

04,06

## Процессы переключения в керамике твердых растворов на основе $\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$

© О.С. Гусева<sup>2</sup>, О.В. Малышкина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Тверской государственной университет,  
Тверь, Россия

<sup>2</sup> МИРЭА — Российский технологический университет,  
Москва, Россия

E-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru

Поступила в Редакцию 28 июля 2023 г.

В окончательной Редакции 28 июля 2023 г.

Принята к публикации 31 июля 2023 г.

Осциллографическим методом исследованы образцы керамики со структурой типа тетрагональных вольфрамных бронз, состава  $\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (CBN30) чистого и с модифицирующими добавками  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$  или  $\text{LiTaO}_3$  (в количестве 5 массовых %). Показано, что введение в керамику CBN30 модифицирующих добавок приводит к росту переключаемой поляризации и к уменьшению диэлектрических потерь, как при комнатной температуре, так и при высоких температурах. К наибольшему увеличению переключаемой поляризации приводит введение в состав CBN30 примеси  $\text{LiTaO}_3$ . В отличие от керамик на основе цирконата-титаната свинца, имеющих структуру типа перовскита, введение  $\text{SrTiO}_3$  в CBN30 (имеющего структуру тетрагональных вольфрамных бронз) не дает существенного улучшения сегнетоэлектрических свойств. Установлено, что при температурах выше  $100^\circ\text{C}$  для чистой керамики CBN30, выше  $165^\circ\text{C}$  для составов  $\text{CBN30} + 5\% \text{SrTiO}_3$  и  $\text{CBN30} + 5\% \text{KTaO}_3$  и выше  $200^\circ\text{C}$  для состава  $\text{CBN30} + 5\% \text{LiTaO}_3$  имеет место сильный рост диэлектрических потерь. Вклад диэлектрических потерь в процессы переключения, делает невозможным определение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода для твердых растворов на основе CBN30 по температурным зависимостям петель диэлектрического гистерезиса.

**Ключевые слова:** пьезоэлектрическая керамика, ниобат бария–кальция, бессвинцовые материалы, процессы переключения, диэлектрический гистерезис.

DOI: 10.21883/FTT.2023.09.56250.166

### 1. Введение

В последнее десятилетие были предприняты значительные усилия по исследованию бессвинцовых керамических материалов на основе ниобатов и титанатов щелочных и щелочноземельных металлов [1–7]. В улучшении свойств этих материалов имеется значительный прогресс, тем не менее, одним из основных недостатков этих систем является их температурные ограничения. Модифицированные материалы на основе ниобата натрия–калия демонстрируют полиморфный фазовый переход между орторомбической и тетрагональной структурой от  $200^\circ\text{C}$  до комнатной температуры, таким образом, его температурная стабильность продолжает оставаться важной проблемой, требующей решения. Материалы на основе титаната висмута–натрия деполаризуются ниже  $130^\circ\text{C}$ , а температура фазового перехода материалов на основе титаната бария остается примерно ниже  $120^\circ\text{C}$ , что не может поддерживать поляризованное состояние при работе устройств на их основе при повышенных температурах.

В последнее время все большее внимание привлекают соединения со структурой тетрагональных вольфрамных бронз (ТТВ) [8–11], поскольку их общая формула, имеющая вид:  $\text{A}_1\text{A}_2\text{A}_4\text{C}_4\text{B}_{10}\text{O}_{30}$ , дает большие возмож-

ности в изменении структуры и улучшению пьезоэлектрических и пироэлектрических свойств. Наиболее исследуемой является керамика на основе ниобата бария–стронция (SBN), поскольку увеличение концентрации стронция усиливает сегнетоэлектрические свойства в этой керамике. В тоже время, основным недостатком для практического применения керамики SBN является ее низкая температура фазового перехода (менее  $100^\circ\text{C}$ ). Поэтому представляет интерес замена ионов стронция в структуре ТТВ. Известно, что у монокристаллических твердых растворов замена стронция кальцием (материал ниобат бария–кальция–CBN) значительно повышает температуру фазового перехода [12,13]. Первые эксперименты с модифицированной керамикой на основе ниобата бария–кальция (CBN) [14] показали существование в том материале сегнетоэлектрических свойств. В тоже время, в связи с выявленным нами ранее [14] существенным различием в температурах максимума диэлектрической проницаемости ( $\sim 280^\circ\text{C}$ ) и пироэлектрического коэффициента ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ), представляло интерес провести исследования температурных зависимостей петель диэлектрического гистерезиса образцов твердых растворов на основе керамики CBN30 с добавлением 5%  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$  или  $\text{LiTaO}_3$ . Техно-

логия получения данных образцов подробно описана в работе [14].

