

Синтез и диэлектрические свойства твердых растворов модифицированного ниобата натрия и калия

© И. Смелтере^{1,2}, М. Антонова¹, А. Калване¹, К. Борманис¹, М. Ливиньш¹

¹ Институт физики твердого тела Латвийского университета, Рига, Латвия

² Центр инноваций и развития биоматериалов Рижского технического университета, Рига, Латвия

E-mail: bormanis@cfi.lu.lv

Изучены синтез, микроструктура и диэлектрические свойства бесвинцовых керамических материалов на основе ниобатов калия и натрия. По традиционной керамической технологии из оксидов путем твердофазных реакций синтезированы составы $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Nb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($x = 0.01, 0.02, 0.04$; $y = 0.04, 0.07$). Добавление окиси марганца после синтеза содействовало процессу спекания и уплотнению керамических образцов. Исследовано влияние второго компонента — BaTiO_3 — на микроструктуру, плотность и диэлектрические характеристики растворов. Рентгенодифракционный анализ полученных образцов подтверждает наличие чистой перовскитной фазы без признаков другой фазы. Температурные зависимости диэлектрических параметров указывают на размытый фазовый переход.

Работа частично поддержана Европейским социальным фондом в рамках проекта „Междисциплинарные исследования молодых ученых по технологии биоматериалов“ N 2009/0199/1DP/1.1.1.2.0/09/APIA/VIAA/090 (PVS ID 1380).

1. Введение

Свинцоводержащая пьезокерамика известна как перспективный материал для приложений. Эти материалы используются в производстве различных устройств на протяжении нескольких десятилетий. В большинстве случаев для синтеза такой керамики используют оксид свинца. Свинец и содержащие его химикаты токсичны, и их следует заменить или по крайней мере сократить их потребление [1].

В качестве бесвинцовых материалов в настоящее время в основном исследуется керамика на основе $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (KNN), $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, имеющая структуру перовскита [2–6]. KNN является перспективным материалом в связи с его высокой температурой фазового перехода ($\sim 420^\circ\text{C}$), однако его диэлектрические свойства требуют дальнейших исследований. Синтезировать чистый KNN и получить плотную керамику трудно. Легирование KNN различными оксидами способствует процессу спекания и уплотнения керамики [7–9].

Оксид марганца считается эффективным легирующим материалом для варьирования технологии и свойств бесвинцовой керамики. Ионы марганца и ионы *B* в решетке ABO_3 имеют различную валентность. Увеличение отношения Mn/B вызывает возрастание концентрации вакансий и создание дефектов акцепторного типа [10]. Наши предыдущие результаты показали положительное влияние легирования марганцем на свойства KNN [11].

В настоящей работе синтезирована бесвинцовая керамика стехиометрического состава $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Nb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($x = 0.01, 0.02, 0.04$; $y = 0.04, 0.07$) и исследованы ее свойства.

2. Синтез и методика исследований

Керамика на основе KNN состава $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Nb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($x = 0.01, 0.02, 0.04$; $y = 0.04, 0.07$) изготавливалась традиционным методом твердофазного синтеза. В качестве исходных материалов были использованы Na_2CO_3 (99.0%), K_2CO_3 (99.9%), Nb_2O_5 (99.5%), Sb_2O_5 (99.5%), BaCO_3 , TiO_2 . С целью удаления влаги порошки до взвешивания подвергались сушке при 200°C в течение 4 h.

Гомогенизация и измельчение сырья проводились в агатовых шаровых мельницах в среде безводного спирта

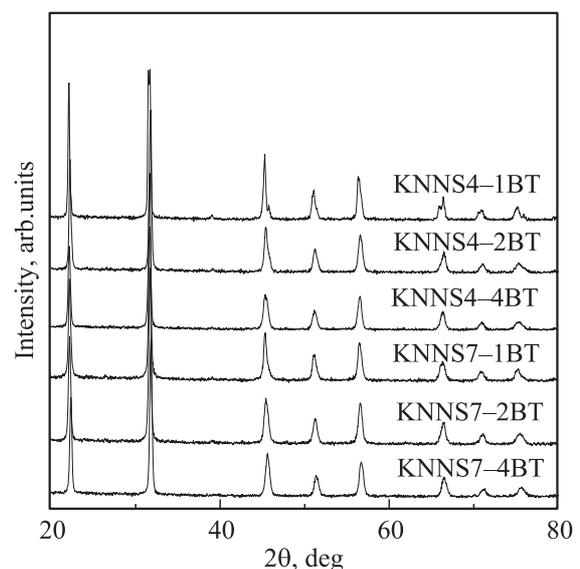


Рис. 1. Рентгенодифракционная картина керамики $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Nb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3-x\text{BaTiO}_3$.

