

## СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ KNN, ЛЕГИРОВАННОЙ Ti

Е.В. Барабанова, С.Е. Кондратьев, А.И. Иванова  
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»  
170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33  
pechenkin\_kat@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.246

**Аннотация.** Работа посвящена исследованию влияния технологии получения керамики ниобата калия натрия с акцепторной примесью  $Ti^{4+}$  на ее структуру и диэлектрические свойства. Целью работы являлось определение путей получения однофазного состава легированной керамики и роли модифицирующей добавки  $TiO_2$ . Показано, что замещение титаном ниобия сохраняет кубическую форму зерен ниобата калия натрия, повышает диэлектрические потери и вызывает значительную по величине миграционную поляризацию. Последнее приводит к тому, что максимум температурной зависимости диэлектрической проницаемости на низких частотах у исследованной керамики не наблюдается. Смещение температуры фазового перехода, вызванное легированием, не наблюдается. У всех образцов, несмотря на неоднородность элементного состава и зеренной структуры, температура фазового перехода соответствует температуре фазового перехода чистого ниобата калия натрия.  
*Ключевые слова:* ниобат калия натрия, сегнетоэлектрические твердые растворы, диэлектрическая проницаемость, акцепторная примесь, фазовый переход.

### 1. Введение

Сегнетоэлектрическая керамика находит свое применение в разных отраслях промышленности. Растущие потребности в новых технологиях создают необходимость поиска новых сегнетоэлектрических материалов, которые обладали бы уникальными свойствами, экстремальными значениями практически важных параметров и, кроме того, их производство не наносило бы вред окружающей среде. Ниобат калия натрия ( $KNN$ ) является перспективным материалом для этих целей [1-3]. Одним из главных недостатков  $KNN$  является плохая воспроизводимость его свойств. В связи с чем используются различные модификации состава  $KNN$ .

Модификация системы ниобата калия натрия изучалась различными группами исследователей путем замещения катионов в А и/или В позициях как изовалентными ионами, так и донорными и/или акцепторными примесями, внедрением технологических добавок и созданием многокомпонентных твердых растворов [4 - 6]. В частности, в работах [7, 8] рассматривается влияние на структуру и диэлектрические свойства акцепторных примесей ( $Mn^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ) в В позиции. Но результаты разных авторов противоречивы. Так если в [7] говорят об уменьшении диэлектрических потерь при легировании, то в [8] отмечается рост потерь на низких частотах. В связи с этим модификация  $KNN$ , легированием

акцепторными примесями, в частности  $Ti^{4+}$ , имеет как фундаментальное, так и прикладное значение.

## 2. Объект исследований

В данной работе рассматривается возможность модификации электрофизических свойств керамики системы  $KNN$  путем замещения катионов ниобия катионами титана в количестве 10 мол.%. Изготовление керамики твердых растворов было произведено по классической керамической технологии.

Для определения оптимального метода получения однофазных образцов синтез керамики производился разными способами. В первом случае сначала синтезировались ниобаты калия  $KNbO_3$  и натрия  $NaNbO_3$ , которые смешивались в заданных пропорциях с двуокисью титана  $TiO_2$ . Полученная смесь спекалась в два этапа с промежуточным измельчением (образец  $KN-NN-T$ ). Во втором случае  $TiO_2$  смешивался по отдельности с каждым из ниобатов  $KNbO_3$  и  $NaNbO_3$ , проводился отдельный синтез при  $900^\circ\text{C}$ , измельчение-смешение синтезированных спеков в соотношении 1:1 и последующее спекание твердых растворов ( $KNT-NNT$ ). В третьем случае из предварительно синтезированных  $KNbO_3$  и  $NaNbO_3$  получали керамику  $KNN$  и смешивали ее с 10 мол.%  $TiO_2$  ( $KNN-T$ ). В четвертом случае в качестве исходных компонент использовали карбонаты калия  $K_2CO_3$  и натрия  $Na_2CO_3$ , а также оксиды ниобия  $Nb_2O_5$  и титана  $TiO_2$ , которые соединялись в заданных пропорциях. После смешения шихту синтезировали при  $950^\circ\text{C}$  с последующим измельчением и спеканием ( $KNNT$ ). Во всех случаях спекание проводили при температуре  $1100^\circ\text{C}$ . Полученные образцы подвергались механической обработке и металлизировались серебряносодержащей пастой. Вжигание электродов проводили при температуре  $450^\circ\text{C}$ .