## 2. Исследование петель диэлектрического гистерезиса

Исследование процессов переключения осуществлялось осциллографическим методом изучения петель диэлектрического гистерезиса. Для наблюдения петель диэлектрического гистерезиса была использована стандартная схема Сойера–Тауэра [15]. В качестве источника синусоидального поля применялся генератор Г6-28, имеющий выходной сигнал напряжения до 10 В и частотой от 0.001 Hz до 1 MHz. Генератор был соединен с высоковольтным неинвертирующим усилителем мощности TREK 677B, способным усиливать подаваемое на него напряжение с фиксированным коэффициентом усиления 200 V/V в диапазоне выходных напряжений от 0 до  $\pm 2$  kV по пику переменного напряжения и выходных токов от 0 до  $\pm 5$  mA. Измерения температурных зависимостей петель диэлектрического гистерезиса образцов керамики на основе CBN30 проводились на неполяризованных образцах в поле напряженностью 1 kV/mm.

При комнатной температуре на частотах 50 и 100 Hz, наблюдались только частные петли гистерезиса. Поскольку авторами [16] было показано, что у сегнетоэлектрических материалов с большими коэрцитивными полями петли гистерезиса формируются в процессе саморазогрева (за счет переключения доменов) образца в переменном поле частотой более 100 Hz, нами проведены измерения в частотном интервале до 400 Hz. Для температурных исследований была выбрана частота 300 Hz, поскольку на этой частоте наблюдалось раскрытие петель диэлектрического гистерезиса для всех исследуемых составов. У чистого CBN30 на частоте 200 Hz, раскрытие петли диэлектрического гистерезиса было не полное, а на 400 Hz в процессе формовки петли в образце возникала проводимость, что фиксировалось как падение напряжения на образце. В результате во время нагрева был зафиксирован процесс формовки петли (рис. 1, 2). Погрешность осциллографического метода исследования петель диэлектрического гистерезиса, согласно [15], составляет 20%, поэтому на графиках температурных зависимостей переключаемой поляризации ( $P_r$ ) и коэрцитивного поля ( $E_c$ ) нами показаны доверительные интервалы (рис. 3).

У чистой керамики CBN30 при увеличении температуры наблюдалось общее расширение петель диэлектрического гистерезиса (рис. 1), вплоть до температур выше температуры максимума диэлектрической проницаемости [14]. Поскольку уширение петель сопровождалось ростом коэрцитивного поля (рис. 3, а), естественно предположить, что мы наблюдали только частные петли диэлектрического гистерезиса, т.е. поля 1 kV/mm для полного раскрытия петель у поликристаллического (керамического) образца CBN30, в отличие от

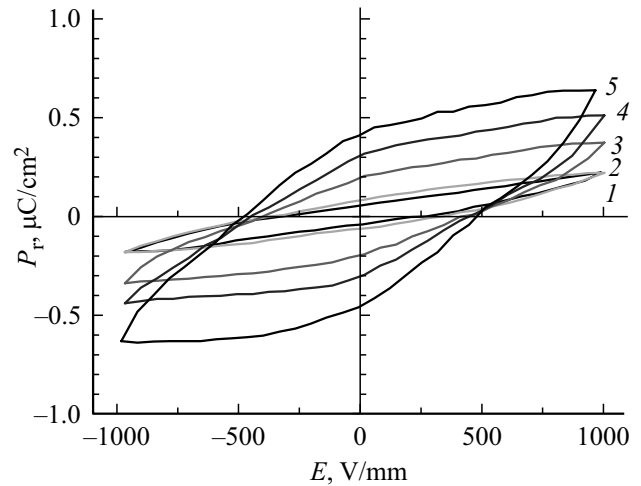


Рис. 1. Петли диэлектрического гистерезиса керамики CBN30: кривая 1 — 27, 2 — 70, 3 — 110, 4 — 170 и 5 — 210 °C.

