_\infty - \frac{\beta_\infty - \beta_0}{1 + (i\omega\tau_\beta)^{1-\lambda}} \end{cases}$$

б) Дебаевская дисперсия:

$$\begin{cases} \varepsilon^* = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau_\varepsilon} \\ \beta^* = \beta_\infty - \frac{\beta_\infty - \beta_0}{1 + i\omega\tau_\beta} \end{cases} \quad (2.17)$$

Эмпирический универсальный закон [104, 108], обобщенный Йоншером [96] позволяет описать с единых позиций совокупность множественных исследований диэлектрического отклика самых разнообразных сред. Экспериментальный массив можно разделить на две группы по виду частотной зависимости диэлектрических потерь: присутствие пика потерь ε'' ; монотонный рост потерь в низкочастотной области.

Для первой группы материалов характерно присутствие в диэлектрической среде дипольных моментов, «подвижки» которых конечны во внешнем поле. Во второй группе диэлектрический отклик рассматривается как реакция на внешнее поле носителей зарядов, участвующих в общей проводимости.

2.2.3. Теория поляризации резонансного типа

Диэлектрические потери при поляризации резонансного типа.

Когда электрическое поле упруго смещает электроны в атоме, ионы в кристалле или жестко связанные диполи, возникает возвращающая сила,

пропорциональная смещению частиц из равновесного положения. Отклонившиеся от равновесия частицы могут совершать колебания вокруг нового равновесного состояния. Поэтому динамические свойства упругой поляризации описываются уравнением гармонического осциллятора, где диэлектрические потери учитываются введением коэффициента затухания [96, 97, 109].

Дисперсия ε^* при упругой ионной поляризации характеризуется формулой Друде-Лорентца

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 - (\omega/\omega_0)^2 + i\Gamma(\omega/\omega_0)}, \quad (2.18)$$

где $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ – собственная частота осциллятора (k – упругая постоянная, m – масса колеблющегося заряда q); $\varepsilon_{\text{осц}} = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) = nq^2/\varepsilon_0 k$ – диэлектрический вклад n осцилляторов; $\Gamma = \mu/\omega_0$ – относительное затухание (μ – константа «трения», возникающего при механизмах рассеяния)

На рис. 2.8 показаны частотные зависимости ε' и ε'' затухающего осциллятора. Не зависимо от величины коэффициента затухания во всех случаях присутствует максимум на частотной зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости и резонансный (антирезонансный) пик на частотной зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости, поэтому упругую поляризацию часто называют резонансной.

Величина $\varepsilon''(\omega)$ всегда выше нуля, в то время как ε' может быть как положительной, так и отрицательной. При $\omega < \omega_0$ ε' и ε'' возрастают с частотой и в окрестности $\omega \approx \omega_0$ имеют максимум. В дальнейшем частотная зависимость ε' и ε'' различна.

Когда затухание мало ($\Gamma \ll 1$), справедливо приближение $\omega_{1,2} \approx \omega_0(1 \pm \Gamma/2)$.

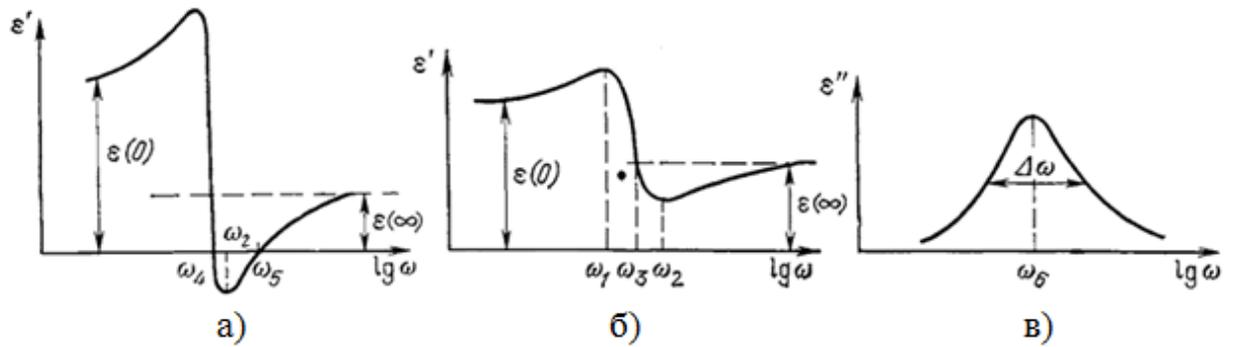


Рис. 2.8. Частотная зависимость ε' при разных затуханиях (а, б) и коэффициента потерь ε'' (в) диэлектрика с резонансной поляризацией при различных параметрах эквивалентного осциллятора [109]

Максимальные и минимальные значения диэлектрической проницаемости при частотах ω_1 и ω_2 соответственно равны

$$\varepsilon_{\max}^{\min} = \varepsilon(\infty) \pm \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{(2 \mp \Gamma)\Gamma}. \quad (2.19)$$

Вклад от резонансной поляризации $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$ обращается в нуль, когда частота переменного электрического поля равна собственной частоте осциллятора ω_0 . На рис. 2.8, б эта частота обозначена $\omega_3 = \omega_0$. Может оказаться, что в некотором диапазоне частот $\omega_4 < \omega < \omega_5$ $\varepsilon'(\omega) < 0$; этому способствуют большая диэлектрическая сила осциллятора и малое затухание колебаний [109].

На частотной зависимости $\varepsilon''(\omega)$, как видно на рис. 2.8, в, наблюдается максимум при частоте ω_6 в окрестности дисперсии резонансного типа. Если затухание весьма мало, то $\omega_6 \approx \omega_0 \approx \omega_3$. Полуширина спектральной линии определяется по разности частот на уровне $\varepsilon''/2$. При небольшом затухании $\varepsilon_{\max} \approx [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]/\Gamma$ и полуширина определяется относительным затуханием $\Delta\omega/\omega = \Gamma$. Спектральные исследования, как правило, дают частотную зависимость коэффициента потерь $\varepsilon''(\omega)$. Частота ω_6 , при которой имеет место этот максимум, и полуширина кривой $\varepsilon''(\omega)$ позволяют определить основные параметры осцилляторной модели ω_0 и Γ . Но приведенные соотношения справедливы только при $\Gamma \ll 1$ [109]. Также частоту эквивалентного осциллятора ω_0 при обработке экспериментальных данных о

дисперсии ε резонансного типа удобно определять по максимуму эффективной «проводимости», используя связь σ' и ε'' , установленную соотношением:

$$\sigma = \varepsilon'' \varepsilon_0 \omega. \quad (2.20)$$

Максимум на кривой $\varepsilon'(\omega)$, который наблюдается в начале дисперсии ε , по мере увеличения затухания сглаживается и при $\Gamma = 1$ исчезает. Однако минимум на частотной зависимости ε' сохраняется и в случае больших затуханий. Частота этого минимума равна $\omega = \omega_0 \sqrt{1 + \Gamma}$, а его исчезновение возможно лишь при условии $\Gamma \rightarrow \infty$. Таким образом, можно считать, что наличие минимума в частотной зависимости ε' является принципиальным признаком дисперсии резонансного типа и отличает ее от дебаевской.

Дисперсия восприимчивости

Наряду с диэлектрической проницаемостью ε , многие авторы [96, 109] используют связанную с ней характеристику материальной среды – восприимчивость χ . Восприимчивость связана с ε соотношением $\varepsilon = 1 + \chi$. Поскольку для сегнетоэлектриков $\varepsilon \gg 1$, то можно считать $\chi \approx \varepsilon$.

Полезно посмотреть на комплексную плоскую диаграмму Коул-Коула для инерциальной системы с переменным затуханием, чтобы сравнить ее с соответствующими диаграммами различных моделей релаксации. На Рис. 2.9 показан график восприимчивости на комплексной плоскости для затухающего гармонического осциллятора.

Для малого затухания, $\Gamma = 0,1$, что соответствует рис. 2.8, диаграмма *a*, график практически круговой, за исключением области вблизи действительной оси, где отклик показан в увеличенном масштабе на вставке. При возрастании значений коэффициента затухания (рис. 2.8, диаграмма *b*), видно, что отклик переходит в дебаевский отклик, соответствующий бесконечно сильному затуханию.

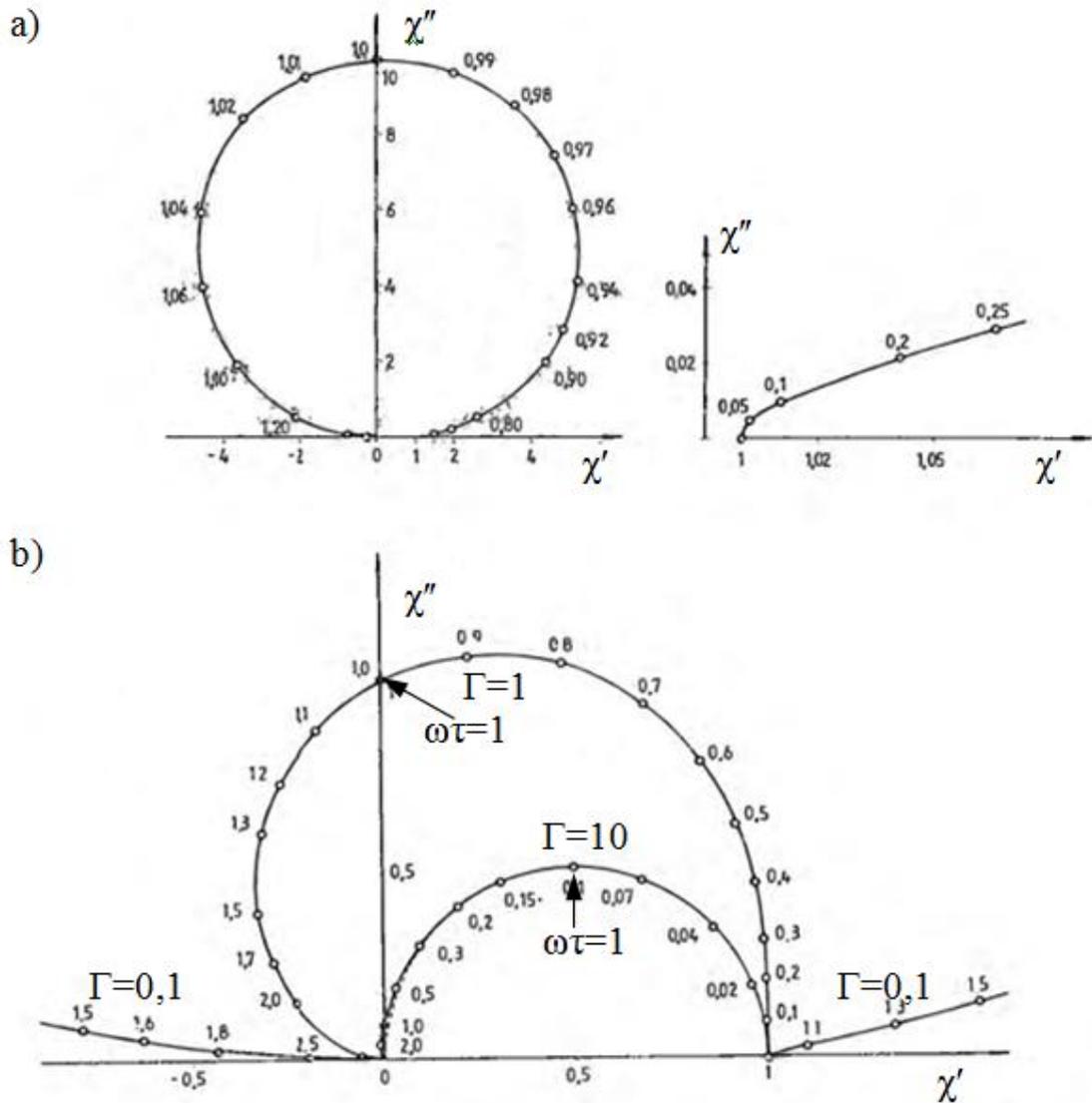


Рис. 2.9. Графики восприимчивости на комплексной плоскости для затухающего гармонического осциллятора, где Γ – коэффициент затухания. Диаграмма а) соответствует слабо затухающему гармоническому осциллятору с $\Gamma = 0,1$. На вставке более подробно показана часть, соответствующая малым значениям частотного параметра ω . Диаграмма б) соответствует тому же осциллятору, с $\Gamma = 1$ и $\Gamma = 10$

Согласно [97] частотно-температурная зависимость ϵ^* в сегнетоэлектриках характеризуется минимумом на зависимости $\epsilon'(T)$, появляющимся в области дисперсии вблизи фазового перехода. При этом максимум $\epsilon''(T)$ в сегнетоэлектриках, дисперсия которых описывается моделью релаксатора, всегда наблюдается в точке Кюри, а в сегнетоэлектриках, описываемых моделью осциллятора, температурный

максимум поглощения соответствует частоте «мягкой моды» и поэтому смещается с температурой.

2.3. Дисперсия проводимости и импеданса

Принято описывать отклик переменного поля и тока в терминах векторов или вращающихся векторов в комплексной плоскости. В этих терминах отношение тока к напряжению известно как проводимость (адмиттанс).

$$Y(\omega) = \frac{I(\omega)}{U(\omega)} \quad (2.21)$$

и это, как правило, комплексная величина, указывающая на фазовый сдвиг φ между двумя фазорами. Физически это соотношение лучше всего понимается в терминах фиксированного опорного напряжения, управляющего током через систему, что может быть представлено компонентом I' в фазе с U и другим компонентом I'' в квадратуре с U , как показано на рис. 2.10.

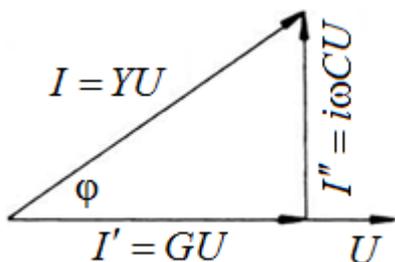


Рис. 2.10. Векторная диаграмма тока I , который опережает напряжение U на угол φ [98].

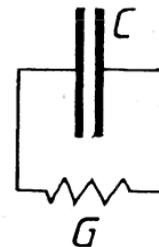


Рис. 2.11. Параллельная комбинация идеальной, независимой от частоты емкости C и проводимости G , которая может представлять систему, в которой ток показан на рис. 2.10 [98].

Y представляет собой проводимость системы и может быть представлена эквивалентной схемой на рис. 2.11, показывающей параллельное соединение проводимости G_0 и емкости C_0 , с одним и тем же напряжением U , управляющим током.

$$I(\omega) = (G_0 + i\omega C_0) \cdot U(\omega) = Y(\omega)U(\omega), \quad (2.22)$$

где проводимость и емкость предполагаются идеальными, частотно-независимыми или чисто реальными. В случае C_0 это означает, что с ним не связаны диэлектрические потери, поскольку любые потери, которые могут присутствовать в реальном конденсаторе, будут представлены проводимостью G_0 . Таким образом, видно, что идеальная емкость имеет вектор полной проводимости, направленный под прямым углом, а ток находится в полной квадратуре с возбуждающим полем или напряжением. Для слегка неидеального конденсатора условие состоит в том, что ток потерь много меньше тока смещения, $G_0 \ll \omega C_0$, и заметим, что $\delta = \pi/2 - \varphi$.

Не менее важно определить для других целей обратную величину проводимости, известную как импеданс.

$$Z(\omega) = \frac{1}{Y(\omega)} = \frac{U(\omega)}{I(\omega)}, \quad (2.23)$$

которое представляет напряжение, возникающее в результате протекания в системе эталонного тока, рис. 2.12, и соответствует последовательной RC-цепи, как показано на рис. 2.13, для которой можно написать:

$$U(\omega) = \left(R_0 + \frac{1}{i\omega C_0} \right) \cdot I(\omega) = Z(\omega)I(\omega) \quad (2.24)$$

Таким образом, ясно, что представление полной проводимости – это естественный способ описания физических явлений, в которых два механизма существуют параллельно, так, что одно и то же напряжение – или поле – управляет двумя компонентами тока через систему. В то время как представление импеданса подходит для тех ситуаций, в которых две физически разные области соединены последовательно друг с другом, так, что один и тот же опорный ток вызывает два отдельных падения напряжения в разных областях. Типичным примером первой ситуации является наличие конечного механизма проводимости на постоянном токе параллельно с диэлектрической поляризацией, которая неизбежно присутствует во всех

материалах. Второе, последовательное сочетание встречается во всех системах, где имеется барьерная область, которая примыкает к объемному проводящему или полупроводниковому материалу – барьер обеднен носителями заряда и выглядит как емкость, а объем – как последовательное сопротивление.

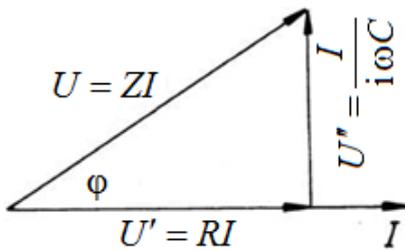


Рис. 2.12. Векторная диаграмма напряжения U , которое опережает ток I на угол ϕ . Z – импеданс системы, который может быть представлен эквивалентной схемой на рис. 2.13 [98].

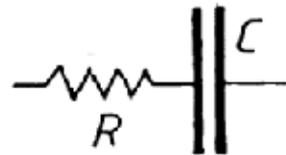


Рис. 2.13. Последовательная комбинация идеального конденсатора C и резистора R , которая может представлять собой систему, в которой напряжение соответствует рис. 2.12 [98].

Поскольку $Z(\omega)$ является обратным к $Y(\omega)$, отсюда следует, что преобразование одного в другое может быть достигнуто либо аналитически, либо графически. Таким образом, уравнение (2.22) представляется в виде прямой линии на комплексной диаграмме Y , поэтому его инверсия представляет собой полуокружность диаметром $1/G_0$ в комплексной плоскости Z , рис. 2.14. Точно так же последовательная цепь, представленная уравнением (2.23), соответствует прямой линии в комплексной плоскости Z и инвертируется в полуокружность в плоскости Y , рис. 2.15.

Соответствующие аналитические выражения приведены ниже:

$$Y^* = i\omega C_0 \frac{1 - i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}; \quad \tau = R_0 C_0 \text{ последовательная } RC \text{ - цепь} \quad (2.25)$$

$$Z^* = \frac{1}{G_0} \cdot \frac{1 - i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}; \quad \tau = \frac{C_0}{G_0} \text{ параллельная } GC \text{ - цепь} \quad (2.26)$$

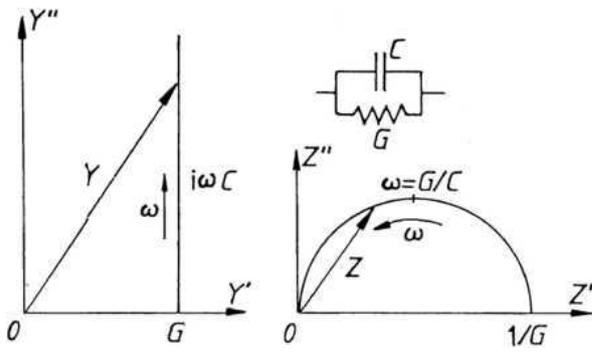


Рис. 2.14. Геометрическое место вершины вектора полной проводимости Y для параллельной цепи, показанной на вставке [98].

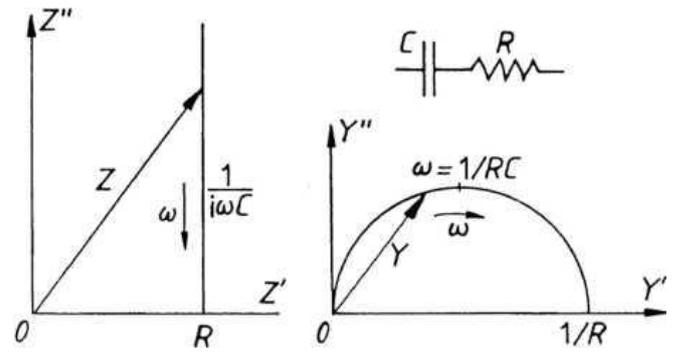
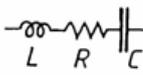
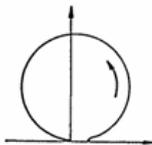
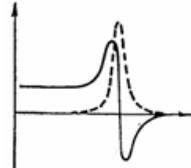
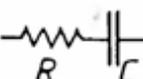
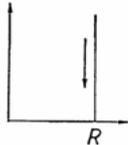
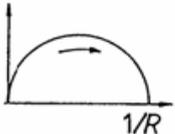
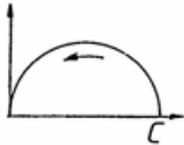
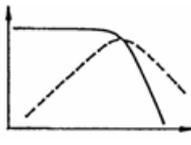
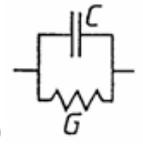
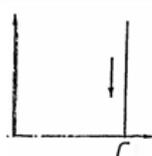
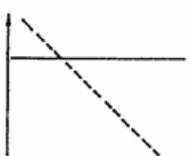
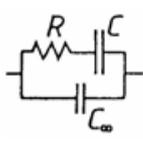
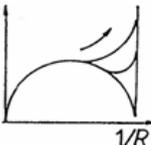
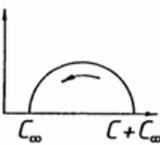
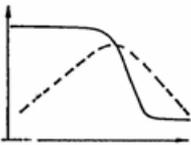
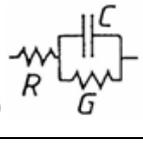
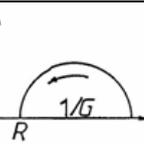
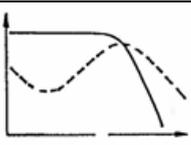
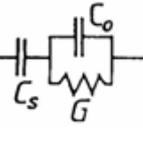
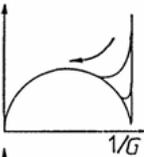
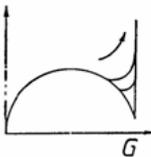
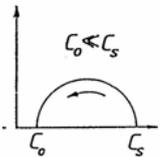
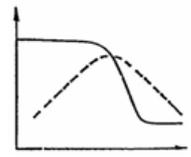
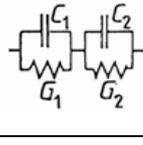
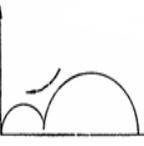
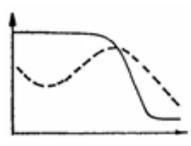
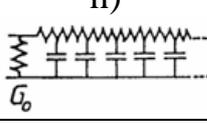
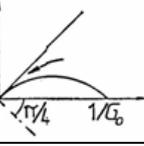
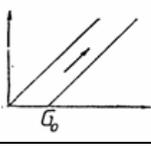
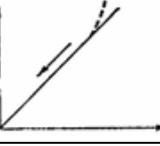
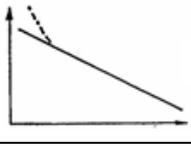


Рис. 2.15. Геометрическое место вершины вектора импеданса Z для последовательной цепи, показанной на вставке [98].

Известно, что из частотных зависимостей проводимости можно получить информацию об особенностях механизма переноса носителей заряда в среде. Приложенное к системе переменное электрическое поле $E = E_0 \exp(-i\omega t)$ вызывает смещенный по фазе отклик системы – например, плотность тока $j = j_0 \exp(-i(\omega t - \varphi))$, который равен $j = \sigma^* E$; $\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$ – комплексная проводимость системы, φ – угол сдвига фазы между током и напряжением, $\tan \varphi = \sigma''/\sigma'$. Величину мощности диэлектрических потерь P часто выражают через угол δ , дополняющий до $\pi/2$ угол сдвига фаз между током и напряжением $P = (E_0^2/2)\sigma' = (E_0^2/2)\sigma'' \tan \delta$, где $\delta = \pi/2 - \varphi$ – угол диэлектрических потерь, $\tan \delta = \sigma''/\sigma'$ [110].

В таблице 2.1 объединены диэлектрические характеристики простых цепей, полностью состоящих из частотно-независимых компонентов, сопротивления, емкости и, в одном случае, индуктивности. В первом столбце схематично представлены комбинации простых цепей с идеальными, независимыми от частоты элементами емкости C , проводимости G или сопротивления R и индуктивности L . Во втором столбце представлены графики комплексного импеданса Z . В третьем – график комплексной проводимости Y , а в четвертом – график комплексной емкости C^* .

Таблица 2.1. Диэлектрические характеристики простых RLC цепей [98].

Схема	Z	Y	C*	$\chi(\omega)$	Комментарии
a) 					Резонанс
b) 					Дебай
c) 					"Дырявый" конденсатор
d) 					
e) 					
f) 					Серийный барьер
g) 					
h) 					рассеивание

Графики зависимости $\log C'(\omega)$ (сплошные линии) и $\log C''(\omega)$ (пунктирные линии) от $\log \omega$ приведены в пятой колонке. В колонке с комментариями дается простой физический смысл различных моделей там, где это необходимо. Стрелки указывают на смысл увеличения частоты. Если показано более одного контура, это относится к различным соотношениям соответствующих компонентов или постоянных времени.

Последовательная цепь R-L-C (таблица 2.1, а) демонстрирует явление резонанса. Физическое отличие релаксации от резонанса состоит в том, что последнему соответствует колебательный отклик во временной области, где разрядный ток периодически меняет знак, что связано с наличием в системе двух комплементарных форм накопления энергии. В цепи R-L-C емкость хранит электростатическую энергию, а индуктивность хранит магнитную энергию, в своем механическом аналоге податливость хранит потенциальную энергию, а инерция хранит кинетическую энергию. Эти две энергии могут обмениваться, производя периодические колебания, которые затухают до такой степени, что диссипативные процессы, представленные сопротивлением R , постепенно уменьшают полную энергию системы [98].

Напротив, другие типы цепей, состоящие только из емкостей и проводимостей, не могут передавать энергию в другую форму, и поэтому они дают во временной области непрерывный спад без перехода в другое направление тока. Соответственно, не происходит изменения действительной части диэлектрической проницаемости (или восприимчивости), что означало бы, что система колеблется в противофазе с управляющим сигналом.

Наличие очень широких диапазонов частотных и временных переменных при диэлектрических измерениях долгое время считалось необходимым использовать логарифмическое представление, по крайней мере, для абсцисс различных графиков, даже если ординаты по-прежнему наносились линейно, как это обычно делается в литературе. Это был единственный осмысленный способ представления всех доступных диапазонов данных на одном графике. Кроме того, важны представления ординат также и в логарифмических шкалах из соображений наглядности и соответствия с преобладающими степенными зависимостями диэлектрических параметров от частоты.

Все эти аргументы становятся еще более применимыми к представлению комплексной проводимости и импеданса. Например, в случае двух параллельных цепей, соединенных последовательно, как

в таблице 2.1 g , диаметры двух дуг окружности могут быть в соотношении нескольких степеней десяти, и становится совершенно непрактичным осмысленное представление их обоих на одном и том же рисунке линейный сюжет. По этой причине был введен метод логарифмического построения комплексных диаграмм Z и Y , который дает значительные преимущества в нескольких отношениях.

Самый важный контур в таблице 2.1 – это дуга окружности с центром на действительной оси, проходящая через начало координат. Обозначая действительную часть через x , а мнимую часть через y , можно написать уравнение дуги диаметром a ,

$$x^2 - 2ax + y^2 = 0$$

а область вблизи начала координат можно расширить

$$y = (2ax)^{1/2},$$

что дает

$$\log y = \frac{1}{2} \log x + \text{const}$$

Заметим также, что точка $(0, 0)$ имеет логарифмические координаты $(-\infty, -\infty)$.

Это означает, что часть дуги окружности рядом с началом координат представлена на логарифмическом графике прямой линией с наклоном $1/2$, уходящей в бесконечность вниз влево. Теперь, принимая во внимание характер логарифмической шкалы, часть окружности за вершиной становится сильно сжатой в горизонтальном направлении, а точка $(2a, 0)$ удаляется в минус бесконечность. Форма дуги окружности в логарифмических координатах схематично показана на рис. 2.16. где смещенная дуга может соответствовать диаграмме импеданса или проводимости. Нижняя диаграмма на рис. 2.16 дает соответствующее логарифмическое представление, показывающее наклон $1/2$ в первом случае

и быстро падающую характеристику везде, где точная (линейная) диаграмма пересекает ось x в конечном значении.

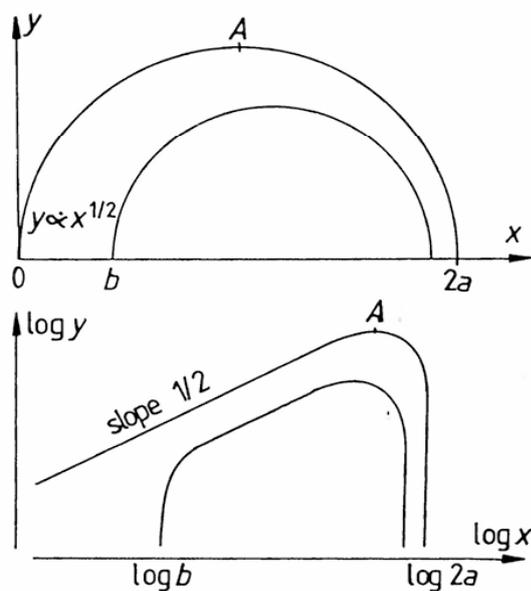


Рис. 2.16. Форма дуги окружности в логарифмических координатах [98].

Однако, если дуга окружности не проходит через начало координат, то форма логарифмического графика изменяется, как показано на рис. 2.16, при этом левая часть дуги становится вертикальной линией на соответствующей оси абсцисс. Поэтому очевидно, что две непересекающиеся дуги окружности (таблица 2.1, g), будут представлены комбинацией первых двух форм. Фактический пример такого типа отклика для напыленной пленке стекла STAG с алюминиевыми электродами [98] показан на рис. 2.17, показывающий влияние амплитуды приложенного сигнала на диэлектрический отклик образца, который явно имеет барьерную область последовательно с объемом. Импеданс последовательного барьера «схлопывается» по мере увеличения амплитуды сигнала.

При низких амплитудах сигнала импеданс барьера доминирует в поведении, и видно, что отношение диаметров барьера и объемных областей почти равно. Несмотря на это очень большое отношение, малая объемная характеристика прекрасно разрешается в логарифмическом масштабе, хотя в близком представлении эта область больше, чем диаметр точки. По мере увеличения амплитуды сигнала барьер становится менее

важным из-за его резко непохожего отклика, и последовательные графики импеданса показывают резкое падение импеданса барьера, в то время как объемный импеданс остается неизменным в пределах экспериментального разрешения.

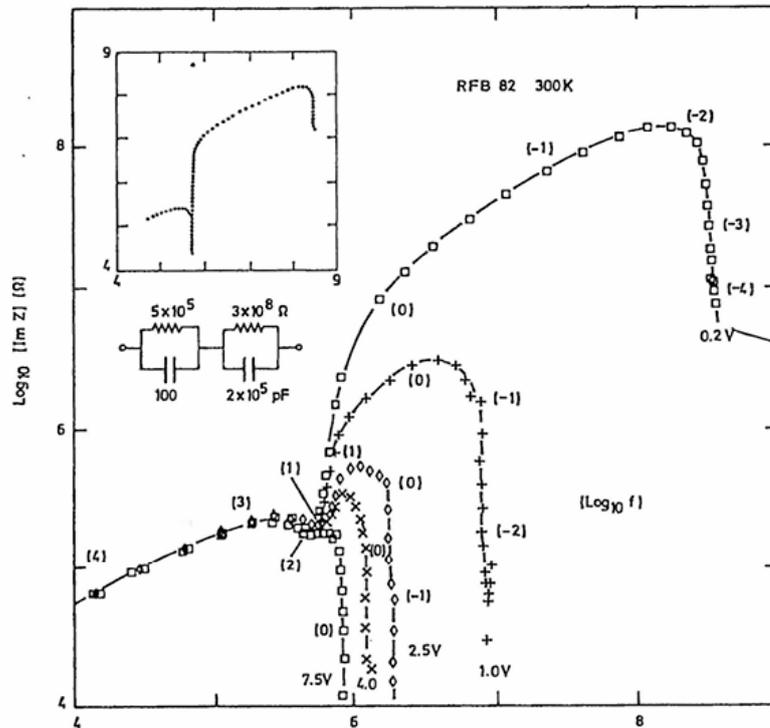


Рис. 2.17. Логарифмическое представление графика комплексного импеданса [98].

Следует отметить, что с современным цифровым оборудованием этот тип графического изображения экспериментальных данных делается так же просто, как и их непосредственное представление.

Если дуга окружности не прямая, а наклонена к горизонтали, как на рис. 2.18, то начальная часть дуги хорошо аппроксимируется прямой линией, так что наклон логарифмического графика становится +1 до того, как он достигает пика. Распределенная R–C линия бесконечной длины с параллельной проводимостью G_0 , показывает токи и напряжения на расстоянии x от начала координат. Действительная и мнимая составляющие эффективной диэлектрической проницаемости равны и обе зависят от частоты как $\omega^{-1/2}$ [98]. Пунктирный контур соответствует наличию конечной проводимости по постоянному току G_0 , которая вызывает быстрый рост

$\varepsilon'' \propto 1/\omega$. Показанная эквивалентная схема распределенного R–C является точным представлением физических процессов рассеивания тепла или плотности частиц.

Так как

$$\frac{d \log y}{d \log x} = \frac{x}{y} \frac{d y}{d x}$$

отсюда следует, что вершина полуокружности в линейных координатах прямо соответствует вершине в логарифмическом представлении. Это может помочь найти точку, в которой $\omega = 1/\tau$.

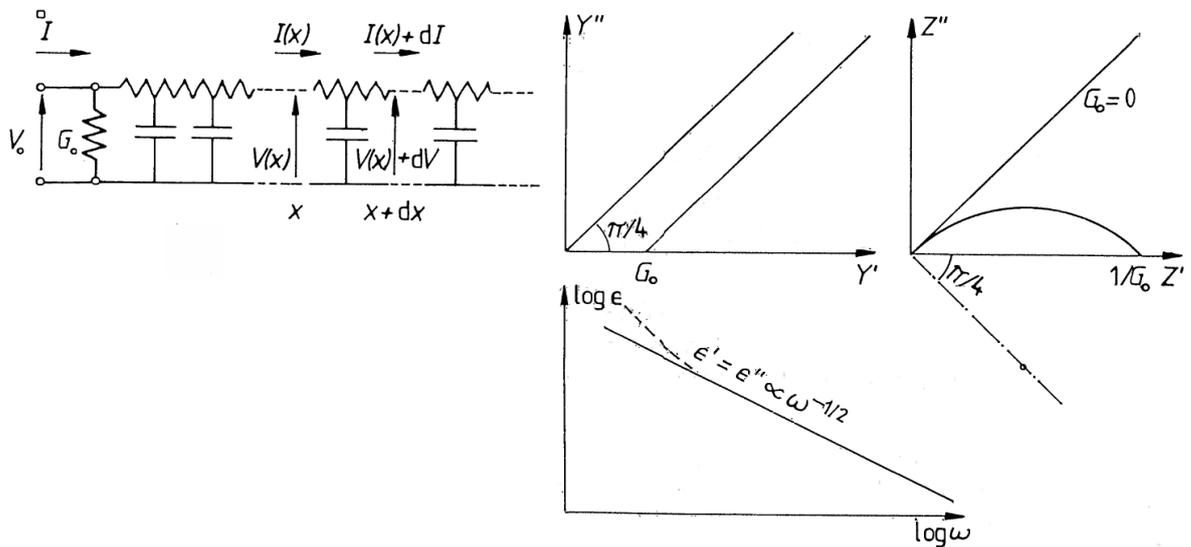


Рис. 2.18. Диаграммы эффективных импедансов и адмиттансов при нулевых и конечных значениях G_0 [98].

Возрастание ε к низким частотам также является результатом влияния эффектов проводимости, вклад которых в диэлектрические потери описывается выражением [111]

$$\varepsilon'' = A\omega^{-n}, \quad (2.27)$$

где ω – круговая частота. A и n – постоянные, причем $0 \leq n \leq 1$. Параметр n является мерой взаимопересечения проводящих путей. В случае наличия только проводимости по постоянному току n принимает значение 1 и соответствуют дрейфу зарядов сквозь образец. Величина $n = 0,5$

соответствует извилистым проводящим путям, когда доминирует диффузия носителей заряда.

Дополнительную информацию о характере и свойствах переноса заряда можно получить, используя частотные и температурные зависимости проводимости по переменному току [98].

$$Y^*(\omega) = G_0 + i\omega C^*$$

$$\frac{S}{d} \sigma^*(\omega) = \frac{S}{d} \sigma_0 + i\omega \frac{S}{d} \varepsilon_0 \varepsilon^*$$

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 + \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon' \quad (2.28)$$

Поскольку имеется соотношение между проводимостью и мнимой частью диэлектрической проницаемости, используя (2.27) можно записать

$$\sigma'(\omega, T) = \sigma_0(T) + \varepsilon''(T)\varepsilon_0\omega \Rightarrow$$

$$\sigma'(\omega, T) = \sigma_0(T) + A(T)\omega^{1-n} = \sigma_0(T) + A(T)\omega^s, \quad (2.29)$$

где $s = 1-n$.

