

УДК 546.34.882.4 535.361

## КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СООСАЖДЕННЫХ ПЕНТАОКСИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

О.Б. Щербина, В.В. Ефремов, М.Н. Палатников, С.М. Маслобоева

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья*

*им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН*

*184209, Апатиты, Академгородок, 26а*

*shcerbina@chemy.kolasc.net.ru*

**Аннотация:** В настоящей работе методами зондовой микроскопии и импеданс-спектроскопии исследованы структура, механические и электрофизические свойства керамики на основе соосажденных пентаоксидов ниобия и тантала –  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ .

**Ключевые слова:** соосажденные пентаоксиды, керамика, микро- и наноструктуры, микротвердость, модуль Юнга, зондовая микроскопия, импеданс-спектроскопия, механические и электрофизические характеристики.

### 1. Введение

Перспективным направлением материаловедения является оптимизация свойств керамических диэлектрических материалов, таких как керамические пентаоксиды тантала и ниобия и твердые растворы на их основе, путем изменения характеристик исходных компонентов, параметров технологии получения, структуры и фазового состава. Одним из способов создания керамических материалов с принципиально новыми характеристиками является использование наноразмерных прекурсоров [1]. Однако данных о свойствах и структуре керамик, приготовленных из таких прекурсоров в сравнении с керамиками, получаемыми из микродисперсных исходных компонентов, недостаточно.

Керамические  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  могут рассматриваться как конструкционные материалы с повышенной термостойкостью и улучшенными механическими характеристиками [2], так и как материалы микроэлектроники для различных приложений. К примеру,  $Nb_2O_5$  со структурой Н-типа (высокотемпературная модификация - моноклинная с температурой плавления около  $1500^\circ\text{C}$ ), является устойчивым при высокой температуре и давлении, и имеет достаточно высокую диэлектрическую проницаемость ( $\sim 100$ ), что значительно выше, чем, например, у  $SiO_2$  или  $Ta_2O_5$  [3,4]. Одновременно с этим, некоторые исследователи рассматривают пентаоксид ниобия как интересный электронно-проводящий материал [5,6]. Кроме того, диэлектрическая проницаемость изоструктурных  $Ta_2O_5$  и  $Nb_2O_5$  может значительно изменяться при легировании [7].

Таким образом, исследование керамических пентаоксидов  $Ta_2O_5$  и  $Nb_2O_5$  и смешанных пентаоксидов  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  представляется весьма

перспективным, поскольку данные материалы имеют большой практический потенциал использования. Актуальной задачей для прогнозирования свойств этих керамических диэлектриков является выявление зависимости механических и электрических характеристик от параметров структуры и ее дефектности.

## 2. Методика эксперимента

Осаждением из плавиковоокислых растворов металлов гидроксидов ниобия и тантала [8] были получены соосажденные пентаоксиды  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  составов, показанных в Таблице 1 с содержанием фтора менее 0,05 мас.% и основных катионных примесей не выше  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  мас.%. Необходимые соотношения металлов получали, варьируя соотношения сливаемых растворов пентаоксидов ниобия и тантала. Смесь соосажденных гидроксидов получали быстрым осаждением плавиковоокислого раствора аммиачной водой, отжимали на фильтре, а затем репульпировали для удаления фторид-ионов и аммиака [8]. Реактивы были квалификации "осч". После репульпаций с последующей промывкой водой, соосажденные гидроксиды для удаления летучих примесей прокаливали при  $1000^\circ\text{C}$ . Таким образом были получены смеси  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  необходимой степени чистоты.