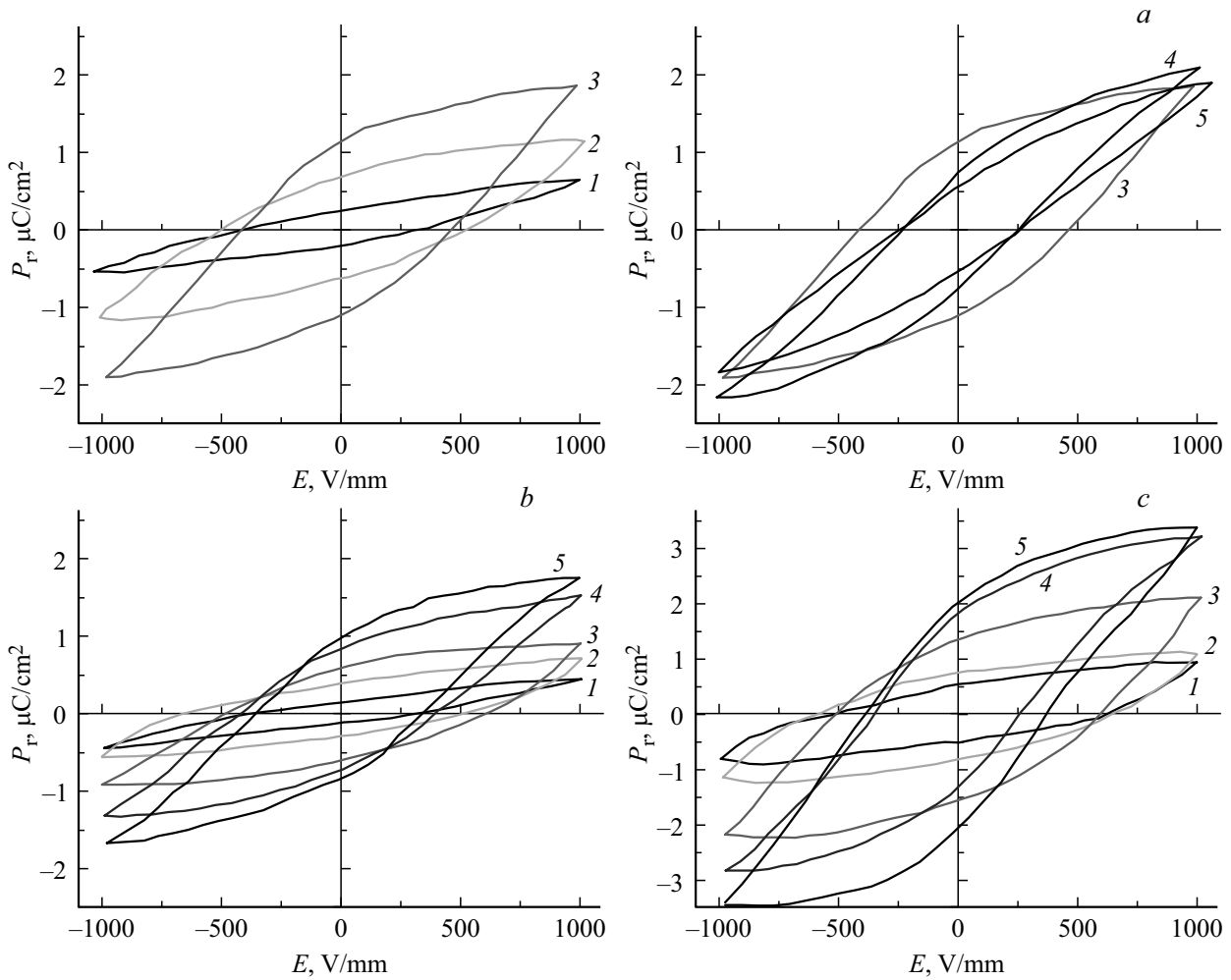
монокристалла CBN30 [13], не достаточно. Добавление в керамику CBN30 в качестве модификаторов 5%  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$  или  $\text{LiTaO}_3$  привело к тому, что, при увеличении температуры выше 100 °C, имело место раскрытие петель диэлектрического гистерезиса (рис. 2).

