

Научная статья
УДК 538.956
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.005

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК НИОБАТА ТИТАНАТА НАТРИЯ КАЛИЯ

**Екатерина Владимировна Барабанова¹, Сергей Евгеньевич Кондратьев²,
Александра Ивановна Иванова³**

^{1–3}Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия

¹Barabanova.EV@tversu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1941-1806>

²kondratevs2000@mail.ru

³Ivanova.AI@tversu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5517-2294>

Аннотация

В работе рассмотрено получение керамики ниобата натрия калия, легированной титаном в количестве 5 мол. %. Проведено исследование структуры и диэлектрических свойств в интервале температур 30–650 °С. Показано, что акцепторное легирование приводит к уменьшению размера зерен. Нарушение стехиометрии по анионной подрешетке способствует уменьшению времени релаксации тепловой ионной поляризации по сравнению со случаем нестехиометрии по катионной подрешетке.

Ключевые слова:

ниобат калия натрия, гетеровалентное замещение, диэлектрическая спектроскопия, электрический модуль

Благодарности:

исследование выполнено на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Для цитирования:

Барабанова, Е. В. Диэлектрические свойства керамик ниобата титаната натрия калия / Е. В. Барабанова, С. Е. Кондратьев, А. И. Иванова // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 33–37. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.005.

Original article

DIELECTRIC PROPERTIES OF SODIUM POTASSIUM NIOBATE TITANATE CERAMICS

Ekaterina V. Barabanova¹, Sergej E. Kondratev², Aleksandra I. Ivanova³

^{1–3}Tver State University, Tver, Russia

¹Barabanova.EV@tversu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1941-1806>

²kondratevs2000@mail.ru

³Ivanova.AI@tversu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5517-2294>

Abstract

The paper considers the preparation of potassium sodium niobate ceramics doped with titanium in an amount of 5 mol. %. The structure and dielectric properties were investigated in the temperature range 30–650 °C. It is shown that acceptor doping leads to a decrease in the grain size. Violation of stoichiometry in the anionic sublattice contributes to a decrease in the relaxation time of thermal ionic polarization compared to the case of nonstoichiometry in the cationic sublattice.

Keywords:

sodium potassium niobate, heterovalent substitution, dielectric spectroscopy, electrical module

Acknowledgments:

the article was prepared on the equipment of the Center for Collective Use of Tver State University.

For citation:

Barabanova, E. V. Dielectric properties of sodium potassium niobate titanate ceramics / E. V. Barabanova, S. E. Kondratev, A. I. Ivanova // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 33–37. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.005.

Введение

Сложные сегнетоэлектрические оксиды со структурой перовскита — важные функциональные материалы. Их свойства и применение зависят химического состава и кристаллической структуры и могут быть модифицированы путем введения примесей. Возникшие в последние годы тенденции к созданию экологически безопасных производств вывели на передний план исследований ниобаты щелочных металлов, которые могли бы составить конкуренцию таким хорошо известным сегнетоматериалам, как

цирконат титанат свинца (ЦТС). Особый интерес при модифицировании таких оксидов вызывает гетеровалентное замещение по катионным позициям.

Целью данной работы было рассмотреть возможность получения керамики ниобата калия натрия, легированной титаном, выступающим в качестве акцепторной примеси.

Материалы и методы

Работа посвящена получению и исследованию структуры и диэлектрических свойств образцов керамики ниобата калия натрия (KNN), легированной титаном (KNNT) в количестве 5 мол. %: $K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{(1-x)}Ti_xO_3$. Согласно литературным данным, керамика KNN относится к структурному классу перовскита, описываемого общей формулой ABO_3 [1, 2]. Гетеровалентное замещение в позиции В иона Nb^{5+} ионом Ti^{4+} является акцепторным и приводит к формированию дефектной структуры вследствие образования кислородных вакансий согласно требованию электронейтральности соединения [3]. Таким образом, при введении 5 мол. % примеси титана получаемое соединение должно задаваться формулой $K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{3-\delta}$ (KNNT0.95), где δ описывает дефицит кислорода. С другой стороны была предпринята попытка выполнить требование электронейтральности за счет введения ниобия сверх стехиометрии, то есть синтезирован состав $K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{0,96}Ti_{0,05}O_3$ (KNNT0.96).

В обоих случаях керамика была получена по классической керамической технологии двустадийным методом. В качестве исходных компонентов использовались: карбонат натрия Na_2CO_3 , карбонат калия K_2CO_3 , оксид ниобия (V) Nb_2O_5 и окись титана (IV) TiO_2 , в которых содержание основного компонента составляло 99,9 %. Исходные соединения смешивались и измельчались при помощи ступки и пестика в среде этилового спирта в течение 20 мин. После предварительного формования следовал синтез при температуре 950 °C в течение 4 ч. После синтеза проводилось повторное измельчение и формование образцов керамики в форме дисков диаметром 10 мм и толщиной 1–1,3 мм. Последующее спекание проводили в воздушной среде при температуре 1100 °C в течение 4 ч. Спеченные образцы шлифовались, и на них наносили электроды с помощью серебряносодержащей пасты.

