

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

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

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

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 о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров 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. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

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

ББК Ж36:Г5+В379

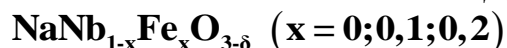
Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



Е.В. Барабанова, Н.М. Оспельников, А.И. Иванова
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33
pechenkin_kat@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.016

Аннотация. Введение легирующих примесей является классическим способом модификации свойств сложных оксидов семейства перовскита с общей формулой ABO_3 . В качестве основы для создания твердых растворов широко используется ниобат натрия NaNbO_3 . Введение замещающих катионов проводится как по позиции A , так и по позиции B . При этом особый интерес представляет случай, когда валентность легирующей примеси больше или меньше валентности исходного катиона в узле. В этом случае образуется дефектная структура, которая может обладать уникальными свойствами. Данная работа посвящена исследованию электрофизических свойств керамики ниобата натрия с примесью Fe^{3+} . Замещение производилось по позициям катионов ниобия Nb^{5+} . Показано, что для таких составов характерно значительное увеличение электропроводности, понижение температуры Кюри и размытие фазового перехода.

Ключевые слова: ионная проводимость, катионная вакансия, сегнетоэлектрические твердые растворы, ниобат натрия, диэлектрическая проницаемость, размытый фазовый переход, сегнетоэлектрики-релаксоры.

1. Введение

Структура перовскита является благоприятной для формирования сегнетоэлектрических свойств. Она характерна для многих материалов, таких как BaTiO_3 , $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (ЦТС) и т.д., в которых достигаются максимальные значения практически важных пьезоэлектрических, диэлектрических, пироэлектрических параметров. Недостатком систем на основе ЦТС является использование в их производстве токсичных соединений, содержащих свинец [1]. Поэтому сегодня во всем мире ведется работа по поиску сегнетоэлектрических материалов бессвинцовых систем, которые обладали бы таким же высоким показателями. Твердые растворы на основе ниобатов щелочных металлов являются перспективной заменой свинецсодержащей системы ЦТС. В частности, интерес представляют системы на основе ниобата натрия NaNbO_3 . Данный материал проявляет как сегнетоэлектрические, так и антисегнетоэлектрические свойства в зависимости от внешних воздействий и условий получения [2, 3]. Кроме того, согласно литературным данным эти фазы могут сосуществовать в ниобате натрия [4]. Также для него характерно наличие большого числа фазовых переходов ниже температуры Кюри [5-7]. Для модификации свойств и

получения оптимальных значений пьезо- и пироэлектрических, электрооптических параметров в ниобат натрия вводятся различные примеси [8] или создаются твердые растворы на его основе [9, 10].

2. Объект исследований

В качестве объектов исследования была выбрана керамика ниобата натрия ($NaNbO_3$ – *NN*) и ее твердый раствор с железом (*NNF*). Для их синтеза использовались следующие исходные компоненты: Na_2CO_3 , Nb_2O_5 , а также Fe_2O_3 . Шихта для ниобата натрия составлялась в стехиометрической пропорции. В случае синтеза твердого раствора вводился трехвалентный катион железа в позицию пятивалентного катиона ниобия в соотношениях $Fe/Nb=1/9$ ($NaNb_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$ – *NNF0,1*) и $Fe/Nb=2/8$ ($NaNb_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ – *NNF0,2*). Компоненты смешивались в среде этилового спирта. После чего производилось прессование и последующий синтез в муфельной печи при 700 °С. Далее спеки повторно измельчали. Из порошка спрессовывали заготовки в форме диска и спекали при 1100 °С. Получившиеся образцы имели диаметр 10 мм и толщину 1,6 мм. Металлизация образцов производилась путем вжигания серебряной пасты при температуре 450 °С в муфельной печи.

3. Методика исследований

Исследование структуры керамики проводилось при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL 6610 LV в режиме вторичных электронов. Методом диэлектрической спектроскопии были исследованы электрофизические свойства спеченных образцов. Для этого измерялся тангенс угла диэлектрических потерь и ёмкость образцов на фазочувствительном измерителе Вектор-175 в диапазоне температур 30–655 °С и на частотах 10^{-1} – 10^6 Гц. По полученным данным определялась комплексная диэлектрическая проницаемость и удельная проводимость составов.

