

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Тверской государственный университет»

на правах рукописи

Топчийёв Анатолий Андреевич

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА И ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ
НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА – ТИТАНАТА СВИНЦА**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук,
профессор Малышкина О.В.

Тверь – 2021 г.

Оглавление

Введение	3
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	9
1.1. Микроструктура керамических твердых растворов	10
1.1.1 Зерна	10
1.1.2 Домены.....	16
1.2. Основные свойства керамики ЦТС	18
1.3. Способы металлизации пьезоэлектрической керамики	26
1.3.1 Промышленная металлизация	26
1.3.2 СВЧ металлизация	27
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ	33
Глава 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ	34
2.1 Исследования структуры.....	34
2.1.1 Растровый электронный микроскоп	34
2.1.2 Атомно-силовой микроскоп.....	39
2.2 Исследования диэлектрических свойств	43
2.2.1 Эксперимент	43
2.2.2 Анализ дисперсии диэлектрической проницаемости	46
2.3 Исследуемые материалы.....	54
Глава 3. СВОЙСТВА КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА С РАЗЛИЧНЫМИ МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ	57
3.1 Микроструктура	57
3.1.1 Керамики ЦТС-19 и ЦТССт-3	57
3.1.2 Влияние добавки титаната бария на свойства керамики ЦТС	74
3.2. Диэлектрические свойства.....	79
3.3. Исследование равномерности вхождения модификаторов	87
Глава 4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ КЕРАМИКИ ЦТС-46	92
4.1 Исследование структуры	92
4.1.1. Структура зерен.....	92
4.1.2. Элементный состав	97
4.1.3. Доменная структура	100
4.2 Диэлектрические свойства	106
Заключение	114
Список литературы	118

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность Интерес к пьезоэлектрическим керамикам, вызванный большими возможностями их технического применения: от классических пьезоакустических преобразователей до интеллектуальных конструкций в структуре микро электромеханических систем, не ослабевает. Пьезоэлектрики востребованы в качестве материалов для датчиков оборонной и аэрокосмической промышленности, находят широкое применение в медицине, автомобильной промышленности и бытовой электронике. В последнее время наблюдается рост заинтересованности в использовании пьезоэлектриков в создании и применении «интеллектуальных» материалов и структур.

Наиболее востребованными пьезоэлектрическими материалами являются модифицированные системы на основе цирконата титаната свинца (ЦТС). Несмотря на то, что в 2003 году Европарламентом был принят закон, ограничивающий использование соединений свинца, он не затронул материалы, используемые в пьезотехнике. Это обусловлено тем, что активный поиск веществ, способных во всех применениях заменить систему ЦТС, пока не увенчался успехом. Поскольку основное промышленное применение имеют модифицированные составы цирконата титаната свинца, новый этап изучения бессвинцовых пьезоэлектрических керамик привел к обширным исследованиям влияния модификаторов щелочных и редкоземельных металлов и построению многокомпонентных систем на основе ниобата натрия и титаната бария. Не смотря на множество публикаций и использование разнообразных модификаторов, на настоящий момент все еще отсутствуют бессвинцовые пьезокерамические материалы, имеющие надежную воспроизводимость и технологическую достижимость необходимых для практического использования параметров.

Понимание механизмов вхождения модифицирующих добавок в состав керамики на основе ЦТС, а так же влияния температуры спекания на

сегнетоэлектрические свойства может помочь в поиске бессвинцовых материалов с оптимальными для практического применения свойствами.

Другой вопрос актуальный для практического применения пьезоэлектрических керамик, рассматриваемый в диссертации, это вопрос об изучении влияния способа металлизации пьезокерамических элементов на их диэлектрические характеристики и особенности структуры.

Цель настоящей работы: выявление влияния модификаторов и конечной температуры спекания на структуру и физические свойства керамики на основе цирконата-титаната свинца, и на особенности электрофизических свойств и микроструктуры керамики металлизированной по различным технологиям.

В соответствии с целью были поставлены следующие задачи:

1. Провести спекание заготовок керамики ЦТС-46, при различной температуре с выдержкой при данной температуре и без выдержки.

2. Провести анализ доменной структуры и структуры зерен образцов керамики ЦТС-46 с использованием современных методик электронно-растровой и атомно–силовой микроскопии.

3. Провести сравнительные исследования керамик на основе ЦТС, металлизированных по промышленной технологии и СВЧ металлизации.

4. Исследовать элементный состав промышленных модификаций керамики ЦТС (ЦТС-19, ЦТССт, ЦТБС) и спеченных при различных температурах образцов керамики ЦТС-46 для выявления однородности вхождения модификаторов.

5. Провести анализ диэлектрических свойств образцов керамик на основе ЦТС.

Научная новизна. Впервые, с использованием современных методов исследования структуры (растрового электронного микроскопа), установлены механизм вхождения модифицирующих добавок в процессе спекания образцов и их влияние на формирование структуры и сегнетоэлектрических свойств керамики ЦТС.

Показано, что большинство модифицирующих добавок улетучивается в процессе спекания, следовательно, роль модифицирующих оксидов состоит не столько в изменении свойств конечных образцов за счет легирования, сколько во влиянии на формирование структуры зерен и, как следствие, сегнетоэлектрических свойств, в процессе спекания.

Впервые проведены систематические исследования влияния технологий вжигания серебросодержащих паст в поверхностный слой керамики для образования электродов, на структуру и диэлектрические свойства керамики ЦТС. Показана независимость сегнетоэлектрических свойств от способа металлизации.

Впервые установлено влияние воздействия электронного пучка в процессе исследования образцов сегнетоэлектрической керамики на релаксационные процессы в инфранизком частотном диапазоне.

Теоретическая и практическая значимость выполненной работы состоит в получении для керамики на основе ЦТС новой информации о роли модифицирующих добавок при формировании сегнетоэлектрических свойств и структуры пьезоэлектрической керамики. Сравнительные исследования свойств пьезокерамических образцов с различными способами металлизации (применяемый в промышленности способ металлизации в муфельной печи и СВЧ–металлизация), позволят сократить производственный цикл металлизации керамики в несколько раз, увеличить адгезионные свойства металл-керамика, продлив тем самым срок эксплуатации пьезокерамических устройств в щадящих и экстремальных условиях.

Понимание механизмов влияния модифицирующих добавок в процессе спекания образцов сегнетоэлектрической керамики на диэлектрические и структурные свойства керамики на основе ЦТС, будет способствовать поиску новых, не содержащих свинец соединений, стабильных в широком температурном интервале, и обладающих необходимыми для практического применения свойствами.

Методология и методы исследования. В работе использовались современные методы исследования и анализа экспериментальных результатов: диэлектрическая спектроскопия, растровая электронная микроскопия, атомно–силовая микроскопия и микроскопия пьезоотклика.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Модифицирующие добавки испаряются в процессе спекания, и не влияют на свойства керамики ЦТС непосредственно, а исполняют роль катализаторов в процессе рекристаллизации зерен при спекании образцов. При этом они способствуют образованию структуры со стабильными диэлектрическими свойствами в широком частотном диапазоне, не влияя на дисперсию диэлектрической проницаемости.
2. Релаксационные процессы, соответствующие миграционной (объемно-зарядовой) поляризации, приводящей к потерям на инфранизких частотах (10^{-2} - 10^2 Гц), не зависят от типа модифицирующей добавки, но зависят от способа нанесения электродов, температуры спекания образцов и воздействия на образец электронным пучком.
3. Локальное (вблизи электродов) изменение микроструктуры образцов керамики модифицированных составов ЦТС, происходящее в результате теплового воздействия в процессе СВЧ металлизации не влияет на диэлектрические свойства пьезокерамических материалов, по сравнению с образцами, металлизированными по промышленной технологии.

Достоверность результатов диссертации обеспечивается корректной постановкой исследовательских задач; применением современных методов регистрации и обработки экспериментальных результатов; апробацией на международных и всероссийских конференциях; публикациями в рецензируемых изданиях.

Апробация результатов.

Результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

Третья международная научно-практическая конференция «Физика и технология наноматериалов и структур». Курск. 2017; Workshop on Phase

Transition and Inhomogeneous State in Oxides. 2015 Казань, Россия; XIII международная конференция «ФИЗИКА ДИЭЛЕКТРИКОВ» (ДИЭЛЕКТРИКИ – 2014). Санкт-Петербург, 2014; Международная научно-техническая конференция «INTERMATIC – 2013», 2013 г., Москва.; Международная молодежная научная конференция «Актуальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения» 2013 г. г. Анапа. 2013; VIII Всероссийская научная конференция «Керамика и композиционные материалы», Сыктывкар, 2013г; The international workshop on relaxor ferroelectrics (IWRP), Санкт-Петербург, Россия, 2013.; XX региональные Каргинские чтения. Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых «Физика, химия и новые технологии». 2013 г., г. Тверь; Международная научно-техническая конференция «INTERMATIC – 2012», 2012 г., Москва.

Работа по теме диссертации проводилась в соответствии с тематическими планами НИР в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ №11.1937-2014/К «Влияние нестационарных температурных зависимостей физических свойств функциональных материалов на эксплуатационные характеристики оптоэлектронных и пьезоэлектрических устройств» и выполнения составной части опытно-конструкторской работы (ГК №12411.1007499.09.102 в рамках ФЦП «Развитие гражданской морской техники») «Анализ влияния способа металлизации на структуру пьезокерамики и электрофизические характеристики пьезокерамических элементов».

Основное содержание работы опубликовано в 9 статьях, из них 3 в журналах, цитируемых в базах данных WoS и Scopus.

Личный вклад автора. Настоящая работа выполнялась на кафедрах «Технической физики и инновационных технологий» и прикладной физики Тверского государственного университета. Диссертантом совместно с научным руководителем проводились выбор темы, планирование работы, постановка задач и обсуждение полученных результатов. Автором лично

выполнены измерения все представленные в работе эксперименты, проведены расчеты, анализ полученных результатов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 131 страница основного текста, 81 рисунок, 19 таблиц, список литературы из 115 наименований.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Пьезоэлектричество, открытое еще в 1880 г. братьями Кюри, сегодня все больше используется в работе самых разнообразных приборов [1–14]. В зависимости от назначения в них применяют либо прямой, либо обратный пьезоэлектрический эффект. Прямой пьезоэффект – возникновение электростатических зарядов на поверхности под действием механических напряжений. Эти заряды пропорциональны механическому напряжению, меняют знак вместе с ним и исчезают после снятия напряжений. Обратный пьезоэффект проявляется тогда, когда под действием электрического поля возникает механическая деформация, причем величина механической деформации прямо пропорциональна напряженности электрического поля.

В настоящее время известно большое количество веществ, обладающих пьезоэлектрическими свойствами, в том числе – все сегнетоэлектрики.

Когда в конце 40-х – начале 50-х годов XX века начались поиск и систематическое исследование новых сегнетоэлектрических материалов, особое внимание уделялось структурам типа перовскита, поскольку структура перовскита является наиболее благоприятной для образования сегнетоэлектричества [15]. Эта структура имеет формулу: ABO_3 , где А — одно-, двух- или трехвалентные металлы; В — соответственно пяти, четырех или трехвалентные металлы; О — кислород. Ее можно охарактеризовать простой кубической элементарной ячейкой (пространственная группа O_h^1 — $Pm\bar{3}m$), в вершинах которой находятся катионы А, в центре — катион В, а атомы кислорода занимают середины граней — О (рис. 1.1). Широкое развитие также получило исследование твердых растворов со структурой перовскита [16–18]. В таких растворах катионы А или В представляются двумя (или тремя) разными металлами, т.е. это фактически раствор двух веществ. В твердых растворах с одной стороны существуют правильно чередующиеся элементарные ячейки (т.е. кристаллическая структура). С другой стороны отсутствует дальний порядок, т.к. нет закономерности в

размещении атомов, т.е. появляются свойства жидкости — отсюда и название растворы.

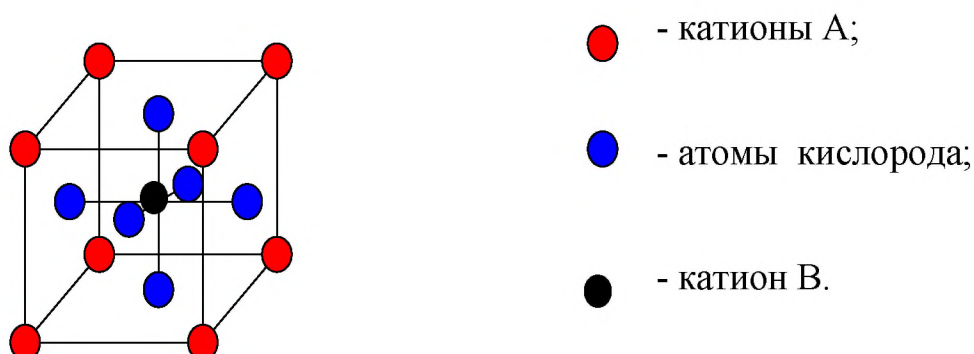


Рис. 1.1 Кубическая (идеальная) элементарная ячейка типа перовскита в случае, когда начало координат помещено в ионы типа А.

Интерес к сегнето- (пьезо-) электрической керамике возник, когда было показано [19, 20], что ее диэлектрические, в частности пьезоэлектрические, свойства не уступают монокристаллическим образцам, и при этом возможно получение твердых растворов состава которых не существуют в монокристаллическом состоянии, в частности материал титана-цирконата свинца.

1.1. Микроструктура керамических твердых растворов

1.1.1 Зерна

Пьезоэлектрические керамики, состоят из зерен, каждое из которых представляет собой кристаллит, диаметром примерно 3— 10 мкм [19]. Зерна образуют своего рода конгломераты. Таким образом, образец такой керамики представляет собой не что иное, как поликристаллическое тело как показано на рисунке 1.2а. Каждое зерно внутри разделяется на сегнетоэлектрические домены. В ряде керамик между зернами существует межкристаллическая прослойка (рис. 1.2 б).

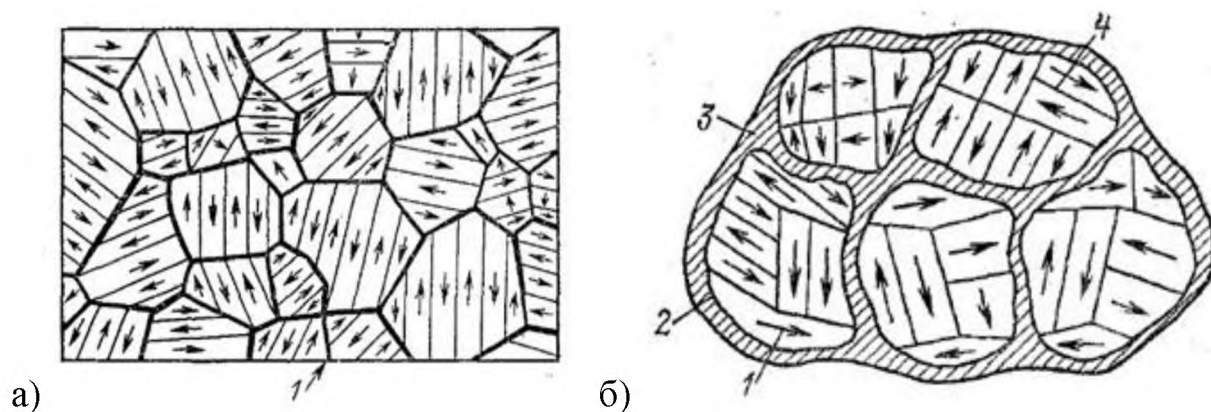


Рис. 1.2 а) Кристаллиты и доменная структура керамики (1-границы зерен).

