

УДК 538.956:538.935:539.1.04

## ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА КОМПОЗИТОВ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА БАРИЯ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ МЕТАЛЛОВ, И ИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Л.И. ГУРСКИЙ<sup>1</sup>, Я. МАЦУТКЕВИЧ<sup>2</sup>, М.Н. САРАСЕКО<sup>3</sup>, О.Г. ПОДДУБСКАЯ<sup>4</sup>,  
А.В. ПЕТРОВ<sup>5</sup>, Н.А. КАЛАНДА<sup>5</sup>, А.А. КЛИМЗА<sup>5</sup>, О.В. ИГНАТЕНКО<sup>5</sup>, П.Н. КИРЕЕВ<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

<sup>2</sup>Вильнюсский университет, ул. Университето, 3, Вильнюс, 01513, Литва

<sup>3</sup>Институт технической акустики НАН Беларуси, пр. Людникова, 13, Витебск, 210023, Беларусь

<sup>4</sup>Институт ядерных проблем БГУ, Бобруйская, 11, Минск, 220030, Беларусь

<sup>5</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,  
П. Бровки, 19, Минск, 220072, Беларусь

<sup>6</sup>Институт порошковой металлургии Национальной академии наук Беларуси,  
Платонова, 41, Минск, 220005, Беларусь

Поступила в редакцию 3 октября 2013

С помощью комплексной керамической технологии, включающей процедуры металлизации методом химического осаждения из стандартных растворов никеля и меди, подготовлены композиционные материалы на основе соединения  $Pb_{0,75}Ba_{0,15}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$  (ЦТБС) с микро-включениями Cu и Ni. При установлении корреляций между структурой композитов ЦТБС и их диэлектрическими характеристиками показано, что при низких частотах диэлектрические потери возрастают с увеличением температуры, что обусловлено доминированием действительной части комплексной диэлектрической проницаемости.

*Ключевые слова:* титанат-цирконат свинца бария, комплексная керамическая технология, композиционные материалы, диэлектрическая проницаемость, сегнетоэлектрические домены.

### Введение

Среди пьезокерамических материалов наиболее хорошо известна керамика на основе системы  $PbZrO_3-PbTiO_3$ , составы которой близки к составу морфотропной границы, разделяющей области твердых растворов с ромбоэдрической и тетрагональной структурой [1–4]. Помимо высокой технологичности данной керамики, ее отличают высокие значения поляризуемости  $P = \chi_e \varepsilon_0 E$ , ( $\chi_e$  – диэлектрическая восприимчивость,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная) до 50 мкКл/см<sup>2</sup> и температуры Кюри ( $T_K = 573–773$  К). Пьезокерамика находит широкое применение при производстве электромеханических и электроакустических преобразователей, полосовых фильтров, трансформаторов, резонаторов стабилизации частоты, различных датчиков и других изделий электронной техники [5–8]. В последнее время, используя вместо однородной керамики композиционные материалы, удалось существенно расширить область применения пьезокерамики [9–10]. В частности, в десятки раз была

повышена чувствительность пьезоэлектрических устройств и созданы эффективные системы слежения за движущимися объектами [2].

Основной операцией технологического процесса производства керамических образцов является синтез, протекающий при высоких температурах  $T > 1273$  К [3]. Для интенсификации процесса спекания керамических материалов и улучшения свойств готовых изделий используются различные технологические приемы, в числе которых введение в шихту модифицирующих добавок и последующий длительный помол в шаровых мельницах [4, 10]. Но и это не всегда позволяет достичь высокой однородности образцов. Неравномерное распределение компонентов шихты по объему смеси приводит к неравномерной усадке и, как следствие, к ухудшению электрофизических параметров керамики. В связи с этим, более перспективным является химический способ введения добавок, значительно улучшающий однородность шихты. При этом исключается операция длительного помола. Тем не менее, несмотря на большое количество проведенных экспериментов, и в настоящее время не полностью оптимизированы условия синтеза композитов цирконата-титаната свинца бария, содержащих атомы металлов, и не установлены корреляции типа структура – электрофизические свойства.

