

УДК 548.57

Оригинальная статья

ВЛИЯНИЕ ПАРОВ ТЕЛЛУРА НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НИОБАТА НАТРИЯ-КАЛИЯ

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.183

Аннотация: В работе представлены результаты исследования влияния паров парателлурита в процессе спекания на структуру и диэлектрические свойства многокомпонентной системы на основе керамики ниобата натрия–калия (*mKNN*) общей формулой $(Na_{0,5}K_{0,49}Li_{0,05}Sr_{0,05})(Nb_{0,9}Ta_{0,05}Ti_{0,05})O_3$. Установлено, что парателлурит входит в состав керамики, изменяя форму и увеличивая размер зерен на порядок. Если зерна, содержащие только материал *mKNN*, имеют кубическую форму, то присутствие теллура приводит к формированию зерен в виде достаточно длинных трубок (когда длина в несколько раз превышает диаметр) с пористой внутренней структурой. Введение в состав *mKNN* добавки TeO_2 приводит к исчезновению максимума на температурной зависимости диэлектрической проницаемости при температуре 240°C, соответствующему несегнетоэлектрическому структурному фазовому переходу, и сглаживанию резонансного – антирезонансного пика в диапазоне 5 – 15 МГц, появляющегося в системе *KNN* при введении модификаторов.

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика ниобата калия-натрия, бессвинцовые материалы, структура зерен, дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости.

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 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 остаётся нерешённой [2]. Таким образом, очевидно, что доминирующей на европейском рынке в будущем станет продукция, основанная на использовании материалов альтернативных свинецсодержащим. Несмотря на то что с принятия закона прошло уже около 20 лет, достойной замены ЦТС на сегодняшний день найдено не было. 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. В связи с этим поиск новых пьезокерамических материалов является **актуальной** научно-практической задачей.

2. Постановка задачи

Новый этап изучения бессвинцовых пьезоэлектрических керамик привел к обширным экспериментальным исследованиям влияния модификаторов щелочных и редкоземельных металлов и построению многокомпонентных систем на основе ниобата натрия-калия (KNN) [3]. Подавляющее большинство исследований носит поисковый характер, когда синтезируются новые модификации керамик ниобата натрия, титаната бария и ряда других. Система KNN , в частности, была выбрана, в первую очередь, благодаря ряду оптимистических публикаций [4], и возможностью построения для нее фазовой диаграммы [5].

Если говорить о достижении бессвинцовыми материалами параметров, необходимых для практического применения их в качестве пьезоэлектрических преобразователей, то ближе всего к решению этой задачи приблизились Китайские и Тайваньские ученые [6, 7]. Последние, в качестве одной из легирующих примесей использовали $SrTiO_3$, входящий в большинство составов керамики цирконата-титаната свинца, имеющих практическое применение, и $KTaO_3$.

Поскольку для улучшения пьезоэлектрических характеристик и понижения температуры спекания керамики ЦТС используются добавки различных оксидов [8], нами было решено провести исследование влияния паров парателлурита TeO_2 на структуру и элементный состав полученной керамики, а также ее диэлектрические свойства.

3. Экспериментальная часть и описание результатов

Образцы модифицированной керамики на основе ниобата натрия–калия ($mKNN$) общей формулой $(Na_{0,5}K_{0,49}Li_{0,05}Sr_{0,05})(Nb_{0,9}Ta_{0,05}Ti_{0,05})O_3$ были получены методом твердофазного синтеза. Твердофазный синтез материалов $LiNbO_3$ и $NaNbO_3$ осуществлялся отдельно при температуре 700°C дважды. Спекание образцов осуществлялось при температуре 1100°C. Было произведено две партии образцов, в одну была введена примесь $TeO_2 \sim 5$ массовых %.

В работе исследовались структура, элементный состав и диэлектрические свойства образцов керамик $mKNN$.

Исследования структуры и элементного состава проводились на растровом электронном микроскопе JEOL 6510LV. Элементный состав определялся в аналитическом комплексе растрового электронного микроскопа (РЭМ), оснащенный рентгеновским энергодисперсионным

спектрометром Oxford INCA Energy 350 Oxford Instruments в режиме вторичных электронов (SEI – secondary electron imaging).

Исследование дисперсионных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости этих составов проводилось в диапазоне частот от 1 Гц до 30 МГц при температурах от 30° до 450°С. Измерения проводились LCR методом с использованием фазочувствительного измерителя Вектор-175 (Newtons4th Ltd).

Было произведено исследование образцов *mKNN* с и без добавления парателлурита (см. рис. 1). Как можно видеть, вхождение в состав керамики *mKNN* парателлурита, изменяет форму и на порядок увеличивает размер зерен. При этом в структуре керамики появляются зерна в виде сильно вытянутых цилиндров.