б) микроструктура керамики (1-Векторы спонтанной поляризации;
2-сегнетоэлектрический кристаллит; 3- межкристаллитная прослойка;
4- доменная стенка). [19]

Как показано автором [9] физические и химические свойства керамики отличаются от свойств монокристаллов из того же материала. Например, монокристаллы BaTiO_3 обладают анизотропией, а керамика представляет собой конгломерат кристаллитов, поэтому константы керамики являются некими усредненными для всех направлений величинами констант монокристаллов. Можно сказать, что многие основные свойства, такие как диэлектрическая проницаемость, упругие константы, прочность на излом, зависят от способа конгломерации кристаллитов. Но даже тщательное изучение монокристалла не даёт хорошего понимания свойств керамики, так же необходимо тщательно изучить границы зёрен. Дело в том, что при явлениях, связанных с движением структурных элементов керамики, таких как диффузия (движение ионов и атомов), теплопроводность (движение фононов), электропроводность (движение электронов и ионов), пластическая деформация (движение дислокаций и других дефектов), реполяризация (движение доменных стенок), измельчение (движение трещин), границы зерен в поликристаллическом теле ведут себя не так, как кристаллиты. Поэтому наличие границ зерен оказывает большое влияние на свойства керамики. У проводников и полупроводников внутри границ зерен в

беспорядке разбросаны электроны и фононы. Поэтому электро- и теплопроводность у поликристаллических тел обычно ниже, чем у монокристаллов. Границы зерен препятствуют движению дислокаций, поэтому пластическая деформация подавляется. По этой же причине поликристаллические тела имеют большую твердость, чем монокристаллы, и с трудом растягиваются. Наличие напряжений и примесей внутри границ зерен приводит к локальному увеличению свободной энергии, поэтому возрастают химические эффекты типа травления. Использование эффекта травления при получении реплик позволило улучшить четкость наблюдения границ при помощи электронного микроскопа. Электропроводность и электрическая прочность у керамических диэлектриков в большой степени определяются свойствами границ зерен [21, 22]. Таким образом, знание микроструктуры керамики, особенно сведений, относящихся к границам зерен, принципиально важно для понимания свойств керамики и управления ими [22, 23]. Однако зависимость между электрическими характеристиками и свойствами границ зерен в керамических диэлектриках в сущности не исследовалась. Это объясняется очень большими трудностями определения свойств границ зерен отдельно от свойств кристаллитов.

Только в последние годы, после широкого распространения метода электронной микроскопии, стали появляться работы, в которых отмечается влияние структуры зерен керамических диэлектриков на их свойства [24–28].

В общем случае, свойства кристаллитов можно выявить, исследуя монокристаллы, однако выявить и собрать только границы зерен не удастся. Таким образом, не преувеличивая можно сказать, что разница между керамикой и монокристаллами заключается в наличии границ зерен. Размер и форма границ зёрен зависит от роста зёрен, поэтому немало важно рассмотреть теорию роста зёрен и их границ.

На завершающем этапе процесса обжига [12, 19, 20, 22, 23, 29] в керамике растут зерна, достигая определенных размеров. Диаметр D зерен

имеет следующую зависимость от времени выдержки при максимальной температуре t_s :

$$D - D_0 = K t_s^{\frac{1}{n}}, \quad (1)$$

Теоретически коэффициент $n=2$. Однако в соответствии с экспериментальными данными обнаруживается, что n часто лежит в интервале от 2 до 5. Таким образом, если построить график зависимости $\ln D$ от $\ln t_s$ то получится прямая линия, тангенс угла наклона которой равен $\frac{1}{n}$. Очевидно, что в соответствии с формулой (1) рост зерен продолжается не бесконечно. При предельном значении, определяемом размером и количеством зерен примесей, наступает насыщение.

Движущей силой роста зерен служит поверхностное натяжение их границ. Если рассмотреть распределение кристаллитов на отшлифованной поверхности, то можно увидеть следующую структуру. У хорошо отожженного металла срез зерен кристаллитов обычно шестиугольный, углы равны 120° , границы трех зерен сходятся в одной точке. На рисунке 1.3 схематически показан вид границ зерен, где можно наблюдать и правильные шестиугольники, и небольшое количество многоугольников с числом сторон, большим шести. Когда число сторон больше шести, границы зерен имеют изогнутую поверхность. У зерен, имеющих в сечении меньше шести сторон, если смотреть из центра зерна, границы зерен имеют выпуклую форму, если же число сторон больше шести, то, наоборот, границы зерен приобретают вогнутую форму. Термодинамически стабильное состояние — это такое состояние, при котором свободная энергия минимальна. В рассматриваемом случае роста зерен система стремится к минимуму поверхностной энергии, т. е. система изменяется так, что происходит уменьшение поверхности границ зерен, а именно границы зерен движутся в направлении центра искривленной поверхности границ зерен. Это означает, что зерна, имеющие более шести сторон, укрупняются, а зерна, имеющие менее шести сторон, уменьшаются и сливаются между собой, образуя крупные зерна

кристаллитов. Скорость движения границ зерен, очевидно, обратно пропорциональна радиусу кривизны поверхности границ зерен. Таким образом, в среднем скорость роста некоторых кристаллитов, очевидно, обратно пропорциональна их диаметру. Если говорить более точно, скорость роста зерен, происходящего в поликристаллическом теле, обратно пропорциональна среднему диаметру зерен D :

$$\frac{dD}{dt} \sim \frac{1}{D}, \quad (2)$$

при интегрировании получаем

$$D - D_0 = Kt^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

где D_0 — диаметр зерен при $t=0$. Если построить экспериментальный график зависимости $\ln D$ от $\ln t$, то следует ожидать, что получится прямая линия с тангенсом угла наклона, равным $\frac{1}{2}$. По крайней мере, в начальном периоде роста зерен зависимость, выражаемая формулой (3), удовлетворяется. На рисунке 1.4 в качестве примера приведена зависимость размера зерен керамики титаната бария от времени выдержки при температуре спекания.

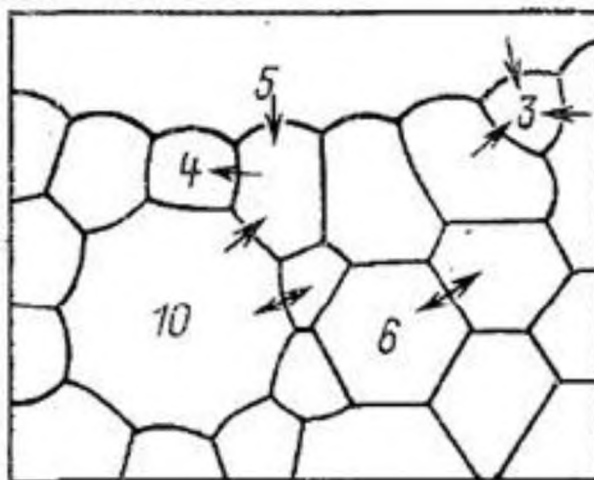


Рис. 1.3. Вид границ зерен и направления их роста в поликристаллическом теле [19].

