



УДК 538.975

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, УПРУГИЕ И НЕУПРУГИЕ СВОЙСТВА НОВОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА $\text{Na}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_3$

Л.Н. Коротков, А.И. Бочаров, Н.А. Толстых

Воронежский государственный технический университет,
Московский пр-т, 14, Воронеж, 394026, Россия, e-mail: l_korotkov@mail.ru;
lekha.bocharoff@yandex.ru; mad_nik@bk.ru

Аннотация. По двухстадийной керамической технологии получен новый керамический материал $\text{Na}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_3$, обладающий перовскитоподобной кристаллической решеткой. Основываясь на результатах инфранизкочастотной акустической и диэлектрической спектроскопии, а также дифференциального термического анализа установлено, что данный материал испытывает три размытых структурных фазовых перехода первого рода при температурах около 250, 425 и 475°C.

Ключевые слова: новый керамический материал, диэлектрическая проницаемость, фазовый переход, инфранизкочастотное внутреннее трение, модуль упругости, дифференциально-термический и рентгеноструктурный анализ.

Введение. До настоящего времени остаётся нерешенным вопрос о замене широко применяемых в различных областях промышленности и приборостроения, содержащих свинец сегнетоэлектрических материалов, получаемых на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (ЦТС) [1-3], на более экологически чистые материалы. Процесс получения твердых растворов на основе ЦТС приводит к большим выбросам в окружающую среду свинца и токсичных свинецсодержащих соединений, что негативно сказывается на экологической ситуации и состоянии здоровья человека.

Как альтернативу свинецсодержащим материалам типа ЦТС рассматривают соединения на основе ниобата натрия (NaNbO_3).

Номинально чистый кристалл NaNbO_3 имеет структуру перовскита. С понижением температуры в материале реализуется ряд фазовых переходов. Перечислим их в порядке понижения температуры: кубическая фаза $\text{U} \text{Pm}3\text{m} \rightarrow (913\text{K})$ тетрагональная $\text{T}_2 \text{P}4/\text{mbm} \rightarrow (848\text{K})$ ромбическая $\text{T}_1 \text{C}2\text{mm} \rightarrow (793\text{K})$ ромбическая $\text{S} \text{Pnmm} (753\text{K})$ ромбическая $\text{R} \text{Pmmm} \rightarrow (643\text{K})$ ромбическая антисегнетоэлектрическая фаза $\text{P} \text{Pbma} \rightarrow (170\text{K})$ ромбоэдрическая сегнетоэлектрическая фаза $\text{N} \text{R}3\text{c}$ [4]. Первые три высокотемпературных перехода являются переходами типа «смятия», связанными с разворотами кислородного октаэдра, остальные сопровождаются смещениями атомов ниобия.

Такое же разнообразие фазовых переходов наблюдается во многих твердых растворах на основе ниобата натрия, которые наряду с большой практической значимостью являются весьма привлекательными объектами с точки зрения исследования закономерностей изменения устойчивости сегнетоэлектрического и антисегнетоэлектрического состояний в перовскитах.

Исходя из вышеизложенного, целью данной работы являлось получение, экспериментальное исследование структуры, диэлектрических и инфранизкочастотных акустических свойств нового материала $\text{Na}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_3$, в котором, согласно теоретическим предсказаниям [5], можно ожидать возникновения сегнетоэлектрического состояния.



1. Методика измерения и образцы. Исследуемое соединение $\text{Na}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_3$ приготовлено по обычной двухстадийной керамической технологии [1]. В качестве исходных компонентов использовали порошки оксида висмута (Bi_2O_3), оксида скандия (Sc_2O_3), оксида ниобия (Nb_2O_5) и карбоната натрия (Na_2CO_3), взятые в стехиометрическом соотношении.

Исходные компоненты предварительно высушили при температуре 200°C в течение 3 часов и перемешивали в агатовой ступке с добавлением ацетона в течение 45 мин. После сушки суспензий при 100°C в течение 1 часа, был проведён предварительный синтез при температуре 630°C в течении 3-5 часов, необходимый для предотвращения потерь висмута. В дальнейшем температура поднималась до 950°C при выдержке отжига 10-14 часов.

После стадии синтеза помол шихты проводился в агатовой ступке в течение 60 минут. Измельчённый материал подвергался гранулированию для получения частиц материала требуемого размера (60-80 мкм). Для стадии спекания керамики были сформованы заготовки в виде дисков высотой 3 мм, диаметром 11 мм, методом одноосного прессования при давлении 250 МПа. Спекание заготовок проводили при температурах 1050°C – 1100°C , в течении 2-5 часов.

Рентгеноструктурные исследования (Cu K α -излучение), были проведены с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D2 PHASER (рис. 1). Для расшифровки рентгеновских спектров $I(2\theta)$ была использована компьютерная программа TOPAS 4.2 [6]. Установлено, что полученный материал является гомогенным и имеет псевдокубическую перовскитоподобную структуру с параметром элементарной ячейки $a \approx 3.99\text{\AA}$.

