

Влияние $\text{Sr}(\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ на фазообразование и структуру твердых растворов на основе ниобата натрия-калия

© 2020

Глазунова Екатерина Викторовна*, аспирант физического факультета
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону (Россия)

*E-mail: kate93g@mail.ru

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2596-2471>

Аннотация: Система $(1-x)\text{KNbO}_3 - x\text{NaNbO}_3$ является одной из наиболее изучаемых среди бессвинцовых керамик, перспективных для потенциального использования в пьезоэлектрической технике и замены свинецсодержащих элементов в подобных устройствах. Но, несмотря на множество работ, направленных на решение этой проблемы, на данный момент не было получено бессвинцовых материалов, сопоставимых по свойствам со свинецсодержащими пьезокерамиками. Это обусловлено различными технологическими трудностями создания твердых растворов (ТР) на основе бессвинцовых композиций, такими как летучесть щелочных компонентов, сильнейшая зависимость наблюдаемых свойств от условий получения (термодинамической предыстории). Одним из приемов, используемых для повышения технологичности, стабильности ТР, а также для улучшения их электрофизических свойств, является модифицирование. Работа посвящена исследованию влияния добавок пирониобатов кальция и стронция на структуру и свойства системы $(1-x)\text{KNbO}_3 - x\text{NaNbO}_3$. Оптимизированы условия синтеза и спекания для каждого ТР систем $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x(\text{Sr}/\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Проведен рентгенофазовый и рентгенографический анализ полученных объектов. Проанализированы зависимости параметров, объема ячейки и плотностей керамики от концентрации введенного компонента $(\text{Sr}/\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Установлено, что увеличение содержания пирониобатов кальция и стронция $0 \leq x \leq 10$ % приводит к возникновению в системах $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x(\text{Sr}/\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ нескольких фазовых переходов, обусловленных перестройкой структуры. В целом симметрия вышеуказанных систем изменяется по-разному. Легирование пирониобатом стронция приводит к тетрагональному искажению структуры, а пирониобатом кальция – к формированию кубической кристаллической решетки. Также показано, что введение в систему $(1-x)\text{KNbO}_3 - x\text{NaNbO}_3$ пирониобатов $(\text{Sr}/\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ выше 2,5 % значительно снижает плотность полученных керамик.

Ключевые слова: функциональные материалы; твердые растворы; экологически безопасные материалы; твердофазный синтез; фазообразование; спекание керамики; симметрия ячейки; фазовый переход; плотность керамики; пьезоэлектрические свойства; $(1-x)\text{KNbO}_3 - x\text{NaNbO}_3$.

Благодарности: Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России: проекты № 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9 с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электро-механические и тепловые свойства твердых тел» (НИИ физики), «Высокие технологии» (НКТБ «Пьезоприбор») Южного федерального университета.

Автор выражает благодарность сотрудникам Отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета Л.А. Шилкиной, Л.А. Резниченко и научному руководителю И.А. Вербенко за помощь в подготовке работы.

Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.

Для цитирования: Глазунова Е.В. Влияние $\text{Sr}(\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ на фазообразование и структуру твердых растворов на основе ниобата натрия-калия // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 1. С. 15–22. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-15-22.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время исследователи проявляют большой интерес к созданию функциональных материалов, удовлетворяющих требованиям экологической безопасности. Это обусловлено потребностями современной науки и техники в создании новых высокоэффективных и технологичных устройств, свойствами которых можно управлять при помощи внешних воздействий. Одним из перспективных направлений развития материаловедения на протяжении многих лет остается разработка высокотехнологичных сегнетопьезоэлектрических материалов для применения в условиях экстремально высоких температур – в авиа- и космической технике,

нефте- и атомной промышленности, медицине и других областях [1; 2]. Для таких областей применения значения температуры Кюри (T_c) должны превышать 700–800 К. При этом необходимо сохранение невысоких значений коэрцитивных полей, достаточных значений поляризации и пьезомодулей, высокой стабильности функциональных параметров. Особое внимание уделяется также экологической безопасности новых материалов.

Как известно, уже много десятилетий керамики системы $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (ЦТС) являются лидерами по использованию во многих отраслях промышленности, несмотря на то, что 50 % их массы составляет чрезвычайно опасный свинец [3–5]. Это обусловлено превосходными пьезоэлектрическими свойствами ($d_{33}=370$ пКл/Н

и $K_p > 60\%$ твердых растворов (ТР) системы ЦТС. Однако область их применения ограничена относительно низкой температурой Кюри $T_c = 450\text{ K}$.

В настоящее время много исследований ведется в направлении разработки экологически безопасных бессвинцовых функциональных материалов с высокими значениями сегнетопьезоэлектрических характеристик, которые смогли бы составить конкуренцию ЦТС-материалам в ряде отраслей [6; 7]. Тем не менее эта задача до настоящего времени в полной мере не решена.

