

06,04

Влияние модификаторов SrTiO_3 , KTaO_3 и LiTaO_3 на диэлектрические свойства керамики $\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$

© О.В. Малышкина¹, О.С. Гусева², А.С. Митченко¹, И.Л. Кислова¹

¹ Тверской государственный университет,
Тверь, Россия

² Тверской государственный медицинский университет,
Тверь, Россия

E-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 марта 2022 г.

В окончательной редакции 11 марта 2022 г.

Принята к публикации 15 марта 2022 г.

Методом твердофазного синтеза получены образцы керамики со структурой типа тетрагональных вольфрамовых бронз, состава $\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN30) чистого и с модифицирующими добавками SrTiO_3 , KTaO_3 или LiTaO_3 . Исследована дисперсия диэлектрической проницаемости в частотном диапазоне от 1 Hz до 10 MHz температурные зависимости диэлектрической проницаемости (в данном частотном диапазоне) и пирозлектрического коэффициента. Показано, что если введение в состав CBN30 LiTaO_3 дестабилизирует диэлектрические характеристики на частотах выше 100 kHz, то SrTiO_3 увеличивает как значение диэлектрической проницаемости, так и пирозлектрического коэффициента, значительно уменьшая тангенс диэлектрических потерь на низких (1–10 Hz) частотах. В то же время обе эти примеси (SrTiO_3 и LiTaO_3) способствуют деполаризации образцов в процессе нагрева выше температуры 150°C, тогда как примесь KTaO_3 , незначительно увеличивая диэлектрическую проницаемость и пирозлектрический коэффициент, не влияет на стабильность поляризованного состояния в процессе нагрева и до более высоких температур.

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, ниобат бария–кальция, бессвинцовые материалы, дисперсия диэлектрической проницаемости, пирозлектрический эффект.

DOI: 10.21883/FTT.2022.07.52565.313

1. Введение

Наиболее широко в качестве альтернативы керамики цирконата–титаната свинца (PZT) в настоящее время рассматриваются ниобаты щелочных металлов и титанаты щелочноземельных металлов, имеющие структуру типа перовскита [1–6]. Структурам типа тетрагональных вольфрамовых бронз (ТТВ) уделяется значительно меньше внимания. По всей видимости, это обусловлено тем, что сегнетоэлектрики со структурой типа перовскита являются многоосными (классический пример — титанат бария [7]) сегнетоэлектриками, что, при получении поликристаллического состояния (керамики), делает возможным достижение в образцах достаточно высокого значения спонтанной поляризации. Тогда как сегнетоэлектрики со структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы (наиболее распространенным представителем данного класса материалов является ниобат бария–стронция), являются одноосными сегнетоэлектриками [8], что, в теории, должно затруднять получение в керамиках на их основе достаточного для практического применения значения спонтанной поляризации в связи с хаотичной ориентацией монокристаллитов (зерен).

В то же время общая формула для материалов со структурой ТТВ имеет вид: $\text{A}_1\text{A}_2\text{A}_4\text{C}_4\text{B}_{10}\text{O}_{30}$ и имеет широкие возможности для получения различных моди-

фикаций твердых растворов [9,10]. Так, положение A1 и A2 могут занимать как щелочноземельные, так и щелочные металлы (т.е. элементы первой и второй группы таблицы химических элементов). Положение C чаще всего вакантно в связи его малым объемом в структуре кристаллической решетки ТТВ. В положении B могут находиться катионы Nb, Ta и Ti.

Наиболее изученным из данного класса материалов является кристалл ниобата бария–стронция (SBN), в связи с этим большинство работ по керамикам на основе ТТВ также посвящено различным модификациям материала SBN [10–13]. В то же время, одним из недостатков для практического применения SBN является его низкая температура фазового перехода (менее 100°C). Замена стронция кальцием (материал ниобат бария–кальция — CBN) значительно повышает температуру фазового перехода [14,15].