### Методика эксперимента

Для приготовления твердого раствора состава  $Pb_{0,85}Ba_{0,15}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$  (ЦТБС) использовались оксиды металлов  $PbO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO$  и карбонат бария  $BaCO_3$  марки «ОСЧ». Для удаления кристаллизационной влаги исходные реагенты выдерживались в течение 10 ч при температуре 800–1100 К в резистивной термоустановке. Перемешивание в шаровой вибромельнице смеси исходных компонентов, при их стехиометрическом соотношении, проводилось в течение 1 ч в спирту. Полученная смесь сушилась при температуре 400 К и прессовалась в таблетки. При этом, с учетом высокой агрессивности свинца, входящего в состав керамики, подъем температуры осуществлялся поэтапно. На первом этапе, в температурном диапазоне 500–1100 К, скорость нагрева составляла 120–140 град/ч, а на втором этапе, при 1100–1500 К, скорость нагрева находилась в диапазоне 40–60 град/ч.

Далее, таблетки ЦТБС перемалывались в шаровой вибромельнице, до получения порошков с размерами частиц от 1 до 10 мкм. Для осаждения меди и никеля на поверхность частиц ЦТБС был выбран метод химического осаждения из раствора (Chemical Solution Deposition – CSD) [11]. Основным требованием химического осаждения  $Cu$  и  $Ni$  является хорошая смачиваемость поверхности, за которой следуют процессы сенсibilизации и активации, т.е. формирование соответствующих центров зародышеобразования на поверхности частицы ЦТБС [11, 12]. При этом сплошной слой осажденного металла на поверхности частицы ЦТБС формируется при достаточной плотности центров зародышеобразования. Наиболее распространенными активаторами являются атомы  $Sn$  или  $Pd$  [11]. Для случая палладиевого активатора нами использовался сенсibilизирующий комплекс  $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$  (с противоионом  $Cl^-$ ), который, будучи ограничен соответствующим агентом, может «привязать» атом  $Pd$  к поверхности частицы. Затем сенсibilизированная пленка активировалась ионами  $Sn^{2+}$ , или  $Pd^+$  [12, 13], в результате чего на поверхности частицы ЦТБС формировались индивидуальные частицы металла. Далее, порошок ЦТБС погружался в ванну, содержащую ионы  $Cu$  или  $Ni$ , что в результате давало возможность их осаждения по всей поверхности частицы ЦТБС. Детальные методики процедур сенсibilизации, активирования и металлизации приведены в таблице. Следует отметить, что указанные процедуры сочетались с фильтрованием и просушкой порошка ЦТБС. После окончания процесса нанесения металлического слоя никеля или меди на частицы порошка ЦТБС, он тщательно промывался в дистиллированной воде, фильтровался и сушился на воздухе.

Полученные порошки составов  $Pb_{0,85}Ba_{0,25}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$  (ЦТБС–1),  $Pb_{0,85}Ba_{0,25}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_3(Cu)$  (ЦТБС–2) и  $Pb_{0,85}Ba_{0,25}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_3(Ni)$  (ЦТБС–3) прессовались под давлением  $29,4 \times 10^6$  Па в таблетки с размерами: диаметр – 10 мм, высота – 3–5 мм, которые затем отжигались при температуре 1473 К в течение 2 ч.

### Условия осаждения металлов на частицы ЦТБС

Осаждаемое вещество	Состав	Величина pH	Температура, К	Время осаждения, с
Сенсибилизация +	0,2 % SnCl <sub>2</sub> в 0,02 М HCl	7	295±1	180
активация	0,025 моль/л SnCl <sub>2</sub> в 0,07 моль/л трифлюороацетатной кислоты SnCl <sub>2</sub> + 1,3 дигидроксibenзин + HCl + [Pd (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>	5,5	316±1	480
Cu	Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + формальдегид + NaOH	7	295±1	1800
Ni	Ni <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + ацетат Na	6	348±1	1200

Исследование микроструктуры образцов ЦТБС проводилось при помощи растрового электронного микроскопа «JEOL JSM 6360». Плотность образцов определялась гидростатическим методом.