Исследования проводимости неупорядоченных систем, в частности слаболегированных компенсированных полупроводников, на изоляторной стороне перехода металл-диэлектрик дают универсальную степенную частотную зависимость вещественной части проводимости

$$\sigma' = \text{Re}(\sigma) \propto A\omega^s, \quad (2.30)$$

где A , s – постоянные, как правило, $0 \leq s \leq 1$ [112 – 115] степенная частотная зависимость проводимости обычно свидетельствует о прыжковом механизме электронного переноса [116, 117]. Степенная зависимость (2.30) с $s \approx 1$ обычно связывается с прыжковой проводимостью по локализованным состояниям электронов на примесных центрах с участием фононов [112]. Аналогичная частотная зависимость с $s \approx 1$ получается при низких частотах и в случае низкотемпературной бесфононной (резонансной) прыжковой проводимости при учете кулоновских корреляций локализованных носителей [114, 115, 117]. С ростом частоты теория бесфононной проводимости предсказывает переход (кроссовер) от линейной частотной зависимости

проводимости ($s \approx 1$) к зависимости, близкой к квадратичной ($s \approx 2$) [113 – 115, 117]. Подобный переход наблюдался при возрастании частоты в области около 1 ТГц в легированном кремнии в окрестности перехода металл-изолятор [118, 119] и в металлических нанокompозитах [120].

Анализ частотных зависимостей мнимой части проводимости неупорядоченных систем в изоляторном состоянии (проводимость на постоянном токе $\sigma_{dc} = 0$) часто основывается на соотношениях Крамерса-Кронига [120], согласно которым при $0 < s < 1$ степенной частотной зависимости вещественной части проводимости (2.30) соответствует такая же частотная зависимость ее мнимой части

$$\sigma'' = \text{Im}(\sigma) = -\sigma' \text{tg}\left(\frac{\pi s}{2}\right). \quad (2.31)$$

Из равенства (2.31) следует, что в этом случае угол сдвига фазы φ между током и напряжением (угол диэлектрических потерь δ) не зависит от частоты

$$\text{tg } \varphi = \text{ctg } \delta = \frac{\sigma''}{\sigma'} = -\text{tg}\left(\frac{\pi s}{2}\right) \approx -\frac{2}{\pi(1-s)}$$

приближенное равенство выполняется при значениях s , близких к единице [115]. Тогда $\left|\frac{\sigma''}{\sigma'}\right| \gg 1$, т.е. угол сдвига фазы $|\varphi|$, мало отличается от $\pi/2$ ($\delta \approx 0$).

2.4. Сегнетоэлектрические фазовые переходы

В диэлектриках при изменении внешних условий электрические свойства (проводимость, оптическая активность, диэлектрическая проницаемость и потери, электрическая прочность и другие) обычно изменяются плавно и непрерывно. Однако вблизи структурных фазовых превращений возникают такие условия, при которых эти свойства могут изменяться резко, скачком, иногда даже на несколько порядков по величине.

Эти особенности и свидетельствуют о качественном изменении свойств диэлектрика, т. е. о том, что в нем произошел фазовый переход.

При сегнетоэлектрическом фазовом переходе неполярный кристалл становится спонтанно поляризованным. Как правило, неполярная фаза является более высокотемпературной, чем полярная. Сегнетоэлектрические переходы являются структурными фазовыми переходами, т.е. при переходе изменяется симметрия элементарной ячейки. Они могут быть близки к модели фазового перехода как первого (ФП1), так и второго рода (ФП2), причем почти в каждом сегнетоэлектрическом кристалле фазовый переход имеет свои особенности. Число известных сегнетоэлектриков и близких к ним кристаллов (антисегнетоэлектриков, виртуальных сегнетоэлектриков, несобственных сегнетоэлектриков) превосходит 150. Поэтому целесообразно остановиться на рассмотрении лишь наиболее общих явлений, связанных с фазовым переходом в сегнетоэлектриках [97].

Согласно [97] термодинамической теорией, позволяющей количественно описать изменения свойств вещества в окрестности фазовых переходов (за исключением только узкого интервала вблизи точки перехода), является теория Ландау-Девоншира. Эта теория относится к фазовым переходам с изменением симметрии в пределах одного (только кристаллического или только жидкого) состояния вещества. В теории Ландау параметр порядка (η), зависящий от температуры, связан с симметрией кристалла. При этом в одной из фаз (как правило, в высокотемпературной фазе) система не упорядочена и $\eta = 0$, в упорядоченной фазе (обычно низкотемпературной) $\eta \neq 0$. Термодинамический потенциал системы раскладывается в ряд по параметру η :

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + \frac{\alpha}{2} \eta^2 + \frac{\beta}{4} \eta^4 + \frac{\gamma}{6} \eta^6, \quad (2.32)$$

где $\Phi_0(T)$ – не зависящая от η часть свободной энергии, а коэффициенты α , β , γ – могут зависеть от температуры.

В теории Ландау характер структурного фазового перехода (переход второго или первого рода) определяется знаком коэффициента при η^4 . В случае $\beta > 0$ имеем ФП2, причем учет коэффициента при η^6 становится ненужным, поскольку устойчивость системы уже обеспечена условием $\beta > 0$. В случае $\beta < 0$ имеем ФП1, причем для устойчивости системы необходимо учитывать член с η^6 , где $\gamma > 0$.

В случае сегнетоэлектрического ФП, параметром порядка считается спонтанная поляризация. Выше температуры фазового перехода (T_K), называемой, точкой Кюри, $P = 0$ ($\eta = 0$), а ниже, где $\eta \neq 0$, возникает спонтанная поляризация: $P_C \neq 0$.

В случае фазового перехода второго рода (ФП2) термодинамический потенциал (2.32) сегнетоэлектрического кристалла раскладывается в следующий ряд:

$$\Phi(P) = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4, \quad (2.33)$$

где $\alpha = \alpha_0 (T - \Theta)$; $\beta > 0$, Θ – температура Кюри-Вейсса.

Диэлектрическая восприимчивость, определяется выражением $\chi = \partial P / \partial E$. В теории она стремится к бесконечности при температуре Кюри-Вейсса, в эксперименте имеет максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости рис. 2.19, а. Обратная восприимчивость может быть найдена

$$\frac{1}{\chi} = \frac{\partial E}{\partial P} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} = \alpha + 3\beta P^2, \quad (2.34)$$

Где $\alpha = \alpha_0 (T - \Theta)$, $\chi \approx \varepsilon$ (поскольку $\varepsilon = 1 + \chi$ и для сегнетоэлектриков $\varepsilon \gg 1$).

Для неполярной фазы $P = 0$, т. е температурная область $T > T_K$. Условия устойчивости фазы следующие:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = 0; \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} > 0. \quad (2.35)$$

Тогда температурный ход диэлектрической проницаемости с учетом (2.34) и (2.35)

$$\frac{1}{\varepsilon} = \alpha_0(T - \Theta); \quad \varepsilon = \frac{C}{T - \Theta}. \quad (2.36)$$

Температурная зависимость ε выше точки Кюри, описанная формулой (2.36), называется законом Кюри-Вейсса. Так как для ФП2 $\alpha = 0$, то он должен происходить при температуре Кюри-Вейсса, т.е. $T_K = \Theta$, когда α меняет знак. На рис. 2.19, в показана температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости. Термодинамическая теория предсказывает, что ниже точки Кюри ε должна убывать с температурой вдвое быстрее, чем при $T > T_K$.

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{2}{C}(T - \Theta); \quad \varepsilon = \frac{C/2}{T - \Theta}. \quad (2.37)$$

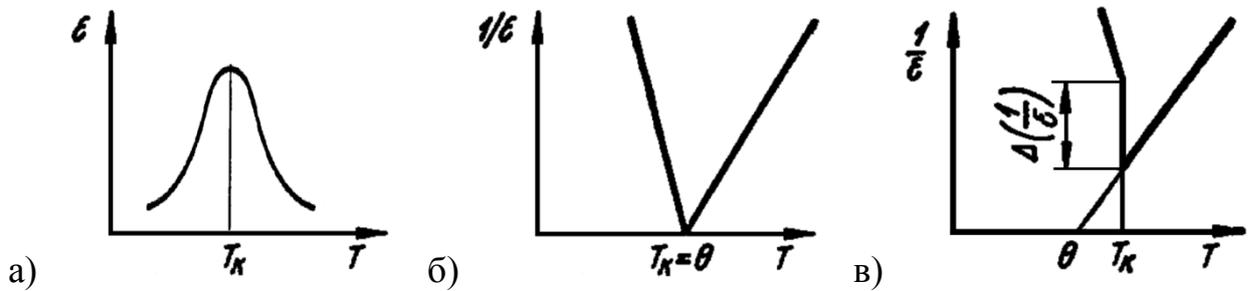


Рис. 2.19 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости при ФП (а) и обратной диэлектрической проницаемости для сегнетоэлектрика с ФП1 (б) и ФП2 (в)

Ниже точки Кюри ($T < T_K$), когда существует сегнетоэлектрическая фаза, $P_c \neq 0$. Температурная зависимость спонтанной поляризации имеет вид (рис. 2.20, б):

$$P_c^2 = \frac{\alpha_0}{\beta}(\Theta - T).$$

Термодинамическая теория позволяет достаточно детально описать также свойства сегнетоэлектриков с фазовым переходом первого рода (ФП1). Исходным является следующее выражение для термодинамического потенциала:

$$\Phi(P) = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6, \quad (2.38)$$

где $\alpha = \alpha_0(T - \Theta)$; $\beta < 0$ и $\gamma > 0$.

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} = \frac{\partial E}{\partial P} = \frac{1}{\chi} \approx \frac{1}{\varepsilon} = \alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4.$$

В точке перехода термодинамические потенциалы неполярной и полярной фазы должны быть одинаковы. Тогда выражение (2.38) можно записать

$$\Phi_0 = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6.$$

Отсюда

$$\alpha + \frac{\beta}{2} P^2 + \frac{\gamma}{3} P^4 = 0. \quad (2.39)$$

Решением уравнения (2.39) будет значение α изменяющейся с температурой:

$$\alpha = -\frac{3\beta^2}{16\gamma}. \quad (2.40)$$

Таким образом, ФП1 происходит не при $T = \Theta$ и $\alpha = 0$, а при положительной величине параметра α ((2.40), где $\gamma > 0$). Следовательно, критическая температура в случае ФП1 будет больше Θ , в отличие от рассмотренного выше ФП2, где $T_K = \Theta$. Спонтанная поляризация при $T = T_K$ возникает скачком (в отличие от ФП2) рис. 2.20, а. Величина этого скачка определяется как

$$\Delta P_c^2 = \frac{3\beta}{4\gamma}.$$

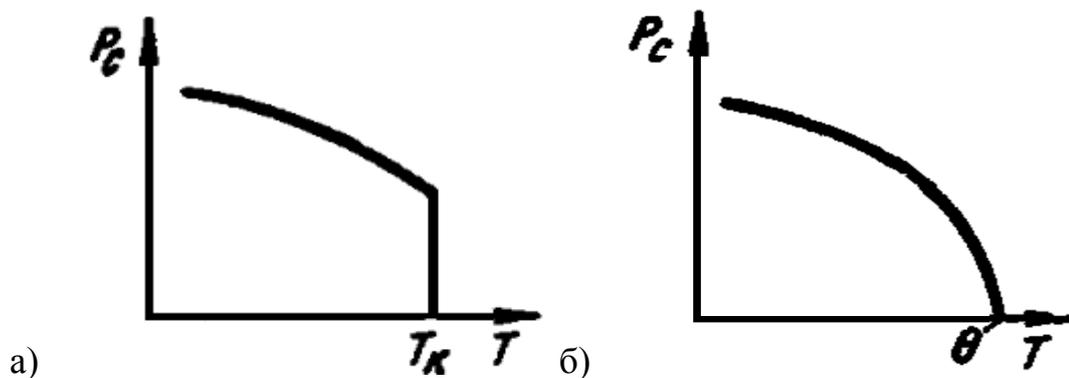


Рис. 2.20 Температурная зависимость спонтанной поляризованности для сегнетоэлектрика с ФП1 (а) и ФП2 (б)

Скачком в точке ФП1 изменяется и величина ε . Выше T_K с учетом $P = 0$ имеем закон Кюри-Вейсса $\varepsilon = \frac{C}{T - \Theta}$ (рис. 2.19, б). Поскольку переход возникает при более высокой температуре, чем температура Кюри-Вейсса Θ , то и максимальная величина ε в точке ФП1 имеет вполне определенное (не бесконечное, как при ФП2) значение. Ниже точки Кюри ε изменяется с температурой в четыре раза интенсивней, чем в неполярной фазе (рис. 2.19, б).

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{4}{C}(T - \Theta); \quad \varepsilon = \frac{C/4}{T - \Theta}. \quad (2.41)$$

Выполнение закона Кюри-Вейсса является одним из основных критериев отнесения диэлектрика к сегнетоэлектрикам.

2.5. Расчёт погрешностей при косвенных измерениях

2.5.1. Воспроизводимые контролируемые условия

Пусть задана функциональная зависимость косвенно измеряемой физической величины y в виде $y = f(x_1, x_2, x_3, x_4, \dots, x_k)$.

Среди переменных $x_1, x_2, x_3, x_4, \dots, x_k$ могут быть величины *трёх типов* [121]:

- 1) величины, определяемые путём прямых измерений;
- 2) данные установки;
- 3) табличные величины.

Все они должны быть представлены в виде $x_1 = \langle x_1 \rangle \pm \Delta x_1$, $x_2 = \langle x_2 \rangle \pm \Delta x_2$ и т. д.

Среднее значение косвенно измеряемой физической величины определяется следующим образом: $\langle y \rangle = f(\langle x_1 \rangle, \langle x_2 \rangle, \langle x_3 \rangle, \langle x_4 \rangle, \dots, \langle x_k \rangle)$.

Расчёт абсолютной и относительной погрешностей при косвенных измерениях можно произвести двумя независимыми способами [121]:

$$1) \Delta y = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \Delta x_1\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \Delta x_2\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_k} \Delta x_k\right)^2}, \quad \varepsilon_y = \frac{\Delta y}{\langle y \rangle}.$$

$$2) \varepsilon_y = \sqrt{\left(\frac{\partial \ln f}{\partial x_1} \Delta x_1\right)^2 + \left(\frac{\partial \ln f}{\partial x_2} \Delta x_2\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial \ln f}{\partial x_k} \Delta x_k\right)^2}, \quad \Delta y = \varepsilon_y \langle y \rangle.$$

Выбор наиболее удобного способа зависит от вида функциональной зависимости (формулы) косвенно измеряемой физической величины.

В некоторых простейших случаях можно воспользоваться следующими формулами расчёта погрешностей при косвенных измерениях (таблица 2.2).

Таблица 2.2. Формулы расчёта погрешностей при косвенных измерениях в нескольких простейших случаях

Вид функциональной зависимости	Абсолютная погрешность	Относительная погрешность
$y = x_1 \pm x_2$	$\sqrt{\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2}$	$\frac{\sqrt{\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2}}{ x_1 \pm x_2 }$
$y = x_1 \cdot x_2$	$\sqrt{x_2^2 \Delta x_1^2 + x_1^2 \Delta x_2^2}$	$\sqrt{\left(\frac{\Delta x_1}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta x_2}{x_2}\right)^2}$
$y = \frac{x_1}{x_2}$	$\sqrt{\frac{\Delta x_1^2}{x_2^2} + \frac{x_1^2}{x_2^4} \Delta x_2^2}$	$\sqrt{\left(\frac{\Delta x_1}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta x_2}{x_2}\right)^2}$
$y = x_1^\alpha \cdot x_2^\beta \cdot \dots \cdot x_k^\tau$	–	$\sqrt{\alpha^2 \left(\frac{\Delta x_1}{x_1}\right)^2 + \dots + \tau^2 \left(\frac{\Delta x_k}{x_k}\right)^2}$

2.5.2. Невоспроизводимые контролируемые условия

При невоспроизводимых измерениях невозможно найти средние значения измеряемых величин $\langle x_k \rangle$. Методика расчёта погрешностей, применяемая для косвенных измерений при воспроизводимых контролируемых условиях, неприемлема. В этом случае при обработке результатов следует придерживаться следующего порядка:

- Измерить величины x_{ki} n раз, где k – номер измеряемой величины, приписываемый параметрам, от которых зависит $y = f(x_1, x_2, x_3, x_4, \dots, x_k)$, i – номер измерения величины x_k .
- Рассчитать по формуле n значений y , подставив в формулу величины x_{ki} , соответствующие одному i -му измерению всех x_k .

$$y_i = f(x_{1i}, x_{2i}, x_{3i}, x_{4i}, \dots, x_{ki}).$$

- Найти среднее значение $\langle y \rangle$ по формуле

$$\langle y \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

- Определить среднеквадратичную погрешность измерений y :

$$S_y = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (y_i - \Delta y_i)^2}$$

- Задать значение коэффициента надёжности α и по таблице найти коэффициент Стьюдента $t_{\alpha, n}$
- Рассчитать случайную погрешность

$$\Delta y_{\text{сл}} = t_{\alpha, n} S_y$$

- Формально вычислить средние значения $\langle x_k \rangle$, не вдаваясь в их физический смысл,

$$\langle x_k \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ki}$$

- Оценить приборные погрешности $\Delta x_{k \text{ пр}}$ по классу точности прибора, по точности измерений, по шкале и т. д.
- Вывести формулу для нахождения относительной приборной погрешности.

$$y = x_1^\alpha \cdot x_2^\beta \cdot \dots \cdot x_k^\tau$$

$$\varepsilon_{y \text{ пр}} = \sqrt{\alpha^2 \left(\frac{\Delta x_{1 \text{ пр}}}{\langle x_1 \rangle} \right)^2 + \beta^2 \left(\frac{\Delta x_{2 \text{ пр}}}{\langle x_2 \rangle} \right)^2 + \dots + \tau^2 \left(\frac{\Delta x_{k \text{ пр}}}{\langle x_k \rangle} \right)^2}$$

$$\varepsilon_{y \text{ пр}} = \frac{\Delta y_{\text{пр}}}{\langle y \rangle}$$

- Рассчитать $\varepsilon_{y \text{ пр}}$, подставив в полученное выражение средние значения $\langle x_k \rangle$ и величины приборных погрешностей

- Найти приборную погрешность

$$\Delta y_{\text{пр}} = \varepsilon_{y \text{ пр}} \langle y \rangle$$

- Вычислить абсолютную погрешность измерений

$$\Delta y = \sqrt{\Delta y_{\text{сл}}^2 + \Delta y_{\text{пр}}^2}$$

- Найти относительную погрешность измерений

$$\varepsilon_y = \frac{\Delta y}{\langle y \rangle}$$

- Записать окончательный результат измерения величины y в стандартной форме по тем же правилам, что и для прямых измерений.

$$y = \langle y \rangle \pm \Delta y$$

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ

3.1. Общий принцип создания пьезоэлектрической керамики

При производстве пьезокерамики по традиционной керамической технологии гомогенизированную максимально однородную смесь порошков оксидов и солей исходных компонентов (шихту) нагревают, при нагреве происходят реакции образования (синтез) основной фазы. Полученный конгломерат сегнетоэлектрических кристаллов измельчают и попутно еще раз гомогенизируют. Из порошков формуют заготовки, которые при второй высокотемпературной обработке (обжиге) спекают в прочную твердую сегнетокерамику. После механической обработки (при необходимости) 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 [102].

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.

Далее следует сам процесс синтеза. Происходит он при высоких температурах, но не достигающих температур плавления исходных компонент. 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.

Второй этап – формообразование и спекание.

Полученная на стадии синтеза керамика измельчается для дальнейшего формообразования и спекания. Существуют два способа получения смесей.

- **Первый способ** – «Сухая» технология: сухое смешивание и измельчение в мельнице (в лабораторных условиях в ступке), синтез шихты пьезокерамики из полученной смеси прокалкой, измельчение синтезированной шихты, прессование заготовок из измельченной шихты и спекание. В этом случае степень неоднородности достаточно велика. Недостатком сухого измельчения является низкая активность получаемой смеси исходных компонентов, что требует повышения температуры спекания заготовок.

Для достижения высокой дисперсности и увеличения однородности при смешивании используют добавки поверхностно–активных веществ. 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.

- **Второй способ получения** – «Мокрая» технология: включает мокрое смешивание исходных компонентов и механическую активацию смеси; сушку; синтез; изостатическое прессование синтезированного порошка в таблетки при давлениях 50 – 350 МПа; спекание. Недостатками данного способа являются длительность мокрого смешивания и высокое давление изостатического прессования.

При формообразовании часто используются органические связующие (парафин или поливиниловый спирт), при удалении которых при высокой температуре заготовки должны сохранить требуемую форму при спекании.

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.

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

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.

Спекание происходит при высоких температурах, в зависимости от свойств исходного сырья от 1100 – 1400°C, однако эту температуру для некоторых составов можно варьировать.

3.2. Получение керамики ниобата лития-натрия $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ с разным x [A4]

Синтез материалов LiNbO_3 и NaNbO_3 осуществлялся отдельно. Смешивание в определенных пропорциях порошков LiNbO_3 и NaNbO_3 происходило перед прессованием образцов. Спекание осуществлялось при температуре 1100°C .

Первый этап – смешивание и растирание в ступке порошков карбоната лития и оксида ниобия, карбоната натрия и оксида ниобия.

Затем порошки прессовались в таблетки, для улучшения синтеза за счет увеличения площади контакта. Синтез осуществлялся в муфельной печи LiNbO_3 при температуре 700°C и NaNbO_3 при температуре 650°C .

Второй этап – повторное перемешивание получившихся порошков (LiNbO_3 и NaNbO_3) в ступке и повторный синтез в печи при тех же температурах.

После получения порошков LiNbO_3 и NaNbO_3 было замечено, что порошок ниобата лития сыпучий, имеет блеск, в отличие от порошка ниобата натрия (рис. 3.1).

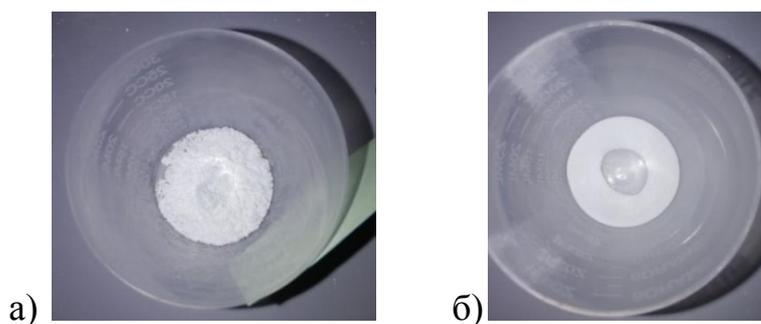


Рис. 3.1. Вид порошков и NaNbO_3 (а) и LiNbO_3 (б).

Различие в поведении порошков может быть обусловлено гигроскопичностью материала NaNbO_3 , который адсорбирует молекулы вода из воздуха. Поэтому частички порошка притягиваются друг к другу, следовательно, порошок становится более рассыпчатым. Это было подтверждено с помощью электронного микроскопа (рис. 3.2, рис. 3.3).

Третий этап – сам процесс получения образцов нужной керамики. А именно, смешивание в определенных пропорциях порошков LiNbO_3 и NaNbO_3 «мокрым» способом с использованием этилового спирта.

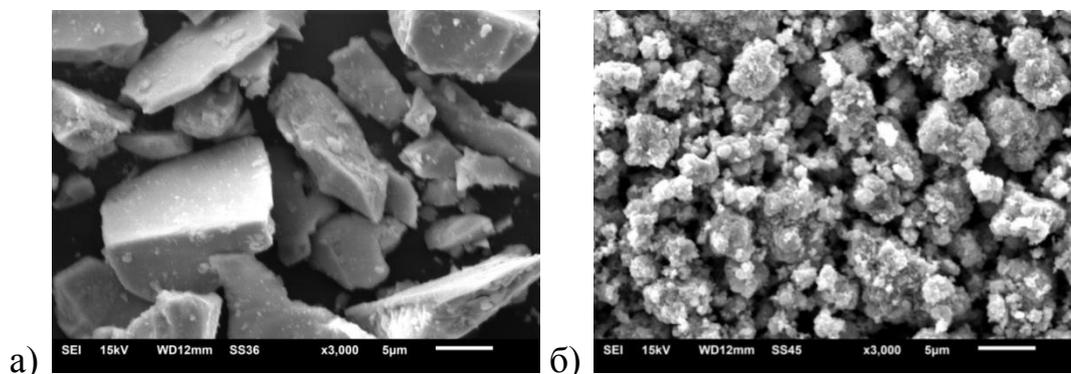


Рис. 3.2. Изображение порошков LiNbO_3 (а) и NaNbO_3 (б) на увеличении 3000.

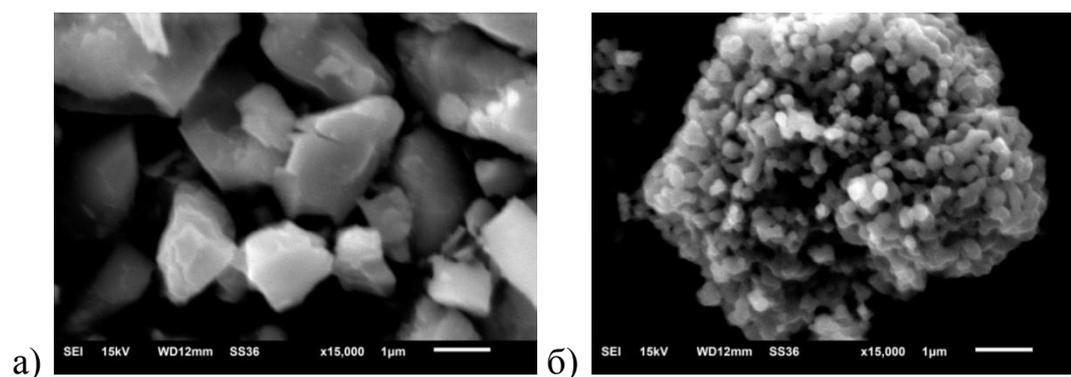


Рис. 3.3. Изображение порошков LiNbO_3 (а) и NaNbO_3 (б) на увеличении 15000.

Общая формула получаемого вещества, записывается в виде:



Граммовка порошков в соответствии с их процентным соотношением в будущей керамике представлена в таблице 3.1.

После смешивания мокрым способом получившиеся материалы были спрессованы в образцы диаметром 10,4 мм под давлением 600 атмосфер. Затем были помещены в муфельную печь, и спекались при температуре 1100 °С.

В таблице 3.2 представлены параметры полученных образцов после спекания. В первой колонке представлено процентное содержание Na ($1 - x$), во второй – Li (x), в третьей – диаметр до спекания, в четвертой – диаметр полученных образцов после спекания, в пятой – их плотность. На рис. 3.4 представлен график зависимости плотности полученных образцов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ от x .

Таблица 3.1. Вес порошков LiNbO_3 и NaNbO_3 в соответствии с их процентным соотношением

LiNbO_3	NaNbO_3
10% 0,185 грамм	90% 1,845 грамм
20% 0,37 грамм	80% 1,64 грамм
30% 0,555 грамм	70% 1,435 грамм
40% 0,74 грамм	60% 1,23 грамм
50% 0,925 грамм	50% 1,025 грамм
60% 1,11 грамм	40% 0,82 грамм
90% 1,665 грамм	10% 0,205 грамм

Таблица 3.2. Геометрические параметры образцов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ с разным значением x

Образец $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$		Диаметр до спекания, мм	Диаметр после спекания, мм	Толщина, мм	Плотность после спекания, кг/м^3
x (Li)	$1-x$ (Na)				
10	90	10,4	9,7	1,65	3410
40	60	10,4	9,3	1,6	3690
50	50	10,4	9,1	1,51	3610
60	40	10,4	9,3	1,43	3820
70	30	10,4	9,5	1,55	3860
80	20	10,4	9,7	1,35	3460
90	10	10,4	10,15	1,35	3220

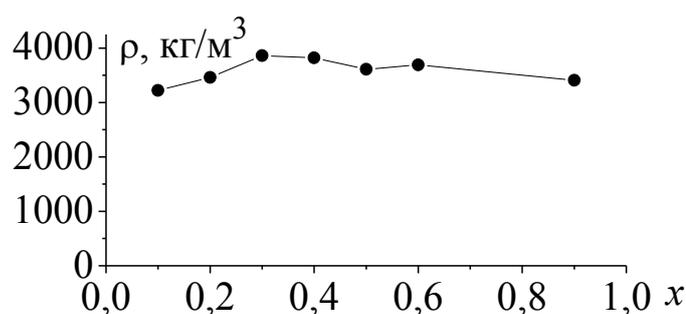


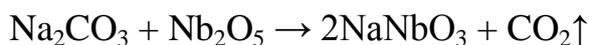
Рис. 3.4. График зависимости $\rho(x)$ для образцов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$.

3.3. Получение пористой керамики ниобата лития-натрия



Для изготовления пористой керамики был выбран состав $\text{Li}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{NbO}_3$ (LNN0.1). Выбор этого состава основан на результатах исследований, описанных в главе 4.

Синтез материалов LiNbO_3 и NaNbO_3 для получения пористой керамики LNN0.1, как и ранее, производился двумя этапами.



В качестве порообразователя использовался мелкодисперсный (размер гранул менее 2 мкм) полистирол. Полистирол использовался для получения пор, потому что при температуре в 300°C он полностью испаряется, и получаются поры. Так как планировалось получить объемную долю пор в готовой керамике, поэтому были рассчитаны объемные доли керамической смеси и полистирола. Так как мы надо было получить таблетку толщиной 1 мм, мы рассчитали, сколько нужно массы керамики и полистирола, чтобы спрессовать таблетку толщиной 1 мм из керамики и полистирола по отдельности. Для получения объемной доли пор в образцах керамики, был проведен расчет соответствия массовой и объемной долей керамической смеси и полистирола.

Заготовки LNN0.1 с порами получали из расчета 0, 10, 20, 30 и 40 объемных процентов пор. Получение заготовок LNN0.1 с 10% пор осуществлялось двумя различными способами: «мокрый» и «сухой», остальных только «сухим». Полученные материалы были спрессованы в образцы диаметром 10,4 мм под давлением 600 атмосфер.

Процесс спекания проводился в два этапа. На первом, при температуре 300°C , осуществлялось удаление полистирола. Затем заготовки спекались в муфельной печи при температуре 1100°C в течение 4 часов.

В таблице 3.3 представлены параметры полученных образцов после спекания. В первой колонке представлено процентное содержание пор, во второй – диаметр до спекания, в третьей – диаметр полученных образцов после спекания, в четвертой – их плотность.

Проверка соответствия между реальным вхождением пор и планируемым производилась по следующей формуле: $(1 - \rho_0 / \rho_{\text{пор}}) \cdot 100\%$, где ρ_0 – плотность образца без пор, $\rho_{\text{пор}}$ – с порами. Как можно видеть, реальное вхождение пор в образцы незначительно меньше планируемого (таблица 3.4).

Таблица 3.3. Геометрические параметры образцов LNN0.1 с разным Y% пор

Образец LNN0.1 (Y поры, %)	Диаметр до спекания, мм	Диаметр после спекания, мм	Плотность, кг/м ³
0	10,4	8,85	3920
10	10,4	8,9	3600
20	10,4	8,9	3250
30	10,4	8,9	2810
40	10,4	8,9	2430

Таблица 3.4. Количество пор в образцах LNN0.1

Количество пор Y, %		Плотность, г/см ³
Планируемое Y, %	Реальное Y, %	
10	8,2	3.60
20	17	3.25
30	28	2.81
40	38	2.43
без пор		3.92

ГЛАВА 4. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ

$\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ ОТ x

Результаты главы опубликованы в работах [A2] и [A4], принята к публикации статья в журнал «Известия РАН. Серия физическая» «Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости керамики ниобата натрия-лития».

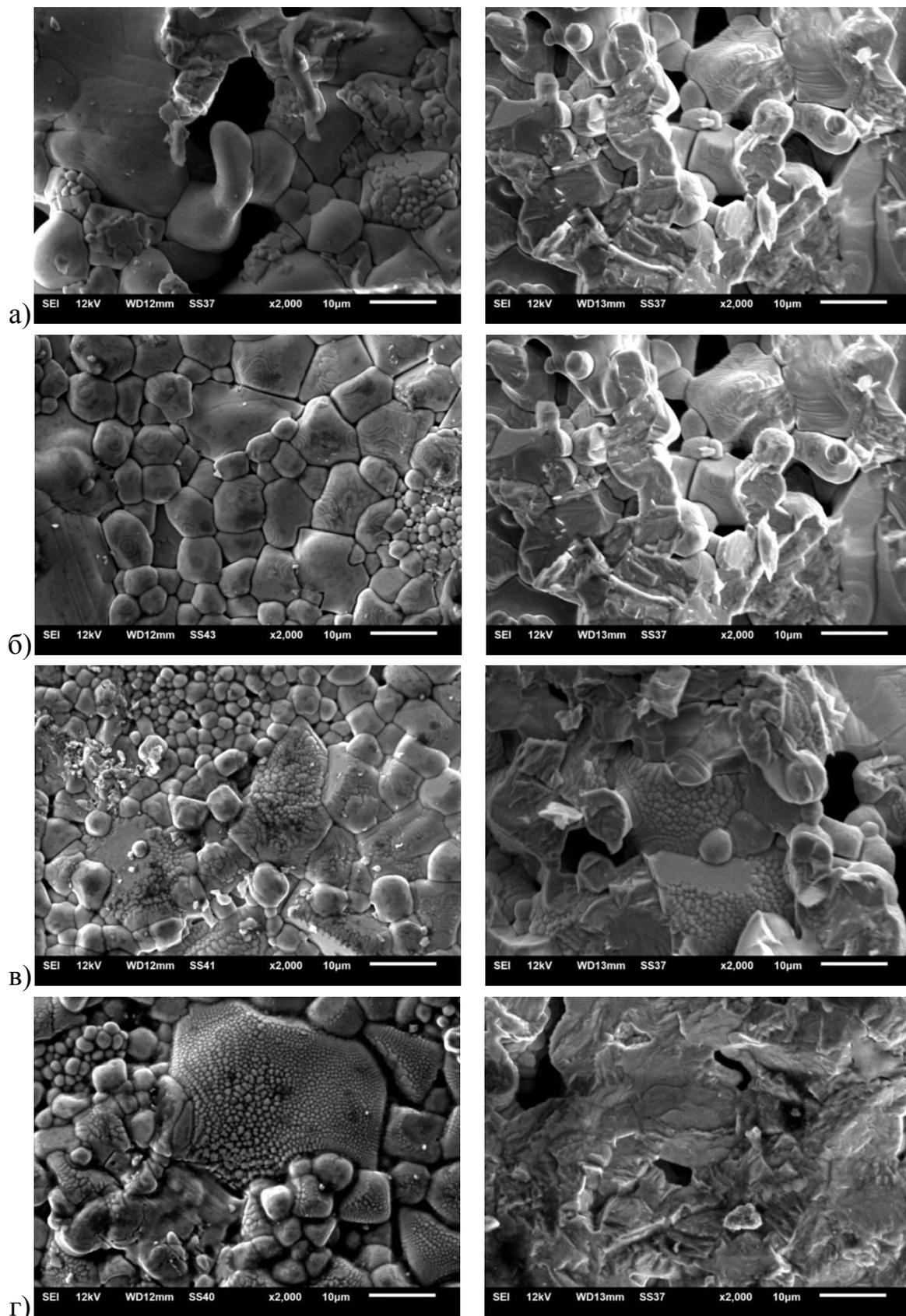
4.1. Структура

Замена в структуре ниобата ионов калия на ионы лития приводит к принципиальному изменению формы зерен. Так, если у ниобата натрия-калия (KNN) зерна имеют кубическую форму [122], то у полученной керамики ниобата лития-натрия (LNN_x) зерна неправильной формы (см.рис. 4.1), что значительно увеличивает плотность их упаковки.

В целом упаковка зерен образцов LNN_x подобна наблюдаемой у керамики ЦТС [123], но структура отдельно взятого зерна существенным образом определяется концентрацией лития. При $x = 0.1$ керамика имеет гладкие зерна (см. рис. 4.2 *е*). Зерна керамики с $x = 0.9; 0.5; 0.4$ покрыты «пупырышками» (см. рис. 4.2 *а, в, з*), которые можно интерпретировать как островковую кристаллизацию, когда рост зерна осуществляется не равномерно по всей поверхности. Размер «пупырышек» тем меньше, чем больше значение x (увеличение концентрации Li). На зернах составов с $x = 0.6; 0.3$ наблюдаются слои роста (см. рис. 4.2 *б, д*), размер которых различен для каждого из состава, причем высота ступенек уменьшается с уменьшением x (уменьшением концентрации Li). Картографирование по Na с использованием аналитического комплекса РЭМ, показало однородность распределения NaNbO_3 , и, следовательно, LiNbO_3 , в системе LNN_x .

Несмотря на существенное различие в структуре зерен образцов с $x = 0.9$ и $x = 0.6$, они оказались наиболее прочными. Образцы остальных

составов были достаточно хрупкими, они легко ломались и расслаивались при приложении незначительного усилия.