## 3. Методика исследований

Исследования структуры проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL 6610 LV в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 15 кэВ. Рентгеноспектральный микроанализ, который позволяет получать информацию об элементном составе вещества - о концентрации и пространственном распределении элементов, проводили на РЭМ с помощью энергодисперсионного спектрометра. Доменная структура исследовалась на атомно-силовом микроскопе фирмы NT-MDT методом силовой микроскопии пьезоотклика, при этом на проводящий зонд подавалось переменное напряжение амплитудой 3 В.

Методом диэлектрической спектроскопии были исследованы диэлектрические свойства образцов. Для этого измерялся тангенс угла диэлектрических потерь и ёмкость образцов на фазочувствительном измерителе Вектор-175 в диапазоне температур 30-650°C и на частотах 1-10<sup>6</sup>Гц. По полученным данным определялась комплексная диэлектрическая проницаемость образцов  $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ . Анализ частотных и температурных зависимостей  $\varepsilon^*$  позволяет получать информацию о механизмах поляризации и фазовых переходов сегнетоэлектриков.

#### **4. Результаты исследования структуры и диэлектрических свойств керамики KNN, легированной Ti**

Как показывают исследования, образцы керамики имеют разную зеренную структуру и химический состав в зависимости от способа получения. Стоит отметить, что все образцы получились не однофазные. При этом зерна разной фазы хорошо различимы на снимках с растрового электронного микроскопа: они имеют или разный контраст, или размер и форму. В Таблице 1 представлены усредненные спектры содержания химических элементов в разных областях керамики в атомных %.

Таблица 1. Элементный состав (в ат.%) керамики *KNN*, легированной титаном, в разных областях поверхности: крупных (к) и мелких (м) зернах, усредненный по 3-4 спектрам.

Керамика	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Ti</i>	<i>Nb</i>
<i>KN-NN-T</i> к	65,30	0	30,20	0	4,50
<i>KN-NN-T</i> м	60,65	7,50	9,34	2,45	20,06
<i>KNT-NNT</i> к	71,30	0,65	8,50	8,50	11,05
<i>KNT-NNT</i> м	66,25	13,15	3,20	0,40	17,00
<i>KNN-T</i> к	73,10	0,85	8,00	7,00	11,05
<i>KNN-T</i> м	65,86	10,36	5,28	0	18,48
<i>KNNT</i> к	68,56	10,46	5,37	0,18	15,43
<i>KNNT</i> м	65,50	8,36	8,25	0,41	17,48

На рис. 1 а представлено изображение структуры керамики *KN-NN-T*. На нем четко видны крупные зерна размером 10-20 мкм (см. рис. 1 а, вставка) на фоне значительно более мелких (0,5 - 2 мкм). Как можно видеть из таблицы 1 элементный состав мелких зерен практически соответствует твердому раствору ниобата титаната калия натрия, заданного формулой  $K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{(1-x)}Ti_xO_{3-\delta}$  при  $x=0,1$ . Отмечается небольшой дефицит *Na*, который можно объяснить летучестью его соединений в процессе получения керамики *KN-NN-T*. У образца *KNT-NNT* (см. рис. 1 б) крупные зерна в форме параллелепипеда (2-8 мкм в длину) представляют собой соединение калия, ниобия и титана с кислородом и малой примесью натрия, а мелкая кубическая структура (0,2-1,5 мкм) –

ниобат калия натрия с малой примесью титана, при этом соотношение  $Na:K$  не 1:1, а 4:1.

Аналогичная картина наблюдается и в керамике  $KNN-T$  (см. рис. 1 в). Мелкие зерна (1-2 мкм) представляют собой керамику  $KNN$ , а крупные (5-10 мкм) по форме, размеру и химическому составу соответствуют зернам в керамике  $KNT-NNT$ . Более однородная структура наблюдается у керамики  $KNNT$  (см. рис. 1 г). Все зерна соответствуют составу ниобата титаната калия натрия, но содержание титана много меньше, чем в изначально составленной шихте, всего 1-2 мол.%. В более крупных зернах (2-5 мкм) соотношение  $Na:K$  не 1:1, как и у  $KNT-NNT$ , а 2:1.

