

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 12**

**ТВЕРЬ 2020**

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: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 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, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ КЕРАМИКИ НИОБАТА НАТРИЯ – ЛИТИЯ

О.В. Малышкина, К.В. Пацуев, А.И. Иванова  
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»  
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35  
Olga.Malyshkina@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.644

**Аннотация:** Авторами получены образцы и проведено исследование структуры и диэлектрических свойств пьезоэлектрической керамики на основе ниобатов натрия и лития ( $(Li_{0,1}Na_{0,9})NbO_3$ ) при различных технологиях синтеза материала ниобата натрия.

Проведено сравнительное исследование структуры и диэлектрических свойств полученных образцов. Показана существенная зависимость зернообразования в процессе спекания образцов от температуры синтеза состава  $NaNbO_3$ . Установлено, что температура фазового перехода сильно зависит от температуры первого синтеза ниобата натрия (первый синтез при температуре  $650\text{ }^{\circ}\text{C} - T_{\text{max}} \sim 375\text{ }^{\circ}\text{C}$ , при температуре первый синтез  $700\text{ }^{\circ}\text{C} - T_{\text{max}} = 425\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

**Ключевые слова:** пьезоэлектрическая керамика, бессвинцовые материалы, структура зерен.

### 1. Введение

Несмотря на принятие в 2003 году Европарламентом закона, ограничивающего использование соединений свинца, кадмия, ртути и ряда других веществ [1], на настоящий момент он не затрагивает материалы, используемые в пьезоэлектрических преобразователях, поскольку не найдены вещества, способные во всех технологических применениях заменить систему цирконата–титаната свинца (ЦТС). Значительные исследования в области бессвинцовых альтернатив ЦТС начались более двадцати лет назад, хотя основные материалы известны уже более полувека. Несмотря на значительные усилия в деле разработки таких материалов, окончательно эта проблема до сих пор остаётся нерешённой [2, 3]. Таким образом, очевидно, что доминирующей на европейском рынке в будущем станет продукция, основанная на использовании материалов альтернативных свинецсодержащим. В связи с этим поиск новых пьезокерамических материалов является актуальной научно-практической задачей.

### 2. Постановка задачи

Выбор керамики системы ниобата натрия обусловлен, с одной стороны, достаточно широкой изученностью данного класса материалов [4-7]. При этом чистая керамика ниобата натрия обладает большим количеством разнородных фазовых переходов [8-11] в температурном интервале  $360 - 640\text{ }^{\circ}\text{C}$  с возможным существованием

антисегнетоэлектрической фазы [11] и наличием релаксорных свойств [12]. Авторы [13] показали, что замена ионов натрия ионами лития в концентрации более 3% приводит к стабилизации  $Q$ -фазы, и образцы имеют структуру, характерную для однородных сегнетоэлектриков. Это делает керамику ниобата натрия–лития перспективным материалом для модификации свойств. В тоже время, большие концентрации лития (20 % и более) приводят к существенному ухудшению механической прочности образцов и невозможности их поляризации во внешнем электрическом поле [13]. В связи с этим, в данной работе для проверки влияния температуры синтеза исходного состава на свойства керамики был выбран состав  $(Li_{0,1}Na_{0,9})NbO_3$ .

Целью настоящей работы являлось получение и исследование образцов керамики ниобата лития – натрия  $(Li_{0,1}Na_{0,9})NbO_3$  в зависимости от температуры синтеза материала ниобата натрия.

### 3. Экспериментальная часть и описание результатов

Твердофазный синтез материалов  $LiNbO_3$  и  $NaNbO_3$  осуществлялся отдельно и при разных температурах. Были получены и исследованы образцы, синтез исходных компонент которых осуществлялся по следующим схемам:

I)  $LiNbO_3$  синтезировался один раз при температуре 700 °С, а  $NaNbO_3$  при температуре 650 °С.

II)  $LiNbO_3$  синтезировали два раза при 700 °С, а  $NaNbO_3$  два раза при 650 °С.

III)  $LiNbO_3$  синтезировали два раза при температуре 700 °С,  $NaNbO_3$  тоже два раза, но при разных температурах: первый синтез при 650 °С, второй при 700 °С.

IV)  $LiNbO_3$  и  $NaNbO_3$  синтезировали два раза, оба при 700 °С.

