

УДК 537.226.33

ВЛИЯНИЕ АНИОНДЕФИЦИТНЫХ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ BaTiO_3 И ЕЁ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Криков В.В., Нестеров А.А., Остроколов Н. В., Васильев И.В.

ФГАО ВПО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, Россия (344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42), lanesan@rambler.ru

Предложены два способа формирования аниондефицитных сегнетофаз на основе BaTiO_3 : а) смешанный вариант, включающий твёрдофазный синтез BaTiO_3 и «химическую сборку» BaFeO_{3-x} ; б) объёмная низкотемпературная «химическая сборка» фаз типа $\text{BaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-0,5y}$. Показана возможность синтеза аморфной формы BaFeO_{3-x} и фаз твёрдого раствора состава $y\text{BaTiO}_3 \cdot (1-y)\text{BaFeO}_{3-x}$ при температурах ниже 400 К, а также их кристаллических форм в виде ультрадисперсных порошков - при температуре ниже 600 К. В рамках первого способа синтеза твёрдых растворов типа $\text{BaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-0,5y}$ определены условия введения аморфной фазы феррита бария в частицы кристаллического титаната бария. Установлено, что, в пределах концентраций вводимых в BaTiO_3 легирующих добавок, не происходит изменения сингонии, а также значительного варьирования объёма элементарной ячейки тетрагональной сегнетофазы и её температуры Кюри. В процессе изготовления керамических образцов выявлено влияние добавки BaFeO_{3-x} на параметры процесса спекания порошков состава $\text{BaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-0,5y}$ ($0 \leq y \leq 0,05$), полученных различными методами, которое заключается в снижении энергии активации этого процесса, увеличении скорости роста зёрен и скорости вторичной рекристаллизации пресс-заготовок. Обсуждено изменение электрофизических параметров изготовленной пьезокерамики по мере роста мольной доли добавки в системе.

Ключевые слова: смешанный тип синтеза, метод «химической сборки», аниондефицитные фазы, структура типа перовскита, электрофизические свойства.

INFLUENCE OF ANION-SCARCE ALLOYING ADDITIONS ON RECRYSTALLIZATION PIEZOCERAMICS BaTiO_3 AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF THESE MATERIALS

Krikov V.V., Nesterov A.A., Ostrokolov N.V., Vasilev I.V.

FGAO VPO "Southern Federal University", Rostov-on-Don, Russia (344006, Rostov-on-Don, Sadovaya st., 105/42), e-mail: lanesan@rambler.ru

There are proposed two ways of forming an anion deficient phases based on ferroelectric BaTiO_3 : a) the mixed method, including solid-phase synthesis of BaTiO_3 and "chemical assembly" of BaFeO_{3-x} ; b) volume low-temperature "chemical assembly" of the $\text{BaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-0,5y}$ phases. The possibility of synthesis an amorphous form of BaFeO_{3-x} phase and a solid solution of $y \text{BaTiO}_3 \cdot (1-y)\text{BaFeO}_{3-x}$, at temperatures below 400K are demonstrated, also synthesis of their crystalline forms as ultrafine powders - at temperatures below 600K. Under the first method of the synthesis of solid solutions of the type $\text{BaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-0,5y}$ the conditions of introduction the amorphous phase barium ferrite particles in a crystal of barium titanate are determined. It is shown that within the concentration of the dopants in BaTiO_3 , no change occurs in crystal system, as well as a considerable variation of ferroelectric tetragonal unit cell and its Curie temperature not occurs. In the process of making ceramic samples there is revealed the effect of additives BaFeO_{3-x} on the parameters of the powders sintering $\text{BaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-0,5y}$ ($0 \leq y \leq 0,05$), which were obtained by different methods. These methods are to reduce the activation energy of the process, increasing the speed of grain growth and the secondary recrystallization rate. There were discussed changing the electrical parameters of piezoelectric ceramics made with increasing mole fraction of additive in the system.

Keywords: mixed type of synthesis, the method of "chemical assemblies", anion deficient phases, the structure of perovskite-type, electrical properties.