4. Результаты исследования структуры и электрофизических свойств твердых растворов $NaNb_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,1; 0,2$)

Согласно результатам РЭМ исследований в образцах керамики *NN* зерна по форме близки к сферическим. При этом сами образцы имеют большое число пор, что препятствует плотному прилеганию зерен (см. рис. 1 а). Размер зерен составляет 1,5–2 мкм. В образцах, содержащих железо, форма зерен также близка к сферической. В зернах четко выражены ступени роста. Форма и размер зерен в обоих случаях (*NNF0,1* и *NNF0,2*)

практически одинаковы. Несмотря на такую форму зерен, из-за неоднородности по размеру они достаточно плотно упакованы. Можно наблюдать точки тройного стыка, характерные для равновесной структуры (см. рис. 1 б, в). Крупных пор, сравнимых по размерам с зернами, не наблюдается. Средний размер зерен составляет 2,5–3 мкм.

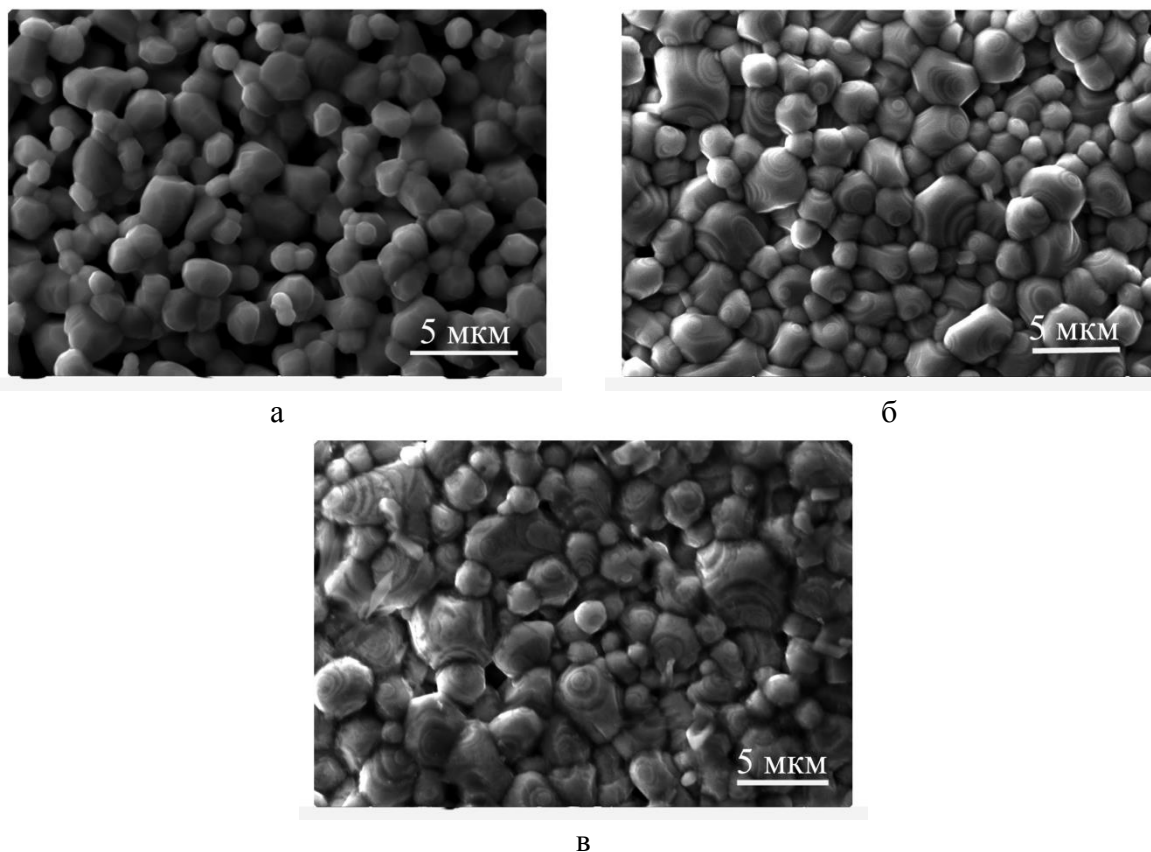


Рис. 1. РЭМ изображения структуры керамики: а – NN , б – $NNF_{0,1}$, в – $NNF_{0,2}$.