Обнаружено несколько принципиальных различий между керамикой (т.е. поликристаллическим состоянием) и монокристаллом CBN30 в температурном поведении таких параметров, определяемых по петлям диэлектрического гистерезиса и характеризующих процессы переключения, как переключаемая поляризация и коэрцитивное поле. Так, в процессе формовки петли, сопровождающейся увеличением переключаемой поляризации (рис. 1, 2, 3, а), на начальном этапе у всех составов наблюдался рост коэрцитивного поля (рис. 1, 2, 3, б), затем, у модифицированных составов, его уменьшение. У монокристалла CBN [13] рост переключаемой поляризации в процессе нагрева сразу сопровождался резким уменьшением коэрцитивного поля и значительно более резким ростом переключаемой поляризации. В тоже время температура ( $\sim 100$  °C), при которой начинается увеличение переключаемой поляризации, совпадает с соответствующей температурой для монокристалла CBN30.

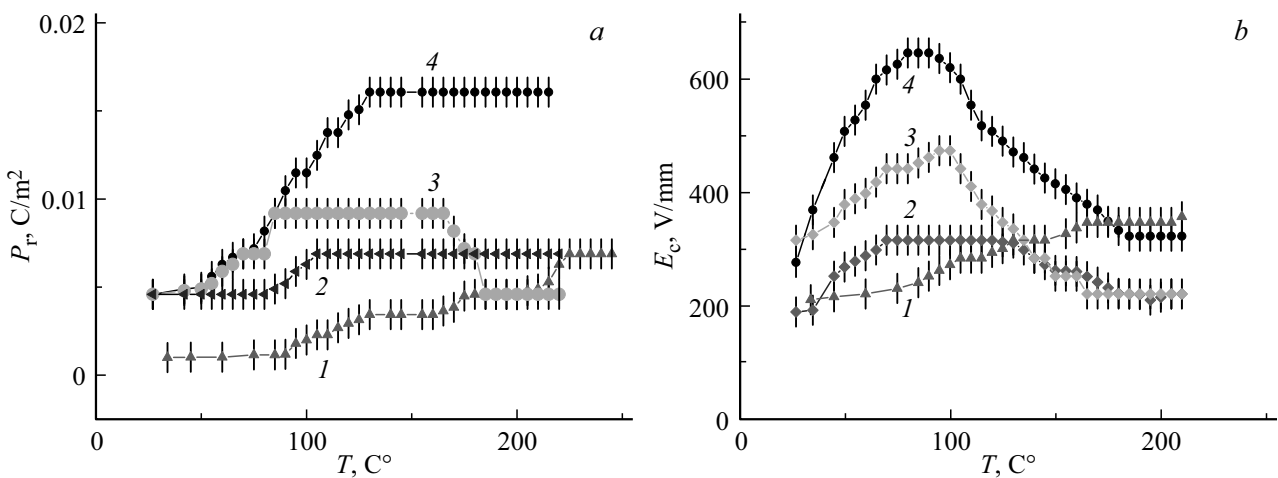
Необходимо отметить, что выше температуры 210 °C (температура Кюри монокристалла CBN30, согласно [13],  $\sim 217$  °C) у всех составов начиналось „округление“ петель диэлектрического гистерезиса, что может быть связано с резким ростом диэлектрических потерь в образцах.