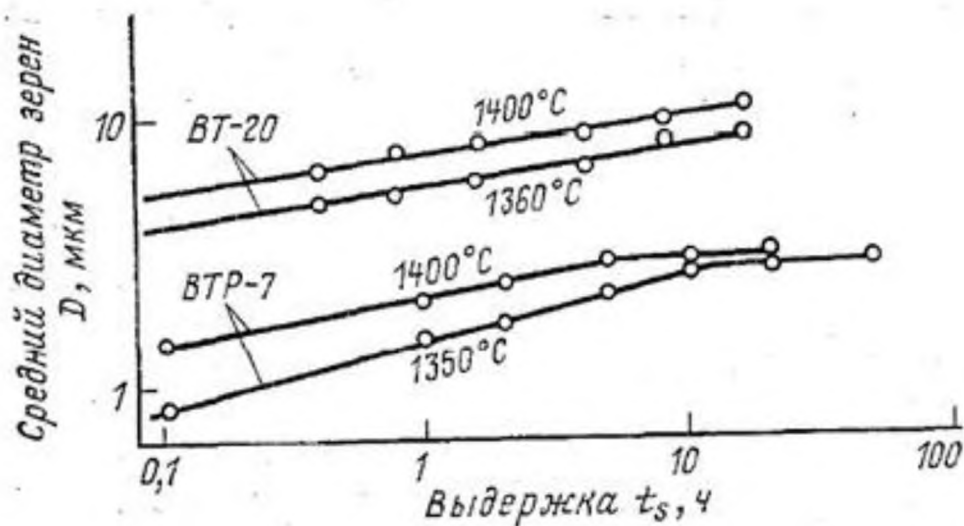


Рис. 1.4 Зависимость среднего диаметра зерен D от длительности выдержки при соответствующей температуре для керамики BaTiO_3 [19]

В принципе рост зерен может продолжаться до тех пор, пока образец не превратится в монокристалл. Однако на практике это не наблюдается. Зависимость $\ln D$ от $\ln t$ выходит на участок насыщения при некотором граничном значении t . Многочисленные исследования показали, что появление этой границы обуславливается наличием в кристаллитах примесей. Насыщение объясняется тем, что некоторые границы зерен с трудом преодолевают эти примеси. Если же это произойдет, то появляется необходимость в том, чтобы границы зерен образовались вновь после того, как они преодолели примеси на площади, равной площади сечения примеси. Поверхностная энергия границ зерен для этой площади берется за счет уменьшения площади поверхности других частей зерен. В этом смысле примеси препятствуют движению границ зерен и обуславливают пределы роста зерен. Окончательный диаметр зерен D_f тем меньше, чем больше примесей или чем они крупнее. Приблизительно D_f определяется выражением

$$D_f \approx \frac{d}{f} \quad (4)$$

где d — диаметр примесей; f — их объемная доля.

Не последнюю роль в формировании кристаллической структуры зерен в ходе вторичной рекристаллизации играет технологический процесс прессования керамических заготовок и спекания образцов [12, 19, 30–32].

1.1.2 Домены

Причину образования доменов – макроскопических областей в кристалле с одинаковым направлением вектора спонтанной поляризации (P_s) всех ячеек – обычно объясняют следующим образом. В однородно поляризованном кристалле (монодоменном) связанные поверхностные заряды создали бы электрическое поле, направленное противоположно P_s при отсутствии внешнего или внутреннего экранирования свободными зарядами противоположного знака. В такой ситуации энергетически выгодным оказывается образование доменов, уменьшающих деполяризующее поле в объеме кристалла. Схематическое изображение кристалла типа $BaTiO_3$, содержащего только 180-градусные домены представлено на рисунке 1.5а. Внутренними стрелками показаны направления P_s , наружными – направление одноосного механического растяжения вдоль одного из ребер элементарной ячейки кубической фазы.

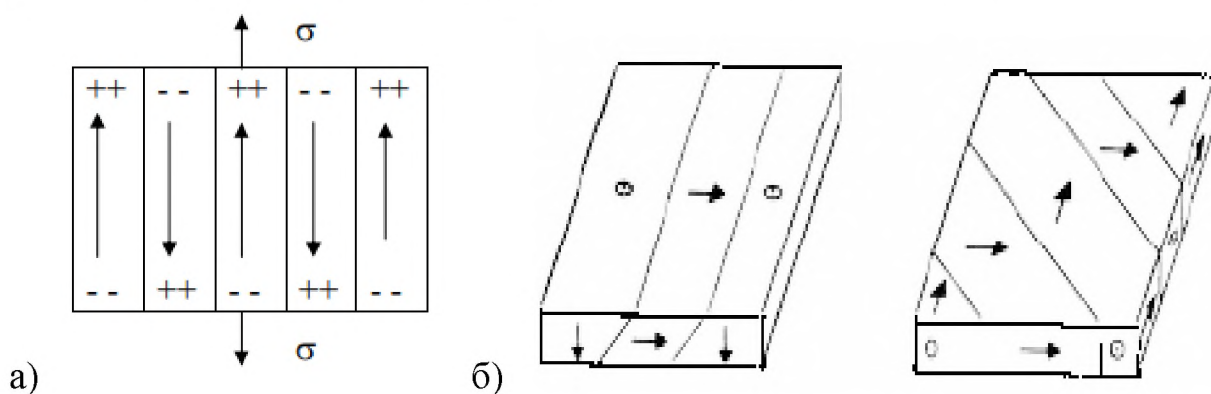


Рис. 1.5 Возможная доменная структура титаната бария. а – 180°, б – 90°.

При разбиении кристаллов на домены появляется новая форма энергии – энергия образования доменных границ, поэтому реальное доменное строение определяется на основе компромисса между уменьшающейся электростатической энергией и увеличивающейся энергией доменных

границ. Толщина 180-градусной доменной границы мала и составляет несколько межатомных расстояний, а удельная энергия образования доменной границы велика (порядка $10^{-3} - 10^{-2}$ Дж/м²). Принципиальная возможность разбиения сегнетоэлектрического кристалла на домены следует из самого механизма сегнетоэлектрического и других фазовых переходов.

Рассмотрим это утверждение на примере сегнетоэлектрического ФП в кристалле BaTiO₃. При сегнетоэлектрическом ФП (из кубической фазы в тетрагональную) ионы смещаются вдоль одного из ребер исходной кубической ячейки. Очевидно, что могут реализоваться смещения вдоль одного из шести эквивалентных направлений. В малых объемах смещения должны быть одинаковыми, но в объеме всего кристалла в реальной ситуации (локальные изменения температуры, дефекты структуры, ростовые механические напряжения) могут реализоваться все шесть возможностей. Направление спонтанной поляризации в тетрагональной фазе совпадает с направлением смещений ионов или с направлением кристаллографической оси *c*. Области с антипараллельными P_s принято называть 180-градусными доменами. Области с почти ортогональными направлениями P_s называют 90-градусными доменами (рис. 1.5б). Из-за специфической пластинчатой формы кристаллов BaTiO₃ и PbTiO₃ возникли другие термины. Домены с P_s , перпендикулярной развитой поверхности кристалла, называют *c*-доменами (кристаллографическая ось *C* – нормаль к развитой поверхности), а домены с P_s , параллельной этой поверхности, называют *a*-доменами (кристаллографическая ось *A* – нормаль к поверхности в *a*-доменах). Строго говоря, угол между векторами P_s в соседних 90-градусных доменах отличается от 90°. Установлено, что их образование и механическое согласование подчиняется закону двойникования: элементами двойникования становятся элементы симметрии, утраченные при фазовом переходе. При сегнетоэлектрическом фазовом переходе в BaTiO₃ $Rm3m \rightarrow R4mm$ утрачиваются плоскости симметрии кубической ячейки типа (101), т.е. диагональные плоскости симметрии куба, которые и становятся плоскостями

двойникования (плоскости двойникования связывают решетки соседних частей кристалла операцией зеркального отражения). Если в кубической параэлектрической фазе одно из направлений типа (ребро кубической ячейки) выделено (например, в этом направлении действует электрическое поле или одноосное механическое растяжение), то при сегнетоэлектрическом ФП реализуются далеко не все принципиальные возможности разбиения на домены. В случае электрического поля формируется монодоменный кристалл с однородной поляризацией, в случае одноосного напряжения, из-за того, что в тетрагональной ячейке $c > a$, возможно формирование только 180-градусных доменов. В ромбической фазе (направление смещений ионов – диагонали граней кубической ячейки), помимо 180- и 90-градусных доменов, возможно образование 60- и 120-градусных, а в ромбоэдрической 71- и 109-градусных доменов.

1.2. Основные свойства керамики ЦТС

Сегнетопъезоэлектрическая керамика на основе перовскитных твердых растворов цирконата титаната свинца $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, носящих условное название ЦТС (за рубежом PZT) является в настоящее время наиболее востребованным пьезоэлектрическим материалом. Не смотря на современные мировые тенденции по сокращению производств материалов, содержащих токсичные вещества, благодаря ее отличным пьезоэлектрическим свойствам интерес к ней продолжает расти.