Исследование температурной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости показало, что для керамики $NNF_{0,1}$ при 620°C наблюдается максимум, соответствующий фазовому переходу, при измерении на частоте 1 кГц. В случае состава $NNF_{0,2}$ максимум соответствует более низкой температуре – 580°C . В случае чистого ниобата натрия максимума не наблюдается (см. рис. 2 а). Это связано с тем, что согласно литературным данным [5-7] фазовый переход из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу в данных материалах должен происходить при температуре 650°C . В нашем эксперименте это предельно возможная для измерения температура. Поэтому зафиксировать фазовый переход в керамике ниобата натрия не удалось. По полученным данным можно сделать вывод о том, что увеличение концентрации железа в решетке ниобата натрия приводит к снижению температуры Кюри.

Кроме того, при легировании железом увеличивается значение действительной части диэлектрической проницаемости ε' .

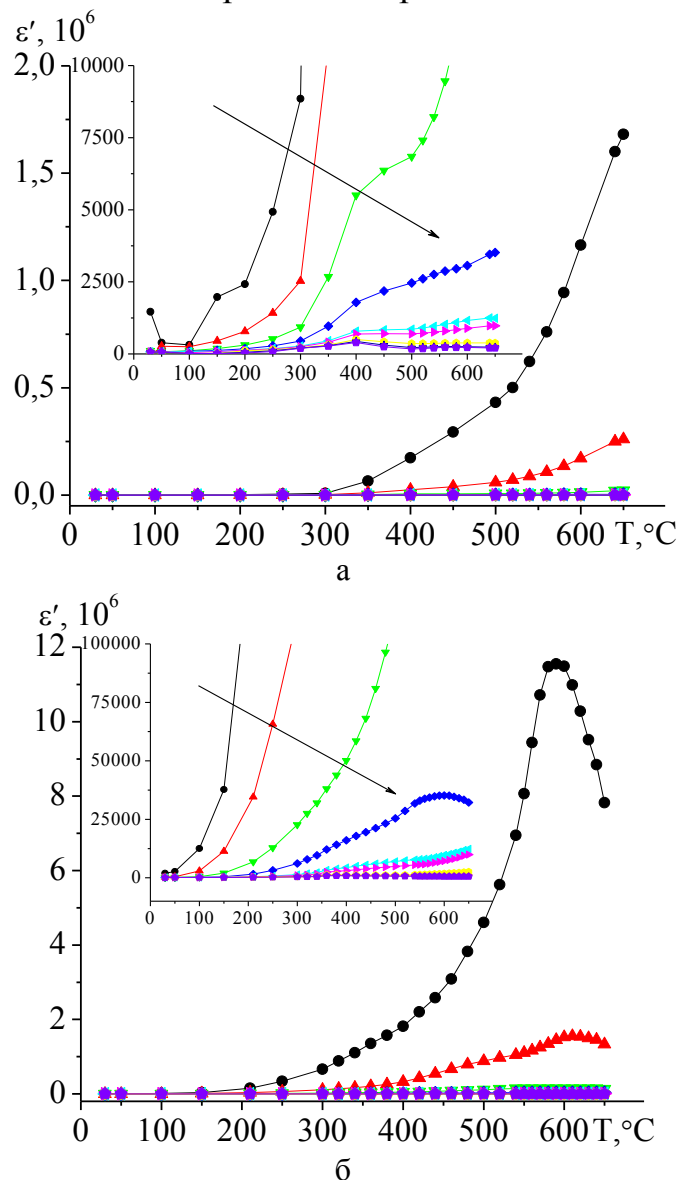


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для образцов *MN* (а) и *NNF0,2* (б) в диапазоне частот от 1 до 10^6 Гц (стрелкой указано направление увеличения частоты. Промежуточные частоты: 10; 145; 1160; 9268; 15620; $125 \cdot 10^3$; $594,8 \cdot 10^3$ Гц).

