

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.03

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЕРАМИК НИОБАТА КАЛИЯ-НАТРИЯ

© 2021 г. Е. Д. Политова^{а, *}, Г. М. Калева^а, А. В. Мосунов^б, Н. В. Садовская^с,
Т. С. Ильина^д, Д. А. Киселев^д, В. В. Шварцман^е

^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^сИнститут кристаллографии, федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” РАН,
Ленинский пр-т, 59, Москва, 119333 Россия

^дНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский пр-т, 4, Москва, 119049 Россия

^еИнститут материаловедения, Университет Дуйсбурга-Эссена,
Университетская ул., 15, Эссен, 45141 Германия

*e-mail: politova@nifhi.ru

Поступила в редакцию 02.03.2021 г.

После доработки 12.03.2021 г.

Принята к публикации 15.03.2021 г.

Изучено влияние модифицирования по подрешеткам А и В на параметры кристаллической структуры, микроструктуру, диэлектрические и локальные пьезоэлектрические свойства перовскитной керамики $(1 - x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{La}(\text{Ag}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3$. Установлено уменьшение объема решетки и среднего размера зерен, понижение температуры полиморфного фазового перехода и температуры Кюри при повышении концентрации второго компонента. Выявлена немонотонная зависимость диэлектрических и эффективных пьезоэлектрических свойств образцов от состава, среднего размера зерен и степени текстурирования керамики.

Ключевые слова: структура перовскита, микроструктура, сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики

DOI: 10.31857/S0044457X21080237

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные материалы на основе сегнетоэлектрика со структурой перовскита ниобата калия-натрия $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ (KNN) рассматриваются как одни из наиболее перспективных бессвинцовых материалов для замены конденсаторных, пьезоэлектрических, электрокалорических и других материалов, содержащих высокотоксичный оксид свинца [1–16]. Основная проблема в применении данных материалов — это сложность получения плотной однофазной керамики методом твердофазного синтеза, которая в значительной мере определяется летучестью щелочных элементов при высоких температурах спекания [17, 18], что в итоге приводит к плохой воспроизводимости функциональных свойств керамики. К эффективным способам преодоления указанной проблемы относится модифицирование составов из области морфотропной фазовой границы (МФГ) и введение добавок с низкими температурами плавления [19, 20]. Следует отметить, что замещение катионов в подрешетках А- и В-структу-

ры перовскита влияет как на структурный (intrinsic) вклад в формирование функциональных характеристик, так и на вклад, определяемый переключением доменов (extrinsic) под действием прикладываемого электрического поля [7–10]. Для электрокалорического применения важную роль играют также величины поляризации, коэрцитивного поля, электропроводности и релаксационные свойства материалов [12].

Ранее нами выявлено улучшение пьезоэлектрических характеристик KNN-керамики при замещении катионами Ag^+ [21] и Sb^{5+} [22]. В работе [23] отмечено также улучшение электрокалорических характеристик при введении катионов La^{3+} .

В настоящей работе изучено влияние модифицирования ниобата калия-натрия по подрешеткам А- и В-структуры перовскита на параметры кристаллической структуры, микроструктуру, диэлектрические и локальные пьезоэлектрические свойства керамики системы твердых растворов $(1 - x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{La}(\text{Ag}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3$ с $x = 0 - 0.15$, полученных методом твердофазного

