Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 537.226.3:539.24+548.7

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НИОБАТА ЛИТИЯ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ШИХТЫ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

М.Н. Палатников¹, О.Б. Щербина¹, С.М. Маслобоева^{1,2}, В.В. Ефремов¹, Д.В. Иваненко¹,
С.В. Владимирова¹

¹ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
имени И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН»

184029, Россия, Мурманская область, Апатиты, Академгородок, 26а

shcerbina@chemy.kolasc.net.ru

²филиал ФГБОУ ВО «Мурманский арктический университет» в г. Апатиты

184209, Россия, Мурманская область, Апатиты, Лесная, 29

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.356

Аннотация: В работе проведено сравнение структуры, механических и электрических свойств керамики, полученной на основе высокодисперсных монофазных порошков ниобата лития, синтезированных различными способами.

Ключевые слова: ниобат лития, дисперсность, керамика, микротвердость, модуль Юнга, зондовая микроскопия, импеданс-спектроскопия, механические и электрические характеристики.

1. Введение

Расширение областей использования ниобата лития в микроэлектронике, интегральной оптике, а также для медико-биологических приложений определяет необходимость его производства в виде кристаллов, керамики, микро- и наноразмерных порошков. Свойства керамики и кристаллов в значительной степени определяются характеристиками исходной шихты, такими как соотношение основных компонентов, монофазность, примесный и гранулометрический состав. Эти параметры шихты обеспечиваются технологией ее синтеза. Поэтому актуальна разработка новых технологий синтеза шихты ниобата лития и изучение влияния ее дисперсности на свойства получаемого материала.

2. Экспериментальная часть

Синтез порошков $LiNbO_3$ проводили в соответствии с технологической схемой, представленной на рис. 1. Для синтеза брали высокочистые фторидные ниобийсодержащие растворы ($C_{Nb(V)} = 2,24 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $C_{F^-} = 24,18 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), из которых получали гидратированный ниобат аммония $NH_4NbO_3(aq)$. Для этого подогретый фторидный раствор ниобия (V) постепенно добавляли к концентрированному раствору аммиака (25 %), взятому в избытке (~30 %) от стехиометрии. Синтез осуществляли при постоянном перемешивании и при pH не ниже 10–11. После выдерживания суспензии в течение ~30 мин образовавшуюся твердую фазу отфильтровывали и отмывали от фторид-

ионов репульпацией в ~3 %-ном растворе аммиака. Полученный гидратированный ниобат аммония герметизировали для предотвращения высыхания.

Рис. 1. Технологическая схема получения порошков ниобата лития.

К навеске ниобата аммония приливали раствор нитрата лития в мольном соотношении $[Li]/[Nb]=3,5$ и репульпировали при комнатной температуре в течение получаса при $S:L=1:8$ и $pH_{pulpr} \approx 7,8$. С помощью рН-метра раствором гидроксида лития доводили pH_{pulpr} до ≈ 9 . Сырой осадок отфильтровывали и сушили при температуре 70°C . Полученный $LiNbO_3(aq)$ прокачивали при температурах 500°C .

Химический состав продуктов синтеза контролировали гравиметрическим методом (определение Nb), а также методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Optima 8300 ИСП-АЭС. Фазовый состав определяли на дифрактометре ДРОН-2. Для идентификации фаз использовали базу

данных JCPDS. Удельную поверхность порошков измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ; FlowSorb II 2300; TriStar 3020 V1. 03).

Из полученного порошка $LiNbO_3$ по традиционной керамической технологии были приготовлены образцы, микроструктура которых изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM LEO 420. Механические характеристики образцов исследовались контактным методом с помощью зондового микроскопа-нанотвердомера NANOSKAN. Микротвердость (H , ГПа) керамик определялась методом сравнительной склерометрии [1], а модуль Юнга (E , ГПа) – по кривым подвода [2]. Для изучения диэлектрических свойств и проводимости на специально подготовленные керамические образцы диаметром ~ 10 мм и толщиной $\sim 1,5$ мм методом магнетронного напыления наносились платиновые электроды. Измерения выполнялись на приборе Solartron 1260 в диапазоне частот 1 Гц – 1 МГц в режиме ступенчатого нагрева. Методика позволяет корректно разделить вклады различных релаксационных процессов в измеряемые параметры и рассчитать значения статической удельной проводимости [3, 4].