Измерения температурной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости на разных частотах показало, что при увеличении частоты внешнего поля для образцов *NNF0,1* и *NNF0,2* максимум $\varepsilon'(T)$, соответствующий фазовому переходу, сдвигается в сторону более высоких температур (см. рис. 2 б). Такое поведение характерно для сегнетоэлектриков-релаксоров. В них разупорядочение

структуры приводит к неоднородности локальных сегнетоэлектрических свойств. Таким образом, в разных точках объема образца фазовый переход происходит при различных температурах. Такое поведение согласуется со структурой исследуемых составов, так как замещение ионов ниобия ионами железа приводит к разупорядочению типа замещения, когда ионы разного сорта располагаются беспорядочно в одних и тех же узлах решетки. При исследовании температурной зависимости ε' на разных частотах можно наблюдать промежуточный максимум примерно при температуре 400 °С. Наиболее ярко он выражен в керамике чистого ниобата натрия. Это промежуточный максимум, соответствующий фазовому переходу из фазы с ромбоэдрической в тетрагональную симметрию. При легировании железом и увеличении его концентрации максимум сглаживается и становится менее заметным. В отличие от температуры Кюри его положение от частоты не зависит.

Исследования дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости также показали, что при замещении ионов ниобия ионами железа сильно увеличиваются диэлектрические потери. Для выяснения причин такого поведения была рассчитана удельная электропроводность образцов. По полученным данным в керамике легированной железом величина проводимости больше, чем в чистом ниобате натрия: проводимость выросла до величины $4 \cdot 10^{-2}$ См/м при 600 °С, что является нижним пороговым значением для проводимости ионных проводников (см. рис. 3). Стоит отметить, что зависимость проводимости от концентрации железа не установлена. В образце с $x=0,1$ проводимость немного больше, чем в образце с $x=0,2$. Частотная зависимость электропроводности $\sigma(\omega)$ следует соотношению:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n, \quad (1)$$

где параметры A и n , как и σ_{dc} , зависят от T , σ_{dc} – проводимость на постоянном токе. Второе слагаемое в данном выражении представляет собой поляризационную составляющую проводимости, которая подчиняется универсальному фрактально-степенному закону [11]. Таким образом, как видно из представленных данных проводимость исследуемой керамики значительно зависит от частоты внешнего поля, но в области низких частот график $\sigma(\omega)$ выходит на плато.

Путем экстраполяции графиков $\sigma(\omega)$ к пределу $\omega \rightarrow 0$ из данных экспериментальных зависимостей было определено значение σ_{dc} при различных температурах. Температурные исследования электропроводности показали, что проводимость твердых растворов на основе NV имеет термически активационный характер, т.е. растет с увеличением температуры. Рост проводимости на постоянном токе с

увеличением температуры подчиняется экспоненциальному закону Аррениуса:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (2)$$

где E_a – энергия активации, k – постоянная Больцмана. Таким образом, исходя из формулы (2), можно вычислить энергию активации проводимости на постоянном токе через тангенс угла наклона прямой $\ln[\sigma_{dc}](1/T)$ (см. рис. 3 г). Для наших составов E_a принимает следующие значения для NN , $NNF0,1$, $NNF0,2$: 0,6;0,41;0,48 эВ соответственно.