Очевидно, что необходимого разнообразия экстремальных свойств в рамках монообъектов получить невозможно. Поэтому активно происходит переход к n -компонентным структурам. Многокомпонентные системы обладают рядом преимуществ по сравнению с составляющими их бинарными: большей мерностью морфотропной области, а следовательно, экстремальным характером электрофизических параметров; расширенным набором задаваемых концентраций, а значит, более широкими возможностями дизайна свойств материалов; лучшей технологичностью при спекании керамик за счет активизации процессов массопереноса.

Выбор в качестве объектов исследования систем $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x\text{Sr}(\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ обусловлен тем, что ТР на основе ниобата натрия-калия имеют большие преимущества по сравнению с другими бессвинцовыми пьезоэлектрическими материалами из-за низких температур спекания [8], высокой плотности [9] и высокой температуры Кюри $T_c > 670\text{ K}$ [10; 11]. Но при получении ТР системы $(1-x)\text{KNbO}_3 - x\text{NaNbO}_3$ одним из наиболее существенных недостатков является низкая плотность получаемых керамик. Это связано с ограничением стабильности ТР $(1-x)\text{KNbO}_3 - x\text{NaNbO}_3$ температурой 1400 K [12; 13], а следовательно, и неконтролируемым образованием примесных соединений выше этой температуры, из-за нарушения стехиометрического состава [14–16]. Пирониобаты $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ имеют еще более высокие значения $T_c \approx 1615\text{ K}$ и 1700 K соответственно [17; 18], что, как мы предполагаем, позволит повысить рабочий интервал температур исследуемых ТР. Кроме того, ожидается увеличение плотности материала за счет добавления в систему пирониобатов, так как согласно [19] легирование ионами Ca^{2+} и Sr^{2+} приводит к интенсификации диффузионных процессов и уплотнению материала.

Цель работы – установление закономерностей влияния добавок пирониобатов кальция и стронция (от 0 до 10 %) на фазообразование и формирование структурных характеристик в ТР систем $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x(\text{Sr}/\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 ($\text{Co}_{K\alpha}$ -излучение). Расчет структурных параметров осуществляли по стандартной методике [20]. Содержание примесных фаз оценивалось по относительной интенсивности их сильной линии $I/I_1 \cdot 100$, где I – интенсивность линии примесной фазы; I_1 – интенсивность сильной линии перовскитной фазы. Определение экспериментальной плотности ($\rho_{\text{эксп.}}$) образцов осуществляли методом гидростатического взве-

шивания в октане (ГОСТ 15139-69). Рентгеновскую плотность ($\rho_{\text{рентг.}}$) рассчитывали по формуле

$$\rho_{\text{рентг.}} = 1,6 \frac{M}{V},$$

где M – молекулярная масса;
 V – объем элементарной ячейки;
 1,66 – коэффициент, равный N_A^{-1} ;
 N_A – число Авогадро.

Относительную плотность ($\rho_{\text{отн.}}$) рассчитывали по формуле $\rho_{\text{отн.}} = (\rho_{\text{эксп.}}/\rho_{\text{рентг.}}) \cdot 100\%$.

Механоактивацию (МА) проводили в шаровой планетарной мельнице АГО-2 (ЗАО НОВИЦ). Помол осуществлялся в специальных барабанах (помольные шары из ZrO_2) в спиртовой среде в течение 20 мин, частота вращения барабана составляла 1800 об/мин.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются ТР многокомпонентных систем $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ с $y=0,50$, $0,0 \leq x \leq 0,1$, $\Delta y=0,025$, изготовленные путем двухстадийных твердофазных реакций с последующим спеканием по обычной керамической технологии (ОКТ) при вариации температур обжига на каждой стадии производственного процесса, включающего в том числе МА процедуры. В качестве исходных реагентов использовались: монооксид Nb_2O_5 (квалификации «чистый», ч.), гидрокарбонаты NaHCO_3 (химически чистый, х. ч.) и KHCO_3 (чистый для анализа, ч. д. а.) и предварительно синтезированные пирониобаты $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($T_1=980^\circ\text{C}$, $T_2=1250^\circ\text{C}$, $T_3=1350^\circ\text{C}$) и $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ при ($T_1=980^\circ\text{C}$ и $T_2=1300^\circ\text{C}$).

Поиск оптимальных условий синтеза и спекания осуществляли на серии экспериментальных образцов с вариацией температур обжига шихт в интервалах $T_1=980\text{--}1000^\circ\text{C}$, $T_2=1130\text{--}1150^\circ\text{C}$ и синтезированных продуктов в интервале $T_{\text{сп.}}=1125\text{--}1280^\circ\text{C}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены рентгенограммы твердых растворов $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Видно, что все ТР не содержат посторонних фаз и кристаллизуются в структуре типа перовскита. При увеличении концентрации $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ наблюдается изменение симметрии ячейки.