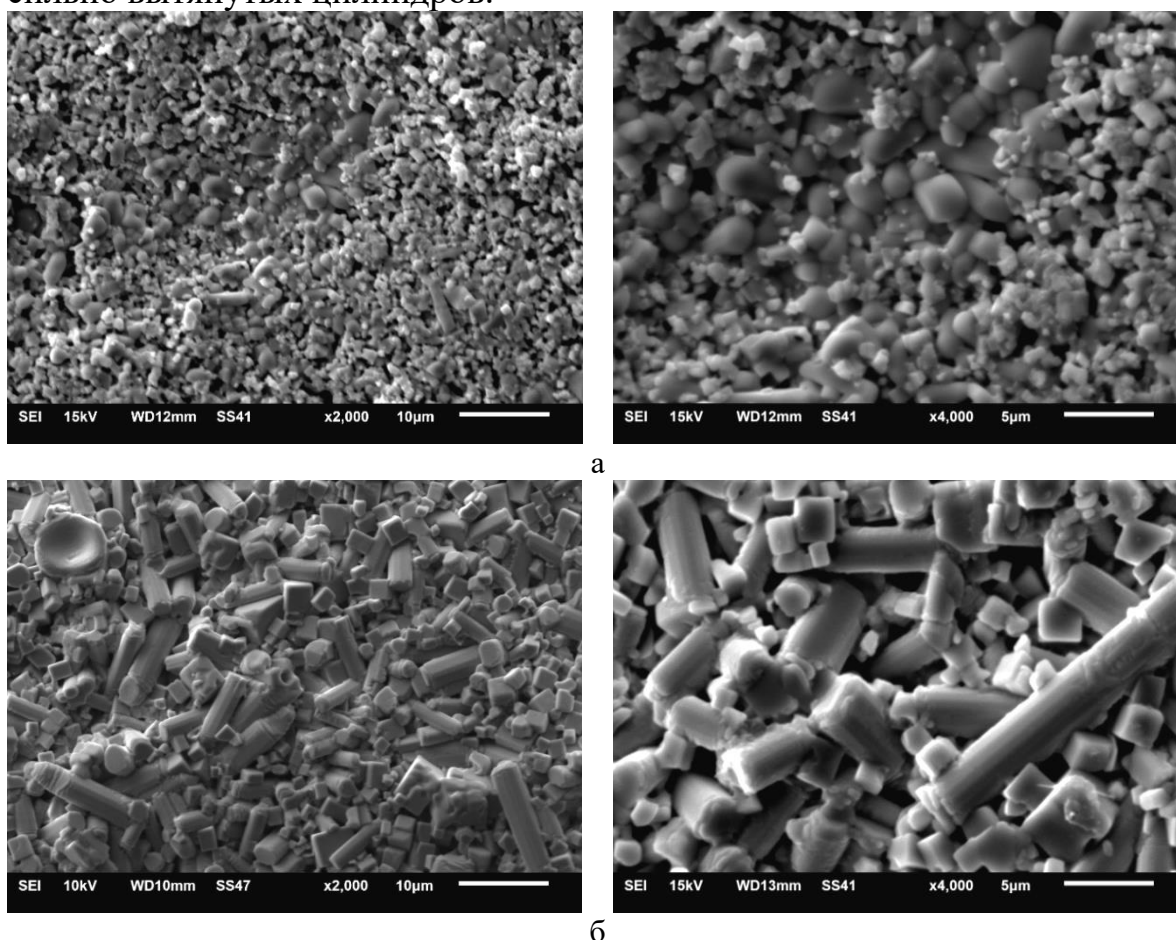


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности образцов керамики *mKNN* (а) и *mKNN* с примесью парателлурита (б). Масштабная метка слева 10 мкм, справа – 5 мкм.

Для сравнения на рисунке представлены изображения поверхности чистого образца немодифицированной керамики *KNN* (см. рис. 2) и *KNN* с примесью парателлурита (см. рис. 3). В данном случае, как и у *mKNN* также наблюдается сильное увеличение зерен у образцов *KNN*, синтезированных в парах теллура. Необходимо отметить, что у

многокомпонентной системы $mKNN$, в отличие от немодифицированного KNN присутствует большое количество зерен мелкого размера и только отдельные группы зерен имеют размер (см. рис. 1 а), сравнимый с размером зерен немодифицированной керамики KNN (см. рис. 2 а).

