

## ХАРАКТЕР ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ НЕЛИНЕЙНОСТИ В КЕРАМИКЕ KNN С ПРИМЕСЬЮ ТАНТАЛА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРЕДЫСТОРИИ

© 2016 г. А.В. СОПИТ, А.И. БУРХАНОВ, В.О. СЕМИБРАТОВ,  
К. BORMANIS\*, М. ANTONOVA\*, А. KALVANE\*

Волгоградский государственный технический университет,  
\*Институт Физики твердого тела Латвийского университета, г. Рига  
e-mail: sandrej74@mail.ru, burkhanov@inbox.ru

### Введение

Хорошо известно [1-3], что в сегнетоматериалах существуют эффекты последствия. Это относится и к так называемому старению, когда материал после нагрева до высоких температур охлаждается до комнатных температур и здесь происходит изменение свойств с течением времени, и к так называемой усталости материала, когда при воздействии сильного внешнего поля (особенно многократного) уменьшаются поляризационные характеристики. В зависимости от состава и внешних условий (температура, поле, давление) природа таких эффектов последствия может иметь свои особенности. Например, в работах [4,5] старение акцепторно-легированных сегнетоэлектриков (СЭ) на основе цирконата титаната свинца (ЦТС) сопровождается появлением областей пространственного заряда или ориентированных комплексов дефектов, приводящих к зацеплению (пиннингу) доменных стенок, что подавляет их подвижность.

В тоже время для поликристаллических пьезо- СЭ одной из существенных причин изменения свойств, при внешних воздействиях, могут являться неоднородные по объему механические напряжения, возникающие на границах зерен-кристаллитов при нагреве. Это обусловлено природой пьезоэлектрических материалов, когда размер зерен-кристаллитов и направления векторов спонтанной поляризации в них различны, то и величина их частичной деполяризации, происходящая при нагреве также различна. Это приводит к появлению не скомпенсированной деформации в соседних зернах и, как следствие, появлению неоднородных механических напряжений (на границах зерен) по всему образцу. При быстром охлаждении пьезоэлемента происходит «замораживание» напряженного состояния и, как следствие, последующая долговременная релаксация свойств.

Если же брать СЭ – релаксоры на основе магнониобата свинца (PMN) или ЦТС модифицированная лантаном (ЦТСЛ), то здесь вследствие существенного размытия фазового перехода, когда в широкой области температур имеет место сосуществование полярной и неполярной фаз старение имеет стеклоподобную природу, проявлением чего являются так называемые эффекты памяти [6-8].

В сегнетоматериалах не содержащих свинец, например, семейства на основе калий натрий ниобата (KNN), столь масштабных исследований процессов старения пока нет. Более того, авторы [9], обнаружившие формирование двойных петель поляризации (ПП) в керамике  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  с примесью меди не связывают этот факт с фактором старения, в отличие от СЭ типа  $BaTiO_3$ .

Ранее нами в [10, 11] при исследовании составов бессвинцовой керамики KNN с примесью сурьмы (KNN- Sb) и KNN-Sb модифицированной барием (KNN-Sb-Ba) были выявлены некоторые закономерности в восстановлении поляризации в предварительно состаренном материале при циклическом воздействии инфранизкочастотного электрического поля, меньшего величины коэрцитивного поля ( $E_c$ ) для данных образцов

керамики. В настоящей работе представлены результаты изучения процессов старения и их влияния на поведение поляризационно-переполаризационные характеристики в системе KNN допированной танталом (KNN-Ta), с расширенными (по сравнению с [10,11]) условиями предыстории материала, включающими как более широкий интервал воздействующих полей (как меньших, так и больших  $E_c$ ), так и более широкий температурный интервал, включающий температуру фазового перехода из орторомбической фазы в тетрагональную фазу.

Целью работы было выявление влияния фактора старения образца на процессы восстановления поляризационных характеристик, стимулированных синусоидальным полевым воздействием при одновременном нагреве материала в широкой области температур.