В системе титанат свинца – цирконат свинца образуется непрерывный ряд твердых растворов структурного типа перовскита. Фазовая диаграмма цирконата-титаната свинца представлена на рисунке 1.6. Пунктиром отмечены первоначальные исследования [15], сплошной линией – уточненные в начале 21 века [7]. Температура Кюри T_C этих материалов превышает 250 °С. Выше этой температуры наблюдается параэлектрическая кубическая фаза. Ниже температуры Кюри в компонентах ЦТС имеет место сегнетоэлектрическое (PbTiO_3 , PbZrO_3) или антисегнетоэлектрическое

(PbZrO_3) упорядочение, и это подтверждается экспериментальными данными по кристаллам и керамикам [19, 20, 33, 34] аналогичного состава.

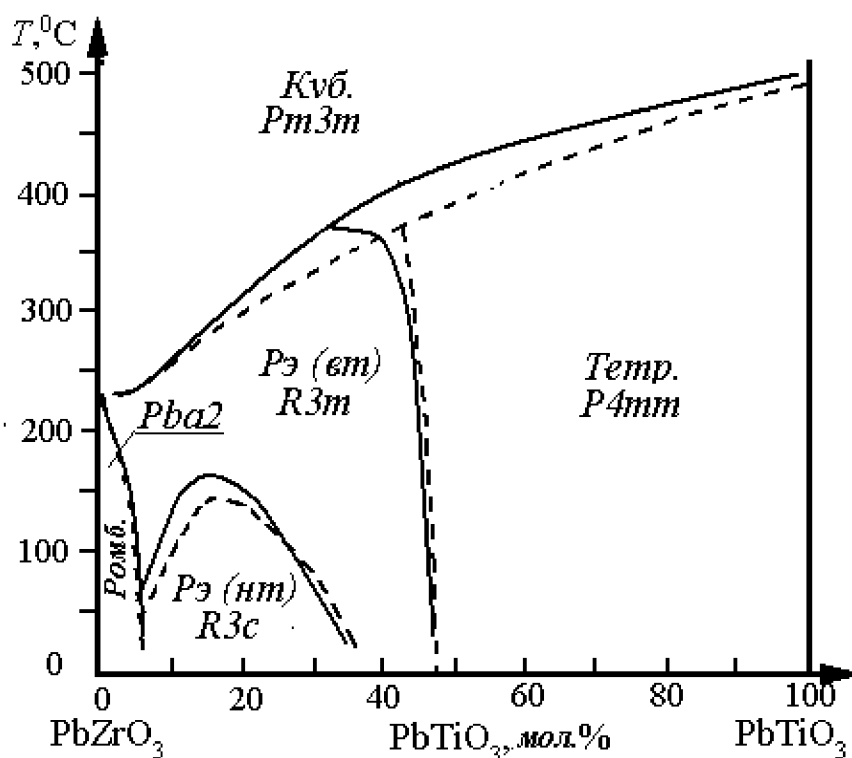


Рис. 1.6 Фазовая диаграмма системы цирконат свинца – титанат свинца [15], [7].

При этом ЦТС может существовать в трех кристаллографических формах: сегнетоэлектрических тетрагональной (0 - 53,5% ZrO_2 - точечная группа симметрии $4mm$) и ромбоэдрической (53,5 - 92% ZrO_2 - точечная группа симметрии $3m$) фазах, а также антисегнетоэлектрической орторомбической фазе (92 - 100% ZrO_2) [35]. Сегнетоэлектрические области разделяются практически вертикальной линией – морфотропной границей. При комнатной температуре морфотропная граница соответствует керамическим составам ЦТС с $x \approx 0.47 \dots 0.48$ ($\approx 53,5\% \text{ZrO}_2$). Данный структурный фазовый переход (тетрагон. \rightarrow ромбоэдрич.) практически не зависит от температуры.

Тетрагональные составы ЦТС при комнатной температуре обладают значительной спонтанной деформацией ξ_{jj}^s перовскитовой ячейки: вдоль полярной оси [001] $\xi_{33}^s \approx 0.02$ на морфотропной границе и $\xi_{33}^s \approx 0.06$ при $x \rightarrow$

1. В ромбоэдрических составах ЦТС спонтанная деформация перовскитовой ячейки $\xi_{33}^s < 0.01$ [20, 36]. В недавних работах [37–41] проводилось уточнение x , T -диаграммы керамических составов ЦТС в связи с обнаружением в них промежуточной фазы сегнетоэлектрической природы при $x \approx 0.46 \dots 0.51$. Данная промежуточная фаза является моноклинной (симметрия m) с вектором спонтанной поляризации $P_{s,M} \parallel [aa1]$ с $0 < a < 1$. Вектор $P_{s,M}$ поворачивается между положениями $P_{s,M} \parallel [001]$ (тетрагональная фаза) и $P_{s,M} \parallel [111]$ (ромбоэдрическая фаза) в плоскости (110) перовскитовой ячейки. По мнению Нохеды [40, 41], промежуточная моноклинная фаза представляет собой «структурный мост» между тетрагональной ($4mm$) и ромбоэдрической ($3m$) фазами ЦТС, а поворот вектора $P_{s,M}$ позволяет объяснить высокую пьезоактивность данной системы [42, 43] в области морфотропного перехода. Кроме того, моноклинная фаза благоприятствует полной релаксации внутренних механических напряжений при упругом согласовании полидоменных (сдвойникованных) фаз ЦТС вблизи морфотропной границы [44, 45].

Известно, что вблизи структурного фазового перехода из-за флуктуаций состава наблюдается образование двухфазных образцов, содержащих сегнетоэлектрические фазы с симметрией $3m$ и $4mm$, $3m$ и m или $4mm$ и m [46]. При этом протяженность двухфазной области обычно составляет 12-15%, однако в некоторых случаях может составлять до 30%. При этом сам фазовый переход из тетрагональной сегнетоэлектрической фазы в ромбоэдрическую сегнетоэлектрическую фазу является переходом первого рода [47].

Последние детальные исследования [27, 48, 49] области морфотропной границы керамики ЦТС дают эволюцию фазовых превращений, представленную на рис. 1.7. Вертикальными штриховыми линиями обозначены границы фаз, фазовых состояний, областей сосуществования фазовых состояний и морфотропных областей. Локализация фаз, фазовых состояний, морфотропных областей и областей сосуществования фазовых

состояний: I: $0.37 < x \leq 0.39 P_{\text{Э}1}$; II: $0.39 < x \leq 0.41 P_{\text{Э}1} + P_{\text{Э}1}$; III: $0.41 < x \leq 0.425 P_{\text{Э}2}$; IV: $0.425 < x \leq 0.44 P_{\text{Э}2} + P_{\text{Э}3}$; V: $0.44 < x \leq 0.445 P_{\text{Э}3}$; VI: $0.445 < x \leq 0.45 P_{\text{Э}3} + \text{ПСК}_1$; VII: $0.45 < x \leq 0.455 P_{\text{Э}3} + \text{ПСК}_1 + \text{ПСК}_2$; VIII: $0.455 < x \leq 0.48 P_{\text{Э}3} + \text{ПСК}_1 + \text{ПСК}_2 + T_1$; IX: $0.48 < x \leq 0.49 \text{ПСК}_2 + T_1$; X: $0.49 < x \leq 0.50 T_1$; XI: $0.50 < x \leq 0.515 T_1 + T_2$; XII: $0.515 < x \leq 0.57 T_2$. Фазы: $P_{\text{Э}}$, ПСК_1 , ПСК_2 , T (всего 4); фазовые состояния: $P_{\text{Э}1}$, $P_{\text{Э}2}$, $P_{\text{Э}3}$, T_1 , T_2 (всего 5); морфотропные области МО ($= \sum_{i=1}^4 \text{МО}_i$) (всего 4); области сосуществования фазовых состояний: ОСФС_1 , ОСФС_2 , ОСФС_3 (всего 3).