Смешивание в определенных пропорциях порошков  $LiNbO_3$  и  $NaNbO_3$  происходило перед прессованием образцов. Спекание осуществлялось при температуре 1100 °С. Все заготовки имели диаметр 10,4 мм, после спекания размер образцов составил  $9,1 \pm 0,1$  мм. Изменение размеров связано с уплотнением материала в процессе спекания. Несмотря на то, что все образцы после спекания имели одинаковый диаметр, но их плотность различалась (см. Таблицу 1).

Исследования структуры на растровом электронном микроскопе JEOL 6510LV ЦКП ТвГУ показало, что изменение температуры синтеза состава  $NaNbO_3$  сильно повлияло на размер зёрен керамики  $(Li_{0,1}Na_{0,9})NbO_3$  (см. рис. 1).

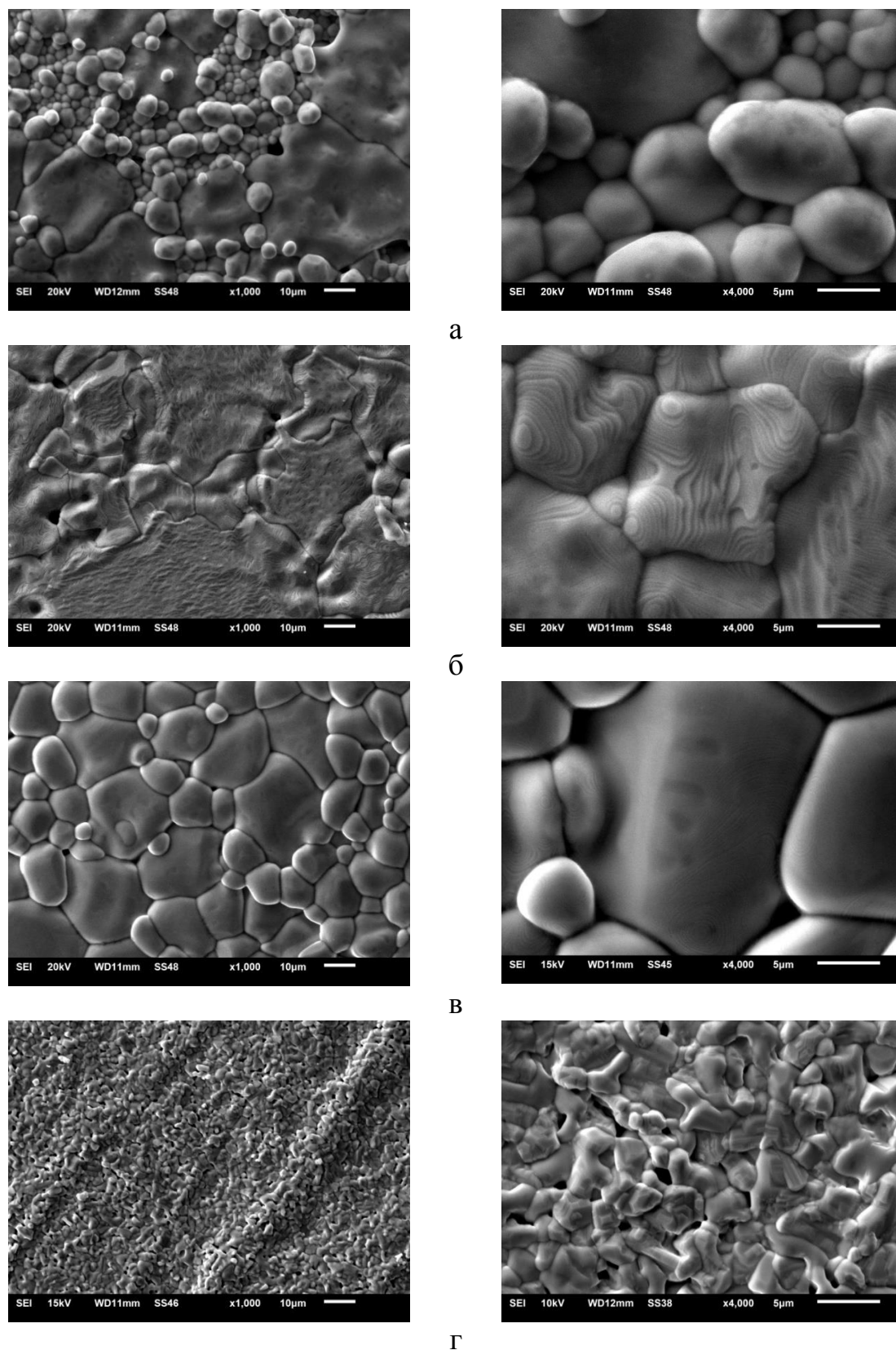


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности образцов керамики  $(Li_{0.1}Na_{0.9})NbO_3$  для соответствующих схем синтеза: а – I, б – II, в – III, г – IV. Масштабная метка слева 10 мкм, справа – 5 мкм.

Таблица 1. Плотность образцов  $(Li_{0,1}Na_{0,9})NbO_3$  в зависимости от условия синтеза  $NaNbO_3$ .

Условия синтеза $NaNbO_3$	один синтез 650°C	два синтеза 650°C, 650°C	два синтеза 650°C, 700°C	два синтеза 700°C, 700°C
Плотность г/м <sup>3</sup>	3,7±0,1	4,0±0,1	4,1±0,1	4,3±0,1

Зерна во всех случаях прилегают друг к другу плотно, без пустот. В тоже время, температура синтеза состава  $NaNbO_3$  сильно влияет на размер зёрен. В случае одиночного синтеза (образец I) имеет место два типа зерен – крупные до 100 мкм и мелкие ~5–10 мкм. В случае двойного синтеза у образца II зерна имеют размер ~15–100 мкм, тогда как изменении температуры второго синтеза (образец III) приводит к уменьшению размеров зерен ~10–30 мкм. Когда оба синтеза осуществлялись при температуре 700 °C (образец IV), зерна получились меньшего размера по сравнению с другими образцами, вытянутые (1–3 мкм в ширину и до 7 мкм в длину) и не так плотно прилегают друг к другу.

Интересно отметить, что изменение условий синтеза приводит к существенному изменению слоев роста. Если у образца II они четко видны и ступени роста имеют размер 300–500 нм, то у образцов I и III они с трудом различимы и их размер меньше в два раза. Формы зерен и ступеней роста у образца II практически идентичны наблюдаемым у керамики ЦТС [14].

Поскольку практическое применение пьезоэлектрической керамики в первую очередь обусловлено диэлектрическими свойствами, были проведены исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости (см. рис. 2). Как можно видеть, все образцы имеют максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости.

У образцов I–III максимум диэлектрической проницаемости наблюдался в температурном интервале 360–380 °C, что свидетельствует о наличии сегнетоэлектрического фазового перехода в данной области температур. У образца IV фазовый переход имел место при температуре 425 °C. Из этого можно сделать вывод, что температура фазового перехода сильно зависит от температуры первого синтеза ниобата натрия (первый синтез 650 °C –  $T_{\max} \sim 375$  °C, первый синтез 700 °C –  $T_{\max} = 425$  °C). Образец I имеет размытый максимум, поскольку у этого же образца (см. рис. 1 а) наблюдается два разных типа зерен можно сделать предположение, что после одиночного синтеза у материала  $NaNbO_3$  существуют как минимум две различные структуры.

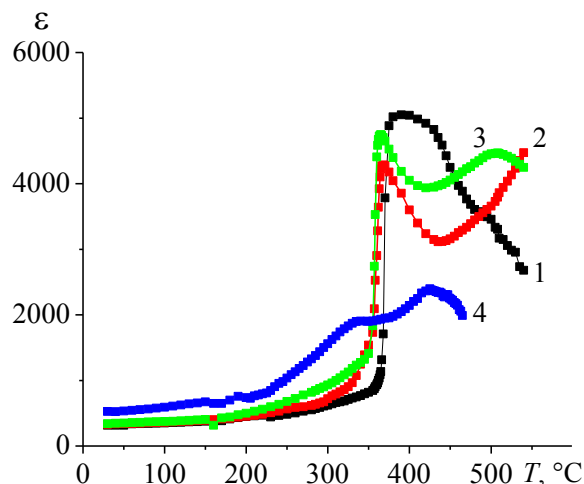


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов, полученных при соответствующей схеме синтеза I – IV.