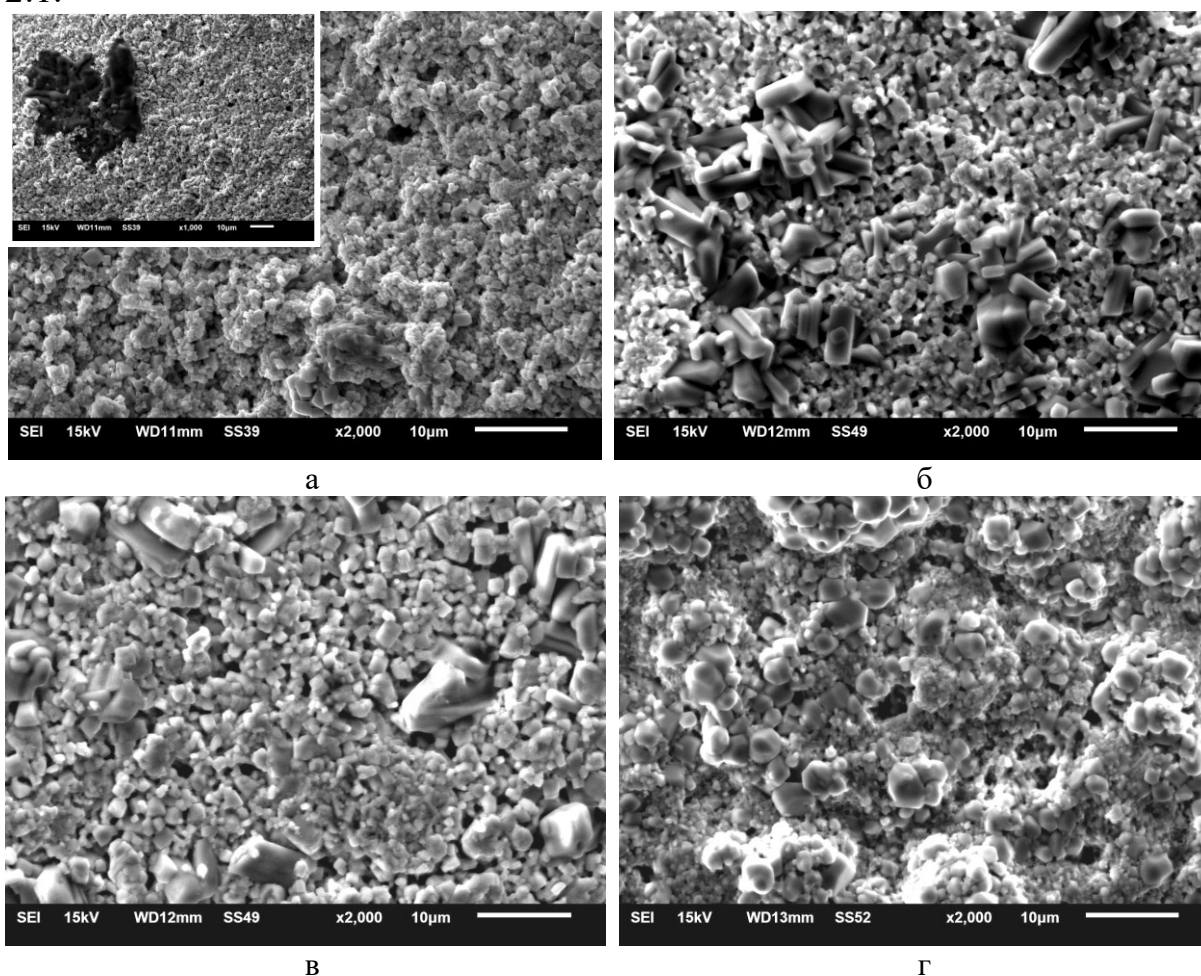


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности образцов керамики  $KN-NN-T$  (а),  $KNT-NNT$  (б),  $KNN-T$  (в),  $KNNT$  (г). Масштабная метка 10 мкм.

Исследование доменной структуры на атомно-силовом микроскопе показало, что крупные зерна в керамиках  $KN-NN-T$ ,  $KNT-NNT$  и  $KNN-T$  не имеют ярко выраженного контраста, т.е. сигнал пьезоотклика практически равен нулю (см. рис. 2 а). Следовательно, нельзя утверждать о наличии у них сегнетоэлектрических свойств. Этого следовало ожидать

согласно их химическому составу (см. Таблицу 1).

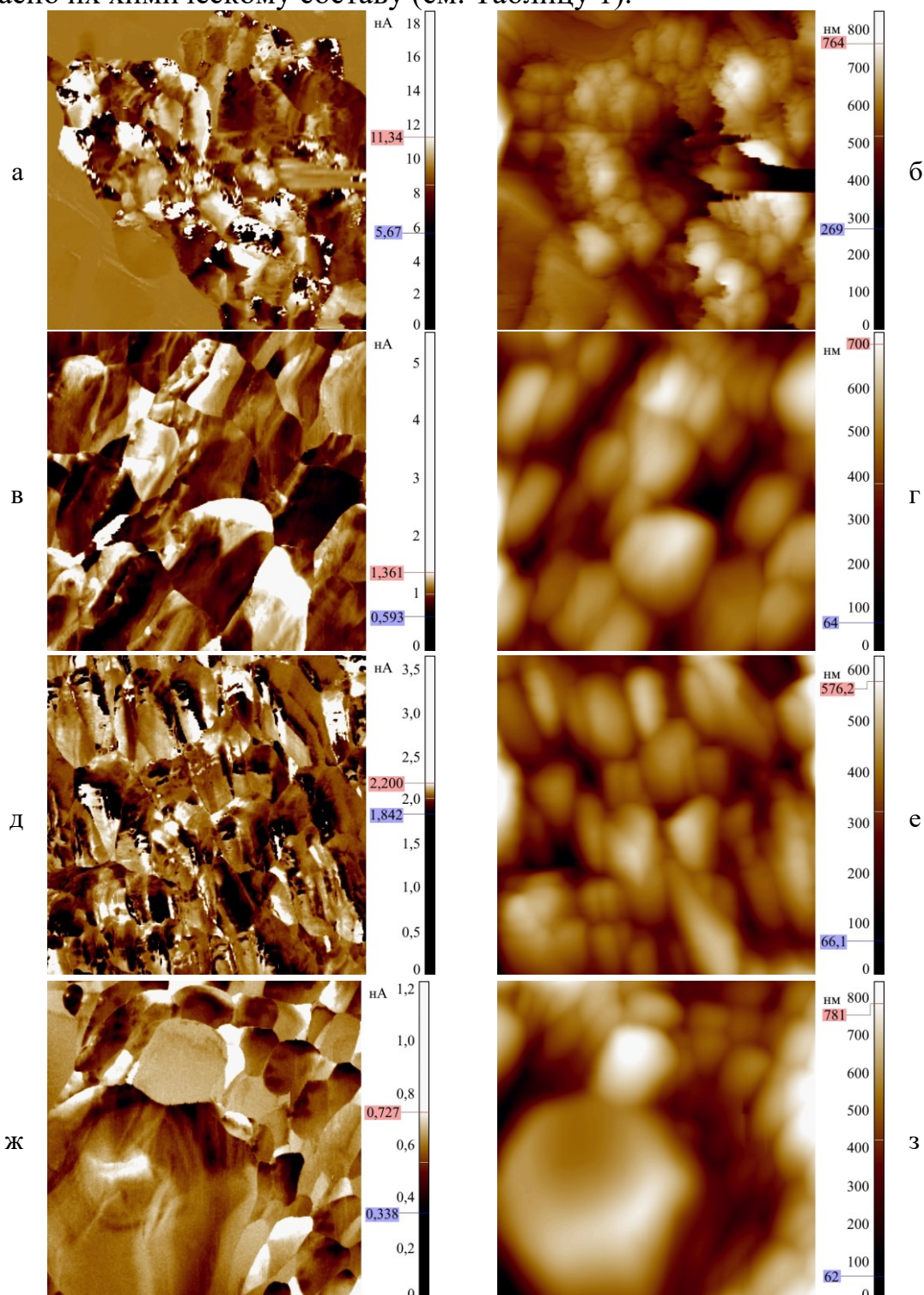


Рис. 2. Доменная структура (а, в, д, ж) и рельеф (б, г, е, з) поверхности керамики  $KN-NN-T$  (а, б),  $KNT-NNT$  (в, г),  $KNN-T$  (д, е),  $KNNT$  (ж, з). Масштаб фотографий 5 мкм.