Такой способ получения смешанных пентаоксидов имеет ряд преимуществ. Во-первых, это позволяет получать гомогенные нанодисперсные смешанные пентаоксиды  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  в низкотемпературной полиморфной модификации, что существенно, например, при использовании их в качестве прекурсоров для синтеза сегнетоэлектрических твердых растворов  $Li_xNa_{1-x}Nb_{1-y}Ta_yO_3$  с оптимальной микроструктурой и электрофизическими свойствами. Во-вторых, то, что присутствующий в смеси пентаоксидов  $Ta_2O_5$  подавляет превращение  $Nb_2O_5$  в высокотемпературную Н-форму тем более эффективно, чем больше его содержание [9] (см. Таблицу 1), позволяет повысить температуры прокаливания соосажденных гидроксидов для эффективного освобождения от примесей фтора. При этом смесь гидроксидов ниобия и тантала кристаллизуется как единая система, вследствие чего состав соосажденной смеси  $Nb(OH)_5 - Ta(OH)_5$  непосредственно влияет на тип полиморфной модификации получаемых порошков смешанных пентаоксидов  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ .

Далее по традиционно керамической технологии (ТКТ) при температуре спекания  $1400^\circ\text{C}$  в течение 3 часов были приготовлены керамические образцы  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  [8]. Для исследования микро- и

наноструктуры керамик использован сканирующий электронный микроскоп SEM LEO 420 и анализатор оптического изображения Thixomet®. Упругие и механические свойства керамик изучались контактным методом с помощью зондового микроскопа - нанотвердомера «NANOSKAN» [10,11]. Импеданс-спектроскопия керамических образцов осуществлялась в диапазоне частот 5–10<sup>6</sup> Гц в режиме ступенчатого нагрева (геометрия плоского конденсатора, электроды Ag). Измерения проводились на автоматизированной установке, созданной на базе измерителя иммитанса E7-20.

Таблица 1. Результаты РФА прокаленных при температуре 1000°C смесей соосажденных гидрооксидов.

Смесь	Фазовый состав
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,068$	$H - Nb_2O_5$
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,111$	$H - Nb_2O_5$
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,1297$	$L - Nb_2O_5$ , $H - Nb_2O_5$ , $\beta - Ta_2O_5$ с аморфизацией
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,2035$	$L - Nb_2O_5$ , $\beta - Ta_2O_5$
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,2844$	$L - Nb_2O_5$ , $\beta - Ta_2O_5$
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,363$	$L - Nb_2O_5$ , $\beta - Ta_2O_5$
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,3734$	$L - Nb_2O_5$ , $\beta - Ta_2O_5$ , $\alpha - Ta_2O_5$ незначительное количество
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,4720$	$L - Nb_2O_5$ , $\beta - Ta_2O_5$ , $\alpha - Ta_2O_5$ незначительное количество
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,5818$	$L - Nb_2O_5$ , $\beta - Ta_2O_5$ , $\alpha - Ta_2O_5$ незначительное количество
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,7045$	$L - Nb_2O_5$ , $\beta - Ta_2O_5$ , $\alpha - Ta_2O_5$ незначительное количество
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,8429$	$\beta - Ta_2O_5$

### 3. Результаты и обсуждение

Микроструктура керамики  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , полученной по ТКТ, существенно зависит от содержания тантала. Так, если микроструктура керамического  $Nb_2O_5$  состоит из зерен, преимущественно характерной правильной огранки размером  $\sim 1 \div 3$  мкм [8], то уже при  $y = 0,068$  в керамике  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  средний размер зерен с нечеткой огранкой – 28,7 мкм (размер отдельных кристаллитов – более 50 мкм). Причем зерна имеют слоистую структуру с толщиной слоев  $\sim 80 \div 200$  нм (см. рис. 1 а).