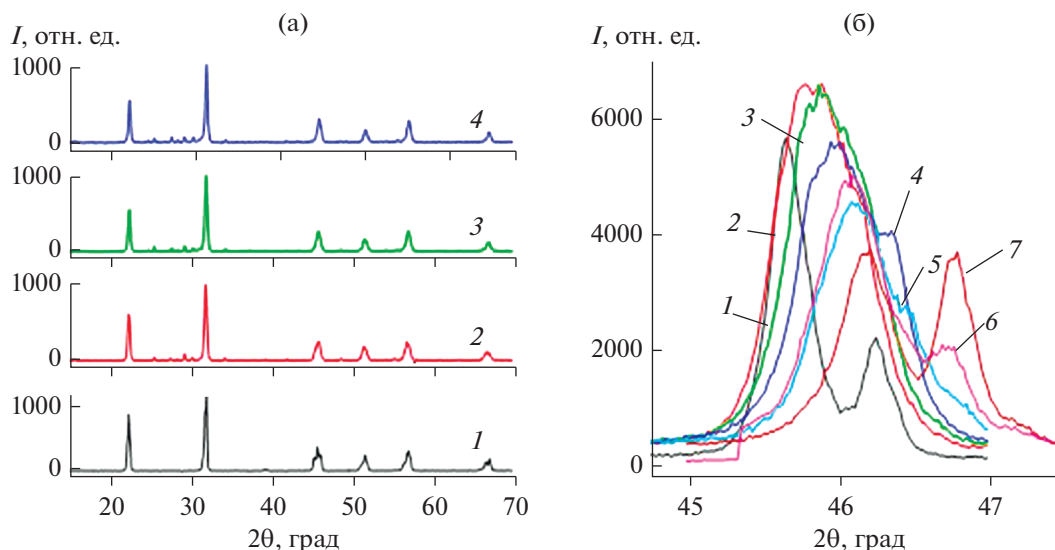


Рис. 1. Дифрактограммы образцов KNN-LAS с $x = 0.0$ (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.06 (4), спеченных при 1423 К в течение 2 ч (а); участки дифрактограмм образцов KNN-LAS с $x = 0.0$ (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.06 (4), 0.08 (5), 0.10 (6), 0.15 (7) (б), спеченных при 1373 К в течение 4 ч.

синтеза. Изучено влияние состава и микроструктуры (среднего размера зерен керамик) на диэлектрические и эффективные пьезоэлектрические свойства образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{La}(\text{Ag}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3$ (KNN-LAS) с $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.15$ получали методом твердофазного синтеза при температурах $T_1 = 1073$ К (6 ч) и $T_2 = 1223-1473$ К (2 ч). В качестве исходных реагентов использовали карбонаты K_2CO_3 , Na_2CO_3 (ч. д. а.), оксиды Nb_2O_5 (ос. ч.), La_2O_3 , Sb_2O_5 , нитрат AgNO_3 (ч.). Синтезированные при $T_1 = 1073$ К (6 ч) образцы перетирали, прессовали в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1–2 мм и обжигали на воздухе.

Образцы исследовали с помощью комплекса физико-химических методов. Фазовый состав и параметры кристаллической структуры керамических образцов изучали при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа (РФА, ДРОН-3М, CuK_α -излучение), микроструктуру образцов — методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, JEOL YSM-7401F), диэлектрические свойства керамики — методом диэлектрической спектроскопии (измеритель Agilent 4284 A, 1 В) в интервале температур 300–1000 К на переменном токе в диапазоне частот 100 Гц–1 МГц, используя серебряные электроды, вожатые при 973 К. Доменную структуру, процессы переключения поляризации полированных образцов керамики KNN-LAS исследовали методом сило-

вой микроскопии пьезоотклика на сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D (Asylum Research, США) с использованием кантилеверов марки “Asytec-02” (Asylum Research, США). Изображения доменной структуры в локальном режиме получены при приложении к кантилеверу переменного напряжения с амплитудой 5 В и частотой 27 кГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА, однофазные керамические образцы KNN-LAS из области МФГ наиболее высокой плотности (~95%) с ромбической структурой перовскита были получены при спекании при температуре $T_2 = 1373$ К (2 ч) (рис. 1а). Исходные образцы KNN характеризуются выраженной текстурой — значительным повышением интенсивности пиков с hkl 100 в интервале углов $2\theta \sim 22^\circ-23^\circ$. Эффект текстурирования ослабляется при повышении концентрации LAS. Наблюдаемое смещение дифракционных пиков в область больших углов с увеличением x свидетельствует об уменьшении объема решетки перовскита, которое определяется комплексным замещением катионов структуры перовскита (в основном катионами La^{3+} с меньшим ионным радиусом в А-подрешетке) (рис. 1б).

Представленное на рис. 2 разложение дифракционных пиков в интервале углов $2\theta = 46^\circ-47^\circ$ свидетельствует об изменении соотношения сегнетоэлектрических (СЭ) фаз в области МФГ при введении LAS.

