

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственный университет, 2021

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИОБАТА БАРИЯ – КАЛЬЦИЯ

О.С. Гусева¹, О.В. Малышкина², А.И. Иванова², К.Н. Бойцова²

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный медицинский университет»

170100, Россия, Тверь, ул. Советская, 4

²ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

4ikulaeva@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.085

Аннотация: В работе получены и исследованы образцы керамики на основе ниобата бария – кальция $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$, с различным процентным соотношением бария и кальция ($x = 1; 0,9; 0,8; 0,7; 0,6; 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1$ и 0). Исследовано влияние температуры спекания на структуру и диэлектрические свойства керамики. Одна партия образцов спекалась при температуре 1100°C , вторая при температуре 1250°C . Показано, что температуры спекания 1100°C не достаточно для получения хороших сегнетоэлектрических свойств, а процесс рекристаллизации зерен не завершен. Согласно исследованиям элементного состава, у образцов, спеченных при температуре 1250°C с содержанием $Ca \geq 0,5$, атомы Ba присутствуют не во всех зернах, что оказывает влияние и на ход температурных зависимостей диэлектрической проницаемости. По диэлектрическим свойствам выделяется образец с $x = 0,3$.

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, ниобат бария - кальция, бессвинцовые материалы, структура зерен, диэлектрическая проницаемость.

1. Введение

Керамика титаната бария $BaTiO_3$ (ТБ) – одна из первых сегнетоэлектрических керамик, полученная еще в середине прошлого века [1, 2]. В связи со сравнительно низкой температурой фазового перехода, по сравнению с температурой керамики цирконата – титаната свинца (ЦТС), для практического применения в качестве пьезоэлектрических преобразователей ее используют только в качестве добавки к системе ЦТС [3, 4]. Недостатком материала ЦТС является высокое содержание свинца, которое создает опасность при обработке, ограничивает применение, и представляет потенциальную экологическую опасность при утилизации. В последние годы, регулирующие органы во всем мире вводят строгие ограничения на использование свинца [5]. В связи с отсутствием бессвинцовых керамик, способных заменить свинецсодержащие на важнейших направлениях их применения, в настоящее время сделано исключение для пьезоэлектриков. Значительные исследования в области бессвинцовых альтернатив ЦТС начались более пятнадцати лет назад. Несмотря на значительные усилия в деле разработки таких материалов, предпринятые за последние 15 лет, равноценной замены материалу ЦТС в настоящее время еще не найдено. Проблема поиска альтернативы материалу

ЦТС заставляет вернуться к уже изученным материалам, и путем модификации состава попытаться устранить те недостатки, которые в свое время помешали их широкому практическому применению в качестве пьезопреобразователей. Для керамики $BaTiO_3$ это означает найти способ повышения температуры фазового перехода.

2. Постановка задачи

Для сегнетоэлектриков со структурной формулой типа $A_xB_yO_z$ температуру фазового перехода можно варьировать путем частичной замены ионов позиций A и/или B . Уже первые исследования [2, 6] показали, что в твердом растворе титаната – станната бария увеличение концентрации олова понижает температуру фазового перехода. К аналогичному результату приводит и частичная замена ионов бария ионами стронция [6]. Легирование редкоземельными металлами также не привело к значимому результату [7].

Выбор, какой ион каким заменять был сделан нами из следующих рассуждений. Температурные исследования твердых растворов ниобата бария–стронция и ниобата бария–кальция показали [8, 9], что состав, в которых ионы бария заменяются ионами кальция, имеют более высокие температуры Кюри. В связи с этим нами был сделан выбор о частичной замене ионов бария ионами кальция. На первом этапе исследований необходимо было выяснить, в каких отношениях бария к кальцию возможно существование твердого раствора ниобата бария-кальция.

Целью настоящей работы являлось получение образцов керамики твердого раствора ниобата бария – кальция $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ в различных процентных соотношениях бария и кальция (с $x=1; 0,9; 0,8; 0,7; 0,6; 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1$ и 0). Исследования проводились на двух сериях образцов, с различной температурой спекания.

3. Экспериментальная часть и описание результатов

Твердофазный синтез исходных составов $BaNb_2O_6$ и $CaNb_2O_6$ осуществлялся отдельно по стандартной керамической технологии при температурах 1300°C и 700°C соответственно. Образцы $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ спекались при температурах T_s 1100 и 1250°C .

Все заготовки имели диаметр 10,4 мм, после спекания размер образцов стал незначительно различаться от 10,4 до 9,7 мм. В отличие от керамики титаната бария–кальция [10], в данном случае увеличение концентрации кальция не привело к изменению цвета образцов и значительного изменения размера (т.е. к большей усадке образцов в процессе спекания), но плотность при этом изменилась (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Геометрические размеры и плотность образцов керамики $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$, спеченных при разных температурах.