На рис. 2 представлены зависимости параметров, объема и плотностей ячейки от концентрации $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

В соответствии с изменением дифракционной картины (рис. 1 и рис. 2) при увеличении концентрации $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ТР испытывают следующие фазовые переходы: $P(M) \rightarrow P(M) + \text{Пск} \rightarrow \text{Пск} + T$ в интервалах, соответственно, $0,00 \leq x < 0,05$, $0,05 \leq x < 0,15$, $0,10 \leq x \leq 0,20$.

Из анализа графиков видно, что при увеличении концентрации $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ параметр a и объем V ячейки уменьшается. Но при концентрации компонента $x > 0,025$ увеличивается степень тетрагональности за счет тетрагонального искажения ячейки, и, следовательно, объем ячейки увеличивается. Из зависимостей плотностей видно, что наибольшей плотностью обладают ТР

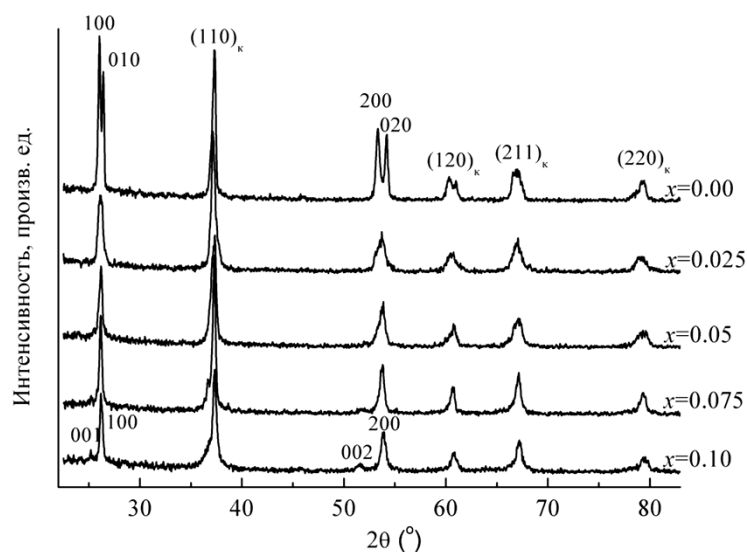


Рис. 1. Рентгенограммы ТР $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - x\text{NaNbO}_3 - y\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, полученных при оптимальных режимах изготовления
Fig. 1. X-ray patterns of $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - x\text{NaNbO}_3 - y\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ solid solutions produced under the optimum production conditions

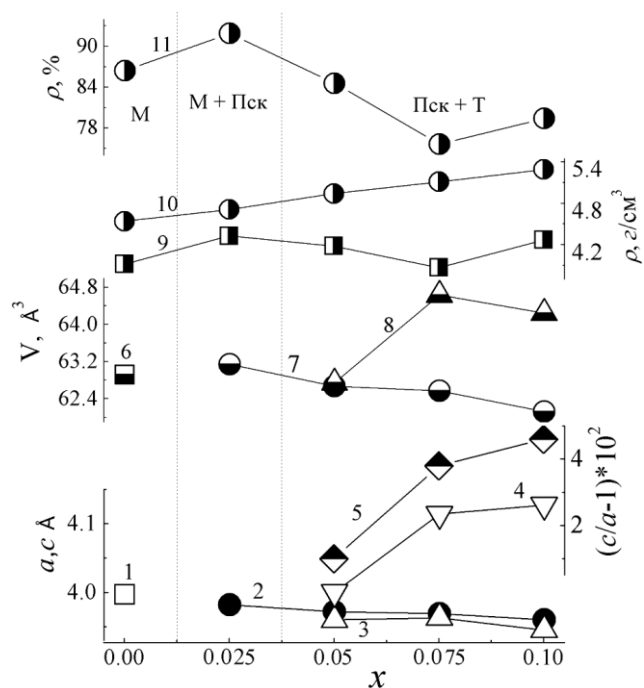


Рис. 2. Зависимость параметра a моноклинной (1), псевдокубической (2), тетрагональной (3) подъячеек и параметра c (4), степени тетрагональности $(c/a-1)$ (5), объема V моноклинной (6), псевдокубической (7), тетрагональной (8) подъячеек, экспериментальной (9), рентгеновской (10) и относительной (11) плотностей от концентрации $x(\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7)$
Fig. 2. The dependence of parameter a of the monoclinic (1), pseudo-cubic (2), and tetragonal (3) sub-cells and parameter c (4), tetragonality degree $(c/a-1)$ (5), volume V of monoclinic (6), pseudo-cubic (7), tetragonal (8) sub-cells, experimental (9), X-ray (10) and relative (11) densities on $x(\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7)$ concentration

