

УДК 537.9

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В СЕГНЕТОАКТИВНОМ ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ $0.725\text{NaNbO}_3\text{--}0.20\text{KNbO}_3\text{--}0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$

© 2023 г. М. О. Мойса¹*, М. В. Таланов¹, К. П. Андриюшин¹,
Н. А. Швецова¹, И. А. Швецов¹, А. Н. Рыбнянец¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южный федеральный университет”, Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: moysa@sfnu.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Представлены результаты исследования петель диэлектрического гистерезиса и относительной диэлектрической проницаемости керамики $0.725\text{NaNbO}_3\text{--}0.20\text{KNbO}_3\text{--}0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$ в сильном ($5\text{--}40\text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$) и слабом ($0\text{--}0.3\text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$) переменном электрическом поле. Определены параметры обратимой и необратимой составляющих вкладов в диэлектрическую проницаемость. На основании модели Прейзаха построена диаграмма плотности доменных переключений. Показано, что функция распределения доменов по локальным коэрцитивным полям характеризуется острым пиком, что свидетельствует о высокой степени однородности доменной структуры.

DOI: 10.31857/S0367676523702265, EDN: КВАЕМИ

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие было проведено множество исследований в области бессвинцовой керамики [1–4]. Свинец – это токсин, который наносит колоссальный вред организму человека, в особенности центральной нервной, кровеносной и репродуктивной системам [5–7]. Вследствие этого возникла необходимость замены пьезоэлектрических материалов на основе свинца, таких как PZT-система, которые содержат более 60% токсичного элемента. В большей степени исследованы в этой области твердые растворы (ТР) BaTiO_3 , $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ [8, 9]. Наиболее близким к PZT-системе по совокупности электрофизических параметров из вышеуказанных является ТР $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN), который обладает уникальным сочетанием свойств [10]: высокой скоростью звука ($\sim 6\text{ км/с}$) на фоне относительно низкой диэлектрической проницаемости, что делает его перспективным для использования в СВЧ-технике. Для расширения ассортимента практически востребованных функциональных материалов исследователи прибегают к конструированию многокомпонентных систем на основе KNN, в том числе, с неизоструктурными компонентами. Последнее может привести к принципиальному изменению физических свойств материала, что весьма привлекательно для практического применения. Это и было сделано нами в работах [11, 12], в которых были

получены ТР системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3\text{--}x\text{KNbO}_3\text{--}y\text{CdNb}_2\text{O}_6$, построена фазовая диаграмма, определены корреляционные связи состав-структура-свойства.

Однако, несмотря на прогресс в достижении электрофизических параметров в ТР системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3\text{--}x\text{KNbO}_3\text{--}y\text{CdNb}_2\text{O}_6$, механизмы переключения доменной структуры в них остаются мало изученными. Для решения данной проблемы необходимо привлечение математических моделей позволяющих провести описание внутренних процессов в керамике. Наиболее подходящим для решения данного рода задач является формализм Прейзаха [13], который позволяет получить плотность переключения доменов по двум статистическим величинам. Данный подход не требует специального оборудования и необходимо лишь получить семейство петель диэлектрического гистерезиса в режиме кратковременного воздействия электрического поля.

В связи с вышесказанным актуальным представляется установление особенностей процессов переключения доменов сегнетокерамики состава $0.725\text{NaNbO}_3\text{--}0.20\text{KNbO}_3\text{--}0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$ на основании результатов исследований поведения сегнетоэлектрической поляризации и диэлектрической проницаемости в переменном электрическом поле.

ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

В качестве объекта исследования была выбрана сегнетокерамика (СК) состава $(1 - x - y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ с $y = 0.075$, $x = 0.20$. Образцы получены твердофазным синтезом в две стадии и спечены по обычной керамической технологии ($T_{\text{синт. 1}} = 1220 \text{ K}$, $\tau_{\text{синт. 1}} = 5 \text{ ч}$, $T_{\text{синт. 2}} = 1240 \text{ K}$, $\tau_{\text{синт. 2}} = 10 \text{ ч}$ и $T_{\text{спек}} = 1453 \text{ K}$, $\tau_{\text{спек}} = 2 \text{ ч}$, где $T_{\text{синт}}$ и $\tau_{\text{синт}}$ — температура и время синтеза, соответственно).

Спеченные керамические заготовки подвергались механической обработке для получения экспериментальных образцов с диаметром $\varnothing 10 \text{ мм}$ и толщиной 1 мм . Перед металлизацией образцы прокаливались при температуре $T_{\text{прок}} = 770 \text{ K}$ в течение 0.5 ч для удаления остатков органических веществ и обезжиривания поверхностей с целью повышения адгезии металлического покрытия с керамикой. Электроды наносили двукратным вжиганием серебросодержащей пасты при температуре 1070 K в течение 0.5 ч .

