

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°C), является устойчивым при высокой температуре и давлении, и имеет достаточно высокую диэлектрическую проницаемость (~ 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°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°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 5–10⁶ 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°С 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 ~1÷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 ~80÷200 нм (см. рис. 1 а).

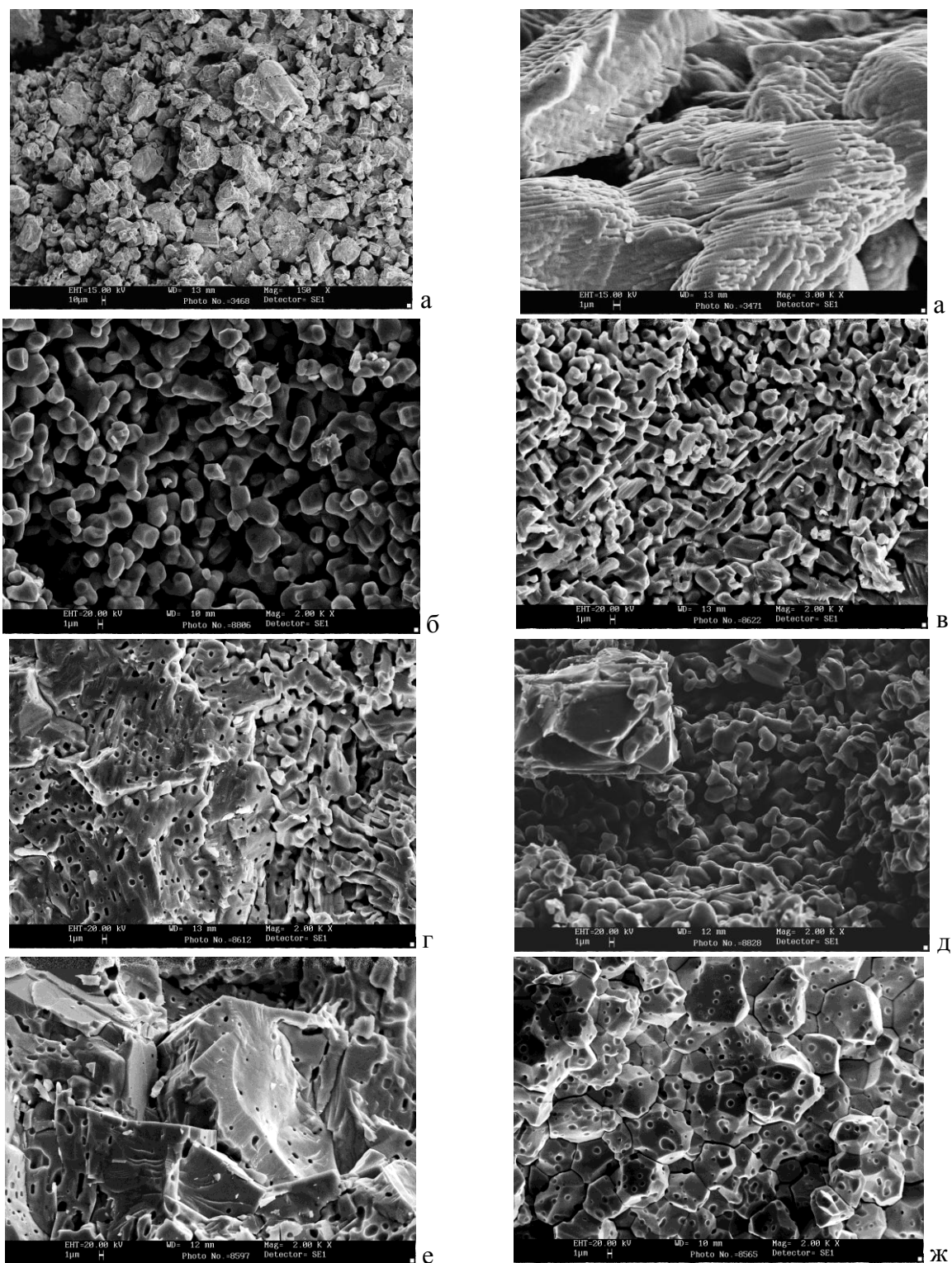


Рис. 1. Структура керамики, полученной по ТКТ: (а) $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, $y=0,068$ и нано структура отдельных зерен (справа); (б) $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, $y=0,111$; (в) $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, $y=0,2035$; (г) $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, $y=0,2844$; (д) $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, $y=0,363$; (е) $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, $y=0,3734$; (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 (~ 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°C , имеет большую рекристаллизационную способность: наблюдается аномальный рост зерен свыше ~ 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).