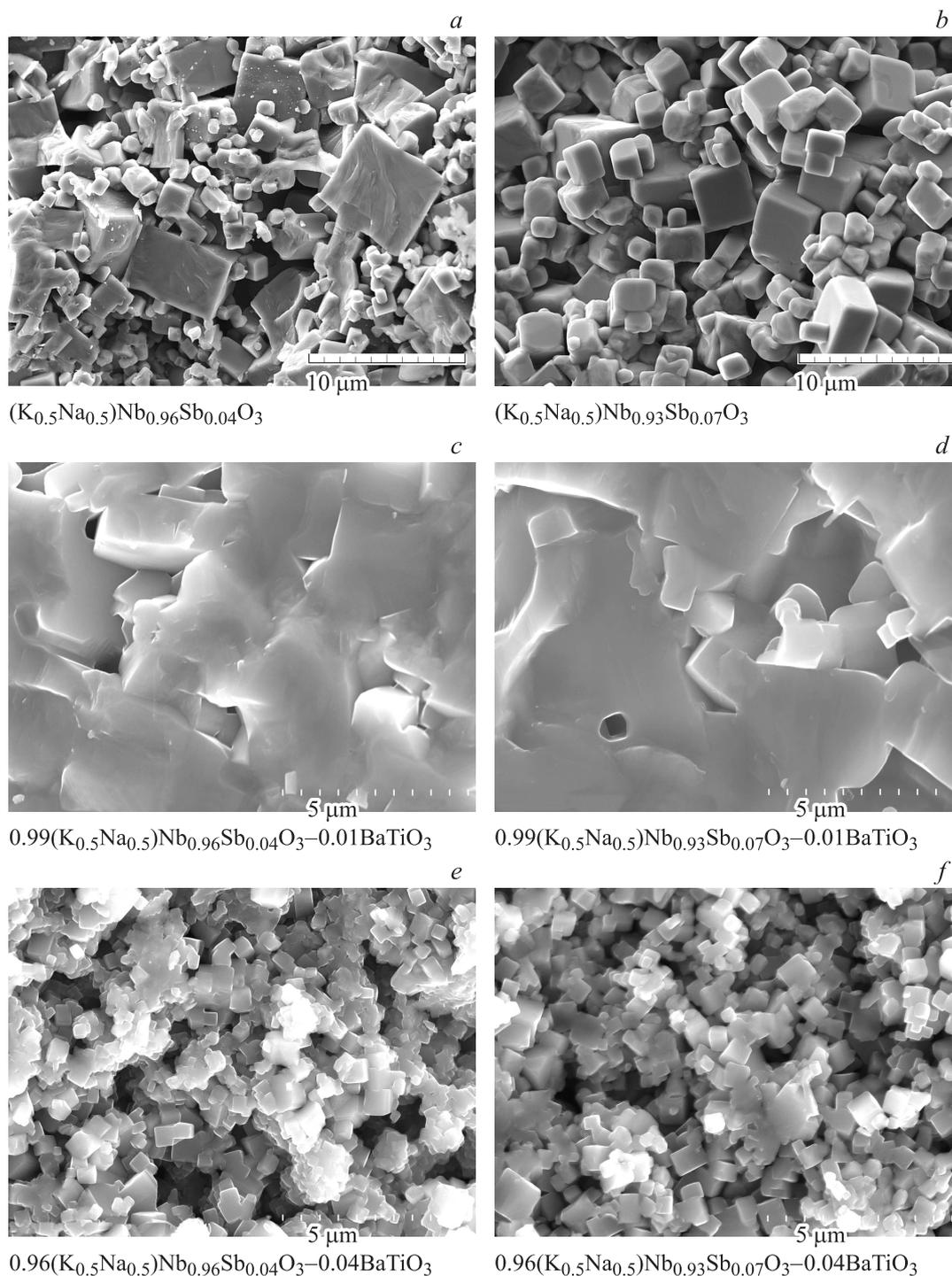


Рис. 2. Микроструктура на поверхности разломов различных образцов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Nb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3-x\text{BaTiO}_3$ (a–f).

в течение 24 h. Шихта была высушена и синтезирована в корундовом тигле при 950°C в течение 5 h. Далее заготовки были размельчены и гомогенизированы в шаровых мельницах, высушены и спрессованы в таблетки в форме дисков; в качестве пластификатора использовался поливиниловый спирт. Спрессованные таблетки помещались на платиновом основании и покрывались порошком того же состава с целью предотвратить испарение щелоч-

ных элементов. Таблетки обжигались по традиционной технологии в воздушной атмосфере в течение 4 h при температуре $1130\text{--}1210^\circ\text{C}$ в зависимости от состава.

Фазовая структура обожженной керамики изучалась на рентгенодифрактометре (X'Pert Pro MPD, излучение CuK_α , $2\theta = 20\text{--}80^\circ$, шаг 0.02°); плотность образцов измерялась методом гидростатического взвешивания — методом Архимеда.

Микроструктура поликристаллических керамических образцов изучалась на поверхностях разломов с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi S4700. Однородность состава изучалась методом рентгеновского микроанализа; электронный микролучевой анализ был применен для изучения распределения элементов на поверхности образца.