Исследование электрофизических свойств проводилось методом диэлектрической спектроскопии в интервале температур 30–650 °C и частот 0,1–10⁶ Гц на приборе «Вектор-175» (Newtons4th Ltd). Скорость нагрева не превышала 1,5 °C/мин.

Исследование структуры и элементного состава было выполнено на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6610 LV в режиме вторичных электронов в Центре коллективного пользования Тверского государственного университета.

Результаты исследований

Исследование структуры образцов показало, что оба состава керамики ниобата калия натрия, легированной титаном, имеют мелкозернистую структуру со средним размером зерен 0,2–0,8 мкм (рис. 1). Форма зерен близка к кубической. Данные значения, согласно литературным источникам [4], существенно меньше размера зерен керамики KNN. Таким образом, можно сделать вывод о том, что добавление акцепторных примесей блокирует рост зерен, а также формирование аномально больших зерен, что согласуется с литературными данными [5, 6].

Кроме того, в образцах наблюдается присутствие вторичной фазы, для которой характерны более крупные зерна вытянутой формы. Проведенный рентгеноспектральный микроанализ показал, что основная фаза в обоих составах идентична и соответствует ниобату титанату калия натрия, но с концентрацией титана значительно ниже формульного значения (1 вместо 5 мол. %). Вторичная же фаза различна по своему химическому составу в исследуемых керамиках. У образца KNNT0.96 она представляет собой ниобат титанат калия, у KNNT0.95 — ниобат титанат калия натрия, но с отличным от основной фазы соотношением компонентов. Таким образом, независимо от соотношения исходных компонентов в керамике примесь титана имеет ограниченную растворимость в KNN. Излишнее содержание титана способствует формированию вторичных фаз.

По проведенным измерениям диэлектрических параметров были построены температурные и частотные зависимости диэлектрической проницаемости керамики KNNT. Как можно видеть на рис. 2, оба образца имеют максимумы диэлектрической проницаемости при 220 и 420 °C, характерные

для керамики KNN [7, 8]. Отличие составляет величина ε в максимуме: у образца с дефицитом по кислороду она практически в два раза больше, чем у состава KNNT0.96. Стоит отметить, что с уменьшением частоты измерительного поля ниже 100 Гц оба максимума исчезают вследствие сильного роста диэлектрической проницаемости с температурой, при этом положение самого максимума на частотах, где его можно наблюдать, не зависит от частоты поля, то есть релаксорные свойства не проявляются.

Кроме того, у образца KNNT0.95 наблюдается дополнительный максимум при 580 °С. Данный максимум присутствует только на частотах ниже 10 кГц, и его положение не зависит от частоты приложенного поля. Пока трудно утверждать, связан ли он с фазовым переходом в керамике KNNT, так как при данных температурах керамика KNN находится уже в парафазе.

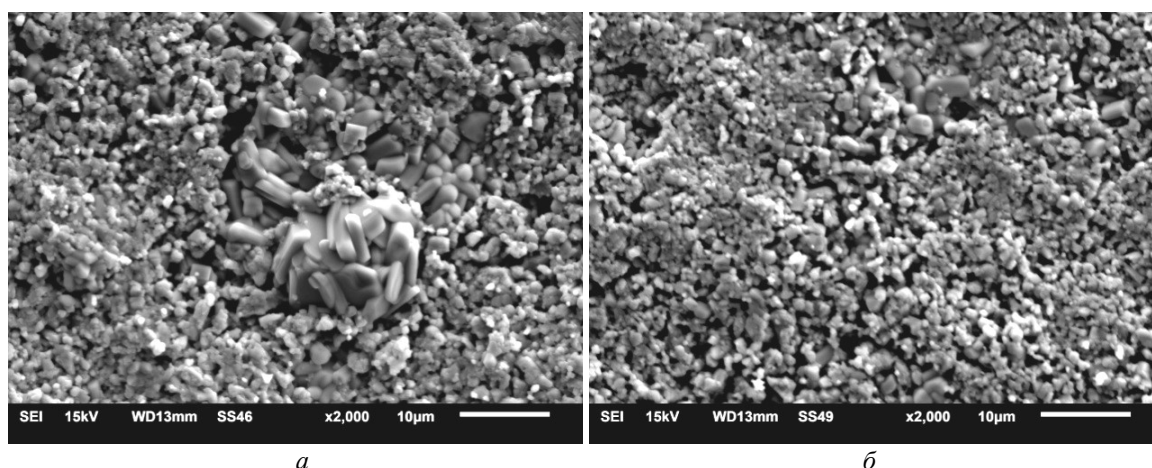


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности образцов керамики KNNT0.96 (а) и KNNT0.95 (б)

