

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ 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 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 AgNO_3 «х.ч.», Nb_2O_5 «ос.ч.» и 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 ~ 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 Ag_2WO_4 и 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 микрозондового 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.

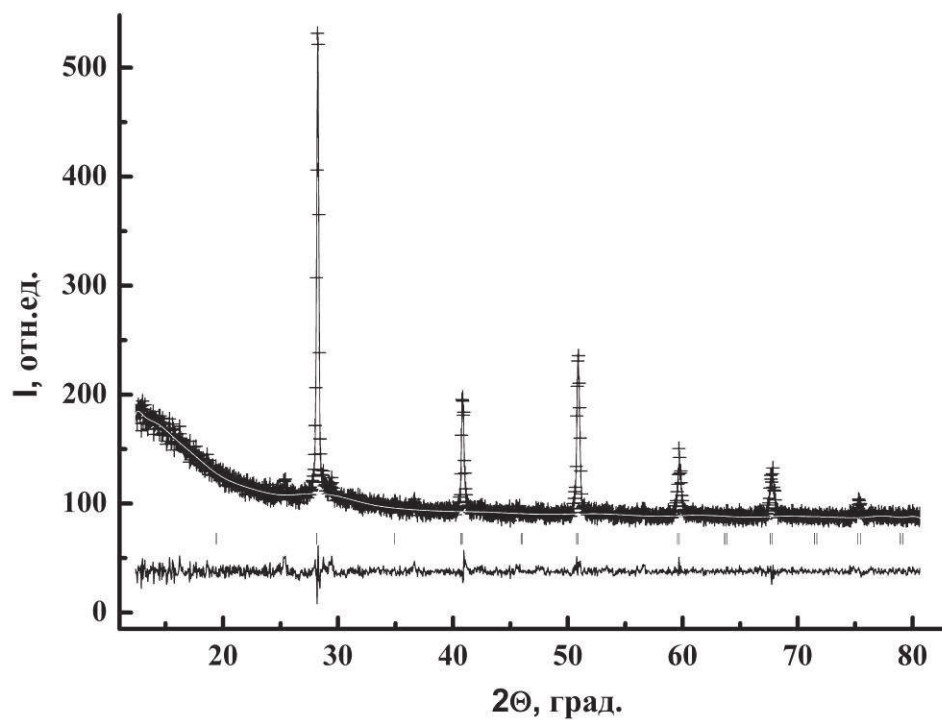


Рис. 1. Экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы фазы состава $\text{Ag}_{0.6}\text{Nb}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_6$

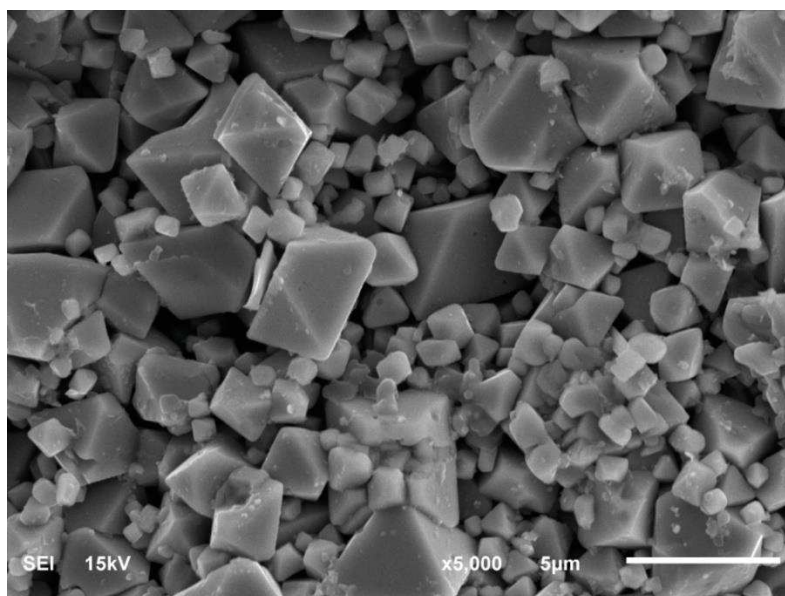


Рис. 2. Микрофотография образца состава $\text{Ag}_{0.6}\text{Nb}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_6$, спеченного при 1373 K

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 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