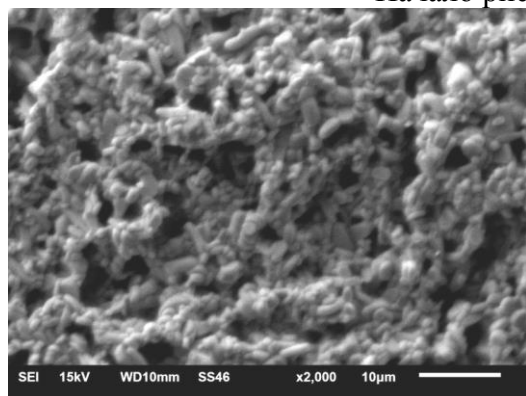
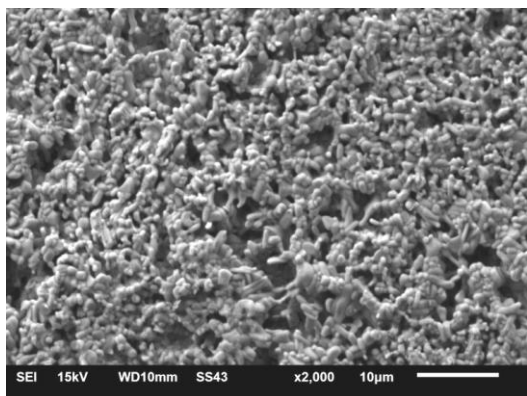
x	Диаметр, мм		Плотность, г/см ³	
	$T_s = 1100^\circ\text{C}$	$T_s = 1250^\circ\text{C}$	$T_s = 1100^\circ\text{C}$	$T_s = 1250^\circ\text{C}$
0	10,3	9,9	3,7	3,9
0,1	10,3	9,9	3,7	4,2
0,2	10,3	10,0	3,4	3,6
0,3	10,3	9,7	3,5	4,5
0,4	10,0	9,4	3,6	4,0
0,5	10,1	9,5	3,4	4,0
0,6	10,0	9,2	3,2	4,3
0,7	10,0	9,0	3,1	4,2
0,8	9,98	9,0	3,0	4,3
0,9	9,8	9,3	2,9	3,6
1	10,1	9,8	2,5	3,0

Исследования структуры и элементного состава проводились на растровом электронном микроскопе JEOL 6510LV. Элементный состав определялся в аналитическом комплексе растрового электронного микроскопа (РЭМ), оснащённом рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA Energy 350 Oxford Instruments в режиме отраженных электронов (BSE – back scattered electrons).

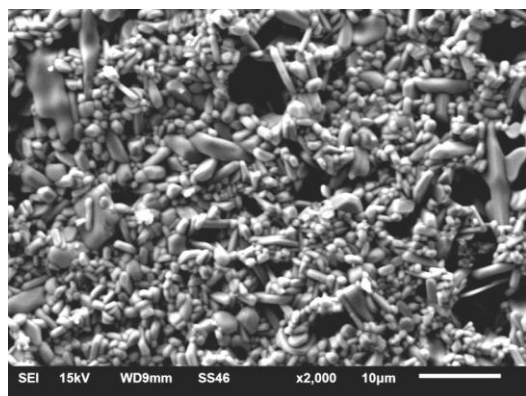
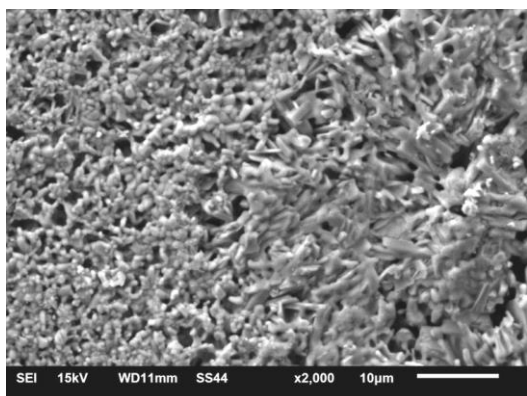
Исследования структуры показали, что $T_s = 1100^\circ\text{C}$ не достаточно для формирования структуры зерен, типичной для пьезоэлектрических керамик. Так, если у образцов, спеченных при температуре 1250°C , наблюдается структура из плотно прилегающих друг к другу зерен, то у образцов, спеченных при температуре 1100°C , присутствует большой процент агломератов «сырой» заготовки, что свидетельствует о том, что при данной температуре процесс рекристаллизации зерен находится в начальной стадии (см. рис. 1). Поскольку режим BSE, позволяет выявлять композиционный контраст, по которому можно делать вывод о равномерности (неравномерности) вхождения элементов, нами были проведены исследования элементного состава в полученных образцах. В ходе эксперимента нами были получены и обработаны спектры, полученные с поверхности образцов в отдельных зернах и суммарный по прямоугольной области. Обнаружено, что у образцов с содержанием кальция 0,5 и более, барий наблюдается не во всех зернах, тогда как кальций, даже при $x = 0,1$, входит равномерно по всему образцу.

В качестве примера на рис. 2 представлены спектры для образцов с $x = 0,1$ и $0,5$. Интересно отметить, что у всех образцов, представляющих твердый раствор ниобата кальция и ниобата бария (т.е. у всех образцов кроме образцов с $x = 0$ и 1), наблюдается два типа зерен (см. рис. 1, рис. 2): зерна сравнительно небольшого размера и крупные зерна.