В настоящей работе для исследования был выбран материал $\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN30), поскольку, согласно [16], кристаллы $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ существуют в кристаллической фазе только в интервале $0.2 < x < 0.4$, и как нами было показано ранее [17], керамика CBN30 имеет наиболее ярко выраженные сегнетоэлектрические свойства по сравнению с керамикой CBN с другими значениями x . Были получены и исследованы образцы не модифицированной керамики CBN30, и керамики CBN30 модифицированной SrTiO_3 , KTaO_3 или LiTaO_3

Характеристики образцов модифицированной керамики CBN30

Образец	D, mm	ρ , g/cm ³	γ , 10 ⁻⁴ C/m ² · К		* ϵ	* tg δ
			-P _s	+P _s		
CBN30	9.50	4.7	0.05	0.18	152	0.063
CBN30 + 5% KTaO ₃	9.30	4.7	0.33	0.27	115	0.059
CBN30 + 5% LiTaO ₃	9.45	4.9	0.28	0.27	108	0.062
CBN30 + 5% SrTiO ₃	9.50	4.2	0.55	0.35	211	0.058

Примечание. * Измерения проводились на частоте 1 kHz.

(5 wt%). При выборе модифицирующих добавок мы руководствовались следующим. Большинство промышленных составов PZT содержат от 3 до 5% SrTiO₃. Li, благодаря малому ионному радиусу, один из немногих металлов, ионы которого могут занимать вакантные позиции С в структуре ТТВ. Существует информация о возможности замены ионов Ва ионами К [13]. Катионы Nb, Та и Ti взаимозаменяемы в структуре ТТВ [10]. Таким образом, представляло интерес проверить влияние добавок SrTiO₃, KTaO₃ или LiTaO₃ на диэлектрические свойства керамики CBN30.

2. Получение образцов

Если шихта для синтеза материала PZT состоит только из оксидов металлов, что позволяет проводить смешение всех компонент на стадии синтеза, то ниобаты щелочных и щелочноземельных металлов получают в результате твердофазного синтеза из оксида ниобия и карбонатов соответствующих металлов. Поскольку температура разложения карбонатов сильно зависит от атомной массы составляющего его металла [18], для получения твердых растворов со структурой ТТВ, все компоненты, включая модифицирующие добавки необходимо синтезировать отдельно. Смешение компонент в определенных пропорциях осуществляется только на конечной стадии, перед прессованием заготовки.

Твердофазный синтез основных составов BaNb₂O₆ и CaNb₂O₆ осуществлялся при температурах 1300 и 700°С соответственно. Модифицирующей добавки SrTiO₃ — при температуре 1300°С, KTaO₃ и LiTaO₃ — при температуре 700°С. Смешивание в определенных пропорциях происходило перед прессованием образцов (под давлением 5 атмосфер). Образцы спекались при T = 1300°С.

Несмотря на то, что все заготовки имели диаметр (D) 10.4 mm, после спекания размер образцов различался (см. таблицу). Добавление как 5% KTaO₃ так и 5% LiTaO₃ привело к незначительному уменьшению размера, по сравнению с беспримесным CBN30. Изменение плотности при введении в CBN30 5% LiTaO₃ или 5% SrTiO₃ оказалось более существенным. Если добавление 5% LiTaO₃ привело к увеличению плотности

на 4%, то введение 5% SrTiO₃ уменьшило плотность на 10% (см. таблицу).

3. Исследование физических свойств

Для практического применения пьезоэлектрических керамик важны не только диэлектрические свойства, но и возможность получения в образцах стабильного однородного поляризованного состояния. В связи с этим, нами были исследованы диэлектрическая проницаемость полученных образцов, измерены пироэлектрические коэффициенты.

Температурная зависимость и дисперсия диэлектрической проницаемости измерялись LCR методом с фазочувствительного измерителя Вектор-175 (Newtons4th Ltd) в температурном интервале от 30 до 330°С и в частотном диапазоне от 1 Hz до 10 MHz.

Пироэлектрический эффект исследовался методом динамического пироэффекта [19], который позволяет не только рассчитывать величину пироотклика, но и определять направление поляризации вблизи поверхности образца. Перед измерениями образцы были поляризованы в постоянном электрическом поле 2 kV/mm.

3.1. Диэлектрическая проницаемость

Исследования дисперсии диэлектрической проницаемости показали, что при комнатной температуре на частотах до 10 Hz у всех исследуемых образцов наблюдается сильный разброс значений диэлектрической проницаемости, свойственный пьезоэлектрическим керамикам на низких частотах (рис. 1, a). Его обычно связывают с миграцией свободных зарядов по границам зерен, что приводит к значительным диэлектрическим потерям. Тангенс угла диэлектрических потерь достигает в этом частотном диапазоне значений более 10 у всех образцов кроме CBN30 модифицированного SrTiO₃ (рис. 1, b).