Микроструктуру исходных образцов KNN составляют зерна размером ~1–5 мкм с выражен-

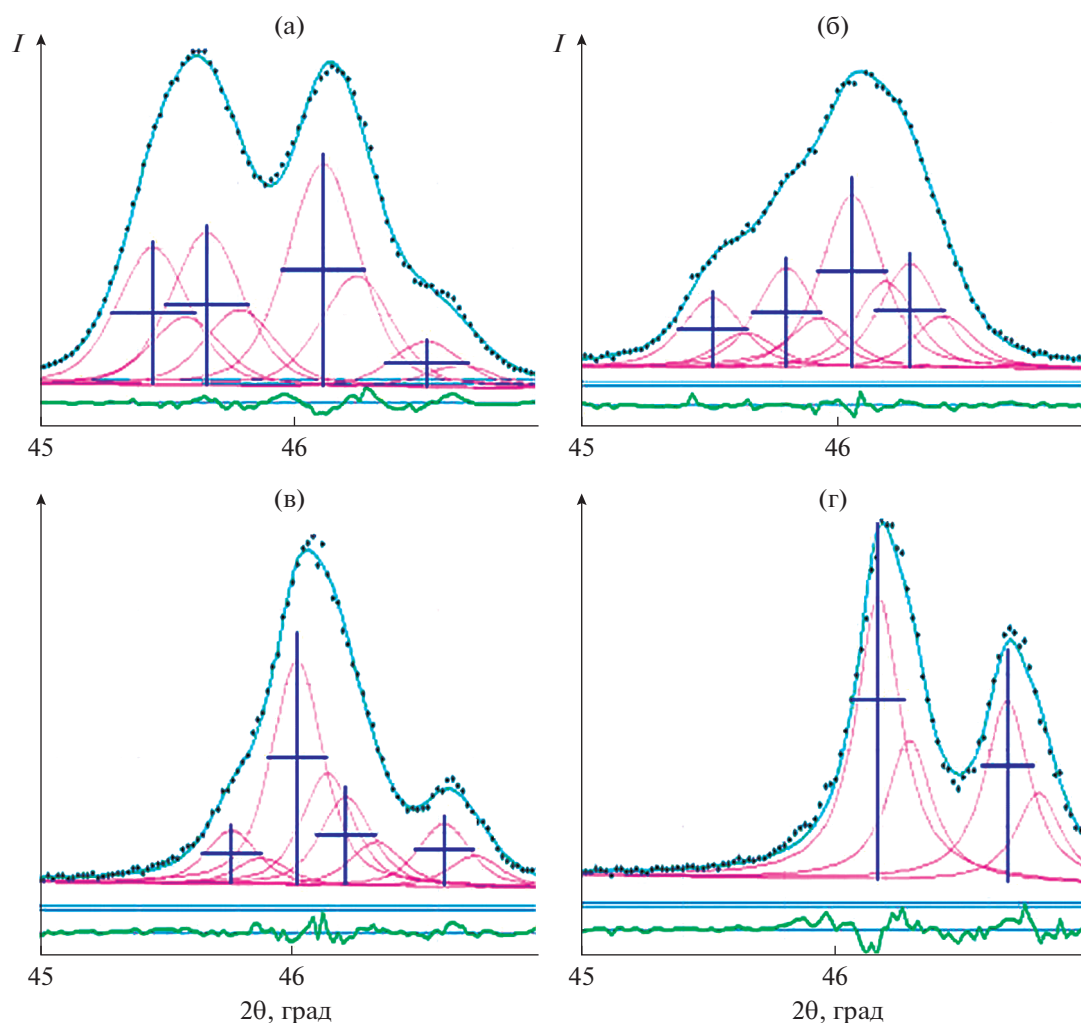


Рис. 2. Результаты разложения участков дифрактограмм образцов KNN-LAS $x = 0.0$ (а), 0.04 (б), 0.10 (в), 0.15 (г) с помощью программы ProfitVZ [24].

ными гранями прямоугольной формы. С повышением температуры обжига наблюдается небольшое увеличение среднего размера зерен. Микроструктура образцов чувствительна к катионным замещениям — при введении добавки LAS средний размер зерен уменьшился до ~ 200 нм при увеличении $x > 0.06$ (рис. 3).

