

## СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{AgNbO}_3$ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПЕРОВСКИТА

Соединения, изоморфные структурному типу перовскита, обладают уникальными с научной и практической точек зрения физическими свойствами (сегнетоэлектрическими, магнитными, сверхпроводящими), поэтому интенсивно исследуются в последние десятилетия. К числу таких соединений относятся сравнительно мало изученные серебросодержащие фазы на основе  $\text{AgNbO}_3$ , которые могут быть использованы для разработки новых бессвинцовых сегнетокерамических материалов [1], обладающих пироэлектрическими свойствами [2].

В настоящей работе исследованы особенности процессов фазообразования в системе  $\text{Ag}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$  при нагревании на воздухе в широком температурном интервале, определены составы продуктов твердофазного взаимодействия, выявлена гомогенная область существования твердого раствора  $\text{Ag}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$  со структурой типа перовскита, изучены микроструктура поверхности сегнетокерамических образцов и температурно-частотные зависимости их диэлектрических характеристик.

Синтез соединений проводили по стандартной керамической технологии на воздухе согласно [3]. Смеси исходных реагентов поликристаллических порошков  $\text{AgNO}_3$  «х.ч.»,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  «ос.ч.» и  $\text{WO}_3$  «ч.д.а.» с различным мольным соотношением были приготовлены путем тщательного механического перемешивания в агатовой ступке с добавлением небольшого количества этилового спирта в течение длительного времени. Шихта подвергалась многоступенчатому отжигу при 1023 К (2 ч), 1123 К (2 ч), 1223 К (4 ч) с промежуточными перетираниями после каждой изотермической выдержки для обеспечения максимального контакта твердых фаз. Полученную реакционную массу прессовали в виде цилиндрических образцов под давлением  $\sim 10$  МПа и отжигали при 1373 К в течение 3 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры за 10 ч. Керамика имела ярко-желтый цвет, плотность которой не превышала  $\sim 85\%$  от рентгеновской.

Рентгенографические данные получали при комнатной температуре с помощью дифрактометра Bruker D8 ADVANCE ( $\text{CuK}\alpha$ -

излучение). Методом качественного рентгенофазового анализа определяли фазовый состав образцов в процессе их синтеза после каждого этапа изотермического отжига и осуществляли контроль однофазности конечных продуктов реакции. Обработку дифрактограмм и уточнение структурных параметров проводили методом Ритвельда с применением программного комплекса GSAS.

Морфологию поверхности синтезированных соединений ниобата серебра и его производных исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM – 6510.

Температурные зависимости электрической емкости  $C(T)$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta(T)$  керамических образцов исследовали в интервале температур от 297 до 897 К двухконтактным методом с помощью измерителя RLC АКТАКОМ АМ-3028. Частотные зависимости диэлектрических характеристик изучали в диапазоне от 20 Гц до 1 МГц. Предварительно на торцевые поверхности керамических дисков ( $d = 8$  мм) и ( $l = 1-2$  мм) наносили тонкий слой серебряных электродов путем вжигания серебряной пасты при 873 К в течение 30 мин. Погрешности, связанные с краевыми электрическими полями и неравномерностью распределения электрического поля на поверхности электродов, не учитывали по причине их малого размера.

Результаты качественного рентгенофазового анализа показали сложный характер взаимодействия компонентов в исследуемых реакционных смесях  $(1-x)\text{AgNO}_3-(1-x)\text{Nb}_2\text{O}_5-x\text{WO}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ). Так, на дифрактограммах образцов, отожженных при 973 К, присутствовали максимумы, относящиеся к фазам состава  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  и  $\text{WO}_3$  соответственно, которые при дальнейшем ступенчатом увеличении температуры в интервале 1023 – 1223 К полностью реагируют с образованием конечных продуктов, изоморфных структурному типу перовскита. С помощью данных микронзондового анализа установлена однородность исследуемых образцов и близость их экспериментальных составов к теоретическим для  $\text{Ag}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$ .

Методом Ритвельда уточнены структурные характеристики перовскитоподобных кристаллических фаз, образующихся в данной оксидной системе при 1223 К. Как видно из рис. 1, экспериментально полученные и теоретически рассчитанные дифрактограммы образцов хорошо согласуются между собой.

Микроструктура образцов представлена частично расплавленными сросшимися многогранниками (рис. 2); размер частиц варьируется от 0.2 до 0.5 мкм.