Введение

Пьезокерамические материалы на основе титаната бария используются для изготовления ряда излучателей малой и средней мощности, а также гидроакустических приемников (в связи с их достаточно высокой чувствительностью) [1; 2]. В некоторых типах пьезопреобразователей (излучатели и приёмники) они по своей эффективности могут с успехом конкурировать с наиболее распространенными в настоящее время материалами на основе легированных фаз системы цирконат - титанат свинца (ЦТС). Это связано: а) с меньшей плотностью пьезокерамики на основе BaTiO_3 по сравнению с аналогичными материалами типа ЦТС, что улучшает согласование рассматриваемых преобразователя с водой; б) с низким значением тангенса угла диэлектрических потерь; в) с обратимыми изменениями электрофизических параметров (ЭФП) материалов при воздействии на них электрических полей высокой напряжённости и т.д. [3]. Введение в BaTiO_3 феррита бария приводит к появлению у твёрдых растворов свойств мультиферроиков, а методом варьирования составов можно в широких пределах изменять значения сегнетоэлектрических и ферромагнитных параметров [4]. Однако пьезокерамика указанного типа уступает по значениям пьезомодулей и коэффициентам электромеханической связи аналогичным материалам на основе ЦТС. Кроме этого, для них характерны более высокие температуры синтеза и спекания пресс-заготовок. В связи с этим актуальной представляется задача нахождения путей, позволяющих снизить температуры синтеза порошков легированных тетрагональных фазы на основе BaTiO_3 , а также уменьшить температуры спекания изготавливаемых из них пресс-заготовок. При постановке задачи предполагалось, что управление т скоростями процессов рекристаллизации, а также роста зёрен керамики позволит изготавливать керамические материалы (на основе фазы фиксированного состава) с различной микроструктурой, а следовательно, с различным сочетанием их ЭФП [5; 6].

Экспериментальная часть

Синтез целевых аниондефицитных фаз проводился двумя методами. В методе (I) BaTiO_3 , был получен из шихты, представляющей собой смесь высокодисперсных порошков BaCO_3 и TiO_2 , изготовленную в результате помола смеси прекурсоров на планетарной мельнице (Pulverisette 5). Температура и время синтеза порошка BaTiO_3 в рамках метода (I) составляли соответственно $1200\text{ }^\circ\text{C}$ и 4 часа. Для синтеза нано- и ультрадисперсных порошков феррита бария состава BaFeO_{3-x} в качестве прекурсоров использовались $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, масса которых соответствовала эквимольному соотношению катионов Fe^{3+} и Ba^{2+} в BaFeO_{3-x} . Мольная доля каждого из катионов (в единице массы прекурсора) предварительно была определена методами ТГА (дериватограф Diamond T6/DTA) и химического анализа [7]. Для

увеличения скорости растворения солей использовалось нагревание системы до температуры 70-80 °С. Далее методом высокотемпературного гидролиза из раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ был получен гидрозоль состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, который на следующем этапе смешивали с раствором $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, и из образованной системы при температуре порядка 100 °С удаляли химически не связанную с целевой фазой воду. Полученный аморфный продукт разлагали при температуре 700 °С в течение 2 часов. После помола полученный феррит бария вносили в порошок BaTiO_3 в количестве от 0,25 до 5 масс. % (помол в шаровой мельнице в течение 1 часа). Отформованную смесь порошков подвергали повторному обжигу при температурах от 1100 до 1250 К. Образование твёрдого раствора (рис. 1а) в системе $\text{BaTiO}_3 - \text{BaFeO}_{3-x}$ (в пределах указанных концентраций добавок) фиксировалось (метод РФА, дифрактометр ARL X'TRA).