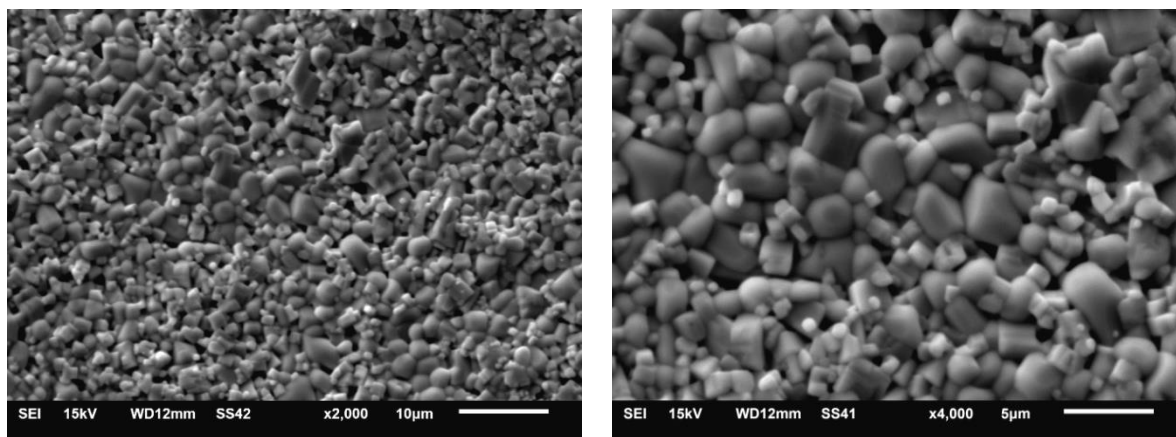


Рис. 2. РЭМ изображения поверхности образца керамики KNN . Масштабная метка слева 10 мкм, справа – 5 мкм

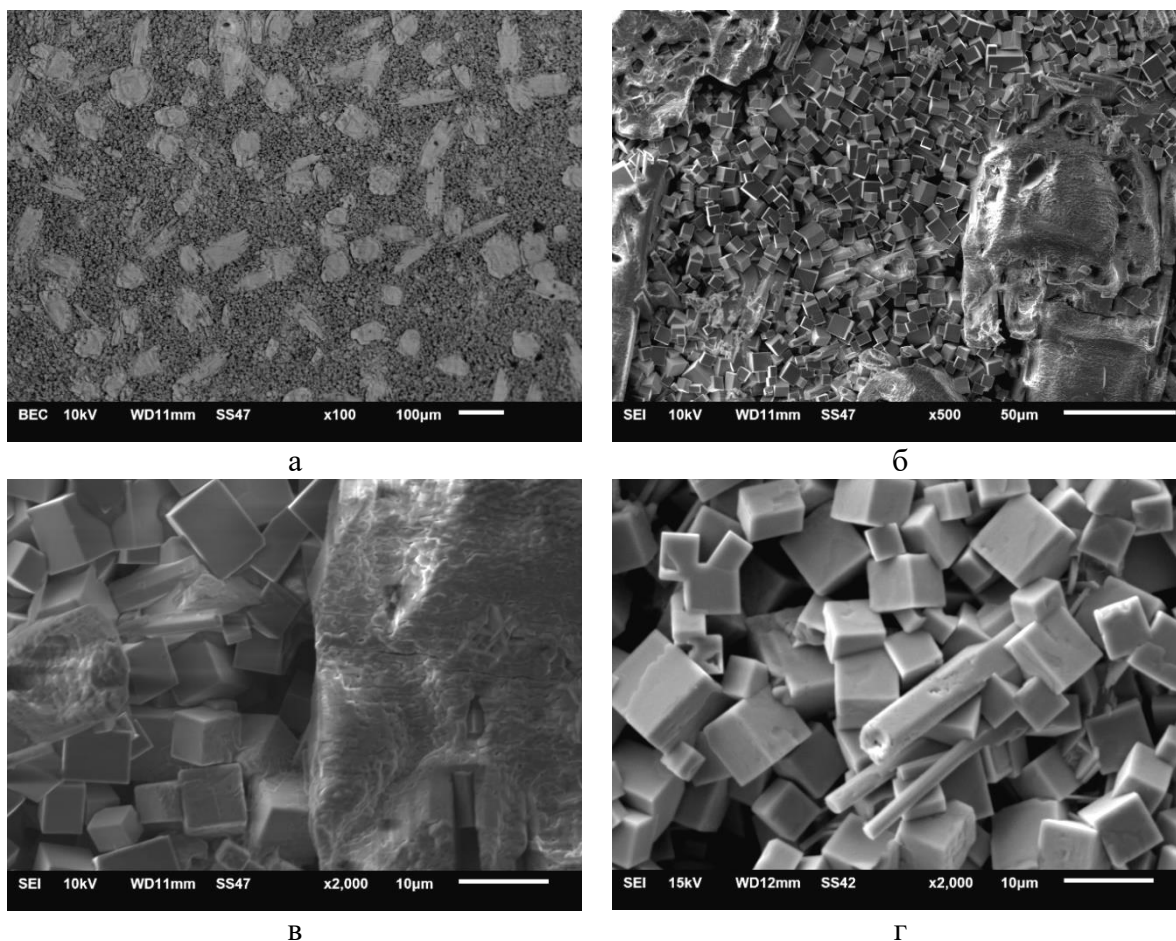


Рис. 3. РЭМ изображения поверхности образцов керамики KNN с примесью парателлурита. Масштабная метка а – 100 мкм, б – 50 мкм, в, г – 10 мкм.