У образца керамики CBN30 модифицированного LiTaO₃ на частоте выше 450 Hz наблюдается резкое уменьшение диэлектрической проницаемости и рост тангенса угла диэлектрических потерь. Такое отличие, по всей видимости, связано со спецификой иона Li,

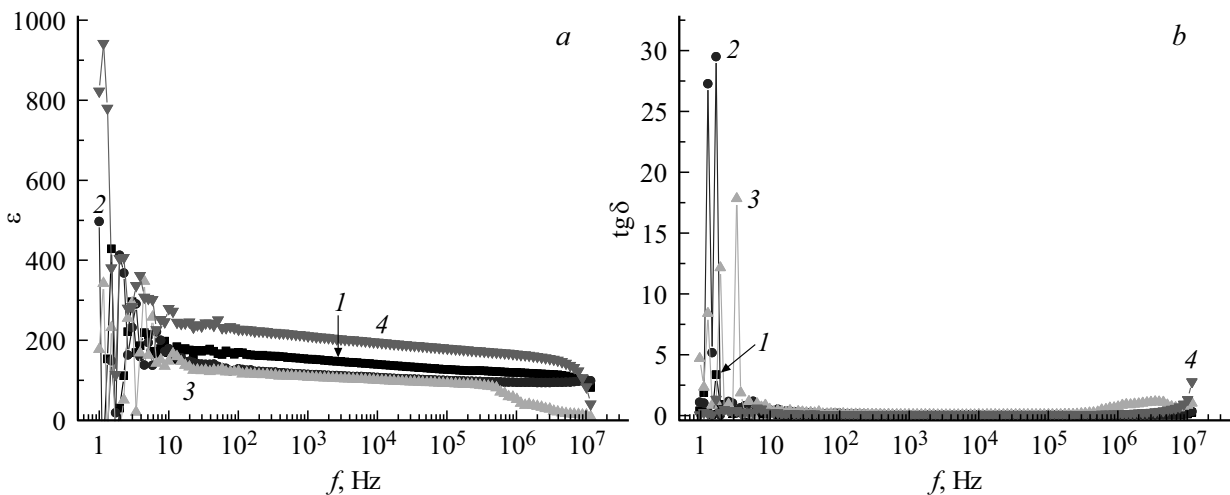


Рис. 1. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) керамик CBN30 чистого (кривая 1) и модифицированного KTaO₃ (кривая 2), LiTaO₃ (кривая 3), SrTiO₃ (кривая 4).

который, благодаря малому ионному радиусу, может занимать вакантные позиции *C* в структуре ГТВ [10].

Значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для частоты измерения 1 kHz представлены в таблице. Как можно видеть, введение как 5% KTaO₃ так и 5% LiTaO₃ привело к уменьшению величины диэлектрической проницаемости на 25–30%, тогда как добавление 5% SrTiO₃ увеличивает ее величину на 30%, по сравнению с беспримесным CBN30.

В частотном диапазоне от 10 Hz до 10 MHz поведение диэлектрической проницаемости всех исследуемых образцов, за исключением CBN30 модифицированного LiTaO₃, стабильно и аналогично частотным зависимостям керамик PZT, но сами значения диэлектрической проницаемости в несколько раз меньше.

Стабильность диэлектрической проницаемости сохраняется до температур 230°C. Затем начинается рост значений диэлектрической проницаемости, обусловленный приближением к температуре сегнетоэлектрического фазового перехода (рис. 2). Величина диэлектрической проницаемости в максимуме сильно зависит от частоты измерения, уменьшаясь с ростом частоты. На частотах выше 100 kHz ход температурной зависимости не зависит от частоты измерения для всех материалов, кроме CBN30 модифицированного LiTaO₃ (рис. 2, *c*).

Здесь, как и ранее, выделяется материал CBN30 модифицированный SrTiO₃. Если все составы имеют максимум при температуре 278°C, который не зависит ни от частоты измерения, ни от вида модификатора, то у образца CBN30 модифицированного SrTiO₃ присутствует дополнительный максимум при температуре 200°C (рис. 2, *d*).