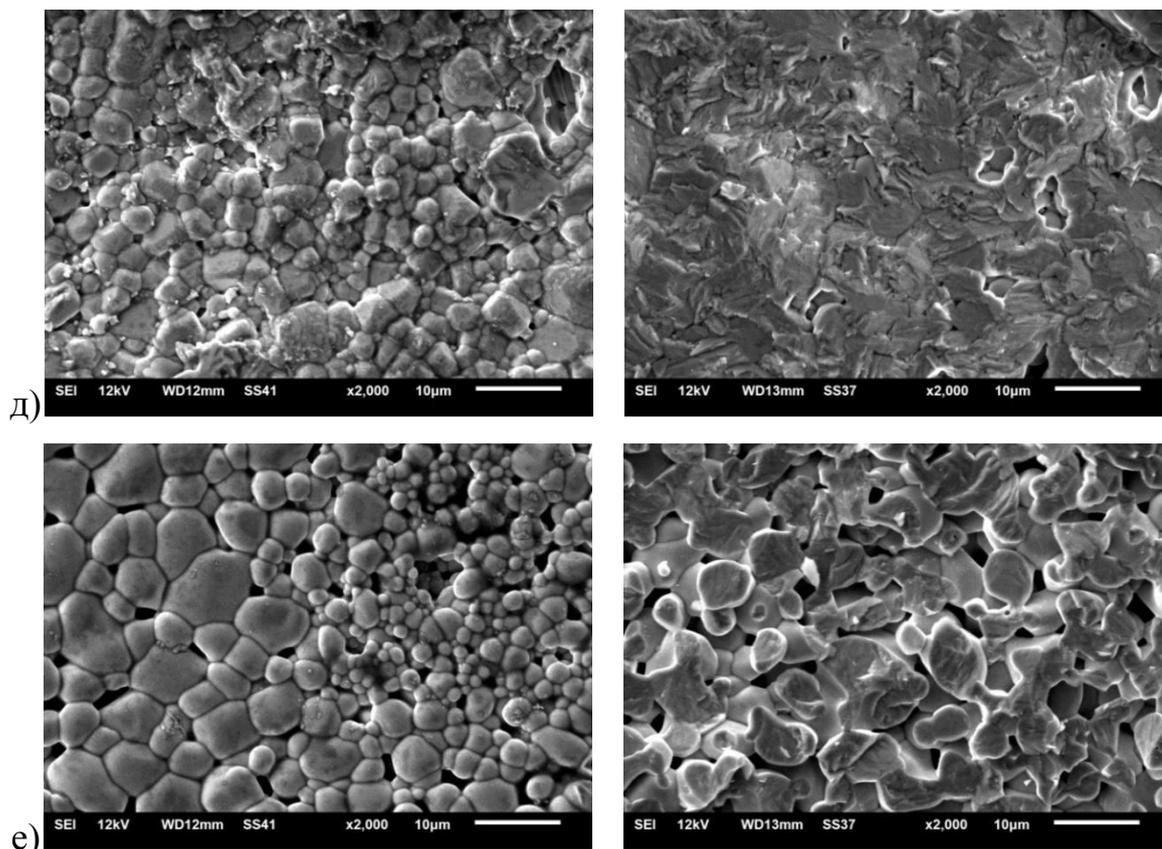


Рис. 4.1. Структура образцов керамики $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ справа – поверхность, слева – сколы: а) $x = 0.9$; б) $x = 0.6$; в) $x = 0.5$; г) $x = 0.4$; д) $x = 0.3$; е) $x = 0.1$. Масштабная метка 10 мкм.

В тоже время измерение микротвёрдости по Виккерсу (вдавливанием алмазной пирамиды) показало, что наблюдаемая «хрупкость» образцов никак не связана с микротвёрдостью (см. таблица 4.1). Расчет числа микротвёрдости H производился по формуле: $H = \frac{P}{(d^2/1,854)}$, где P – нагрузка на пирамиду, кг (в эксперименте $P = 0,2$ кг), d – среднее значение длины обеих диагоналей отпечатка пирамиды (мм) (см. рис. 4.3).

Как можно видеть, наибольшей твердостью (таблица 4.1) обладает образец с $x = 0.4$, рост зерен которого в процессе спекания осуществляется по принципу островковой кристаллизации. У образца с $x = 0.1$, несмотря на большую прочность, число микротвёрдости наименьшее. Поскольку образцы керамики KNN имеют значительно меньшее число микротвёрдости – 65 кг/мм^2 , можно сделать вывод, что изменение формы зерен вследствие

замены в структуре ниобата ионов калия ионам лития, приводит и к увеличению микротвёрдости образцов.

Таблица 4.1. Число микротвердости образцов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$

x	0.9	0.6	0.4	0.1
H , кг/мм ²	104	118	169	89

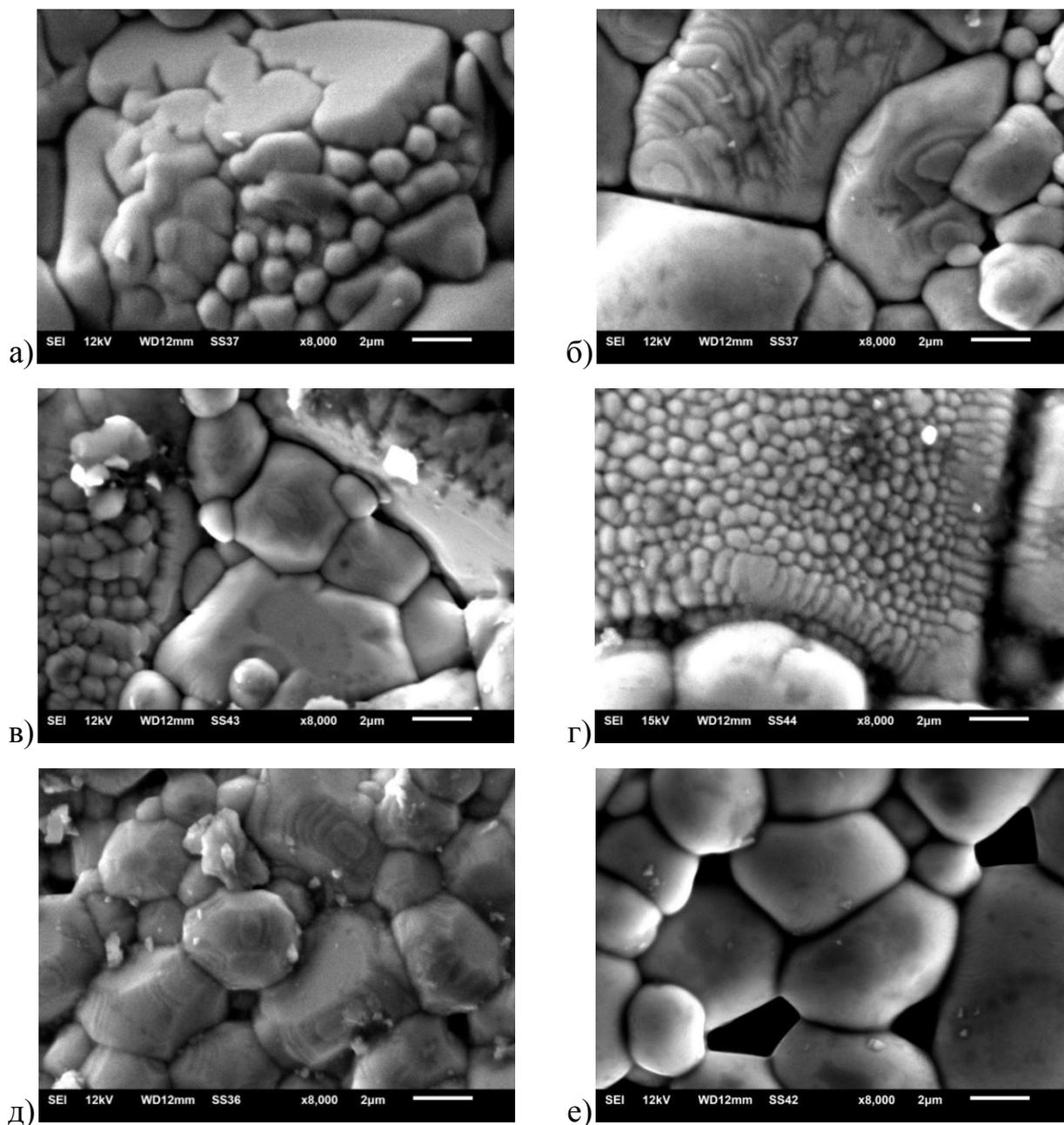


Рис. 4.2. Структура поверхности керамики $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$:
 а) $x = 0.9$; б) $x = 0.6$; в) $x = 0.5$; г) $x = 0.4$; д) $x = 0.3$; е) $x = 0.1$.
 Масштабная метка 2 мкм.

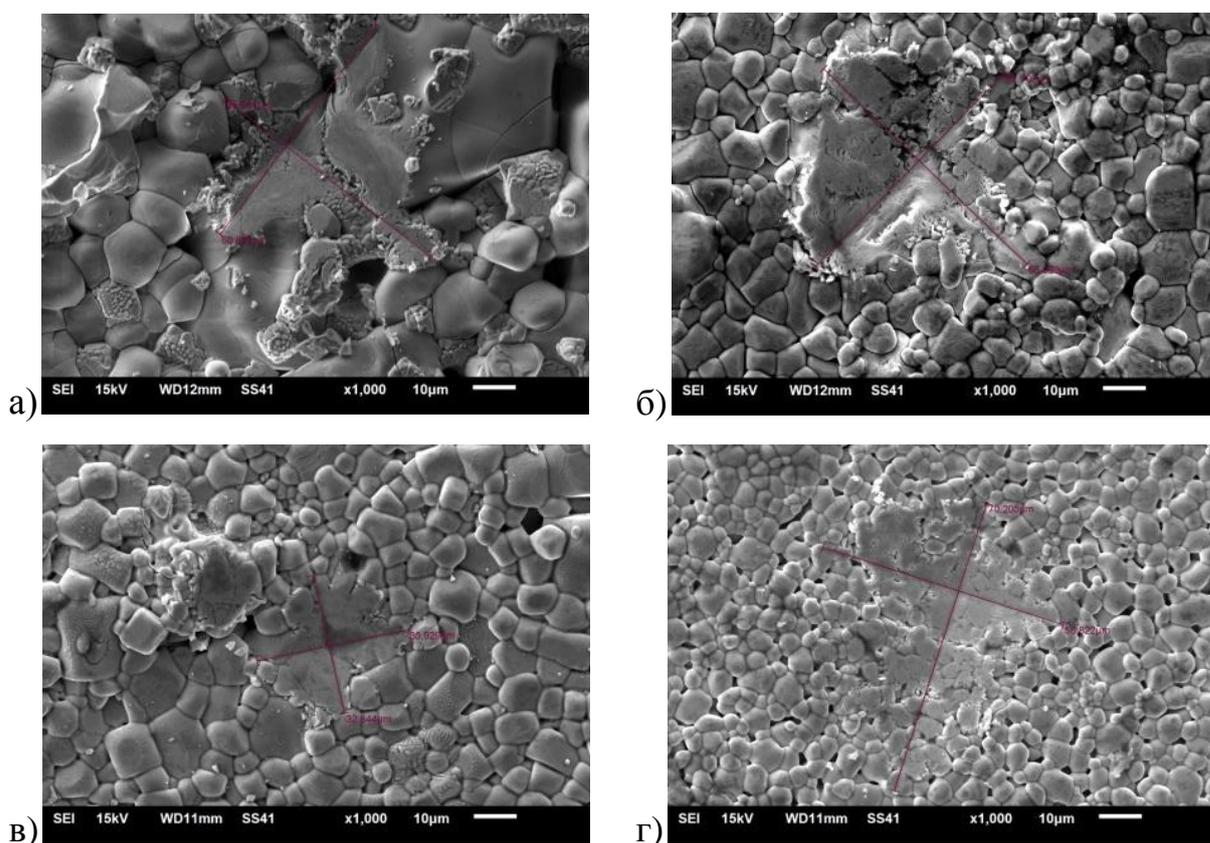


Рис. 4.3. Изображения отпечатков пирамиды на образцах керамики $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$. а) $x = 0.9$; б) $x = 0.6$; в) $x = 0.4$; г) $x = 0.1$. Масштабная метка 10 мкм.

На базе Научного парка СПбГУ (РЦ РДМИ) был проведен рентгенофазовый анализ образцов LNN0.1 и LNN0.4. Фазовый состав определялся методом порошковой рентгенографии на дифрактометре ДРОН-7, излучение $\text{Cu-K}\alpha$. Интерпретация полученных рентгенограмм была проведена в программных комплексах PDXL и TOPAS версия 5.0.

В результате исследований установлено, что основная фаза (пространственная группа $Pnma$) образца LNN0.1, соответствует минералу луешиту, имеющему структуру типа перовскита. Согласно [5] она соответствует структурной фазе Q керамики ниобата натрия. Тогда как основная фаза (пространственная группа $R3c$) образца LNN0.4 соответствует структурной N фазе керамики ниобата натрия.

4.2. Диэлектрические свойства

4.2.1. Экспериментальные результаты

Поскольку практическое применение пьезоэлектрической керамики в первую очередь обусловлено диэлектрическими свойствами, были проведены исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости (см. рис. 4.4, а). Как можно видеть, все образцы имеют максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости. В тоже время только образцы керамики LNNx с $x = 0.1$ и $x = 0.4$ имеют острый, «классический» максимум, соответствующий сегнетоэлектрическому фазовому переходу. У остальных образцов величина диэлектрической проницаемости в максимуме значительно меньше, и в процессе нагрева в районе максимума наблюдались колебания ее значений в пределах 20%. У образца с $x = 0.5$ имеется два равнозначных по величине максимума, что делает невозможным определение основного. Такое поведение диэлектрической проницаемости в районе фазового перехода, по всей видимости, обусловлено неоднородностью соотношения Li/Na по объему этих образцов, что приводит к существованию локальных точек Кюри [24], т. е. фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую в различных областях образца происходит при разных температурах.

Исследуемая керамика ниобата лития-натрия является твердым раствором, но поскольку оба составляющих ее состава – ниобат натрия и ниобат лития, являются сегнетоэлектриками, нельзя выделить основной и замещающий составы. По всей видимости, именно этой особенностью объясняется отсутствие зависимости положения точки Кюри от соотношения Li/Na (см. рис. 4.4, б), свойственное твердым растворам [24].

Для исследования пироэлектрического эффекта образцы поляризовались в постоянном электрическом поле 1 кВ/мм.

Измерения пиротока показали, что поляризовать получилось только

образец с содержанием лития 10% ($x = 0.1$). При этом необходимо отметить, что величина пикотклика на стороне, соответствующей «+P_s» значительно меньше, чем на стороне «-P_s». По всей видимости, присутствие пьезоэлектрических, и, следовательно, сегнетоэлектрических свойств только у образца LNN0.1 связано с тем, что как было показано на основании рентгенофазового анализа (см. п.1 на стр. 95) только он при комнатной температуре имеет структурную Q фазу.

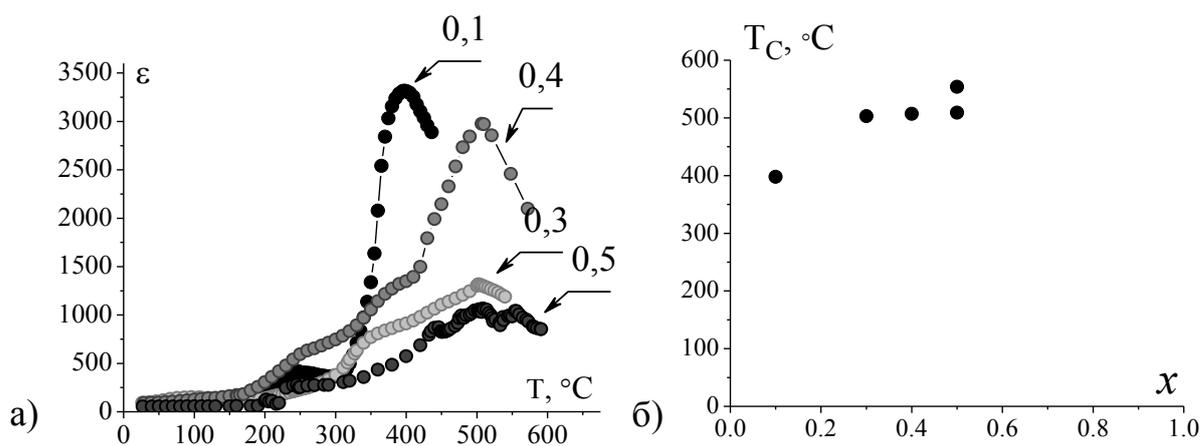
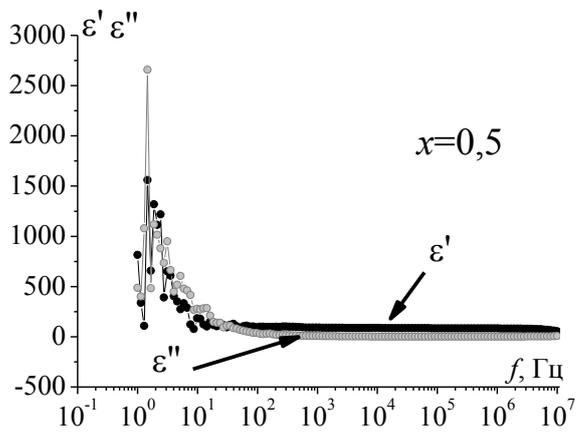
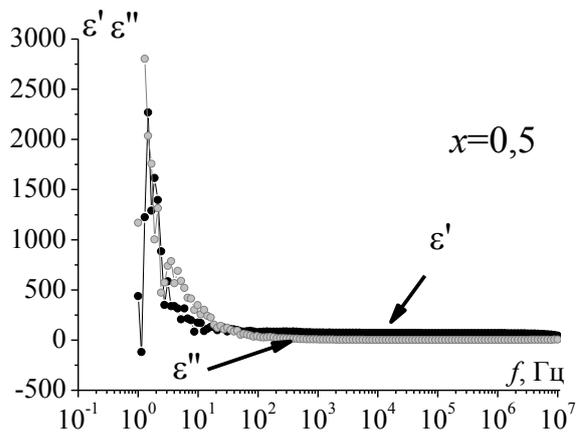
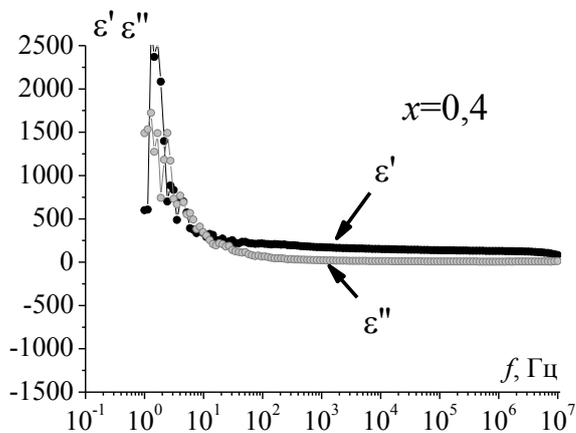
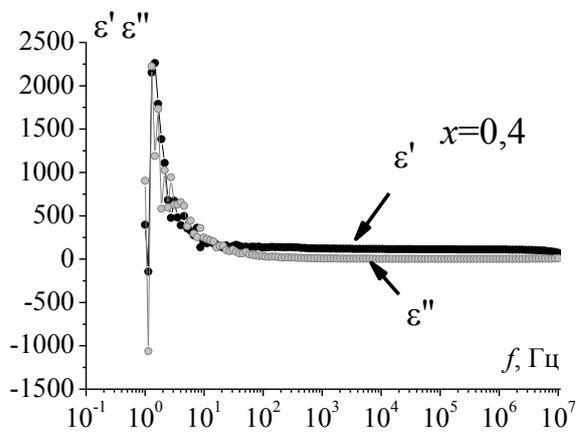
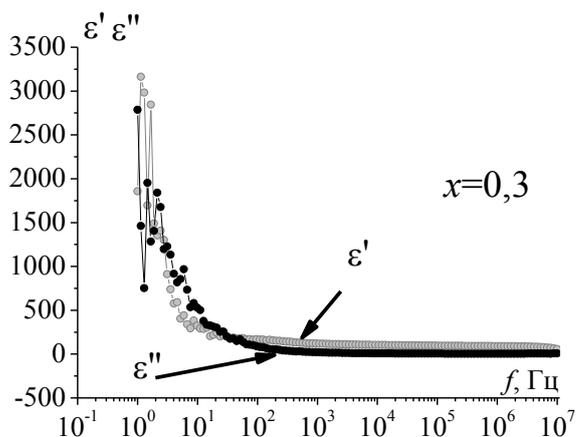
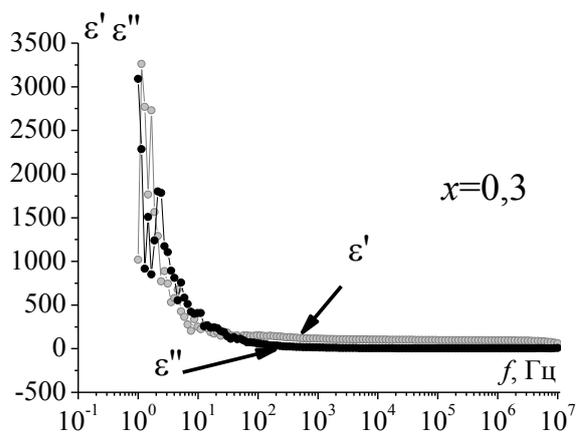
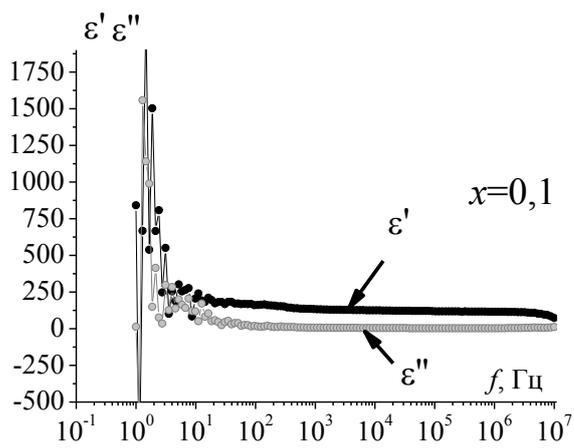
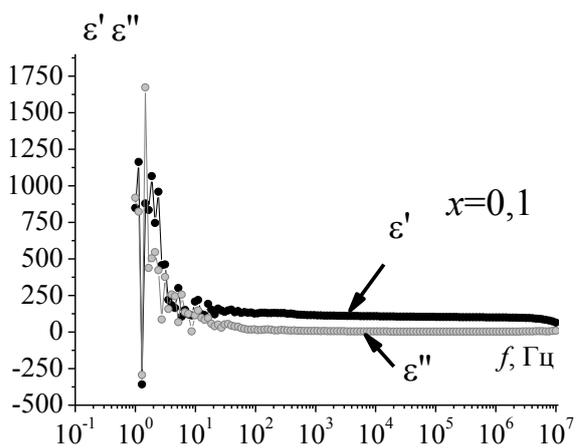


Рис. 4.4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образцов керамики $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ для разных x (а). Зависимость положения максимума диэлектрической проницаемости от концентрации x (б).

На рис. 4.5 а, б представлены частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, измеренные при комнатной температуре с использованием ВЕКТОР-175 до и после поляризации.

Исследования частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости показали, что все образцы имеют нестабильные диэлектрические характеристики в интервале частот 1 – 30 Гц. Такое поведение дисперсионных зависимостей для этих частот характерно для сегнетоэлектрических керамик, что обусловлено присутствием объемных зарядов по границам зерен. Как можно видеть, поляризация образцов в постоянном электрическом поле не повлияла на ход частотных зависимостей.



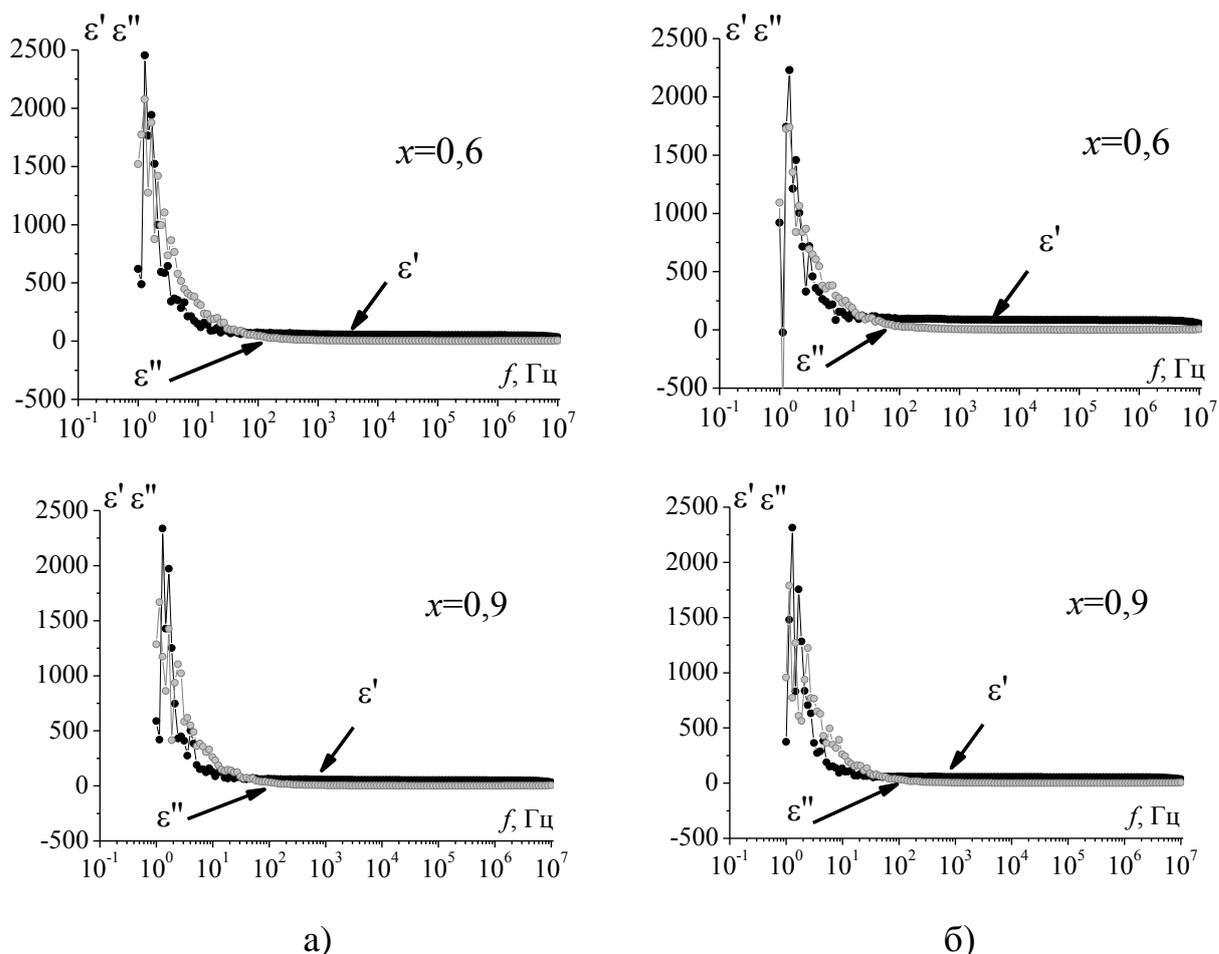


Рис. 4.5. Частотные зависимости действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости образцов керамики $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ для разных x . а) до поляризации, б) – после.

Для более детального анализа релаксационных процессов были построены диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$ дисперсии диэлектрической проницаемости для частотной области 500 Гц – 5 МГц (рис. 4.6). На графике зависимости мнимой составляющей диэлектрической проницаемости от действительной ($\epsilon''(\epsilon')$) можно выделить две области с различным поведением комплексной диэлектрической проницаемости (рис. 4.6).

В области низких частот (меньше 1кГц) наблюдается линейная зависимость мнимой составляющей диэлектрической проницаемости от действительной, в то время как область высоких частот можно аппроксимировать дугой окружности (рис. 4.6). Данное поведение хорошо описывается теорией Коула – Коула [98, 97].

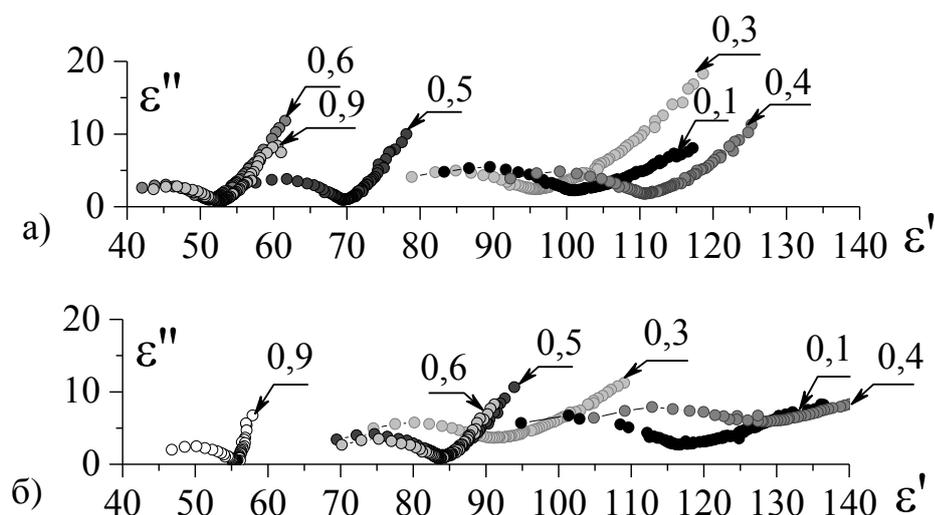


Рис. 4.6. Диаграмма дисперсии диэлектрической проницаемости образцов керамики $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ для разных x .
 а) неполяризованные образцы, б) – поляризованные.

4.2.2. Анализ дисперсионных зависимостей составов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$

Более детальный анализ диаграмм дисперсии показал существование не двух, а трех областей с различными релаксационными процессами (рис. 4.7).

Для всех составов вид зависимости $\varepsilon''(\varepsilon')$ имеет три участка: высокочастотная, которая аппроксимируется в дугу, и две низкочастотные прямые с разным углом наклона. Причем для составов с $x = 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.9$ одна из прямой, соответствующая частотному диапазону $1 \text{ Гц} \div 500 \text{ Гц}$, практически вертикальна (рис. 4.7 б, в, г, д, е снизу).

Для анализа линейных участков был применен эмпирический расчетный прием, подробно описанный в главе 2 (п. 2.2.2). Расчет диэлектрического модуля β^* производился по формуле (2.12). На зависимостях $\beta''(\beta')$ (рис. 4.7 б, в, г, д, е сверху) линейным участкам зависимости $\varepsilon''(\varepsilon')$ соответствуют две полуокружности. Это дает основание говорить о двух временах релаксации, соответствующих частотным диапазонам $1 \text{ Гц} \div 500 \text{ Гц}$ и $500 \text{ Гц} \div 50 \text{ кГц}$. Для состава с $x = 0.1$ низкочастотная область $1 \text{ Гц} \div 500 \text{ Гц}$ не вертикальна, а имеет наклон немного отличный от наклона прямой, соответствующей диапазону $500 \text{ Гц} \div 50 \text{ кГц}$.

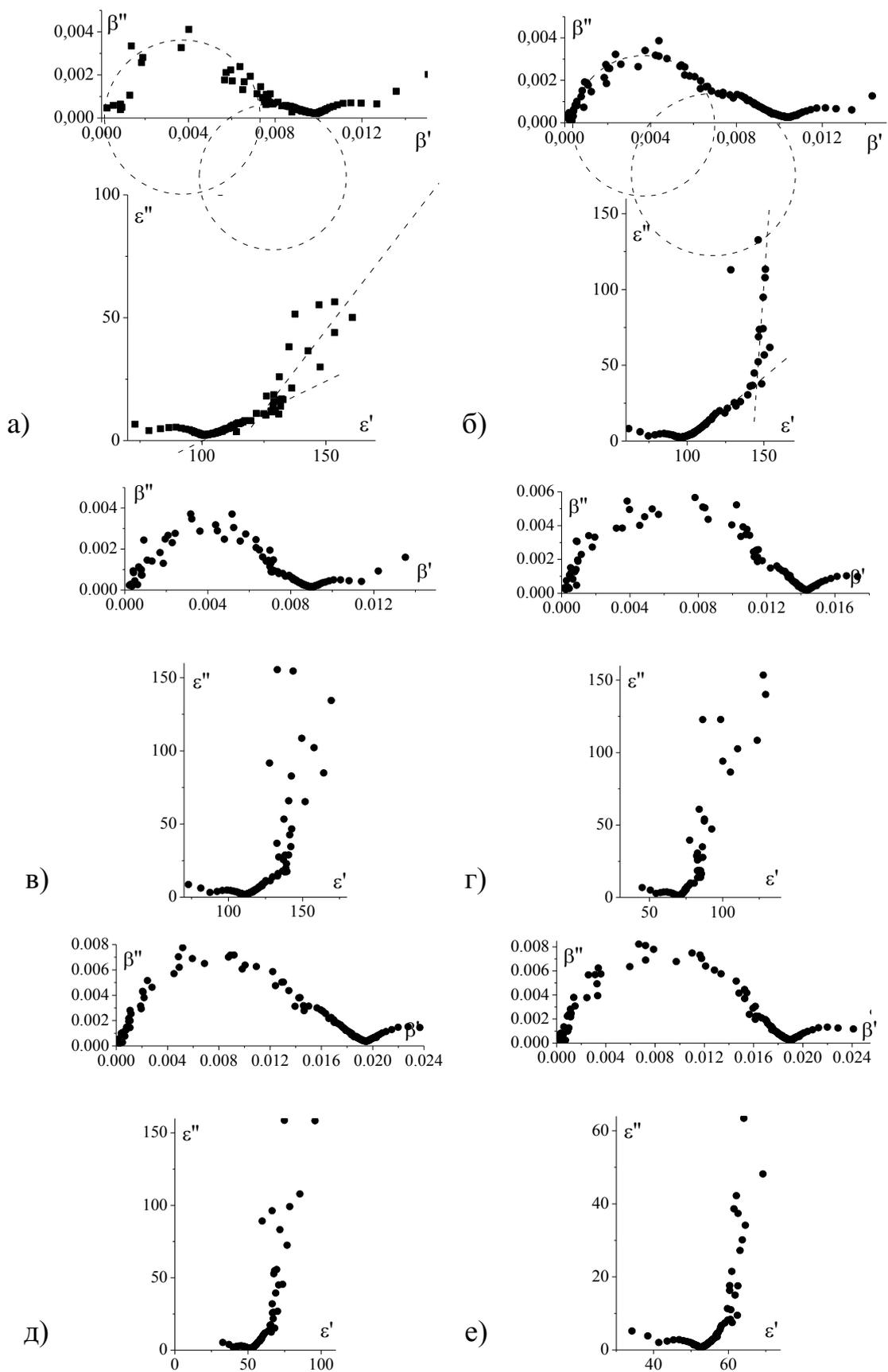


Рис. 4.7. Диаграммы дисперсии электрического модуля (сверху) и диэлектрической проницаемости (снизу) образцов керамики $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ для разных x при температуре 30°C .
 а) $x = 0.1$; б) $x = 0.3$; в) $x = 0.4$; г) $x = 0.5$; д) $x = 0.6$; е) $x = 0.9$.

Используя графики, представленные на рис. 4.6, и формулу (2.10) были рассчитаны τ_ε (наиболее вероятное время релаксации) для всех образцов. Для этого графики были дополнены окружностями, построенными на дуге высокочастотной области (рис. 4.8).

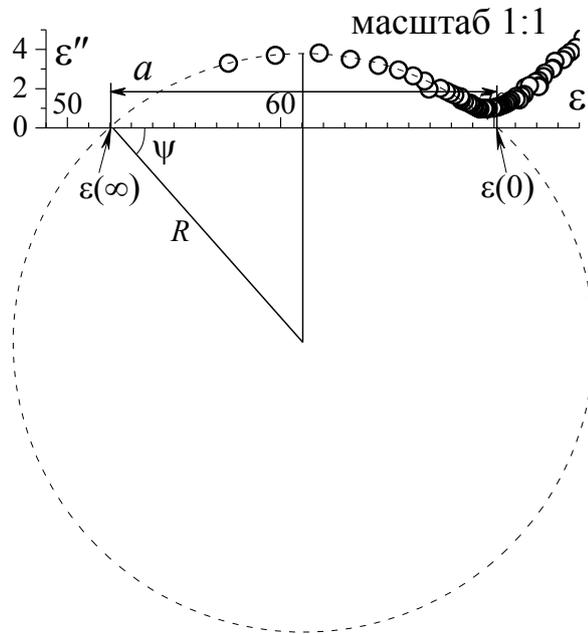


Рис. 4.8. Графическое решение для нахождения наиболее вероятного времени релаксации τ_ε .

Радиус этой окружности с осью ε' составляет угол ψ [124].

$$\psi = \arccos \frac{a}{2R}. \quad (4.1)$$

$$\lambda = \psi \frac{2}{\pi}. \quad (4.2)$$

Пересечение окружности с осью ε' дает значения $\varepsilon(0)$ и $\varepsilon(\infty)$.

Далее выбираются пять значений зависимости $\varepsilon''(\varepsilon')$, которые наиболее близко расположены к окружности. По формуле (2.10) производится расчет для пяти выбранных значений. В соответствии с главой 2 (п. 2.5.2) производится расчет среднего значения наиболее вероятного времени релаксации $\langle \tau_\varepsilon \rangle$ и его погрешности.

Для нахождения время τ_β релаксации линейного участка $\varepsilon''(\varepsilon')$ были построены графики зависимости $\beta''(\beta')$ (рис. 4.9).

Используя графики, представленные на рис. 4.9 были рассчитаны наиболее вероятные времена релаксации τ_β для всех образцов.