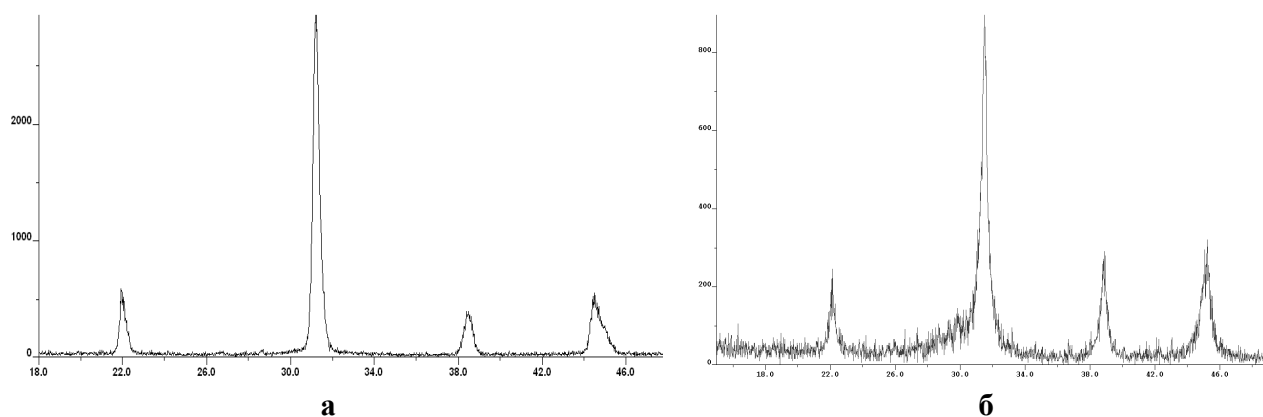


Рисунок 1 – Дифрактограммы твёрдых растворов состава $0,95\text{BaTiO}_3 \cdot 0,05\text{BaFeO}_{3-x}$, синтезированные: а) в рамках метода (I) при 1150 К (время обжига 2 часа); б) в рамках метода (II) при 650 К (время обжига 0,25 часа).

В рамках метода (II) на первом этапе формировались гетерополисоединения заданного состава (матрица), строение каркаса которых аналогично подрешётке (B) целевых фаз со структурой типа перовскита [5; 6]. Ионы бария в реактор для синтеза (Radleys Ready), содержащий матрицу в виде суспензии [8], вводились в виде суспензии, образующейся при добавлении в 20%-ный раствор аммиака раствора ацетата бария. После перемешивания системы промежуточный аморфный продукт переносили в кювету и в процессе нагревания преобразовывали в ксерогель, разложение которого при температуре 600–700 К позволяет получить ультрадисперсные порошки целевых фаз твёрдых растворов системы $\text{BaTiO}_3 - \text{BaFeO}_3$ (рис. 1б).

Из полученных порошков изготавливались пресс-заготовки (давление до 900 кГ/см^3), которые обжигались на воздухе при температурах от 1250 до 1500 К в течение 2 часов. ЭФП пьезокерамики исследовались на образцах стандартных размеров (ГОСТ 12370–80), серебряные электроды наносились методом вжигания серебрясодержащей пасты, поляризация образцов осуществлялась в силоксановой жидкости при температурах 340–380 К напряжением до 40 кВ/см. Оптимальные значения времени и температуры поляризации для каждого из составов подбирались индивидуально. Измерение ЭФП пьезокерамики проводилось через 7 суток после её поляризации. Визуализация микроструктуры получаемых порошкообразных и керамических образцов осуществлялась с помощью растрового электронного микроскопа (JSM-6390LA) (рис. 2). Плотность образцов определялась методом влагопоглощения по ГОСТ 24409-80.

Как видно из рисунка 2, различия в диаметре частиц порошков, получаемых в рамках методов (I) и (II), в среднем достигают порядка. Следовательно, число первичных центров кристаллизации (в единице объёма) порошков, синтезированных в рамках метода (II), больше, чем для порошков того же состава, полученных в рамках метода (I). Это должно приводить к тому, что даже при одинаковой скорости роста зёрен процесс формирования керамики из пресс-заготовок, состоящих из более мелких и близких по размеру частиц порошков типа (II), должен завершаться быстрее и при более низкой температуре, чем из порошков типа (I). Это позволяет предположить, что с помощью порошков типа (II) можно будет изготавливать керамику с аномально малым средним диаметром зёрен, размер которых приближается к размеру монодоменов. Однако указанные выводы, относящиеся к скорости отдельных процессов (первичная и вторичная рекристаллизация, рост зёрен), требуют существенной коррекции, так как легирование BaTiO_3 в случае порошков типа (II) протекает по всему объёму зерна, тогда как технология (I) предусматривает только легирование поверхностных слоёв.