Таким образом, если зерна, содержащие только материал *mKNN* (см. рис. 1 а), имеют форму, подобную кубической, то присутствие теллура приводит к формированию зерен в виде достаточно длинных трубок (когда длина в несколько раз превышает диаметр) с пористой внутренней структурой (см. рис. 1 б). Также присутствие парателлурита несколько увеличило размер зерен керамики *mKNN*. В керамике *KNN* (см. рис. 2) примесь парателлурита оказала значительно большее влияния на размеры зерен и их форму. У них также наблюдается большее, чем в *mKNN* количество аморфных структур.

В случае немодифицированной керамики *KNN*, синтезированной в парах теллура два различных вида зерен выделяются уже на сравнительно малом увеличении (см. рис. 3 а). Режим ВЕС электронного микроскопа, выделяющих по контрасту области с различным химическим контрастом, позволяет предположить существование областей, химический состав которых различен.

Для проверки данного результата и предположения, что увеличение размера зерен происходит в результате вхождения теллура, было проведено исследование элементного состава образцов содержащих теллур *KNN* (см. рис 4 а) и *mKNN* (см. рис 4 б.). Исследование показало, что самое большое количество теллура наблюдается в сравнительно небольших цилиндрических образованиях (см. спектр 2 на рис 4 а; спектр 2 и спектр 3 на рис 4 б) и в больших областях с аморфной структурой (см. спектр 4 на рис 4 а).

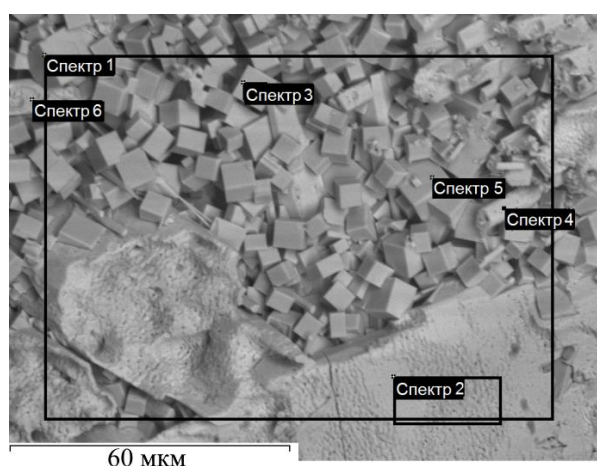
Наличие аморфной фазы в образцах *KNN* и *mKNN*, в процессе спекания которых присутствовал TeO_2 , свидетельствует о понижении температуры твердофазного синтеза.

Поскольку практическое применение пьезоэлектрической керамики в первую очередь обусловлено диэлектрическими свойствами, были проведены исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Образцы *KNN* и *mKNN* без примеси парателлурита (см. рис. 5 а, б) имеют два классических максимума: дополнительный при температуре 220-250°C, наблюдаемый на сравнительно низких частотах до 200 кГц и соответствующий структурному фазовому переходу из орторомбической в тетрагональную, и основной (сегнетоэлектрический) в температурном интервале 400-410°C. У образца с примесью парателлурита (см. рис. 5 в) первый максимум почти полностью отсутствует.

С увеличением частоты наблюдалось уменьшение значений диэлектрической проницаемости. Необходимо отметить, что на частотах до 10 Гц, дополнительный максимум проявляется особенно сильно, тогда как сегнетоэлектрический максимум отсутствует. На низких частотах при температуре фазового перехода наблюдался изгиб и затем продолжался

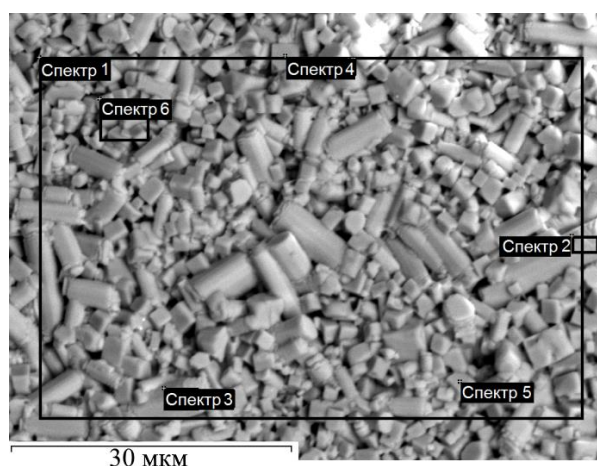
рост диэлектрической проницаемости. Такое поведение свидетельствует о присутствии в образцах проводимости на низких частотах.