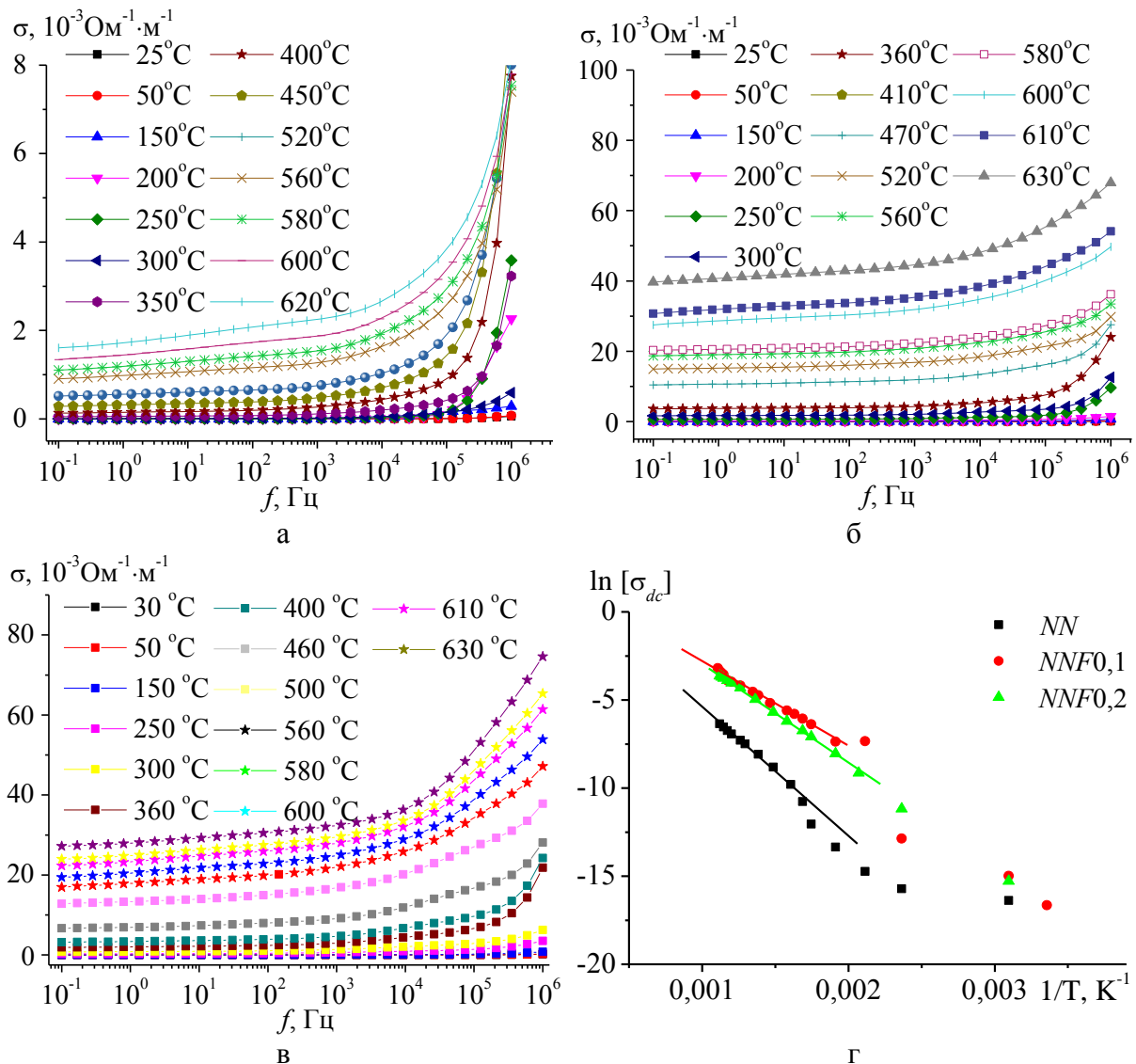


Рис. 3. Частотная зависимость проводимости при различных температурах: а – NN , б – $NNF0,1$, в – $NNF0,2$, г – зависимость проводимости на постоянном токе от $1/T$ для всех исследуемых составов.

Снижение энергии активации при введении примеси железа

объясняет рост проводимости. Так как валентность катиона железа Fe^{3+} , а ниобия Nb^{5+} , то в данном случае железо выступает как акцепторная примесь. Введение данной примеси компенсируется образованием вакансий кислорода [12, 13]. Это в свою очередь способствует росту ионной проводимости по вакансиям в анионной подрешетке. Стоит отметить, что изменение концентрации железа с 0,1 до 0,2 не увеличивает проводящих свойств, а наоборот, незначительно снижает их.

5. Заключение

Таким образом, по результатам проведенной работы можно сделать вывод, что введение акцепторной примеси Fe^{3+} в керамику ниобата натрия приводит к значительному росту проводимости и диэлектрической проницаемости в области высоких температур. Кроме того, происходит размытие фазового перехода и появление релаксорных свойств, связанных с разупорядочением катионов в *B* позициях. Это сопровождается снижением температуры Кюри. Данные изменения отрицательно сказываются на сегнетоэлектрических применениях полученных твердых растворов, но открывают перспективу для их изучения в качестве твердотельных электролитов.