## 3. Анализ и обсуждение результатов

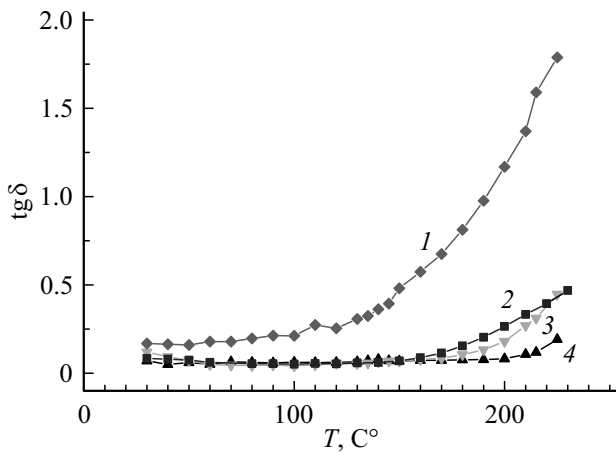
Поскольку диэлектрические потери могут вносить существенный вклад при исследовании петель диэлектрического гистерезиса, были построены графики температурной зависимости тангенса угла диэлектрических



**Рис. 2.** Петли диэлектрического гистерезиса керамики CBN30+5%KTaO<sub>3</sub> (a), CBN30+5%SrTiO<sub>3</sub> (b) и CBN30+5%LiTaO<sub>3</sub> (c). Кривая 1 — 27, 2 — 70, 3 — 110, 4 — 170 и 5 — 210°C.



**Рис. 3.** Температурные зависимости остаточной поляризации (a) и коэрцитивного поля (b) образцов керамики CBN30 (кривая 1), CBN30+5%SrTiO<sub>3</sub> (кривая 2), CBN30+5%KTaO<sub>3</sub> (кривая 3) и CBN30+5%LiTaO<sub>3</sub> (кривая 4).



**Рис. 4.** Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (частота измерения 300 Hz) образцов керамики CBN30 (кривая 1), CBN30 + 5% SrTiO<sub>3</sub> (кривая 2), CBN30 + 5% KTaO<sub>3</sub> (кривая 3) и CBN30 + 5% LiTaO<sub>3</sub> (кривая 4).

потерь для частоты 300 Hz (рис. 4). При построении графика использовались измерения температурных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости методом диэлектрической спектроскопии с помощью фазочувствительного измерителя Вектор-175 (Newtons4th Ltd) в температурном интервале от 30 до 330°C.

Проведенные исследования показали (рис. 4), что диэлектрические потери у керамики чистого CBN30 уже при низких температурах превышают диэлектрические потери модифицированных составов, и их резкий рост начинается после 100°C. В тоже время у образцов CBN30 + 5% SrTiO<sub>3</sub> и CBN30 + 5% KTaO<sub>3</sub> увеличение диэлектрических потерь происходит выше температуры 160°C, а у образца CBN30 + 5% LiTaO<sub>3</sub> — выше 200°C. По всей видимости, начиная с соответствующих температур, петли диэлектрического гистерезиса для всех составов плавно переходят в эллипс диэлектрических потерь. В связи с этим по виду петель диэлектрического гистерезиса нельзя определить температуру исчезновения в образцах спонтанной поляризации.

Сравнение величины переключаемой поляризации исследуемой керамики CBN30 с соответствующим монокристаллом [13] проводилось для температур, при которых вклад диэлектрических потерь в диэлектрический гистерезис незначителен. Полученное для керамики CBN30 значение переключаемой поляризации на порядок меньше, чем для соответствующего монокристалла (0.015 C/m<sup>2</sup> [13]) (исследования проводились при одинаковой напряженности внешнего синусоидального электрического поля). Кристаллы CBN являются одноосными сегнетоэлектриками, тогда как керамика является поликристаллическим материалом. Если предположить, что ориентация полярной кристаллической оси в каждом отдельно взятом зерне (монокристаллите) с равной вероятностью может быть направлена в лю-

бую сторону, относительно прямой, перпендикулярной плоскостям образца, к которым прикладывается внешнее электрическое поле, то коэффициент ( $k$ ) понижения суммарной переключаемой поляризации образца керамики относительно монокристалла можно рассчитать по формуле