При измерении диэлектрических характеристик полученных образцов керамики KNN-LAS выявлены характерные для систем на основе KNN фазовые СЭ-переходы, проявляющиеся как ступеньки диэлектрической проницаемости вблизи ~ 450 К, и пики при $T_m \sim 650$ К (рис. 4). Наблюдалось понижение температуры полиморфного фазового перехода из ромбической СЭ в тетрагональную СЭ-фазу и температуры фазового перехода из тетрагональной СЭ в кубическую параэлектрическую фазу (температуры Кюри T_C) при повышении концентрации второго компонента (рис. 5).

Наблюдались также концентрационные изменения диэлектрических параметров при комнатной температуре, указывающие на изменение величины спонтанной поляризации и электропроводности модифицированных образцов на основе KNN. В интервале концентраций $x = 0.02–0.06$ наблюдалось повышение значения диэлектрической проницаемости при комнатной температуре ϵ_{rt} . С учетом наблюдаемого понижения температуры полиморфного фазового перехода и известной корреляции величин диэлектрической проницаемости ϵ_{rt} и пьезоэлектрического коэффициента d_{33} эти результаты указывают на перспективы улучшения пьезоэлектрических параметров керамики KNN-LAS [24, 25].

На рис. 6 представлены изображения доменной структуры керамики KNN-LAS с различными значениями x . Экспериментально установлено, что с увеличением концентрации LAS происходит изменение доменной структуры исследуемой кера-