### Образцы и методика измерений

Образцы сегнетокерамики  $(K_{0,5}Na_{0,5})(Nb_{1-x}Ta_x)O_3+0,5\text{mol}\%MnO_2$  (KNN-xTa) с  $x=0,05$  mol% приготовлены по обычной керамической технологии методом горячего прессования, имели серебряные электроды. Изучение диэлектрического отклика осуществлялось на основе анализа ПП полученных на частоте 1 Гц с применением модифицированной схемы Соьера–Тауэра. Исследование характера нелинейности инфранизкочастотного диэлектрического отклика проводилось в режиме нагрева в температурном интервале от  $T_{\text{ком}}$  до  $T=200$  °С, который для данного материала включал температуру структурного фазового перехода из орторомбической в тетрагональную фазу ( $T_{O-T}$ ). Предыстория образца задавалась двумя режимами измерения: режим I – измерения после длительного (1 год) старения образцов при  $T_{\text{ком}}$ ; режим II – измерения через 14 суток старения материала при  $T_{\text{ком}}$  после проведения измерений первого режима.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а и б представлено поведение амплитудных зависимостей поляризации  $P_m(E)$ , полученных из ПП в окрестности температуры структурного ФП на состаренном образце – режим I. Видно, что при  $T=180$  °С, начиная с 6 кВ/см значения  $P_m(E)$  становятся ниже, чем при  $T=140$  °С. Вероятно, это обусловлено проявлением структурного ФП и связано с уменьшением концентрации доменных стенок (ДС) более «мягкой» орторомбической- и увеличением значений коэрцитивных полей для более «жесткой» тетрагональной фазы, что сопровождается уменьшением вклада ДС в процессы переполаризации. Данный вывод хорошо согласуется с тем, что при относительно слабых полях ( $E < 6$  кВ/см), когда переключение доменов не дает существенного вклада в диэлектрический отклик, значения  $P_m$  растут преимущественно за счет термоактивационных процессов, особенно это заметно в логарифмическом масштабе (рис. 1, б).

Анализ характера нелинейности полевых зависимостей дифференциальной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_{\text{dif}} = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{dP_m}{dE}(E)$  в области температур размытого ФП

позволил получить температурные зависимости поведения коэрцитивного поля  $E_c(T)$  представлены на рис. 1, с. Из рис. 1, с видно, что с повышением температуры происходит линейный спад  $E_c(T)$ , а в области температуры  $T_{O-T}$  резкое увеличение значений  $E_c$ , после которого вновь наблюдается уменьшение. Такое поведение подобно известным данным для  $BaTiO_3$  [1], где в области структурных фазовых переходов имеют место скачки и по коэрцитивным полям, и по поляризации.

Как изменился характер представленных выше параметров при измерении в режиме II показано на рис. 2. Из поведения  $P_m(E)$  (рис. 2, а, б) следует, что в целом, полевая дисперсия  $P_m$ , переход от монотонного характера температурной зависимости по значениям  $P_m$  к немонотонному, а так же скачок в зависимости  $E_c(T)$  сохраняются. Однако значение поля, при котором сменяется характер монотонности, определяемый по пересечению кривых  $P_m(E)$ , здесь существенно ниже, чем в состаренном материале и составляет  $\approx 4$  кВ/см (рис. 2, б), против  $\approx 6$  кВ/см (рис. 1, б, режим I). Сравнивая рис. 1, с и рис. 2, с, так же можно видеть, что на тренированном образце (после режима I) значений зависимости  $E_c(T)$  снижены во всем диапазоне температур. Это свиде-

тельствует о том, что циклическое воздействие электрического поля при одновременном нагреве материала приводит к уменьшению пиннигующего эффекта, вследствие полевого отжига, в результате чего образец становится более податлив к воздействию поля во всем диапазоне температур размытого структурного перехода.