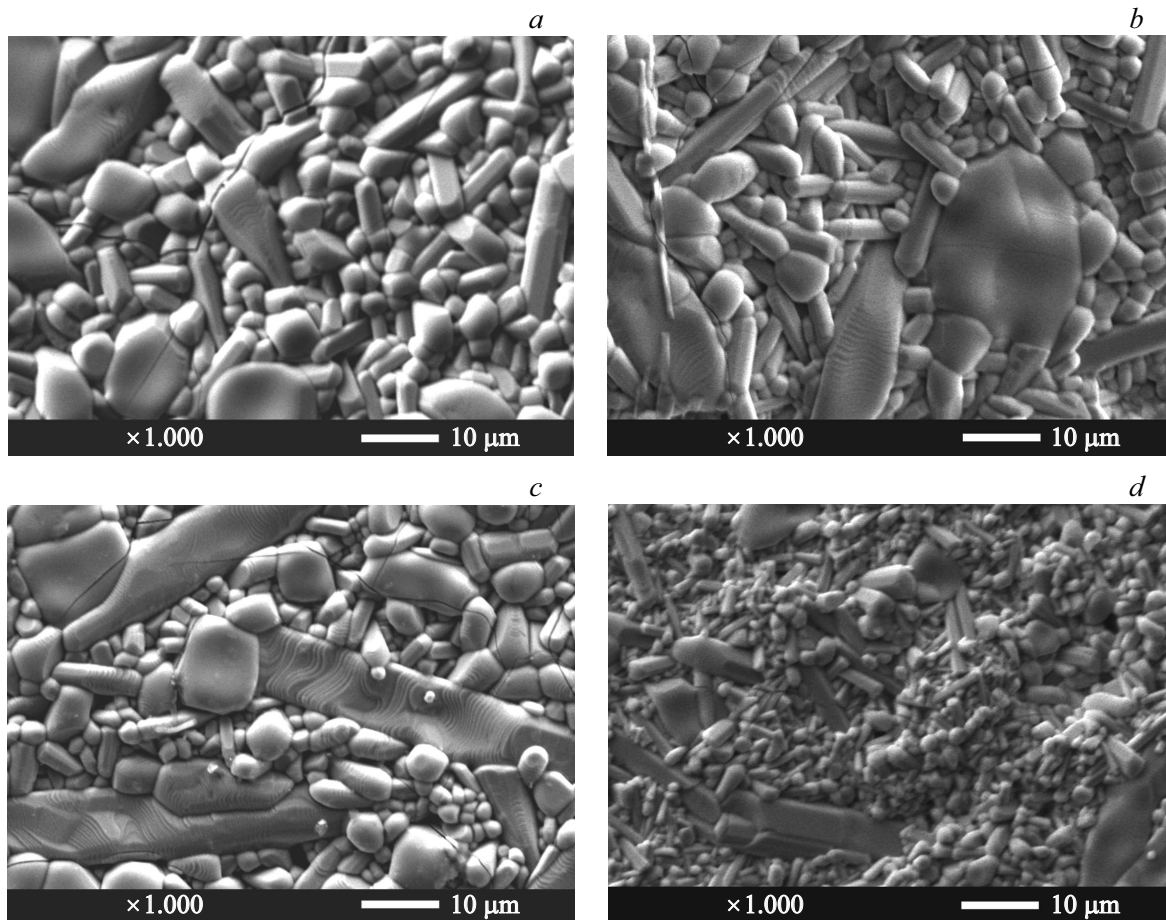
$$k = \frac{\iint_{\substack{x^2+y^2+z^2=1 \\ z \geq 0}} z ds}{\iint_{\substack{x^2+y^2+z^2=1 \\ z \geq 0}} ds}. \quad (1)$$

Здесь за направление прикладываемого электрического поля выбрана ось  $Z$ . Суммируем все возможные направления полярной оси по всем кристаллитам. Интегрирование осуществляется по полусфере, поскольку считаем, что при приложении поля спонтанные дипольные моменты будут переориентироваться в направлении, максимально приближенном к направлению электрического поля. Предполагаем данное предположение верным и для случая, когда полярное направление в конкретном зерне направлено под большим углом к направлению поля.

В результате имеем  $k = \pi/4 \approx 0.785$ . Тогда, согласно оценке, керамический образец должен иметь переключаемую поляризацию 0.011 C/m<sup>2</sup>. На практике (рис. 3,  $a$  кривая 1) она в 10 раз меньше. Причина, по всей видимости, состоит в следующем. Габитус кристаллов CBN30 вытянут вдоль полярной оси, такую же форму имеют и зерна керамики CBN30 (рис. 5,  $a$ ), и, следовательно, полярная ось в зернах направлена вдоль их длинной оси. Когда такие зерна располагаются под большим углом к нормали к поверхности образца, переключение спонтанной поляризации внешним переменным полем в них затруднено.