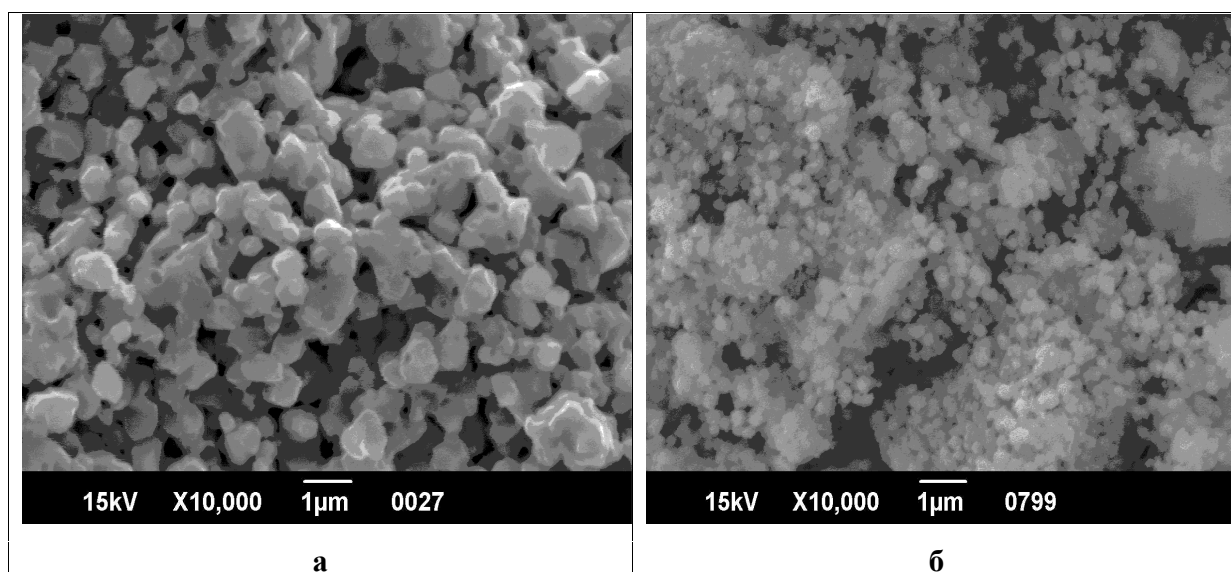
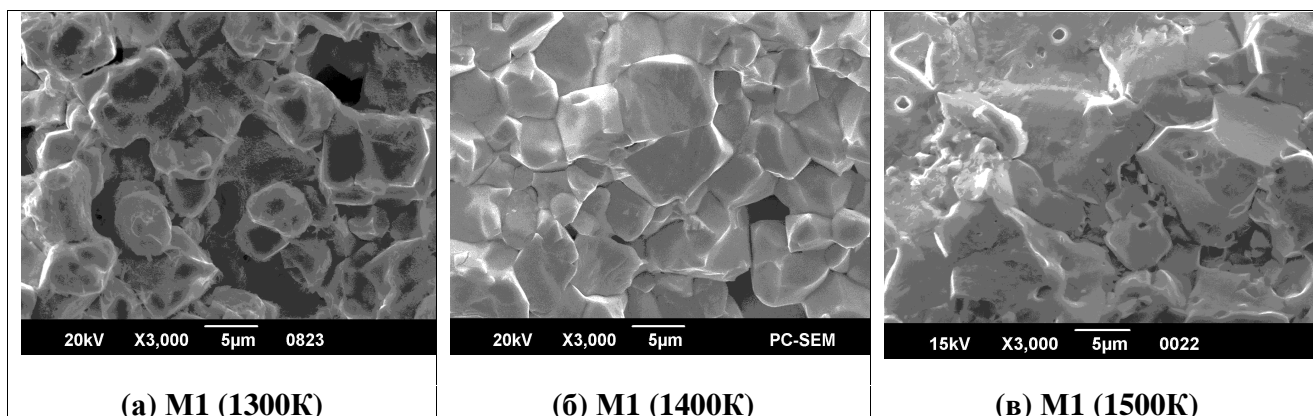