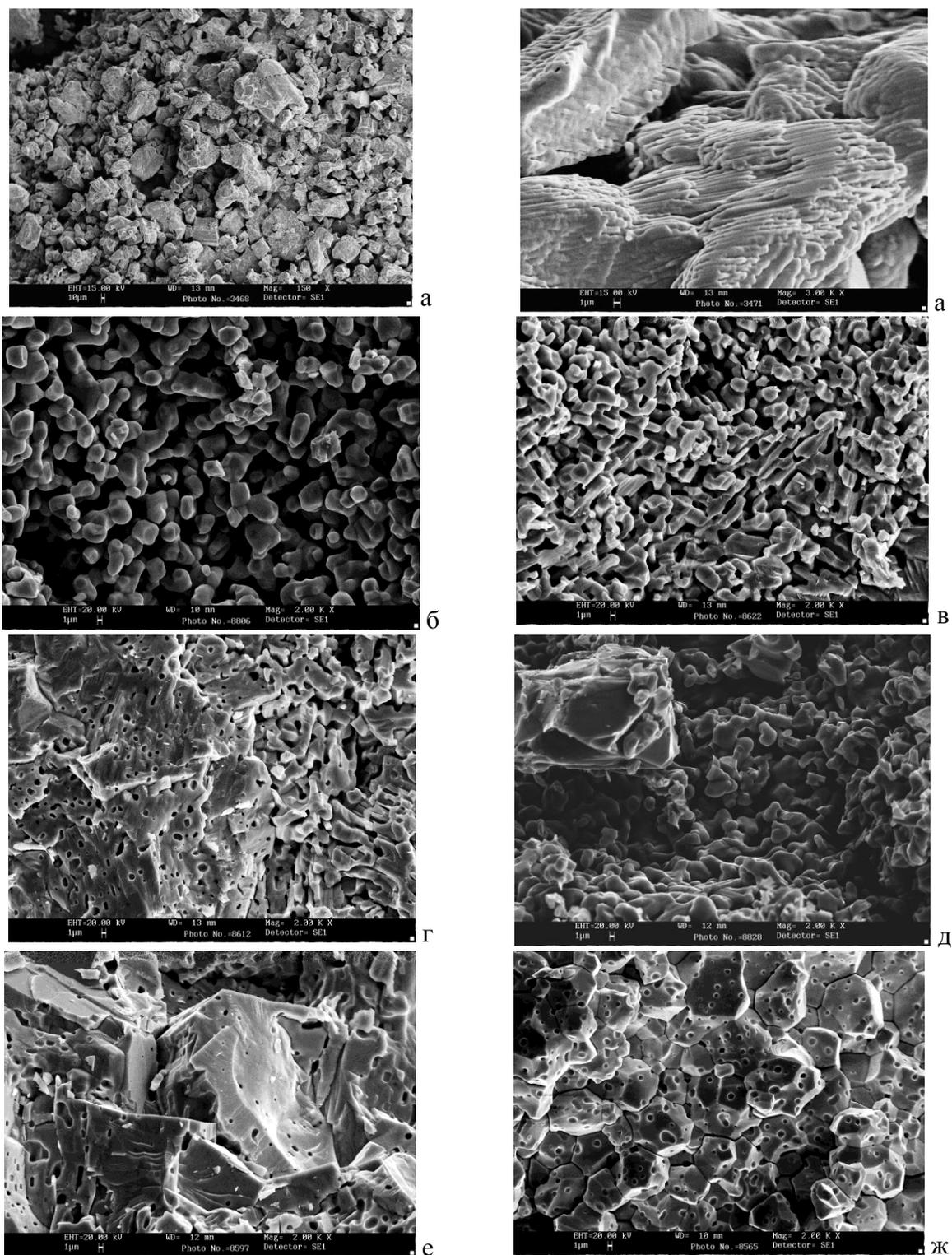


Рис. 1. Структура керамики, полученной по ТКТ: (а)  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,068$  и nano структура отдельных зерен (справа); (б)  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,111$ ; (в)  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,2035$ ; (г)  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,2844$ ; (д)  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,363$ ; (е)  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,3734$ ; (ж)  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,8429$ .

С увеличением содержания тантала ( $y=0,111$ ,  $y=0,1297$ ,  $y=0,2035$ ) в керамике  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  средний размер зерен уменьшается до  $10,3 \div 8,8 \div 6,2$  мкм, соответственно, и слоистого строения отдельных зерен уже не наблюдается (см. рис. 1 б, 1 в). Причем, для образцов  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  с малым содержанием  $Ta$  (до  $y=0,2035$ ) характерно четкое разделение зерен между собой и наличие границ (микротрещин) между ними. Зерна имеют элементы огранки (см. рис. 1 а, 1 б). Пористость образцов  $\sim 24\%$  и размер пор сравним с размером зерен (см. рис. 1 б).