с $x=0,025$. Так как этот ТР находится вблизи фазового перехода $\text{P}(\text{M}) \rightarrow \text{P}(\text{M}) + \text{Пск}$, то можно предположить, что этой области свойственна интенсификация диффузных процессов, возникающая из-за высокой подвижности составных частей решетки при перестройке (эффект Хедвала). Обычно это приводит к совершенствованию зеренного строения и уплотнению материала. Наименьшая плотность наблюдается при $x=0,075$, что может быть связано со слишком большим изменением симметрии и, как следствие, образованием дефектов в структуре.

На рис. 3 приведены рентгенограммы ТР $\text{NaNbO}_3 - \text{KNbO}_3$ с добавлением $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

На рис. 3 мы видим, что исходный ТР $\text{NaNbO}_3 - \text{KNbO}_3$ ($x=0,00$) имеет моноклинно искаженную подъячейку. Но с увеличением концентрации Ca симметрия меняется сложным образом.

На рис. 4 приведены фрагменты рентгенограмм, включающие дифракционные отражения семейства плоскостей $(110)_\text{к}$ и $(200)_\text{к}$. Из рисунка видно, что при введении $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ в исходный ТР происходит его распад

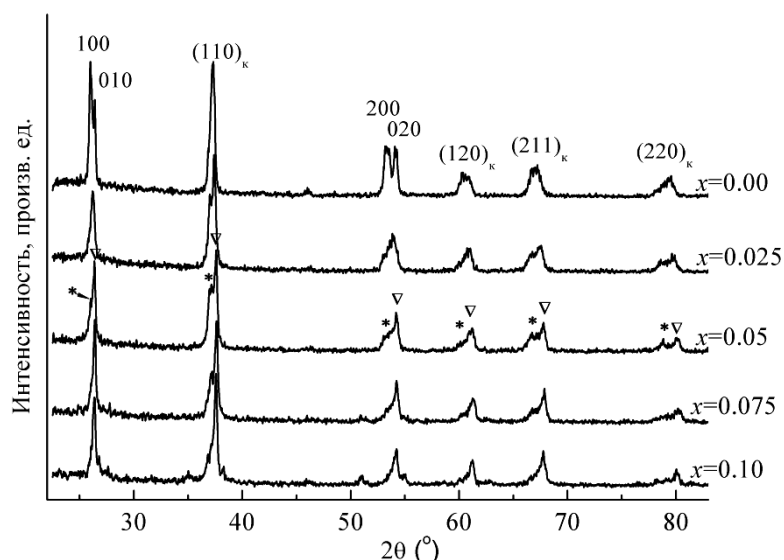


Рис. 3. Рентгенограммы ТР $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, полученных при оптимальных режимах изготовления (звездочкой отмечены пики Пск-фазы, треугольником – кубической фазы)

Fig. 3. X-ray patterns of $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ solid solutions produced under the optimum production conditions (pseudo-cubic phase peaks are indicated with the asterisks; cubic phase peaks are indicated with triangles)

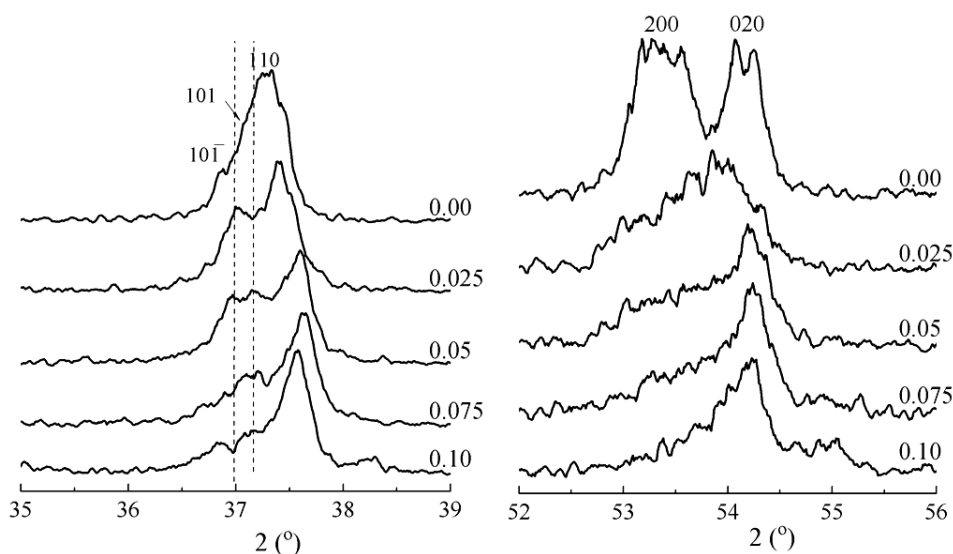


Рис. 4. Фрагменты рентгенограмм ТР $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, включающие дифракционные пики $(110)_\text{к}$ и $(200)_\text{к}$