Исследование относительной диэлектрической проницаемости проводилось на неполяризованных образцах в переменном электрическом поле с частотой 50 Гц и при амплитудах измерительного поля от 0 до 0.3 кВ/см с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A.

В электрических полях намного меньших коэрцитивного (субкоэрцитивные поля) закон Рэлея [14] дает представление о внутреннем вкладе, обусловленном поляризацией решетки, и вкладе, обусловленном движением доменных стенок. Закон Рэлея описывает зависимость диэлектрической проницаемости от электрического поля следующим образом:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{int}} + \alpha E_m, \quad (1)$$

где ε_{int} — диэлектрическая проницаемость, возникающая в результате собственного отклика решетки и обратимого движения доменных стенок, α — необратимый параметр Рэлея, E_m — амплитуда переменного электрического поля. Второй член уравнения описывает необратимый вклад в ε .

Семейство петель (P – E) диэлектрического гистерезиса получено посредством подачи синусоидального напряжения на измерительном стенде STER (схема Соьера–Тауэра) при комнатной температуре и частоте 50 Гц (кратковременное воздействие $\sim 0.04 \text{ с}$).

В электрических полях, при которых проявляется гистерезисное поведение (сопоставимыми с коэрцитивными), формализм Преайзаха [13] позволяет судить об особенностях процессов доменных переключений. Плотность переключения доменов по внутренним (E_i) и локальным коэр-

цитивным (E_c) полям [13, 15] можно получить из семейства петель диэлектрического гистерезиса. Индивидуальный домен в рамках модели Преайзаха описывается прямоугольной петлей гистерезиса, которая характеризуется локальным коэрцитивным полем, равным полуширине петли, и внутренним полем, определяющим сдвиг петли гистерезиса относительно оси поляризации. Внутреннее поле определяется взаимодействием между индивидуальным доменом и его окружением.

В общем случае плотность переключения вычисляется как вторая смешанная производная поляризации на нисходящей ветви петли диэлектрического гистерезиса по амплитуде и мгновенному значению электрического поля:

$$\rho^-(E, E_m) = \partial^2 P^- / \partial E \partial E_m, \quad (2)$$

где E_m , E — амплитуда и мгновенное значение напряженности электрического поля, P^- — поляризация на нисходящих ветвях петель гистерезиса.

При $E = E_m$ домены являются обратимыми. Вклад обратимой составляющей $\rho_{\text{rev}}(E)$, определяется выражением [16]:

$$\rho_{\text{rev}}(E) = \lim_{E_m \rightarrow E} \frac{\partial P^-(E, E_m)}{\partial E_m}. \quad (3)$$

Для построения диаграммы плотности переключения в координатах внутренних (E_i) и коэрцитивных (E_c) полей используются выражения (4)

$$E_c = \frac{E_m - E}{2}; \quad E_i = \frac{E_m + E}{2}. \quad (4)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана зависимость относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(E_m)$ от амплитуды напряженности электрического поля в субкоэрцитивном режиме. Выявлено, что относительная диэлектрическая проницаемость характеризуется линейной зависимостью от амплитуды переменного электрического поля, которая была описана линейным законом Рэлея. Аппроксимация $\varepsilon(E_m)$ проводилась с помощью уравнения (1) с использованием метода наименьших квадратов. Критерием качества аппроксимации выступил коэффициент детерминации ($R^2 = 0.998$). В результате были получены следующие коэффициенты в выражении (1): $\varepsilon_{\text{int}} = 1585$ и $\alpha = 9.6 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{В}^{-1}$. Параметр Рэлея в исследуемом объекте на один порядок выше, чем, например, в керамике $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$, полученной методом холодного спекания [17], что может указывать на возросшую роль необратимого движения доменных стенок, которая проявляется при модифици-

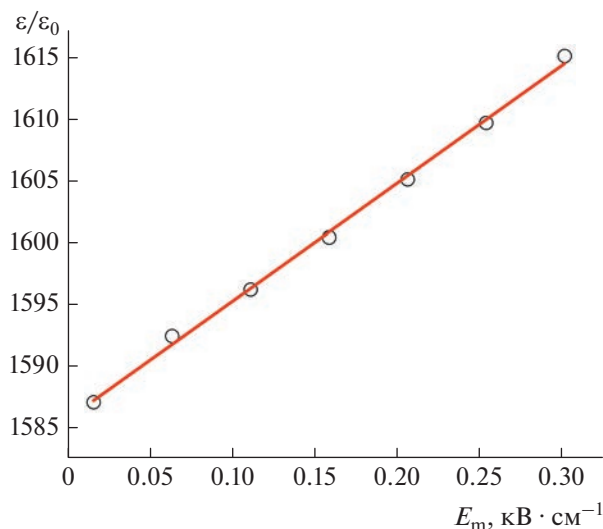


Рис. 1. Полевая зависимость $\varepsilon(E_m)$ СК состава $0.725\text{NaNbO}_3\text{--}0.20\text{KNbO}_3\text{--}0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$ в субкоэрцитивном режиме (точки — экспериментальные данные, линия — закон Рэлея).