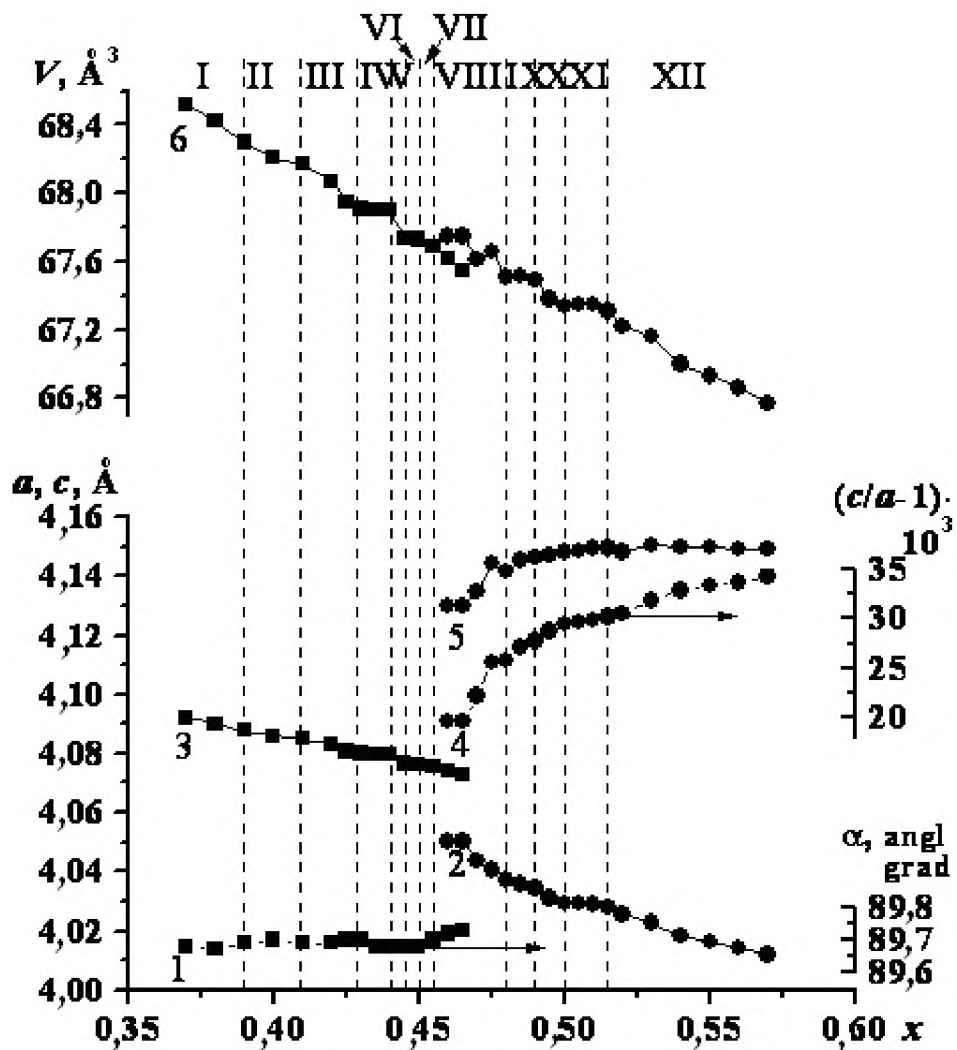


Рис. 1.7. Фазовая диаграмма системы $\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ [25]

В морфотропной области и прилегающих к ней с двух сторон областях имеет место нелинейная зависимость параметров ячейки от x . Здесь система $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ характеризуется составами с экстремальными

электромеханическими свойствами. При $0,445 \leq x \leq 0,49$ значения основных параметров ε (диэлектрическая проницаемость до поляризации), ε_{33}^T (диэлектрическая проницаемость после поляризации в направлении z , измеряемая при постоянной (комнатной) температуре), K_p (коэффициент электромеханической связи), и d_{31} (пьезомодуль) максимальны. В связи с этим, для практического применения наибольший интерес представляет область морфотропного перехода, т.е. область в интервале $0,37 < x < 0,5$.

Исследования антисегнетоэлектрической фазы твердых растворов ЦТС ($0 \leq x \leq 0,057$) показали, что при комнатной температуре керамика является однофазной и имеет орторомбическую симметрию [50]. А фазовый переход АСЭ-СЭ является размытым фазовым переходом первого рода, сопровождающимся большим диэлектрическим гистерезисом.

ЦТС составы, отвечающие структурному фазовому переходу, обладают наилучшими пьезоэлектрическими характеристиками, а также максимальной диэлектрической проницаемостью и остаточной поляризацией (рис. 1.8).

Детальное исследование [51] зависимости реверсивной диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля в сегнетоэлектрической фазе позволяет выделить три области изменений реверсивной диэлектрической проницаемости. Первая простирается от $x = 0,37$ до $x = 0,465$ и характеризуется симметричными петлями-”бабочками” со значениями $(\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0)_{\max} = 450 \div 600$, практически не зависящими от x . Второй, локализуемой в пределах $0,465 \leq x \leq 0,500$, свойственны асимметричные петли с большими значениями $(\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0)_{\max}$ в режиме увеличения положительных значений E и экстремальная зависимость этого пикового значения реверсивной диэлектрической проницаемости от концентрации компонентов. При этом экстремум зависимостей $(\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0)_{\max} = f(x)$ ”приходится” на центр МО ($x = 0,48$). Третья область ”лежит” в интервале $0,50 < x \leq 0,57$. Здесь максимум $(\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0)_{\max}$ формируется только в области положительных значений E и по мере ”приближения” к PbTiO_3 он

размывается, а зависимость $(\epsilon_{33}^T/\epsilon_0) = f(E)$ приобретает практически линейный безгистерезисный вид.

Большой практический интерес к сегнетопъезокерамике ЦТС обусловлен не только экстремумами физических свойств и ряда параметров системы вблизи морфотропной границы (таблица 1), но и возможностями изменения свойств системы в широких пределах при варьировании молярной концентрации x , температуры T , воздействии внешнего электрического поля E или давления [20, 36, 52].

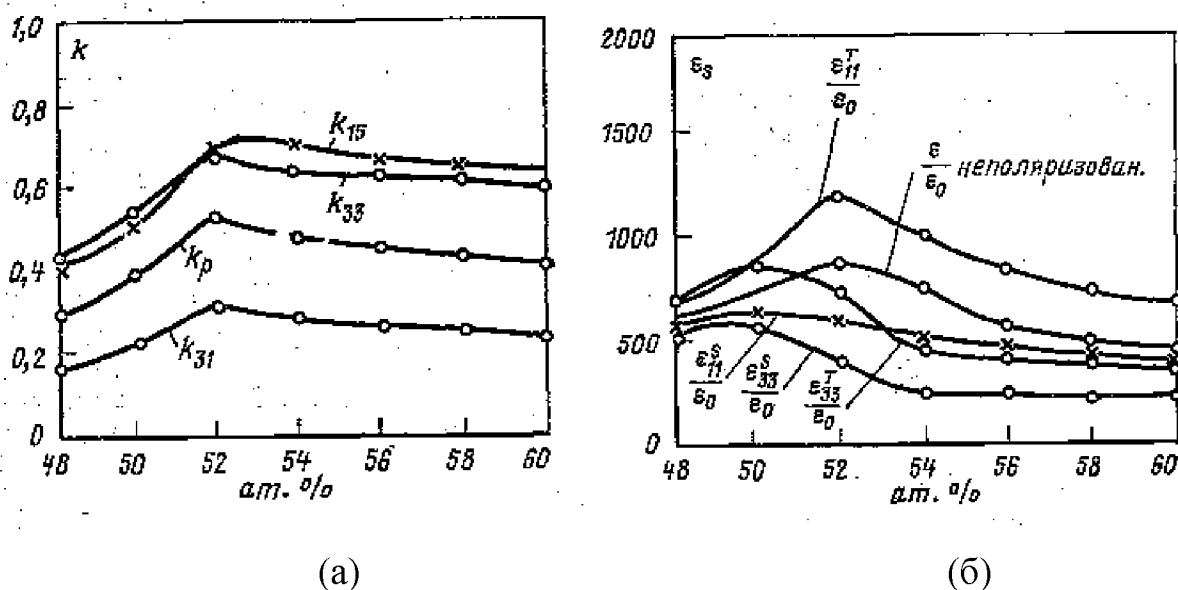


Рис. 1.8. Зависимость коэффициента электромеханической связи (а) и диэлектрической проницаемости (б) простой керамики ЦТС от соотношения циркония и титана.