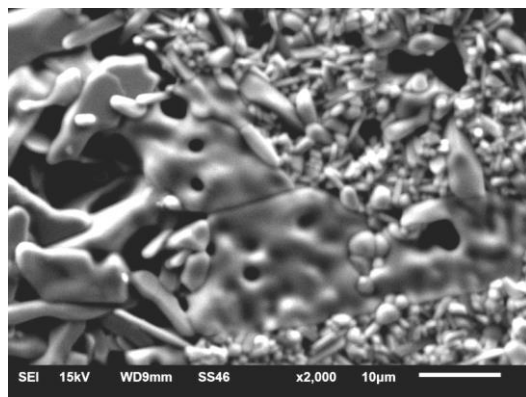
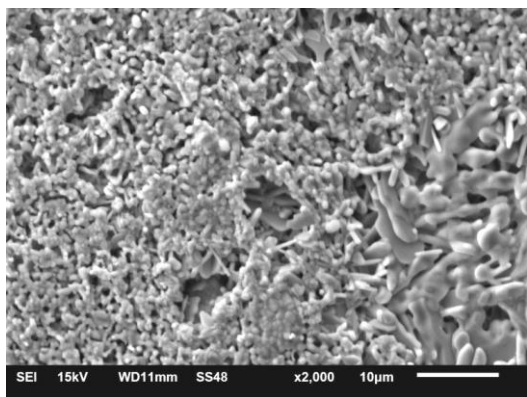
Начало рис. 1.



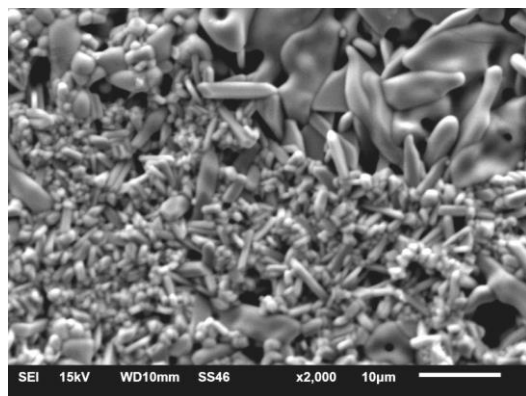
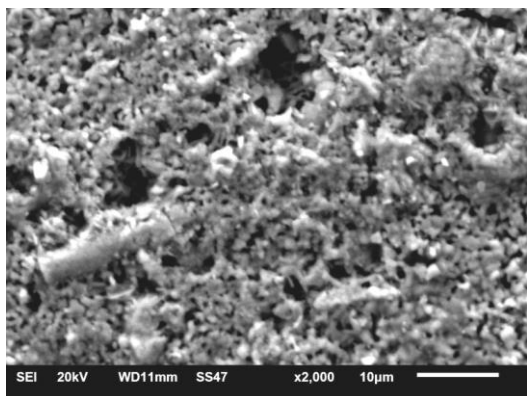
а



б

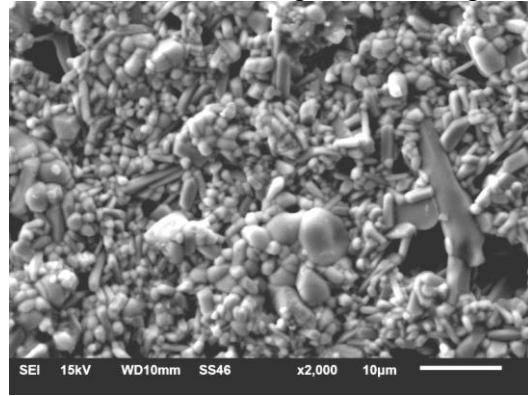
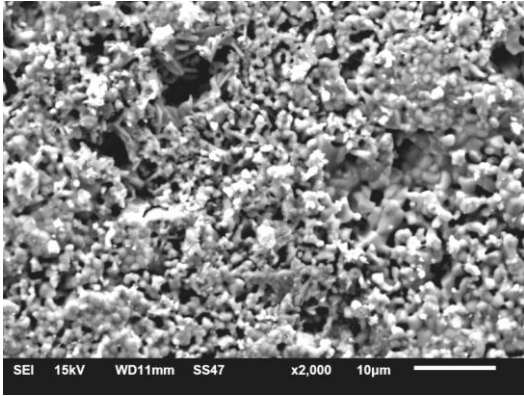


в

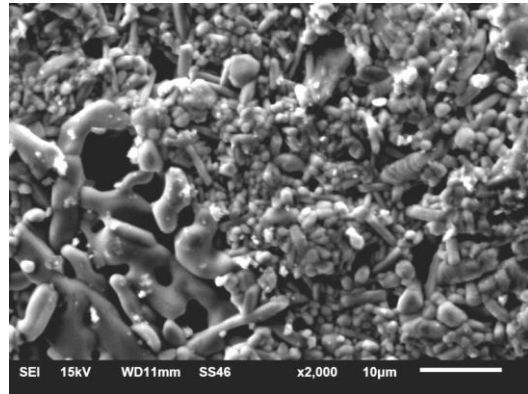
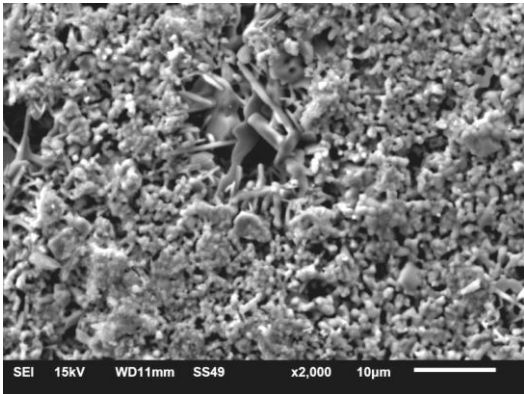