Рисунок 2 – Порошки состава $0,95\text{BaTiO}_3 \cdot 0,05\text{BaFeO}_{3-x}$, синтезированные: а) в рамках метода (I) при 1150 К; б) в рамках метода (II) при 650 К.

В связи с этим реальная концентрация BaFeO_{3-x} (при фиксированной мольной доле, вводимой в систему добавки) в поверхностном слое BaTiO_3 , синтезированного по методу (I), оказывается выше, чем у образцов, полученных в рамках метода (II). Это сказывается не только на скорости рассматриваемых процессов, микроструктуре и плотности формирующихся образцов (рис. 3, 4), но и на ЭФП материалов с формально одинаковым качественным и количественным составом (табл. 1).

Данные рисунка 3 свидетельствуют о том, что поверхностные слои твёрдого раствора, синтезированные в рамках метода (I), имеют большую дефектность по сравнению с частицами того же состава, полученными в процессе объёмной «химической сборки».



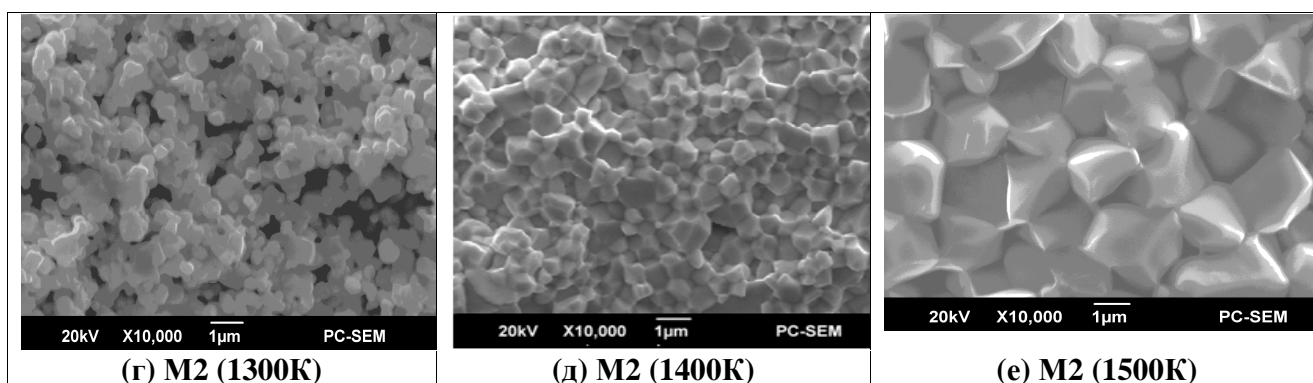


Рисунок 3 – Сколы образцов керамики состава $0,99\text{BaTiO}_3 \cdot 0,01\text{BaFeO}_{3-x}$, спечённой: (M1) - из порошков, синтезированных в рамках метода (I) (а, б, в) при температурах 1300, 1400 и 1500 К; M2 - из порошков, синтезированных в рамках метода (II) (г, д, е) при температурах 1300, 1400 и 1500 К (время обжига для всех образцов – 2 часа).

При этом низкая концентрация легирующей добавки не позволяет в рамках метода (I) распределить её равномерно в объёме системы, что способствует не только повышению скорости вторичной рекристаллизации, но и неравномерному росту относительно небольшого числа зёрен. В то же время частицы порошков, синтезированных в рамках метода (II), имеют узкую полосу дисперсности, что снижает скорость роста зёрен при фиксированной температуре по сравнению с выше рассмотренными керамическими образцами. При этом число первичных центров кристаллизации в порошках типа (II) значительно больше, чем в порошках типа (I). Это позволяет формировать из них керамику со средним размером зерна порядка 400 нм, а повышая температуру обжига пресс-заготовок, увеличивать диаметр зёрен в 3–5 раз (рис. 3д и 3е), меняя тем самым значения упругих констант материалов, а следовательно, и их ЭФП. Изменение плотности образцов от температуры спекания хорошо согласуются с данными по их микроструктуре (рис. 4).