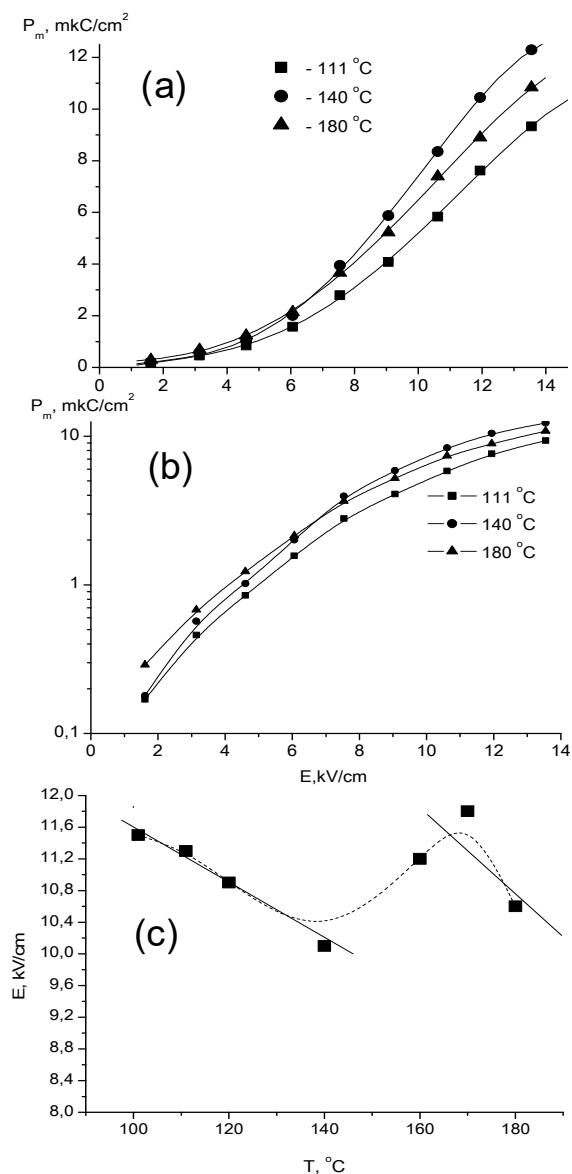


Рис. 1. Режим I.

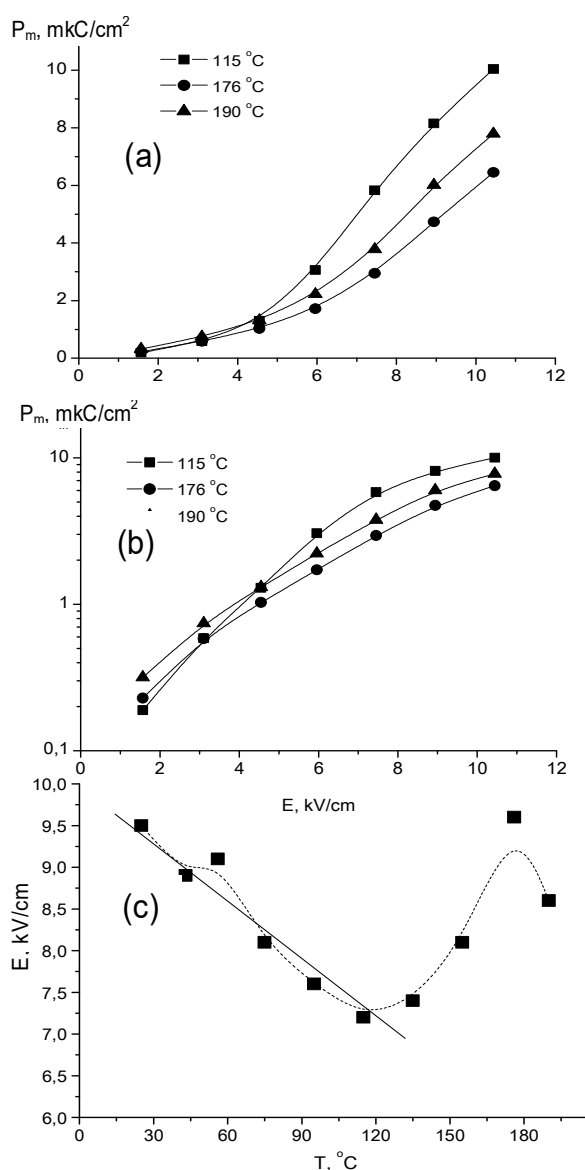


Рис. 2. Режим II.