Спектр	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Ti</i>	<i>Nb</i>	<i>Te</i>
Спектр 1	33,61	5,08	6,06	0,56	47,59	7,10
Спектр 2	35,15	1,93	7,78	0,84	42,64	11,66
Спектр 3	32,56	8,13	5,84	-	53,48	-
Спектр 4	22,27	1,74	9,57	1,46	49,55	15,42
Спектр 5	38,59	7,99	6,27	-	47,15	-
Спектр 6	38,87	2,24	7,36	0,92	39,22	11,38



а

Спектр	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Si</i>	<i>K</i>	<i>Ti</i>	<i>Sr</i>	<i>Nb</i>	<i>Te</i>	<i>Ta</i>
Спектр 1	38,32	5,10		5,40	0,74	1,10	46,50	1,06	1,80
Спектр 2	38,22	2,58		5,48	0,63	1,71	48,61	0,72	2,06
Спектр 3	39,76	4,85	0,38	5,95	0,59	0,56	45,47	1,31	1,13
Спектр 4	42,21	9,11		3,58	0,47	1,23	41,98		1,42
Спектр 5	46,39	2,04		5,81	0,57	0,55	41,35	1,71	1,59
Спектр 6	40,36	7,93	0,26	4,13		1,36	43,94		2,01



б

Рис. 4. Результаты измерений молярных концентраций элементов керамики *KNN* (а) и *mKNN* (б) и области, по которым брался спектр.

