

Влияние модификаторов на структуру и состояние поляризации керамики ниобата лития-натрия

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.118

Аннотация: В работе методом твердофазного синтеза получены образцы керамики состава $Li_{0,1}Na_{0,9}NbO_3$ чистого и с модифицирующими добавками (5%) $SrTiO_3$ или $LiTaO_3$. Если у чистого состава ниобата лития-натрия и модифицированного (5%) $SrTiO_3$ размер зерен практически не различается, то вхождение (5%) $LiTaO_3$ в состав керамики $Li_{0,1}Na_{0,9}NbO_3$ приводит к существенному разбросу размера зерен, при этом выделяются зерна в несколько раз большего размера. На основе анализа элементного состава установлено, что вхождение модификаторов $SrTiO_3$ и $LiTaO_3$ в состав $Li_{0,1}Na_{0,9}NbO_3$ существенно различается. В первом случае (для $SrTiO_3$) можно говорить об однородности вхождения на нано структурном уровне, тогда как $LiTaO_3$, не смотря на его присутствие по всему объему образца, входит в состав $Li_{0,1}Na_{0,9}NbO_3$ блоками. Измерение пьроэлектрических свойств показало, что только введение в качестве модификатора (5%) $SrTiO_3$ приводит к возможности получения однородно поляризованного состояния в образце керамики LNN, что важно для практического применения.

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, ниобат лития-натрия, бесвинцовые материалы, модификаторы, структура зерен, пьроэлектрический эффект, однородность поляризации.

Пацуев Кирилл Валерьевич – аспирант 4 года обучения, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Малышкина Ольга Витальевна – д.ф.-м.н., профессор, заведующая кафедрой 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»

Original paper

Effect of modifiers on the structure and polarization state of lithium sodium niobate ceramics

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.118

Abstract: In this work, ceramic $Li_{0,1}Na_{0,9}NbO_3$ samples (pure and with modifying additives (5%) $SrTiO_3$ or $LiTaO_3$) were obtained by solid-phase synthesis. If the grain size of pure lithium sodium niobate and modified (5% of $SrTiO_3$) is practically the same, then the inclusion (5% of $LiTaO_3$) in the composition of $Li_{0,1}Na_{0,9}NbO_3$ ceramics leads to a significant spread in the grain size. In this case, grains of several times larger size are released. Based on analysis of the elemental composition, it was established that the inclusion of $SrTiO_3$ and $LiTaO_3$ modifiers in the composition of $Li_{0,1}Na_{0,9}NbO_3$ differs significantly. In the first case (for $SrTiO_3$), we can talk about the homogeneity of inclusion at the nanostructural level, whereas $LiTaO_3$, despite its presence throughout the entire volume of the sample, is included in the composition of $Li_{0,1}Na_{0,9}NbO_3$ in blocks. Measurement of pyroelectric properties showed that only the introduction of $SrTiO_3$ (5%) as a modifier leads to the possibility of obtaining a uniformly polarized state in the LNN ceramic sample, which is important for practical application.

Keywords: piezoelectric ceramics, lithium sodium niobate, lead-free materials, modifiers, grain structure, permittivity pyroelectric effect, polarization homogeneity.

Kirill V. Patsuev – 4th year postgraduate student, Tver State University

Olga V. Malyshkina – Dr. Sc., Full Professor, Head 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

Поступила в редакцию/received: 01.07.2025; после рецензирования/reviced: 01.08.2025; принята/accepted: 03.08.2025.

1. Введение

Одной из главных задач физического материаловедения в последние десятилетия является разработка новых бессвинцовых пьезоэлектрических керамик и постепенная замена свинецсодержащих материалов в керамической промышленности. Наиболее широко в качестве альтернативы керамике цирконата-титаната свинца (ЦТС) в настоящее время рассматривается керамика системы ниобата натрия, имеющая структуру типа перовскита [1-13]. Характерной чертой ниобата натрия (NN) является наличие необычно большого количества разнородных фазовых переходов в температурном интервале $360 - 640^\circ\text{C}$ [6, 7]. Замена ионов натрия другими элементами из группы щелочных или щелочноземельных металлов дает возможность к получению различных модификаций керамики NN [8]. В частности, введение в керамику NN ионов лития более 2%, переводит структуру из антисегнетоэлектрической P фазы, имеющей место у NN до 360°C , в сегнетоэлектрическую Q фазу уже при 0°C и выше) [9].