Как отмечалось выше, для рассматриваемых образцов скорости процессов, формирующих их микроструктуру, различны, а в рамках метода (I) они трудно управляемы. В связи с этим для анализа ЭФП пьезоэлементов на основе пьезофаз состава $\text{BaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-0,5y}$ ($0 \leq y \leq 0,05$) в рамках каждой партии были выбраны образцы, достигающие максимальных значений плотности (в пределах выбранного интервала температуры и времени обжига) (табл. 1). Представленные в таблице данные отвечают максимально достигнутым значениям диэлектрических и пьезоэлектрических свойств пьезокерамики при фиксированном среднем составе материала, шихта для которого была изготовлена методом (I) или (II).

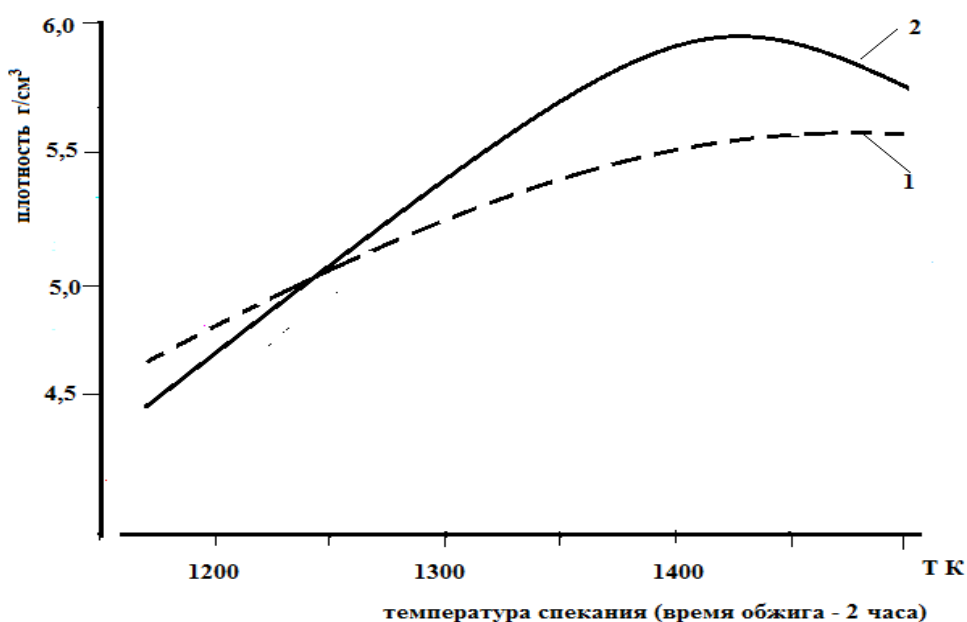


Рисунок 4 – Сколы образцов керамики состава $0,99\text{BaTiO}_3 \cdot 0,01\text{BaFeO}_{3-x}$, спечённой: (M1) - из порошков, синтезированных в рамках метода (I) (а, б, в) при температурах 1300, 1400 и 1500 К; M2 - из порошков, синтезированных в рамках метода (II) (г, д, е) при температурах 1300, 1400 и 1500 К (время обжига для всех образцов – 2 часа).