Например в [53], предлагается управлять электрофизическими свойствами, в частности электропроводностью, посредством рентгеновского излучения. Если необлученная керамика имеет сильную линейную зависимость электропроводности от молярной концентрации x , возрастающей в 10 раз в интервале $x \approx 0.42 - 0.6$, то у облученной единожды керамики эта зависимость в среднем в 2 раза меньше (в зависимости от дозы облучения).

Таблица 1.1 Диэлектрические, упругие и пьезоэлектрические константы чистой керамики ЦТС [Ошибка! Закладка не определена.]

Атомное отношение Zr/Ti	ϵ_{21}	ϵ_p	ϵ_{11}	ϵ_{33}	s_{11}^E	s_{11}^D	s_{33}^E	s_{33}^D	s_{33}^E измеренное	s_{33}^D рассчитанное	s_{11}^E	s_{11}^D	s_{33}^E	s_{33}^D
48/52	0,170	0,289	0,408	0,435	663	551	666	540	537	10,8	10,5	10,9	8,83	
50/50	0,230	0,397	0,504	0,546	855	631	846	585	585	12,4	11,7	13,3	9,35	
52/48	0,313	0,529	0,694	0,670	1180	612	730	399	389	13,8	12,4	17,1	9,35	
54/46	0,280	0,470	0,701	0,626	990	504	450	253	268	11,6	10,7	14,8	9,0	
56/44	0,267	0,450	0,657	0,619	840	477	423	246	258	11,0	10,2	14,0	8,65	
58/42	0,254	0,428	0,646	0,607	751	437	397	243	246	10,5	9,85	12,8	8,10	
60/40	0,238	0,400	0,625	0,585	672	410	376	240	245	10,4	9,75	12,05	7,92	
Керамика BaTiO ₃	0,208	0,354	0,467	0,493	1620	1260	1900	1420			8,55	8,18	8,93	6,76

Атомное отношение Zr/Ti	s_{44}^E	s_{44}^D	s_{66}	s_{12}^E	s_{12}^D	s_{12}^E	s_{12}^D	Плотность ρ_0	ϵ_{11}	ϵ_{33}	ϵ_{11}	ϵ_{33}
48/52	28,3	23,6	28,3	-3,35	-3,66	-3,21	-2,40	7,59	-7,3	18,7	28,4	26,0
50/50	32,8	24,5	37,9	-4,06	-4,72	-4,22	-2,60	7,55	-9,35	23,1	33,2	32,4
52/48	48,2	25,0	38,4	-4,07	-5,38	-5,80	-2,56	7,55	-14,5	34,5	47,2	49,0
54/46	45,0	22,9	29,9	-3,33	-4,24	-4,97	-2,68	7,62	-15,1	38,1	50,3	53,2
56/44	39,8	22,6	28,4	-3,22	-4,01	-4,63	-2,57	7,59	-14,5	37,8	48,0	52,3
58/42	37,7	21,9	27,1	-3,07	-3,75	-4,12	-2,33	7,64	-13,9	36,7	48,8	50,6
60/40	36,9	22,5	26,7	-2,96	-3,55	-3,72	-2,17	7,60	-13,3	35,2	49,3	48,5
Керамика BaTiO ₃	23,3	18,3	22,3	-2,61	-2,98	-2,85	-1,95	5,7	-4,7	11,4	18,8	16,1

Атомное отношение Zr/Ti	d_{31}	d_{33}	d_{11}	$d_{11}-d_{31}$	$s_{33}^D + s_{11}^D - 2s_{13}^D$	Q_m	Q_s	P	c_{33}^D	$\frac{-s_{12}^S}{s_{11}^E}$	$-s_{12}^D/s_{11}^D$	$\frac{-s_{13}^E}{s_{33}^E} / \sqrt{\frac{P}{s_{33}^E}}$	$\frac{-s_{13}^D}{s_{33}^D} / \sqrt{\frac{P}{s_{33}^D}}$
48/52	-43,0	110	166	153	24,1	1170	380	17	14,0	0,310	0,349	0,296	0,250
50/50	-70,0	173	251	243	26,2	950	370	27	13,5	0,328	0,404	0,329	0,249
52/48	-93,5	223	494	316	26,9	860	360	36	13,4	0,295	0,434	0,376	0,238
54/46	-60,2	152	440	212	25,1	680	300	42,5	14,8	0,288	0,396	0,380	0,273
56/44	-54,3	142	357	196	24,0	490	190	48	15,3	0,293	0,394	0,373	0,274
58/42	-48,9	129	325	178	22,0	500	200	43	15,8	0,292	0,381	0,355	0,261
60/40	-44,2	117	293	161	22,0	600	210	33	15,6	0,285	0,365	0,332	0,247
Керамика BaTiO ₃	-79	191	270	270	18,8	430	200	8-10	18,9	0,305	0,365	0,326	0,262

Примечание. Единицы измерения: s — 10^{-12} м²/Н, g — 10^{-3} В·м/Н, d — 10^{-12} Кл/Н, P — 10^{-12} Кл/м c — 10^{10} Н/м², ρ_0 — 10^3 кг/м³.

Свойства материалов на основе ЦТС сильно зависят от способа синтеза [54] и образовавшейся пористости материала. Вследствие чего разрабатываются новые и усовершенствуются старые методы для получения материалов с заданными свойствами [55, 56].

Доменная структура кристаллитов также является важным фактором, влияющим на электромеханические свойства сегнетопъезокерамики. Даже при приложении слабых внешних электрических или механических полей возникающие в кристаллитах упругие (обратимые) смещения не 180°-ных доменных стенок могут давать существенные вклады в упругие, пьезо- и диэлектрические константы [46, 57]. Наибольший вклад упругое смещение 90°-ных доменных стенок дает в значение пьезомодуля. Важность учета вклада в электрофизические параметры ориентации 90°-ных доменов подтверждается исследованием влияния одноосных напряжений на диэлектрические свойства ЦТС-19 [58]

Исследование температурной зависимости теплопроводности показало, что она имеет характер, свойственный неупорядоченным и стеклообразным структурам, т.е. коэффициент теплопроводности растет с увеличением температуры [59] Кроме того, отмечено аномальное поведение коэффициента теплового расширения (с увеличением температуры он уменьшается) в области сегнетоэлектрической фазы с тетрагонально-ромбоэдрической структурой.

Также для улучшения характеристик в зависимости от конкретного применения в основной раствор вводятся добавки титаната стронция, а также ряд оксидов – оксиды ниобия, тантала, лантана, неодима и др., получая модифицированную керамику ЦТС. При этом большое практическое значение приобрели системы твердых растворов [36, 52, 60] $(\text{Pb, La})(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$, $(\text{Pb, Sr})(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$, $(\text{Pb, Ba})(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$ и $\text{X} - \text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$, где $\text{X} = (\text{A}_{1/2} + \text{A}_{3/2}^{3+})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{B}_{1/3}^{2+}\text{B}_{2/3}^{5+})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{B}_{1/2}^{3+}\text{B}_{1/2}^{5+})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{B}_{1/2}^{2+}\text{B}_{1/2}^{6+})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{B}_{2/3}^{3+}\text{B}_{1/3}^{6+})\text{O}_3$ или $\text{Pb}(\text{B}_{1/4}^{+}\text{B}_{3/4}^{5+})\text{O}_3$. Катионы, входящие в состав компонента X, задаются следующим образом: $\text{A}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ или K^+ ; $\text{A}^{3+} = \text{Bi}^{3+}$,

La^{3+} , Ce^{3+} или Nd^{3+} ; $\text{B}^+ = \text{Li}^+$ или Cu^+ , $\text{B}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$, Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} или Cd^{2+} ; $\text{B}^{3+} = \text{Mn}^{3+}$, Sb^{3+} , Al^{3+} , Yb^{3+} , In^{3+} , Co^{3+} , Sc^{3+} или Y^{3+} ; $\text{B}^{5+} = \text{Nb}^{5+}$, Sb^{5+} , Ta^{5+} или Bi^{5+} ; $\text{B}^{6+} = \text{W}^{6+}$, Te^{6+} или Re^{6+} [60]. Эти и другие твердые растворы лежат в основе промышленных СПК, производимых в России, Украине, США, ФРГ, Японии, Великобритании и других странах. В России для проверки соответствия свойств образцов пьезоэлектрической керамики требованиям практического применения существует отраслевой стандарт [61].