Интерес к системе $(Li_xNa_{1-x})NbO_3$ особенно возрос в последние годы в составе многокомпонентных твердых растворов $(Na, Li, K)(Nb, Ta, Sb)O_3$, которые считаются наиболее перспективными бессвинцовыми пьезоэлектрическими материалами во многом сравнимыми по параметрам с пьезокерамикой на основе цирконата-титаната свинца [8]. Как показано в работах [9, 12] оптимальными для практического применения являются составы $(Li_xNa_{1-x})NbO_3$ с $x < 2$.

2. Постановка задачи

В настоящей работе для исследования влияния модификаторов на структуру, сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства был выбран материал $(Li_{0,1}Na_{0,9})NbO_3$ (LNN), поскольку он обладает хорошей механической прочностью [12] и, согласно [9] в температурном интервале до 350°C имеет сегнетоэлектрические свойства. В данной статье мы рассмотрим керамику LNN , модифицированную $SrTiO_3$ или $LiTaO_3$ (5 весовых %). При выборе модифицирующих добавок мы руководствовались следующим. Большинство промышленных составов ЦТС содержат от 3 до 5 % $SrTiO_3$. Катионы Nb , Ta и Ti взаимозаменяемы в структуре перовскита. Таким образом, представляло интерес проверить

влияние добавок $SrTiO_3$ или $LiTaO_3$ на структуру и диэлектрические свойства керамики LNN .

3. Экспериментальная часть и описание результатов

Температуры для твердофазного синтеза основных составов $LiNbO_3$ и $NaNbO_3$ были выбраны на основе исследований, описанных в работе [13]. $LiNbO_3$ синтезировали два раза при температуре 700°C , $NaNbO_3$ два раза при разных температурах: первый синтез при 650°C , второй при 700°C . Модифицирующие добавки синтезировались: $SrTiO_3$ – при температуре 1300°C , $LiTaO_3$ – при температуре 700°C . Смешивание в определённых пропорциях происходило перед прессованием образцов (под давлением 1000 атмосфер). Спекание осуществлялось при температуре 1150°C . Все заготовки имели диаметр 10,4 мм, после спекания размер образцов составил $9,1 \pm 0,1$ мм.

Если добавление как 5% $SrTiO_3$ так и 5% $LiTaO_3$ не привело к изменению размера образцов, по сравнению с беспримесным LNN , то введение 5% $SrTiO_3$ увеличило плотность образцов с $3,3 \pm 0,1$ г/см³ (LNN и LNN модифицированный 5% $LiTaO_3$) до $3,7 \pm 0,1$ г/см³.