3. Результаты и обсуждение

В соответствии с разработанной схемой (см. рис. 1) при прокалке прекурсора $LiNbO_3(aq)$ при 500°C в течение 2 часов получен порошок $LiNbO_3$ который по данным рентгенофазового анализа является монофазным (карточка 88-289). Согласно химическому анализу, прокаленный при 500°C порошок прекурсора содержит 4,56 мас.% Li и 65,3 мас.% Nb , что соответствует мольному отношению $[Li]/[Nb]=0,935$. Удельная поверхность порошка составляет $S_{red}=10,67\text{ м}^2/\text{г}$. Проведено сравнение структуры, механических и электрофизических свойств керамического образца № 1, приготовленного из этой шихты по традиционной керамической технологии ($T_{sint}=1100^\circ\text{C}$, 2 часа), и керамического образца № 2, полученного ($T_{sint}=1050^\circ\text{C}$, 2 часа) из монофазной, узкой гранулометрической фракции (удельная поверхность частиц $S_{red}=5,26\text{ м}^2/\text{г}$) порошка $LiNbO_3$ с соотношением $[Li]/[Nb]=1,04$, синтезированного по технологической схеме, описанной в работах [5, 6]. В структуре керамического образца № 1 присутствуют в основном крупные зерна от 2 до 50 мкм (см. рис. 2 а, б), что, по-видимому, обусловлено быстрыми процессами перекристаллизации при $T=1100^\circ\text{C}$ для образца, приготовленного из ультрадисперсной шихты со средним размером частиц около 121,5 нм. Кроме того, в зернах керамики образца № 1 образовалось

большое количество пор. Образец № 2 отличается большей структурной однородностью (см. рис. 2 в, г). Причем, основная доля кристаллитов в керамике имеет размер $\sim 0,2 \div 2,0$ мкм. При этом адгезионная способность зерен закономерно повышается и керамика обладает высокой микротвердостью. Результаты определения микротвердости методом сравнительной склерометрии [1] и модуля Юнга по кривым подвода представлены в Таблице 1. Из Таблицы 1 видно, что, несмотря на высокую дисперсность исходной шихты, образец № 1 обладает более высокой хрупкостью и низкой трещиностойкостью, чем образец № 2, что, по-видимому, связано с особенностями его микроструктуры.

Рис. 2. Структура и размерный состав керамических образцов ниобата лития: № 1 – а, б; № 2 – в, г.

Дисперсия комплексного импеданса $Z^*(\omega)$ образцов ниобата лития была исследована в интервале температур от комнатной до ~ 800 К. Диаграммы импеданса для каждого образца во всем исследованном

температурном диапазоне качественно подобны. На комплексных диаграммах для образцов № 1 и № 2 уверенно обнаруживается единственный релаксационный процесс Дебаевского типа в виде дуги полуокружности (см. рис. 3 а, б). Кроме того, в низкочастотной области для обоих образцов наблюдается проявление второго релаксационного процесса в виде «хвоста» (см. рис. 3), характеризующего электрические свойства приэлектродных областей исследуемой керамики. Наличие низкочастотных «хвостов» является следствием образования двойного электрического слоя вблизи электродов. Поскольку релаксация процесса ионной миграции в приэлектродном слое протекает достаточно медленно, он доминирует в импедансе при низких частотах (см. рис. 3). Для образца № 2, кроме релаксационного процесса в области низких частот, начинает проявляться ещё один релаксационный процесс в области высоких частот (см. рис. 3 б). С уменьшением размера зерен и, соответственно, увеличением площади межзеренных границ, в керамике высокочастотная дуга разрешается и становится возможным выделить отдельный вклад в общую электропроводность как объема, так и границ зерен.

Таблица 1. Значения микротвердости, модуля Юнга и механических характеристик керамического ниобата лития, приготовленного из шихты различного генезиса

S_{red} частиц шихты, м ² /г	10,67			5,26		
№ керамического образца	№ 1			№ 2		
Микротвердость (среднее значение) H , ГПа	5,0±0,8			5,0±2,17		
Модуль Юнга E , ГПа	175,7±4,0			188,7±2,9		
Нагрузка P , МН	10	15	20	10	15	20
Микрохрупкость, γ	0,46	0,53	0,58	0,28	0,36	0,32
Микропрочность, ГПа	1,13	1,16	1,23	1,47	1,68	1,68
Трещиностойкость, K_{IC} МПа·м ^{0,5}	1,44	1,42	1,55	1,9	2,02	2,01

Рис. 3. Диаграммы комплексного импеданса керамического $LiNbO_3$. Частоты указаны в (Гц): а – образец № 1 (747 К); б – образец № 2 (793 К).