Структура керамики  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  ( $y=0,2035$ ) состоит из неограниченных зерен, часто не имеющих между собой четких границ и трудно делимых, края их сглажены, как бы «оплавлены» (см. рис. 1 в). Характерный размер зерен и пор несколько меньше, чем для образцов с более низким содержанием тантала.

Дальнейшее увеличение содержания тантала в керамике  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  при применяемых условиях спекания существенно меняет ее структуру. Причем, керамические образцы  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  с  $y=0,2844$ ,  $y=0,363$  и  $y=0,3734$  неоднородны и содержат как минимум две морфологически различные структуры (см. рис. 1 г, 1 д, 1 е). В них наблюдаются участки с нечетко делимыми малыми ( $\sim 5$  мкм) зернами, как в керамике с  $y=0,2035$  (см. рис. 1 в, 1 г, 1 д, 1 е), и участки без выраженной зерновой структуры с большим количеством пор округлой формы размером около  $1 \div 2$  мкм (см. рис. 1 г, 1 е). Состав  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$   $y=0,472$ , спеченный при температуре  $1400^\circ\text{C}$ , имеет большую рекристаллизационную способность: наблюдается аномальный рост зерен свыше  $\sim 40$  мкм (см. рис. 2, вставка). После спекания этот керамический образец разрушился. Керамические образцы  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  составов  $y=0,5818$ ,  $y=0,7045$  спекаются также крайне плохо. Структура их состоит из зерен размером  $\sim 10 \div 15$  мкм (см. рис. 2, вставки). Образцы керамики  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  составов  $y=0,5818$ ,  $y=0,7045$  хрупки и легко разрушаются. По этой причине оказалось невозможным исследовать их механические характеристики.

Следует отметить, что структура керамического образца  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  состава  $y=0,8429$  также состоит из зерен  $\sim 10 \div 15$  мкм. Однако адгезионная способность зерен керамики значительно выше (см. рис. 1 ж) и керамика прочна и обладает достаточной микротвердостью.

Результаты исследования микротвердости керамик  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  методом сравнительной склерометрии [10,11] представлены в Таблице 2, а характер изменения модуля Юнга керамик, определяемого по кривым подвода кантилевера, показан на рис. 2.

Таблица 2. Микротвердость керамических пентаоксидов ниобия и тантала.

Вид керамики	Микротвердость, $H$ , ГПа Среднее значение
$Nb_2O_5$	9,43±1,30
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,068$	6,37±0,65
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,111$	5,45±0,78
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,1297$	4,64±0,61
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,2035$	4,26±0,5
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,2844$	3,84±0,7
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,363$	5,57±0,5
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,3734$	4,73±0,98
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,8429$	5,63±0,92
$Ta_2O_5$	8,07±1.93

Для расчетов пользовались моделью для случая индентирования пирамидой Викерса [10-12]. Микротвердость керамики  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  и ее прочность, численной характеристикой которой является модуль Юнга, понижается с увеличением содержания  $Ta$  до ~40 мол. %. Далее имеет место зона составов  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  (предположительно до ~80 мол. %  $Ta$ ), обладающих при температуре спекания 1400°C высокой рекристаллизационной способностью, что не позволяет получить качественные керамические образцы для исследования механических характеристик. Модуль Юнга и микротвердость керамики  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  с содержанием  $Ta$  свыше ~80 мол. % возрастают, приближаясь к значениям, характерным для керамического  $Ta_2O_5$  [13].

Анализ характеристик диэлектрического отклика керамики  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , определенных методами импеданс-спектроскопии позволил выявить закономерности их изменения в зависимости от частоты измерительного поля, температуры, состава, а значит и структуры керамических образцов.

На рис. 3 (а, б, в) представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамических образцов  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ . Обращает на себя внимание тот факт, что керамика  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  ( $y = 0,068$ ) имеет существенно большую глубину диэлектрической дисперсии, главным образом, в температурном диапазоне вблизи комнатной

температуры, по сравнению с керамическими образцами других составов. Кроме того, для данного образца экспоненциальный рост величины диэлектрической проницаемости происходит заметно быстрее с увеличением температуры.