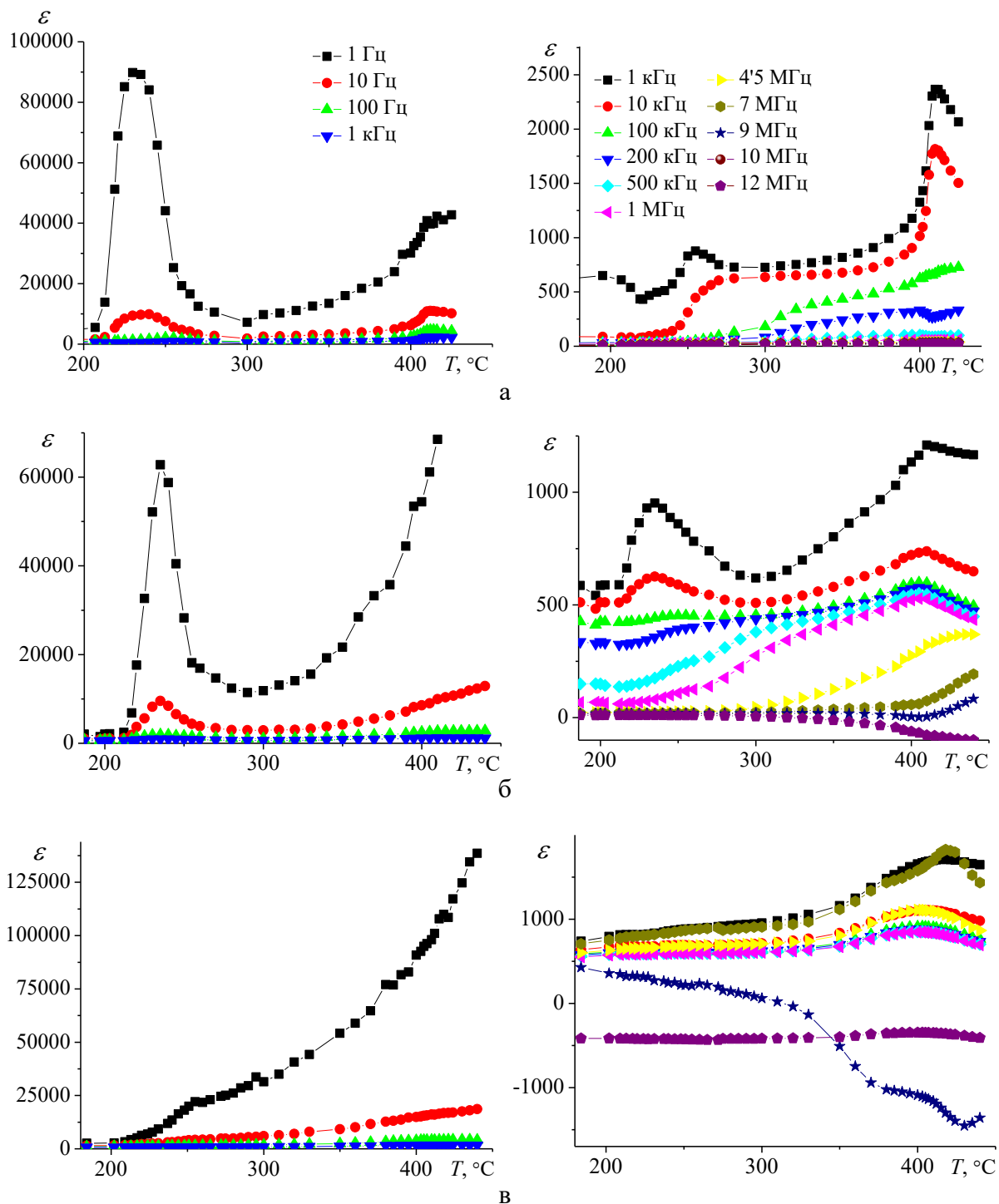


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для частоты от 1 Гц до 1 КГц (слева), от 1 КГц до 15 МГц (справа) а – *KNN*, б – *mKNN*, в – *mKNN* с примесью парателлуриата. Цветовая легенда нанесена на вкладке (а).

На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости обращает на себя внимание аномалии при температуре близкой к температуре Кюри – минимум с отрицательными значениями диэлектрической проницаемости на частотах выше 9 МГц.

Поскольку измерения проводились измерителем иммитанса

Вектор-175, фиксирующим амплитуду и фазу сигнала (т.е. импеданс в комплексной форме), по которым программно рассчитываются основные диэлектрические параметры, считываемые на выходе прибора, то, в такой схеме измерения, в случае, когда в реактивной составляющей сопротивления преобладает индуктивность, емкость фиксируется как отрицательная величина. Простейшая физическая интерпретация отрицательной емкости состоит в том, что поляризация находится в противофазе с управляющим электрическим полем [9-11]. Расчет действительной части комплексной диэлектрической проницаемости осуществляется по формуле плоского конденсатора, т.е. по факту имеем отрицательную диэлектрическую проницаемость. Её смысл в данной ситуации – наличие резонансных процессов в диэлектрическом отклике [9, 12].