Амплитудные зависимости максимальной поляризации  $P_m(E)$  в линейном (а) и логарифмическом (б) масштабах, а также температурные зависимости коэрцитивного поля  $E_c(T)$  (с) в области структурного ФП сегнетокерамики KNN-0.05Ta на частоте 1 Hz.

### Заключение

Исследование сегнетокерамики допированной танталом KNN-0.05Ta показало, что характер нелинейности инфранизкочастотного диэлектрического отклика существенно зависит от предыстории материала. Выявлено, что в состаренных образцах преобладают эффекты пиннинга подвижности доменных стенок и процессы поляризации в слабых полях, преимущественно, обусловлены термоактивационными процессами. Обнаружено, что тренировка состаренного образца в сильном электрическом поле при одновременном нагреве материала приводит к уменьшению коэрцитивных

полей, температуры структурного ФП и величины электрического поля при котором меняется характер амплитудной нелинейности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика : Пер.с англ. – М.: Мир, 1974, 288 с.
2. *Burfoot J.C., Taylor G.W.* Polar Dielectrics and Their Applications. // The Macmillan Press LTD, N.-Y. 1979. P. 526
3. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрические и родственные им материалы. // – М. : Мир, 1981, 736 с.
4. *Arlt G., and Neumann H.* Internal bias in ferroelectric ceramics: Origin and time dependence // *Ferroelectrics*, 1988, Vol. 87, pp. 109-120
5. *Semenchev A.F., Raevski I.P., Raevskaya S.I., at all.* Studies of dynamic fatigue effect on dielectric and pyroelectric properties of soft piezoelectric  $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ – $(x)\text{PbTiO}_3$  ceramics // Proceedings of the international symposium «Physics of Lead-Free Piezoactive and Relative Materials (Analysis of Current State and Prospects of Development)» (LFPM-2015). / Труды Четвёртого Междунар. междисциплинарного молодежного симпозиума г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе, 2–6 сентября 2015 года. Т.1. С. 29-32
6. *Бурханов А.И.* Медленные процессы релаксации поляризации в неупорядоченных сегнетоэлектриках и родственных материалах.// автореф. Дис. ... д-р. физ-мат.н. Воронеж. Гос. Техн. Университет Воронеж. 2004 с.32
7. *Burkhanov A.I., Shilnikov A.V., Dimza V.* Dielectric Memory Effects of (Mn, Fe, Co, Cu, Eu) Doped PLZT Ceramics // *Ferroelectrics*.1992.V.131.P.267-273
8. *Pan W.Y., Shrout T.R., Cross L.E.* Modeling the ageing phenomena in 0.9PMN-0.1PT relaxor ferroelectric ceramics. // *J.Mater.Science Lett.*1989.V.8.P.771-776
9. *Dunmin Lin, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan* Double hysteresis loop in Cu-doped  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics // *Applied Physics Letters* **90**, 232903. 2007. DOI: 10.1063/1.2746087
10. *Бурханов А.И., Сопит А.В., Борманис К, Смелтере И.* Электрофизические свойства экологически чистой сегнетокерамики на основе калий-натрий ниобата // Вестник ВолгГАСУ. Сер.: строительство и архитектура. 2016. Вып. 44(63). Ч.2 С. 103-111.
11. *Жирков А.В., Лалетин Р.А., Борманис К., Смелтере И.* Диэлектрические свойства сегнетокерамики  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{0.93}\text{Sb}_{0.07})\text{O}_3$ , модифицированной  $\text{BaTiO}_3$  // Известия РАН. Серия физическая. 2016. Т. 80. №9. С. 1189–1193.