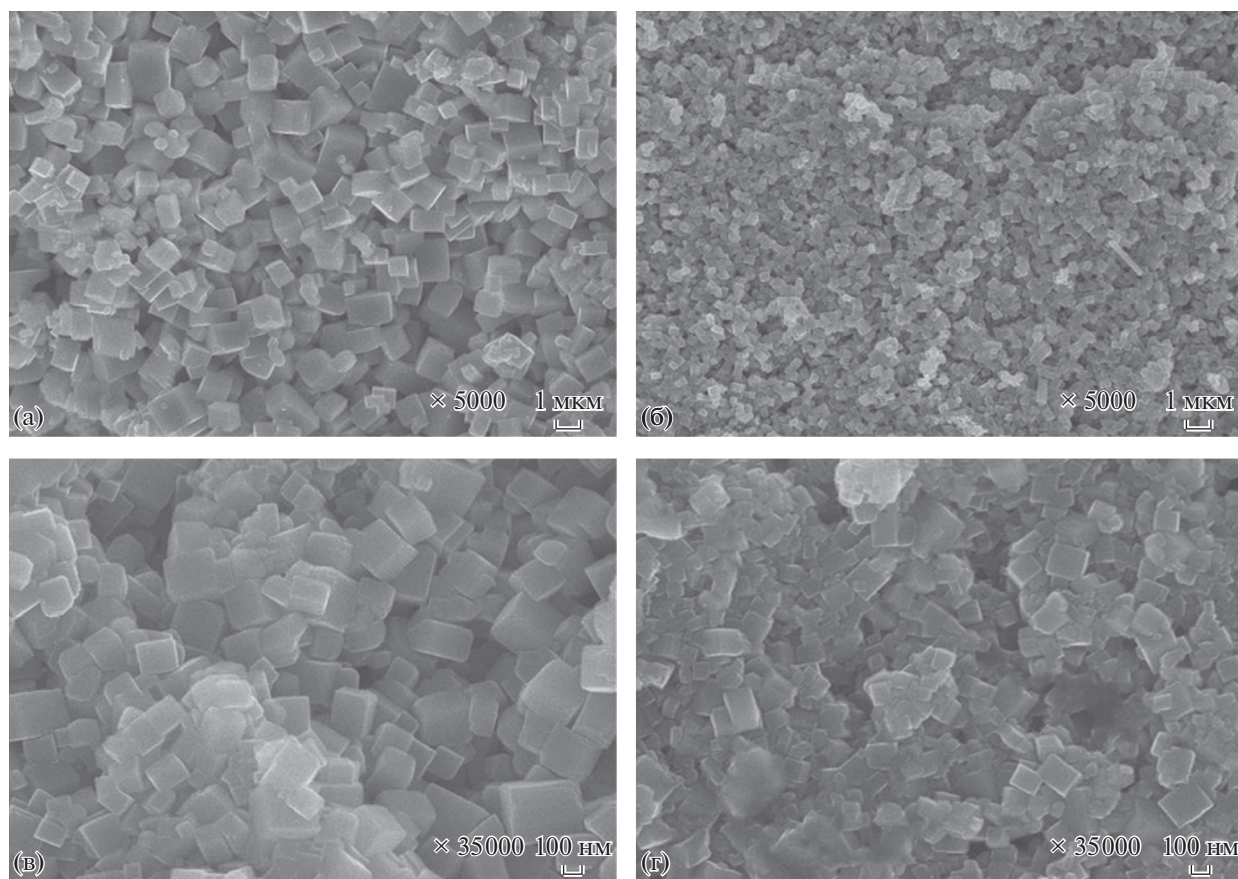


Рис. 3. Микроструктура образцов KNN-LAS с $x = 0.04$ (а), 0.08 (б), 0.10 (в) и 0.15 (г).

мики. Для состава с $x = 0$ наблюдается макродоменная структура с размером доменов $2\text{--}3\text{ мкм}$ (рис. 6а). Незначительное увеличение x приводит к существенному уменьшению размеров доменов до сотен нм, что свойственно для релаксорной керамики, в которой наблюдаются полярные нанодомены [26]. Помимо уменьшения размеров доменов в керамике с увеличением концентрации LAS также уменьшается величина сигнала пьезоэлектрического отклика (см. вертикальную шкалу для изображений на рис. 7), очевидно, коррелирующая со снижением величины эффекта текстурирования.

Для исследуемых составов керамики получены локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса (рис. 7), подтверждающие переключение СЭ-поляризации на наномасштабе. Наблюдается общая тенденция в уменьшении как максимального сигнала пьезоотклика, так и величины коэрцитивного напряжения (напряжения, при котором сигнал пьезоотклика равен 0) с ростом концентрации LAS. Однако для состава с $x = 0.06$ величина остаточного пьезоотклика при максимальном напряжении $U = 20\text{ В}$ на 25% превосходит аналогичные значения для образцов с $x = 0.02$.

Это коррелирует с понижением температуры полиморфного фазового перехода и результатами измерений диэлектрической проницаемости. Таким образом, при повышении концентрации LAS наблюдается сжатие решетки и уменьшение среднего размера зерен, а также понижение температуры полиморфного фазового перехода, которые в совокупности определяют немонотонную зависимость диэлектрических и эффективных пьезоэлектрических свойств образцов от состава, среднего размера зерен и степени текстурирования керамики (увеличение значений ϵ_r и величины остаточного пьезоотклика для образцов с $x = 0.06$ по сравнению с данными для образцов с $x = 0.02$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования структуры и микроструктуры полученных образцов KNN-LAS и их измерения методами диэлектрической спектроскопии и силовой микроскопии пьезоотклика подтверждают перспективы использования модифицированных материалов на основе ниобата калия-натрия для разработки новых эффективных бессвинцовых материалов с пьезоэлектрическими и электрокалорическими свойствами.