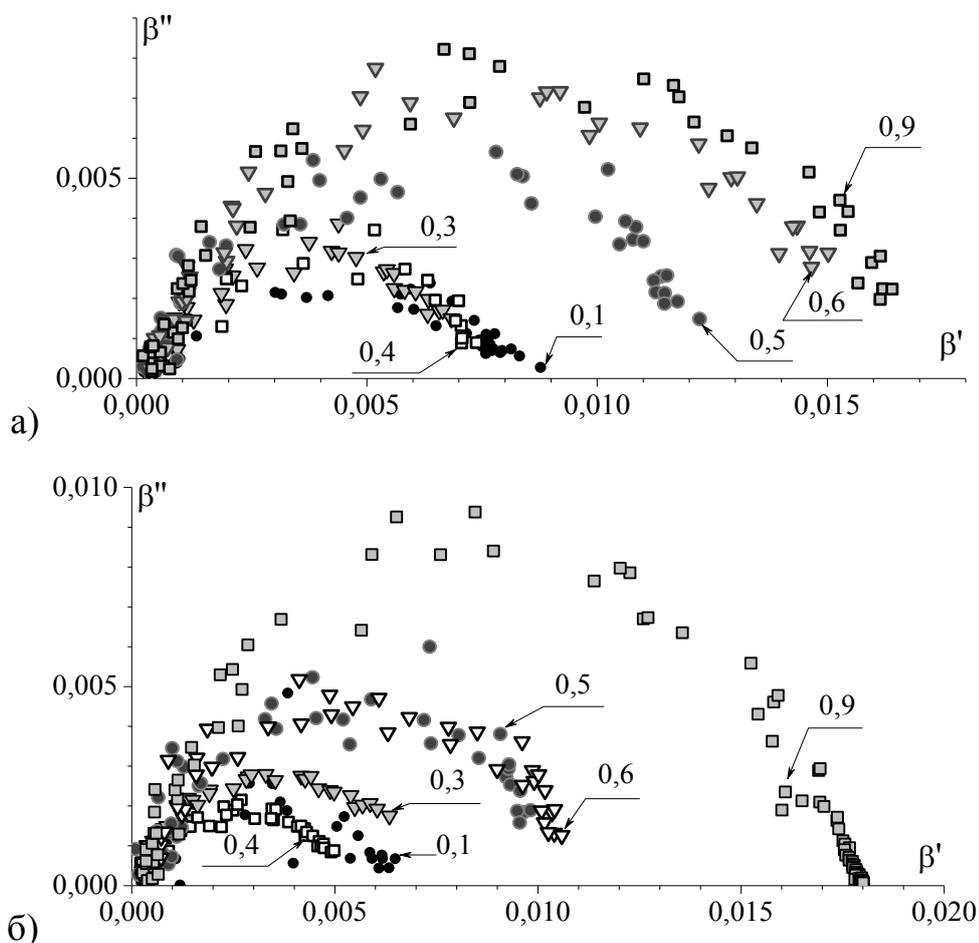


Рис. 4.9 Диаграмма дисперсии электрического модуля образцов керамики $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ для разных x при температуре 30°C
 а) неполяризованные образцы, б) – поляризованные

Так как зависимость $\beta''(\beta')$ (рис. 4.9) имеет сильный разброс значений, то сначала были усреднены данные зависимостей $\beta'(f)$ и $\beta''(f)$. Затем, по полученным данным были построены графики зависимости $\langle\beta''\rangle(\langle\beta'\rangle)$. Полученные графики были дополнены окружностями, построенными на дуге низкочастотной области $\langle\beta''\rangle(\langle\beta'\rangle)$ (рис. 4.10).

Радиус этой окружности с осью β' (рис. 4.10, в) составляет угол

$$\psi = \frac{\pi}{2} - \varphi.$$

$$\psi = \arccos \frac{a}{2R}. \quad (4.3)$$

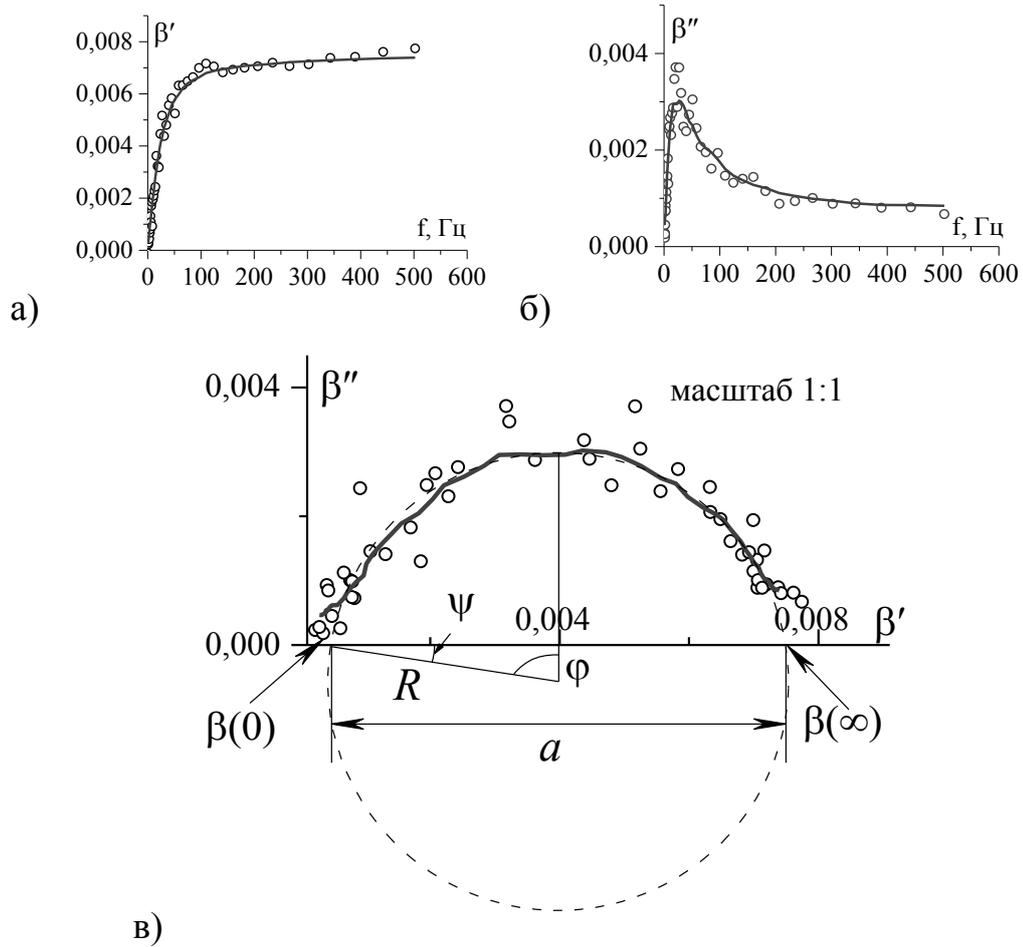


Рис. 4.10 Графическое решение для нахождения наиболее вероятного времени релаксации τ_β . Точки – экспериментальные данные, сплошная линия усредненные данные: $\langle \beta' \rangle(f)$ (а); $\langle \beta'' \rangle(f)$ (б); $\langle \beta'' \rangle(\langle \beta' \rangle)$ (в)

$$\lambda = \psi \frac{2}{\pi} \quad (4.4)$$

Пересечение окружности с осью β' дает значения $\beta(0)$ и $\beta(\infty)$.

$$\text{Для теории Коула – Коула справедливо: } \begin{cases} \varepsilon^* = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + (i\omega\tau_\varepsilon)^{1-\lambda}} \\ \beta^* = \beta(\infty) + \frac{\beta(0) - \beta(\infty)}{1 + (i\omega\tau_\beta)^{1-\lambda}} \end{cases}$$

Схожесть дисперсий β^* и ε^* позволяет использовать (2.10) для нахождения τ_β предварительно заменив $\beta(0) = 1/\varepsilon(0)$, $\beta(\infty) = 1/\varepsilon(\infty)$

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

$$\begin{aligned}
(\omega\tau_\varepsilon)^{1-\lambda} &= \frac{\sqrt{(\varepsilon(0) - \varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2}}{\sqrt{(\varepsilon' - \varepsilon(\infty))^2 + (\varepsilon'')^2}} \Rightarrow \\
\left(\omega \left(\frac{\beta(\infty)}{\beta(0)}\right)^{\frac{1}{1-\lambda}} \tau_\beta\right)^{1-\lambda} &= \frac{\sqrt{\left(\frac{1}{\beta(0)} - \frac{\beta'}{\beta'^2 + \beta''^2}\right)^2 + \left(\frac{\beta''}{\beta'^2 + \beta''^2}\right)^2}}{\sqrt{\left(\frac{\beta'}{\beta'^2 + \beta''^2} - \frac{1}{\beta(\infty)}\right)^2 + \left(\frac{\beta''}{\beta'^2 + \beta''^2}\right)^2}} \Rightarrow \\
\frac{\beta(\infty)}{\beta(0)} (\omega\tau_\beta)^{1-\lambda} &= \frac{\beta(\infty)}{\beta(0)} \frac{\sqrt{(\beta' - \beta(0))^2 + (\beta'')^2}}{\sqrt{(\beta(\infty) - \beta')^2 + (\beta'')^2}} \Rightarrow \\
(\omega\tau_\beta)^{1-\lambda} &= \frac{\sqrt{(\beta' - \beta(0))^2 + (\beta'')^2}}{\sqrt{(\beta(\infty) - \beta')^2 + (\beta'')^2}}. \tag{4.5}
\end{aligned}$$

Далее выбираются пять значений зависимости $\beta''(\beta')$, которые наиболее близко расположены к окружности (рис. 4.10). По формуле (4.5) производится расчет для пяти выбранных значений. В соответствии с главой 2 (п. 2.5.2) производится расчет среднего значения наиболее вероятного времени релаксации $\langle\tau_\beta\rangle$ и его погрешности.

Рассчитанные в рамках теории Коула – Коула, наиболее вероятные времена релаксации τ_ε и τ_β для данного процесса поляризации представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 Наиболее вероятные времена релаксации τ_ε и τ_β для образцов составов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ с разным x при температуре 30 °С

Образец $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$	$\tau_\varepsilon, 10^{-8}$ с	$\tau_\beta, 10^{-3}$ с
x	500 кГц ÷ 5 МГц	1 Гц ÷ 500 Гц
0.1	3,6±1,4	16,7±7,0
0.3	0,5±0,2	3,8±0,1
0.4	5,7±1,7	5,0±1,8
0.5	0,6±0,2	3,5±1,1
0.6	0,6±0,2	2,2±0,3
0.9	0,5±0,2	2,9±0,2

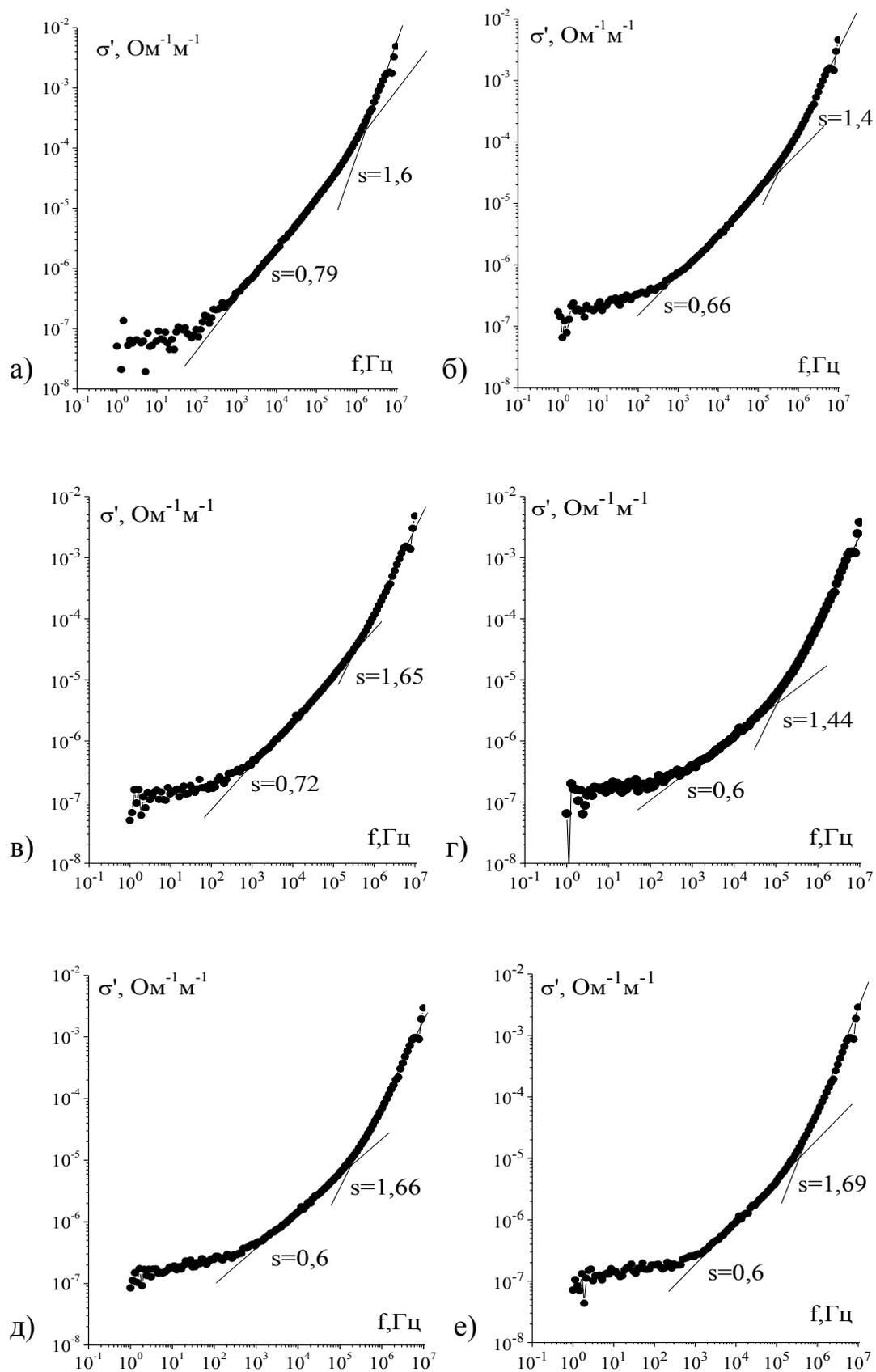


Рис. 4.11. Диаграммы дисперсии действительной части проводимости образцов керамики $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ для разных x при температуре 30°C . а) $x = 0.1$; б) $x = 0.3$; в) $x = 0.4$; г) $x = 0.5$; д) $x = 0.6$; е) $x = 0.9$

Для более детального анализа по данным, полученным с помощью ВЕКТОР-175, были построены частотные зависимости действительной части проводимости $\sigma'(f)$ в логарифмическом масштабе (рис. 4.11). Как видно, частотные зависимости $\sigma'(f)$ для всех составов имеют схожую картину (рис. 4.11), что свидетельствует об одинаковом механизме переноса заряда. В частотном диапазоне от 500 Гц – 5 МГц можно выделить два линейных участка с разным углом наклона, причем смена наклона соответствует частоте примерно 100 кГц. Для состава $x = 0.1$ частотный диапазон от 500 Гц – 1,5 МГц представлен линейной зависимостью с одним углом наклона и только на высоких частотах этот наклон меняется. Согласно [98, 96], степенной закон уравнения (2.30) выполняется с показателями степени s , попадающими в диапазон $0,6 < s < 1$, для всех составов в диапазоне частот 500 Гц – 100 кГц.

В нижней части частотного диапазона все образцы демонстрируют медленно меняющуюся проводимость на переменном токе. На высоких частотах $s > 1$, для составов с $x = 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.9$ – выше 100 кГц, для $x = 0.1$ – выше 1,5 МГц.

Поскольку у всех составов, кроме LNN0.1 и LNN0.4, отсутствовала механическая прочность и образцы в процессе измерений расслаивались, для дальнейших исследований были выбраны составы LNN0.1 и LNN0.4.

4.2.3. Анализ дисперсионных зависимостей составов LNN0.1 и LNN0.4

Для практических применений важна стабильность диэлектрических свойств, поэтому нами были проведены повторные исследования выбранных образцов после отжига при температуре 620 °С.

Для полученных составов LNN0.1 и LNN0.4 были проведены температурные исследования дисперсионных зависимостей комплексных диэлектрической проницаемости и проводимости в диапазоне частот от 1 Гц до 30 МГц при температурах от 30 °С до 600 °С. Измерения проводились LCR

методом с использованием фазочувствительного измерителя Вектор-175 (Newtons4th Ltd).

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные на разных частотах управляющего электрического поля, показали независимость положения максимума диэлектрической проницаемости от частоты (рис. 4.12, рис. 4.13).

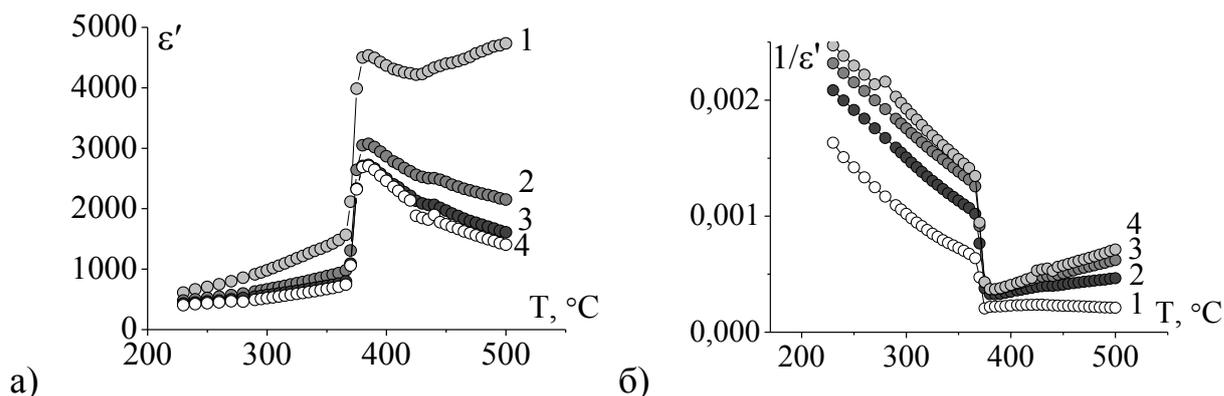


Рис. 4.12. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и обратной величины диэлектрической проницаемости (б) состава LNN0.1
1 – 1 кГц, 2 – 10 кГц, 3 – 100 кГц, 4 – 1 МГц

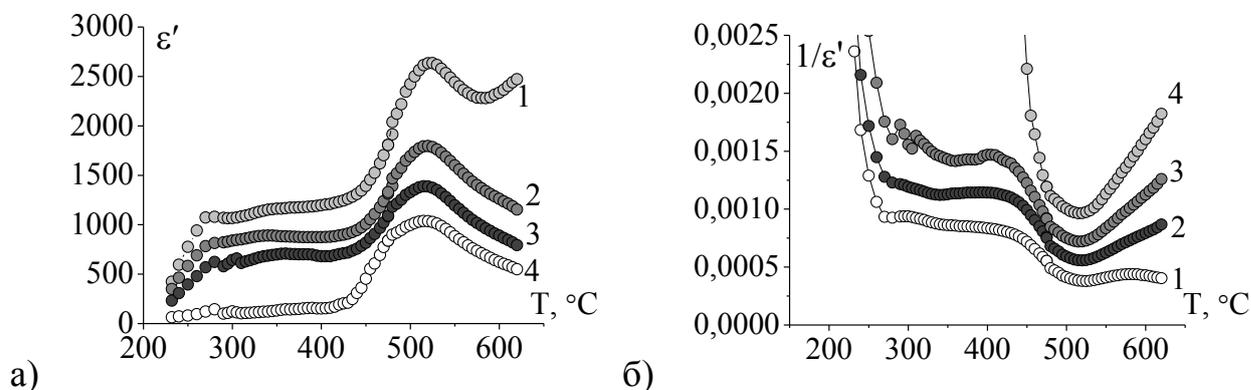


Рис. 4.13. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и обратной величины диэлектрической проницаемости (б) состава LNN0.4
1 – 1 кГц, 2 – 10 кГц, 3 – 100 кГц, 4 – 1 МГц

Температурные зависимости составов LNN0.1 и LNN0.4 различаются температурой максимума диэлектрической проницаемости: для LNN0.1 – 375 °С, для LNN0.4 – 520 °С. Причем у состава LNN0.4 максимум ϵ' на низких частотах до 1 кГц не наблюдался, а значение диэлектрической проницаемости в максимуме на частотах выше 1 кГц ниже, чем у состава

LNN0.1, а сам максимум более размытый. Ход температурных зависимостей обратной величины диэлектрической проницаемости состава LNN0.1 (рис. 4.12, б) и отношение тангенса углов наклона этих зависимостей после и до температуры перехода (равное 4) соответствует закону Кюри-Вейсса (2.36) и хорошо согласуется с теорией сегнетоэлектрического ФП1 (2.41). Для состава LNN0.4 в районе температуры максимума диэлектрической проницаемости закон Кюри-Вейсса не выполняется (рис. 4.1), следовательно, данный структурный фазовый переход не является сегнетоэлектрическим.

На диаграммах дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости (рис. 4.15, рис. 4.16) выделяются два принципиально различных участка, соответствующих различным механизмам поляризации. В области низких частот, при всех температурах, имеет место линейная дисперсия. Для линейной области диаграмм дисперсии $\epsilon''(\epsilon')$, были построены диаграмм диэлектрического модуля β^* (рис. 4.17, рис. 4.18).

В области высоких частот от 100 кГц до 10 МГц у состава LNN0.1 при температуре фазового перехода (375 °С) происходит резкое изменение типа дисперсии с дебаевского на резонансную, диаграммы которой, согласно [97], имеют вид окружностей. В случае керамики LNN0.1 диаметр окружности увеличивается по мере приближения к температуре максимума температурой зависимости диэлектрической проницаемости. В температуре максимума окружность имеет максимальный радиус, дальнейший рост температуры приводит к уменьшению радиуса. У состава LNN0.4 изменение типа дисперсии происходит постепенно, и не связано с температурой максимума диэлектрической проницаемости.

Расчет наиболее вероятного времени релаксации τ_ϵ по диаграммам дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости дает в частотном диапазоне выше 10 кГц порядок 10^{-8} с, что, согласно [97], соответствует механизму тепловой ионной поляризации (который часто называют релаксационным).

Линейная дисперсия в низкочастотной области у керамик обусловлена миграционной поляризацией по границам зерен, здесь, по всей видимости, можно говорить о присутствии объемного заряда на границе зерен. О том, что на низких частотах (до 500 Гц) у керамик LNN0.1 и LNN0.4 имеет место именно миграционная поляризация, свидетельствует расчет наиболее вероятного времени релаксации τ_{β} по формуле (4.5), имеющего порядок $10^{-5} - 10^{-4}$ с.

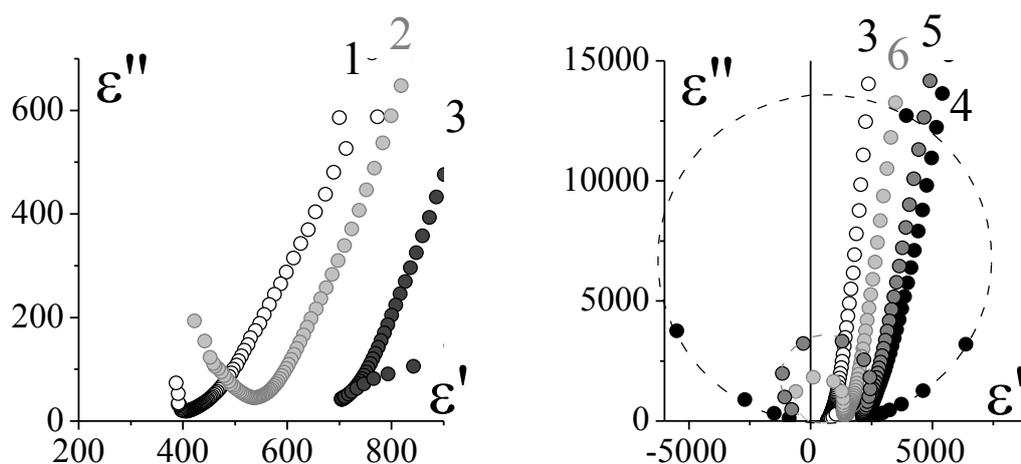


Рис. 4.15. Диаграммы дисперсии диэлектрической проницаемости состава LNN0.1

1 – 230 °С, 2 – 300 °С, 3 – 360 °С, 4 – 375 °С, 5 – 420 °С, 6 – 500 °С.

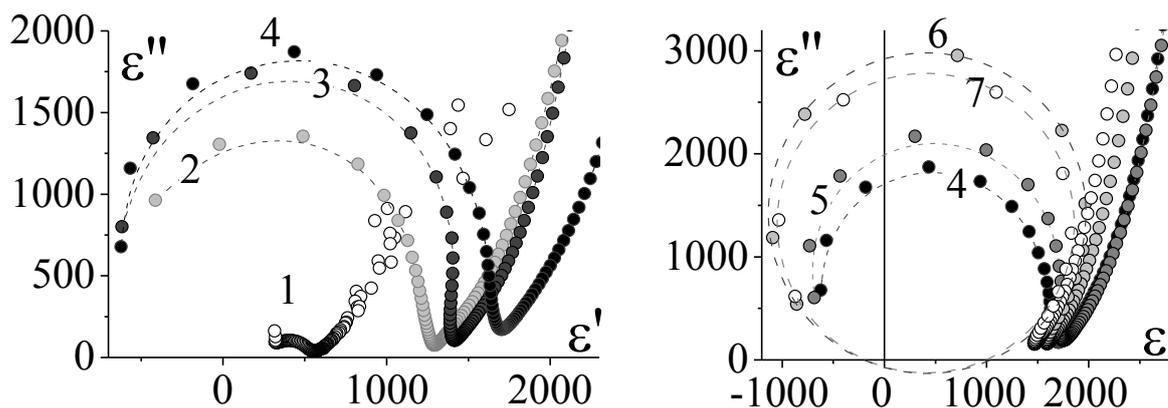


Рис. 4.16. Диаграммы дисперсии диэлектрической проницаемости состава LNN0.4; 1 – 240 °С, 2 – 430 °С, 3 – 475 °С, 4 – 500 °С, 5 – 520 °С, 6 – 540 °С, 7 – 550 °С.

По рассчитанным значениям для времен релаксации в низкочастотной области были построены зависимости наиболее вероятного времени

релаксации от обратной величины температуры для обоих исследуемых составов (рис. 4.19). Как можно видеть, наиболее вероятное время релаксации миграционной поляризации зависит от температуры и изменяется по экспоненциальному закону, что полностью соответствует теории [97].

В координатах Аррениуса, можно выделить два участка, которые хорошо аппроксимируются прямыми линиями. Таким образом, можно рассчитать энергию активации низкочастотного релаксационного процесса, используя формулу [97]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (4.6)$$

где E_a – энергия активации энергия активации релаксационного процесса, τ_0 – предэкспоненциальный множитель, характеризующий время релаксации при $T \rightarrow \infty$, k – постоянная Больцмана.

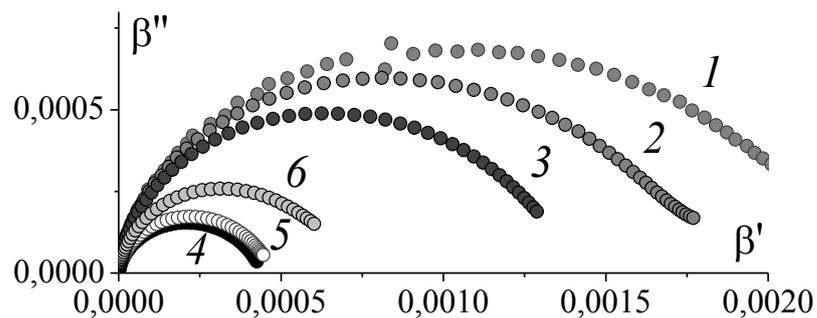


Рис. 4.17. Диаграммы дисперсии диэлектрического модуля состава LNN0.1
1 – 230 °C, 2 – 300 °C, 3 – 360 °C, 4 – 375 °C, 5 – 420 °C, 6 – 500 °C.

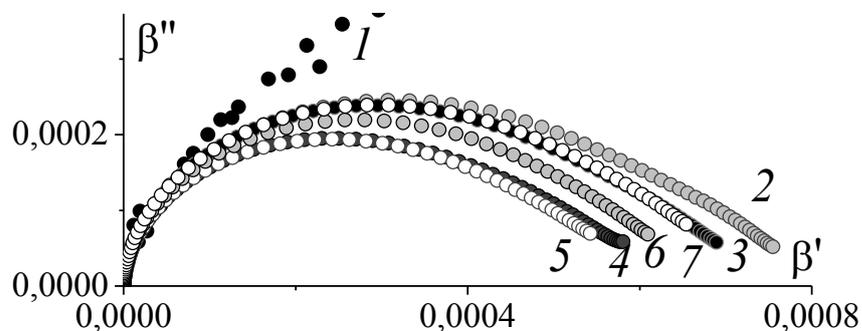


Рис. 4.18. Диаграммы дисперсии диэлектрического модуля состава LNN0.4
1 – 240 °C, 2 – 430 °C, 3 – 475 °C, 4 – 500 °C, 5 – 520 °C, 6 – 540 °C, 7 – 550 °C.

По наклону линейных участков была рассчитана энергия активации релаксационного процесса. Полученные результаты приведены в таблице 4.3.

Поскольку дополнительную информацию о характере и свойствах переноса заряда можно получить, исследуя частотные и температурные зависимости проводимости по переменному току, нами был проведен анализ действительной части комплексной проводимости (σ').

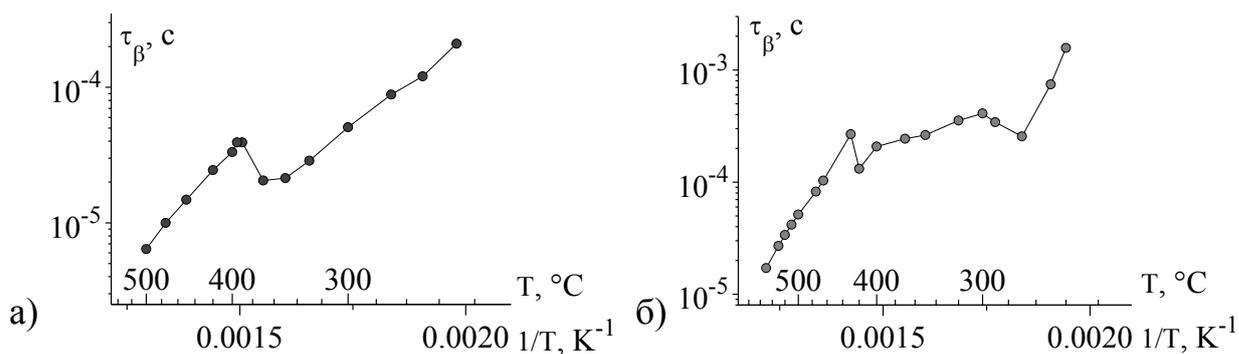


Рис. 4.19. Зависимость наиболее вероятного времени релаксации τ_{β} образцов керамик LNN0.1 (а) и LNN0.4 (б) от обратной температуры.

Частотные зависимости $\sigma'(f)$ (рис. 4.20) для обоих материалов, LNN0.1 и LNN0.4, имеют два линейных участка с разным углом наклона $0 \leq s \leq 1$ (характеризующий прыжковый механизм электронного переноса) и $s > 1$ (рост диэлектрических потерь), а также участок с, практически, неизменным значением σ' ($s \approx 0$ аналог проводимости на постоянном токе).

Частотный диапазон со значением $0 \leq s \leq 1$ уменьшается с увеличением температуры, за счет увеличения прямолинейного участка на низких частотах.

Для анализа температурных зависимостей действительной части комплексной проводимости был выбран частотный диапазон 1 Гц – 500 Гц, соответствующий диапазону с $s \approx 0$, в котором отсутствует вклад в проводимость динамической составляющей (горизонтальные участки на частотной зависимости действительной части комплексной проводимости (рис. 4.20)).

Графики температурной зависимости действительной части комплексной проводимости в координатах Аррениуса, представленные на рис. 4.21, показывают принципиально разный характер проводимости у образцов составов LNN0.1 и LNN0.4. Как можно видеть, у образца LNN0.1 присутствуют два линейных участка с разным углом наклона. Температура перехода от одного участка к другому соответствует температуре фазового перехода (375°C), а на графиках температурной зависимости действительной части комплексной проводимости (рис. 4.21, а) имеет место скачок проводимости, который характерен для сегнетоэлектрических фазовых переходов [97].

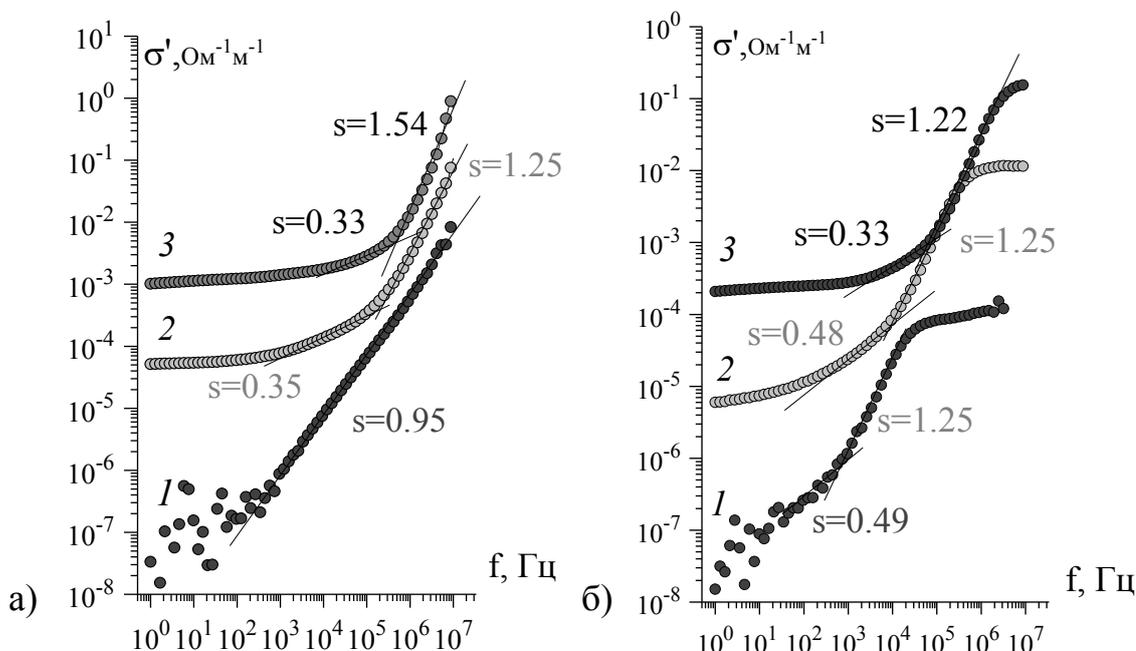


Рис. 4.20. Частотные зависимости действительной части комплексной проводимости для образцов керамик LNN0.1 (а) и LNN0.4 (б) для различных температур
1 – 27°C , 2 – 300°C , 3 – 500°C

У образца LNN0.4 (рис. 4.21, б) два участка с разным углом наклона разделены участком, на котором проводимость не зависит от температуры. Это подтверждает сделанный ранее вывод, что максимум диэлектрической проницаемости у данного образца соответствует не сегнетоэлектрическому структурному фазовому переходу.

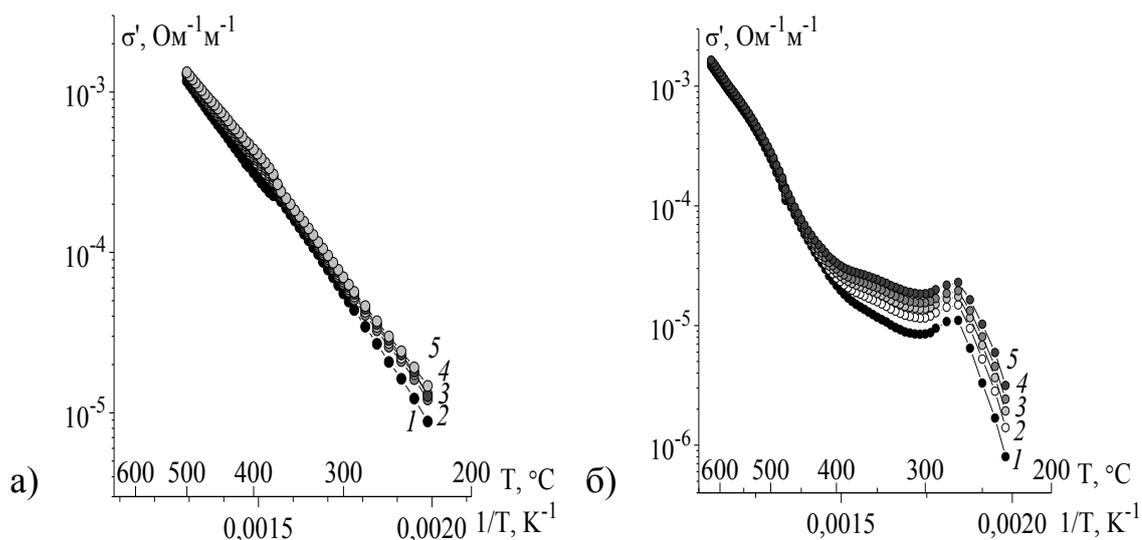


Рис. 4.21. Температурные зависимости действительной части комплексной проводимости для образцов керамик LNN0.1 (а) и LNN0.4 (б) для различных частот
1 – 25 Гц, 2 – 200 Гц, 3 – 300 Гц, 4 – 400 Гц, 5 – 500 Гц.