Таблица 1 – ЭФП пьезокерамических материалов состава $\text{BaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-0,5y}$ ($0 \leq y \leq 0,05$)

параметр значение (y) метод синтеза	ρ г/см ³	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	tg δ в %	Q_m	K_p	$d_{31} \cdot 10^{-12}$ Кл/Н	$d_{33} \cdot 10^{-12}$ Кл/Н
0,005 (M1)	5,54	1200	0,5	265	0,26	85	189
0,010 (M1)	5,48	1160	0,7	304	0,22	52	115
0,015 (M1)	5,39	1120	0,9	337	0,21	40	89
0,020 (M1)	5,33	960	3,0	298	0,20	35	77
0,025 (M1)	5,28	880	4,7	277	0,18	28	61
0,030 (M1)	5,21	840	5,5	243	0,18	26	58
0,040 (M1)	5,14	780	7,8	216	0,17	21	47
0,050 (M1)	5,12	730	9,1	201	0,16	19	42
0,005 (M2)	5,91	1170	0,4	198	0,23	79	174
0,010 (M2)	5,94	1180	0,5	273	0,25	85	188
0,015 (M2)	5,93	1210	0,7	322	0,27	89	197
0,020 (M2)	5,89	1230	0,8	365	0,26	87	191

0,025 (M2)	5,85	1240	1,2	339	0,24	82	181
0,030 (M2)	5,71	1280	1,7	296	0,22	76	169
0,040 (M2)	5,70	1310	2,0	245	0,19	56	123
0,050 (M2)	5,71	1360	2,8	224	0,18	49	108
ТБ-1*	5,30	1500	2.0	100	0.2	45	100
ТБК-3*	5,30	1200	2.0	300	0.2	43	83

*- данные из литературных источников [1 – 3]

Выводы

1. Показано, что легирование титаната бария аниондефицитной фазой со структурой типа перовскита состава $BaFeO_{3-x}$ при мольной доле добавки от 0,0025 до 0,05 увеличивает скорости процессов рекристаллизации и роста зёрен, что способствует снижению температуры спекания пресс-заготовок и сокращению времени обжига.
2. Установлено, что способ введения добавки в систему при синтезе твёрдого раствора значительно изменяет условия формирования керамических каркасов и их архитектуру. Это, по нашему мнению, связано с различиями состава поверхностных частиц порошков при их поверхностном и объёмном легировании.
3. В результате проведённых исследований разработаны лабораторные технологии, позволяющие повысить на 30–35% коэффициенты электромеханической связи и в среднем на 55% значения пьезомодулей керамических материалов на основе титаната бария при сохранении температуры Кюри сегнетофаз.

Список литературы

1. Ганопольский В.В., Касаткин Б.А., Легуша Ф.Ф., Прудько М.И., Пугачев С.И. Пьезокерамические преобразователи : справочник. - Л. : Судостроение, 1984. - 256 с.
2. Крешков А.П. Основы аналитической химии. - М. : Химия. - 1976. - Т. 2. - 301 с.
3. Нестеров А.А. Современные проблемы материаловедения пьезокерамических материалов / А.А. Нестеров, А.А. Панич. - Ростов н/Д : Изд-во ЮФУ, 2010. - 226 с.
4. Нестеров А.А. Технология синтеза порошков сегнетоэлектрических фаз / А.А. Нестеров, А.Е. Панич. - Ростов н/Д : Изд-во ЮФУ, 2010. - 226 с.
5. Нестеров А.А., Копытин А.Ю., Нестеров А.А. Зависимость состава и свойств гидроксидов титана от способа их получения // Научная мысль Кавказа. - 2003. - Т. 50, № 9. - С. 99-104.

6. Рабинович А.Г., Рубанов Л.А. Технология производства гидроакустической аппаратуры. - Л. : Судостроение, 1973. - 224 с.
7. Шарапов М.В., Мусиенко М.П., Шарапова Е.В. Пьезоэлектрические датчики. - М. : Техносфера, 2006. – 632 с.
8. Fukatani R., Yokota H., Ogura S., Uesu Y., Bartasyte A., Fukunaga M., Noda Y. Ferroelectricity and ferromagnetism of BaTiO₃/BaFeO₃ superlattice thin films // Japanese Journal of Applied Physics. - 2012. - V. 51. 09LB01.

Рецензенты:

Луков Владимир Викторович, д.х.н., профессор, Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону.

Бережная Александра Григорьевна, д.х.н., профессор, заведующая кафедрой электрохимии химического факультета Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону.