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 государственной
университет, 2021

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ КЕРАМИК НИОБАТА НАТРИЯ И НИОБАТА НАТРИЯ – ЛИТИЯ

О.В. Малышкина, К.В. Пацуев, А.И. Иванова, М. Али
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33
Olga.Malyshkina@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.278

Аннотация: Авторами исследовано влияние температуры синтеза ниобата натрия, на состояние поляризации в образцах керамики чистого ниобата натрия и модифицированного литием. Проведено сравнительное исследование структуры и пьезоэлектрических свойств полученных образцов. Показано, что введение в качестве модификатора лития приводит к существенному изменению структуры в глубине образцов керамики на основе ниобата натрия. Если в глубине образцов чистого ниобата натрия, как и на поверхности, различаются отдельные зерна, то центральная часть керамики ниобата натрия-лития представляет собой сплошной массив, в котором отдельные зерна не наблюдаются. Во всех образцах, кроме чистого ниобата натрия, синтезированного двойным синтезом (первый при 650 °С, второй при 700 °С), установлено существование градиента поляризации по толщине образцов, направленного от стороны, соответствующей положительному концу вектора поляризации к стороне, соответствующей отрицательному концу вектора поляризации.
Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, бессвинцовые материалы, пьезоэлектрический эффект, спонтанная поляризация, структура зерен.

1. Введение

Применение пьезоэлектрических керамик обусловлено широким использованием пьезоэлектрического эффекта в различных преобразователях энергии, фильтра поверхностных акустических волн (ПАВ), датчиках, приводах, ультразвуковых преобразователях и др. Благодаря отличным пьезоэлектрическим характеристикам титаната цирконата свинца (ЦТС), керамика на его основе стала в середине XX века основным пьезоэлектрическим материалом. Однако в связи с принятием в 2003 году Европарламентом закона, ограничивающего использование соединений свинца, кадмия, ртути и ряда других веществ [1], актуальной научно-практической задачей является поиск новых пьезокерамических материалов. Создание новых модифицированных составов керамики на основе ниобата натрия – одно из прогнозируемых направлений создания не содержащей свинец пьезоэлектрической керамики [2-6].

2. Постановка задачи

Интерес к керамике на основе ниобата натрия вызван тем, что керамика ниобата натрия имеет большое количество фазовых переходов в температурном интервале 350–640 °С [7]. Это дает возможность влиять на ее свойства, варьируя в незначительных пределах температуру синтеза

данного материала [8, 9]. Так, изменение температуры синтеза состава ниобата натрия, даже без добавления модифицирующих добавок, приводит к существенному изменению свойств конечных образцов [8] – они могут существовать при комнатной температуре в стабильной сегнетоэлектрической фазе. Не смотря 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.

Целью настоящей работы являлось получение и исследование однородности поляризованного состояния, и его связь со структурой образцов керамик ниобата натрия (NN) и ниобата лития – натрия ($(Li_{0,1}Na_{0,9})NbO_3$ (LNN)) в зависимости от температуры синтеза материала ниобата натрия.

3. Экспериментальная часть и описание результатов

Образцы керамики ниобата натрия и ниобата лития – натрия были получены и исследованы на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Твердофазный синтез материалов $LiNbO_3$ и $NaNbO_3$ осуществлялся отдельно и при разных температурах.

Твердофазный синтез материала $NaNbO_3$ для получения керамики NN осуществлялся тремя различными способами: 1) одиночный синтез при температуре $T_s = 650^\circ C$ ($NN650$) или $T_s = 700^\circ C$ ($NN700$); 2) двойной первый при $T_s = 650^\circ C$, второй при $T_s = 700^\circ C$ ($NN650-700$).

Для керамики LNN материал $LiNbO_3$ синтезировался двойным синтезом (оба при $T_s = 700^\circ C$). Материал $NaNbO_3$ синтезировался шестью различными способами: одиночным синтезом при $T_s = 650^\circ C$ ($LNN650$) и двойным синтезом: оба при $T_s = 700^\circ C$ ($LNN700-700$), оба при $T_s = 650^\circ C$ ($LNN650-650$), первый при $T_s = 650^\circ C$, второй при $T_s = 700^\circ C$ ($LNN650-700$), первый при $T_s = 700^\circ C$, второй при $T_s = 650^\circ C$ ($LNN700-650$). Смешивание в определенных пропорциях порошков $LiNbO_3$ и $NaNbO_3$ происходило перед прессованием образцов.

Образцы прессовались в форме таблеток диаметром 10,4 мм и толщиной 1,0–1,4 мм под давлением 5 атмосфер. Спекание образцов осуществлялось при температуре $1100^\circ C$ в течение 4 часов.

Пироэлектрические измерения проводились методом динамического пироэффекта [10], который позволяет не только определять 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 (см. Таблицу 1).

Несмотря на то, что образцы керамики NN650 и NN700, согласно [8], имеют макроскопическую поляризацию, фиксируемую по петле диэлектрического гистерезиса, распределение поляризации по толщине поляризованных в постоянном электрическом поле образцов неравномерно. В этих образцах, существует градиент поляризации, направленный от стороны $-P_s$ к стороне $+P_s$. Об этом свидетельствуют различные значения пиротока на сторонах $+P_s$ и $-P_s$. Исключение составил образец керамики NN650–700, поляризация которого однородна по толщине. Аналогичный градиент поляризации имеют и все исследуемые образцы керамики LNN.

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

Образец	Условия синтеза $NaNbO_3$	Пироток, 10^{-10} А	
		Сторона $-P_s$	Сторона $+P_s$
NN	1 синтез 650°C	0,7	0,56
	1 синтез 700°C	0,4	0,16
	2 синтеза 650°C 700°C	0,52	0,52
LNN	1 синтез 650°C	7,8	0,46
	2 синтеза 650°C 650°C	0,12	0,1
	2 синтеза 650°C 700°C	8,2	0,3
	2 синтеза 700°C 650°C	0,4	0,22
	2 синтеза 700°C 700°C	0,24	0,18

Нами сделана попытка установить связь между однородностью поляризованного состояния в образцах и их структурными особенностями.

Для этого были проведены исследования структуры, как на фронтальной поверхности образцов, так и на боковых сломах. Боковые сломы, получались по схеме, представленной на рис. 1. Образец (1) помещался между тремя круглыми рейками (2), и все вместе с плавным увеличением нагрузки (до тех пор, пока не происходил излом образца) зажималось в прессе.

Рис. 1. Схема, по которой производился раскол образца. 1 – образец, 2 – рейки, 3 – пресс.

Структура исследовались методом растровой электронной микроскопии (scanning electron microscope – SEM) с использованием микроскопа JEOL JSM-6610LV (Япония). Для определения структуры зерен использовался режим вторичных электронов (secondary electron images – SEI) с ускоряющим напряжением 10–14 кВ (точные значения для каждого изображения приведены внизу снимка, там же представлена масштабная метка), рабочим расстоянием 11 мм, током зонда 5 пА. Изображения представлены на рис. 2 и 3.

Рис. 2. РЭМ изображения поверхности образцов керамики: а – NN650, б – NN700, в – NN650–700. Масштабная метка 10 мкм. Слева – поверхность, справа – боковой скол.

Несмотря на то, что макроскопические свойства и структура поверхности образцов *NN650* и *NN700* очень похожи, структура в глубине образцов (наблюдаемая на боковом сколе – см. рис 2 а, 2 б) принципиально различна. У образца *NN700* в глубине образца отдельные зерна трудно различимы (см. рис. 2 б). Тогда как у образца *NN650*, как и у образца *NN650–700*, разлом проходит по границам зерен, а вид самих зерен одинаков для поверхности и в глубине образца (боковой скол) (см. рис. 2 а). В данном случае разница между *NN650* и *NN650–700* состоит в размере зерен.

Рис. 3. РЭМ изображения поверхности образцов керамики: а – *LNN650*, б – *LNN650–650*, в – *LNN650–700*, г – *LNN700–650* и д – *LNN700–700*. Масштабная метка 10 мкм. Сверху – поверхность, снизу – боковой скол.

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

Библиографический список:

1. 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.
2. **Rödel, J.** Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application / J. Rödel, K.G. Webber, R. Dittmer et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – V. 35. – I. 6. – P. 1659-1681. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013.
3. **Резниченко, Л.А.** Бессвинцовое сегнетопъезоматериаловедение: ретроспектива – современность – прогнозы / Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко // *Инноватика и экспертиза*. – 2013. – Вып. 1 (10). – С. 227-236.
4. **Malič, B.** Lead-free piezoelectrics based on alkaline niobates: synthesis, sintering and microstructure / B. Malič, A. Benčan, T. Rojac, M. Kosec // *Acta Chimica Slovenica*. – 2008. – V. 55. – № 4. – P. 719-726.
5. **Иваненко, В.И.** Синтез сегнетоэлектрических и люминесцентных сложных оксидов редких элементов. / В.И. Иваненко, Э.П. Локшин, О.Г. Громов, В.Т. Калинин. – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2009. – 153 с.
6. **Wu, J.** Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: past, present, and future of phase boundaries / J. Wu, D. Xiao, J. Zhu // *Chemical Reviews*. – 2015. – V. 115. – I. 7. – P. 2559-2595. DOI: 10.1021/cr5006809.
7. **Megaw, H.D.** The seven phases of sodium niobate / H.D. Megaw // *Ferroelectrics*. – 1974. – V. 7. – I. 1. – P. 87-89. DOI: 10.1080/00150197408237956.
8. **Malyshkina, O.V.** Effect of preparation conditions on the grains formation and domain structure of the sodium niobate ceramics / O.V. Malyshkina, M. Ali, E.V. Barabanova, A.I. Ivanova // *Ferroelectrics*. – 2020. – V. 567. – I. 1. – P. 197-205. DOI: 10.1080/00150193.2020.1791606.
9. **Малышкина, О.В.** Влияние температуры синтеза на структуру керамики ниобата натрия – лития / О.В. Малышкина, К.В. Пацуев, А.И. Иванова // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2020. – Вып. 12. – С. 644-651. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.644.
10. **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.