В результате анализа диаграмм комплексного импеданса были определены значения удельной статической проводимости во всём исследованном диапазоне температур (см. рис. 4). По температурным зависимостям удельных статических проводимостей были определены

энтальпии активации носителей заряда (для образцов № 1 и № 2 равны $H_a = 1,08$ и $0,9$ эВ соответственно).

Рис. 4. Температурные зависимости статической удельной проводимости керамических образцов $LiNbO_3$: 1 – образец № 1, 2 – образец № 2.

Рис. 5 Температурные зависимости реальной части диэлектрической проницаемости керамических образцов $LiNbO_3$: а – образец №1, б – образец №2.

Данные величины энтальпии активации свойственны для объемной ионной проводимости. Была изучена дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости. Реальная часть температурной зависимости $\varepsilon(T)$ представлена на рис. 5. Дисперсия диэлектрической проницаемости керамического $LiNbO_3$ в диапазоне температур $\sim 300-550$ К незначительна. Резкий рост реальной части диэлектрической проницаемости и существенная дисперсия в области низких частот начинается лишь после ~ 600 К (см. рис. 5). Высокие значения ε вблизи комнатной температуры и её последующее уменьшение связано с наличием в образце воды и ее испарением при повышении температуры образца (см. рис. 5).

4. Заключение

По обычной керамической технологии из мелкодисперсной шихты

($S_{red} = 10,67$ и $5,26$ м²/г), полученной различными способами приготовлены образцы керамики ниобата лития. Показано, что микроструктура и механические характеристики керамических образцов в значительной степени определяются температурой спекания керамики. Так, образец № 1, приготовленный из более мелкодисперсной шихты, но спеченный при более высокой температуре ($T_{sint} = 1100$ °С, 2 часа), чем образец № 2 ($T_{sint} = 1050$ °С, 2 часа), обладает меньшей величиной модуля Юнга, более высокой хрупкостью и низкой трещиностойкостью, что, по-видимому, связано с особенностями его микроструктуры, состоящей из более крупных зерен. В интервале температур от комнатной до ~ 800 К исследована дисперсия комплексного импеданса $Z^*(\omega)$ образцов $LiNbO_3$ № 1 и № 2. На комплексных диаграммах для обоих образцов уверенно обнаруживается единственный релаксационный процесс Дебаевского типа в виде дуги полуокружности. По температурным зависимостям удельных статических проводимостей определены энтальпии активации носителей заряда, характерные для объемной ионной проводимости. В диапазоне температур 300–800 К изучена дисперсия диэлектрической проницаемости.

Работа выполнена в рамках Программы №5 фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН «Создание новых видов продукции из минерального и органического сырья».

Библиографический список:

1. **Oliver, W.C.** An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // Journal of Materials Research. – 1992. – V. 7. – I. 6. – P. 1564-1583.
2. **Усеинов, А.С.** Измерение модуля Юнга сверхтвердых материалов с помощью сканирующего зондового микроскопа «НаноСкан» / А.С. Усеинов // Приборы и техника эксперимента. – 2004. – № 1. – С. 134-138.
3. **Tsai, Y.-T.** Nonlinear least-squares analyses of complex impedance and admittance data for solid electrolytes / Y.-T. Tsai, D.H. Whitmore // Solid State Ionics. – 1982. – V. 7. – I. 2. – P. 129-139.
4. **Jonscher, A.K.** Dielectric relaxation in solids / A.K. Jonscher. – London: Chelsea Dielectrics Press Limited, 1983. – 380 p.
5. **Маслобоева, С.М.** Получение и исследование микрокристаллических порошков ниобата и танталата лития / С.М. Маслобоева, М.Н. Палатников, Л.Г. Арутюнян и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2016. – Вып. 8. – С. 239-246.
6. **Palatnikov, M.N.** Research of particularities in formation of microstructures, mechanic and electric properties of lithium niobate ceramics in dependence to the initial charge dispersity / M.N. Palatnikov, O.B. Shcherbina, S.M. Masloboeva, V.V. Efremov // Non-ferrous Metals. – 2017. – № 1. – P. 3-7.