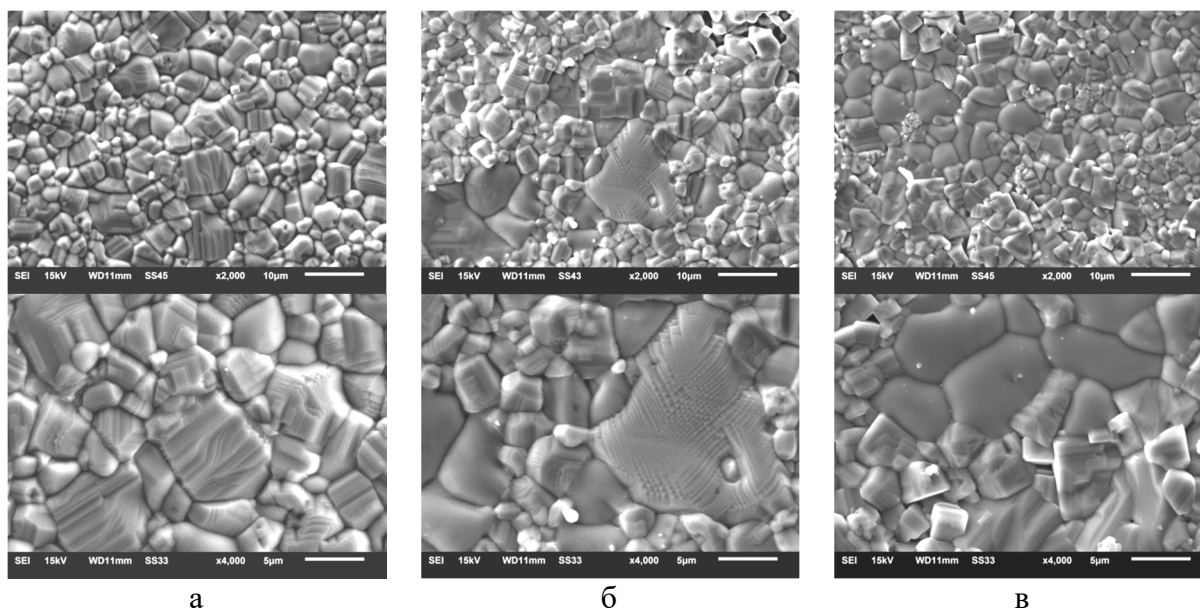


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности образцов керамики а) чистый LNN ; б) $LNN + 5\% LiTaO_3$; в) $LNN + 5\% SrTiO_3$. Масштабная метка: 10 мкм (вверху) 5 мкм (внизу).

Исследования структуры проводились на растровом электронном микроскопе JEOL 6510LV. Как можно видеть, структура всех образцов керамики достаточно однородна (см. рис. 1). В тоже время, у образца $LNN + 5\% LiTaO_3$ выделяются зерна более крупного размера,

отсутствующие у двух других образцов. В образце $LNN + 5\% SrTiO_3$ присутствует достаточно большой процент зерен округлой формы. Такая форма зерен, имеющая место, например, у керамики ЦТС, способствует их более плотной упаковке, по сравнению с зёрнами кубической (или близкой к ней) формы, и, как следствие, увеличению плотности материала. Это объясняет, тот факт, что образец $LNN + 5\% SrTiO_3$ имеет плотность на 10% выше, чем у двух других образцов.

Несмотря на то, что рентгеновский энергодисперсионный спектрометр Oxford INCA Energy 350 Oxford Instruments не определяет ионы лития, нами был проведен анализ элементного состава модифицированных керамик в аналитическом комплексе растрового электронного микроскопа (РЭМ) для определения однородности вхождения модифицирующих добавок. Исследование проводилось в режиме отраженных электронов (BSE – back scattered electrons), который позволяет за счет разного контраста видеть области с разным элементным составом, на боковых сколах образцов.

Как можно видеть из представленных изображений (см. рис. 2), у состава LNN модифицированного $5\% LiTaO_3$ наблюдаются области, контраст которых сильно отличается от основного изображения. В Таблицах 1-3 приведено среднее процентное содержание элементов (в молярных %) и рассчитанное по химической формуле (для состава $LNN + 5\% LiTaO_3$ также представлено среднее значение концентраций элементов для областей с различным контрастом). Во всех образцах наблюдается избыток по кислороду. Это свойственно кислородосодержащим сегнетоэлектрическим керамикам, получаемым методом твердофазного синтеза в воздушной атмосфере.

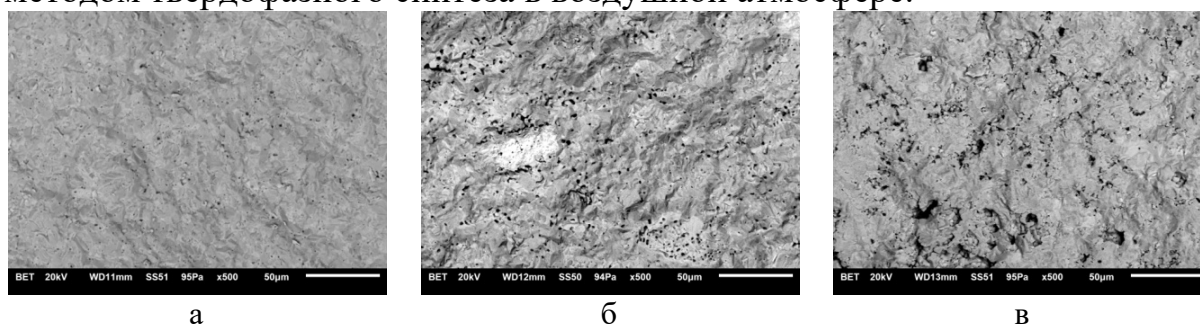


Рис. 2. РЭМ изображения, полученные в режиме BSE, боковых сколов образцов керамики а) чистый LNN ; б) $LNN + 5\% LiTaO_3$; в) $LNN + 5\% SrTiO_3$. Масштабная метка: 50 мкм.

Таблица 1. Результаты измерений молярных концентраций элементов керамики LNN .