Следует отметить, достаточно сильный рост проводимости с увеличением температуры обоих образцов. Причем, если при температурах выше 200°C удельная проводимость состава LNN0.1 больше, чем у состава LNN0.4, то при комнатной температуре она в два раза меньше ($7 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ у LNN0.1 и $15 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ у LNN0.4).

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

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (4.7)$$

где E_a – энергия активации, σ_0 – предэкспоненциальный множитель, соответствующий σ при $T \rightarrow \infty$, когда все валентные электроны диссоциированы, k – постоянная Больцмана.

Расчетные значения энергии активации исследуемых образцов представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Энергия активации образцов керамик LNN0.1 и LNN0.4 в разных температурных интервалах

Расчет по	LNN0.1		LNN0.4	
	$T < 370^{\circ}\text{C}$	$T > 370^{\circ}\text{C}$	$T < 270^{\circ}\text{C}$	$T > 440^{\circ}\text{C}$
$\tau_{\beta}(1/T)$	0.6 эВ	0,6 эВ	1,4 эВ	1,1 эВ
$\sigma'(1/T)$	0.6 эВ	0.6 эВ	1.5 эВ	1.1 эВ

Сравнительно малая энергия активации материала LNN0.1, по отношению к материалу LNN0.4 (таблица 4.3), по всей видимости, позволяет зарядам быстрее покидать ловушки. В результате, не смотря на достаточно высокую для диэлектрика проводимость, он обладает, как нами было показано в п. 4.2.1, сегнетоэлектрическими свойствами. Увеличение концентрации ионов лития (таблица 4.3) приводит к увеличению энергии активации, и, следовательно, заряды дольше остаются на ловушках, создавая объемный заряд, препятствующий поляризации образца в постоянном электрическом поле и, тем самым подавляющий возникновение спонтанного дипольного момента.

Проведенные исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, пироэлектрического эффекта, выявленные различия в механизме проводимости данных материалов, позволяют заключить о наличии сегнетоэлектрических свойств только у материала LNN с малой (не более 10%) концентрацией лития.

В связи с этим для получения и исследования пористых образцов LNN, был выбран образец LNN0.1.

ГЛАВА 5. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ $\text{Li}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{NbO}_3$ ОТ ОБЪЕМНЫХ ПРОЦЕНТОВ ПОР

Результаты главы опубликованы в работах [А1] и [А3].

5.1. Структура

Изображения поверхности образцов, полученные на растровом электронном микроскопе JEOL 6610 LV, представлены на рис. 5.1. Как можно видеть, зерна имеют неправильную форму, плотно прилегают друг к другу, что соответствует структуре, не содержащей пор керамики LNN0.1 (рис. 4.1, е). Размер зерен составляет от 2 до 10 мкм. У всех образцов размер пор в несколько раз превышает размер кристаллитов (зерен). Проверка соответствия реального вхождения пор планируемому производилась по следующей формуле: $(1 - \rho_0 / \rho_{\text{пор}}) \cdot 100\%$, где ρ_0 – плотность образца без пор, $\rho_{\text{пор}}$ – с порами. Реальное вхождение пор в образцы незначительно меньше планируемого (таблица 5.1)

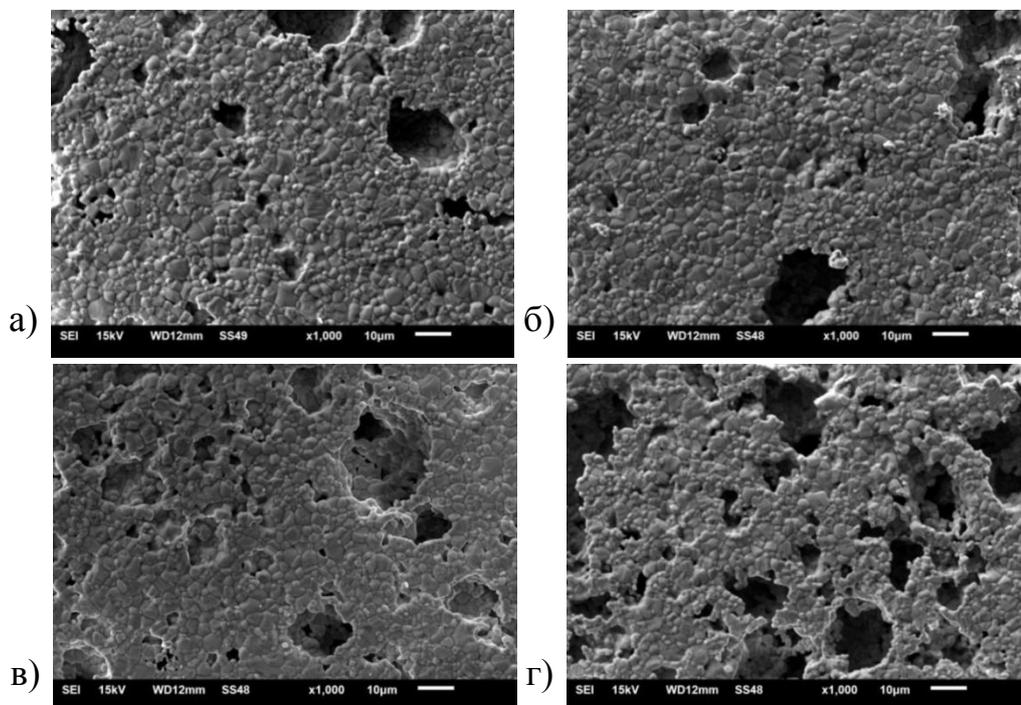


Рис. 5.1. Изображения поверхности образцов керамики LNN0.1 различным содержанием объемных процентов пор, полученные на растровом электронном микроскопе. а) 10%, б) 20%, в) 30% и г) 40%. Масштабная а метка – 10 мкм.

Таблица 5.1. Количество пор (в объемных процентах) в образцах керамики LNN0.1

Количество пор		Плотность, г/см ³
планируемое	реальное	
10%	8,2 %	3,60
20%	17 %	3,25
30%	28 %	2,81
40%	38 %	2,43
без пор		3,92

5.2. Диэлектрические свойства

Для всех образцов на основании измерений, полученных с помощью ВЕКТОР-175, были построены частотные зависимости действительной $\epsilon'(f)$ и мнимой $\epsilon''(f)$ части диэлектрической проницаемости, действительной части $\sigma'(f)$ удельной проводимости для различных температур, построены температурные зависимости $\epsilon'(T)$ и $\sigma'(T)$ для различных частот. Все измерения проводились в частотном интервале 1 Гц – 30 МГц, в температурном – 30°C – 500°C.

5.2.1. LNN0.1 с 10% пор

Максимум на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости образца LNN0.1 с 10% пор наблюдается в температурном интервале 430°C – 440°C (рис. 5.2, а – з) на частотах от 30 Гц до 3 МГц.

В отличие от LNN0.1 без пор, ход температурных зависимостей обратной величины диэлектрической проницаемости образца LNN0.1 с 10% пор (рис. 5.2, д) и отношение тангенса углов наклона этих зависимостей после и до температуры перехода, равное 2, соответствует закону Кюри-Вейсса (2.36) для сегнетоэлектриков с ФП2.

На частотах 6,8 МГц – 20 МГц наблюдается аномальный минимум, который обусловлен антирезонансным пиком, имеющим место на частотной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости (рис. 5.3

а). Значение ϵ'_{\min} в минимуме (рис. 5.3 б) и частота, на которой он наблюдается (рис. 5.3 в), зависят от температуры. Температура минимума зависимости $\epsilon'_{\min}(T)$ соответствует температуре 440°C, на которой наблюдается максимум на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости на частотах до 3 МГц. Выше 18 МГц диэлектрическая проницаемость близка к нулю и практически не меняется с температурой.

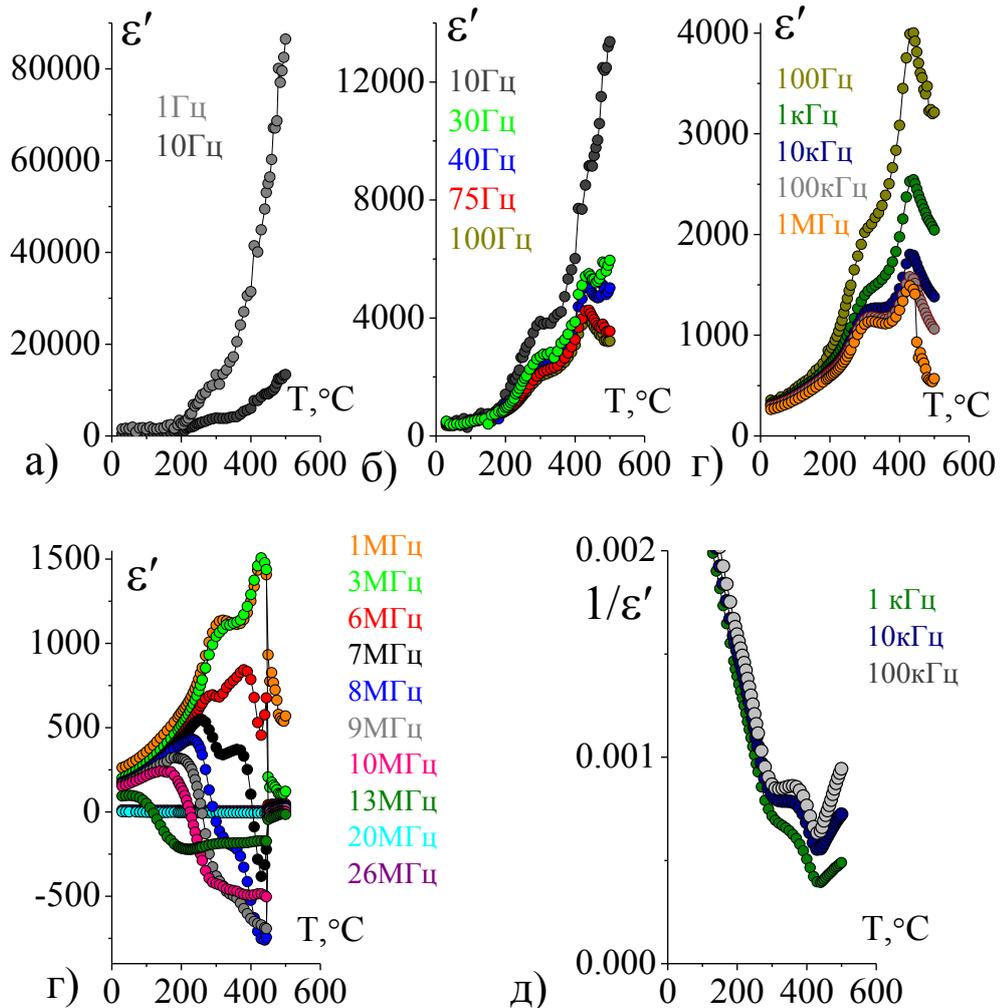


Рис. 5.2. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ (а – г) и обратной величины диэлектрической проницаемости (д) образца LNN0.1 с 10% пор

Согласно общей теории диэлектрической проницаемости (см., например, [97]), пику резонанс – антирезонанс должен соответствовать максимум ϵ'' при частоте ω_0 в окрестности дисперсии резонансного типа, что мы и наблюдаем на частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости (рис. 5.4 а). На рис. 5.4 б представлена температурная

зависимость $\varepsilon''_{\max}(T)$ максимального значения $\varepsilon''(f)$, температура максимума этой зависимости соответствует температуре 430°C, частота максимума 6МГц находится в интервале частот резонанс – антирезонанс.

Вторым по значимости явлением, возникающим во всех диэлектриках при воздействии па них электрического поля, является проводимость. Проводимость относится к явлениям переноса. Проводимость диэлектриков сильно зависит от температуры, поскольку тепловое движение атомов или молекул приводит к активации новых носителей заряда. В большинстве диэлектриков наблюдается также частотная зависимость проводимости.

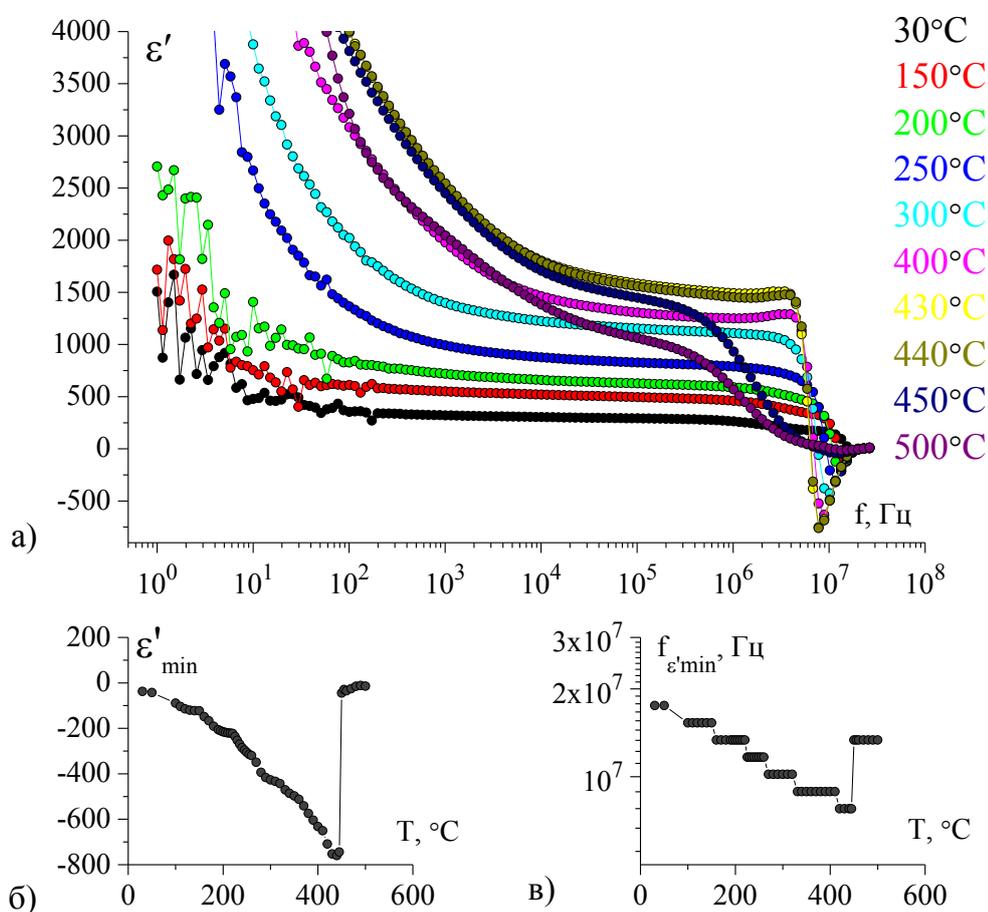


Рис. 5.3. а) Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(f)$ образца LNN0.1 с 10% пор. б) температурная зависимость минимального значения $\varepsilon'_{\min}(T)$; в) температурная зависимость частоты $f_{\varepsilon'_{\min}}(T)$ минимального значения ε'_{\min}

Частотные зависимости действительной части комплексной проводимости образца LNN0.1 с 10% пор $\sigma'(f)$ в логарифмическом масштабе

представлены на рис. 5.5. Зависимость имеет четыре участка: «низкочастотное плато», два линейных и нелинейный. При температурах выше 170°C, «низкочастотное плато» становится ярко выражено и смещается в область высоких частот. Пик нелинейной зависимости приходится на 430°C – 440°C и соответствует частоте ε''_{\max} – 6 МГц. В области средних частот наблюдается линейная зависимость, представленная двумя участками с разным углом наклона.

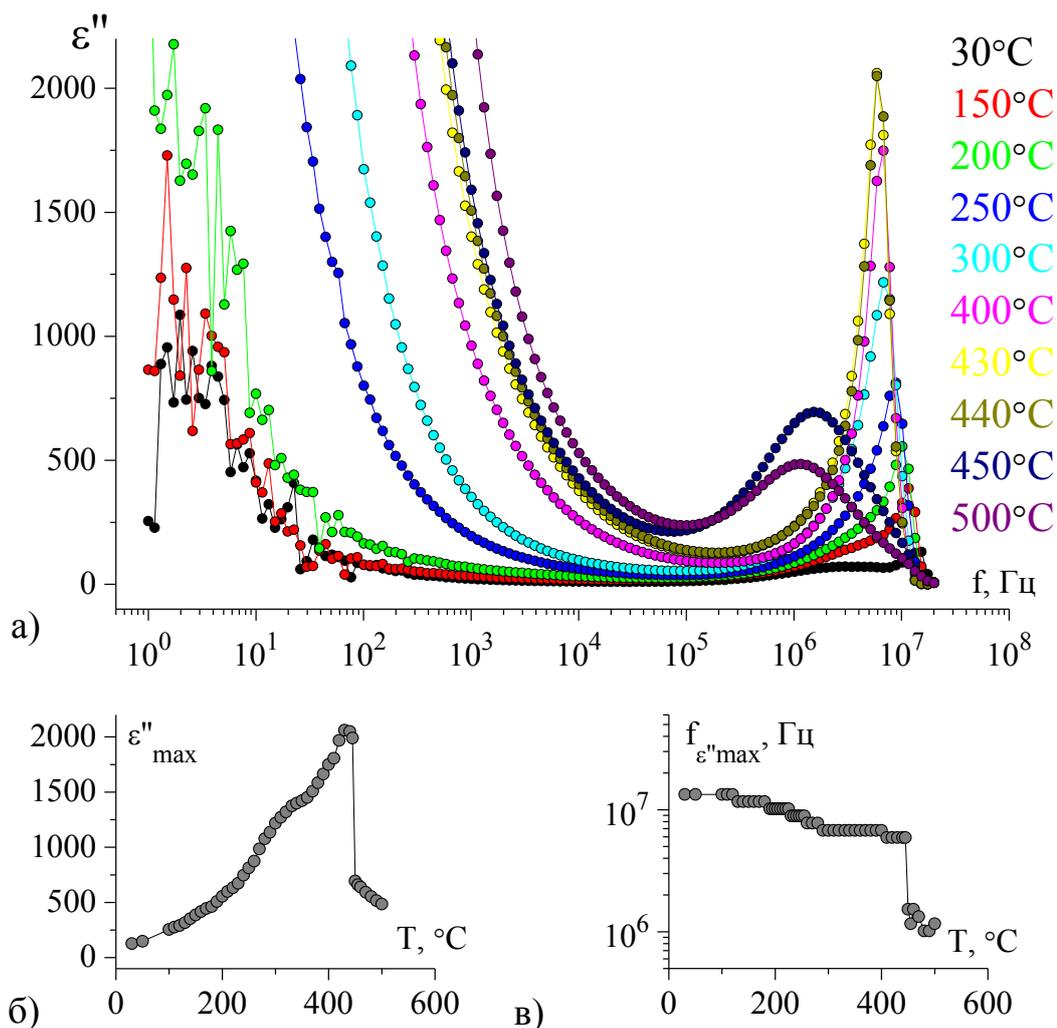


Рис. 5.4. а) Частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(f)$ образца LNN0.1 с 10% пор. б) температурная зависимость максимального значения $\varepsilon''_{\max}(T)$; в) температурная зависимость частоты $f_{\varepsilon''_{\max}}(T)$ максимального значения ε''_{\max}

На рис. 5.6 представлена температурная зависимость действительной части удельной проводимости $\sigma'(T)$ для частот, соответствующих «низкочастотному плато», в координатах Аррениуса.

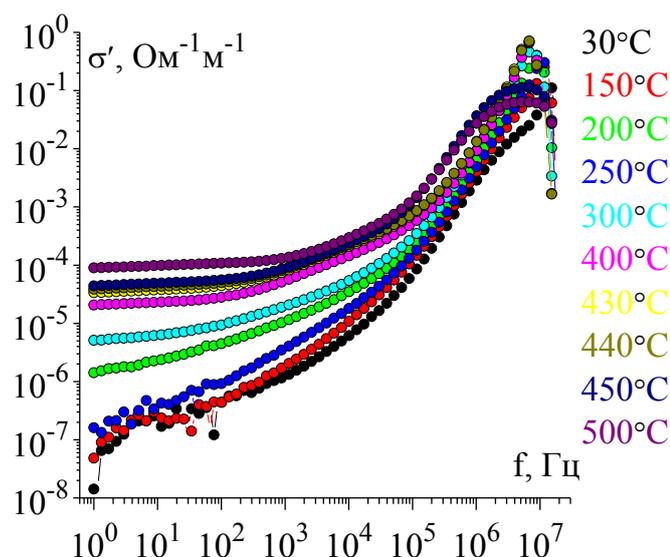


Рис. 5.5. Частотные зависимости действительной части удельной проводимости $\sigma'(f)$ образца LNN0.1 с 10% пор

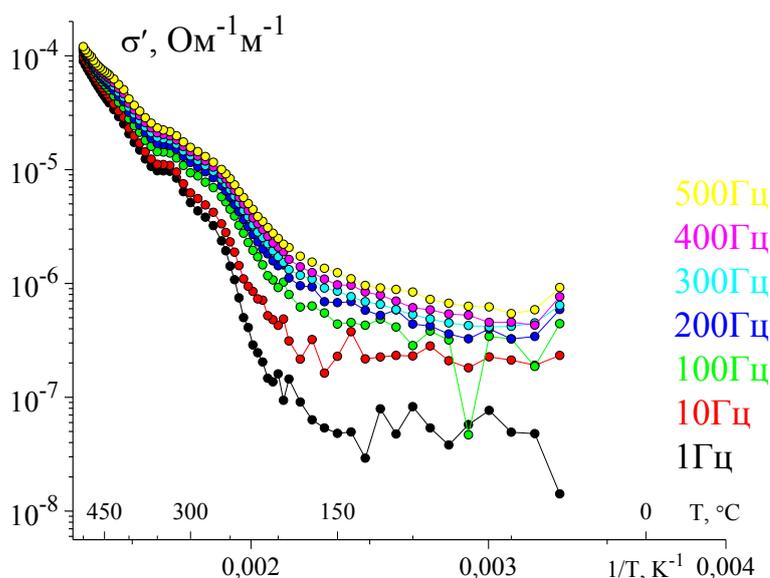


Рис. 5.6. Температурные зависимости действительной части удельной проводимости $\sigma'(T)$ образца LNN0.1 с 10% пор в интервале частот 1 Гц – 500 Гц

Как видно из рис. 5.6, в температурном интервале выше 170°C можно выделить несколько линейных участков с разным углом наклона. В области температур $330 - 350^\circ\text{C}$, наблюдается область проводимости слабо зависящая от температуры. В температурном интервале $30^\circ\text{C} - 170^\circ\text{C}$, наблюдается медленный рост проводимости с увеличением температуры. На частотах 1 Гц – 100 Гц значения проводимости имеют сильный разброс, что

соответствует скачкам диэлектрической проницаемости в этом частотном и температурном диапазонах.

5.2.2. LNN0.1 с 20% пор

Максимум на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости образца LNN0.1 с 20% пор наблюдается на частотах 75Гц – 3,4МГц при температуре 430°С – 440°С (рис. 5.7, а – з).

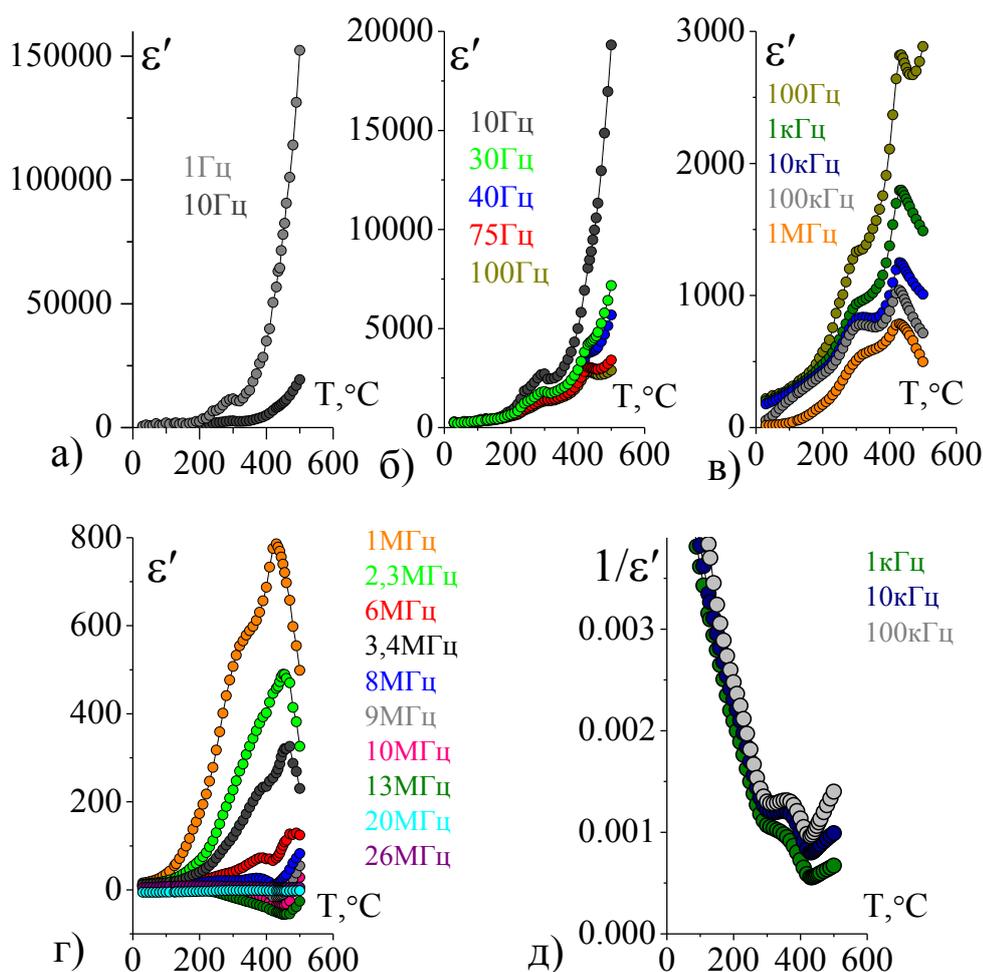


Рис. 5.7. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ (а – г) и обратной величины диэлектрической проницаемости (д) образца LNN0.1 с 20% пор

Как и в случае LNN0.1 с 10% пор, ход температурных зависимостей обратной величины диэлектрической проницаемости образца LNN0.1 с 20% пор (рис. 5.7, д) хорошо согласуются с теорией ФП2 для сегнетоэлектриков.

Аномальный минимум, имеющий место на частотной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости (рис. 5.8, а), наблюдается на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости на частотах 8МГц – 20МГц.

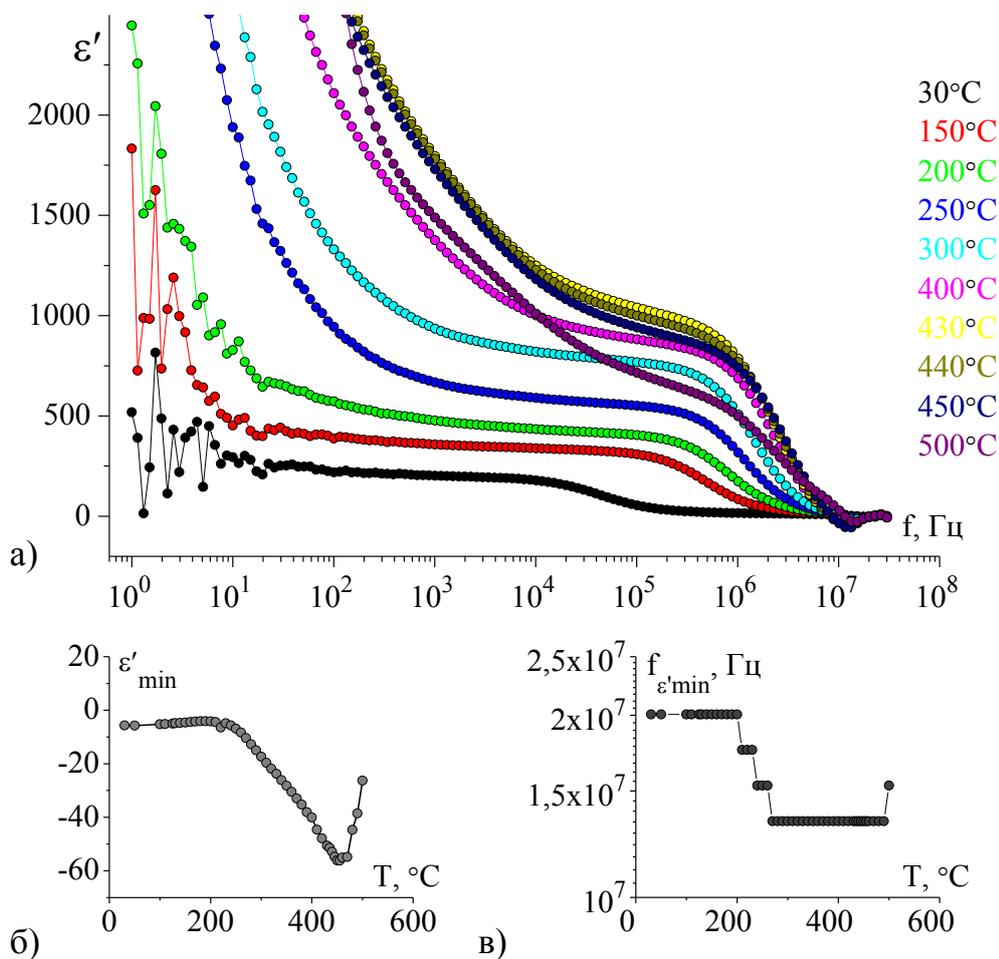


Рис. 5.8. а) Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon'(f)$ образца LNN0.1 с 20% пор; б) температурная зависимость минимального значения $\epsilon'_{\min}(T)$; в) температурная зависимость частоты $f_{\epsilon'_{\min}}(T)$ минимального значения ϵ'_{\min}

На рис. 5.8 б представлена температурная зависимость $\epsilon'_{\min}(T)$ величины минимума $\epsilon'(f)$, температура минимума этой зависимости соответствует температуре 455°С, частота минимума 13МГц. В области высоких частот ($f \geq 20$ МГц) диэлектрическая проницаемость близка к нулю и практически не меняется с температурой.

На рис. 5.9 а представлены частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(f)$. На рис. 5.9 б представлена температурная зависимость $\varepsilon''_{\max}(T)$ величины максимума $\varepsilon''(f)$, температура максимума этой зависимости соответствует температуре 430 °С, частота максимума 2,3МГц. Частота максимума не соответствует частоте аномального минимума.

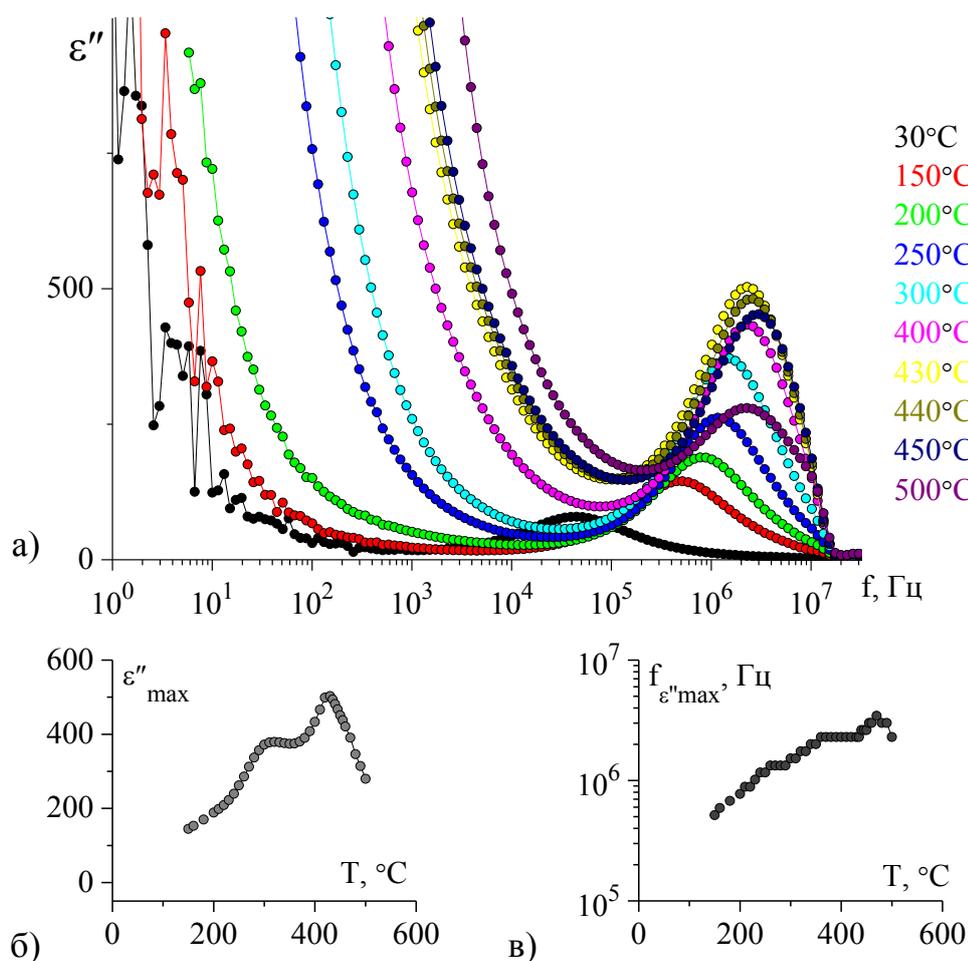


Рис. 5.9. а) Частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(f)$ образца LNN0.1 с 20% пор. б) температурная зависимость максимального значения $\varepsilon''_{\max}(T)$; в) температурная зависимость частоты $f_{\varepsilon''_{\max}}(T)$ максимального значения ε''_{\max}

Частотные зависимости действительной части комплексной проводимости $\sigma'(f)$ в логарифмическом масштабе представлены на рис. 5.10.

Зависимость имеет четыре участка: «низкочастотное плато», два линейных и нелинейный. При температурах выше 170 °С, «низкочастотное плато» становится ярко выражено и смещается в область высоких частот. Пик нелинейной зависимости приходится на 430 °С – 455 °С и соответствует частоте 6,8 МГц. В области средних частот наблюдается линейная зависимость, представленная двумя участками с разным углом наклона.

На рис. 5.11 представлена температурная зависимость действительной части удельной проводимости $\sigma'(T)$ для частот, соответствующих «низкочастотному плато», в координатах Аррениуса. В температурном интервале выше 170 °С (рис. 5.11) можно выделить несколько линейных участков с разным углом наклона. В области температур 290 °С – 320 °С, наблюдается область в которой наблюдается снижение проводимости с ростом температуры.

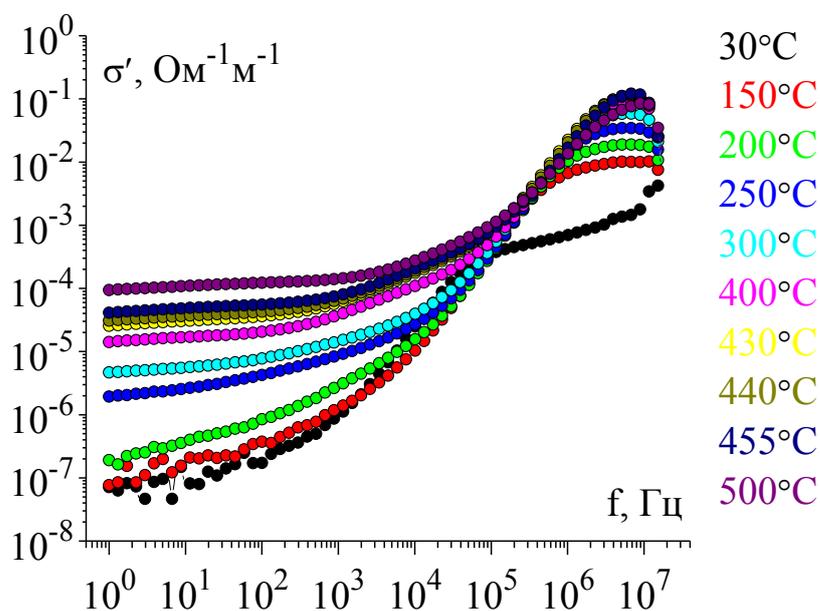


Рис. 5.10. Частотные зависимости действительной части удельной проводимости $\sigma'(f)$ образца LNN0.1 с 20% пор

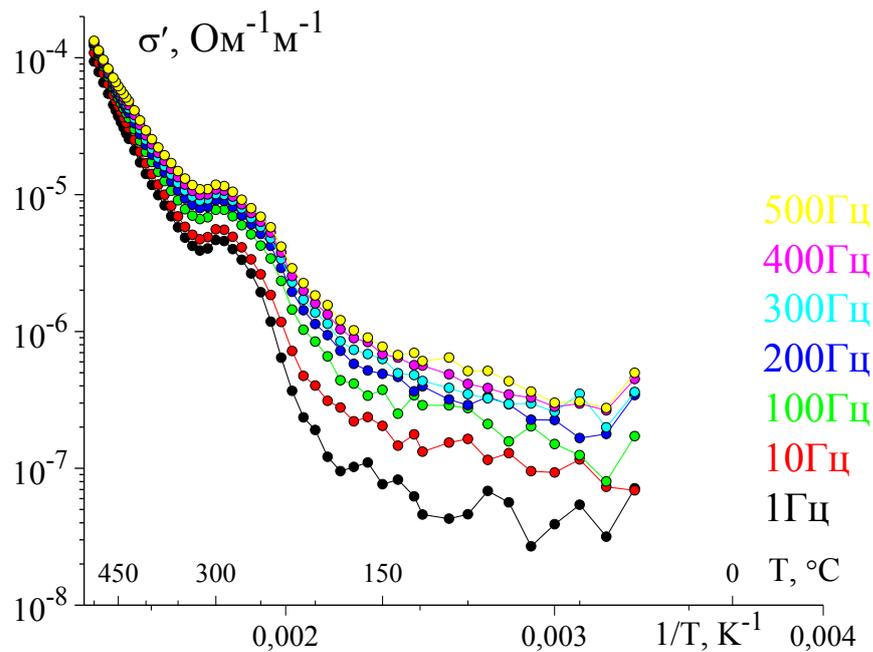


Рис. 5.11. Температурные зависимости действительной части удельной проводимости $\sigma'(T)$ образца LNN0.1 с 20% пор

В температурном интервале $30^{\circ}\text{C} - 170^{\circ}\text{C}$, наблюдается медленный рост проводимости с увеличением температуры, а на частотах 1 Гц – 100 Гц значения проводимости, как и у других образцов, имеют разброс.