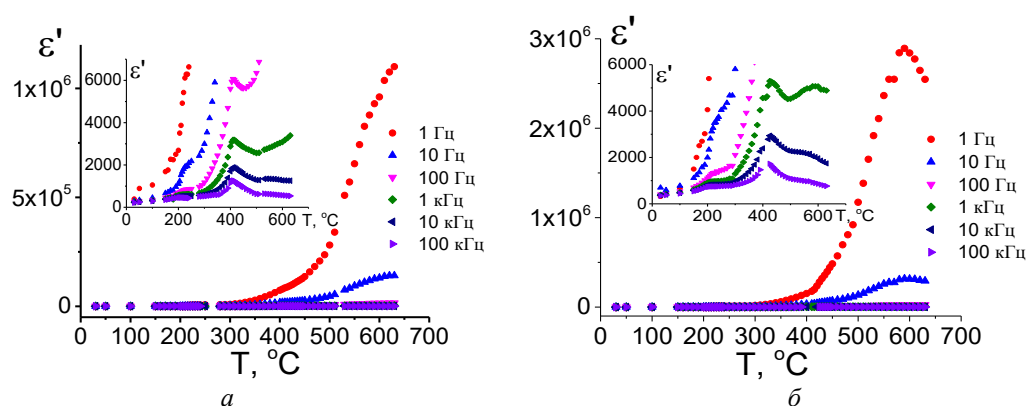


Рис. 2. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости для образцов KNNT0.96 (а) и KNNT0.95 (б). На вставках представлены частоты выше 100 Гц

Анализ частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости показал, что обе части диэлектрической проницаемости уменьшаются с ростом частоты. В связи с этим для анализа механизмов поляризации в исследуемых образцах был рассчитан так называемый электрический модуль β [9]. Как можно видеть на графиках зависимости $\beta''(f)$, имеется максимум, положение которого смещается с ростом температуры в область высоких частот (рис. 3).

Вычисленные по данным зависимостям значения времен релаксации τ керамики KNNT представлены в таблице и соответствуют ионной тепловой поляризации, при этом ниже температуры 250 °С времена релаксации в обоих образцах совпадают. При более высоких температурах величина τ меньше в образце KNNT0.95. Таким образом, можно сделать вывод, что в керамике KNNT0.95

Температура, °C	Время релаксации τ , с	
	KNNT0.96	KNNT0.95
150	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
250	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$
380	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
470	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
560	$2,7 \cdot 10^{-7}$	Менее $1,6 \cdot 10^{-7}$
610	Менее $1,6 \cdot 10^{-7}$	Менее $1,6 \cdot 10^{-7}$

носители заряда, участвующие в образовании поляризации, более мобильны, чем в керамике состава KNNT0.96. Это приводит к тому, что при высоких температурах на низких частотах поляризация в керамике KNNT0.95 успевает установиться за равное периоду прикладываемого поля время, что выражается в увеличении значения диэлектрической проницаемости (см. рис. 3).

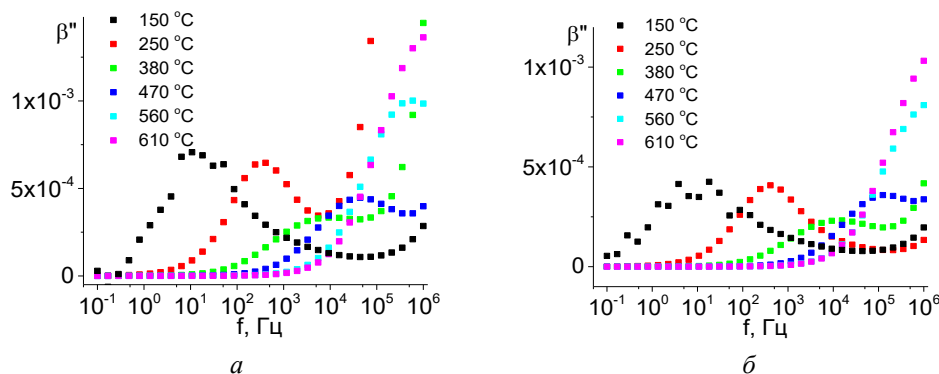


Рис. 3. Частотная зависимость мнимой части электрического модуля при разных температурах для керамики KNNT0.96 (а) и KNNT0.95 (б).