г

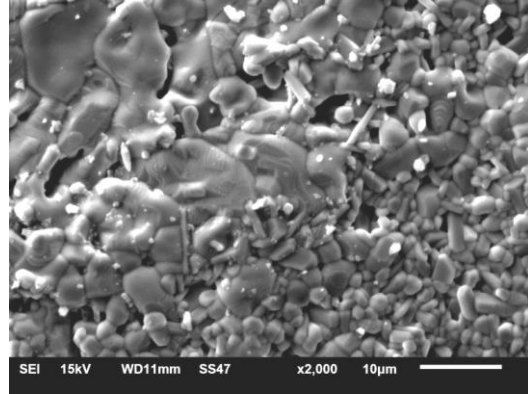
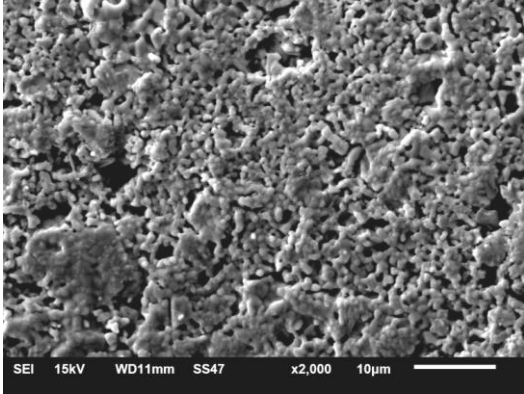
Продолжение рис. 1.



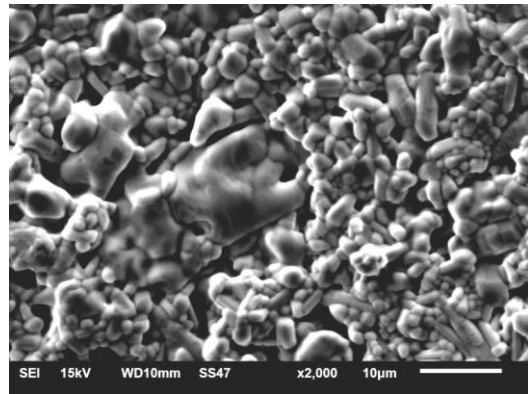
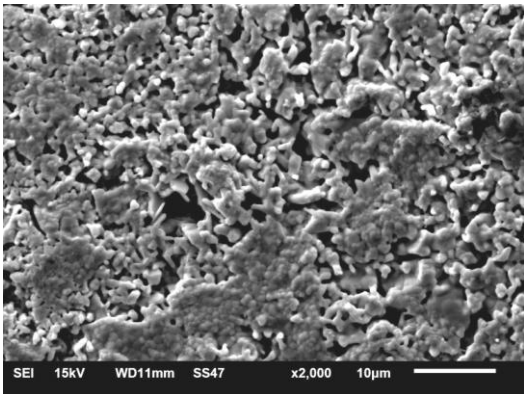
Д