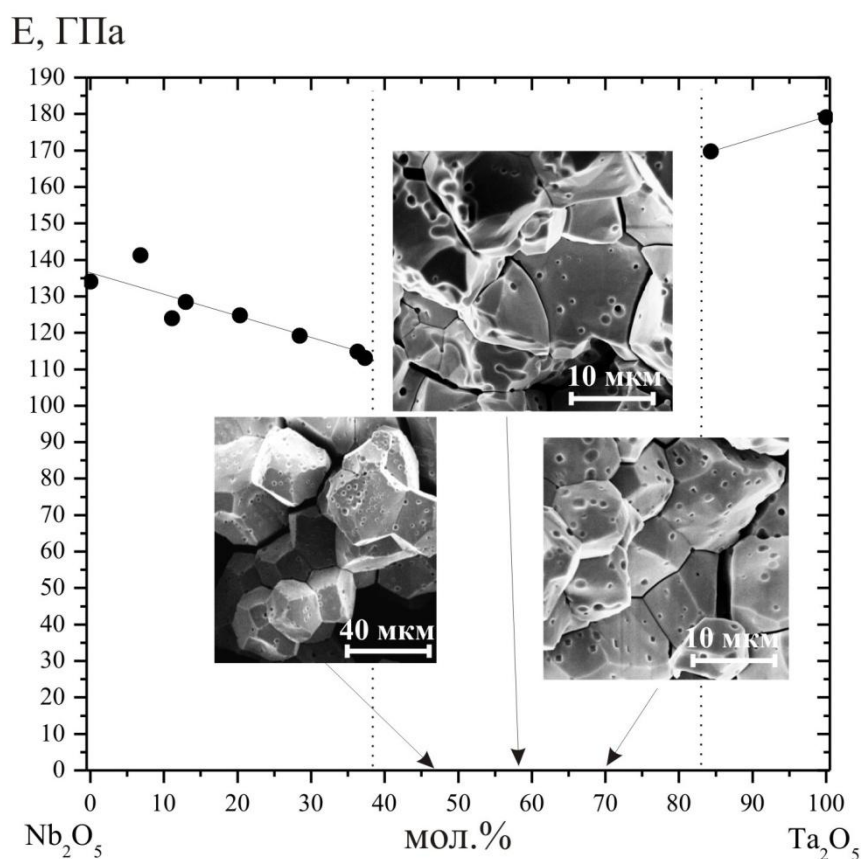
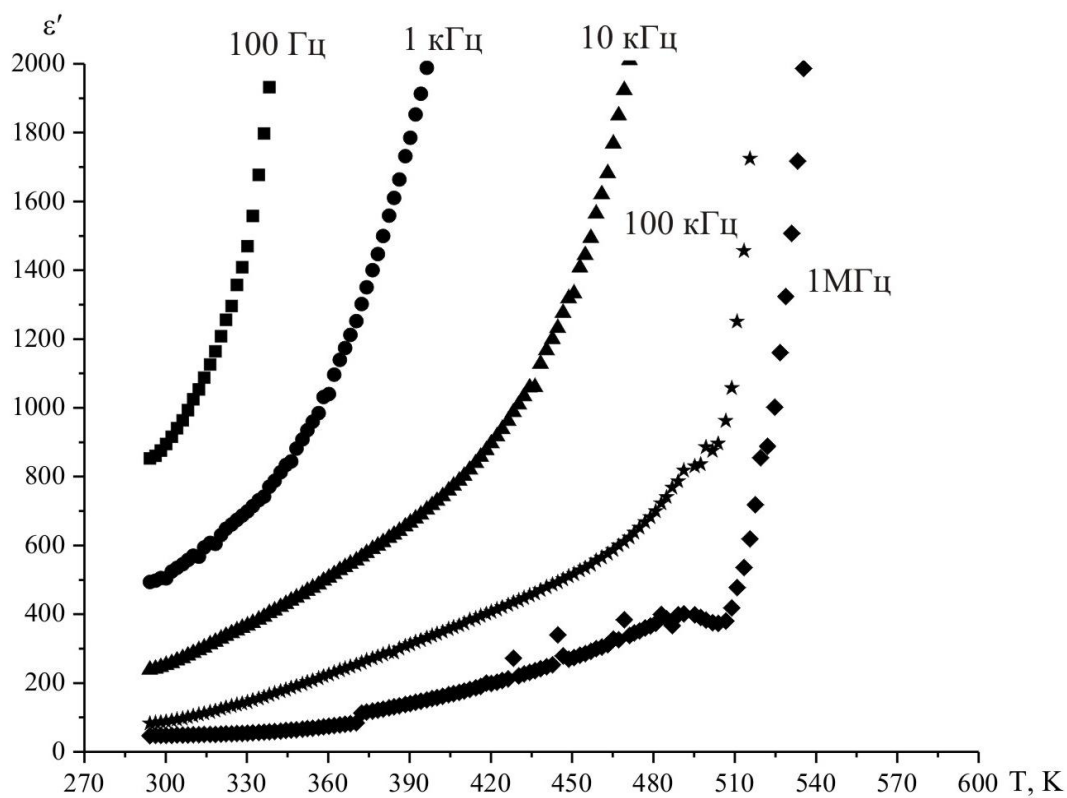
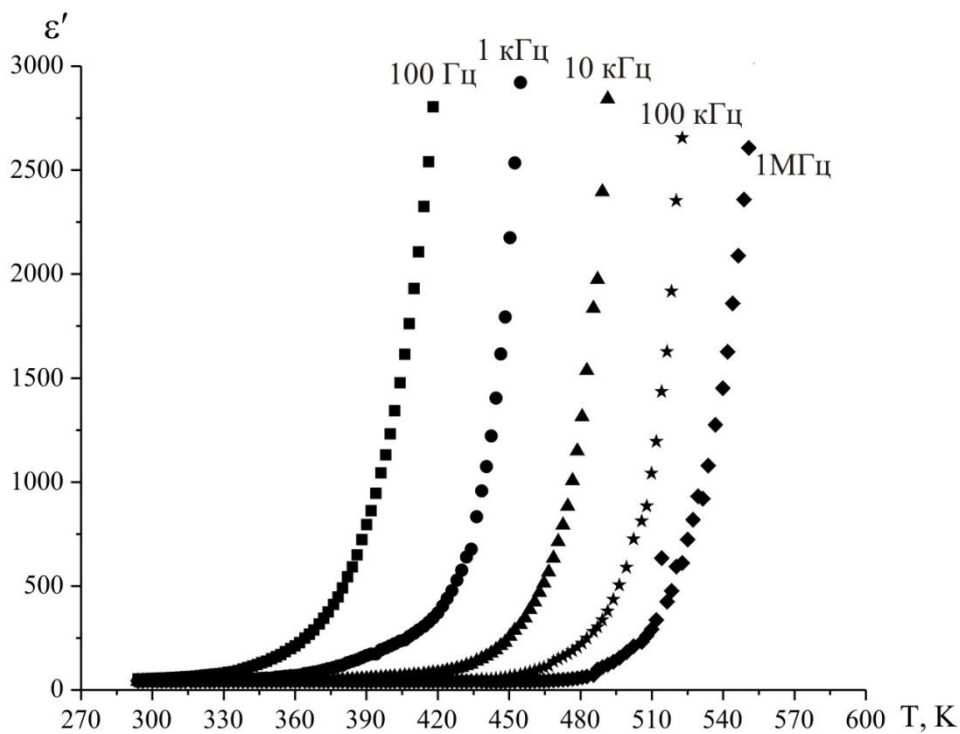