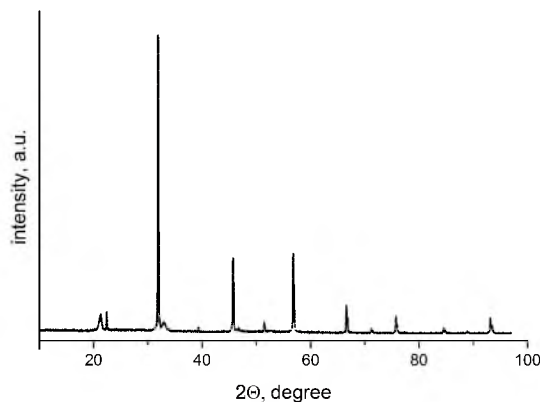


Рис. 1. Рентгенограмма керамики $\text{Na}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_3$.

Для изучения диэлектрических свойств на параллельные грани образцов были нанесены электроды методом вжигания серебряной пасты [1], в течение одного часа при температуре 500°C . Измерения диэлектрической проницаемости (ϵ') и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) материала в диапазоне частот (f) 500 Гц – 100 кГц осуществляли с использованием измерителя иммитанса E7-20 в интервале температур 20– 550°C . Температурные зависимости модуля сдвига (G) и внутреннего трения (Q^{-1}) были получены на частоте $f \approx 20$ Гц методом обратного крутильного маятника [7]. Тепловые свойства материала были изучены методом дифференциального термического анализа (ДТА).

2. Результаты эксперимента и обсуждение. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь представлены на рис. 2 и 3 соответственно.

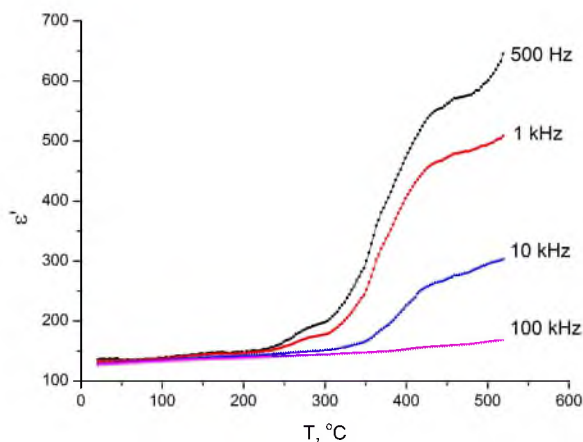


Рис. 2. Зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' от температуры для образца $\text{Na}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_3$ на различных частотах.

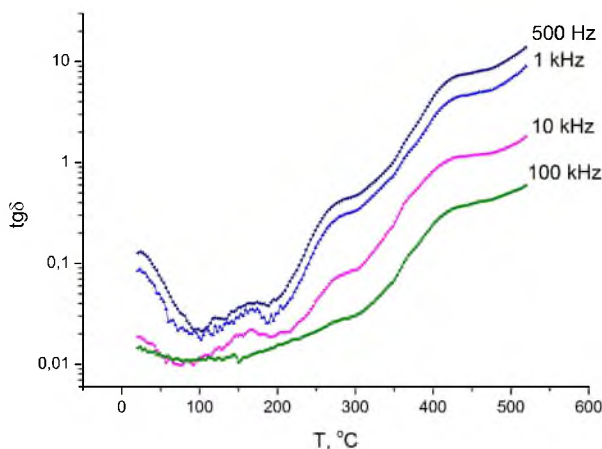


Рис. 3. Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ от температуры для образца $\text{Na}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_3$ на различных частотах.

Ниже $\approx 200^\circ\text{C}$ диэлектрическая проницаемость практически не зависит от частоты измерительного поля и слабо возрастает с повышением температуры. Выше $\approx 250^\circ\text{C}$ наблюдается значительная дисперсия ϵ' , при этом в интервале температур $250\text{--}300^\circ\text{C}$ зарегистрировано ступеньчатообразное возрастание диэлектрического отклика, сопровождаемое аномалией на зависимости $\text{tg}\delta(T)$ аналогичной формы (рис. 2). Данные особенности кривых $\epsilon'(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ уместно связать со структурным фазовым переходом в окрестностях 250°C . Наличие размытого максимума сигнала ДТА в этой области температур (рис. 3) говорит в пользу этого предположения.

Заметим, однако, что каких-либо отчетливых аномалий на температурных зависимостях внутреннего трения и модуля сдвига в диапазоне температур $250\text{--}300^\circ\text{C}$ не отмечено (рис. 5). Вероятно, это связано с маскирующим действием ряда других, не связанных с фазовым переходом, механизмов диссипации упругой энергии. Их исследование требует проведения дополнительных экспериментов, что выходит за рамки настоящей работы.