5.2.3. LNN0.1 с 30% пор

На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости образца LNN0.1 с 30% пор на частотах 1 Гц – 100 кГц при температуре 300°C наблюдается максимум, который с ростом частоты в диапазоне 100 кГц – 1 МГц переходит в плато (рис. 5.12, а – з). Начиная с 75 Гц в интервале температур $430^{\circ}\text{C} - 440^{\circ}\text{C}$ формируется еще один максимум действительной части диэлектрической проницаемости. На частотах 1 кГц – 4 МГц, в интервале температур $430^{\circ}\text{C} - 440^{\circ}\text{C}$, наблюдается хорошо выраженный максимум.

Как и для других пористых образцов LNN0.1, для образца LNN0.1 с 30% пор (рис. 5.12, д) выполняется закон Кюри-Вейсса, соответствующий сегнетоэлектрическому ФП2.

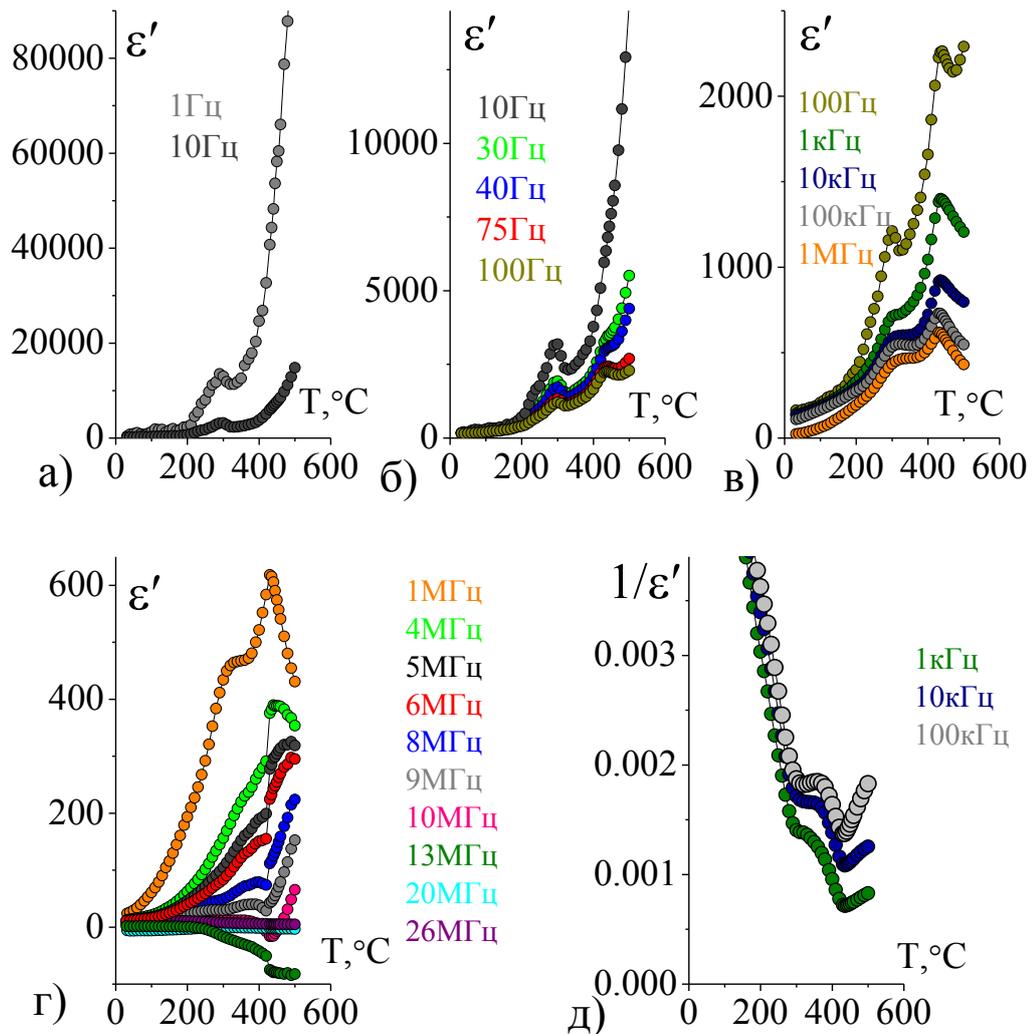


Рис. 5.12. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ (а – г) и обратной величины диэлектрической проницаемости (д) образца LNN0.1 с 30% пор

Аномальный минимум, наблюдаемый на частотной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости (рис. 5.13 а), начинает формироваться в интервале температур $430^\circ\text{C} - 440^\circ\text{C}$ на частоте 5 МГц и наблюдается на частотах 5 МГц – 20 МГц. На рис. 5.13 б представлена температурная зависимость $\epsilon'_{\min}(T)$ величины минимума $\epsilon'(f)$. Температурная зависимость не имеет минимума в температурном интервале $30^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$. В температурном интервале $430^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$, значение минимума зависимости $\epsilon'(f)$ остается постоянным, частота минимума – 13 МГц. Выше 20 МГц диэлектрическая проницаемость близка к нулю и практически не меняется с температурой.

На рис. 5.14 а представлены частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(f)$. На рис. 5.14 б представлена температурная зависимость $\varepsilon''_{\max}(T)$ величины максимума $\varepsilon''(f)$, температура максимума этой зависимости соответствует температуре 430°C, частота максимума 5МГц. Частота максимума не соответствует частоте аномального минимума.

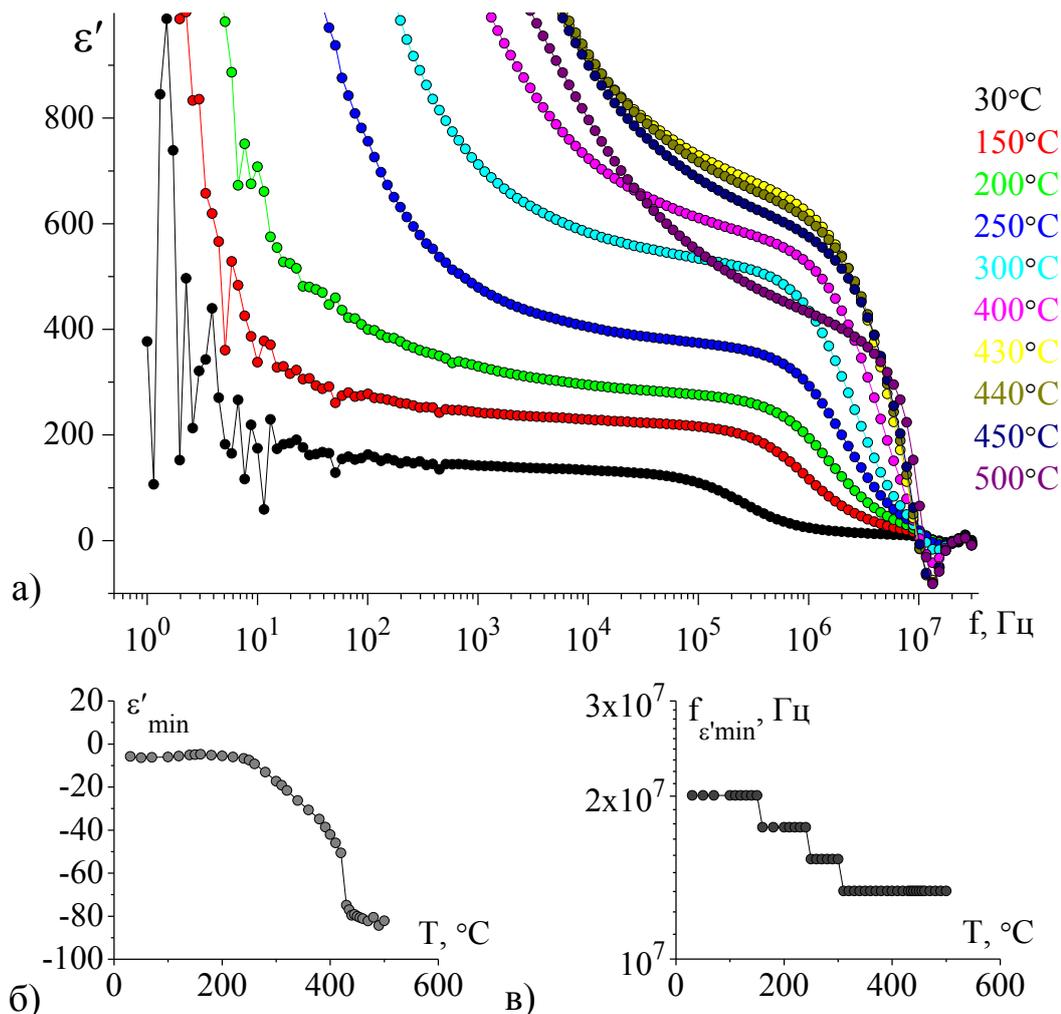


Рис. 5.13. а) Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(f)$ образца LNN0.1 с 30% пор; б) температурная зависимость минимального значения $\varepsilon'_{\min}(T)$; в) температурная зависимость частоты $f_{\varepsilon'_{\min}}(T)$ минимального значения ε'_{\min}

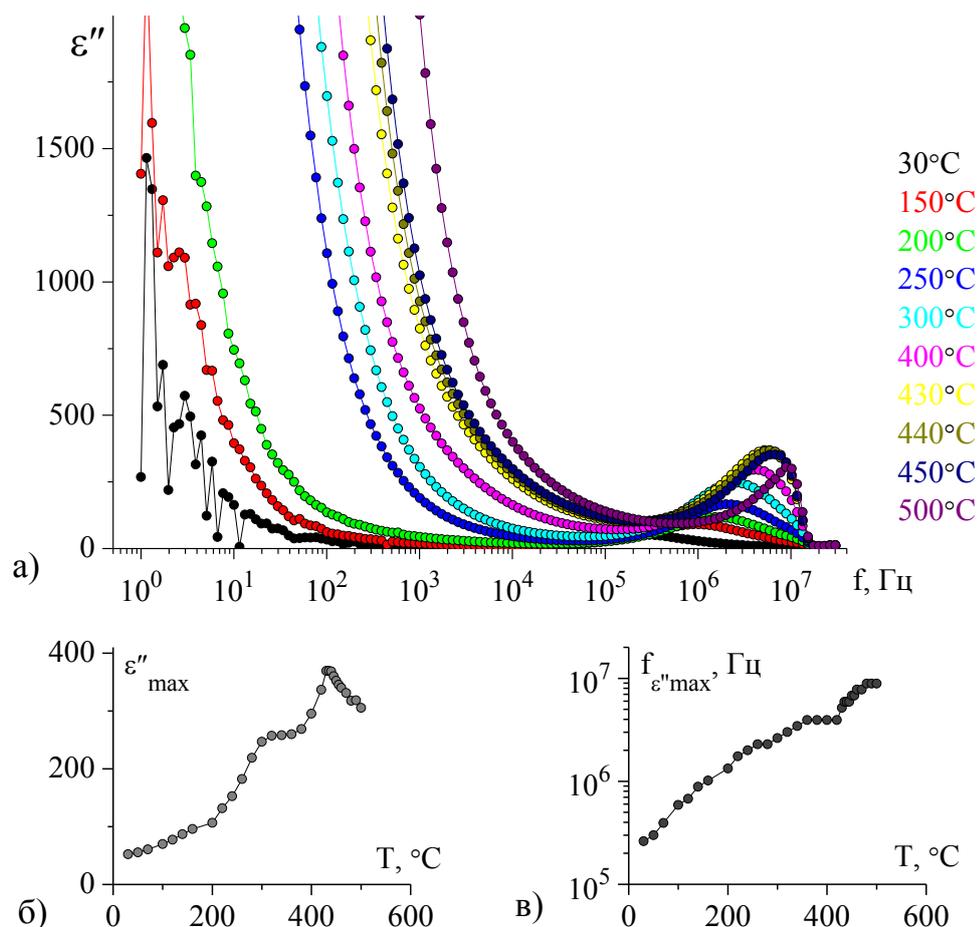


Рис. 5.14. а) Частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon''(f)$ образца LNN0.1 с 30% пор; б) температурная зависимость максимального значения $\epsilon''_{\max}(T)$; в) температурная зависимость частоты $f_{\epsilon''_{\max}}(T)$ максимального значения ϵ''_{\max}

Частотные зависимости действительной части комплексной проводимости $\sigma'(f)$ в логарифмическом масштабе представлены на рис. 5.15.

Зависимость имеет четыре участка: «низкочастотное плато», два линейных и нелинейный. При температурах выше 170 °С, «низкочастотное плато» становится ярко выражено и смещается в область высоких частот. Пик нелинейной зависимости приходится на 430 °С – 500 °С и соответствует частоте 8,9 МГц. В области средних частот наблюдается линейная зависимость, представленная двумя участками с разным углом наклона.

На рис. 5.16 представлена температурная зависимость действительной части удельной проводимости $\sigma'(T)$ для частот, соответствующих «низкочастотному плато», в координатах Аррениуса. Как видно из рисунка,

в температурном интервале выше 170 °С можно выделить несколько линейных участков с разным углом наклона.

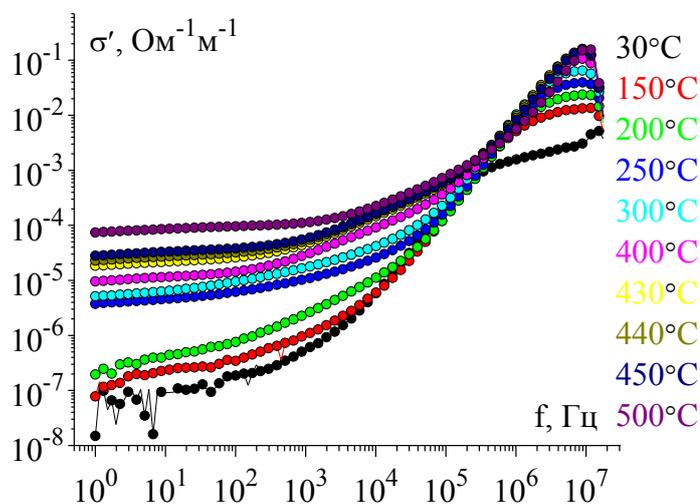


Рис. 5.15. Частотные зависимости действительной части удельной проводимости $\sigma'(f)$ образца LNN0.1 с 30% пор

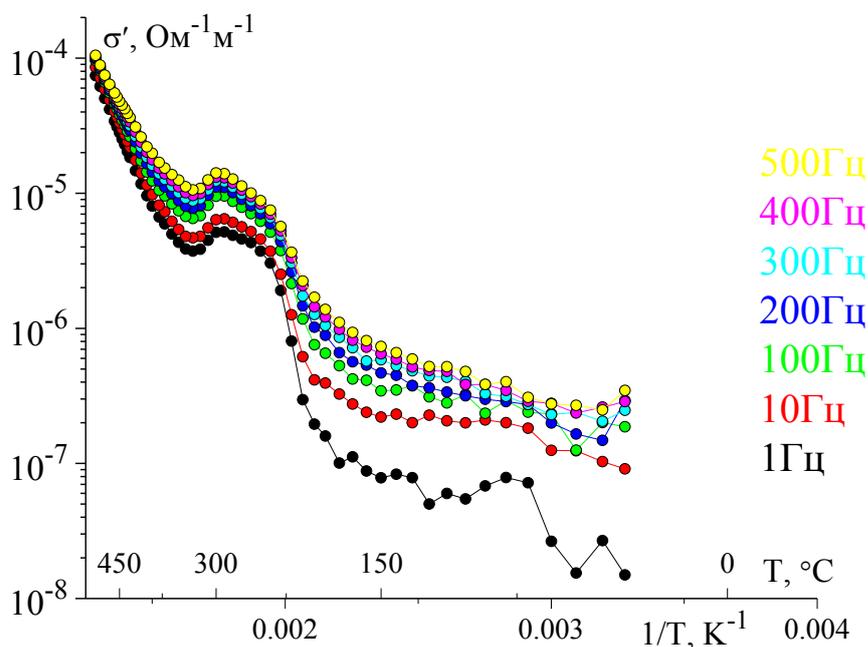


Рис. 5.16. Температурные зависимости действительной части удельной проводимости $\sigma'(T)$ образца LNN0.1 с 30% пор

В области температур 300 °С – 330 °С, как и у образца LNN0.1 с 20% пор наблюдается область в которой значение проводимости снижается с ростом температуры. В температурном интервале 30 °С – 170 °С, наблюдается медленный рост проводимости с увеличением температуры, но частотный

диапазон, в котором имеет место разброс значений проводимости, сужается до 1 Гц – 10 Гц.

5.2.4. LNN0.1 с 40% пор

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ образца LNN0.1 с 40% пор, в температурном интервале 30 °С – 500 °С, на частотах 1 Гц – 100 Гц не имеют максимума. В интервале температур 260 °С – 290 °С присутствует изгиб на температурной зависимости $\epsilon'(T)$. С ростом частоты в диапазоне 100 Гц – 1 МГц, в интервале температур 430 °С – 440 °С, наблюдается хорошо выраженный максимум (рис. 5.17), а изгиб, сформированный в низкочастотной области, сместился в область температур 310 °С – 320 °С. Для образца LNN0.1 с 40% пор (рис. 5.12, д), как и ранее, выполняется закон Кюри-Вейсса, соответствующий сегнетоэлектрическому ФП2.

На высоких частотах 1 МГц – 26 МГц, присутствует устойчивый рост действительной части диэлектрической проницаемости, максимум не наблюдается, но наблюдаются два изгиба: в области 130 °С – 140 °С и 330 °С – 360 °С.

Аномальный минимум частотной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости (рис. 5.18 а), не наблюдается на температурной зависимости $\epsilon'(T)$, но на частотах 18 МГц – 20 МГц, во всем исследуемом температурном интервале, присутствует эффект отрицательной емкости [98, 96].

На рис. 5.18 б представлена температурная зависимость $\epsilon'_{\min}(T)$ величины минимума $\epsilon'(f)$. Температурная зависимость не имеет минимума в температурном интервале 30 °С – 500 °С. Минимум $\epsilon'(f)$ наблюдается на частотах 18 МГц – 20 МГц.

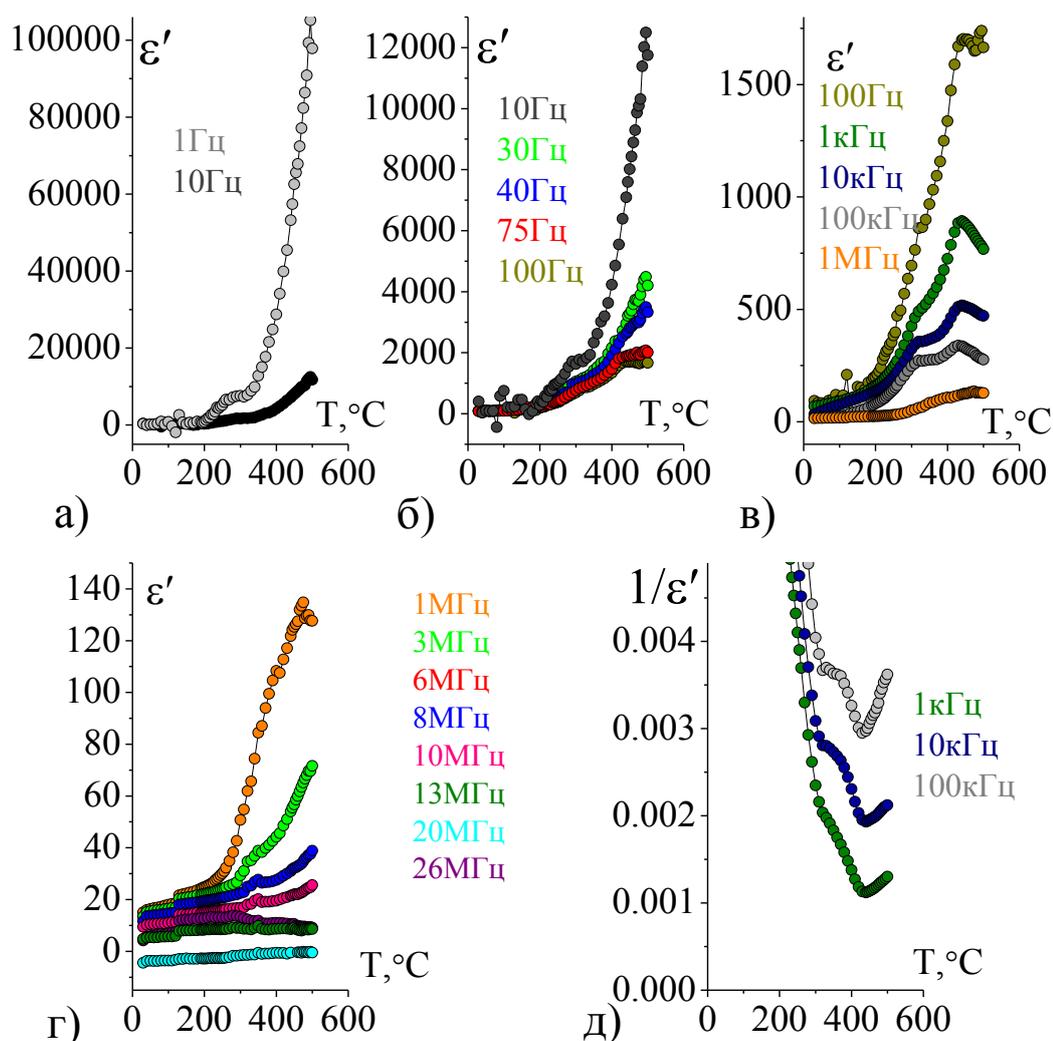


Рис. 5.17. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ (а – г) и обратной величины диэлектрической проницаемости (д) образца LNN0.1 с 40% пор

На рис. 5.19 а представлены частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon''(f)$. На рис. 5.19 б представлена температурная зависимость $\epsilon''_{\max}(T)$ величины максимума $\epsilon''(f)$, температура максимума этой зависимости соответствует температуре 430 °С, частота максимума 400 кГц.

Частотные зависимости действительной части комплексной проводимости $\sigma'(f)$ в логарифмическом масштабе представлены на рис. 5.20.

Зависимость имеет четыре участка: «низкочастотное плато», два линейных и нелинейный. При температурах выше 170 °С, «низкочастотное плато» становится ярко выражено и смещается в область высоких частот.

Пик нелинейной зависимости приходится на $430^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$ и соответствует частоте $11,6$ МГц. В области средних частот наблюдается линейная зависимость, представленная двумя участками с разным углом наклона.

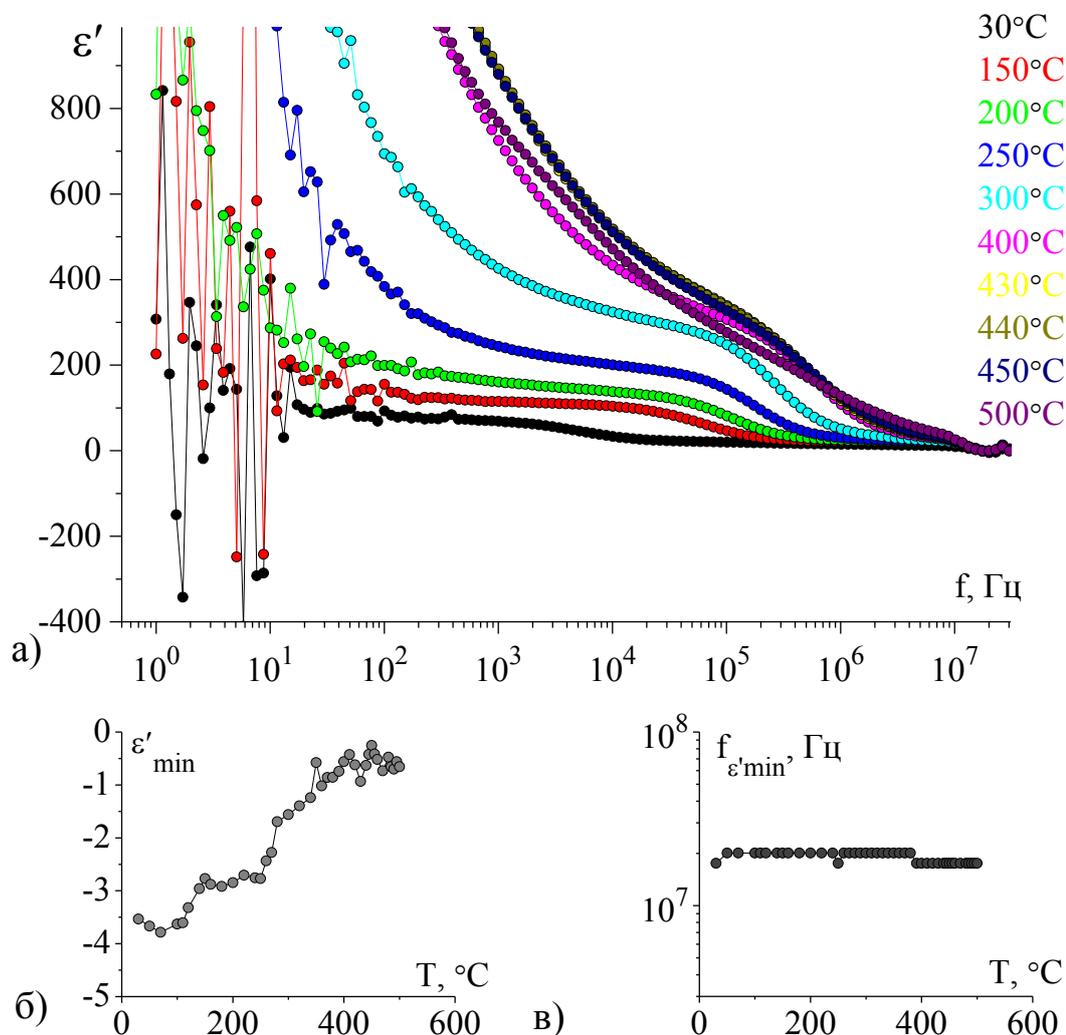


Рис. 5.18. а) Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon'(f)$ образца LNN0.1 с 40% пор; б) температурная зависимость минимального значения $\epsilon'_{\min}(T)$; в) температурная зависимость частоты $f_{\epsilon'_{\min}}(T)$ минимального значения ϵ'_{\min}

На рис. 5.21 представлена температурная зависимость действительной части удельной проводимости $\sigma'(T)$ для в температурном интервале выше 170°C можно выделить несколько линейных участков с разным углом наклона. В области температур $260^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$, наблюдается область проводимости слабо зависящая от температуры. В температурном интервале $30^{\circ}\text{C} - 170^{\circ}\text{C}$, наблюдается медленный рост проводимости с увеличением

температуры. В отличие от образцов с меньшей концентрацией пор, значения проводимости имеют сильный разброс в частотном диапазоне 1 Гц – 300 Гц.

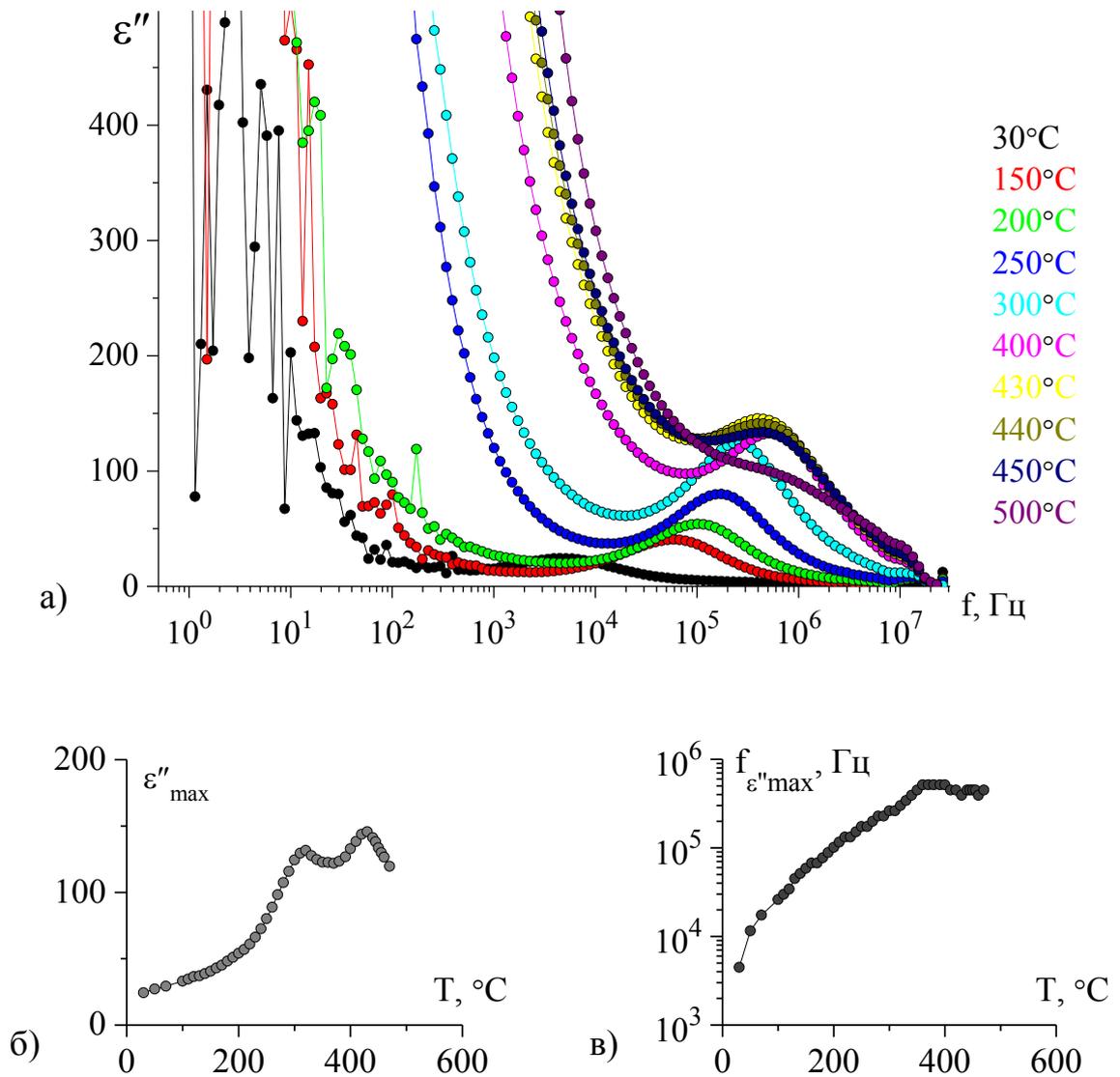


Рис. 5.19. а) Частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon''(f)$ образца LNN0.1 с 40% пор. б) температурная зависимость максимального значения $\epsilon''_{\max}(T)$; в) температурная зависимость частоты $f_{\epsilon''_{\max}}(T)$ максимального значения ϵ''_{\max}

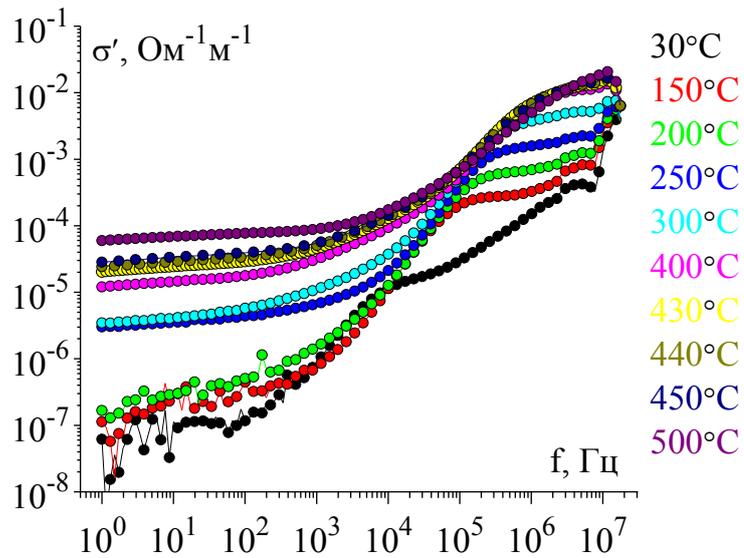


Рис. 5.20. Частотные зависимости действительной части удельной проводимости $\sigma'(f)$ образца LNN0.1 с 40% пор

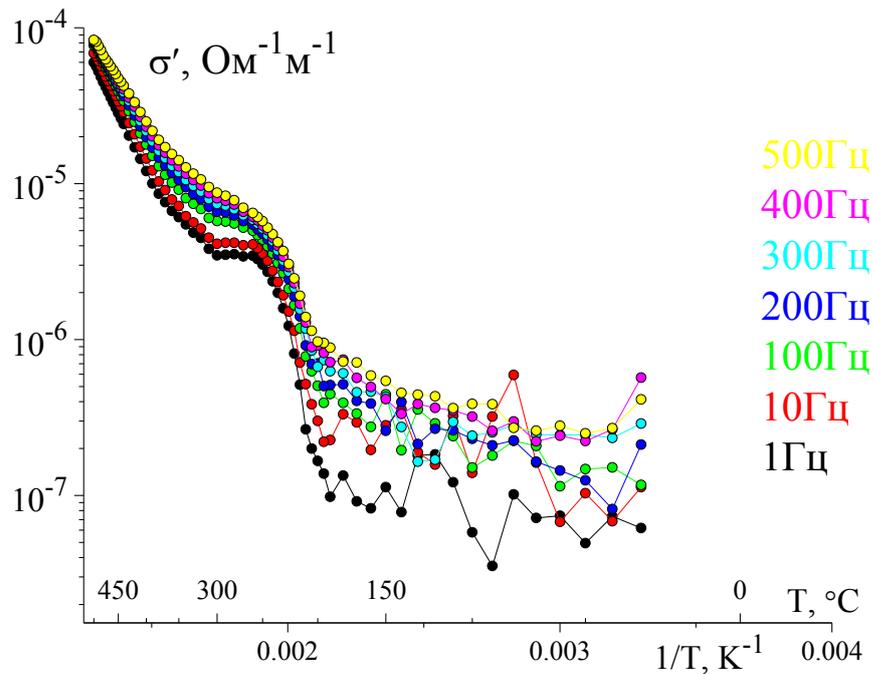


Рис. 5.21. Температурные зависимости действительной части удельной проводимости $\sigma'(T)$ образца LNN0.1 с 40% пор

5.3. Анализ полученных результатов

Проверка закона Кюри-Вейсса по температурным зависимостям обратной величины диэлектрической проницаемости образцов без пор (рис. 4.12, б) и с порами (рис. 5.2, д, рис. 5.6, д, рис. 5.12, д, рис. 5.17, д)

показала, что введение пор приводит к изменению типа фазового перехода с 1-ого рода на 2-ой.

Обращает на себя внимание разброс значений $\epsilon'(f)$ в области низких частот (до 100 Гц), наблюдаемый при температурах от комнатной и до 250 °С (рис. 5.22). С ростом процентного содержания пор до 30% наблюдается уменьшение амплитуды разброса, отсутствие отрицательных значений ϵ' , которые наблюдаются у состава LNN0.1, а также снижение пороговой частоты до 10 Гц. Доведение содержания пор до 40%, напротив, приводит к увеличению амплитуды разброса, а на низких температурах до 150 °С наблюдается появление отрицательных значений ϵ' . У всех образцов флуктуации диэлектрической проницаемости исчезают при температуре 250 °С.

Такой разброс значений действительной части комплексной диэлектрической проницаемости на низких частотах типичен для пьезоэлектрических керамик и объясняется миграционной поляризацией, которая представляет собой более медленный механизм и приводит к неустойчивости $\epsilon'(f, T)$ и потерям на низких частотах (10^{-3} Гц – 10^2 Гц). При повышении температуры начинает играть роль тепловая поляризация. То, что в эксперименте разброс исчезает в процессе нагрева, можно объяснить, по всей видимости, тем, что мигрируют заряды, накопившиеся на границах зерен. Таким образом, тепловая поляризация по сути дела сводится к электродиффузии, при которой заряды (или диполи) накапливаются в локализованных состояниях (переориентируются). Обусловленная тепловым движением поляризация устанавливается сравнительно медленно. Время релаксации зависит от температуры и в нормальных условиях (при 300 К) обычно находится в пределах $10^{-3} - 10^{-10}$ с [97].