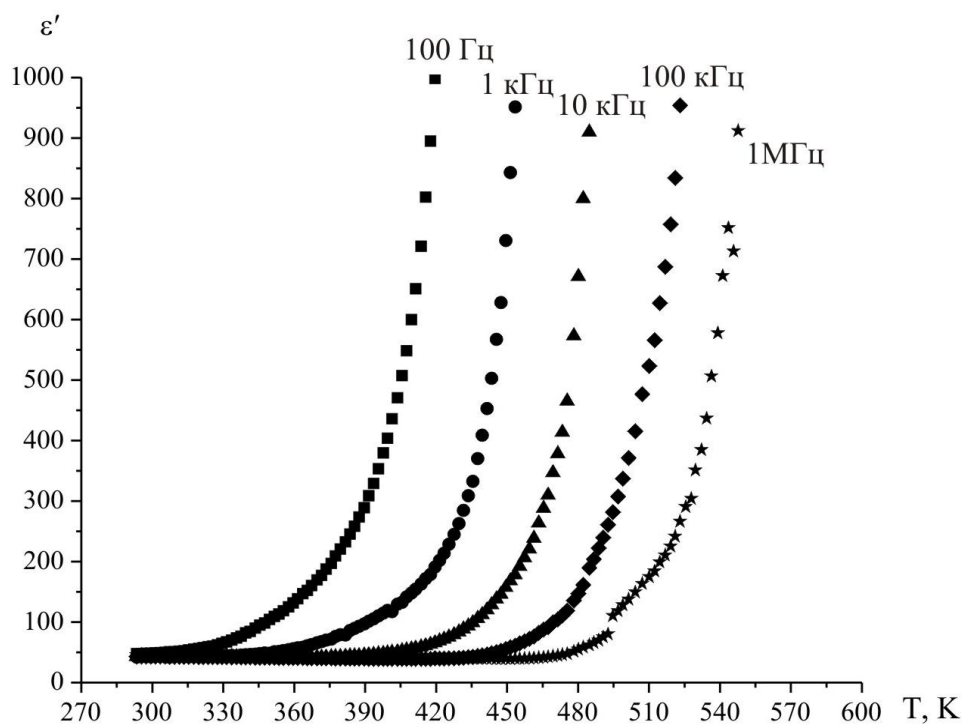
Рис. 2. Модуль Юнга керамики на основе соосаженных $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ и микроструктура легкоразрушаемых керамических образцов составов $y = 0,472$, $y = 0,5818$, $y = 0,7045$ (указаны стрелками).