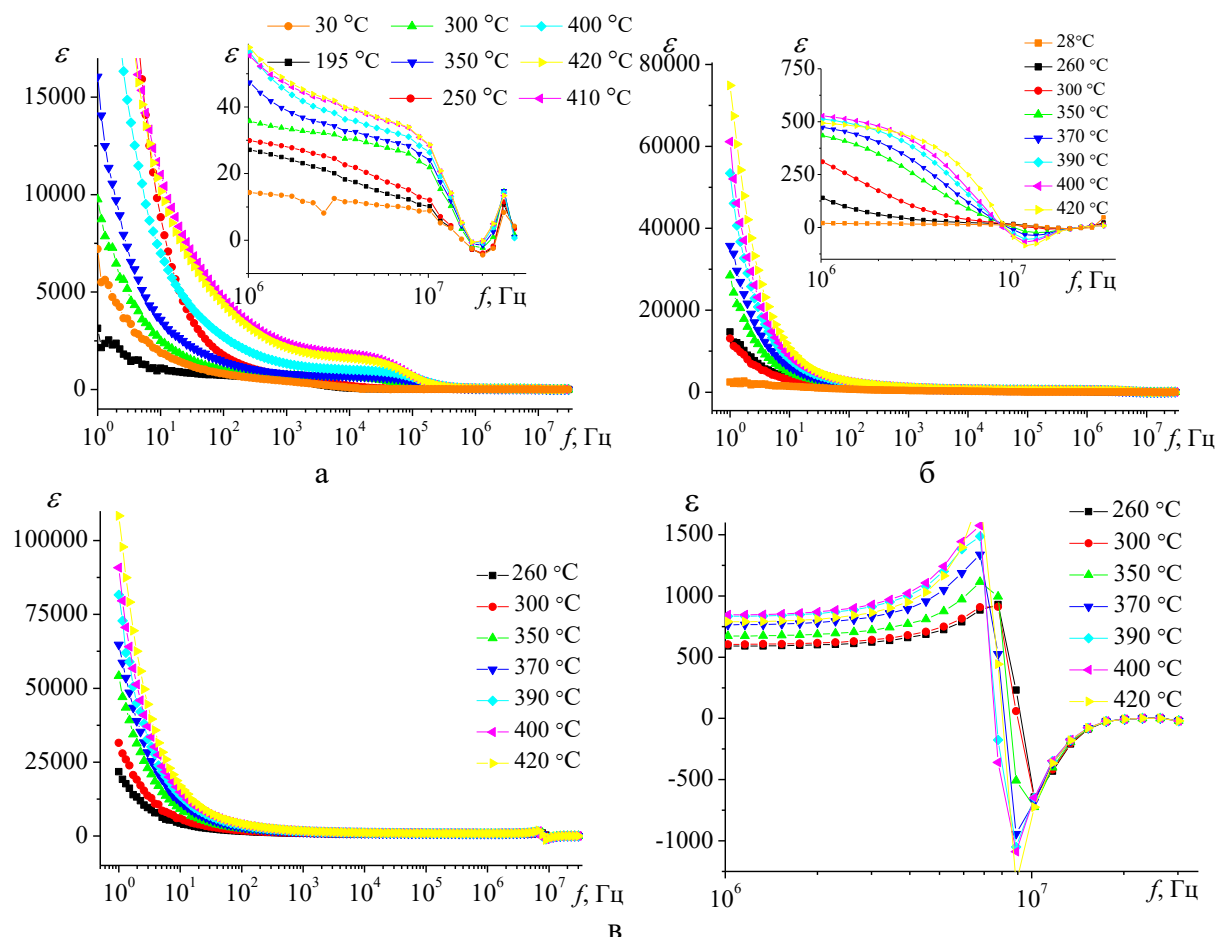


Рис. 6. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты: а – KNN , б – $mKNN$, в – $mKNN$ с примесью парателлурита.

Наличие резонансных процессов в высокочастотной области при высоких температурах подтверждают исследования частотных зависимостей диэлектрической проницаемости (см. рис. 6). При введении парателлурита у модифицированной керамики $mKNN$ появляется четкий

пик, вид которого аналогичен пьезоэлектрическому резонансу–антирезонансу. В отсутствие в образце керамики *mKNN* примеси парателлурита резонансная составляющая пика отсутствует, и имеет место только слабый антирезонансный минимум.

4. Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что вхождение в состав керамики *mKNN* парателлурита, изменяет форму и на порядок увеличивает размер зерен. Так, если зерна, содержащие только материал *mKNN*, имеют кубическую форму, то присутствие теллура приводит к формированию зерен в виде достаточно длинных трубок (когда длина в несколько раз превышает диаметр) с пористой внутренней структурой.

Температурные исследования, проводимые в диапазоне частот от 1 Гц до 15 МГц, показали, что введение в состав *mKNN* добавки TeO_2 приводит к исчезновению дополнительного максимума, наблюдаемого у *mKNN* на температурной зависимости диэлектрической проницаемости в районе 220-250°C. Этот максимум соответствует низкотемпературному структурному фазовому переходу в керамике *KNN*. Выявлено аномальное поведение диэлектрической проницаемости на высоких частотах (1-15 МГц). При введении парателлурита у модифицированной керамики *mKNN* появляется четкий пик, вид которого аналогичен пьезоэлектрическому резонансу-антирезонансу. В отсутствие в образце керамики *mKNN* примеси парателлурита резонансная составляющая пика отсутствует, и имеет место только слабый антирезонансный минимум.

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. **Резниченко, Л.А.** Бессвинцовые сегнетопьезоэлектрические 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. **Zhang, Sh.R.** Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT? / Sh. Zhang, R. Xia, Th.R. Shrout // Journal of Electroceramics. – 2007. – V. 19. – I. 4. – P. 251-257. DOI: 10.1007/s10832-007-9056-z.
4. **Saito, Y.** Lead-free piezoceramics / Y. Saito, H. Takao, T. Tani et al. // Nature. – 2004. – V. 432. – I. 7013. – P. 84-87. DOI: 10.1038/nature03028.
5. **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.
6. **Yang, Z.** A new family of sodium niobate-based dielectrics for electrical energy storage applications / Z. Yang, H. Du, L. Jin et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – V. 39. – I. 9. – P. 2899-2907. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.030.