Fig. 4. Fragments of X-ray patterns of $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ solid solutions containing diffraction peaks $(110)_\text{к}$ and $(200)_\text{к}$

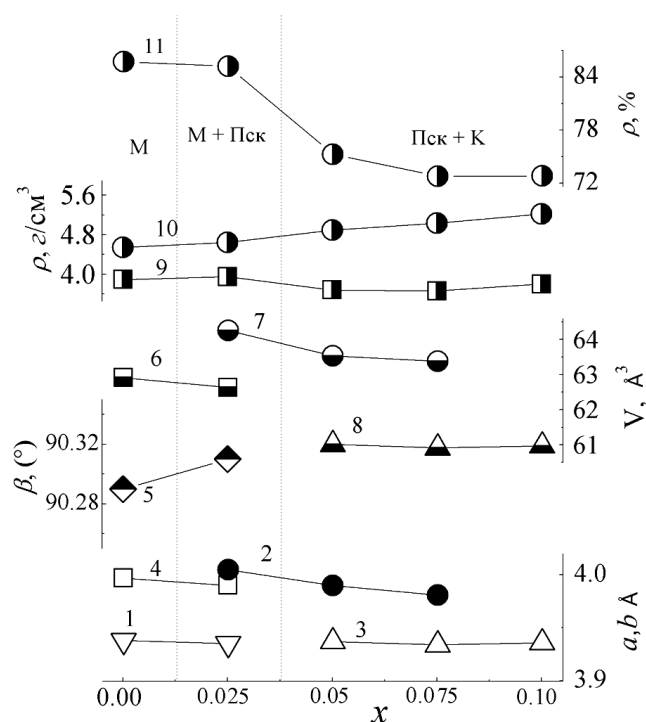


Рис. 5. Зависимость параметра a моноклинной (1), псевдокубической (2), кубической (3) подъячеек и параметра b (4), углового параметра β (5), объема V моноклинной (6), псевдокубической (7), кубической (8) подъячеек, экспериментальной (9), рентгеновской (10) и относительной (11) плотностей от концентрации $x(\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7)$

Fig. 5. The dependence of parameter a of the monoclinic (1), pseudo-cubic (2), and cubic (3) sub-cells and parameter b (4), angular parameter β (5), volume V of monoclinic (6), pseudo-cubic (7), cubic (8) sub-cells, experimental (9), X-ray (10) and relative (11) densities on $x(\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7)$ concentration

на два ТР с большим и меньшим параметрами ячейки. Симметрия ячейки ТР с меньшим параметром обозначена как кубическая. ТР с большим параметром очень неоднородный ($(200)_K$), поэтому достоверно определить его симметрию не удалось, она обозначена нами как псевдокубическая (рис. 3).

На рис. 5 представлены зависимости параметров, объема и плотностей ячейки от концентрации $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Здесь, так же как и в случае со $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, при степени легирования выше 2,5 % ячейка приобретает псевдокубическую симметрию. Но при введении пирониобата кальция выше 5 % ячейка становится кубической, а не тетрагональной, как в случае с пирониобатом стронция.

С ростом концентрации $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ происходит уменьшение объема ячейки, что ожидалось, так как больший по размеру K^+ замещается на более маленький Ca^{2+} ($R_{\text{Ca}^{2+}}=1,04 \text{ \AA}$, $R_{\text{K}^+}=1,33 \text{ \AA}$). Это также приводит к тому, что легирование пирониобатом кальция выше 2,5 % приводит к значительному уменьшению относительной плотности полученных ТР (на 10 %).

ВЫВОДЫ

Исследовано влияние добавок пирониобатов кальция и стронция (от 0 до 10 %) на фазообразование и структурные характеристики ТР системы $(1-x)\text{KNbO}_3 -$