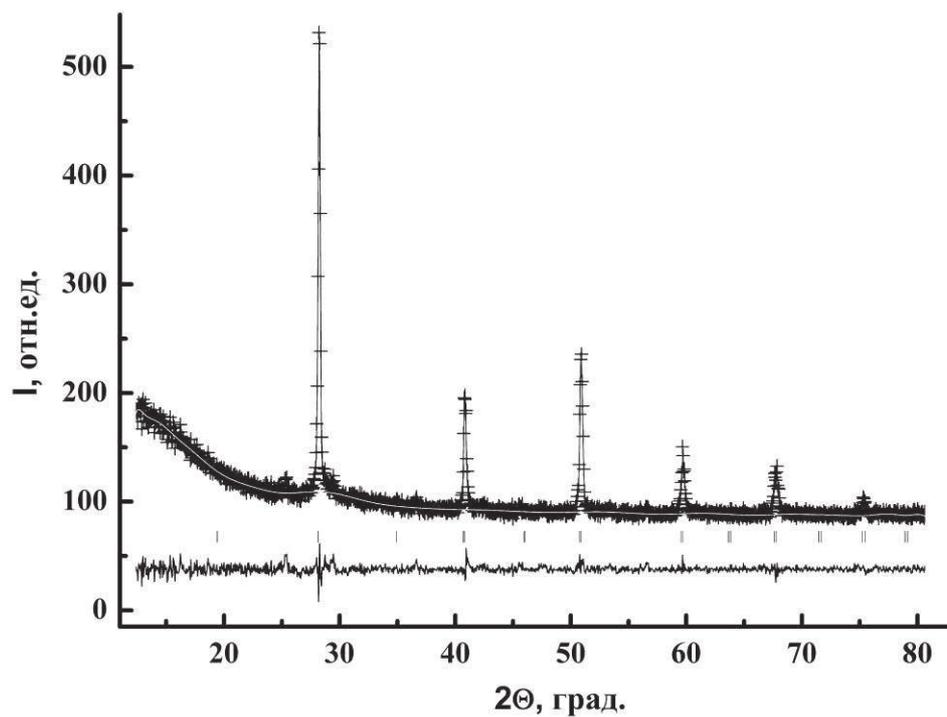


Рис. 1. Экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы фазы состава  $\text{Ag}_{0.6}\text{Nb}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_6$

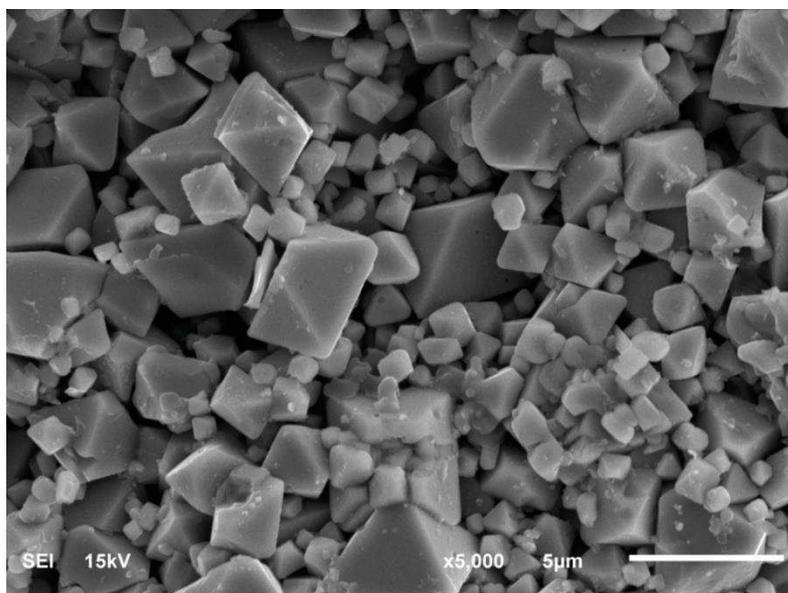


Рис. 2. Микрофотография образца состава  $\text{Ag}_{0.6}\text{Nb}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_6$ , спеченного при 1373 К

Для синтезированных керамических материалов со структурой типа перовскита установлено, что медленно охлажденные образцы от температуры последнего отжига (1373 К), при комнатной температуре характеризуются невысокими значениями диэлектрической проницаемости ( $\epsilon \approx 10$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta \approx 0.004$  при  $f = 1$  кГц). Исследуемые образцы не проявляют сильной диэлектрической дисперсии и ярко выраженных максимумов на температурных зависимостях диэлектрических проницаемости и потерь.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Титов, С.В. Модифицирование твердых растворов системы  $\text{NaNbO}_3\text{-LiNbO}_3$  различными ионами / С.В. Титов, Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, В.В. Титов, Л.А. Шилкина, С.И. Шевцова // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45, № 3. – С. 334–345.

2 Song, Li. Novel  $\text{AgNbO}_3$ -based lead-free ceramics featuring excellent pyroelectric properties for infrared detecting and energy-harvesting applications via antiferroelectric/ferroelectric phase-boundary design / Li Song, Hengchang Nie, Genshui Wang, Ningtao Liu, Mingxing Zhou, Fei Cao, Xianlin Dong // J. Mater. Chem. – 2019. – № 7. – P. 4403–4414.

3. Лупицкая, Ю.А. Образование соединений в системе  $\text{Ag}_2\text{O-Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  при нагревании / Ю.А. Лупицкая, Д.А. Калганов, М.В. Ключева // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 252–256.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00269