Комплексная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$  исследуемой керамики определялась с помощью емкостного моста HP 4284A в частотном диапазоне 20 Гц–1 МГц. Для этого на верхнюю и нижнюю поверхности таблеток ионно-лучевым методом напылялись никелевые контакты. Все измерения производились в политермическом режиме.

### Результаты и их обсуждение

В процессе исследований было установлено, что спекание керамики ЦТБС, поверхности зерен основной фазы которой были покрыты металлической пленкой меди или никеля, при температуре 1473 К в течение 2-х часов приводит к образованию конгломератов, размерами в 2–3 раза больше размера зерен керамики ЦТБС. При этом медь или никель, распределяясь вокруг зерен основной фазы, заполняет межзеренные прослойки и «залечивает» при этом поры. Можно сделать вывод, что нанесение тонкой пленки меди или никеля на микрочастицы керамики ЦТБС химическим методом улучшают процесс спекания и повышают плотность керамики, содержащей добавки меди или никеля.

Результаты исследований влияния добавок никеля и меди на плотность образцов ЦТБС показывают, что плотность керамики с добавкой меди уже при температуре 1473 К достигает значения 7,3 г/см<sup>3</sup>, превышающего значение плотности керамики без добавок при температуре 1563 К. Достижение необходимого значения плотности образцов ЦТБС при более низкой температуре отжига у образцов с добавками меди происходит, по-видимому, за счет сравнительно низкой температуры плавления меди и образования при этом жидкой фазы с исходными компонентами керамики. При этом, наличие жидкой фазы на границах зерен в процессе синтеза керамики способствует залечиванию пор, вследствие ускорения транспортировки компонентов системы вдоль границ зерен в места, где располагаются поры. Образовавшаяся жидкая фаза не только снижает температуру реакции, но и значительно ускоряет взаимодействие реагирующих компонентов керамики и, следовательно, ускоряет процесс образования твердого агрегатного состояния вещества.

При установлении корреляций между структурой композита ЦТБС-1 и его электрофизическими характеристиками установлено, что при низких частотах диэлектрические потери возрастают с увеличением температуры, что обуславливает увеличение действительной части диэлектрической проницаемости в соответствии с соотношением Крамерса-Кронинга. Данный эффект связан с большой электропроводностью материала. Из рис. 1 видно, что действительная часть диэлектрической проницаемости соответствует величине, обусловленной мягкой сегнетоэлектрической модой, имеющей место на частотах выше 1 МГц, так как на этой частоте величина  $\epsilon''$  становится намного меньше величины  $\epsilon'$ . Наблюдаемый максимум действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  связан с фазовым переходом. Подобный характер диэлектрических свойств наблюдается и для других составов образцов ЦТБС.