е

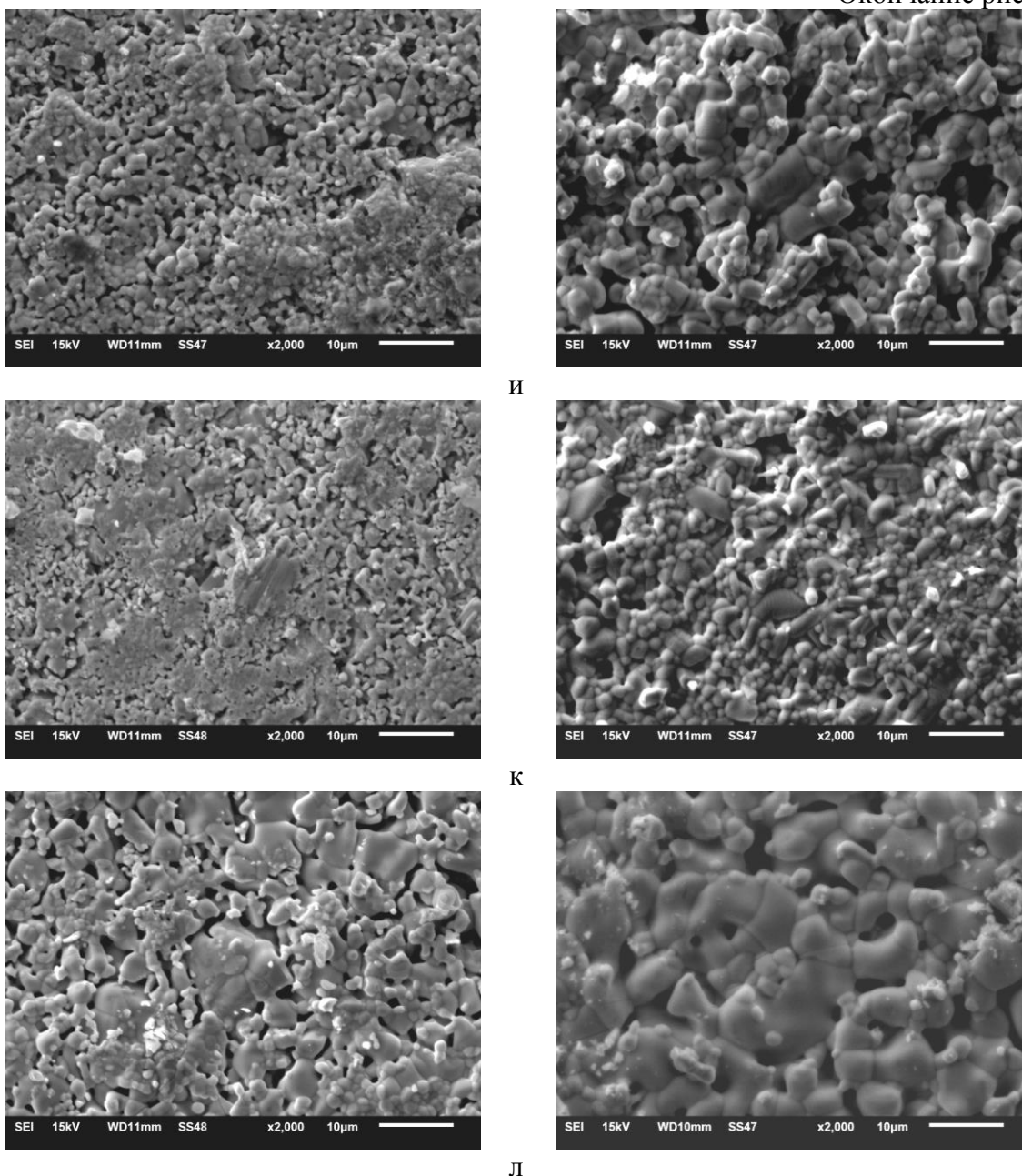


ж



з

Окончание рис. 1



И

К

Л

Рис. 1. РЭМ изображения поверхности образцов $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ с $x=1$ (а); 0,9 (б); 0,8 (в); 0,7 (г); 0,6 (д); 0,5 (е); 0,4 (ж); 0,3 (з); 0,2 (и); 0,1 (к) и 0 (л), спеченных при 1100°C (слева) и 1250°C (справа). Масштабная метка 10 мкм.

Все зерна достаточно плотно прилегают друг к другу, без видимых пустот. Среди крупных зерен, встречаются зерна с неправильной, достаточно вытянутой формой. Такая форма не является обычной для пьезоэлектрических керамик. Именно в таких зернах отсутствует барий. Это означает, что такую форму имеют кристаллиты чистого ниобата кальция.