Вероятно, это определяется отличительными особенностями микроструктуры этой керамики (см. рис. 1 а): величиной и строением зерен, увеличенной площадью межзеренных границ и наличием связанных с ними дефектов структуры (дислокаций, слабозакрепленных ионов, микронапряжений), обуславливающих перемещение ионов и их вклад в проводимость.

Температурные зависимости проводимости керамических образцов  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  носят сложный характер, что обусловлено вкладом в проводимость различных физико-химических процессов, таких как поляризационные эффекты и компоненты ионного транспорта (см. рис. 3 г).

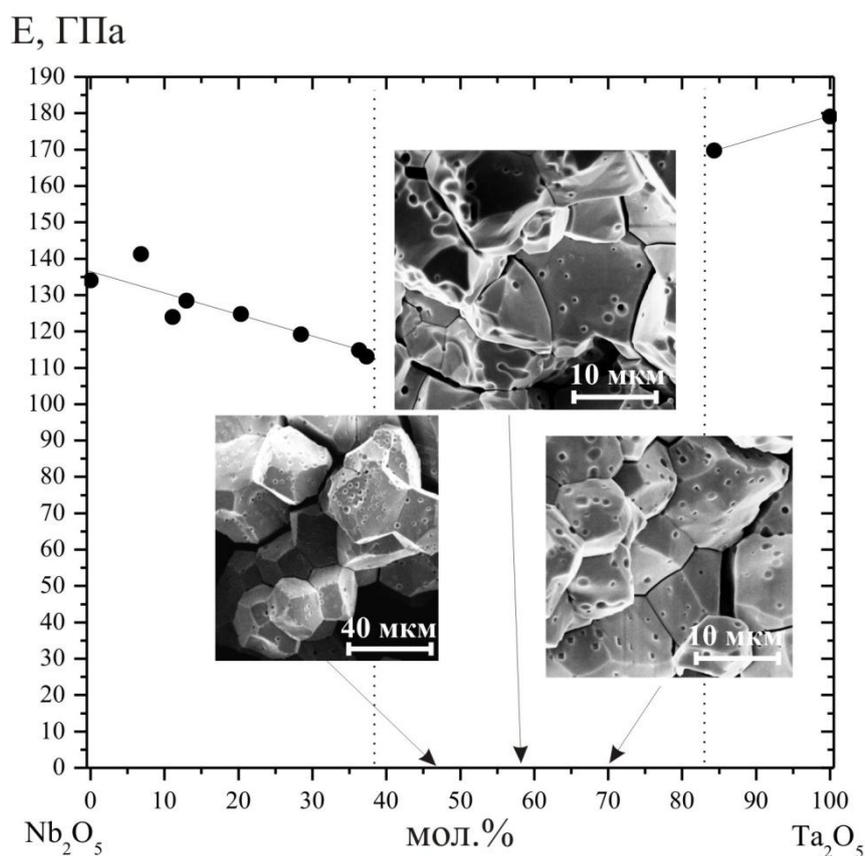
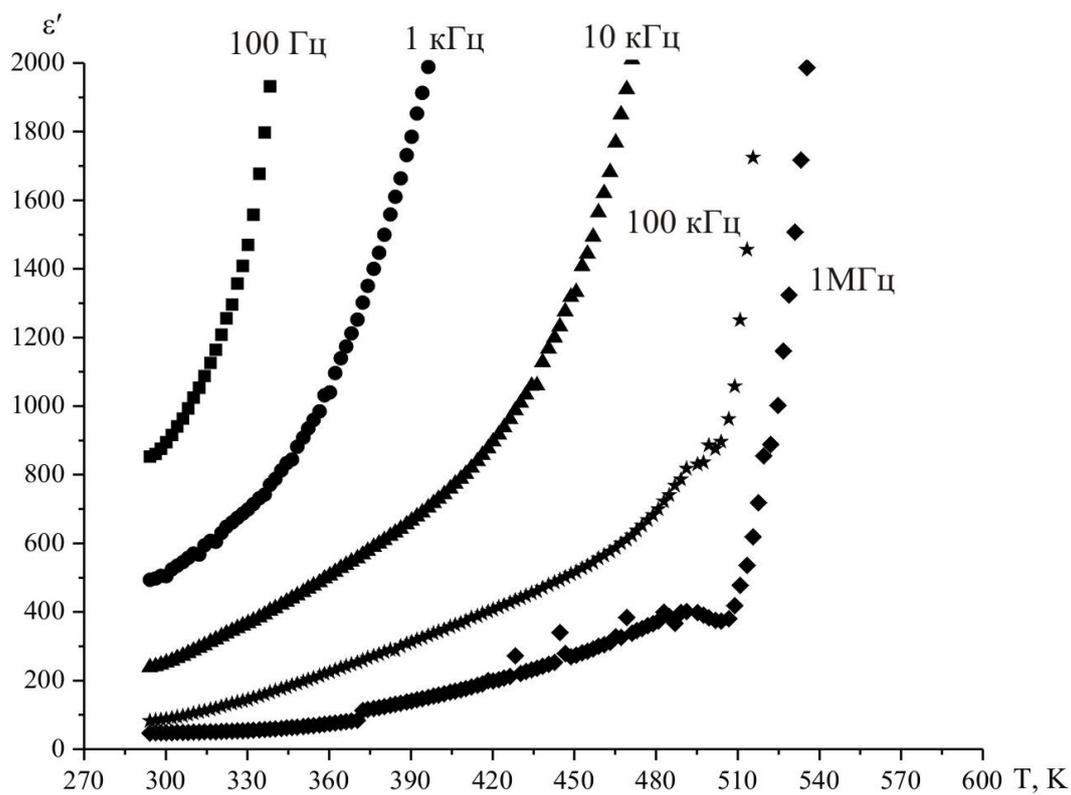
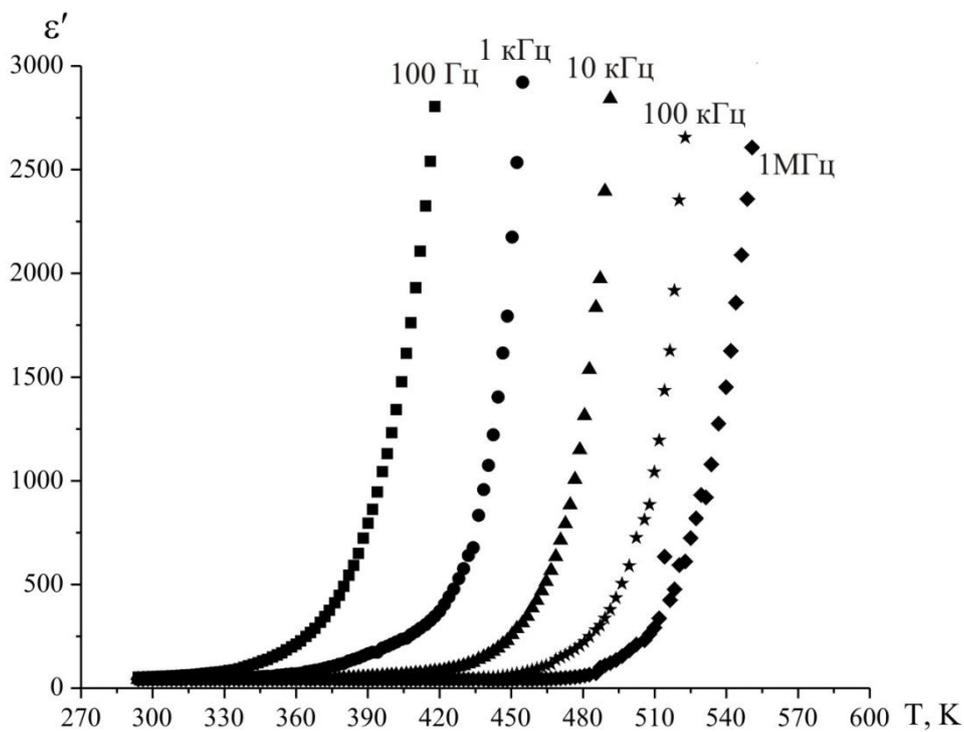


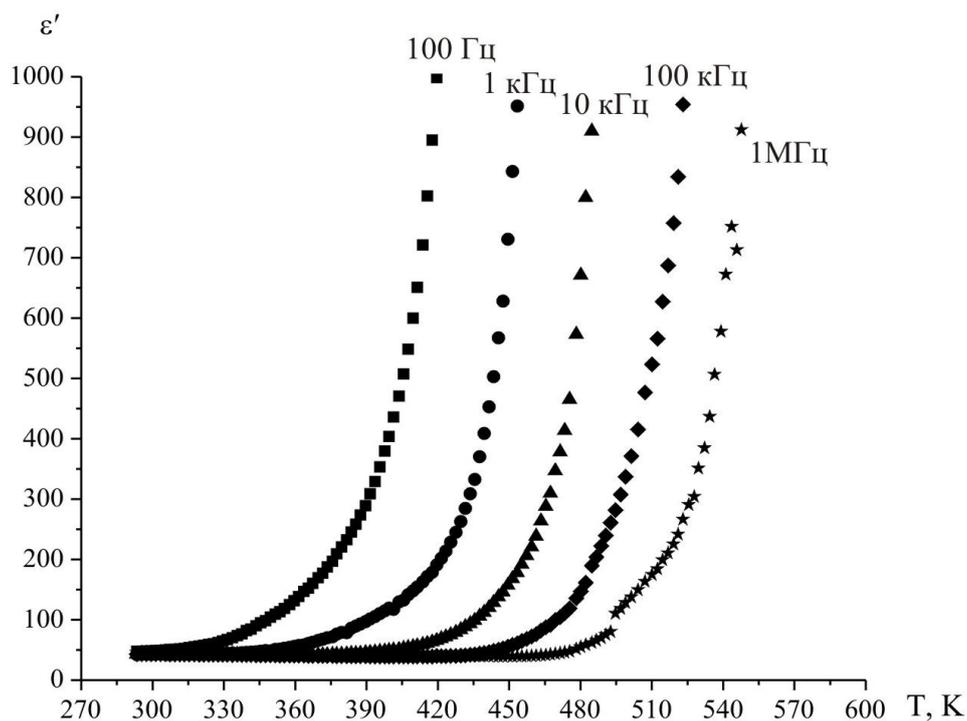
Рис. 2. Модуль Юнга керамики на основе соосажденных  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  и микроструктура легкоразрушаемых керамических образцов составов  $y = 0,472$ ,  $y = 0,5818$ ,  $y = 0,7045$  (указаны стрелками).



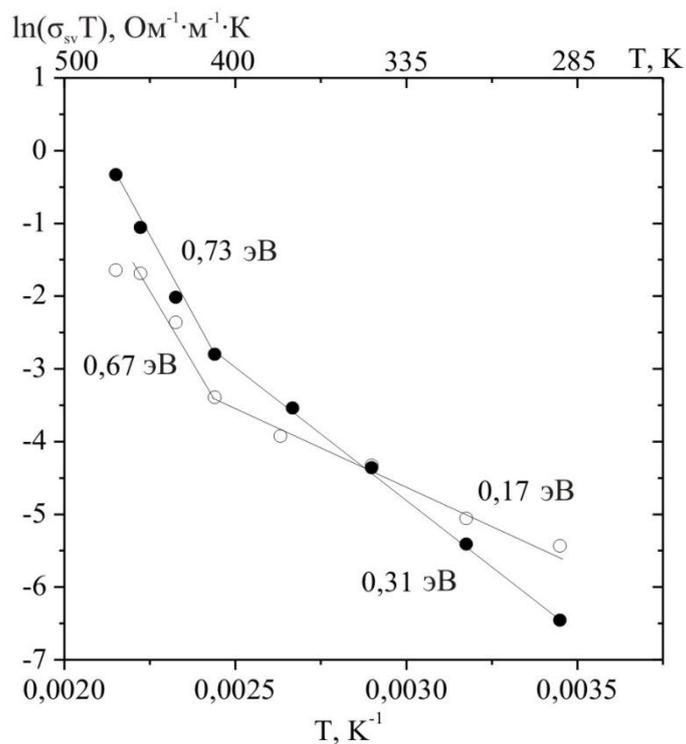
а)  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,068$ .



б)  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,111$ .



в)  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,363$ .



г)

Рис.3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамики  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  (а, б, в) и статической проводимости (г) керамических образцов: ● –  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,068$  и ○ –  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,111$ .

#### 4. Выводы

Изменения структуры в ряду керамических образцов  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  с различным содержанием тантала влияют на механические и электрофизические свойства этих керамических диэлектриков. Установлена зависимость прочностных характеристик (модуля Юнга) и микротвердости керамики  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  от особенностей микроструктуры. Исследована температурная зависимость диэлектрической проницаемости и проводимости керамики  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ .

*Работа поддержана грантом НШ 1937.2012.3.*

#### Библиографический список:

1. **Шабанова, Н.А.** Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – С. 82-96.
2. **Палатников, М.Н.** Микро- и наноструктуры, упругие свойства и термостойкость керамики с защитным покрытием из пентаоксида ниобия, обработанного концентрированным световым потоком / М. Н. Палатников, О. Б.Щербина, А. А.Фролов, Е. В. Войнич // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37. – № 2. – С. 129-134.
3. **Marucco, J.F.** Structurally the chemistry of  $Nb_2O_5$  is more complex than any other binary transition metal oxide / J. F. Marucco // Journal of Solid State Chemistry. – 1974. – V. 10. – I. 3. – P. 211-216.
4. **Kukli, K.** Properties of atomic layer deposited  $(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_5$  solid solution films and  $Ta_2O_5 - Nb_2O_5$  nanolaminates / K Kukli, M Ritala, M Leskelä // Journal of Applied Physics. – 1999. – V. 86. – I. 10. –P. 5656-5662.
5. **Hathaikarn, M.** Electrical Properties of Niobium Based Oxides-Ceramics and Single Crystal Fibers Grown by the Laser-Heated Pedestal Growth (LHPG) Technique / M. Hathaikarn // A Thesis in Materials May. – The Pennsylvania State University. – 2003. – 319 p
6. **Choosuwan, H.** Dielectric behaviors of  $Nb_2O_5 (0.95):0.05TiO_2$  ceramic and single crystal / H. Choosuwan, R. Guo, A.S. Bhalla // Materials Letters. – 2002. – V. 54. – I. 4. – P. 264-272.
7. **Cava, R.F.** Enhancement of the dielectric constant of  $Ta_2O_5$  through substitution with  $TiO_2$  / R.F. Cava, W.F. Peck Jr. & J.J. Krajewski // Nature (London). – 1995. – V. 377 – P. 215-217.
8. **Палатников, М.Н.** Структура и механические характеристики керамических соосажденных пентаоксидов  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  / М.Н. Палатников, О.Б. Щербина, В.В.Ефремов, А.А. Яничев, Н.В.Сидоров, В.В. Пасечный // 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, 2012. – Вып. 4. – С. 219-229.
9. **Файрбротер, Ф.** Химия ниобия и тантала / Ф. Файрбротер. – М.: Химия, 1972. – 276 с.

10. **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.
11. **Усеинов, С.С.** Измерение механических свойств материалов с нанометровым пространственным разрешением / С.С. Усеинов, В.В.Соловьев, К.В. Гоголинский, А.С. Усеинов, Н.А. Львова // Наноиндустрия. Научно-технический журнал. – 2010. – № 2. – С. 30-35.
12. **Blank, V.** Nano-sclerometry measurements of superhard materials and diamond hardness using scanning force microscope with the ultrahard fullerite  $C_{60}$  tip / V. Blank, M. Popov, N. Lvova, K. Gogolinsky, V. Reshetov // Journal of Material Research. – 1997. – V. 12. – I. 11. – P. 3109-3114.
13. **Щербина, О.Б.** Механические характеристики керамических  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$ , полученных различными способами / О.Б.Щербина, М.Н. Палатников, В.В. Ефремов // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – № 4. – С. 506-512.