Выводы

При легировании титаном керамики KNN в количестве 5 мол. % уменьшается размер зерен. Фазовые переходы, характерные для KNN, сохраняются, но экспериментально наблюдаются на зависимостях $\varepsilon(T)$ не на всех частотах. Созданные при гетеровалентном замещении дефекты способствуют возникновению ионной тепловой поляризации. В то же время релаксации данного типа поляризации зависят от типа дефекта: так, для состава с дефицитом кислорода KNNT0.95 подвижность ионов больше, чем при внедрении ниобия сверх стехиометрии.

Список источников

1. Ahtee M., Glazer A. M. Lattice parameters and tilted octahedra in sodium-potassium niobate solid solutions // Acta Crystallogr. 1976. Vol. 32. P. 434.
2. Резниченко Л. А., Вербенко И. А., Андрушин К. П. Бессвинцовые сегнетопьезоэлектрические поликристаллические материалы на основе ниобатов щелочных металлов: история, технология, перспективы // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. 2013. № 11. С. 30.
3. Фесенко Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.
4. Growth features of grains in ceramics based on titanates and niobates of alkali and alkaline earth metals / E. V. Barabanova [et al.] // Ferroelectrics. 2020. Vol. 559, No. 1. P. 22–29.
5. Improving the functional properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ piezoceramics by acceptor doping / X. Vendrell [et al.] // J. European Ceramic Society. 2015. Vol. 35. P. 125–130.
6. Microstructure and electrical properties of Ti-modified $(Na_{0.5}K_{0.5})(Ti_xNb_{1-x})O_3$ lead-free piezoelectric ceramics / Q. Zhang [et al.] // Rare metals. 2009. Vol. 28, No. 2. P. 142.
7. Lead-free piezoceramics / Y. Saito [et al.] // Nature. 2004. Vol. 432. P. 84–87.
8. Acceptor and Donor Dopants in Potassium Sodium Niobate Based Ceramics / F. Hussain [et al.] // Front. Mater. 2020. Vol. 7. P. 160.
9. Jonscher A. K. Dielectric relaxation in solids. London: Chelsea Dielectrics Press, 1983. 400 p.

References

1. Ahtee M., Glazer A. M. Lattice parameters and tilted octahedra in sodium-potassium niobate solid solutions. *Crystallographica*, 1976, Vol. 32, pp. 434.
2. Reznichenko L. A., Verbenko I. A., Andryshnin K. P. Bessvintsovy segnetopezoelectricheskie policristallicheskie materialy na osnove niobatov shelochnyh metallov: istoria, tehnologiya, perspektivy [Lead-free ferroelectric polycrystalline materials based on alkali metal niobates: history, technology, prospects]. *Fazovye perehody, uporyadochennyye sostoyaniya i novye materialy* [Phase transitions, ordered states and new materials], 2013, No. 11, pp. 30. (In Russ.).
3. Fesenko E. G. *Semeystvo perovskita i segnetoelectrichestvo* [Perovskite family and ferroelectricity]. Moscow, Atomizdat, 1972, 248 p.
4. Barabanova E. V., Ivanova A. I., Malysheva O. V., Tesnikova E. S., Vahrushev M. S. Growth features of grains in ceramics based on titanates and niobates of alkali and alkaline earth metals. *Ferroelectrics*, 2020, Vol. 559, No. 1, pp. 22–29.
5. Vendrell X., García J. E., Bril X., Ochoa D. A., Mestres L., Dezanneau G. Improving the functional properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ piezoceramics by acceptor doping. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, Vol. 35, pp. 125–130.
6. Zhang Q., Zhang B., Zhao P., Li H., Zhang L. Microstructure and electrical properties of Ti-modified $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})(\text{Ti}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Rare metals*, 2009, Vol. 28, No. 2, pp. 142.
7. Saito Y., Takao H., Tani T. et al. Lead-free piezoceramics. *Nature*, 2004, Vol. 432, pp. 84–87.
8. Hussain F., Khesro A., Lu Z., Alotaibi N., Mohamad A. A., Wang G., Wang D., Zhou D. Acceptor and Donor Dopants in Potassium Sodium Niobate Based Ceramics. *Frontiers in Materials*, 2020, Vol. 7, pp. 160.
9. Jonscher A. K. *Dielectric relaxation in solids*. London, Chelsea Dielectrics Press, 1983, 400 p.

Информация об авторах

Е. В. Барабанова — кандидат физико-математических наук, доцент;

С. Е. Кондратьев — магистрант;

А. И. Иванова — кандидат физико-математических наук, доцент.

Information about the authors

E. V. Barabanova — PhD (Physics), Associate Professor;

S. E. Kondratev — Master's Student (Physics);

F. I. Ivanova — PhD (Physics), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 01.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.

The article was submitted 01.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.