В остальных случаях была выявлена полосовая доменная структура и домены произвольной формы. Первый тип встречается в зернах, соответствующих ниобату калия натрия с и без титана, но у которых

превышено соотношение  $Na:K$  (см. рис. 2 в, д, ж). Если же синтезируется ниобат титанат калия натрия с  $Na:K=1:1$ , то домены будут произвольной формы (как в случае мелких зерен в керамиках  $KN-NN-T$  и  $KNNT$ ) (см. рис. 2 а, ж).

Исследование диэлектрических свойств керамики показало, что у синтезированных образцов зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$  (см. рис. 3) от температуры имеет максимум при  $400^\circ\text{C}$  ( $KN-NN-T$ ,  $KNN-T$ ,  $KNNT$ ) и  $420^\circ\text{C}$  ( $KNT-NNT$ ), что в целом согласуется с температурой фазового перехода в ниобате калия натрия [3]. Отличие состоит в отсутствие у всех образцов второго фазового перехода при температуре  $200^\circ\text{C}$ . На низких частотах максимум постепенно исчезает за счет резкого возрастания диэлектрической проницаемости. Частота, при которой это происходит, зависит от способа получения образца: для  $KN-NN-T$  и  $KNT-NNT$  – менее 100 Гц, для  $KNN-T$  и  $KNNT$  – менее 10 кГц. Следовательно, внедрение ионов титана в решетку керамики  $KNN$  приводит к росту диэлектрической проницаемости на низких частотах в параэлектрической фазе. Вероятно, это обусловлено особенностями поляризации Максвелла-Вагнера (миграционной поляризации) в данных керамиках: неоднородность химического состава (см. Таблицу 1) и большое число межзеренных границ (см. рис. 1) приводит к образованию и накоплению значительных объемных зарядов.

Температура максимума  $\varepsilon'(T)$  (см. рис. 3) не зависит от частоты внешнего поля у всех образцов, за исключением образца  $KNN-T$ , у которого максимум смещается в сторону низких температур (до  $380^\circ\text{C}$ ) при увеличении частоты поля. Сегнетоэлектрики, у которых наблюдается зависимость положения максимума от частоты, называются сегнетоэлектриками-релаксорами. Но согласно классическим представлениям об этих материалах смещение должно происходить в сторону высоких температур при увеличении частоты. Это противоречит нашим результатам. Но их можно объяснить, опираясь на данные энергодисперсионного анализа керамик: так как зерна имеют разный состав, то и фазовый переход в них происходит при разных температурах, что приводит к размытию фазового перехода всего образца и смещению положения максимума.

Исследование частотных зависимостей  $\varepsilon^*$  показало, что для всех образцов наблюдается монотонное уменьшение действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости с ростом частоты. Вследствие этого, на диаграммах дисперсии  $\varepsilon''(\varepsilon')$  наблюдаются только линейные участки во всей области температур. Такое поведение  $\varepsilon''(\varepsilon')$  согласно [9, 10] обусловлено вкладом прыжкового механизма



переноса заряда, который является промежуточным между чисто ионной проводимостью и релаксационной поляризацией. Мобильности зарядов способствует дефектность получившейся структуры и неоднородность распределения примеси, т.е. локальные флуктуации состава, вызванные включением ионов  $Ti^{4+}$ , валентность которых отличается от  $Nb^{5+}$ , в кристаллическую решетку перовскита [3]. Как было показано выше, это влияет на величину  $\varepsilon'(T)$  и приводит к отсутствию максимума на низких частотах (см. рис. 3).