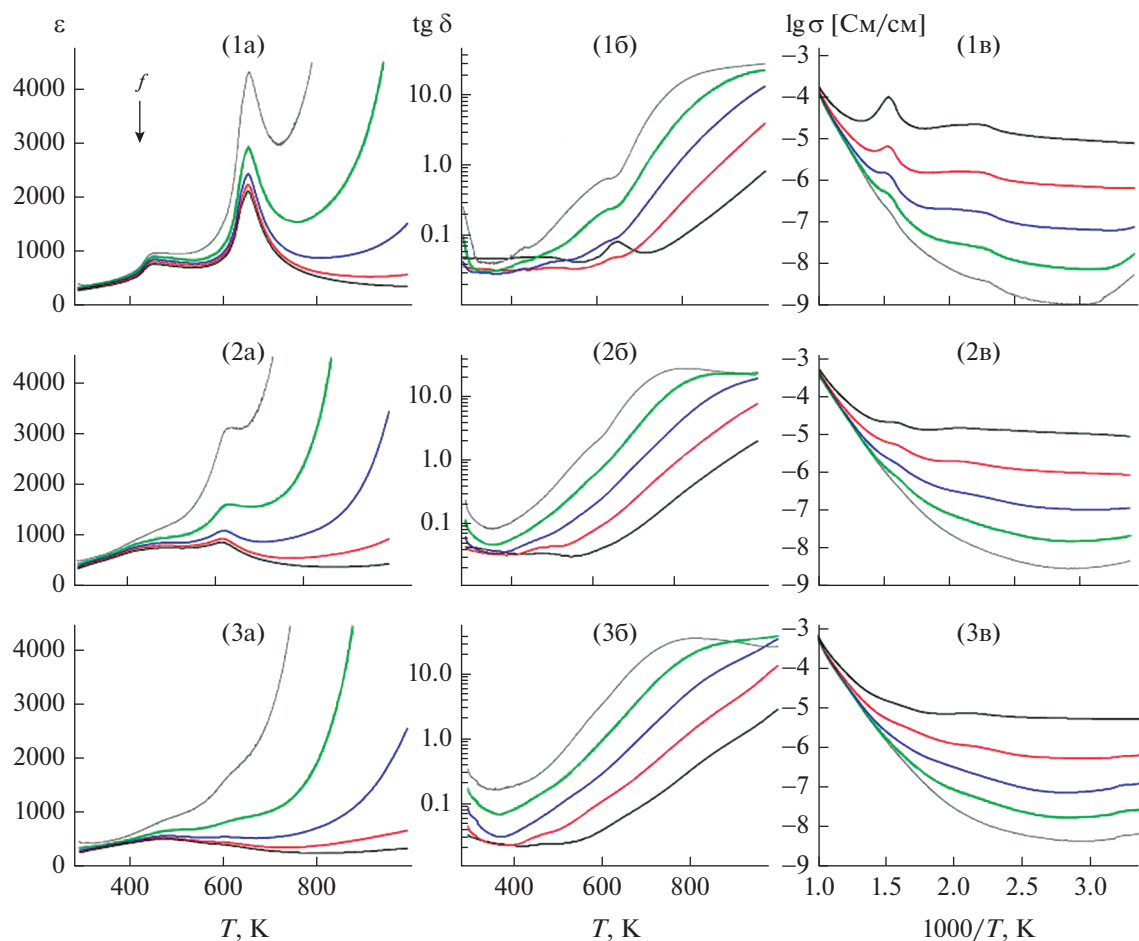


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ (а), диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ (б) и электропроводности $\lg\sigma(1/T)$ (в) образцов KNN-LAS (1–3) с $x = 0.0$ (1), 0.02 (2), 0.04 (3), измеренные на частотах $f = 1$ (серые), 10 (зеленые), 100 (синие), 300 кГц (красные), 1 МГц (черные кривые).

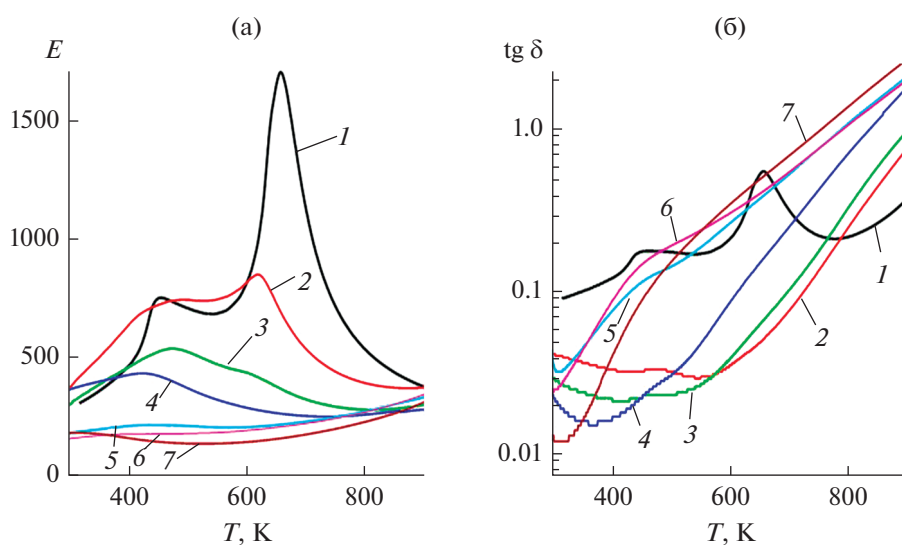


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ (а) и диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ (б) образцов KNN-LAS с $x = 0.0$ (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.06 (4), 0.08 (5), 0.10 (6), 0.15 (7), измеренные на частоте $f = 1$ МГц.