Оценим угол ориентации зерен, при котором происходит переключение диполей, с учетом коэффициент  $k$  в десять раз меньше рассчитанного, т.е.  $k = \pi/40$ . Для нахождения угла ориентации зерен интегрирование по формуле (1) будем осуществлять не по полусфере, а по конусу с вершиной в центре сферы. Угол между образующей конуса и нормалью к его основанию в данном случае та неизвестная, которую мы ищем. В результате искомая величина составляет  $\sim 4$  градусов. Следовательно, на практике, только процессы переключения в незначительном количестве зерен, ориентированных под углом 86–90 градусов к плоскости образца, дают вклад в макроскопическую переключаемую поляризацию керамики CBN30.

У кристаллов CBN30, модифицированных CBN30 + 5% SrTiO<sub>3</sub>, CBN30 + 5% KTaO<sub>3</sub> или CBN30 + 5% LiTaO<sub>3</sub>, значение переключаемой поляризации при комнатной температуре в несколько раз выше, чем у чистого CBN30 (рис. 3,  $a$ ). Поскольку зерна у модифицированных твердых растворов на основе CBN30 (рис. 5,  $b-d$ ) имеют такую же вытянутую форму (только у CBN30 + 5% LiTaO<sub>3</sub> размер зерен в несколько раз меньше, чем у других составов), как и у керамики



**Рис. 5.** Изображения структуры зерен образцов керамики CBN30 (a), CBN30 + 5% SrTiO<sub>3</sub> (b), CBN30 + 5% KTaO<sub>3</sub> (c) и CBN30 + 5% LiTaO<sub>3</sub> (d), полученные на растровом электронном микроскопе.

чистого CBN30, естественно предположить, что, увеличение переключаемой поляризации происходит за счет увеличения дипольного момента элементарной ячейки при внедрении в ней ионов модифицирующих добавок (Li, K, Sr, Ti или Ta).

#### 4. Заключение

Проведенные в работе сравнительные исследования процессов переключения керамики на основе Ca<sub>0.3</sub>Va<sub>0.7</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> чистой и модифицированной 5% SrTiO<sub>3</sub>, KTaO<sub>3</sub> или LiTaO<sub>3</sub> показали, что внедрение ионов замещения в структуру ТТВ приводит как к увеличению переключаемой поляризации, так и к увеличению коэрцитивного поля в модифицированных образцах CBN30, по сравнению с беспримесным. При этом для чистого поликристаллического материала CBN30, по сравнению с монокристаллом, полное раскрытие петель диэлектрического гистерезиса (при одинаковом значении переменного электрического поля  $\sim 1$  kV/mm) не наблюдалось, что, по всей видимости, связано как с увеличением коэрцитивного поля, так и достаточно резким ростом диэлектрических потерь при температуре выше 100°C.

При комнатной температуре, в случае частных петель диэлектрического гистерезиса для всех исследуемых модифицированных твердых растворов на основе CBN30 значение переключаемой поляризации ( $\sim 0.0045$  C/m<sup>2</sup>) в несколько раз больше, чем у чистой керамики CBN30 ( $\sim 0.001$  C/m<sup>2</sup>). Затем, в процессе увеличения температуры, начиная с 70°C, у составов CBN30 + 5% KTaO<sub>3</sub> и CBN30 + 5% LiTaO<sub>3</sub> наблюдается ее резкий рост: у образца CBN30 + 5% KTaO<sub>3</sub> в 2 раза ( $\sim$  до 0.009 C/m<sup>2</sup>), а у CBN30 + 5% LiTaO<sub>3</sub> в 4 раза ( $\sim$  до 0.018 C/m<sup>2</sup>). В тоже время у состава CBN30 + 5% SrTiO<sub>3</sub>, рост переключаемой поляризации начинается при температуре  $\sim 90^\circ\text{C}$ , а само увеличение не столь значительно. По всей видимости, такое поведение свидетельствует о различном вкладе ионов замещения в дипольный момент в структуре ТТВ. Так, ионы Ta, замещающие, согласно [8], ионы Nb в центре кислородного октаэдра, дают более существенный вклад в спонтанный дипольный момент элементарной ячейки, чем ионы Ti, так же замещающий ионы Nb. Здесь нельзя исключить тот факт, что введение в структуру ТТВ ионов Sr, который может занимать оба типа каналов (как четырехугольные, занимаемые в CBN только Ca, так и пятиугольные, занимаемые исключительно Va), увеличивает спонтанную поляризацию [9].