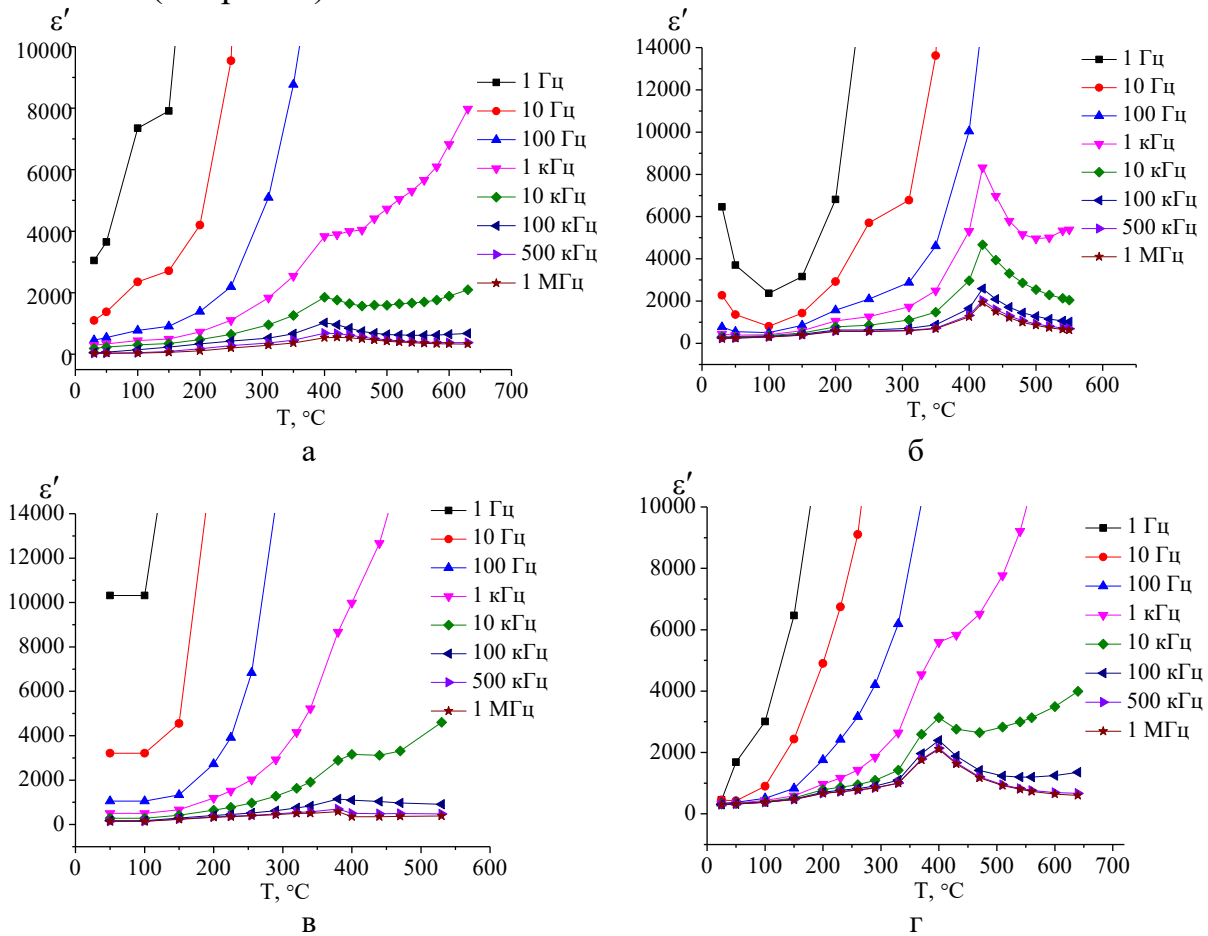


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости на разных частотах для керамики  $KN-NN-T$  (а),  $KNT-NNT$  (б),  $KNN-T$  (в),  $KNNT$  (г).

## 5. Заключение

Таким образом, при легировании титаном керамики  $KNN$  сохраняется кубическая форма зерен и значение температуры Кюри, характерные для керамики  $KNN$ , что подтверждается литературными данными [1, 2].