References:

1. 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.
2. Rödel, J., Webber K.G., Dittmer R. et al. Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application, *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, vol. 35, issue 6, pp. 1659-1681. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013.
3. Reznichenko L.A., Verbenko I.A Bessvintsovoe segnetop'ezomaterialovedenie: retrospektiva – sovremennost' – prognozy [Lead-free ferroelectric materials science: retrospective – modernity – forecasts], *Innovatika i ehkspertiza [Innovatics and Expert Examination]*, 2013, issue 1 (10), pp. 227-236. (In Russian).
4. Malič B., Benčan A., Rojac T., Kosec M. Lead-free piezoelectrics based on alkaline niobates: synthesis, sintering and microstructure, *Acta Chimica Slovenica*, 2008, vol. 55, no. 4, pp. 719-726.
5. Ivanenko V.I., Lokshin E.P., Gromov O.G., Kalinnikov V.T. *Sintez segnetoelektricheskikh i lyuminestsentnykh slozhnykh oksidov redkikh elementov* [Synthesis of ferroelectric and luminescent complex oxides of rare elements]. Apatity: Kola Science Center of RAS Publ., 2009, 153 p. (In Russian).
6. Wu J., Xiao D., Zhu J. Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: past, present, and future of phase boundaries, *Chemical Reviews*, 2015, vol. 115, issue 7, pp. 2559-2595. DOI: 10.1021/cr5006809.
7. Megaw H.D. The seven phases of sodium niobate, *Ferroelectrics*, 1974, vol. 7, issue 1, pp. 87-89. DOI: 10.1080/00150197408237956.
8. Malyshkina O.V., Ali M., Barabanova E.V., Ivanova A.I. Effect of preparation conditions on the grains formation and domain structure of the sodium niobate ceramics, *Ferroelectrics*, 2020, vol. 567, issue 1, pp. 197-205. DOI: 10.1080/00150193.2020.1791606.

9. Malyshkina O.V., Ivanova A.I., Patsuev K.V. Vliyanie temperatury sinteza na strukturu keramiki niobata natriya – litiya [Effect of the synthesis temperature on the structure of sodium-lithium niobate 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. 644-651. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.644. (In Russian).
10. Golovnin V.A., Kaplunov I.A., Ped'ko B.B., Malyshkina O.V., Movchikova A.A. *Fizicheskie osnovy, metody issledovaniya i prakticheskoe primeneniye p'ezomaterialov* [Physical foundations, research methods and practical application of piezomaterials]. – Moscow, TEKHNOFERA Publ., 2013. – 272 p. (In Russian).

Original paper

**COMPARATIVE ANALYSIS OF THE PROPERTIES OF SODIUM NIOBATE AND
SODIUM – LITHIUM NIOBATE CERAMICS**

O.V. Malyshkina, K.V. Patsuev, A.I. Ivanova, M. Ali
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.278

Abstract: The authors studied the effect of the temperature of sodium niobate synthesis on the state of polarization in ceramic samples of pure sodium niobate and modified with lithium. A comparative study of the structure and pyroelectric properties of the obtained samples has been carried out. It is shown that the introduction of lithium as a modifier leads to a significant change in the structure in the depth of ceramic samples based on sodium niobate. If in the depth of the pure sodium niobate samples, as well as on the surface, there are individual grains, then the central part of the sodium niobate-lithium niobate ceramics is a continuous mass in which individual grains are not observed. In all samples, except for pure sodium niobate, which was synthesized by double synthesis (the first at 650 °C, the second at 700 °C), the existence of a polarization gradient along the thickness of the samples was established. The gradient is directed from the side corresponding to the positive end of the polarization vector to the side corresponding to the negative end of the polarization vector.

Keywords: *piezoelectric ceramics, lead-free materials, pyroelectric effect, spontaneous polarization, grain structure.*

*Малышкина Ольга Витальевна – д.ф.-м.н., профессор, начальник отдела диссертационных советов и докторантуры управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Пацуев Кирилл Валерьевич – аспирант 2 года обучения, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*

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

Али Майс – аспирант 3 года обучения, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

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

Kirill V. Patsuev – 2nd year postgraduate student, Tver State University

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

Mais Ali – 3rd year postgraduate student, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 01.08.2021; после рецензирования/revised: 24.08.2021; принята/accepted 05.09.2021.