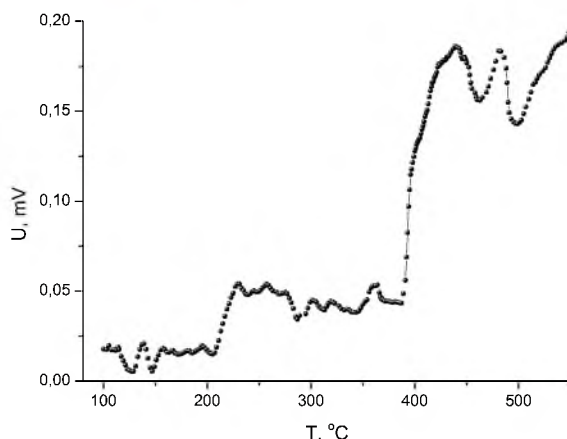


Рис. 4. Результаты дифференциального термического анализа для $\text{Na}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_3$.

Аналогичные по форме, но большие по величине аномалии на температурных зависимостях ϵ' и $\text{tg}\delta$ наблюдаются в интервале 350–500°C. Их появление, по-видимому, вызвано структурным фазовым переходом. Наличие такового недвусмысленно подтверждается существованием отчетливого минимума в окрестностях 475°C на температурной зависимости модуля G (рис. 5) и сильным сигналом ДТА (рис. 4), проходящим через максимум в этой области температур. Максимум ДТА представляет собой комбинацию, по меньшей мере, двух пиков, что позволяет говорить о последовательности двух размытых фазовых переходов, реализующихся около 425 и 475°C, соответственно.

Минимум на кривой $G(T)$ сопровождается широким пиком внутреннего трения (около 440°C), обусловленным движением межфазных границ в области фазового перехода первого рода [7]. Можно увидеть (ср. рис. 4 и рис. 5), что максимуму сигнала ДТА при $\approx 475^\circ\text{C}$ соответствует минимум на зависимости $G(T)$. Вместе с тем отчетливой аномалии на температурной зависимости модуля сдвига вблизи 425°C не наблюдается. Отсутствие таковой, вероятно, связано с тем, что последняя «нивелируется» крутым склоном кривой $G(T)$.

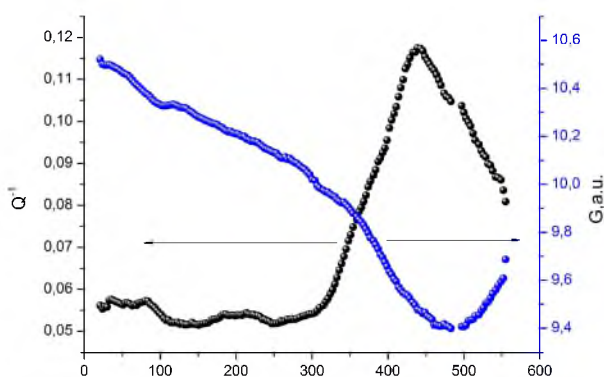


Рис. 5. Зависимость внутреннего трения Q^{-1} и модуля упругости G от температуры для $\text{Na}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_3$.

Заключение. В ходе выполнения настоящей работы был получен новый керамический материал – $\text{Na}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_3$. Методом рентгеновской дифрактометрии определены параметры кристаллической решетки, показано, что данный материал имеет перовскитоподобную структуру. Результаты исследования диэлектрических, инфранизкочастотных акустических и тепловых свойств свидетельствуют о том, что в интервале температур 20–550°C



$\text{Na}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_3$ последовательно претерпевает три структурных фазовых перехода первого рода при температурах около 250, 425 и 475 °C. Эти переходы, судя по виду температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, скорее всего, являются переходами типа «смятие», характерными для ниобата натрия [4].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №13-02-97506 р_центр_а.

Литература

1. Глозман И.А. Пьезокерамика // М: Энергия, 1972. – 288 с.
2. Zhang N., Ke W., Schneider T., Srinivasan G. // J. Phys: Condens. Matter. – 2006. – 18. – P.11013-11019.
3. Pan D.A., Bai Y., Chu W.Y., and Qiao L.J. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – 20. – 025203(4pp).
4. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др.; под ред Г.А. Смоленского / Л.: Наука. 1971. – 476 с.
5. Зиненко В.И., Замкова Н.Г., Жундин В.С., Павловский М.С. // ЖЭТФ. – 2012. – 141. – вып. 6. – С.1093-1101.
6. Bruker A X S 2008 TOPAS V4: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data.-User's Manual (Karlsruhe: Bruker AXS).
7. Gridnev S.A. // Ferroelectrics. – 1990. – 112. – P.107-127.

DIELECTRIC, ELASTIC AND INELASTIC PROPERTIES OF NEW CERAMIC MATERIAL $\text{Na}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_3$

L.N. Korotkov, A.I. Bocharov, N.A. Tolstyh

Voronezh State Technical University,
Moskovsky Av., 14, Voronezh, 394026, Russia, e-mail: l_korotkov@mail.ru;
lekha.bocharoff@yandex.ru; mad_nik@bk.ru

Abstract. New ceramic material $\text{Na}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_3$ with perovskite crystalline structure has been synthesized with using double-stage ceramic technology. Analysis of results of dielectric and acoustic spectroscopy and DTA measurements revealed at least three structural first order phase transitions in the vicinity of 250, 425 и 475 °C.

Key words: new ceramic material, dielectric permeability, phase transition, very-low-frequency internal friction, elastic modulus, differential thermal and X-ray analysis.