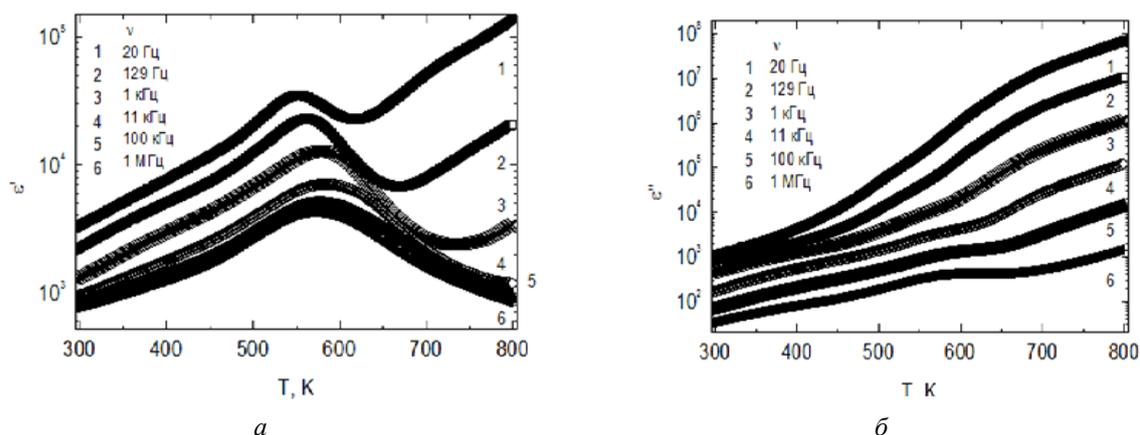


Рис. 1. Температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости (а) и ее мнимой части (б) для образца ЦТБС-1

Температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$  при частоте 1 МГц для исследуемых композиционных образцов ЦТБС представлены на рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости, обусловленной мягкой сегнетоэлектрической модой, имеет единственный максимум вблизи температуры Кюри: для образца ЦТБС  $T_K = 573$  К, для образца ЦТБС – Cu  $T_K = 556$  К, для образца ЦТБС – Ni  $T_K = 621$  К. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости, обусловленной мягкой сегнетоэлектрической модой, была аппроксимирована законом Кюри – Вейса:

$$\varepsilon' = C_{p,F} / (|T - T_C|), \quad (1)$$

где  $C_p$  и  $C_F$  – константы Кюри-Вейса, для параэлектрической и сегнетоэлектрической фаз, соответственно. В результате аппроксимации были получены следующие значения указанных параметров: для образца ЦТБС  $C_p = 195000$  К,  $C_F = 229000$  К и  $C_p/C_F = 0,85$ ; для образца ЦТБС – Cu  $C_p = 271000$  К,  $C_F = 244000$  К, и  $C_p/C_F = 1,11$ ; для образца ЦТБС – Ni  $C_p = 126000$  К,  $C_F = 244000$  К, и  $C_p/C_F = 1,11$ .

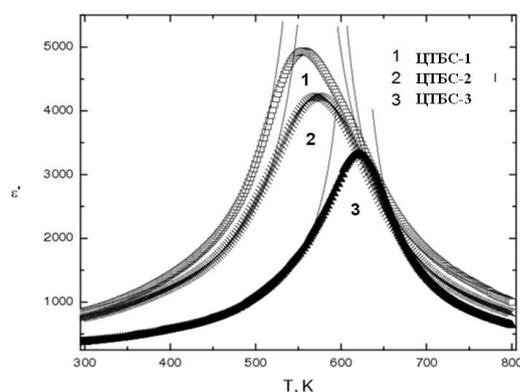


Рис. 2. Температурная зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости образцов ЦТБС (измерения при частоте 1 МГц) с аппроксимацией по закону Кюри-Вейса

Вклад динамики сегнетоэлектрических доменов приводит к существенному увеличению значения  $\varepsilon'$  в диэлектрической фазе и параметра  $C_F$ . Значение соотношения  $C_{p,F}/T_K$  составляет величину порядка  $10^{-3}$  для всех образцов, и, таким образом фазовый переход соответствует ионному сегнетоэлектрику и инициируется резонансной мягкой сегнетоэлектрической модой, как это уже наблюдалось для кристаллов ЦТС [14].

Как действительная, так и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^*$  образца ЦТБС сильно уменьшаются с увеличением частоты (рис. 3, а, б). Величина мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''$  превышает величину действительной

части комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''$  при температурах выше 500 К и при ее увеличении это различие возрастает. При более высоких температурах частотная зависимость  $\varepsilon''$  обусловлена закономерностями электропроводности. При более низких температурах ( $T < 500$  К) величина  $\varepsilon'$  выше, чем величина  $\varepsilon''$ , а на частотной зависимости наблюдается перегиб в области 1 кГц (рис. 3, б). При низких температурах ( $T < 500$  К) наблюдаемая дисперсия диэлектрических свойств, очевидно, обусловлена динамикой сегнетоэлектрических доменов.