#### 4. Заключение

В результате проведенных исследований показано, что изменение температуры первого синтеза состава  $\text{NaNbO}_3$  с  $650^\circ\text{C}$  до  $700^\circ\text{C}$  на порядок уменьшает размер зёрен керамики  $(\text{Li}_{0,1}\text{Na}_{0,9})\text{NbO}_3$ . Тогда как аналогичное увеличение температуры второго синтеза приводит к существенному изменению (уменьшению высоты) ступеней роста. Температура фазового перехода сильно зависит от температуры первого синтеза ниобата натрия (первый синтез  $650^\circ\text{C} - T_{\text{max}} \sim 375^\circ\text{C}$ , первый синтез  $700^\circ\text{C} - T_{\text{max}} = 425^\circ\text{C}$ ).

#### 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. **Резниченко, Л.А.** Бессвинцовые сегнетопьезоэлектрические поликристаллические материалы на основе ниобатов щелочных металлов: история, технология, перспективы / Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, К.П. Андрюшин // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. – 2013. – № 11. – С. 30-46.
3. **Резниченко, Л.А.** Бессвинцовое сегнетопьезоматериаловедение: ретроспектива – современность – прогнозы / Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко // Инноватика и экспертиза. – 2013. – Вып. 1 (10). – С. 227-236.
- 4 **Egerton, L.** Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium sodium niobate / L. Egerton, D.M. Dillon // Journal of the American Ceramic Society. – 1959. – V. 42. – I. 9. – P. 438-442.
5. **Saito, Y.** Lead-free piezoceramics / Y. Saito, H. Takao, T. Tani, et al. // Nature. – 2004. – V. 432. – I. 7013. – P. 84-87.
6. **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.

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. **Yuzyuk, Yu.I.** Modulated phases in  $NaNbO_3$ : Raman scattering, synchrotron X-ray diffraction, and dielectric investigations / Yu.I. Yuzyuk, P. Simon, E. Gagarina, et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2005. – V. 17. – № 33. – P. 4977-4990. DOI: 10.1088/0953-8984/17/33/003.
9. **Бондарев, В.С.** Теплофизические свойства керамики ниобата области температур / В.С. Бондарев, А.В. Карташев, М.В. Горев и др. // *Физика твердого тела*. – 2013. – Т. 55. – Вып. 4. – С. 752-758.
10. **Крайник, Н.Н.** Антисегнетоэлектричество в соединениях со структурой типа перовскита / Н.Н. Крайник // *Известия АН СССР. Серия физическая*. – 1964. – Т. 28. – Вып. 4. – С. 643-648.
11. **Raevski, I.P.**  $NaNbO_3$  based relaxor / I.P. Raevski, L.A. Reznichenko, M.A. Malitskaya, et al. // *Ferroelectrics*. – 2004. – V. 299. – I. 1. – P. 95-101. DOI: 10.1080/00150190490429231.
12. **Raevski, I.P.** New data on the polymorphous transformations and  $T-x$  phase diagrams of  $Na_{1-x}Li_xNbO_3$  and  $Na_{1-x}K_xNbO_3$  solid solutions / I.P. Raevski, L.A. Reznichenko, V.G. Smotrakov, et al. // *Ferroelectrics*. – 2002. – V. 265. – I. 1. – P. 129-137. DOI: 10.1080/00150190208260612.
13. **Малышкина, О.В.** Структурные особенности керамики ниобата натрия–лития / О.В. Малышкина, Е.С. Тесникова, Н.Е. Малышева, А.И. Иванова // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2019. – Т. 11. – С. 198-205. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.198.
14. **Малышкина, О.В.** Формирование микроструктуры керамики многослойных актюаторов / О.В. Малышкина, А.Ю. Елисеев, В.А. Головнин и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2015. – № 9. – С. 40-44. DOI: 10.7868/S0207352815090103.

### 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 equipment // *Official Journal of the European Union* L 37. – 2003. – V. 46. – P. 19-23.
2. **Reznichenko, L.A.** Bessvintsovye segnetop'ezoelektricheskie polikristallicheskie materialy na osnove niobatov shchelochnykh metallov: istoriya, tekhnologiya, perspektivy [Lead-free ferroelectric piezoelectric polycrystalline materials based on alkali metal niobates: history, technology, prospects] / L.A. Reznichenko, I.A. Verbenko, K.P. Andryushin // *Fazovye perekhody, uporyadochennyye sostoyaniya i novyye materialy*. – 2013. – № 11. – P. 30-46. (In Russian).
3. **Reznichenko, L.A.** Bessvintsovoe segnetop'ezomaterialovedenie: retrospektiva – sovremennost' – prognozy [Lead-free ferroelectric materials science: retrospective – modernity – forecasts] / L.A. Reznichenko, I.A. Verbenko // *Innovatika i ehkspertiza*. – 2013. – I. 1 (10). – P. 227-236. (In Russian).
4. **Egerton, L.** Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium sodium niobate / L. Egerton, D.M. Dillon // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1959. – V. 42. – I. 9. – P. 438-442.
5. **Saito, Y.** Lead-free piezoceramics / Y. Saito, H. Takao, T. Tani, et al. // *Nature*. – 2004.