$x\text{NaNbO}_3$. Установлено, что при введении добавок как $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, так и $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 \leq 2,5 \%$ наблюдается изменение симметрии системы $(1-x)\text{KNbO}_3 - x\text{NaNbO}_3$ на псевдокубическую, при этом плотность керамики повышается. При дальнейшем увеличении концентрации добавок симметрия в системах меняется по-разному. Добавка $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 \geq 5 \%$ приводит к формированию тетрагональной фазы с большим параметром ячейки, а добавка такой же концентрации $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ – к изменению симметрии ячейки на кубическую, с меньшим параметром ячейки. Также выявлено, что легирование системы $(1-x)\text{KNbO}_3 - x\text{NaNbO}_3$ пирониобатами стронция и кальция по-разному влияет на плотность получаемой керамики. При введении в систему 2,5 % $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ плотность максимальная (92 %), увеличение добавки до 7,5 % приводит к снижению плотности керамики. В системе ТР $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ плотность керамики не достигает 90 %, при увеличении концентрации пирониобата кальция уменьшается до 72 %. Снижение плотности керамик в обоих случаях связано с увеличением количества дефектов в структуре. Таким образом, в ходе работы получены ТР, обладающие необходимыми для дальнейшей работы технологическими характеристиками. Проведена оценка структурных параметров и подготовлены образцы для дальнейшего изучения микроструктурных, диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jing R., Jin L., Tian Y., Huang Y., Lan Y., Xu J., Hu Q., Du H., Wei X., Guo D., Gao J., Gao F. $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ -doped NaNbO_3 ferroelectric ceramics: Linear regulation of Curie temperature and ultra-high thermally stable dielectric response // *Ceramics International*. 2019. Vol. 45. № 17. P. 21175–21182.
- Shekhani H., Scholehwar T., Hennig E., Uchino K. Characterization of piezoelectric ceramics using the burst/transient method with resonance and antiresonance analysis // *Journal of the American Ceramic Society*. 2017. Vol. 100. № 3. P. 998–1010.
- Xia B., He X., Zeng X., Qiu P., Cheng W. Effects of Zr/Ti ratio on the electric-induced light scattering performances of PLZT transparent ceramics // *Key Engineering Materials*. 2015. Vol. 655. P. 136–140.
- Gao X., Wu J., Yu Y., Dong S. A modified barbell-shaped PNN-PZT-PIN piezoelectric ceramic energy harvester // *Applied Physics Letters*. 2017. Vol. 111. № 21. P. 212904.
- Versioti G., Zhang S.J., Stamopoulos D. Pronounced and reversible modulation of the piezoelectric coefficients by a low magnetic field in a magnetoelectric PZT-5% Fe_3O_4 system // *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9. № 1. P. 2178.
- Li F., Yang K., Liu X., Zou J., Zhai J. Shen B., Li P., Shen J., Liu B., Chen P., Zhao K., Zeng H. Temperature induced high charge–discharge performances in lead-free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based ergodic relaxor ferroelectric ceramics // *Scripta Materialia*. 2017. Vol. 141. P. 15–19.
- Wang G., Lu Z., Zhang Z., Feteira A., Tang C.C., Hall D.A. Electric field-induced irreversible relaxor to ferroelectric phase transformations in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - NaNbO_3 ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2019. Vol. 102. № 12. P. 7746–7754.
- Singh S., Negi J., Panwar N.S. Dielectric properties of $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$, near $x = 0.5$ morphotropic phase region // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2018. № 123. P. 311–317.
- Ji J.-H., Kim J., Koh J.-H. Improved dielectric and piezoelectric properties of K/Na excessed $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ lead-free ceramics by the two step sintering process // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 698. P. 938–943.
- Yin N., Jalalian A., Zhao L., Gai Z., Cheng Z., Wang X. Correlation between crystal structures, Raman scattering and piezoelectric properties of lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 652. P. 341–345.
- Liu Y., Du Y., Sun X., Lv X., Yang K., Du M., Feng Y., Jiang N. Relation of the phase transition and electrical, photoluminescence properties in $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ - $x\text{LiSbO}_3:0.006\text{Dy}^{3+}$ lead free ceramics // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. Vol. 30. № 11. P. 10507–10515.
- Hong C.H., Han H.S., Lee J.S., Wang K., Yao F.Z., Li J.F., Gwon J.H., Quyet N.V., Jung J.K., Jo W. Ring-type rotary ultrasonic motor using lead-free ceramics // *Journal of Sensor Science and Technology*. 2015. Vol. 24. № 4. P. 228–231.
- Wang R., Wang K., Yao F.-Z., Li J.-F., Schader F.H., Webber K.G., Jo W., Rödel J. Temperature stability of lead-free niobate piezoceramics with engineered morphotropic phase boundary // *Journal of the American Ceramic Society*. 2015. Vol. 98. № 7. P. 2177–2182.
- Malič B., Benčan A., Rojaj T., Kosec M. Lead-free piezoelectrics based on alkaline niobates: Synthesis, sintering and microstructure // *Acta Chimica Slovenica*. 2008. Vol. 55. № 4. P. 719–726.
- Suchanicz J., Konieczny K., Faszczowy I., Karpierz M., Lewczuk U., Urban B., Klimkowski G., Antonova M., Sternberg A. Sb effect on structural, dielectric, and ferroelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics // *Ferroelectrics*. 2015. Vol. 479. № 1. P. 8–14.
- Acker J., Kungl H., Hoffmann M.J. Influence of alkaline and niobium excess on sintering and microstructure of sodium-potassium Niobate $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ // *Journal of the American Ceramic Society*. 2010. Vol. 93. P. 1270–1281.
- Alanis J., Rodríguez-Aranda M.C., Rodríguez Á.G., Ojeda-Galván H.J., Mendoza M.E., Navarro-Contreras H.R. Temperature dependence of the Raman dispersion of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: Influence of an electric field during the synthesis // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2019. Vol. 50. № 1. P. 102–114.
- Tomashpolsky Y.Y., Matyuk V.M., Sadovskaya N.V. Mechanisms of the Formation of a Surface Phase with the Matrix Composition in a $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ Single Crystal // *Inorganic Materials*. 2016. Vol. 52. № 8. P. 791–795.
- Malic B., Bernard J., Holc J., Jenko D., Kosec M. Alkaline-earth doping in $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ based piezoceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2005. Vol. 25. № 12 SPEC. ISS. P. 2707–2711.
- Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.