3. Результаты

На рис. 1 представлены результаты рентгенодифракционного анализа керамики $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Nb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($x = 0.01, 0.02, 0.04$; $y = 0.04, 0.07$) (KNNS_y-xBT). Выявлены пики, соответствующие одной фазе со структурой перовскита; признаки другой фазы не обнаружены, и это подчеркивает, что KNNS и BT образуют однородный твердый раствор. Однако по мере увеличения концентрации BaTiO_3 , моноклинная элементарная ячейка при комнатной температуре меняется на тетрагональную.

Добавление к основному составу KNNS BaTiO_3 увеличивает плотность керамики от 4.32 g/cm^3 для KNNS4 до 4.51 g/cm^3 для KNNS4–1BT. Керамика KNNS7– x BT (относительно KNNS4– x BT) характеризуется меньшей плотностью, а наивысшие значения плотности имеет KNNS7–4BT.

Микроструктура разломов образцов керамики $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Nb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($x = 0.01, 0.02, 0.04$; $y = 0.04, 0.07$) исследована на сканирующем электронном микроскопе и представлена на рис. 2. Sb-замещенная KNN керамика имеет неоднородную микроструктуру, наблюдается присутствие пор. Структура $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Nb}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_3$ весьма неоднородна (рис. 2, *a*): среди мелких зерен ($\sim 1 \mu\text{m}$) видны большие зерна ($5-7 \mu\text{m}$). Другой состав $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Nb}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}\text{O}_3$ характеризуется не столь большим разбросом размеров зерна (рис. 2, *b*). Однако в обеих системах твердых растворов зерна имеют прямоугольную форму. В растворах с BaTiO_3 зерна имеют меньшую среднюю величину и закругленную форму (рис. 2, *c-f*). Добавление MnO_2 сильно подавляет рост зерен, и образуется более однородная микроструктура, что, по-видимому, является результатом более низких температур спекания. Обнаружено также наличие небольшой доли жидкой фазы. Рентгеновская спектроскопия выявляет микро-регионы на поверхности образца с четко выраженным равномерным стехиометрическим составом.

С помощью электронного микролучевого анализа выявлено равномерное распределение элементов на поверхности поликристаллов, что подтверждает рассчитанный стехиометрический состав исследуемых образцов.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ показали, что твердые растворы $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Nb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3-x\text{BaTiO}_3$ имеют размытые фазовые переходы со значениями в максимуме $\varepsilon(T)$, равными $\varepsilon = 6000$ для номинально чистого KNN,

$\varepsilon = 10\,400$ для KNNS4, однако для KNNS4–2BT диэлектрическая проницаемость в максимуме имеет низкие значения — $\varepsilon = 3000$, хотя значения ε при комнатной температуре выше.

Температура максимума диэлектрической проницаемости T_c , соответствующая фазовому переходу, в твердых растворах перемещается в сторону низких температур от 420°C для KNN до 350°C для KNNS4 и до 265°C для KNNS4–2BT.

4. Заключение

Синтез бессвинцовых сегнетоэлектрических твердых растворов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Nb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($x = 0.01, 0.02, 0.04$; $y = 0.04, 0.07$) и обжиг образцов в виде поликристаллической керамики проводились по традиционной керамической технологии. Увеличение доли BaTiO_3 в твердом растворе даже на 1 mol% значительно повышает оптимальную температуру обжига керамики. Рентгенодифракционный анализ синтезированной керамики подтвердил однофазную перовскитную структуру с моноклинной или тетрагональной ячейкой в зависимости от концентрации раствора. Наличие BaTiO_3 в твердом растворе увеличивает плотность керамических образцов. Керамика на основе KNNS с BaTiO_3 имеет более однородную структуру, хотя и наблюдается присутствие пор.

Список литературы

- [1] W. Wolny. *Ceram. Int.* **30**, 1079 (2004).
- [2] X. Chen, X. Gong, T. Li, Y. He, P. Liu. *J. Alloys Comp.* **507**, 535 (2010).
- [3] G. Picht, J. Töpfer, E. Hennig. *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**, 3445 (2010).
- [4] N.M. Hagh, B. Jadidian, A. Safari. *J. Electroceram.* **18**, 339 (2007).
- [5] E. Ringgaard, T. Wurlitzer. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2701 (2005).
- [6] Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 6662 (2004).
- [7] R. Zuo, J. Roedel, R. Chen, L. Li. *J. Am. Ceram. Soc.* **89** (6), 2010 (2006).
- [8] X. Li, M. Jiang, J. Zhu, D. Xiao. *Ferroelectrics* **385**, 102 (2009).
- [9] H. Park, I. Seo, M. Choi, S. Nahm, H. Lee, H. Kang, B. Choi. *J. Appl. Phys.* **104**, 034 103 (2008).
- [10] A. Ngamjarujana, L. Srisombat, R. Yimnirun, S. Ananta. *Ferroelectrics* **405**, 50 (2010).
- [11] I. Smeltere, M. Dambekalne, M. Livinsh, M. Dunce, A. Mishnov, V. Zauls. *Integr. Ferroelectrics* **108**, 46 (2009).