ровании $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$ представителем колумбитного семейства CdNb_2O_6 и образовании дефектов, которые, в частности, могут взаимодействовать с доменами.

На рис. 2 представлено семейство петель диэлектрического гистерезиса СК состава $0.725\text{NaNbO}_3\text{--}0.20\text{KNbO}_3\text{--}0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$ при комнатной температуре. Обнаружено формирование близких к насыщению $P\text{--}E$ петель при $E_m = 40 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$. Необходимо отметить немонотонную зависимость $P^-(E_m)$ во второй и третьей четвертях системы координат поляризации и внешнего электрического поля, что в дальнейшем повлияло на ширину основания функции распределения.

Нарис. 3 изображена диаграмма плотности переключения $\rho^-(E_c, E_i)$ исследованной СК. Обнаружено формирование пика плотности вероятности с центром вблизи $E_c = 12 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ и $E_i = 2.5 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$. Данные значения внутренних и коэрцитивных полей соответствуют сегнетожесткой керамике [18]. Необходимо отметить, что функция распределения располагается в узком диапазоне коэрцитивных полей, что позволяет предположить наличие однородности доменной структуры в исследуемом объекте. При $E_c = 0$ вдоль оси E_i отмечается обратимый вклад в поляризацию, который достигает максимального значения $\rho_{\text{rev}} = 0.4 \text{ мКл/кВ} \cdot \text{см}$ при $E_i = 14 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$.

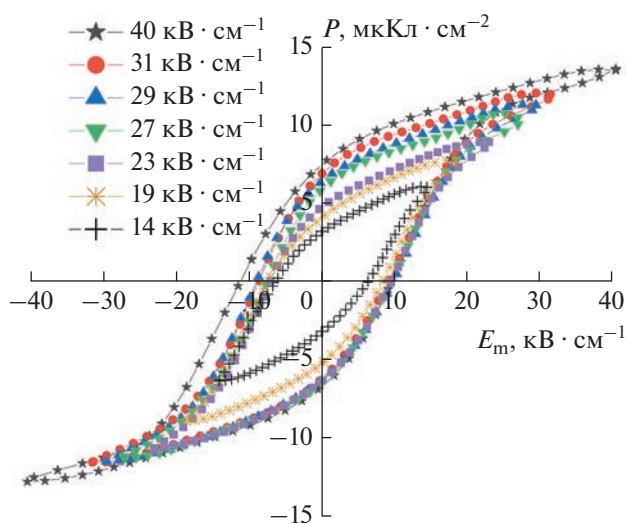


Рис. 2. Петли диэлектрического гистерезиса СК состава $0.725\text{NaNbO}_3\text{--}0.20\text{KNbO}_3\text{--}0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$ при комнатной температуре и $E_m = 14\text{--}40 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$.

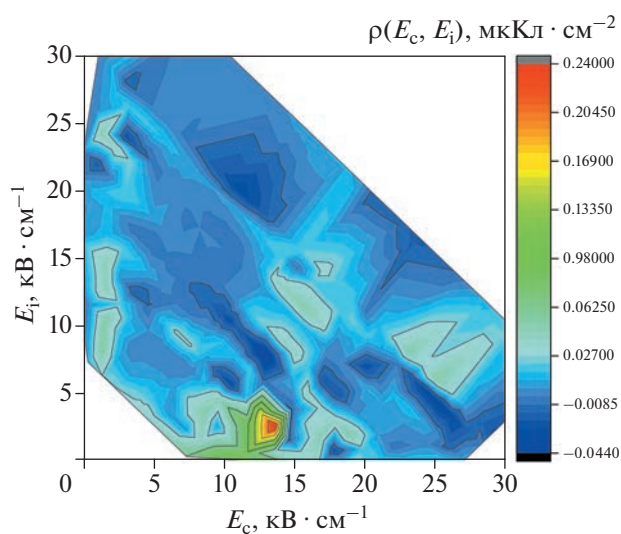


Рис. 3. Диаграмма плотности переключения $\rho^-(E_c, E_i)$ исследованной СК в координатах E_c и E_i .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы диэлектрические свойства в субкоэрцитивном переменном электрическом поле с частотой 50 Гц. Полученная полевая зависимость была аппроксимирована законом Рэлея. Определены параметры обратимой и необратимой составляющей диэлектрической проницаемости: $\varepsilon_{\text{int}} = 1585$ и $\alpha = 9.6 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{В}^{-1}$.