Необходимо отметить, что температура Кюри керамического CBN30 на 60° выше, чем у монокристалла [14], для которого она составляет 217°C.

3.2. Пироэлектрический эффект

Как и ожидалось, значение пироэлектрического коэффициента для керамики CBN30 оказалось значительно меньше (см. таблицу), чем у монокристалла [14], для которого оно составляет $3.0\text{--}3.5 \cdot 10^{-4} \text{ C/m}^2 \cdot \text{K}$. Если у монокристалла CBN30 поляризация однородна по толщине образца, то у образца керамического CBN30 наблюдается градиент поляризации направленный от отрицательного ($-P_s$) к положительному ($+P_s$) концу вектора поляризации. Введение модифицирующих добавок SrTiO₃, KTaO₃ и LiTaO₃ привело к увеличению пирокоэффициента и однородному состоянию поляризации по толщине образцов. Интересно отметить, что, как и для диэлектрической проницаемости, среди всех исследуемых образцов максимальное значение пирокоэффициента имеет CBN30 модифицированный 5% SrTiO₃.

Несмотря на то что для всех исследуемых составов температура максимума диэлектрической проницаемости одинакова, максимум на температурной зависимости пироэлектрического коэффициента имеет место при разных температурах (рис. 3).

Для объяснения данного факта необходимо учесть следующее. Максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости однозначно определяет температуру фазового перехода. Тогда как, максимум на температурной зависимости пироэлектрического тока может существовать при более низких температурах [20]. Это связано с тем, что пироэлектрический эффект наблюдается только у образцов с макроскопической поляризацией. Если в процессе нагрева происходит деполяризация образца (т.е. разбиение на сегнетоэлектрические домены), то в эксперименте имеет место уменьшение пироэлектрического тока. По всей видимости, именно этим объясняется положение максимума