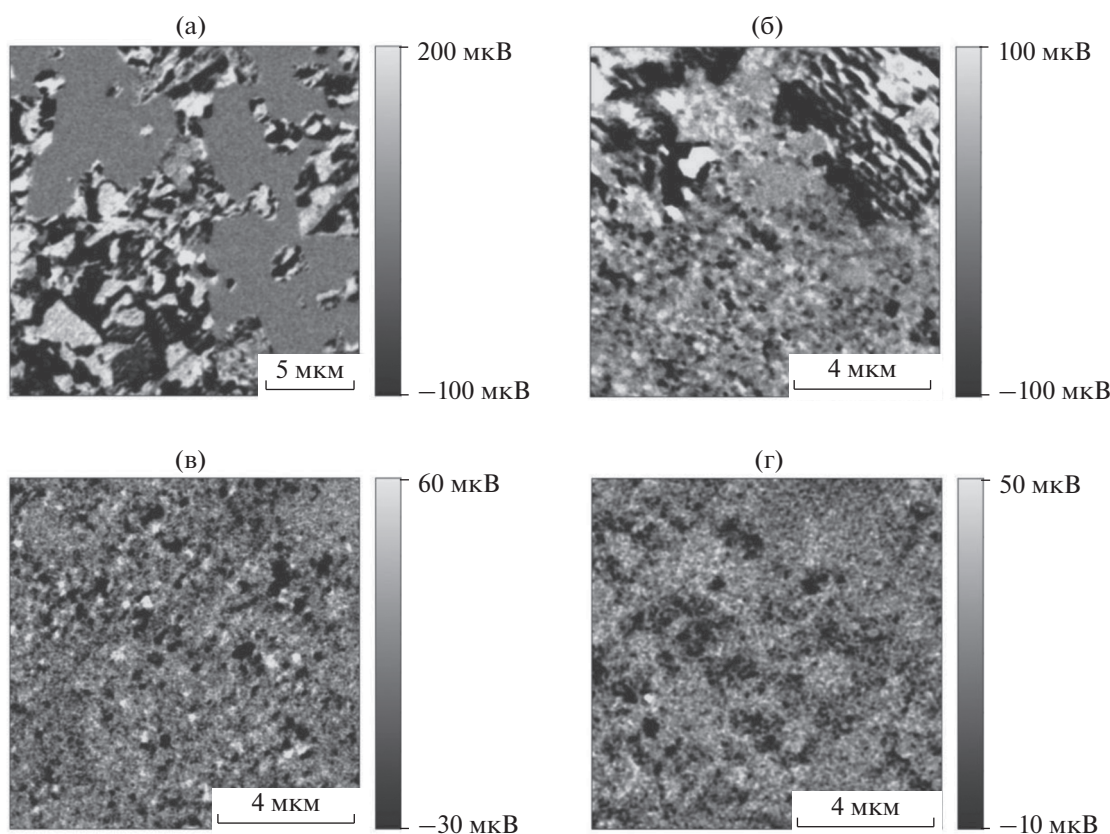


Рис. 6. Изображения доменной структуры керамики KNN-LAS с $x = 0$ (а), 0.02 (б), 0.06 (в), 0.15 (г).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 21-53-12005, 20-32-90117), госзадания Минобрнауки РФ по теме № 45.22 (AAAA-A18-118012390045-2) и

проекту № 0718-2020-0031, госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coondoo I., Panwar N., Kholkin A. // J. Adv. Dielectr. 2013. V. 3. Art. 1330002. <https://doi.org/10.1142/S2010135X13300028>
2. Panda P.K., Sahoo B. // Ferroelectrics. 2015. V. 474. P. 128. <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.997146>
3. Rödel J., Webber K.G., Dittmer R. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35 P. 1659. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013>
4. Rödel J., Li J. // MRS Bull. 2018. V. 43. P. 576. <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.181>