Таким образом, рост величины переключаемой поляризации материала  $\text{CBN30} + 5\% \text{SrTiO}_3$ , по сравнению с переключаемой поляризацией чистого  $\text{CBN30}$ , может быть вызван вкладом ионов Sr, а не ионов Ti.

Разницу значений переключаемой поляризации при повышении температуры у составов  $\text{CBN30} + 5\% \text{KTaO}_3$  и  $\text{CBN30} + 5\% \text{LiTaO}_3$  можно объяснить следующим. Согласно [10], ионы K занимают в структуре ТТВ позиции ионов Ba, и их вклад в дополнительный (по сравнению с беспримесной керамикой  $\text{CBN30}$ ) дипольный момент незначителен. Ион Li, благодаря его малому радиусу, может занимать вакантные треугольные каналы в структуре ТТВ [8], что, по всей видимости, приводит к созданию дополнительного смещения зарядовых состояний в элементарной ячейке, и, как следствие к увеличению макроскопической переключаемой поляризации.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание для университетов .FSFZ-2023-0005)

### 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, A. Bencan, T. Rojac, M. Kosec. *Acta Chim. Slovenica* **55**, 4, 719 (2008).
- [3] J.-Q. Zhao, Y.-G. Liu, M.-H. Fang, Z.-H. Huang, T.-H. Zhang. *J. Electroceram.* **32**, 255 (2014).
- [4] W. Bai, D. Chen, Y. Huang, B. Shen, J. Zhai, Z. Ji. *J. Alloys Comp.* **667**, 6 (2016).
- [5] Г.М. Калева, Е.Д. Политова, А.В. Мосунов. *Неорганические материалы* **57**, 5, 567 (2021).
- [6] Е.Д. Политова, Г.М. Калева, А.В. Мосунов, Н.В. Садовская, Т.С. Ильина, Д.А. Киселев, В.В. Шварцман. *Журн. неорганической химии* **66**, 8, 1156 (2021).
- [7] O.V. Malyshkina, G.S. Shishkov, A.A. Martyanov, A.I. Ivanova. *Mod. Electron. Mater.* **6**, 4, 141 (2020).
- [8] 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.* **1038**, 012115 (2018).
- [9] H. Chena, Sh. Guo, Ch. Yao, X. Dong, Ch. Mao, G. Wang. *Ceram. Int.* **43**, 3610 (2017).
- [10] B. Li, D. Wang, G. Chen, X. Liu, Ch. Yuan. *J. Mater. Sci.* **30**, 19262 (2019).
- [11] О.С. Гусева, О.В. Малышкина, А.С. Митченко. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов* **14**, 572 (2022).
- [12] T. Lukasiewicz, M.A. Swirkowicz, J. Dec, W. Hofman, W. Szyrski. *J. Crystal Growth* **310**, 7, 1464 (2008).
- [13] О.В. Малышкина, В.С. Лисицын, J. Dec, T. Łukasiewicz. *ФТТ* **56**, 9, 1763 (2014).
- [14] О.В. Малышкина, О.С. Гусева, А.С. Митченко. *ФТТ* **64**, 7, 810 (2022).
- [15] C.B. Sawyer, C.H. Tower. *Phys. Rev* **35**, 269 (1930).
- [16] O.V. Malyshkina, A.Yu. Eliseev, R.M. Grechishkin. *Adv. Condens. Matter Phys.* **2017**, ID 2507808 (2017).

Редактор Т.Н. Василевская