7. **Su, H.H.** Electric properties of SrTiO_3 modified $(\text{Na}_{0.48}\text{K}_{0.48}\text{Li}_{0.04})\text{Nb}_{0.89}\text{Ta}_{0.05}\text{Sb}_{0.06}\text{O}_3$ lead-free ceramics / H.H. Su, C.S. Hong, C.C. Tsai, S.Y. Chu // *Journal of Solid State Science and Technology*. – 2016. – V. 5. – № 10. – P. N67-N71. DOI: 10.1149/2.0111610jss.
8. **Пат. 2514353 Российская Федерация, МПК C04B35/491, C04B35/472.** Пьезоэлектрический материал / Мирошников П.В., Добрынин Д.А., Нерсесов С.С., Сегалла А.Г., Соловьев М.А., Ходько О.Н.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский институт «Элпа» с опытным производством» – № 2012155116/03; заявл. 20.12.2012; опубл. 27.04.2014, Бюл. № 12. – 8 с.
9. **Jonscher, A.K.** Universal relaxation law / A.K. Jonscher. – London: Chelsea Dielectrics Press, 1996. – xvi, 415 p.
10. **Felix, A.A.** Schottky-type grain boundaries in CCTO ceramics / A.A. Felix, M.O. Orlandi, J.A. Varela // *Solid State Communications*. – 2011. – V. 151. – I. 19. – P. 1377-1381. DOI: 10.1016/j.ssc.2011.06.012.
11. **Kwok, H.L.** Understanding negative capacitance effect using an equivalent resistor-capacitor circuit / H.L. Kwok // *Physica Status Solidi C*. – 2008. – V. 5. – I. 2. – P. 638-640. DOI: 10.1002/pssc.200776806.
12. **Поплавко, Ю.М.** Физика диэлектриков / Ю.М. Поплавко. – Киев: Вища школа, 1980. – 400 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. Reznichenko L.A., Verbenko I.A., Andryushin K.P. Bessvintsovy 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. Zhang Sh., Xia R., Shrout Th.R. Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT?, *Journal of Electroceramics*, 2007, vol. 19, issue 4, pp. 251-257. DOI 10.1007/s10832-007-9056-z.
4. Saito Y., Takao H., Tani T. et al. Lead-free piezoceramics, *Nature*, 2004, vol. 432, issue 7013, pp. 84-87. DOI: 10.1038/nature03028.
5. 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.
6. Yang Z., Du H., Jin L. et al. A new family of sodium niobate-based dielectrics for electrical energy storage applications, *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, vol. 39, issue 9, pp. 2899-2907. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.030.
7. Su H.H., Hong C.S., Tsai C.C., Chu S.Y. Electric properties of SrTiO_3 modified $(\text{Na}_{0.48}\text{K}_{0.48}\text{Li}_{0.04})\text{Nb}_{0.89}\text{Ta}_{0.05}\text{Sb}_{0.06}\text{O}_3$ lead-free ceramics, *Journal of Solid State Science and Technology*, 2016, vol. 5, no. 10, pp. N67-N71. DOI: 10.1149/2.0111610jss.
8. Miroshnikov P.V., Dobrynin D.A., Nersesov S.S., Segalla A.G., Solov'ev M.A., Khod'ko O.N. *P'ezoelektricheskij material* [Piezoelectric material]. Patent RF, no 2514353, 2014 (In Russian).
9. Jonscher A.K. *Universal relaxation law*. London, Chelsea Dielectrics Press, 1996, xvi, 415 p.
10. Felix A.A., Orlandi M.O., Varela J.A. Schottky-type grain boundaries in CCTO ceramics, *Solid State Communications*, 2011, vol. 151, issue 19, pp. 1377-1381. DOI: 10.1016/j.ssc.2011.06.012.
11. Kwok H.L. Understanding negative capacitance effect using an equivalent resistor-capacitor circuit, *Physica Status Solidi C*, 2008, vol. 5, issue 2, pp. 638-640. DOI: 10.1002/pssc.200776806.
12. Poplavko Yu.M. *Fizika dielektrikov* [Physics of dielectrics]. Kyiv: Vishcha shkola Publ., 1980, 400 p. (In Russian).

Original paper

THE EFFECT OF TELLURIUM VAPOR ON THE STRUCTURE FORMATION AND DIELECTRIC PROPERTIES OF A MULTICOMPONENT SYSTEM BASED ON SODIUM- POTASSIUM NIOBATE

O.V. Malyshkina, D.V. Mamaev, A.I. Ivanova
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.183

Abstract: The paper presents the results of studying the effect of paratellurite vapor during sintering on the dielectric properties of a multicomponent system based on sodium–potassium niobate ceramics

(*mKNN*) with the general formula $(Na_{0,5}K_{0,49}Li_{0,05}Sr_{0,05})(Nb_{0,9}Ta_{0,05}Ti_{0,05})O_3$. The inclusion of paratellurite in *mKNN* ceramics changes the shape and increases the grain size by an order of magnitude. Thus, if grains containing only *mKNN* material have a cubic shape, then the presence of tellurium leads to the formation of grains in the form of sufficiently long tubes (when the length is several times greater than the diameter) with a porous internal structure. The addition of TeO_2 to the *mKNN* composition leads to the disappearance of the maximum observed for *mKNN* on the temperature dependence of the permittivity in the region of 220-250°C, which corresponds to a nonferroelectric structural phase transition in *KNN* ceramics, and to smoothing the resonant-antiresonant peak in the range of 5-15 MHz, which appears in the *KNN* system with the introduction of modifiers.

Keywords: piezoelectric ceramics of potassium sodium niobate, lead-free materials, grain structure, complex permittivity dispersion.

Мальшикина Ольга Витальевна – д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры компьютерной безопасности и математических методов управления ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

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

Мамаев Данила Владимирович – аспирант 3 года обучения, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Olga V. Malyshkina – Dr. Sc., Full Professor, Professor of the Department of Computer Security and Mathematical Control Methods, Tver State University

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

Danila V. Mamaev – 3rd year postgraduate student, Tver State University.

Поступила в редакцию/received: 29.08.2022; после рецензирования/revised: 24.09.2022; принята/accepted 05.10.2022.