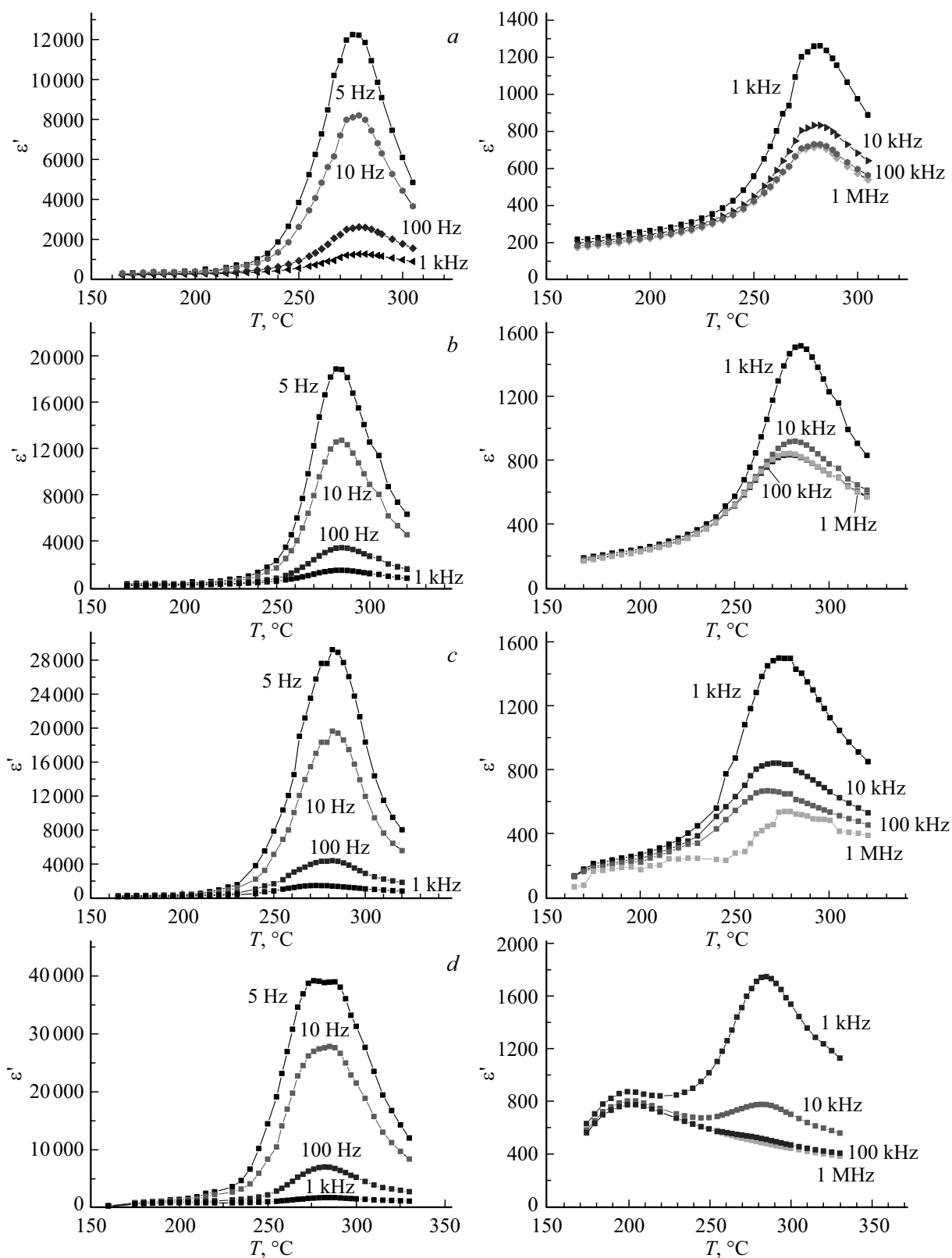


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамик CBN30 чистого (a) и модифицированного KTaO_3 (b), LiTaO_3 (c), SrTiO_3 (d).

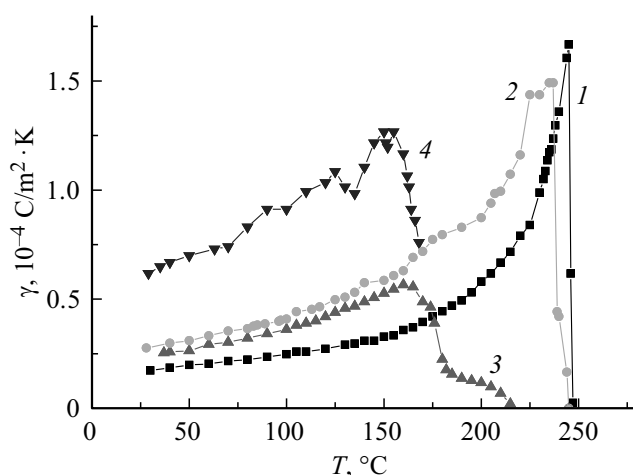


Рис. 3. Температурные зависимости пьезоэлектрического коэффициента керамик CBN30 чистого (кривая 1) и модифицированного KTaO_3 (кривая 2), LiTaO_3 (кривая 3), SrTiO_3 (кривая 4).

пьезоэлектрического тока керамик CBN30 с 5% примесями SrTiO_3 и LiTaO_3 при температуре существенно ниже температуры Кюри (определенной по максимуму диэлектрической проницаемости).

4. Заключение

Проведенные в работе сравнительные исследования керамики на основе $\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ чистой и модифицированной 5% SrTiO_3 , KTaO_3 или LiTaO_3 показали, что примесь SrTiO_3 приводит к увеличению диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрического коэффициента, и значительному уменьшению тангенса диэлектрических потерь на низких частотах, по сравнению с беспримесной керамикой CBN30 и другими модифицированными составами. Примесь LiTaO_3 дестабилизирует поведение диэлектрических характеристик на частотах выше 100 kHz. В то же время, не смотря на высокое значение пьезоэлектрического коэффициента у образцов керамики CBN30 с модифицированного SrTiO_3 , его поляризация, также как и у образца CBN30 модифицированного LiTaO_3 , исчезает при температурах выше 150°C. Об этом свидетельствует резкий спад пиротоклика в процессе нагрева образцов. У беспримесной керамики CBN30 и модифицированной KTaO_3 максимум пиротока наблюдается на 25° ниже максимума диэлектрической проницаемости, для кристалла CBN30 подобная разница составляет 10° [14].