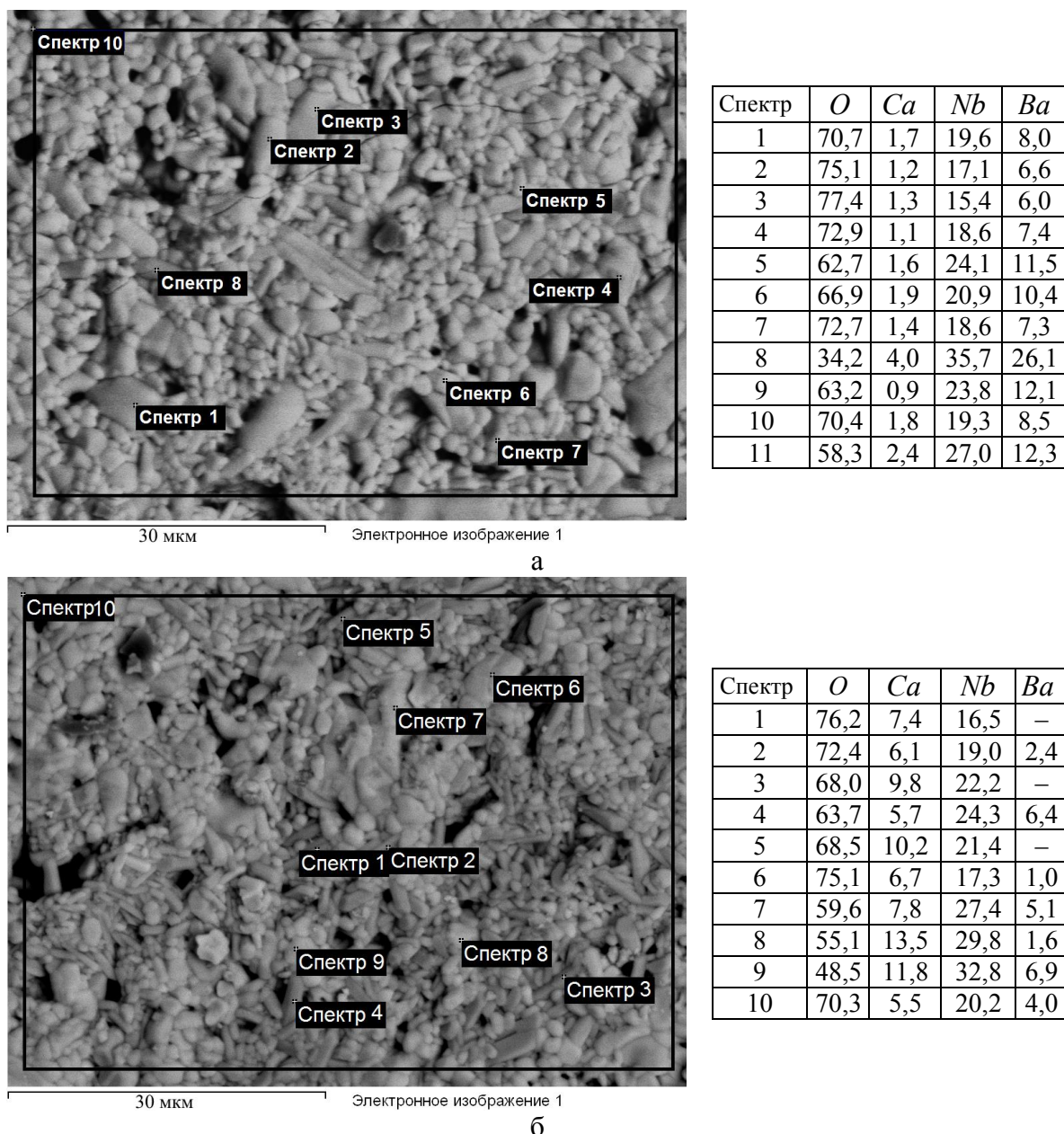


Рис. 2. Результаты измерений молярных концентраций элементов (таблица) керамики $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ и области, по которым брался спектр (изображение) для образцов с $x = 0,1$ (а) и $0,5$ (б).

Поскольку практическое применение пьезоэлектрической керамики в первую очередь обусловлено диэлектрическими свойствами, были проведены исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости (см. рис. 3 а). Максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости, который можно отождествить с температурой Кюри, имеют образцы с x от 0,1 до 0,5. Образцы с $x = 0,7$ и 0,6 проявляют слабые сегнетоэлектрические свойства. Причем наибольшее изменение диэлектрической проницаемости при температуре фазового

перехода наблюдается у образца $Ca_{0,3}Ba_{0,7}Nb_2O_6$. Этот результат коррелирует с тем, что согласно [11] кристаллы CBN существуют в кристаллической фазе только в достаточно узком интервале $0,2 < x < 0,4$.