REFERENCES

- Jing R., Jin L., Tian Y., Huang Y., Lan Y., Xu J., Hu Q., Du H., Wei X., Guo D., Gao J., Gao F. $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ -doped NaNbO_3 ferroelectric ceramics: Linear regulation of Curie temperature and ultra-high thermally stable dielectric response. *Ceramics International*, 2019, vol. 45, no. 17, pp. 21175–21182.
- Shekhani H., Scholehwar T., Hennig E., Uchino K. Characterization of piezoelectric ceramics using the burst/transient method with resonance and antiresonance analysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, vol. 100, no. 3, pp. 998–1010.
- Xia B., He X., Zeng X., Qiu P., Cheng W. Effects of Zr/Ti ratio on the electric-induced light scattering performances of PLZT transparent ceramics. *Key Engineering Materials*, 2015, vol. 655, pp. 136–140.
- Gao X., Wu J., Yu Y., Dong S. A modified barbell-shaped PNN-PZT-PIN piezoelectric ceramic energy harvester. *Applied Physics Letters*, 2017, vol. 111, no. 21, p. 212904.
- Versioti G., Zhang S.J., Stamopoulos D. Pronounced and reversible modulation of the piezoelectric coefficients by a low magnetic field in a magnetoelectric PZT-5% Fe_3O_4 system. *Scientific Reports*, 2019, vol. 9, no. 1, p. 2178.
- Li F., Yang K., Liu X., Zou J., Zhai J. Shen B., Li P., Shen J., Liu B., Chen P., Zhao K., Zeng H. Temperature induced high charge–discharge performances in lead-

- free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based ergodic relaxor ferroelectric ceramics. *Scripta Materialia*, 2017, vol. 141, pp. 15–19.
7. Wang G., Lu Z., Zhang Z., Feteira A., Tang C.C., Hall D.A. Electric field-induced irreversible relaxor to ferroelectric phase transformations in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - NaNbO_3 ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, vol. 102, no. 12, pp. 7746–7754.
 8. Singh S., Negi J., Panwar N.S. Dielectric properties of $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$, near $x = 0.5$ morphotropic phase region. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, no. 123, pp. 311–317.
 9. Ji J.-H., Kim J., Koh J.-H. Improved dielectric and piezoelectric properties of K/Na excessed $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ lead-free ceramics by the two step sintering process. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 698, pp. 938–943.
 10. Yin N., Jalalian A., Zhao L., Gai Z., Cheng Z., Wang X. Correlation between crystal structures, Raman scattering and piezoelectric properties of lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 652, pp. 341–345.
 11. Liu Y., Du Y., Sun X., Lv X., Yang K., Du M., Feng Y., Jiang N. Relation of the phase transition and electrical, photoluminescence properties in $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ - $x\text{LiSbO}_3$: 0.006Dy^{3+} lead free ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, vol. 30, no. 11, pp. 10507–10515.
 12. Hong C.H., Han H.S., Lee J.S., Wang K., Yao F.Z., Li J.F., Gwon J.H., Quyet N.V., Jung J.K., Jo W. Ring-type rotary ultrasonic motor using lead-free ceramics. *Journal of Sensor Science and Technology*, 2015, vol. 24, no. 4, pp. 228–231.
 13. Wang R., Wang K., Yao F.-Z., Li J.-F., Schader F.H., Webber K.G., Jo W., Rödel J. Temperature stability of lead-free niobate piezoceramics with engineered morphotropic phase boundary. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, vol. 98, no. 7, pp. 2177–2182.
 14. Malič B., Benčan A., Rojaj 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.
 15. Suchanicz J., Konieczny K., Faszczowy I., Karpierz M., Lewczuk U., Urban B., Klimkowski G., Antonova M., Sternberg A. Sb effect on structural, dielectric, and ferroelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics. *Ferroelectrics*, 2015, vol. 479, no. 1, pp. 8–14.
 16. Acker J., Kungl H., Hoffmann M.J. Influence of alkaline and niobium excess on sintering and microstructure of sodium-potassium Niobate $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, vol. 93, pp. 1270–1281.
 17. Alanis J., Rodríguez-Aranda M.C., Rodríguez Á.G., Ojeda-Galván H.J., Mendoza M.E., Navarro-Contreras H.R. Temperature dependence of the Raman dispersion of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: Influence of an electric field during the synthesis. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2019, vol. 50, no. 1, pp. 102–114.
 18. Tomashpolsky Y.Y., Matyuk V.M., Sadovskaya N.V. Mechanisms of the Formation of a Surface Phase with the Matrix Composition in a $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ Single Crystal. *Inorganic Materials*, 2016, vol. 52, no. 8, pp. 791–795.
 19. Malič B., Bernard J., Holc J., Jenko D., Kosec M. Alkaline-earth doping in $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ based piezoceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, vol. 25, no. 12 SPEC. ISS, pp. 2707–2711.
 20. Fesenko E.G. *Semeystvo perovskite i segnetoelektrichestvo* [Perovskite family and ferroelectricity]. Moscow, Atomizdat Publ., 1972. 248 p.

The influence of $\text{Sr}(\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ on the phase formation and the structure of solid solutions based on the sodium-kalium niobate

© 2020

Ekaterina V. Glazunova*, postgraduate student of Physics Faculty

Southern Federal University, Rostov-on-Don (Russia)

*E-mail: kate93g@mail.ru

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2596-2471>

Abstract: $(1-x)\text{KNbO}_3 - x\text{NaNbO}_3$ system is one of the most learned among lead-free ceramics. This system is promising for potential use in piezoelectric technology and the replacement of lead-containing elements in such devices. However, despite many works aimed at the solution of this problem, at the moment, no lead-free materials with the properties comparable to the lead-containing piezo-ceramics were produced. It is caused by various technological difficulties of creating solid solutions (SS) based on the lead-free compositions such as alkaline components volatility and the strongest dependence of the observed properties on the production conditions (thermodynamic history). One of the techniques applied to improve processability and SS stability as well as to improve electrophysical properties is modifying. The paper deals with the study of the influence of calcium and strontium pyroniobates additives on the structure and properties of $(1-x)\text{KNbO}_3 - x\text{NaNbO}_3$ system. The conditions of synthesis and sintering for each solid solution of $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x(\text{Sr/Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ systems are optimized. The author carried out the X-ray diffraction and radiographic analysis of the produced items, analyzed the dependence of the parameters, cell volume, and the ceramics densities on the concentration of added $(\text{Sr/Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ component. The study determined that the increase in the content of calcium and strontium pyroniobates in the interval of $0 \leq x \leq 10\%$ leads to the appearance of several phase transitions caused by the structural transformation in the $(1-x-y)\text{KNbO}_3 - y\text{NaNbO}_3 - x(\text{Sr/Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ systems. The symmetry of the abovementioned systems changes in different ways. The doping with strontium pyroniobate causes the tetragonal structure distortion and the doping with calcium pyroniobate leads to the formation of the cubic lattice. The study showed as well that the adding of $(\text{Sr/Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pyroniobates to the $(1-x)\text{KNbO}_3 - x\text{NaNbO}_3$ system above 2.5 % significantly reduces the density of the produced ceramics.

Keywords: functional materials; solid solutions; environmentally-friendly materials; solid-phase synthesis; phase formation; ceramics sintering; cell symmetry; phase transition; ceramics density; piezoelectric properties; $(1-x)\text{KNbO}_3 - x\text{NaNbO}_3$.

Acknowledgements: The findings were obtained as part of the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation: Projects No. 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9 with the use of the equipment of the Core Facility Centre “Electromagnetic, Electromechanical and Thermal Properties of Solids” (Scientific Research Institute of Physics), “High Technologies” (Scientific and Design Bureau “Piezopribor”) of Southern Federal University.

The author expresses gratitude to the employees of the Department of Intellectual Materials and Nanotechnology of the Research Institute of Physics of Southern Federal University L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko and the supervisor I.A. Verbenko for their help in conducting the research.

The paper was written on the reports of the participants of the IX International School of Physical Materials Science (SPM-2019) with elements of a scientific school for young adults, Togliatti, September 9–13, 2019.

For citation: Glazunova E.V. The influence of $\text{Sr}(\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ on the phase formation and the structure of solid solutions based on the sodium-kalium niobate. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 1, pp. 15–22. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-1-15-22.