Аномальный минимум, который присутствует на частотных зависимостях действительной части диэлектрической проницаемости всех образцов LNN0.1 с порами, можно объяснить колебаниями объемного заряда. Для образца LNN0.1 с 10% пор собственная частота колебаний этого

объемного заряда попадает в исследуемый интервал частот, поэтому наблюдается резонанс (рис. 5.3 а, рис. 5.9 а, рис. 5.23 а) [97], для остальных образцов резонанса не наблюдается, а «отрицательная» емкость свидетельствует о том, что объемный заряд колеблется в противофазе с управляющим электрическим полем.

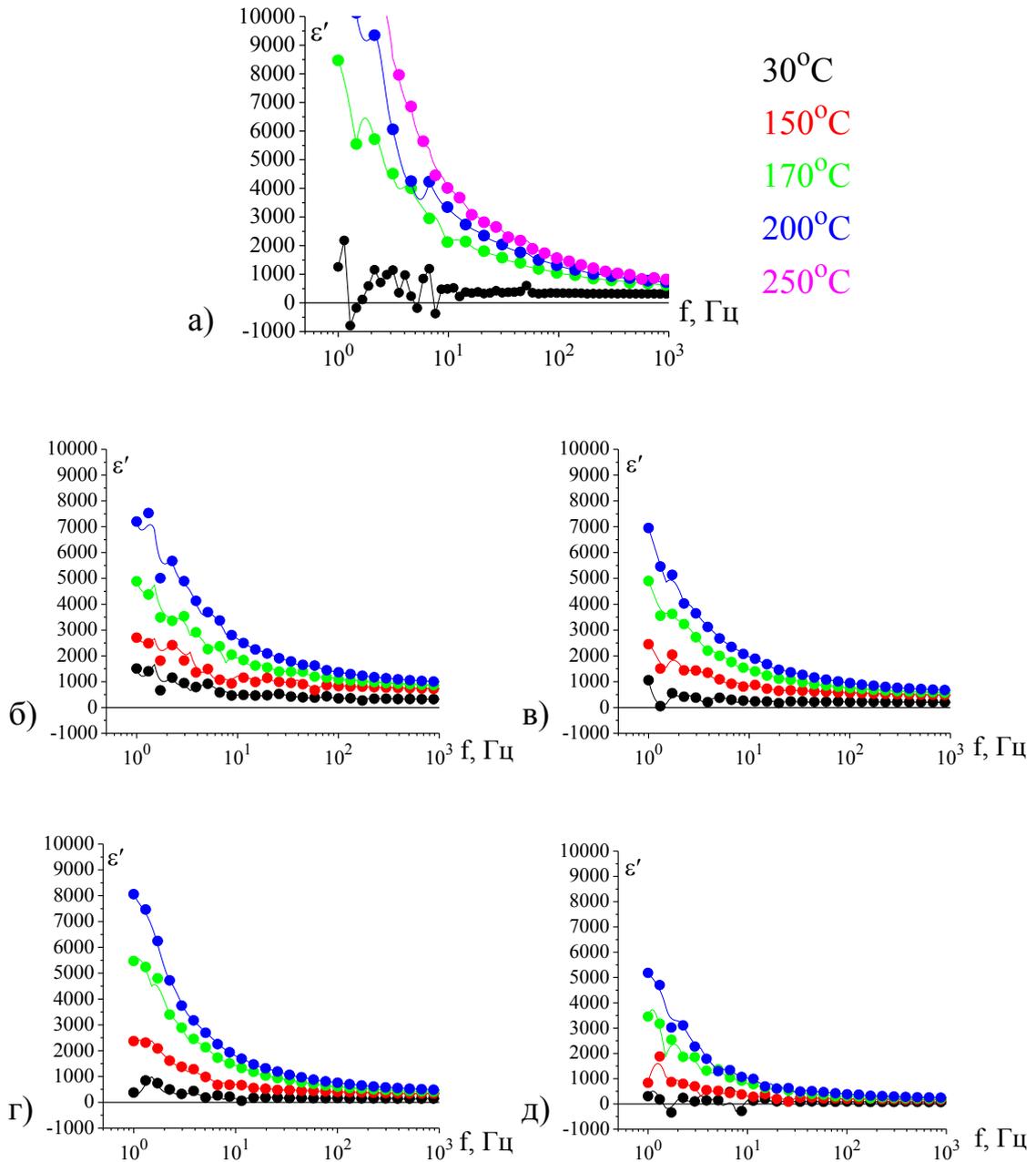


Рис. 5.22. Частотные зависимости $\epsilon'(f)$ в интервале частот от 1 Гц до 1 кГц для образцов а) LNN0.1; б) LNN0.1 с 10% пор; в) LNN0.1 с 20% пор; г) LNN0.1 с 30% пор, д) LNN0.1 с 40% пор

Для анализа релаксационных процессов были построены диаграмм дисперсионных зависимостей $\epsilon''(\epsilon')$ (рис. 5.23). Для всех температур выделяется две области: нелинейной и линейной дисперсии (рис. 5.23). В температурном интервале до 170°C в области нелинейной дисперсии наблюдаются две дуги, причем дуга на более высоких частотах затрагивает отрицательную область. Свыше 170°C дуги сливаются в одну, которая с повышением температуры приближается к окружности, и при температурах $430^\circ\text{C} - 445^\circ\text{C}$ (для всех образцов LNN0.1 с порами) имеет наибольший радиус. При дальнейшем увеличении температуры радиус дуги резко уменьшается, а сама дуга смещается в положительную область.

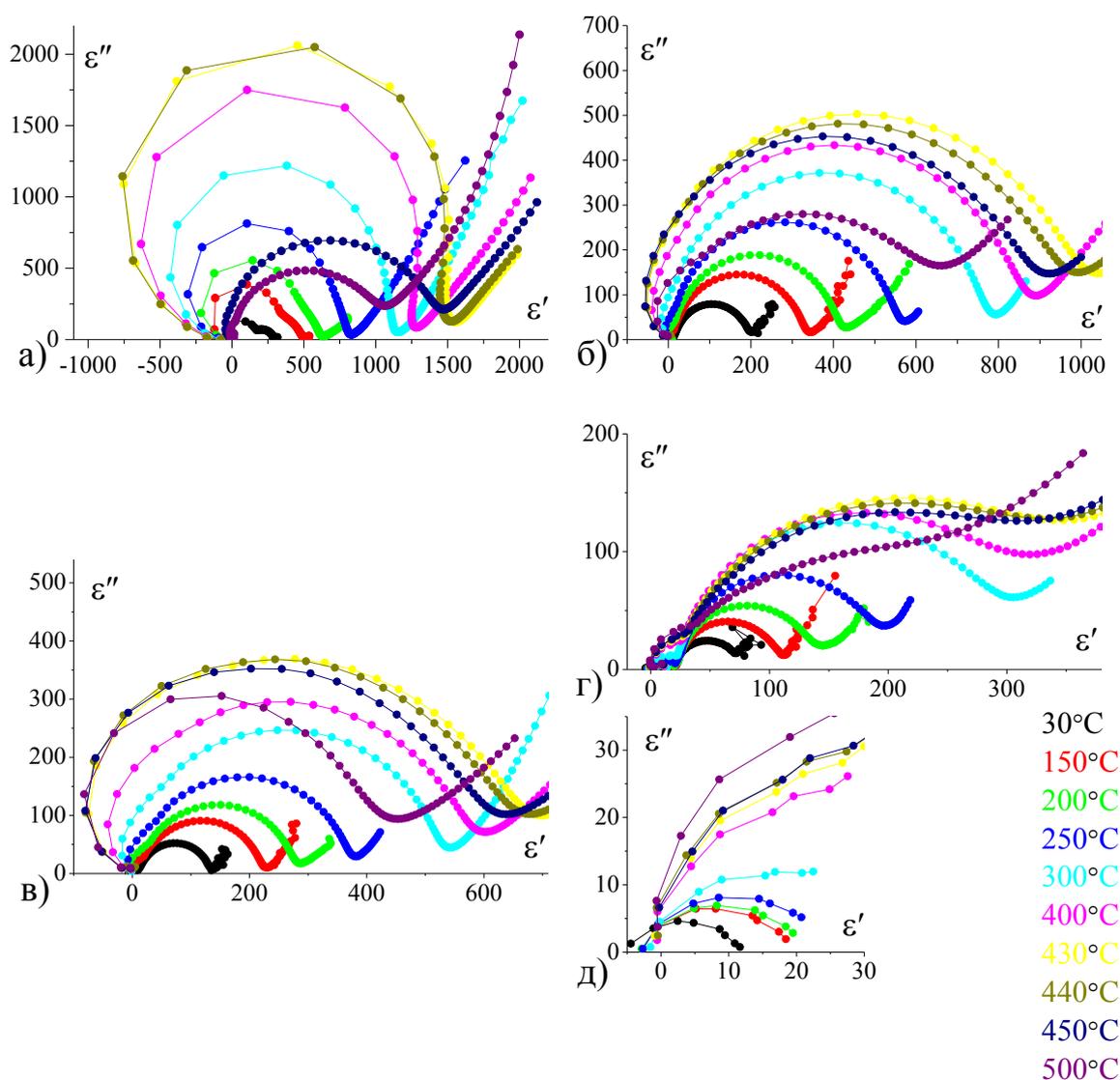


Рис. 5.23. Дисперсионные зависимости $\epsilon''(\epsilon')$ для образцов а) LNN0.1 с 10% пор; б) LNN0.1 с 20% пор; в) LNN0.1 с 30% пор; г, д) LNN0.1 с 40% пор

Вид зависимостей $\varepsilon''(\varepsilon')$, имеющих форму окружности, представленные на рис. 5.23 а, соответствуют резонансной поляризации.

По теории, описанной в главе 2 п. 2.2.2, были рассчитаны наиболее вероятные времена релаксации (τ_ε) для происходящих в образцах релаксационных процессов на высоких частотах (таблица 5.2). Как можно видеть (рис. 5.24), наиболее вероятное время релаксации τ_ε зависит от температуры, а его значение лежит в пределах $10^{-5} - 10^{-9}$ с, что соответствует тепловой поляризации [97]. Для всех образцов имеет место линейная зависимость $\tau_\varepsilon(1/T)$ в координатах Аррениуса для температурного интервала 25 – 430 °С. При этом, в диапазоне частот 1 кГц – 10 МГц (рис. 5.24, кривая 1), наиболее вероятное время релаксации $\tau_{\varepsilon 1}$ уменьшается с ростом температуры, а в диапазоне частот 10 МГц – 30 МГц (рис. 5.24, кривая 2) $\tau_{\varepsilon 2}$ – увеличивается.

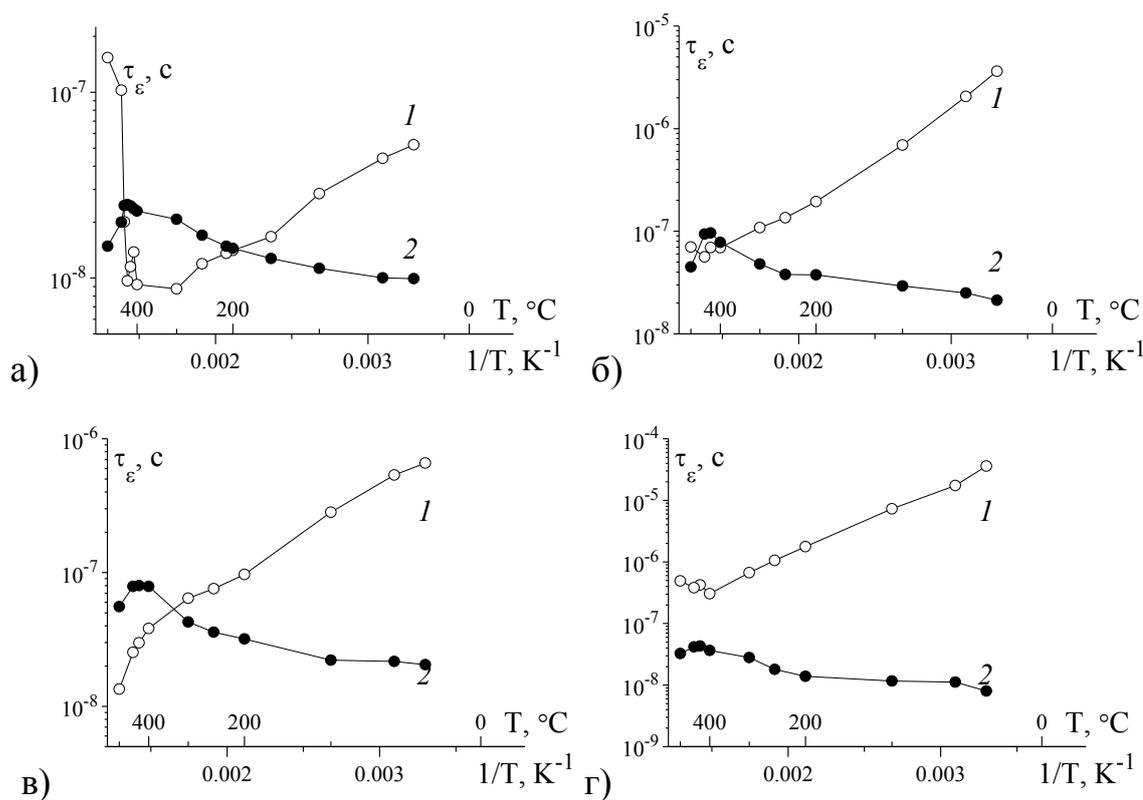


Рис. 5.24. Зависимость времени τ_ε от обратной температуры для образцов а) LNN0.1 с 10% пор; б) LNN0.1 с 20% пор; в) LNN0.1 с 30% пор; г) LNN0.1 с 40% пор. Кривая 1 – диапазон частот 1 кГц – 10 МГц; кривая 2 – 10 МГц – 30 МГц

Для анализа линейной дисперсии в низкочастотной области, был применен прием диэлектрического модуля и построены диаграммы $\beta''(\beta')$ (рис. 5.25). При низких температурах на зависимостях наблюдается разброс, обусловленный разбросом значений диэлектрической проницаемости (рис. 5.22), а выше 170°C, когда флуктуации диэлектрической проницаемости исчезают, диаграммы $\beta''(\beta')$ имеют вид дуги окружности.

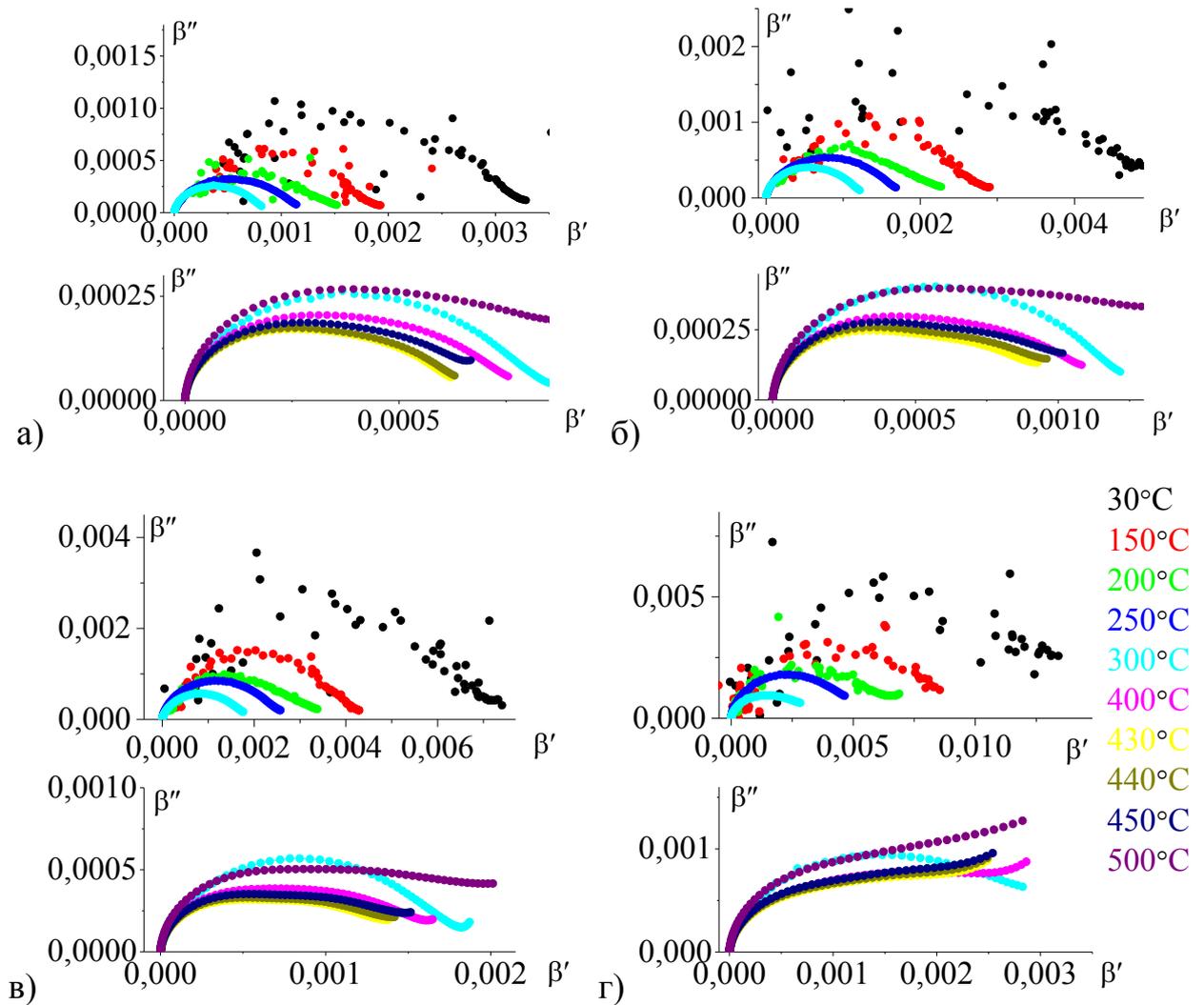


Рис. 5.25. Дисперсионные зависимости $\beta''(\beta')$ для образцов а) LNN0.1 с 10% пор; б) LNN0.1 с 20% пор; в) LNN0.1 с 30% пор; г) LNN0.1 с 40% пор

По теории, описанной в главе 2 п. 2.2.2, были рассчитаны наиболее вероятные времена релаксации (τ_{β}) для происходящих в образцах релаксационных процессов на низких частотах (таблица 5.2)

В таблице 5.2 представлены значения наиболее вероятных времен релаксации τ_{ϵ} и τ_{β} для образцов LNN0.1 с порами, рассчитанные для

различных диапазонов частот при температуре 30°C. Обнаружено, что в высокочастотной области все составы имеют одинаковое наиболее вероятное время релаксации $\tau_{\beta 2}$, порядок которого 10^{-8} с соответствует тепловой ионной поляризации [97]. На низких частотах, наиболее вероятное время релаксации τ_{β} также, с учетом экспериментальной погрешности, для всех образцов практически одно и то же, т. е. не зависит от процентного содержания пор. Порядок наиболее вероятного времени релаксации τ_{β} составляет 10^{-3} с, что соответствует миграционной (объемно-зарядной) поляризации [97]. Для средних частот, прослеживается зависимость наиболее вероятного времени релаксации $\tau_{\beta 1}$ от процентного содержания пор, которое различается на четыре порядка для образцов с 10 % и 40 % пор.

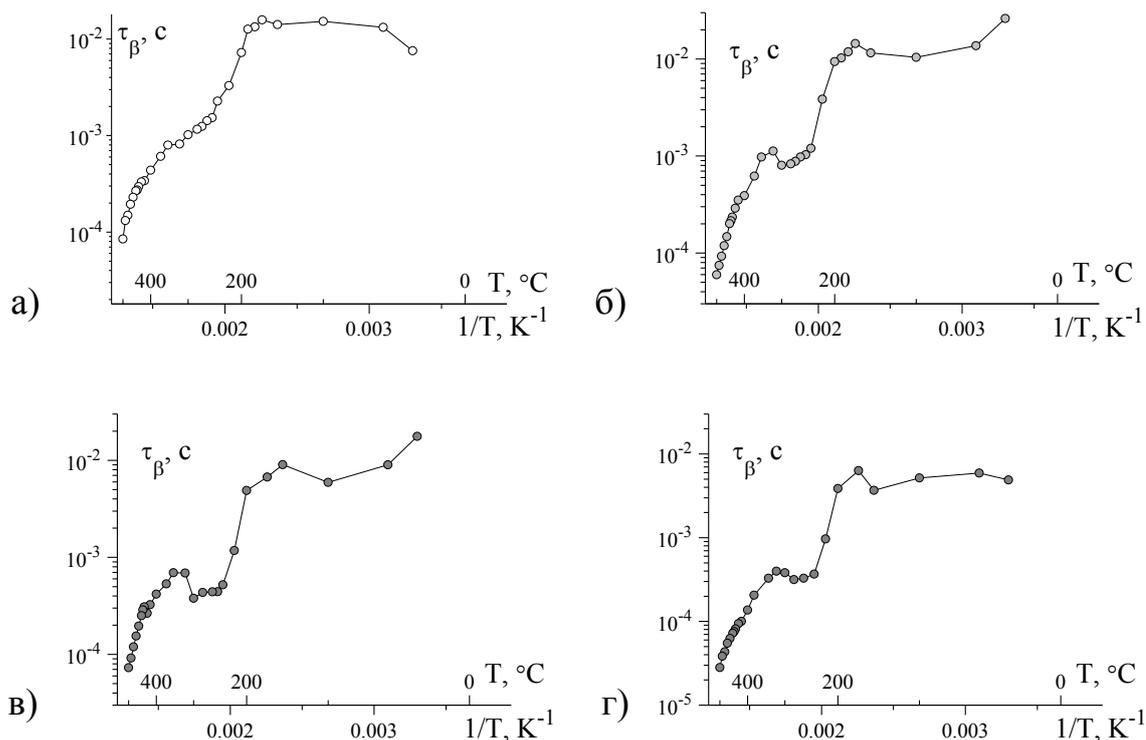


Рис. 5.26. Зависимость времени τ_{β} от обратной температуры для образцов а) LNN0.1 с 10% пор; б) LNN0.1 с 20% пор; в) LNN0.1 с 30% пор; г) LNN0.1 с 40% пор

Таблица 5.2. Наиболее вероятные времена релаксации τ_ε и τ_β для образцов LNN0.1 с порами, рассчитанные для различных диапазонов частот при 30 °С.

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

Исследование частотных зависимостей действительной части проводимости исследуемых образцов показало, что характер зависимости $\sigma'(f)$ для всех образцов одинаков (рис. 5.5, рис. 5.10, рис. 5.15, рис. 5.20), причем величина проводимости, соответствующая «низкочастотному плато» при комнатной температуре, для всех образцов $\approx 10^{-7}$ Ом⁻¹м⁻¹. Величина параметра s (2.30), характеризующего тип проводимости [96], для области частот $10^2 - 10^6$ Гц при комнатной температуре лежит в интервале $0,5 < s < 1$, свыше 10^6 Гц – $s \approx 1,66$. Значения s , превышающие единицу, свидетельствуют о растущих диэлектрических потерях, а при $s < 1$ они исчезают [98, 96]. Нагрев до 500 °С изменяет значение проводимости σ' (рис. 5.5, рис. 5.10, рис. 5.15, рис. 5.20). Характер изменения для всех образцов одинаков: нагрев увеличивает значение проводимости на низких частотах и снижает показатель степени s (2.30). Пик нелинейной области формируется на той же температуре что и пик $\varepsilon'(T)$.

Исследование температурных зависимостей действительной части проводимости (рис. 5.6, рис. 5.11, рис. 5.16, рис. 5.21) исследуемых образцов показал, что характер зависимости $\sigma'(1/T)$ на низких частотах до 500 Гц у всех образцов схож: в температурном интервале выше 170 °С можно выделить несколько линейных участков с разным углом наклона и один нелинейный. В температурном интервале 30 °С – 170 °С, наблюдается медленный рост проводимости с увеличением температуры, а на частотах 1 Гц – 300 Гц значения проводимости имеют сильный разброс, причем с увеличением процентного содержания пор до 30% наблюдается снижение разброса. Для образца LNN0.1 с 10% пор разброс наблюдается в интервале

1 Гц – 100 Гц, для LNN0.1 с 20% пор интервал тот же, но амплитуда разброса много меньше, для LNN0.1 с 30% пор разброс прекращается на частоте 10 Гц. Увеличение процентного содержания пор до 40% приводит к увеличению частотного интервала до 300 Гц, где наблюдается разброс значений проводимости.

Для частотного интервала, соответствующего «низкочастотному плато» зависимости $\sigma'(f)$, по графикам зависимостей $\tau_{\beta}(1/T)$ (рис. 5.26) и $\sigma'(1/T)$ (рис. 5.6, рис. 5.11, рис. 5.16, рис. 5.21) была рассчитана энергия активации релаксационного процесса по формулам (4.6) и (4.7) соответственно. Результаты представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3. Энергия активации релаксационного процесса для образцов LNN0.1 с порами в частотном интервале 1 – 500 Гц.

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

Обращает на себя внимание тот факт, что значения энергии активации, полученные для низкочастотных релаксационных процессов диэлектрической поляризации (расчет по τ_{β}) и проводимости (расчет по σ') совпадают. Данный факт позволяет предположить, что механизм проводимости и диэлектрической поляризации на низких частотах имеют схожую природу. Накопление электрических зарядов на границах неоднородностей (пор), приводит к объемно-зарядной поляризации. При этом процессе электроны и ионы мигрируют в неоднородном диэлектрике на значительные (уже макроскопические) расстояния и образуют объемный заряд. Похожий механизм присутствует и в явлении электропроводности диэлектриков. Этот механизм называется дрейфовым, если большую часть

времени носители заряда тратят на движение (в том числе и ускоренное движение в электрическом поле), а меньшую – на соударения и рассеяние на других частицах.

Частотный интервал, соответствующий $0 < s < 1$ зависимости $\sigma'(f)$, удобно рассматривать с помощью комплексного диэлектрического модуля $\beta^* = 1/\epsilon^*$. В этом случае необходимо провести анализ графиков зависимости мнимой части диэлектрического модуля от частоты $\beta''(f)$ (рис. 5.27 а, рис. 5.28 а, рис. 5.29 а, рис. 5.30 а).

Как можно видеть, для образцов LNN0.1 с 10% пор, с 20% пор и 30% пор, в температурном интервале ниже 170 °С максимум частотной зависимости β'' приходится на одну частоту и находится в низкочастотной области, выше 170 °С начинает смещаться в область средних частот и наблюдается вплоть до 500 °С. У образца LNN0.1 с 40% пор на частотной зависимости β'' присутствует два максимума (рис. 5.30 а): первый в области низких частот (как и у других образцов), второй – в области средних частот. Оба максимума с повышением температуры смещаются в область высоких частот.

Величина первого максимума с ростом температуры уменьшается, а сам максимум постепенно сглаживается и исчезает при температуре 400 °С. Значение второго максимума, напротив, с ростом температура растет, а сам максимум при температурах выше 320 °С смещается за границы доступного для измерения частотного диапазона. Т. е. оба максимума, в интервале частот 1 Гц – 30 МГц, существуют только при температуре сегнетоэлектрической фазы материала LNN0.1.

Наличие второго максимума частотной зависимости мнимой составляющей диэлектрического модуля для образца LNN0.1 с 40% пор позволяет предположить существование еще одного механизма проводимости, связанного с зарядом, локализованным на поверхности пор.

На рис. 5.27 б, рис. 5.28 б, рис. 5.29 б, рис. 5.30 б показана зависимость частоты f_{\max} максимума β''_{\max} от температуры в координатах Аррениуса. Для

образцов LNN0.1 с 10% пор, 20% пор и 30% пор на графике можно выделить два линейных участка с разным углом наклона, приходящихся на область температур $> 170^\circ\text{C}$ и прямолинейный участок, приходящегося на область температур $< 170^\circ\text{C}$, в котором частота f_{\max} максимума β''_{\max} остается практически неизменной. Для образца LNN0.1 с 40% пор на рис. 5.30 б представлены две зависимости: кривая 1 – для первого максимума, кривая 2 – для второго.

По наклону линейных участков была рассчитана энергия активации (таблица 5.4) по методики, описанной авторами [125].

$$f_{\beta''_{\max}} = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (5.1)$$

где E_a – энергия активации, f_0 – частота преодоления потенциального барьера, k – постоянная Больцмана.

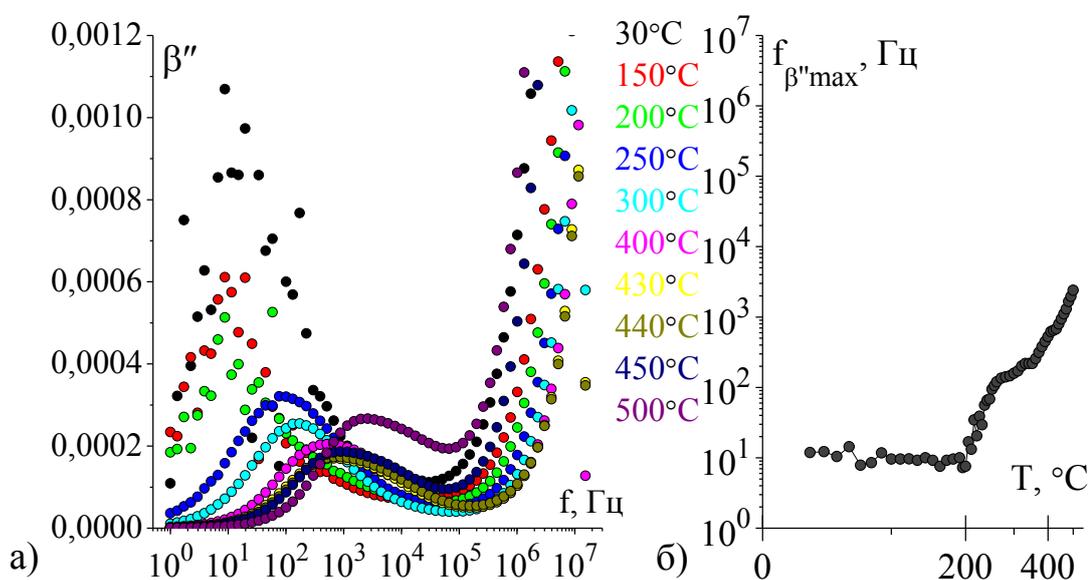


Рис. 5.27. а) Частотные зависимости мнимой части диэлектрического модуля $\beta''(f)$; б) температурная зависимость частоты максимума $f_{\beta''_{\max}}(T)$ в арениусовских координатах для образца LNN0.1 с 10% пор

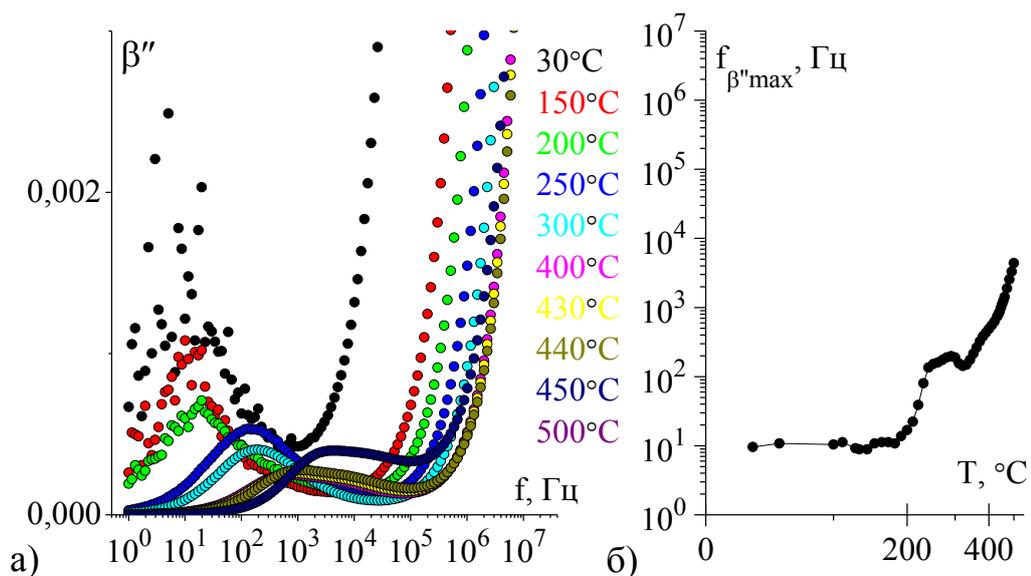


Рис. 5.28. а) Частотные зависимости мнимой части диэлектрического модуля $\beta''(f)$; б) температурная зависимость частоты максимума $f_{\beta''_{\max}}(T)$ в арениусовских координатах образца LNN0.1 с 20% пор

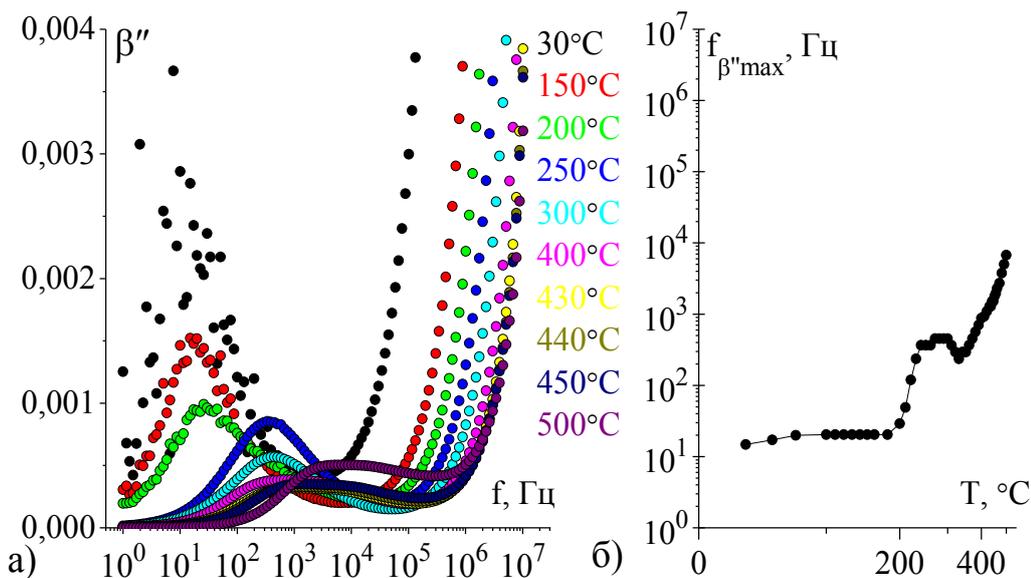


Рис. 5.29. а) Частотные зависимости мнимой части диэлектрического модуля $\beta''(f)$; б) температурная зависимость частоты максимума $f_{\beta''_{\max}}(T)$ в арениусовских координатах образца LNN0.1 с 30% пор

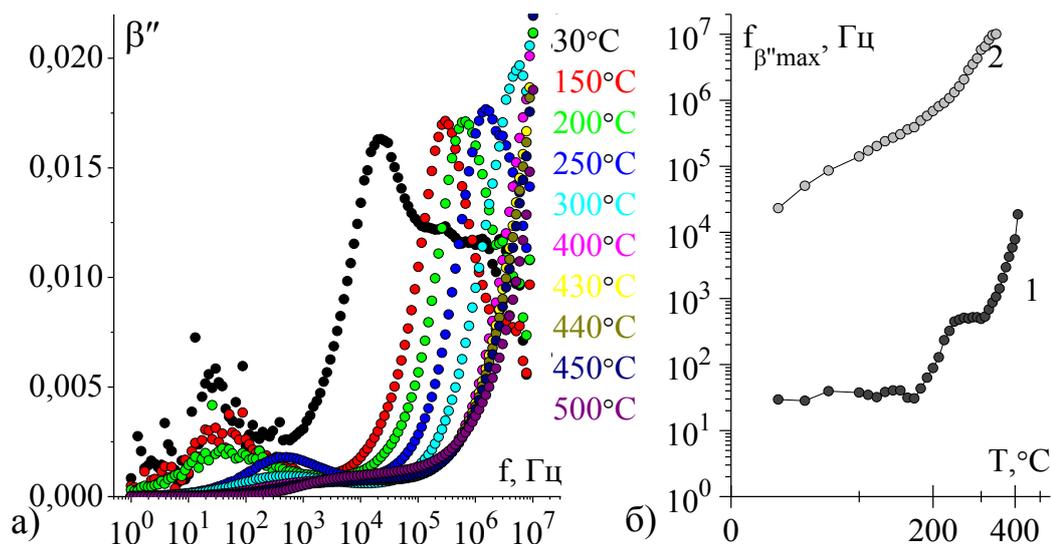


Рис. 5.30. а) Частотные зависимости мнимой части диэлектрического модуля $\beta''(f)$; б) температурная зависимость частоты максимума $f_{\beta''_{\max}}(T)$ в арениусовских координатах образца LNN0.1 с 40% пор: кривая 1 – низкочастотный максимум, кривая 2 – среднечастотный максимум

Поскольку, как было показано ранее, для этого частотного диапазона $0 < s < 1$, что соответствует прыжковому механизму проводимости, можно утверждать, что нами получено значение энергии активации именно для прыжкового механизма.