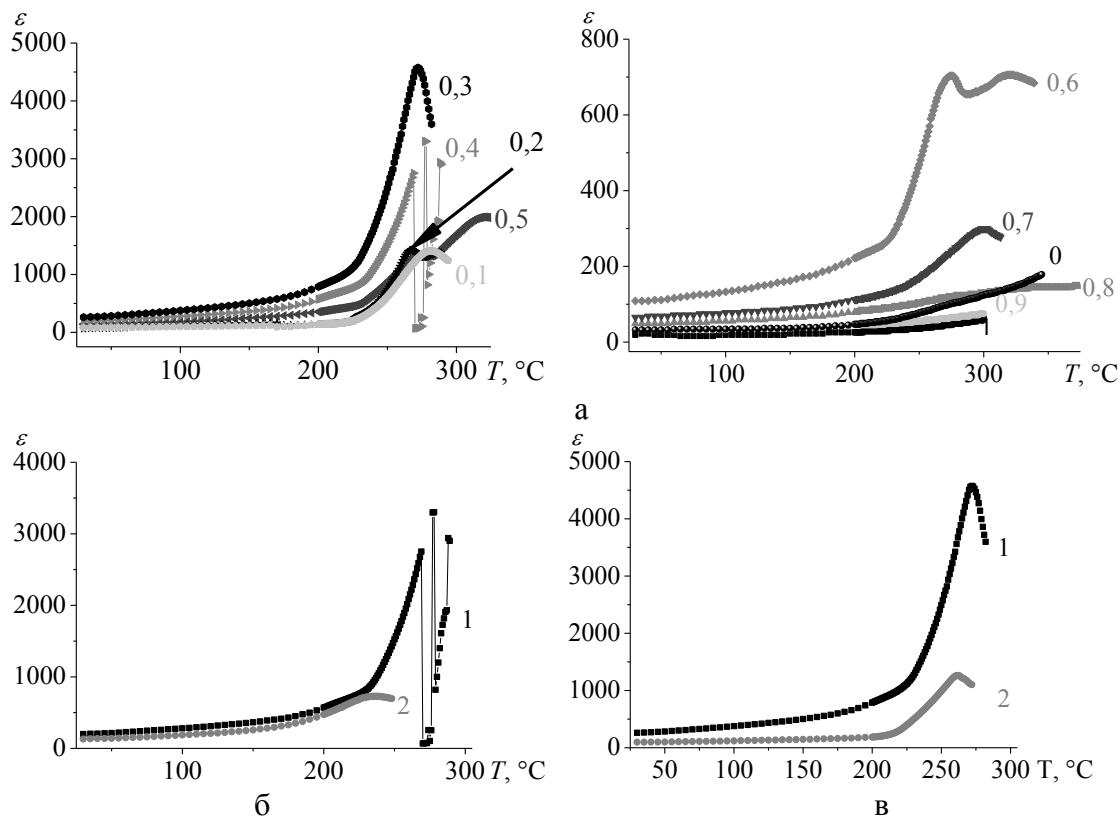


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамики $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$. а – с разными x ; б – $x=0,4$ первый (кривая 1) и второй (кривая 2) нагрев; в – $x=0,3$ $T_s = 1250^{\circ}C$ (кривая 1) и $T_s = 1100^{\circ}C$ (кривая 2).

Наличие незначительного максимума на температурной зависимости диэлектрической проницаемости у образцов, с x больше или меньше 0,3 более чем на 0,1, можно, по всей видимости, объяснить неоднородностью вхождения кальция. То есть в этих образцах существуют локальные области, в которых $x=0,3$ и которые обладают сегнетоэлектрическими свойствами.

Интересно отметить, что образец $Ca_{0,4}Ba_{0,6}Nb_2O_6$ при первом нагреве (см. рис. 3 б) имел достаточно высокое значение диэлектрической проницаемости, но нестабильное поведение в максимуме, которое при повторном нагреве исчезло, но и значения диэлектрической проницаемости уменьшились в несколько раз.

4. Заключение

В результате проведенных исследований показано, что $T_s = 1100^{\circ}C$ не

достаточно для формирования структуры зерен, типичной для пьезоэлектрических керамик. О важности плотной структуры с достаточно крупными зёрнами свидетельствуют исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости. Так, присутствие в образцах, спеченных при $T_s = 1100^\circ\text{C}$, конгломератов «сырой заготовки» (см. рис. 1), приводит к существенному уменьшению диэлектрической проницаемости, по сравнению с образцами аналогичного состава, спеченных при $T_s = 1250^\circ\text{C}$. В тоже время, явной связи диэлектрических свойств со структурными особенностями образцов не выявлено.

Для образцов, спеченных при температуре 1100°C , имеет место уменьшение плотности с увеличением концентрации кальция, тогда как у образцов, спеченных при 1250°C , зависимости от концентрации кальция не выявлено, но максимальную плотность имеет образец, обладающий оптимальными сегнетоэлектрическими свойствами.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Библиографический список:

1. **Окадзаки, К.** Технология керамических диэлектриков / К. Окадзаки; пер. с японского М.М. Богачихина, Л.Р. Зайонца. – М.: Энергия, 1976. – 336 с.
2. **Смоленский, Г.А.** Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов станата бария в титанате бария / Г.А. Смоленский, В.А. Исупов // Журнал технической физики. – 1954. – Т. 24. – № 8. – С. 1375-1386.
3. **Uchino, K.** Advanced piezoelectric materials. Science and technology / K. Uchino. – Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi: Woodhead Publishing, 2010. – 688 p.
4. **Головнин, В.А.** Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов / В.А. Головнин, И.А. Каплунов, Б.Б. Педько, О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2013. – 272 с.
5. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union L 37. – 2003. – V. 46. – P. 19-23.
6. **Смоленский, Г.А.** Фазовые переходы в некоторых твердых растворах, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами / Г.А. Смоленский, В.А. Исупов // Доклады Академии Наук СССР. – 1954. – Т. ХСVI. – № 1. – С. 53-54.
7. **Buscaglia, M.T.** Influence of foreign ions on the crystal structure of $BaTiO_3$ / M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2000. – V. 20. – I. 12. – P. 1997-2007. DOI: 10.1016/S0955-2219(00)00076-5.
8. **Lukasiewicz, T.** Strontium–barium niobate single crystals, growth and ferroelectric properties. / T. Lukasiewicz, M.A. Swirkowicz, J. Dec et al. // Journal of Crystal Growth. – 2008. – V. 310. – I. 7. – P. 1464-1469. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.11.233.
9. **Малышкина, О.В.** Пирозэлектрические и диэлектрические свойства монокристаллов ниобата кальция-бария / О.В. Малышкина, В.С. Лисицын, J. Dec, T. Łukasiewicz // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – Вып. 9. – С. 1763-1766. DOI: 10.1134/S1063783414090194.
10. **Малышкина, О.В.** Особенности структуры керамики на основе титаната бария и титаната кальция / О.В. Малышкина, А.И. Иванова, К.С. Карелина, Р.А. Петров // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 652-661. DOI: 10.26456/pcasenn/2020.12.652.
11. **Eßer, M.** Single crystal growth of the tetragonal tungsten bronze $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ($x = 0,28$; $CBN - 28$) / M. Eßer, M. Burianek, D. Klimm, M. Mühlberg // Journal of Crystal Growth. – 2002. – V. 240. – I. 1-2. – P.1-5. DOI:

10.1016/S0022-0248(02)00868-0.