– V. 432. – I. 7013. – P. 84-87.

6. **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.

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. **Yuzyuk, Yu.I.** Modulated phases in  $NaNbO_3$ : Raman scattering, synchrotron X-ray diffraction, and dielectric investigations / Yu.I. Yuzyuk, P. Simon, E. Gagarina, et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2005. – V. 17. – № 33. – P. 4977-4990. DOI: 10.1088/0953-8984/17/33/003.

9. **Bondarev, V.S.** Thermal and physical properties of sodium niobate ceramics over a wide temperature range / V.S. Bondarev, A.V. Kartashev, M.V. Gorev, et al. // *Physics of the Solid State*. – 2013. – V. 55. – I. 4. – P. 821-828. DOI: 10.1134/S1063783413040045.

10. **Krainik, N.N.** Antisegnetoelektrichestvo v soedineniyakh so stukturoi tipa perovskita [Antiferroelectricity in compounds with a perovskite-type structure] / N.N. Krainik // *Izvestiya AN SSSR. Seriya fizicheskaya*. – 1964. – V. 28. – I. 4. – P. 643-648. (In Russian).

11. **Raevski, I.P.**  $NaNbO_3$  based relaxor / I.P. Raevski, L.A. Reznichenko, M.A. Malitskaya, et al. // *Ferroelectrics*. – 2004. – V. 299. – I. 1. – P. 95-101. DOI: 10.1080/00150190490429231.

12. **Raevski, I.P.** New data on the polymorphous transformations and  $T-x$  phase diagrams of  $Na_{1-x}Li_xNbO_3$  and  $Na_{1-x}K_xNbO_3$  solid solutions / I.P. Raevski, L.A. Reznichenko, V.G. Smotrakov, et al. // *Ferroelectrics*. – 2002. – V. 265. – I. 1. – P. 129-137. DOI: 10.1080/00150190208260612.

13. **Malyshkina, O.V.** Strukturnye osobennosti keramiki niobata natriya–litiya [Structural features of sodium – lithium niobate ceramics] / O.V. Malyshkina, E.S. Tesnikova, N.E. Malysheva, A.I. Ivanova // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. – 2019. – I. 11. – P. 198-205. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.198. (In Russian).

14. **Malyshkina, O.V.** Microstructure formation in ceramic multilayer actuators / O.V. Malyshkina, A.Yu. Eliseev, V.A. Golovnin, et al. // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2015. – V. 9. – № 5. – P. 899-903. DOI: 10.1134/S1027451015050109.

*Original paper*

#### **EFFECT OF THE SYNTHESIS TEMPERATURE ON THE STRUCTURE OF SODIUM-LITHIUM NIOBATE CERAMICS**

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.644

**Abstract:** The authors synthesized samples and studied the structure of piezoelectric ceramics based on sodium and lithium niobates  $(Li_{0,1}Na_{0,9})NbO_3$  with various technologies for the synthesis of sodium niobate material. A comparative study of the structure and dielectric properties of the obtained samples was carried out. A significant dependence of grain formation during sintering of the samples on the synthesis temperature of the  $NaNbO_3$  composition is shown. It was found that the temperature of the phase transition strongly depends on the temperature of the first synthesis of the sodium niobate ( $T_{\max} \sim 375^\circ\text{C}$  if the first synthesis temperature was  $650^\circ\text{C}$ ;  $T_{\max} = 425^\circ\text{C}$  if the first synthesis temperature is  $700^\circ\text{C}$ ).

**Keywords:** *piezoelectric ceramics, lead-free materials, grain structure.*

*Малышкина 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»*

*Пацуев Кирилл Валерьевич – аспирант, 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*

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

*Kirill V. Patsuev – postgraduate student, Tver State University*

Поступила в редакцию/received: 15.08.2020; после рецензирования/reviced: 4.09.2020; принята/accepted 15.09.2020.