Таблица 5.4. Энергия активации прыжкового механизма проводимости (расчет по $f_{\beta''}$) для образцов LNN0.1 с порами в частотном интервале $500 - 10^5$ Гц

Температурный интервал, °C	Энергия активации, эВ					
	LNN0.1 без пор	LNN0.1 с 10% пор	LNN0.1 с 20% пор	LNN0.1 с 30% пор	LNN0.1 с 40% пор	
					Первый максимум	Второй максимум
170 – 260	0,48	0,84	0,84	0,98	0,80	0,24
320 – 430		0,56	0,58	0,64	0,90	0,56
430 – 500	0,76	0,93	1,22	1,13	–	–

На низких температурах (170 – 260 °C), соответствующих существованию в образце LNN0.1 $Q(P2_1ma)$ фазы (рис. 5.31 [126]), для всех образцов энергия активация имеет практически одинаковые значения.

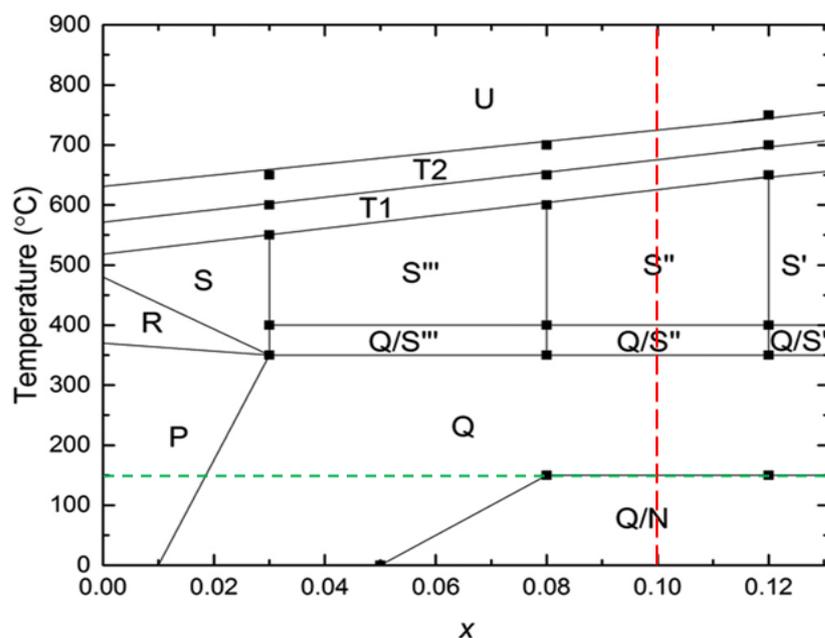


Рис. 5.31. Схематическая фазовая диаграмма для LNN x [126]. Красная линия состав LNN0.1. Зеленая линия соответствует 150°C. Буквенное обозначение фаз приведено согласно [5].

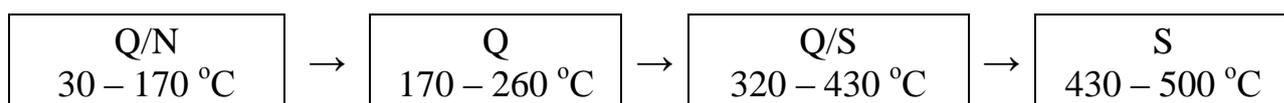
При повышении температуры (320 – 430 °C), когда, согласно [126] в образце LNN0.1 кроме Q ($P2_1ma$) фазы возникает структура, соответствующая модификации S ($Pmnn$) фазы, энергия активации уменьшается и начинает зависеть от концентрации пор в образце, увеличиваясь с ее ростом. Последнее означает, что у образцов LNN0.1 с порами в релаксационные процессы в данном температурном интервале дают вклад колебания зарядов, связанные с наличием пор в образце.

Поскольку структура LNN40 рыхлая (рис. 5.1), проводимость по границе пор, вполне, может иметь сквозной характер. О том, что существование пор существенно влияет на релаксационные процессы и при превышении некоторого критического значения концентрации (т. е. увеличение площади внутренней «открытой» поверхности на границе пор) возникает дополнительный механизм релаксации, свидетельствует наличие у образца LNN0.1 с 40% пор дополнительной энергии активации. Последняя характеризует, по всей видимости, механизм релаксации зарядов, мигрирующих по внутренней поверхности пор.

В высокотемпературной области (430 – 500 °С), соответствующей существованию в образце LNN0.1 модифицированной S (*Pmmn*) фазы (рис. 5.31 [126]) энергия активации выше, чем при более низких температурах. Причем исчезновение первого максимума на частотной зависимости β'' образца LNN40 и смещение второго с повышением температуры в область высоких частот, не позволило вычислить для этого образца значение энергии активации высокотемпературном интервале.

Таким образом, для исследуемых образцов можно выделить несколько температурных интервалов: 30 – 170 °С, 170 – 260 °С, 320 – 430 °С, 430 – 500 °С в которых механизмы релаксационных процессов и проводимости различны. Эти температурные интервалы хорошо согласуются температурным диапазоном существования различных структурных фаз в материале LNN_x (рис. 5.31) [126]. Незначительное расхождение в температурах границ фаз, по всей видимости, связано с существованием в исследуемых образцах пор.

Исходя из представленных результатов, можно предположить наличие у исследуемых образцов в температурном интервале 30 – 500 °С следующей последовательности фазовых переходов:



Заключение

В работе получены и исследованы образцы керамики ниобата лития-натрия с различным соотношением Li/Na (1/9, 2/8, 3/7, 4/6, 5/5, 6/4, 9/1), выявлено оптимальное соотношение – 1/9 – для получения механически прочных образцов, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. Состав $\text{Li}_{0,1}\text{Na}_{0,9}\text{NbO}_3$ использован для изучения влияние пор на диэлектрические свойства сегнетоэлектрической керамики ниобата лития-натрия.

По результатам проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. Соотношение Li/Na в составе керамики ниобата лития-натрия существенно влияет не только на структуру зерен, но и на механизм кристаллизации в процессе их формирования: у составов с малым вхождением лития наблюдается послойный рост, тогда как при соотношении Li/Na 0,4 и выше – «островковая» кристаллизация.
2. На высоких частотах у образцов, LNN0.1 и LNN0.4, проявляется два вида дисперсии диэлектрической проницаемости: релаксационная (дебаевская) и резонансного типа. Для состава LNN0.1 первая имеет место до температур максимума $\epsilon'(T)$, тогда как дисперсия резонансного типа проявляется при температурах выше максимума $\epsilon'(T)$. Для состава LNN0.4 до температуры максимума $\epsilon'(T)$ одновременно существуют оба вида дисперсии, выше – только резонансного типа.
3. На низких частотах, у всех образцов керамики LNN, не зависимо от соотношения Li/Na и от наличия/отсутствия пор, наиболее вероятное время релаксации τ_β имеет порядок $10^{-2} - 10^{-3}$ с, что соответствует миграционной поляризации. На частотах 500 кГц – 5 МГц, наиболее вероятное время релаксации τ_ϵ имеет порядок 10^{-8} с, что соответствует тепловой ионной поляризации.
4. Наличие пор смещает максимум температурной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ в сторону

высоких температур и изменяет тип фазового перехода с первого рода на второй.

5. При переходе пористых образцов LNN0.1 из структурной Q ($P2_1ma$) фазы в S ($Pmmn$) фазу (температура перехода 430°C), происходит увеличение энергии активации релаксационных механизмов не зависимо от концентрации пор в образце.
6. Колебания ионов в структурной N ($R3c$) фазе приводят к существованию флуктуаций диэлектрической проницаемости у образцов LNN0.1 на низких частотах. При структурном фазовом переходе с исчезновением N ($R3c$) фазы, флуктуации прекращаются.
7. У пористых образцов LNN0.1, в отличие от образца LNN0.1 без пор в интервале температур $260 - 320^\circ\text{C}$ энергия активации релаксационного процесса зависит от температуры. Ширина данного температурного интервала увеличивается с увеличением концентрации пор. В этом температурном интервале все образцы имеют дополнительный максимум диэлектрической проницаемости при температуре 300°C .
8. У всех образцов, не зависимо от соотношения Li/Na и от наличия/отсутствия пор, механизм проводимости на низких частотах близок к проводимости на постоянном токе, на средних частотах они имеют прыжковый механизм проводимости. При комнатной температуре (25°C) и до температуры исчезновения структурной N ($R3c$) фазы (170°C) частота перехода к прыжковому механизму проводимости составляет $10 - 20$ Гц, при дальнейшем росте температуры, она смещается в область более высоких частот.
9. Энергия активации прыжкового механизма проводимости увеличивается с ростом концентрации пор от $0,48$ эВ у образца без пор, до $0,98$ эВ у образца с концентрацией пор 40%.

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

- A1. **Malysheva N. E.** Temperature dependences of dielectric characteristics of sodium-lithium niobate porous ceramics. / Malysheva N. E., Malyshkina O. V. // *Ferroelectrics*. 2022. Vol. 591. No. 1. P. 72-76.
DOI: 10.1080/00150193.2022.2041925
- A2. Малышкина О. В. Релаксационные процессы в области структурных фазовых переходов на примере керамики на основе ниобата натрия / Малышкина О. В., Али М., **Малышева Н. Е.**, Пацуев К. В. // *Физика твердого тела*. 2022. Т. 64. № 12. С.1960-1966.
DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53649.461
- A3. Malyshkina O. V. Relaxation processes in sodium–lithium niobate porous ceramics / Malyshkina O. V., Varabanova E. V., **Malysheva, N. E.**, Kapustkin, A., Ivanova A. I. // *Ferroelectrics*. 2020. Vol. 561. No. 1. P. 114-119.
DOI: 10.1080/00150193.2020.1736923
- A4. Малышкина О. В. Структурные особенности керамики ниобата натрия-лития / Малышкина О. В., Тесникова Е. С., **Малышева Н. Е.**, Иванова А. И. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2019. Т. 11. С. 198-205
DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.198

Список литературы

1. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment Text with EEA relevance // Official Journal of the European Union. 2011. Vol. 54. No. L 174. pp. 88-116.
2. Смоленский Г.А. Новые сегнетоэлектрики сложного состава. / Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Крайник Н. Н. // Физика твердого тела. 1960. Т. II. № 11. С. 2982-2985.
3. Saito Y. Lead-Free piezoceramics / Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., et al. // Nature. 2004. Vol. 432. No. 7013. pp. 84-87.
4. Malic B. Sintering of Lead-Free Piezoelectric Sodium Potassium Niobate Ceramics (Review) / Malic B., Koruza J., Hrescak J., Bernard J., Wang K., Fisher J., Bencan A. // Materials. 2015. Vol. 8. pp. 8117-8146.
5. Mitchell R.H. The crystal structure of lueshite at 298 K resolved by high-resolution time-of-flight neutron powder diffraction / Mitchell R. H., Kennedy B. J., Knight K. S. // Phys Chem Minerals. 2018. Vol. 45. pp. 77-83.
6. Hollenstein E. Temperature stability of the piezoelectric properties of Li-modified KNN ceramics / E. Hollenstein, D. Damjanovic, N. Setter // Journal of the European Ceramic Society. 2007. Vol. 27. No. 13-15. pp. 4093-4097.
7. Raevski I.P. New data on the polymorphous transformations and T-x phase diagrams of $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ and $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ solid solutions. / Raevski I. P., Reznichenko L. A., Smotrakov V. G., Eremkin V. V., Malitskaya M. A., Shilkina L. A. and Kuznetsova E. M. // Ferroelectrics. 2002. Vol. 265. No. 1. pp. 129-137.
8. Вербенко И.А. Получение и диэлектрические свойства бессвинцовых керамик состава $[(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x](\text{Nb}_{1-y-z}\text{Ta}_y\text{Sb}_z)\text{O}_3$ / Вербенко И. А., Разумовская О. Н., Шилкина Л. А., Резниченко Л. А., Андриюшин К. П. //

- Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 6. С. 762-768.
9. Higashide K. Temperature dependence on the piezoelectric property of ceramics / Higashide K., Kakimoto K. I., Ohsato H. // Journal of the European Ceramic Society. 2007. Vol. 27. No. 13-15. pp. 4107-4110.
 10. Megaw H.D. 7 phases of sodium niobate // Ferroelectrics. 1974. Vol. 7. No. 1-4. pp. 87-89.
 11. Malyshkina O.V. Effect of preparation conditions on the grains formation and domain structure of the sodium niobate ceramics / Malyshkina O.V., Ali M., Barabanova E.V., Ivanova A.I. // Ferroelectrics. 2020. Vol. 567. No. 1. pp. 197-205.
 12. Vousden P. The structure of ferroelectric sodium niobate at room temperature // Acta Crystallogr. 1951. Vol. 4. No. 6. P. 545.
 13. Malic B. Lead-free piezoelectrics based on alkaline niobates: synthesis, sintering and microstructure /Malic B., Bencan A., Rojac T., Kosec M. // Acta Chim. Slov. 2008. Vol. 55. No. 4. P. 719.
 14. Иваненко В.И. Синтез сегнетоэлектрических и люминесцентных сложных оксидов редких элементов. / Иваненко В.И., Локшин Э.П., Громов О.Г., Калинин В.Т. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН., 2009. 153 с.
 15. Резниченко Л.А. Бессвинцовые сегнетопьезоэлектрические поликристаллические материалы на основе ниобатов щелочных металлов: история, технология, перспективы. / Резниченко Л.А., Вербенко И.А., Андриюшин К.П. // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. 2013. No. 11. P. 30.
 16. Wu J. Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: past, present, and future of phase boundaries / Wu J., Xiao D., Zhu J. // Chem. Rev. 2015. Vol. 115. No. 7. pp. 2559-2595.
 17. Rodel J. Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application / Rodel J., Webber K.G., Dittmer R., Jo W., Kimura M., Damjanovic D. // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. Vol. 35. P. 1659.

18. Zhang S. Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT? / Zhang Sh., Xia R., Shrouf Th. R. // J Electroceram. 2007. Vol. 19. P. 251.
19. Cross L.E. Materials science: lead-free at last // Nature. 2004. Vol. 432. No. 7013. P. 24.
20. Резниченко Л.А. Бессвинцовое сегнетопьезоматериаловедение: ретроспектива – современность – прогнозы. / Резниченко Л.А., Вербенко И.А. // Инноватика и экспертиза. 2013. No. 1(10). P. 227.
21. D619: Piezoelectric Materials - Global Technology Developments // Frost & Sullivan. 2006. URL: www.frost.com
22. Данцигер, А. Я.; Разумовская, О. Н.; Резниченко, Л. А.. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна сегнетопьезоэлектрических материалов. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского гос. ун-та, 2001-2002. 800 с.
23. Ивлиев М.П. Фазовые состояния и особенности диэлектрических свойств твердых растворов ниобата натрия-калия / Ивлиев М. П., Раевский И. П., Резниченко Л. А., Раевская С. И., Сахненко В. П. // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 10. С. 1886-1891.
24. Смоленский, Г. А.; Боков, В. А.; Исупов, В. А.. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 396 с.
25. Ивлиев М.П. Формирование сегнетоэлектрических фазовых состояний в KNbO₃ и других ниобатах со структурой перовскита/ Ивлиев М. П., Раевская С. И., Раевский И. П., Шуваева В. А., Пирог И. В. // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 4. С. 731-740.
26. Ивлиев М.П. Влияние модифицирования изовалентными и гетеровалентными ионами на диэлектрические свойства пьезоэлектрических керамических материалов на основе ниобата натрия/ Ивлиев М. П., Раевская С. И., Кравченко О. Ю., Резниченко Л. А., Раевский И. П. // Конструкции из композиционных материалов. 2009. № 1. С. 61.

27. Luo N. Crystallographic dependence of internal bias in domain engineered Mn-doped relaxor-PbTiO₃ single crystals / Luo N., Zhang S., Li Q., Yan Q., Zhang Y., Ansell T., Luo J., Shrout T. R. // *J. Mater. Chem. C*. 2016. Vol. 4. pp. 4568-4576.
28. Zeng J. Large strain induced by the alignment of defect dipoles in (Bi³⁺,Fe³⁺) co-doped Pb(Zr,Ti)O₃ ceramics / Zeng J., Zhao K., Shi X., Ruan X., Zheng L., Li G. 2018. Vol. 142. pp. 20-22.
29. Zhao Z. The evolution mechanism of defect dipoles and high strain in MnO₂-doped KNN lead-free ceramics./ Zhao Z., Dai Y., Li X., Zhao Z., Zhang X // *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 108. No. 17. P. 172906.
30. Ren X. Large electric-field-induced strain in ferroelectric crystals by point-defect-mediated reversible domain switching // *Nat. Mater.* 2004. Vol. 3. pp. 91-94.
31. Damjanovic D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics // *Rep. Prog. Phys.* 1999. Vol. 61. pp. 1267-1324.
32. Раевская С.И. Диэлектрические свойства монокристаллов и керамики твердых растворов на основе ниобата натрия. : автореф. дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук, Ростов-на-Дону. 2006. 21 с.
33. Sakowski A.C. Structure of sodium niobate at room temperature and problem of reliability in pseudosymmetric structures / Sakowski A. C., Lukaszewicz K., Megaw H. D. // *Acta Cryst.* 1969. Vol. 25. pp. 851-865.
34. A Hypertext Book of Crystallographic Space Group. Diagrams and Tables URL: <http://img.chem.ucl.ac.uk/sgp/mainmenu.htm>
35. Glazer A.M. The classification of tilted octahedra in perovskites // *Acta Cryst.* 1972. Vol. B28. pp. 3384-3392.
36. Islam M.A. Normal mode determination of perovskite crystal structures with octahedral rotations: theory and applications. / Islam M. A., Rondinelli J. M., Spanier J. E. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2013. Vol. 25. No. 17. P.

- 175902.
37. Knight K.S. Parametrization of the crystal structures of centro- symmetric zone boundary tilted perovskites: an analysis in terms of symmetry-adapted basis vectors of the cubic aristotype // *Can Mineral.* 2009. Vol. 47. No. 2. pp. 381-400.
 38. Kennedy B.J. Powder neutron diffraction study of the high temperature phase transitions in NaTaO₃./Kennedy B.J., Prodjosantoso A.K., Howard Ch.J. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1999. Vol. 11. No. 33. pp. 6319-6327.
 39. Kennedy B.J. Phase transitions in perovskite at elevated temperatures – a powder neutron diffraction study./ Kennedy B.J., Howard Ch.J., Chakoumakos B.C. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1999. Vol. 11. No. 6. pp. 1479-1488.
 40. Howard C.J. The structural phase transitions in strontium zirconate revisited./ Howard Ch.J., Knight K.S., Kennedy B.J., Kisi E.H. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2000. Vol. 15. No. 45. pp. L677-L683.
 41. Thorogood G.J. Structural phase transitions and magnetic order in SrTcO₃./Thorogood G. J., Avdeed M., Carter M. L., Kennedy B. J., Ting J., Wallwork K. S. // *Dalton Trans.* 2011. Vol. 40. pp. 7228–7233.
 42. Peel M.D. New twists on the perovskite theme: crystal structures of the elusive phases R and S of NaNbO₃./Peel M. D., Thompson S. P., Daud-Aladine A., Ashbrook S. E., Lightfoot P. // *Inorg Chem.* 2012. Vol. 51. pp. 6876–6889.
 43. Gagarina E.S. Domain structure of Na_{1-x}Li_xNbO₃ crystals / Gagarina E. S., Eknadiosyants E. I., Reznichenko L. A., Shilkina L. A., Raevskii I. P., Sakhnenko V. P., Smotrakov V. G. and Eremkin V. V. // *Crystallography Reports.* 2002. Vol. 47. No. 6. pp. 979-990.
 44. Mishchuk D.O. Structural and Dielectric Properties of Solid Solutions of Sodium Niobate in Lanthanum and Neodymium Niobates / Mishchuk D. O., V'yunov O. I., Ovchar O. V. and Belous A. G. // *Inorganic Materials.* 2004. Vol. 40. No. 12. pp. 1324–1330.

45. Yuzyuk Y.I. Modulated phases in NaNbO₃: Raman scattering, synchrotron x-ray diffraction, and dielectric investigations / Yuzyuk Yu. I., Simon P., Gagarina E., Henet L., Thiaudiere D., Torgashev V. I., Raevskaya S. I., Raevskii I. P., Reznitchenko L. A., Sauvajol J. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2005. Vol. 17. pp. 4977-4990.
46. Glazer A.M. Studies of the lattice parameters and domains in the phase transitions of NaNbO₃/ Glazer A. M., Megaw H. D. // *Acta Cryst.* 1973. Vol. 29. pp. 489-495.
47. Darlington C.N.W. On the lattice parameters of sodium niobate at room temperature and above / Darlington C.N.W., Knight K.S. // *Physica B: Condensed Matter*. 1999. Vol. 266. No. 4. pp. 368-372.
48. Shen Z.X. Raman scattering investigations of the antiferroelectric-ferroelectric phase transition of NaNbO₃ / Shen Z. X., Wang X. B., Kuok M. H. and Tang S. H. // *J. Raman Spectroscopy*. 1998. Vol. 29. No. 5. pp. 379-384.
49. Lima R.J.C. Temperature-dependent Raman scattering studies in NaNbO₃ / Lima R. J. C., Freire P. T. C., Sasaki J. M., Ayala A. P., Melo F. F., Mendes Filho J., Serra K. C., Lanfredi S., Lente M. H. and Eiras J. A. // *J. Raman Spectroscopy*. 2002. Vol. 33. No. 8. pp. 669-674.
50. Bouziane E. Study of the low-frequency raman scattering in NaNbO₃ crystal / Bouziane E., Fontana M. D. and Ayadi M. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2003. Vol. 15. No. 9. pp. 1387-1395.
51. Jimenez R. Stabilization of the ferroelectric phase and relaxor-like behaviour in low Li content sodium niobates / Jimenez R., Sanjuan M. L. and Jimenez B. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2004. Vol. 16. No. 41. pp. 7493-7510.
52. Wang X.B. High temperature Raman study of phase transitions in antiferroelectric NaNbO₃ / Wang X. B., Shen Z. X., Hu Z. P., Qin L., Tang S. H. and Kouk M. H. // *J. Mol. Struct.* 1996. Vol. 385. No. 1. pp. 1-6.
53. Matthias B.T. Dielectric properties of sodium and potassium niobates./Matthias B. T., Remeika J. P. // *Phys. Rev.* 1951. Vol. 82. pp. 727-

729.

54. Newnham R. Dielectric properties and phase transitions of NaNbO_3 and $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$./Shirane, G.; Newnham R., Pepinsky R. // *Phys. Rev.* 1954. Vol. 96. pp. 581–588.
55. Egerton L. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate./Egerton L., Dillon D. M. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1959. Vol. 42. pp. 438-442.
56. Dai Y.J. High electrostrictive strain induced by defect dipoles in acceptor-doped $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics / Dai Y.-J., Zhao Y.-J., Zhao Z., Zhao Z.-H., Zhou Q.-W., Zhang X.-W. // *J. Phys. D Appl. Phys.* 2016. Vol. 49. No. 27. P. 275303.
57. Shrout T.R. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?/ Shrout T. R., Zhang S. J. // *J. Electr.* 2007. Vol. 19. pp. 113-126.
58. Panda P.K. Review: Environmental friendly lead-free piezoelectric materials. // *J. Mater. Sci.* 2009. Vol. 44. pp. 5049-5062.
59. Rödel J. Perspective on the development of lead-free piezoceramics./ Röde, J., Jo W., Seifert K. T. P., Anton E. M., Granzow T., Damjanovic D. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 92. pp. 1153-1177.
60. Ahtee M. Structural phase transitions in sodium-potassium niobate solid solutions by neutron powder diffraction / Ahtee M., Hewat A. W. // *Acta Cryst.* 1978. Vol. 34. pp. 309–317.
61. Ahtee M. Lattice parameters and tilted octahedra in sodium–potassium niobate solid solutions/ Ahtee M., Glazer A. M. // *Acta Cryst.* 1976. Vol. 32. pp. 434-446.
62. Dixon C.A.L. Unprecedented phase transition sequence in the perovskite $\text{Li}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{NbO}_3$ / Dixon C. A. L., McNulty J. A., Huband S., Thomas P. A. Lightfoot P. // *IUCrJ.* 2017. Vol. 4. pp. 215-222.
63. Kennedy B.J. How many tricks can an old perovskite play? // *IUCrJ.* 2017. Vol. 4. pp. 204-205.
64. Peel M.D. Unusual phase behavior in the piezoelectric perovskite system,

- $\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ / Peel M. D., Ashbrook S. E., Lightfoot P. // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52. pp. 8872-8880.
65. Kumamoto S. Experimental Evaluation Cylindrical Ceramic Tubes Composed of Porous $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ Ceramics / Kumamoto S., Mizumura K., Kurihara Y., Ohhashi H., Okuno K. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1991. Vol. 30. No. 9S. pp. 2292-2294.
66. Martin L.D. Electromechanical Properties of Porous Piezoelectric Ceramics / Martin L. D., Minoru T. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. Vol. 76. No. 7. pp. 1697-1706.
67. Perez J.A. Microstructural design of PZT ceramics / Perez J. A., Soares M. R., Mantas P. Q., Senos A. M. R. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 25. No. 12. pp. 2207-2210.
68. Skinner D.P. Flexible composite transducers / Skinner D. P., Newnham R. E., Cross L. E. // *Mater. Res. Bull.* 1978. Vol. 13. No. 6. pp. 599-607.
69. Hikita K. Piezoelectric properties of the porous PZT and the porous PZT composite with silicone rubber / Hikita K., Yamada K., Nishioka M., Ono M. // *Ferroelectrics*. 1983. Vol. 49. pp. 265-272.
70. Li J.F. Fabrication and Evaluation of Porous Piezoelectric Ceramics and Porosity-Graded Piezoelectric Actuators / Li J-F, Takagi K., Ono M., Pan W., Watanabe R. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. Vol. 86. No. 7. pp. 1094-98.
71. Lugovaya M.A. Elastic losses and dispersion in porous piezoceramics / Lugovaya M. A., Shvetsov I. A., Shvetsova N. A., Nasedkin A. V. & Rybyanets A. N. // *Ferroelectrics*. 2021. Vol. 571. pp. 263-267.
72. Kara H. Porous PZT ceramics for receiving transducers / Kara H., Ramesh R., Stevens R., Bowen C. R. // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*. 2003. Vol. 50. No. 3. pp. 289-296.
73. Galassi C. Processing of porous. PZT materials for underwater acoustics / Galassi C., Roncari E., Capiani C., Fabbri G., et al. // *Ferroelectrics*. 2002. Vol. 268. pp. 47-52.
74. Fabbri G. Characterization Techniques for Porous Piezoelectric Materials /

- Fabbri G., Galassi C., Craciun F. // *Ferroelectrics*. 2003. Vol. 293. pp. 291-305.
75. Bowen C.R. Processing and properties of porous piezoelectric materials with high hydrostatic figures of merit / Bowen C. R., Perry A., Lewis A. C. F., Kara H. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 24. No. 2. pp. 541-545.
76. Praveenkumar B. Effect of Porosity on Dielectric Properties and Microstructure of Porous PZT Ceramics / Praveenkumar B., Kumar H. H., Kharat D. K. // *Mater. Sci. Eng. B.* 2006. Vol. 127. pp. 130-133.
77. Zeng T. The effects of sintering behavior on piezoelectric properties of porous PZT ceramics for hydrophone application / Zeng T., Dong X. L., Chen H., Wang Y. L. // *Materials Science and Engineering B.* 2006. Vol. 131. pp. 181-185.
78. Roncari E. A microstructural study of porous piezoelectric ceramics obtained by different methods / Roncari E., Galassi C., Craciun F., Capiani C., Piancastelli A., *Eur J. // Ceram. Soc.* 2001. Vol. 21. No. 3. pp. 409-417.
79. Zeng T. Effects of pore shape and porosity on the properties of porous PZT 95/5 ceramics / Zeng T., Dong X. L., Mao C. L., Zhou Z. Y., Yang H. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 27. pp. 2025-2029.
80. Reznichenko A.N. Lead-free porous and composite materials for ultrasonic transducers applications / Reznichenko A. N., Lugovaya M. A., Petrova E. I., Shvetsova N. A. & Rybyanets A. N. // *Ferroelectrics*. 2019. Vol. 539. pp. 98-105.
81. Nasedkin A. Finite element simulation of effective properties of microporous piezoceramic material with metallized pore surfaces / Nasedkin A., Nasedkina A. & Rybyanets A. // *Ferroelectrics*. 2017. Vol. 508. pp. 100-107.
82. Rybyanets A.N. Electric Power Generations from PZT Composite and Porous Ceramics for Energy Harvesting Devices / Rybyanets A. N., Naumenko A. A., Lugovaya M. A. & Shvetsova N. A. // *Ferroelectrics*. 2015. Vol. 484. pp. 95-100.
83. Rybianets A.N. Complete Characterization of Porous Piezoelectric Ceramics

- Properties Including Losses and Dispersion / Rybjanets A. N., Nasedkin A. V. // *Ferroelectrics*. 2007. Vol. 360. pp. 57-62.
84. Rybjanets A.N. Recent advances in porous piezoceramics applications / Rybjanets A. N., Makarev D. I. & Shvetsova N. A. // *Ferroelectrics*. 2019. Vol. 539. pp. 106-116.
85. Pinheiro E.D. A Concise Review Encircling Lead Free Porous Piezoelectric Ceramics / Pinheiro E. D. and Deivarajan T. // *Acta Physica Polonica A*. 2019. Vol. 136. No. 3. pp. 555-565.
86. Shvetsov I.A. Dispersion characteristics of complex electromechanical parameters of porous piezoceramics / Shvetsov I. A., Lugovaya M. A., Konstantinova M. G., Abramov P. A., Petrova E. I., Shvetsova N. A. and Rybjanets A. N. // *J. Adv. Dielect.* 2021. Vol. 11. No. 4-5. P. 2160004.
87. Shvetsov I.A. Microstructure characterization and properties of porous piezoceramics / Shvetsov I. A., Lugovaya M. A., Konstantinova M. G., Abramov P. A., Petrova E. I., Shvetsova N. A. and Rybjanets A. N. // *J. Adv. Dielect.* 2021. Vol. 11. No. 4-5. P. 2160006.
88. Lang S.B. Measurements of the thermal, dielectric, piezoelectric, pyroelectric and elastic properties of porous PZT samples / Lang S. B., Ringgaard E. // *Appl Phys A*. 2012. Vol. 107. pp. 631-638.
89. Acuautla-Meneses M.I. Permeability Behavior of Porous Piezoelectric Ceramics Prepared in Layers in Response at AC Voltage on Electrode Implanted / Acuautla-Meneses M. I., Flores-Cuautle J. J. A. & Suaste-Gómez E. // *Ferroelectrics*. 2011. Vol. 423. P. 111.
90. Lugovaya M.A. Complex Material Properties of Porous Piezoelectric Ceramics / Lugovaya M. A., Naumenko A. A., Rybjanets A. N., Shcherbinin S. A. // *Ferroelectrics*. 2015. Vol. 484. pp. 87-94.
91. Wersing W. Dielectric, elastic and piezoelectric properties of porous PZT ceramics. / Wersing W., Lubitz K., Moliaupt J. // *Ferroelectrics*. 1986. Vol. 68. pp. 77-97.
92. Dunn H. Electromechanical properties of porous piezoelectric ceramics. /

- Dunn H., Taya M. // J. Am. Ceram. Soc. 1993. Vol. 76. pp. 1697-1706.
93. Луговая М.А. Микроструктурные особенности и электрофизические характеристики керамоматричных композитов керамика-кристалл / Луговая М. А., Швецов И. А., Швецова Н. А., Петрова Е. И., Рыбьянец А. Н. // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2018. Т. 82. № 3. С. 356-359.
94. Okazaki K. Effects of grain size and porosity on electrical and optical properties of PLZT ceramics./ Okazaki, K. and Nagata, K. // J. Am. Ceram. Soc. 1973. Vol. 56. pp. 82-86.
95. Guo R. Effects of pore size and orientation on dielectric and piezoelectric properties of 1–3 type porous PZT ceramics / Guo R., Wang C. A., Yang A. K. // J. Am. Ceram. Soc. 2011. Vol. 31. pp. 605-609.
96. Jonscher A.K. Universal relaxation law. London: Chelsea Dielectrics Press Ltd., 1996. 415 pp.
97. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. Киев: «Вища школа», 1980. 400 с.
98. Jonscher A.K. Dielectric relaxation in solids. London: Chelsea Dielectrics Press, 1983. 400 pp.
99. Jonscher A.K. The physical origin of negative capacitance // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 1986. Vol. 82. pp. 75-81.
100. Felix A.A. Schottky-type grain boundaries in CCTO ceramics / Felix A. A., Orlandi M. O., Varela J. A. // Solid State Communications. 2011. Vol. 151. No. 19. pp. 1377-1381.
101. Kwok H.L. Understanding negative capacitance effect using an equivalent resistor-capacitor circuit // Phys. stat. sol. C. 2008. Vol. 5. No. 2. pp. 638-640.
102. Головин В. А., Каплунов И. А., Малышкина О. В., Педько Б. Б., Мовчикова А. А. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов. М.: Техносфера, 2013. 272 с.

103. Debye P. Polar Molecules. The Chemical Catalogue Company, New York. // BookReader. 1929. URL: <http://bookre.org/reader?file=498626>
104. Галиярова Н.М. Медленная релаксация поляризации и особенности низкочастотного диэлектрического спектра триглицинсульфата в области фазового перехода // ФТТ. 1989. Т. 31. № 11. С. 248.
105. Cole K.S. Dispersion and absorption in dielectric. 1. Alternating currents characteristics/Cole K. S., Cole R. H. // J. Chem. Phys. 1941. Vol. 9. No. 4. pp. 341-351.
106. Havriliak S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation process in some polymers / Havriliak S., Negami S. // Polymer. 1967. Vol. 8. No. 4. pp. 161-310.
107. Гаврильяк С., Негами С. Анализ α -дисперсии в некоторых полимерных системах методом комплексных переменных // В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968. С. 118-137.
108. Галиярова Н.М. Эмпирическое описание областей диэлектрической дисперсии с линейной зависимостью между проницаемостью и потерями // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Тверь: ТвГУ. 1991. С. 98-104.
109. Рез, И. С.; Поплавко, Ю. М.. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике. М.: Радио и связь, 1989. 288 с.
110. Фрелих Г. Теория диэлектриков. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери. М.: Издательство иностранной литературы, 1960. 204 с.
111. Mauritz K.A. Dielectric relaxation studies of ion motions in electrolyte-containing perfluorosulfonate ionomers. 1. Sodium hydroxide and sodium chloride systems / Mauritz K. A., Fu R.-M. // Macromolecules. 1988. Vol. 21. No. 5. P. 1324.
112. Pollak M. Low-Frequency Conductivity Due to Hopping Processes in Silicon./ Pollak M., Geballe T. H. // Phys. Rev. 1961. Vol. 22. P. 1742.
113. Mott N.F. Conduction in non-Crystalline systems. // Phil. Mag. 1970. Vol.

22. pp. 7-29.
114. Шкловский Б.И. Бесфононная прыжковая проводимость неупорядоченных систем на переменном токе / Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. // ЖЭТФ. 1981. Т. 81. С. 406.
115. Zvyagin I.P. Charge Transport via Delocalized States in Disordered Materials // In: Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics. John Wiley & Sons, Ltd, 2006. pp. 1-44.
116. Звягин И.П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. 192 с.
117. Ормонт М.А. Влияние гибридизации электронных состояний на частотную зависимость прыжковой проводимости неупорядоченных систем // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. 2011. № 2. С. 57.
118. Lee M. Microwave ac Conductivity Spectrum of a Coulomb Glass / Lee M., Stutzmann M. L. // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 87. P. 056402.
119. Helgren E. Frequency-dependent conductivity of electron glasses / Helgren E., Armitage N. P., Gruner G. // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69. P. 014201.
120. Reediik J.A. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study / Reediik J. A., Adriaanse L. J., Brom H. B. et al. // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 57. P. R15116.
121. Федорук В.А. Руководство к лабораторным работам по физике. Теория погрешностей. Механика и явления переноса. : учебно-методическое пособие / Федорук В. А., Тюкин А. В., Иванов Н. А., Омск: СибАДИ, 2015. 61 с.
122. Zang G.Z. Microstructure and electrical properties of lead-free piezoceramics / Zang G.-Z., Yi X.-J., Du J., et al. // Journal of Materials Science Materials in Electronics. 2011. Vol. 22. No. 9. pp. 1282-1285.
123. Малышкина О.В. Формирование микроструктуры керамики многослойных актюаторов / Малышкина О. В., Елисеев А. Ю., Головнин В. А. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 9. С. 40-44.

124. Гусев Ю.А. Основы диэлектрической спектроскопии. Казань: Физический факультет Казанского государственного университета, 2008. 112 с.
125. Гаврилова Н.Д. Низкочастотные диэлектрические свойства и проводимость системы поливинилкапролактam-вода / Гаврилова Н. Д., Малышкина И. А., Махаева Е. Е. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. 2011. № 1. С. 44-48.
126. Dixon C.A.L. Complex octahedral tilt phases in the ferroelectric perovskite system $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ / Dixon C. A. L., Lightfoot P. // Physical Review. 2018. Vol. 97. P. 224105.