Разница валентностей основного ( $Nb$ ) и замещающего ( $Ti$ ) катионов, неоднородность распределения примеси, а также большое число межзеренных границ приводят к значительной миграционной поляризации, которая обуславливает линейный вид диаграмм дисперсии

$\varepsilon''(\varepsilon')$  и на низких частотах и высоких температурах приводит к размытию и исчезновению максимума диэлектрической проницаемости на зависимости  $\varepsilon'(T)$ .

Анализ структуры и элементного состава показал, что более однородное распределение титана по зернам и совпадение с формулой наблюдается при получении керамики  $KN - NN - T$ . Удаление наблюдаемых крупных зерен оксида калия может быть достигнуто путем дальнейшего совершенствования данной технологии.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006) с использованием ресурсов ЦКП ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет».*

#### Библиографический список:

1. **Saito, Y.** Lead-free piezoceramics / Y. Saito, H. Takao, T. Tani, et al. // *Nature*. – 2004. – V. 432. – I. 7013. – P. 84-87.
2. **Резниченко, Л.А.** Бесвинцовые сегнетопъезоэлектрические поликристаллические материалы на основе ниобатов щелочных металлов: история, технология, перспективы / Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, К.П. Андрияшин // *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы*. – 2013. – № 11. – С. 30-46.
3. **Tellier, J.** Crystal structure and phase transitions of sodium potassium niobate perovskites / J. Tellier, B. Malic, B. Dkhil et al. // *Solid State Sciences*. – 2009. – V. 11. – I. 2. – P. 320-324. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2008.07.011.
4. **Malič, B.** Sintering of lead-free piezoelectric sodium potassium niobate ceramics / B. Malič, J. Koruza, J. Hreščak et al. // *Materials*. – 2015. – V. 8. – I. 12. – P. 8117-8146. DOI: 10.3390/ma8125449.
5. **Chen, K.** Acceptor doping effects in  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  lead-free piezoelectric ceramics / K. Chen, F. Zhang, D. Li et al. // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – I. 2. – Part A. – P. 2899-2903. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.11.016.
6. **Mgbemere, H.E.** Investigation of the dielectric and piezoelectric properties of potassium sodium niobate ceramics close to the phase boundary at  $(K_{0.35}Na_{0.65})NbO_3$  and partial substitutions with lithium and antimony / H.E. Mgbemere, R.-P. Herber, G.A. Schneider // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – V. 29. – I. 15. – P. 3273-3278. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.05.021.
7. **Малышкина, О.В.** Влияние паров теллура на формирование структуры и диэлектрические свойства многокомпонентной системы на основе ниобата натрия-калия / О.В. Малышкина, А.И. Иванова, Д.В. Мамаев // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 183-193. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.183.
8. **Vendrell, X.** Improving the functional properties of  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  piezoceramics by acceptor doping / X. Vendrell, J.E. García, X. Bril et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – V. 35. – I. 1. – P. 125-130. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.033.
9. **Hussain, F.** Acceptor and donor dopants in potassium sodium niobate based ceramics / F. Hussain, A. Khesro, Z. Lu et al. // *Frontiers in Materials*. – 2020. – V. 7. – Art. № 160. – 8 p. DOI: 10.3389/fmats.2020.00160.
10. **Jonscher, A.K.** Low-frequency dispersion in volume and interfacial situations / A.K. Jonscher // *Journal of Materials Science*. – 1991. – V. 26. – I. 6. – P. 1618-1626. DOI: 10.1007/BF00544672.
11. **Jonscher, A.K.** Dielectric relaxation in solids / A.K. Jonscher. – London: Chelsea Dielectrics Press, 1983. – 396 pp.

#### References:

1. Saito Y., Takao H., Tani T., et al. Lead-free piezoceramics, *Nature*, 2004, V.432, issue 7013, pp. 84-87. DOI: 10.1038/nature03028.
2. Reznichenko L.A., Verbenko I.A., Andryushin K.P. Bessvintsovye segnetop'ezoelektricheskie polikristallicheskie materialy na osnove niobatov shchelochnykh metallov: istoriya, tekhnologiya, perspektivy [Lead-free ferroelectric polycrystalline materials based on alkali metal niobates: history, technology, prospects], *Fazovye perekhody, uporyadochennyye sostoyaniya i novyye materialy [Phase transitions, ordered*