Электропроводность исследуемых образцов рассчитывалась согласно уравнению

$$\sigma = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' \quad (2)$$

Полученные результаты представлены на рис. 3, в. При низких частотах случайное распределение носителей электрического заряда в зависимости от активированного прыжкового механизма не зависит от частоты (для проводимости при постоянном токе). При более высоких частотах проводимость проявляет дисперсию, изменяющуюся примерно по степенному закону. При еще более высоких частотах зависимость электропроводности от частоты становится линейной. Частотная зависимость  $\sigma$  анализировалась согласно степенному закону Арнольда – Уэста [15]:

$$\sigma = \sigma_{DC} + Av^s \quad (3)$$

где  $\sigma_{DC}$  – электропроводность при постоянном токе,  $Av^s$  – электропроводность при переменном токе. Электропроводность при постоянном токе проявляется в основном при низкой частоте, а также ниже температуры фазового перехода  $T_K$ . Следовательно, в этом случае можно применить аппроксимацию по закону Арнольда–Уэста.

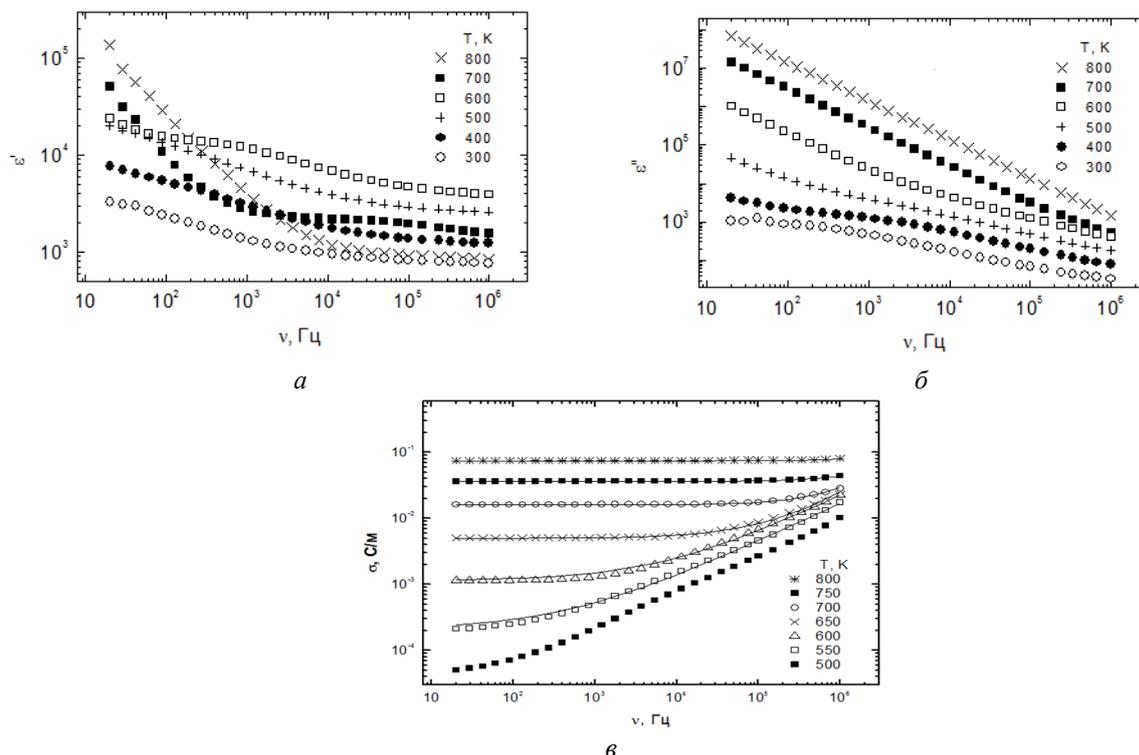


Рис. 3. Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости (а, б) и электропроводности (в) образца ЦТБС-1