Элементы	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Li</i>	<i>Nb</i>
Среднее	66,7	13,6	–	20,0
по химической формуле	60	18	2	20

Таблица 2. Результаты измерений молярных концентраций элементов керамики $LNN + 5\% LiTaO_3$.

Элементы	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Li</i>	<i>Ta</i>	<i>Nb</i>
среднее по основной области	66,7	13,6	–	0,8	18,8
среднее по участкам с выделяющимся контрастом	65,8	14,2	–	4,2	15,8
Среднее	66,3	13,9	–	2,1	17,5
по химической формуле	60	17,1	2,9	1	19

Таблица 3. Результаты измерений молярных концентраций элементов керамики $LNN + 5\% SrTiO_3$.

Элементы	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Li</i>	<i>Ti</i>	<i>Sr</i>	<i>Nb</i>
Среднее	67,2	13,2	–	0,8	0,6	17,3
по химической формуле	60	17,1	1,9	1	1	19

Из приведенных результатов видно, что в светлых областях, обнаруженных в керамике $LNN + 5\% LiTaO_3$ (см. рис. 2 б), присутствует повышенное содержание *Ta*. Это свидетельствует о том, что $LiTaO_3$ входит в керамику LNN не однородно по объему.

Поскольку практическое применение пьезоэлектрической керамики в первую очередь обусловлено сегнетоэлектрическими свойствами, были проведены измерения пироэлектрического коэффициента. Пироэлектрический эффект присутствует только у образцов, обладающих спонтанной поляризацией, следовательно, с его помощью можно анализировать состояние поляризации в образцах. Нами был использован метод динамического пироэффекта [14], который позволяет определять не только наличие спонтанной поляризации, но и её направление в образце. Перед измерением пиротока, образцы поляризовались в постоянном электрическом поле 1,2 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 4). Как можно видеть, однородное состояние поляризации имеет только керамика LNN , модифицированная $5\% SrTiO_3$ (величина пироотклика одинакова на обеих сторонах). В образцах LNN и $LNN + 5\% LiTaO_3$ после поляризации присутствует градиент вектора поляризации, направленный от стороны «-» P_s к стороне «+» P_s . Это следует из того, что на стороне, «-» P_s , у всех образцов, кроме керамики, модифицированной $5\% SrTiO_3$, пироотклик меньше, чем на противоположной стороне («+» P_s). Большая величина пироотклика, наблюдаемая на стороне «+» P_s у образца $LNN + 5\% LiTaO_3$, по всей

видимости, обусловлена поляризацией, индуцированной внутренним электрическим полем, создаваемым объемным зарядом. Источником такого заряда могут являться области с повышенной концентрацией $LiTaO_3$, выявленные при анализе элементного состава (см. Таблицу 2).

Таблица 4. Пирозлектрический отклик (мВ) керамики LNN с модификаторами.

состав	LNN	$LNN + 5\% LiTaO_3$	$LNN + 5\% SrTiO_3$
сторона $-P_s$	6	40	40
сторона $+P_s$	14	300	40

4. Заключение

В результате проведенных исследований нами было установлено, что добавление в керамику LNN в качестве модификатора $SrTiO_3$ способствует возникновению в образце однородного состояния поляризации по толщине, не приводя к существенным изменениям структуры. Этому, по всей видимости, может способствовать увеличение плотности LNN , модифицированного титанатом стронция. Введение $LiTaO_3$ в состав LNN приводит к существенному увеличению градиента поляризации в образце, что может быть вызвано как неоднородным вхождением примеси $LiTaO_3$, так и присутствием в образце зерен существенно различных по размеру.

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

Библиографический список:

1. **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.
2. **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.
3. **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.
4. **Cross, E.** Lead-free at last / E. Cross // Nature. – 2004. – V. 432. – I. 7013. – P. 24-25. DOI: 10.1038/nature03142.
5. **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.
6. **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
7. **Mitchell, R.H.** The crystal structure of lueshite at 298 K resolved by high-resolution time-of-flight neutron powder diffraction / R.H. Mitchell, B.J. Kennedy, K.S. Knight // Physics and Chemistry of Minerals. – 2018. – V. 45. – I. 1. – P. 77-83. DOI: 10.1007/s00269-017-0905-2.
8. **Hong, C.S.** Effects of CuO sintering aids on microstructure and electric properties for $(Na_{0.48}K_{0.473}Li_{0.04}Sr_{0.007})(Nb_{0.883}Ta_{0.05}Sb_{0.06}Ti_{0.007})O_3$ ceramics / C.S. Hong, Y.X. Zhang, Y.T. Hong // Crystals. – 2021. – V. 11. – I. 8. – Art. № 935. – 13 p. DOI: 10.3390/cryst11080935.
9. **Dixon, C.A.** Complex octahedral tilt phases in the ferroelectric perovskite system $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ / C.A. Dixon, P. Lightfoot // Physical Review B. Condensed matter and materials physics. – 2018. – V. 97. – I. 22. – Art. № 224105. – 24 p. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.224105.