- states and new materials*], 2013, no. 11, pp. 30-46. (In Russian).
- 3 Tellier J., Malic B., Dkhil B. et al. Crystal structure and phase transitions of sodium potassium niobate perovskites, *Solid State Sciences*, 2009, vol. 11, issue 2 pp. 320-324. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2008.07.011.
4. Malič B., Koruza J., Hreščak J., et al. Sintering of lead-free piezoelectric sodium potassium niobate ceramics, *Materials*, 2015, vol. 8, issue 12, pp. 8117-8146. DOI: 10.3390/ma8125449.
5. Chen K., Zhang F., Li D. et al. Acceptor doping effects in  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  lead-free piezoelectric ceramics // *Ceramics International*, 2016, vol. 42, issue 2, part A, pp. 2899-2903. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.11.016.
6. Mgbemere H.E., Herber R.-P., Schneider G.A. Investigation of the dielectric and piezoelectric properties of potassium sodium niobate ceramics close to the phase boundary at  $(K_{0.35}Na_{0.65})NbO_3$  and partial substitutions with lithium and antimony, *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, vol. 29, issue 15, pp. 3273-3278. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.05.021.
7. Malyshkina O.V., Ivanova A.I., Mamaev D.V. Vliyanie parov tellura na formirovanie struktury i dielektricheskie svoystva mnogokomponentnoj sistemy na osnove niobata natriya-kaliya [The effect of tellurium vapor on the structure formation and dielectric properties of a multicomponent system based on sodium-potassium niobate], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 183-193. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.183. (In Russian).
8. Vendrell X., García J.E., Bril X. et al. Improving the functional properties of  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  piezoceramics by acceptor doping, *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, V. 35, issue 1, pp. 125-130. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.033.
9. Hussain F., Khesro A., Lu Z., et al. Acceptor and donor dopants in potassium sodium niobate based ceramics, *Frontiers in Materials*, 2020, vol. 7, art. no. 160, 8 p. DOI: 10.3389/fmats.2020.00160.
10. Jonscher A.K. Low-frequency dispersion in volume and interfacial situations, *Journal of Materials Science*, 1991, vol. 26, issue 6, pp. 1618-1626. DOI: 10.1007/BF00544672.
11. Jonscher A.K. *Dielectric relaxation in solids*, London, Chelsea Dielectrics Press, 1983, 396 p.

*Original paper*

## STRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF Ti-DOPED KNN CERAMICS

E.V. Barabanova, S.E. Kondratev, A.I. Ivanova

*Tver State University, Tver, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.246

**Abstract:** The work is devoted to investigation of the influence of the technology for producing potassium sodium niobate ceramics with an acceptor impurity  $Ti^{4+}$  on its structure and dielectric properties. The aim of the work was to determine ways to obtain a single-phase composition of doped ceramics and the role of the  $TiO_2$  modifying impurity. It is shown that the substitution of niobium by titanium for preserves the cubic shape of potassium sodium niobate grains, increases dielectric losses and causes significant migration polarization. The latter leads to the fact that the maximum temperature dependence of the dielectric permittivity at low frequencies is not observed for the studied ceramics. The shift of the phase transition temperature caused by doping is not observed. In all samples, despite the heterogeneity of the elemental composition and grain structure, the phase transition temperature corresponds to the phase transition temperature of pure potassium sodium niobate ceramics.

**Keywords:** *sodium potassium niobate, ferroelectric solid solutions, dielectric permittivity, acceptor dopants, phase transition.*

*Барабанова Екатерина Владимировна – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*

*Кондратьев Сергей Евгеньевич – студент 2 курса магистратуры физико-технического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*

*Иванова Александра Ивановна – к.ф.-м.н., доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*

*Ekatgerina V. Barabanova – Ph. D., Docent, Applied Physics Department, Tver State University*

*Sergej E. Kondratev – 2<sup>nd</sup> year graduate student, Physics and Technology Faculty, Tver State University*

*Alexandra I. Ivanova – Ph. D., Docent, Applied Physics Department, Tver State University*

Поступила в редакцию/received: 06.09.2023; после рецензирования/reviced: 29.09.2023; принята/accepted: 05.10.2023.