### Заключение

В результате проведенной работы с помощью комплексной керамической технологии, включающей процедуры металлизации методом химического осаждения из стандартных растворов никеля и меди, подготовлены композиционные материалы на основе соединения  $Pb_{0,75}Ba_{0,15}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$  (ЦТБС) с микро-включениями Cu и Ni. На основании проведенных

исследований указанных композиционных материалов установлено, что действительная часть  $\epsilon'$  комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$  ЦТБС соответствует величине, обусловленной резонансной мягкой сегнетоэлектрической модой, имеющей место на частотах выше 1 МГц, так как на этой частоте величина мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon''$  становится намного меньше величины  $\epsilon'$ . Показано, что вклад динамики сегнетоэлектрических доменов приводит к существенному увеличению значения  $\epsilon'$  и увеличению константы Кюри-Вейса в сегнетоэлектрической фазе. При установлении корреляций между структурой композитов ЦТБС и их диэлектрическими характеристиками показано, что температура сегнетоэлектрического перехода уменьшается для образцов ЦТБС – Cu и увеличивается для образцов ЦТБС – Ni, по сравнению с чистым ЦТБС.

## OPTIMIZATION OF SYNTHESIS CONDITIONS OF LEAD-BARIUM TITANATE-ZIRCONATE COMPOSITES CONTAINING METAL ATOMS AND THEIR DIELECTRIC PROPERTIES

L.I. GURSKII, J. MACUTKEVIC, M. N. SARASEKO, A.G. PODDUBSKAYA, A.V. PETROV, N.A. KALANDA, A.A. KLIMSА, O.V. IGNATENKO, P.N. KIRIEV

### Abstract

Composition materials on the base of  $Pb_{0,75}Ba_{0,15}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$  (PBZT) with micro-inclusions of Cu and Ni are prepared by a complex ceramic technology. This technology includes metallization procedures by means of the chemical deposition method from standard solutions of nickel and copper. At determination of correlation of the structure of PBZT composites and their dielectric properties it was shown that dielectric losses increase with decreasing temperature. This is caused by the domination of the real part of the complex dielectric permittivity.

### Список литературы

1. Смажевская Е.Г., Фельдман Н.Б. Пьезокерамическая керамика. М., 1971.
2. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. М., 1976.
3. Ma W., Cross L.E. // Applied Physics Letters. 2003. Vol. 82, № 19. P. 32934–32942.
4. Гурский Л.И., Каланда Н.А., Демьянов С.Е. и др. // Докл. БГУИР. 2011. № 3 (57). С. 44–49.
5. Petrov A., Klimsa A.A., Gurskii L.I. et. al. // Сб. матер. междунар. Конф. «Nanomeeting-2011». Минск, 2011. С. 226–229.
6. Whatmore R.W. // Ferroelectrics. 1999. Vol. 225. P. 179–195.
7. Suchaneck G., Gerlach G. // Ferroelectrics. 2006. Vol. 335. P. 701–710.
8. Damjanovic D. // Reports on Progress in Physics. 1998. Vol. 61. P. 1267–1293.
9. Ledermann N., Murali P., Babowski J. et al. // Sensors and Actuators. 2003. Vol. A105. P. 162–171.
10. Петров А.В., Гурский Л.И., Каланда Н.А. и др. // Докл. БГУИР. 2010. № 3 (49). С. 62–67.
11. Ibidunni A.O., Brunner R.J. Metallized plastics. New York, 1998. P. 281–290.
12. Fink D., Petrov A.V., Demyanov S. et. al. Radiation Measurements. 2003. Vol. 36. P. 751–755.
13. Hulteen J.C., Martin C.R. // J. Mater. Chem. 1997. Vol. 7. P. 1075–1081.
14. Perline R., Kornbluh R., Pei Q. et. al // Science. 2000. Vol. 287. P. 836–843.
15. Sivasubramanian V., Murthy V.R.K., Viswanathan B. et. al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. Vol. 8. P. 2444–2453.