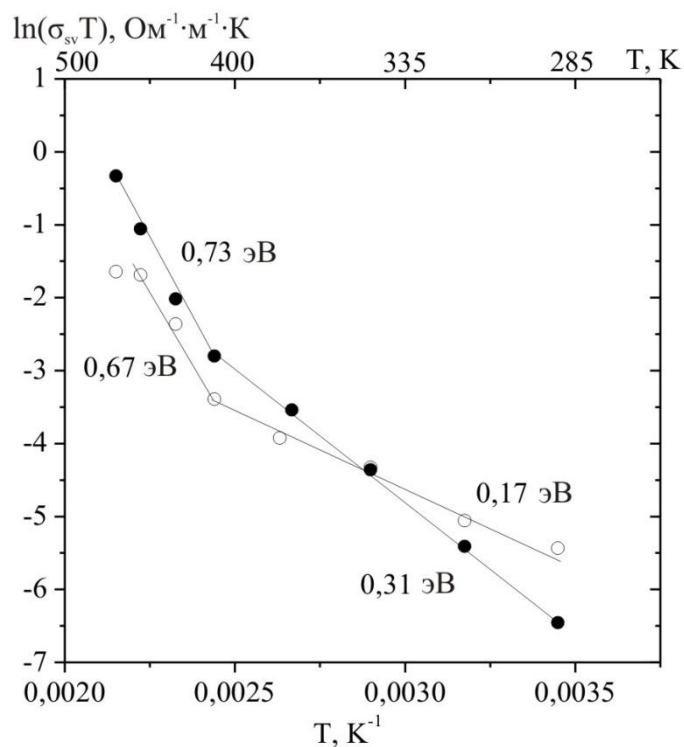
а) $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, $y = 0,068$.



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.