В структуре ТТВ за возникновение спонтанной поляризации ответственны все ионы металлов (для CBN это Ca, Ba и Nb). Поскольку модифицирующие добавки выбирались исходя из того, что составляющие их ионы могут входить в структуру ТТВ, занимая те же позиции, что и ионы CBN, полученные результаты интерпретируются следующим образом. Ионы Ta и Ti замещают Nb

в центре кислородного октаэдра [10]. Но, поскольку радиус иона Ta сравним с ионным радиусом Nb, а ионный радиус Ti меньше, его внедрение изменяет дипольный момент сильнее, чем внедрение иона Ta. Ион Li, благодаря его малому радиусу [10] может занимать вакантные треугольные каналы в структуре ТТВ, что должно приводить к дополнительным вакансиям в четырех- и пятиугольных каналах. Поскольку anomalous поведение диэлектрической проницаемости на частотах выше 100 kHz наблюдается только у образцов CBN30, модифицированных LiTaO_3 , за такое поведение ответственны ионы Li. Согласно [13], K занимает в структуре ТТВ места Ba (пятиугольные каналы), тогда как Sr может занимать оба типа каналов (как четырехугольные, занимаемые в CBN только Ca, так и пятиугольные, занимаемые исключительно Ba). Следовательно, в образцах CBN30 модифицированных SrTiO_3 должны существовать локальные микроскопические области, соответствующие составу SBN, температура Кюри которого значительно ниже, чем у материала CBN. Это полностью объясняет наличие дополнительного низкотемпературного максимума на температурной зависимости диэлектрической проницаемости.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Rodel, K.G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, D. Damjanovic. *J. Eur. Ceram. Soc.* **35**, 6, 1659 (2015).
- [2] B. Malic, J. Koruza, J. Hrescak, J. Bernard, K. Wang, J. Fisher, A. Bencan. *Materials* **8**, 8117 (2015).
- [3] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, et al. *Nature* **432**, 7013, 84 (2004).
- [4] L.E. Cross. *Nature* **432**, 7013, 24 (2004).
- [5] J. Wu, D. Xiao, J. Zhu. *Chem. Rev.* **115**, 7, 2559 (2015).
- [6] Sh. Zhang, R. Xia, Th.R. Shrout. *J. Electroceram* **19**, 251 (2007).
- [7] К. Окадзаки. *Технология керамических диэлектриков / Пер. с японск. М.М. Богачихина, Л.П. Зайонца. Энергия, М. (1976). 336 с.*
- [8] R.R. Neurgaonkar, J.R. Oliver, L.E. Cross. *Ferroelectrics* **56**, 31 (1984).
- [9] W.F. Ainger, W.P. Bickley, G.V. Smith. *Proc. Brit. Ceram.* **18**, 221 (1970).
- [10] Y. Yao, K. Guo, D. Bi, T. Tao, B. Liang, C.L. Mak, S.G. Lu. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **29**, 17777 (2018).
- [11] A.V. Es'kov, A.S. Anokhin, M.T. Bui, O.V. Pakhomov, A.A. Semenov, P.Yu. Belyavskiy, A.B. Ustinov. *IOP Conf. Ser.: J. Phys.: Conf. Ser.* **1038**, 012115 (2018).
- [12] H. Chena, Sh. Guo, Ch. Yao, X. Dong, Ch. Mao, Ge. Wang. *Ceram. Int.* **43**, 3615 (2017).
- [13] B. Li, D. Wang, G. Chen, X. Liu, Ch. Yuan. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **30**, 19262 (2019).

- [14] O.B. Малышкина, В.С. Лисицын, J. Dec, T. Łukasiewicz. ФТТ **56**, 9, 1763 (2014).
- [15] Sh. Ke, H. Fan, H. Huang, H.L.W. Chan, Sh. Yu. J. Appl. Phys. **104**, 024101 (2008).
- [16] M. Esser, M. Burianek, D. Klimm, M. Muhlberg. J. Cryst. Growth **240**, 1 (2002).
- [17] O.S. Guseva, O.V. Malyshkina, A.I. Ivanova, K.N. Boitsova. Phys. Chem. Aspects Study Clusters, Nanostruct. Nanomater. **13**, 85 (2021).
- [18] H. Remy. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Leipzig (1960).
- [19] O.V. Malyshkina, A.A. Movchikova, R.M. Grechishkin, O.N. Kalugina. Ferroelectrics **400**, 63 (2010).
- [20] R.M. Grechishkin, O.V. Malyshkina, N.B. Prokofieva, S.S. Soshin. Ferroelectrics **251**, 207 (2001).

Редактор К.В. Емцев