Работа выполнена с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Библиографический список:

1. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union L 37. – 2003. – V. 46. – P. 19-23.
2. **Резниченко, Л.А.** Свойства нестехиометрического ниобата натрия / Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, и др. // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72. – Вып. 3. – С. 43-47.
3. **Fritsch, D.** Electronic and optical properties of sodium niobate: a density functional theory study / D. Fritsch // Advances in Materials Science and Engineering. – 2018. – V. 2018. – Art. ID 6416057. – 10 p. DOI: 10.1155/2018/6416057.
4. **Shakhovoy, R.A.** Ferroelectric *Q* and antiferroelectric *P* phases' coexistence and local phase transitions in oxygen-deficient $NaNbO_3$ / R.A. Shakhovoy, S.I. Raevskaya, L.A. Shakhovaya, et al. // Journal of Raman Spectroscopy. – 2012. – V. 43. – I. 8. – P. 1141-1145. DOI: 10.1002/jrs.3140.
5. **Bondareva, V.S.** Thermal and physical properties of sodium niobate ceramics over a wide temperature range / V.S. Bondareva, A.V. Kartasheva, M.V. Goreva, et al. // Physics of the Solid State. – 2013. – V. 55. – I. 4. – P. 821-828. DOI: 10.1134/S1063783413040045.
6. **Megaw, H.D.** The seven phases of sodium niobate / H.D. Megaw // Ferroelectrics. – 1974. – V. 7. – I. 1. – P. 87-89. DOI: 10.1080/00150197408237956.
7. **Wood, E.A.** Polymorphism in potassium niobate, sodium niobate, and other ABO_3

compounds / E.A. Wood // Acta Crystallographica. – 1951. – V. 4. – I. 4. – P. 353-362. DOI: 10.1107/S0365110X51001112.

8. **Позднякова, И.В.** Изменение температуры Кюри в поликристаллическом ниобате натрия-лития с различной термодинамической предысторией / И.В. Позднякова, Л.А. Резниченко // Письма в журнал технического физики. – 2000. – Т. 26. – Вып. 14. – С. 24-27.

9. **Крайник, Н.Н.** Антисегнетоэлектричество в соединениях со структурой типа перовскита / Н.Н. Крайник // Известия АН СССР. Серия физическая. – 1964. – Т. 28. – Вып. 4. – С. 643-648.

10. **Efremov, V.V.** Phase states and dielectric properties of $Li_{0,17}Na_{0,83}Nb_yTa_{1-y}O_3$ ceramic solid solutions prepared by high-pressure, high-temperature synthesis / V.V. Efremov, M.N. Palatnikov, Yu.V. Radyush, O.B. Shcherbina // Inorganic Materials. – 2019. – V. 55. – I. 5. – P. 509-515. DOI: 10.1134/S0020168519050030.

11. **Jonscher, A.K.** Dielectric relaxation in solids / A.K. Jonscher. – London: Chelsea Dielectrics Press, 1983. – XIII, 380 p.

12. **Палатников, М.Н.** Диэлектрические свойства и проводимость сегнетоэлектрических твердых растворов $Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$ и $Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,111}Nb_{0,889}O_3$ / М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, В.В. Ефремов, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – № 11. – С. 1361-1367.

13. **Sirotnin, Yu.I.** Fundamentals of crystal physics / Yu.I. Sirotnin, M.P. Shaskolskaya; translated by V. Snigirevskaya. – М.: Mir, 1982. – 654 p.

References:

1. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union L 37. – 2003. – V. 46. – P. 19-23.

2. **Reznichenko, L.A.** Properties of nonstoichiometric sodium niobate / L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, O.N. Razumovskaya, et al. // Technical Physics. – 2002. – V. 47. – I. 3. – P. 325-329. DOI: 10.1134/1.1463122.

3. **Fritsch, D.** Electronic and optical properties of sodium niobate: a density functional theory study / D. Fritsch // Advances in Materials Science and Engineering. – 2018. – V. 2018. – Art. ID 6416057. – 10 p. DOI: 10.1155/2018/6416057.

4. **Shakhovoy, R.A.** Ferroelectric Q and antiferroelectric P phases' coexistence and local phase transitions in oxygen-deficient $NaNbO_3$ / R.A. Shakhovoy, S.I. Raevskaya, L.A. Shakhovaya, et al. // Journal of Raman Spectroscopy. – 2012. – V. 43. – I. 8. – P. 1141-1145. DOI: 10.1002/jrs.3140.

5. **Bondareva, V.S.** Thermal and physical properties of sodium niobate ceramics over a wide temperature range / V.S. Bondareva, A.V. Kartasheva, M.V. Goreva, et al. // Physics of the Solid State. – 2013. – V. 55. – I. 4. – P. 821-828. DOI: 10.1134/S1063783413040045.