Измерены серии петель диэлектрического гистерезиса СК состава $0.725\text{NaNbO}_3\text{--}0.20\text{KNbO}_3\text{--}$

0.075CdNb₂O₆ при комнатной температуре. Обнаружено формирование близкой к насыщению петли гистерезиса при $E_m = 40 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$. Из нисходящих ветвей семейства P – E петель получена диаграмма плотности переключения. Выявлено формирование пика плотности переключения при $E_c = 12 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ и $E_i = 2.5 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$, что соответствует значениям, характерным для сегнетожесткой керамики. Установлено, что функция распределения располагается в узком диапазоне коэрцитивных полей. Данный факт обусловлен тем, что домены энергетически близки друг к другу в данном объекте. Выявлено, что обратимый вклад в поляризацию имеет максимум $\rho_{\text{rev}} = 0.4 \text{ мКл/кВ} \cdot \text{см}$ при $E_i = 14 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$.

Полученные результаты могут быть учтены при разработке сегнетоэлектрических материалов и устройств на их основе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № 0852-2020-0032/(БА30110/20-3-07ИФ)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang S., Xia R., Shrout T.R. *et al.* // Solid State Commun. 2007. V. 141. No. 12. P. 675.
2. Wei H., Wang H., Xia Y. *et al.* // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 12446.
3. Wu J.G. Advances in lead-free piezoelectric materials. Singapore: Springer, 2018.
4. Lee M.H., Kim D.J., Park J.S. *et al.* // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 6976.
5. Papanikolaou N.C., Hatzidaki E.G., Belivanis S. *et al.* // Med. Sci. Monitor. 2005. V. 11. No. 10. P. RA329.
6. Marcus D.K., Fulton J.J., Clarke E.J. // J. Clin. Child Adolesc. Psychol. 2010. V. 39. No. 2. P. 234.
7. Mason L.H., Harp J.P., Han D.Y. // BioMed Res. Int. 2014. V. 2014. Art. No. 840547.
8. Coondoo I., Panwar N., Kholkin A. // J. Adv. Dielectr. 2013. V. 3. No. 2. Art. No. 1330002.
9. Kim J., Ji J.-H., Shin D.-J., Koh J.-H. // Ceram. Int. 2018. V. 44. No. 18. P. 22219.
10. Egerton L., Dillon D.M. *et al.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1959. V. 42. P. 438.
11. Moysa M.O., Andryushin K.P., Kubrin S.P. *et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1942. No. 117. Art. No. 012027.
12. Andryushin K., Shilkina L., Andryushina I. *et al.* // Materials. 2021. V. 14. No. 14. Art. No. 4009.
13. Тупик А.В. // ФТТ. 1963. Т. 5. № 10. С. 2922.
14. Taylor D.V., Damjanovic D. // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. P. 1973.
15. Cima L., Laboure E., Muralt P. // Rev. Sci. Instrum. 2002. V. 73. No. 10. P. 3546.
16. Fujii I., Hong E., Trolier-McKinstry S. // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2010. V. 57. No. 8. P. 1717.
17. Tsuji K., Fan Z., Bang S., Dursun S. *et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. No. 1. P. 105.
18. Piazza D., Stoleriu L., Mitoseriu L. *et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. V. 26. No. 14. P. 2959.

Switching processes in ferroactive solid solution

0.725NaNbO₃–0.20KNbO₃–0.075CdNb₂O₆

M. O. Moysa^{a,*}, M. V. Talanov^a, K. P. Andryushin^a, N. A. Shvetsova^a,
I. A. Shvetsov^a, A. N. Rybyanets^a

^aInstitute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: moysa@sfedu.ru

The results of dielectric hysteresis loops and dielectric permittivity studying of 0.725NaNbO₃–0.20KNbO₃–0.075CdNb₂O₆ ceramics in strong (5–40 kV · cm^{–1}) and weak (0–0.3 kV · cm^{–1}) alternating electric field are presented. The parameters of the reversible and irreversible contributions to the dielectric permittivity are determined. Based on the Preisach model, a diagram of the density of domain switching is constructed. It is shown that the distribution function of domains over local coercive fields is characterized by a sharp peak, which indicates a high degree of homogeneity of the domain structure.