10. Jiménez, B. High-temperature ferroelastic phase transitions in Li–Na niobate compounds / B. Jimenez, A. Castro, L. Pardo // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 82. – I. 22. – P. 3940-3942. DOI: 10.1063/1.1580648.
11. Gridnev, S.A. Kinetics of phase transitions and amplitude dependences of Q^{-1} in $\text{Na}_{0.875}\text{Li}_{0.125}\text{NbO}_3$ / S.A. Gridnev, M.A. Belousov, L.A. Reznichenko, L.N. Korotkov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 892. – Art. № 162009. – 6 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162009.
12. 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. – Вып. 11. – С. 198-205. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.198
13. 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
14. Головнин, В.А. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов / В.А. Головнин, И.А. Каплунов, О.В. Малышкина, Б.Б. Педько, А.А. Мовчикова. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2013. – 272 с.

References:

1. 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.
2. 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.
3. Saito Y., Takao H., Tani T. et al. Lead-free piezoceramics, *Nature*, 2004, vol. 432, issue 7013, pp. 84-87. DOI: 10.1038/nature03028.
4. Cross E. Lead-free at last, *Nature*, 2004, vol. 432, issue 7013, pp. 24-25. DOI: 10.1038/nature03142.
5. 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.
6. Megaw H.D. The seven phases of sodium niobate, *Ferroelectrics*, 1974, vol. 7, issue 1, pp. 87-89. doi.org/10.1080/00150197408237956
7. Mitchell R.H., Kennedy B.J., Knight K.S. The crystal structure of lueshite at 298 K resolved by high-resolution time-of-flight neutron powder diffraction, *Physics and Chemistry of Minerals*, 2018, vol. 45, issue 1, pp. 77-83. DOI: 10.1007/s00269-017-0905-2.
8. Hong C.S., Zhang Y.X., Hong Y.T. Effects of CuO sintering aids on microstructure and electric properties for $(\text{Na}_{0.48}\text{K}_{0.473}\text{Li}_{0.04}\text{Sr}_{0.007})(\text{Nb}_{0.883}\text{Ta}_{0.05}\text{Sb}_{0.06}\text{Ti}_{0.007})\text{O}_3$ ceramics, *Crystals*, 2021, vol. 11, issue 8, art. no. 935, 13 p. DOI: 10.3390/cryst11080935.
9. Dixon C.A., Lightfoot P. Complex octahedral tilt phases in the ferroelectric perovskite system $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$, *Physical Review B. Condensed matter and materials physics*, 2018, vol. 97, issue 22, pp. 224105, 24 p. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.224105.
10. Jiménez B., Castro A., Pardo L. High-temperature ferroelastic phase transitions in Li–Na niobate compounds, *Applied Physics Letters*, 2003, vol.82, issue 22, pp. 3940-3942. DOI: 10.1063/1.1580648.
11. Gridnev S.A., Belousov M.A., Reznichenko L.A., Korotkov L.N. Kinetics of phase transitions and amplitude dependences of Q^{-1} in $\text{Na}_{0.875}\text{Li}_{0.125}\text{NbO}_3$, *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 892, art. no. 162009, 6 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162009.
12. Malysheva O.V., Tesnikova E.S., Malysheva N.E., Ivanova A.I. Strukturnye osobennosti keramiki niobata natriya-litiya [Structural features 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]*, 2019, issue 11, pp. 198-205. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.198.
13. Malysheva O.V., Patsuev K.V., Ivanova A.I. 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.
14. Golovnin V.A., Kaplunov I.A., Malysheva O.V., Ped'ko B.B., Movchikova A.A. *Fizicheskie osnovy, metody issledovaniya i prakticheskoe primenenie p'ezomaterialov* [Physical foundations, research methods and practical application of piezomaterials]. Moscow, TEKHNOСFERA Publ., 2013, 272 p. (In Russian).