References:

1. Okazaki K. *Ceramic engineering for dielectrics*. Tokyo: Gakken-sha, Publishing Co., Ltd., 1969, 532 p. (In Japanese) [Okadzaki K. *Tekhnologiya keramicheskikh dielektrikov* [Ceramic dielectric technology], transl. by M.M. Bogachikhina, L.R. Zajontsa. Moscow, Ehnergiya Publ., 1976, 336 p. (In Russian)].
2. Smolenskii G.A., Isupov V.A. Segnetoelektricheskie svoystva tverdykh rastvorov stanata bariya v titanate bariya [Ferroelectric properties of solid solutions of barium stanate in barium titanate], *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*, 1954, vol. 24, no. 8, pp. 1375-1386. (In Russian).
3. Uchino K. *Advanced piezoelectric materials*. Science and technology. Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, Woodhead Publishing, 2010, 688 p.
4. Golovnin V.A., Kaplunov I.A., Ped'ko B.B., Malyshkina O.V., Movchikova A.A. *Fizicheskie osnovy, metody issledovaniya i prakticheskoe primenenie p'ezomaterialov* [Physical foundations, research methods and practical application of piezomaterials]. – Moscow, TEKHNOFERA Publ., 2013. – 272 p. (In Russian).
5. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic, *Official Journal of the European Union L 37*, 2003, vol. 46, pp. 19-23.
6. Smolenskii G.A., Isupov V.A. Fazovye perekhody v nekotorykh tverdykh rastvorakh, obladayushchikh segnetoelektricheskimi svoystvami [Phase transitions in some solid solutions with ferroelectric properties], *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1954, vol. XCVI, no. 1, pp. 53-54. (In Russian).
7. Buscaglia M.T., Buscaglia V., Viviani M. et al. Influence of foreign ions on the crystal structure of $BaTiO_3$, *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, vol. 20, issue 12, pp. 1997-2007. DOI: 10.1016/S0955-2219(00)00076-5.
8. Lukasiewicz T., Swirkowicz M.A., Dec J. et al. Strontium–barium niobate single crystals, growth and ferroelectric properties, *Journal of Crystal Growth*, 2008, vol. 310, issue 7, pp. 1464-1469. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.11.233.
9. Malyshkina O.V., Lisitsin V.S., Dec J., Lukasiewicz T. Pyroelectric and dielectric properties of calcium barium niobate single crystals, *Physics of the Solid State*, 2014, vol. 56, issue 9, pp. 1824-1827. DOI: 10.1134/S1063783414090194.
10. Malyshkina O.V., Ivanova A.I., Karelina K.S., Petrov R.A. Osobennosti struktury keramiki na osnove titanata bariya i titanata kal'tsiya [Structure features of barium and calcium titanate ceramics], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2020, issue 12, pp. 652-661. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.652. (In Russian).
11. Eßer M., Burianek M., Klimm D., Mühlberg M. Single crystal growth of the tetragonal tungsten bronze $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ($x = 0,28$; $CBN-28$), *Journal of Crystal Growth*, 2002, vol. 240, issue 1-2, pp. 1-5. DOI: 10.1016/S0022-0248(02)00868-0.

Original paper

**BARIUM AND CALCIUM NIOBATE CERAMICS: SPECIFIC FEATURES OF THEIR
STRUCTURE**

O.S. Guseva¹, O.V. Malyshkina², A.I. Ivanova², K.N. Boitsova²

¹Tver State Medical University, Tver, Russia

²Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.085

Abstract: We obtained and studied the samples of ceramics based on barium niobate and calcium niobate $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ with different percentages of barium and calcium ($x = 1; 0,9; 0,8; 0,7; 0,6; 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1$ and 0). The effect of the sintering temperature on the structure and dielectric properties of ceramics has been investigated. One batch of the samples was sintered at a temperature of $1100\text{ }^\circ\text{C}$, the second at $1250\text{ }^\circ\text{C}$. We have shown that the sintering temperature of $1100\text{ }^\circ\text{C}$ is not enough to obtain good ferroelectric properties, and the process of grain recrystallization is not completed. According to studies of the elemental composition, in samples sintered at a temperature of $1250\text{ }^\circ\text{C}$ with the Ca content greater than $0,5$, Ba atoms are not present in all grains, which also affects the course of the temperature dependences of the dielectric constant. A sample with $x = 0,3$ is distinguished by its dielectric properties.

Keywords: piezoelectric ceramics, barium-calcium niobate, lead-free materials, grain structure, permittivity.

Гусева Ольга Сергеевна – ассистент кафедры физики, математики и медицинской информатики ФГБОУ ВО «Тверской государственный медицинский университет»

Мальшикина Ольга Витальевна – д.ф.-м.н., профессор, начальник отдела диссертационных советов и докторантуры управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

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

Бойцова Кристина Николаевна – к.ф.-м.н., доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Olga S. Guseva – Assistant, Physics, Mathematics and Medical Informatics Department, Tver State Medical University

Olga V. Malyshkina – Dr. Sc., Full Professor, Head of the Department of Dissertation Councils and Doctorate Studies, Scientific Research Department, Tver State University

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

Kristina N. Boitsova – Ph. D., Docent, Applied Physic Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 29.08.2021; после рецензирования/reviced: 24.09.2021; принята/accepted 05.10.2021.