

Состояние поляризации в керамиках на основе ниобата натрия

О.В. Мальшкина, А. Майс, К.В. Пацуев, Д.В. Мамаев

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», 170100 Тверь, Россия
e-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru

Создание новых модифицированных составов керамики на основе ниобата натрия – одно из прогнозируемых направлений создания не содержащей свинец пьезоэлектрической керамики [1, 2]. Интерес к этому материалу вызван тем, что керамика ниобата натрия имеет большое количество фазовых переходов в температурном интервале 350 – 640 °С [3]. Это дает возможность влиять на ее свойства, варьируя в незначительных пределах температуру синтеза данного материала [4]. Так, изменение температуры синтеза состава ниобата натрия, даже без добавления модифицирующих добавок, приводит к существенному изменению свойств конечных образцов – они могут существовать при комнатной температуре в стабильной сегнетоэлектрической фазе. Несмотря на то, что система ниобата натрия и ниобата натрия-калия изучается достаточно давно, работы по исследованию однородности макроскопического состояния спонтанной поляризации этих материалов в литературе отсутствуют.

В настоящей работе проведено исследование влияния температуры синтеза ниобата натрия, на состояние поляризации в образцах керамики чистого ниобата натрия (NN) и модифицированного литием (LNN) и калием (KNN). Твердофазный синтез материалов NaNbO_3 , LiNbO_3 и KNbO_3 осуществлялся отдельно и при разных температурах.

Твердофазный синтез материала NaNbO_3 для получения керамики NN осуществлялся четырьмя различными способами: одиночный синтез при температуре (T_{synth}) 650°С (NN650) или 700°С (NN700); и двойной синтез (оба при $T_{\text{synth}} = 700^\circ\text{C}$) (NN700-700) и первый при $T_{\text{synth}} = 650^\circ\text{C}$, второй при $T_{\text{synth}} = 700^\circ\text{C}$ (NN650-700).

Для керамики KNN ($\text{K}_{0,44}\text{Na}_{0,56}\text{NbO}_3$) материал KNbO_3 синтезировался двойным синтезом (первый при $T_{\text{synth}} = 650^\circ\text{C}$, второй при $T_{\text{synth}} = 700^\circ\text{C}$). NaNbO_3 также двойным синтезом, но с различными температурами синтеза: I партия: обе температуры 700°С (KNN700-700), II партия: первый синтез при $T_{\text{synth}} = 650^\circ\text{C}$, второй при $T_{\text{synth}} = 700^\circ\text{C}$ (KNN650-700).

Для керамики LNN ($\text{Li}_{0,1}\text{Na}_{0,9}\text{NbO}_3$) материал LiNbO_3 синтезировался двойным синтезом (оба при $T_{\text{synth}} = 700^\circ\text{C}$), материал NaNbO_3 шестью различными способами: одиночным синтезом при $T_{\text{synth}} = 650^\circ\text{C}$ (LNN650) или 700°С (LNN700); и двойным синтезом: оба при $T_{\text{synth}} = 700^\circ\text{C}$ (LNN700-700), оба при $T_{\text{synth}} = 650^\circ\text{C}$ (LNN650-650), первый при $T_{\text{synth}} = 650^\circ\text{C}$, второй при $T_{\text{synth}} = 700^\circ\text{C}$ (LNN650-700), первый при $T_{\text{synth}} = 700^\circ\text{C}$, второй при $T_{\text{synth}} = 650^\circ\text{C}$ (LNN700-650). Образцы прессовались в форме таблеток диаметром 10.4 мм и толщиной 1 – 1,4 мм под давлением 5 атмосфер. Спекание образцов осуществлялось при температуре 1100°С в течение 4 часов.

Пироэлектрические измерения проводились методом динамического пироэффекта [5], который позволяет определять не только наличие спонтанной поляризации, но и её направление в образце. Перед измерением пиротока, образцы поляризовались в постоянном электрическом поле 1,5 кВ/мм. В качестве источника теплового потока использовался ИК-лазер мощностью 60 мВт. Измерения проводились на сторонах образцов, соответствующих положительному ($+P_s$) и отрицательному ($-P_s$) концам вектора спонтанной поляризации (таблица 1). В большинстве материалов наблюдался градиент поляризации по толщине образца. Об этом свидетельствуют различные значения пиротока на сторонах $+P_s$ и $-P_s$.

Несмотря на то, что образцы керамики NN650 и NN700, согласно [4], имеют макроскопическую поляризацию, фиксируемую по петле диэлектрического гистерезиса, распределение поляризации по толщине поляризованных в постоянном электрическом поле образцов неравномерно. В этих образцах, как и у NN700-700, существует градиент поляризации, направленный от стороны $-P_s$ к стороне $+P_s$. Аналогичный градиент

поляризации имеет и материал KNN700-700. Тогда как у образцов керамик NN650-700 и KNN650-700 поляризация однородна по толщине.

Модификация керамики NN 10% Li, приводит к изменению направления градиента поляризации в поляризованных образцах. Для материала LNN поляризация, однородная по толщине образца имеет место только для состава LNN650-650. У остальных составов LNN существует градиент поляризации, направленный от стороны $+P_s$ к стороне $-P_s$.

Таблица 1. Зависимости величины пиротока керамик на основе NN от условий синтеза.

Условия синтеза NaNbO ₃	Пироток, 10 ⁻¹⁰ А	
	Сторона $-P_s$	Сторона $+P_s$
LNN		
1 синтез 650°C	0	0.14
1 синтез 700°C	0.5	2.1
2 синтеза 650°C 650°C	1.8	1.8
2 синтеза 650°C 700°C	0.5	2
2 синтеза 700°C 650°C	0.5	1.2
2 синтеза 700°C 700°C	0.4	0.8
NN		
1 синтез 650°C	0.7	0.56
1 синтез 700°C	0.4	0.16
2 синтеза 700°C 700°C	5.2	0.48
2 синтеза 650°C 700°C	0.52	0.52
KNN		
2 синтеза 650°C 700°C	0.64	0.64
2 синтеза 700°C 700°C	2.12	0.14

Поскольку в основе большинства практических применений сегнетоэлектрических керамик в качестве пьезоакустических преобразователей используются продольные или поперечные колебания в переменных электрических полях, то для их реализации необходимы рабочие тела, имеющую однородную поляризацию по толщине образца. Как было показано, такую поляризацию можно получить только в образцах, для которых материал NN был синтезирован в определенном температурном режиме.

В то же время значительный практический интерес представляют пьезокерамические преобразователи, в которых создаются изгибные колебания. Возникновение изгибных пьезоэлектрических колебаний возможно в материале, у которого пьезоэлектрические свойства изменяются по толщине образца. Т.е. в пьезоэлектрических материалах с градиентом поляризации по толщине образца. В этом аспекте практического применения могут быть интересны материалы со значительным градиентом поляризации по толщине образца, например, KNN700-700, NN700-700, LNN700 (Табл. 1).

1. J. Rodel, K.G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, D. Damjanovic, *J. of the European Ceramic Society* **35**, 1659 (2015).
2. Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, *Инноватика и экспертиза* **1**, 227 (2013).
3. H.D. Megaw, *Ferroelectrics* **7**, 87 (1974).
4. O.V. Malyshkina, E.V. Varabanova, N.E. Malysheva, A. Kapustkin, A.I. Ivanova, *Ferroelectrics* **561**, 114 (2020).
5. В.А. Головин, И.А. Каплунов, О.В. Малышкина, Б.Б. Педько, А.А. Мовчинова, *Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов*. (М.: Техносфера), 272 (2013).