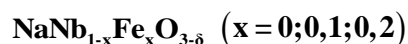
6. **Megaw, H.D.** The seven phases of sodium niobate / H.D. Megaw // Ferroelectrics. – 1974. – V. 7. – I. 1. – P. 87-89. DOI: 10.1080/00150197408237956.

7. **Wood, E.A.** Polymorphism in potassium niobate, sodium niobate, and other ABO_3 compounds / E.A. Wood // Acta Crystallographica. – 1951. – V. 4. – I. 4. – P. 353-362. DOI: 10.1107/S0365110X51001112.

8. **Pozdnyakova, I.V.** Effect of thermodynamic prehistory on the Curie temperature of polycrystalline sodium lithium niobate / I.V. Pozdnyakova, L.A. Reznichenko // Technical Physics Letters. – 2000. – V. 26. – I. 7. – P. 603-604.
9. **Krainik, N.N.** Antisegnetoelektrichestvo v soedineniyakh so stukturoi tipa perovskita [Antiferroelectricity in compounds with a perovskite-type structure] / N.N. Krainik // Izvestiya AN SSSR. Seriya fizicheskaya. – 1964. – V. 28. – I. 4. – P. 643-648. (In Russian).
10. **Efremov, V.V.** Phase states and dielectric properties of $Li_{0,17}Na_{0,83}Nb_yTa_{1-y}O_3$ ceramic solid solutions prepared by high-pressure, high-temperature synthesis / V.V. Efremov, M.N. Palatnikov, Yu.V. Radyush, O.B. Shcherbina // Inorganic Materials. – 2019. – V. 55. – I. 5. – P. 509-515. DOI: 10.1134/S0020168519050030.
11. **Jonscher, A.K.** Dielectric relaxation in solids / A.K. Jonscher. – London: Chelsea Dielectrics Press, 1983. – XIII, 380 p.
12. **Palatnikov, M.N.** Dielectric properties and conductivity of ferroelectric solid solutions $Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$ and $Li_{0,07}Na_{0,93}Ta_{0,111}Nb_{0,889}O_3$ / M.N. Palatnikov, V.A. Sandler, V.V. Efremov, N.V. Sidorov, V.T. Kalinnikov // Inorganic materials. – 2011. – V. 47. – I. 11. – P. 1242 – 1248. DOI: 10.1134/S0020168511110185.
13. **Sirotnin, Yu.I.** Fundamentals of crystal physics / Yu.I. Sirotnin, M.P. Shaskolskaya; translated by V. Snigirevskaya. – M.: Mir, 1982. – 654 p.

Original paper

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS



E.V. Barabanova, N.M Ospel'nikov, A.I. Ivanova
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.016

Abstract: Introduction of dopants is a classic method for modifying properties of perovskite complex oxides of the family of general formula ABO_3 . Sodium niobate $NaNbO_3$ is widely used as a basis for creating solid solutions. The introduction of substitutional cations is carried out at both position *A* and at position *B*. Of particular interest is the case when valence of the dopant is greater or less than valence of the initial cation at the site. In this case, a defected structure is formed, which may have unique properties. This work is devoted to study of the electrical properties of sodium niobate ceramics doped with Fe^{3+} . The substitution was carried out according to positions of the niobium cations Nb^{5+} . It is shown that such compositions are characterized by a significant increase in electrical conductivity, a decrease in the Curie temperature, and a diffuse of the phase transition.

Keywords: ionic conductivity, cation vacancy, ferroelectric solid solutions, sodium niobate, dielectric permittivity, diffuse phase transition, ferroelectric relaxors.

Барабанова Екатерина Владимировна – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Оспельников Никита Михайлович – магистрант, физико-технический факультет ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Иванова Александра Ивановна – к.ф.-м.н., доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Ekaterina V. Barabanova – Ph. D., Docent, Docent of the Applied Physics Department, Tver State University

Nikita M. Ospel'nikov – graduate student, Physics and Technology Faculty, Tver State University

Alexandra I. Ivanova – Ph. D., Docent of the Applied Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 5.09.2020; после рецензирования/ revised: 5.10.2020; принята/accepted 10.10.2020.