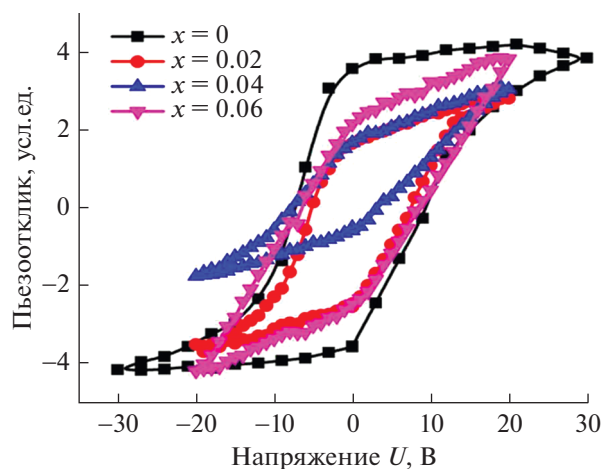


Рис. 7. Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса керамики KNN-LAS с $x = 0$, 0.02, 0.04 и 0.06.

5. Истомин С.Я., Бер А.П., Лысков Н.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 8. С. 1023.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X17080013>
6. Митрофанова А.В., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. С. 1461.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20110136>
7. Wang K., Li J.F. // Adv. Funct. Mater. 2010. V. 20. P. 1924.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201000284>
8. Yoon M.S., Khansur N.H., Lee W.J. et al. // Adv. Mater. Res. 2011. V. 287–290. P. 801.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.287-290.801>
9. Suchanicz J., Smeltere I., Finder A. et al. // Ferroelectrics. 2011. V. 424. P. 53.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2011.623927>
10. Li J.F., Wang K., Zhu F.Y. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. P. 3677.
<https://doi.org/10.1111/jace.12715>
11. Wu J.G., Xiao D.Q., Zhu J.G. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 2559.
<https://doi.org/10.1021/cr5006809>
12. Kumar A., Thakre A., Jeong D.Y. et al. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 6836.
<https://doi.org/10.1039/c9tc01525f>
13. Kutnjak Z., Rozic B., Pirc R. Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering. John Wiley & Sons, Inc., 2015.
14. Koruza J., Rožič B., Cordoyiannis G. et al. // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. Art. 202905.
<https://doi.org/10.1063/1.4921744>
15. Kumar R., Singh S. // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 3186.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-21305-0>
16. Wang X., Wu J., Dkhil B. et al. // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 110. Art. 063904.
<https://doi.org/10.1063/1.4976026>
17. Cheng L.Q., Wang K., Yao F.Zh. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. P. 2693.
<https://doi.org/10.1111/jace.12497>
18. Malič B., Koruza J., Hreščak J. et al. // Materials. 2015. V. 12. P. 8117.
<https://doi.org/10.3390/ma8125449>
19. Xiang Lv, Jianguo Zhu, Dingquan Xiao et al. // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. P. 671.
<https://doi.org/10.1039/c9cs00432g>
20. Nan Zhang, Ting Zheng, Jiagang Wu. // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 3099.
<https://dx.doi.org/10.1021/acsomega.9b03658>
21. Politova E.D., Kaleva G.M., Golubko N.V. et al. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2020. V. 848. Art. 012072.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/848/1/012072>
22. Politova E.D., Kaleva G.M., Mosunov A.V. et al. // Diffusion Foundations. 2020. V. 27. P. 90.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DF.27.90>
23. Kumar R., Kumar A., Singh S. // Sustainable Energy Fuels. 2018. V. 2. P. 2698.
<https://doi.org/10.1039/C8SE00276B>
24. Zhurov V.V., Ivanov S.A. // Crystall. Rep. 1997. V. 42. P. 239.
25. Lee H.J., Zhang Sh. Lead-Free Piezoelectrics. N.Y.: Springer, 2012. 291 p.
https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9598-8_9
26. Сегалла А.Г., Нерсесов С.С., Калева Г.М. и др. // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. С. 655.
<https://doi.org/10.1134/S0020168514060168>
27. Shvartsman V.V., Lupascu D.C. // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. P. 1.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04952.x>