1.3. Способы металлизации пьезоэлектрической керамики

Основное применение пьезоэлектрической керамики связано с воздействием электрических полей, что делает необходимым наличие у образцов электродов. Процесс нанесения электродов называется металлизацией. В качестве электродов для пьезокерамики большей частью используется серебро, наносимое методом вжигания. Серьезной альтернативы этому методу пока не найдено, на сегодняшний день серьезно рассматривается только металлизация в ВЧ- или СВЧ-электромагнитном поле серебросодержащими пастами.

1.3.1 Промышленная металлизация

Процесс металлизации вжиганием серебра [12] начинается с приготовления серебросодержащей пасты. Порошок окиси серебра (AgO) и/или мелкодисперсного серебра, 3 – 7 масс. % порошка стекла, содержащего боросиликатый свинец, и другие добавки смешивают с органической связкой и растворителем до получения однородной суспензии. Состав органической связки и растворителя зависит от способов нанесения пасты. В массовом промышленном производстве состав органической связки должен обеспечить возможность использования техники трафаретной печати для нанесения пасты на заготовки, это может быть связка, например, на ланолиновой основе. При нагреве заготовки до 600 – 800 °С из нанесенной на ее поверхность пасты органическая связка выгорает и улетучивается, а окись

серебра восстанавливается и образует кристаллиты серебра, стекло расплавится, создав прочное соединение кристаллитов серебра с керамикой. Параметры пьезоэлементов могут в значительной степени зависеть от состава связки и техники нанесения электродов. Важны контроль скорости нагрева и газовой среды при вжигании серебра. Резкое повышение температуры в период разложения (сгорания) связки может создать восстановительную атмосферу со всеми вытекающими последствиями для прилежащих слоев керамики. Образовавшийся слой серебряного покрытия может быть прочно соединен с керамикой, но иметь своеобразный рельеф и быть пористым. Графики подъема температуры при вжигании серебра, как правило, предусматривают «полочки» при температурах испарения растворителя и разложения связки. Слой нанесенного серебра желательно иметь сплошным, минимально толстым (4 – 9 мкм) и соответствующим для использования пьезоэлементов в изделиях, например иметь определенную «прочность сцепления серебра с керамикой» и быть пригодным для пайки.

1.3.2 СВЧ металлизация

Металлизация в ВЧ- или СВЧ-электромагнитном поле серебрясодержащими пастами является сравнительно новым способом металлизации пьезокерамик, в то же время она имеет ряд преимуществ по сравнению с промышленной технологией (вжигание паст). В работах [62–67] показано, что реализация процесса по предложенной конструктивно-технологической схеме в значительной степени устраняет отмеченные выше недостатки промышленной технологии и способствует созданию пьезокерамических элементов (ПКЭ) с повышенной эффективностью в режимах приема и излучения ультразвука.

При выборе частоты электромагнитного поля учитывается, что мощность, выделяющаяся в диэлектрике при его помещении в электромагнитное поле, пропорциональна мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta$, называемой рядом авторов «фактором потерь» [68, 69], а также частоте и квадрату напряженности электрического поля. С

повышением частоты эффективность нагрева может быть обеспечена при меньших значениях напряженности поля. Это весьма существенно, так как при металлизации с нагревом на высоких частотах необходимо считаться с вероятностью электрического пробоя между тонким слоем восстанавливаемого на поверхности пьезокерамики серебра и электродами рабочего конденсатора ВЧ-установки.

При нагреве образцов пьезокерамики в объемном СВЧ -резонаторе уменьшение напряженности поля в резонаторе также существенно, поскольку поле в этом случае не является квазистационарным и носит ярко выраженный волновой характер. При этом эффективность нагрева зависит от диэлектрических характеристик нагреваемого материала ε и $tg\delta$. Из данных по дисперсии этих характеристик для сегнетокерамик, находящихся в параэлектрической фазе, следует, что, например, в материале системы ЦТС в диапазоне частот 500 - 3000 МГц фактор потерь возрастает в три раза [70].

В технике ВЧ нагрева существует такое понятие, как глубина проникновения поля в диэлектрик (Δ), которая характеризует глубину, на которой амплитуда напряженности электрического поля уменьшается в e раз. Для пьезокерамики системы ЦТС величина Δ составит на частотах 5800 МГц и 48,4 ГГц 1,56 мм и 0,19 мм соответственно. Таким образом, при частотах порядка десятков ГГц, глубина проникновения поля в образец существенно снижается. Это позволяет концентрировать энергию поля в малом объеме вблизи поверхности металлируемого образца. Вышесказанное может служить обоснованием целесообразности повышения частоты электромагнитного поля.

Однако установки на эти частоты на один – два порядка дороже установок на частоту 2450 МГц и, кроме того, имеют иное, узкоспециальное назначение.

Рассмотрим способы передачи энергии электромагнитного поля в пьезокерамику. Принципиально нагрев в электромагнитном поле СВЧ может производиться тремя способами [71]

- 1) *Облучение свободно падающей волной.* Нагревателями в данном случае служат специальные рупорные антенны. Достоинством способа является простота передачи энергии в нагреваемый объект; к недостаткам относят неравномерность нагрева и трудность экранирования нагревателя. В связи с этим данный способ не может быть использован для металлизации пьезокерамики.
- 2) *Нагрев в поле бегущей волны* используется, как правило, в установках непрерывного действия. Простейший нагреватель такого типа содержит магнетронный генератор, волновод прямоугольного сечения и оконечную нагрузку, которая поглощает энергию, не выделившуюся в нагреваемом материале. Электромагнитная волна в прямоугольном волноводе распространяется только при соблюдении условия $a > \lambda_0/2$, где a – размер широкой стенки волновода, а λ_0 – длина волны поля в свободном пространстве. Узкая стенка составляет обычно половину размера широкой стенки. При частоте поля 2450 МГц $\lambda_0 = 12,2$ см. Международной электротехнической комиссией установлены стандарты прямоугольных волноводов для каждого диапазона частот. В нашем случае размеры поперечного сечения стандартного волновода R₂₆ составляют 86 x 43 мм² [72]. Таким образом, пьезокерамические образцы могли бы быть размещены в пространстве стандартного волновода R₂₆. Однако помещение в волновод образцов с высокой диэлектрической проницаемостью приведет к резкому искажению поля в нем и, как следствие, – к неравномерности нагрева образцов. Поэтому данный способ также не подходит для металлизации пьезокерамики.
- 3) *Устройство для СВЧ-нагрева материала в поле стоячей волны* представляет собой магнетронный генератор, нагруженный, как правило, на замкнутый прямоугольный объемный резонатор. Нагрев диэлектрика в поле стоячей волны происходит неравномерно из-за

наличия максимумов и минимумов напряженности электрического поля. Размеры рабочей камеры – резонатора –выбираются таким образом, чтобы в ней возбуждалось возможно большее число колебаний различных типов. Наложение подобных колебаний приводит к образованию поля сложной структуры, в котором экстремумы электрического и магнитного полей выражены не столь ярко. Это способствует равномерному нагреву. Число типов колебаний возрастает с увеличением размера резонатора. Однако максимально допустимые размеры рабочей камеры ограничиваются мощностью магнетрона. Поэтому для возбуждения колебаний различных типов используются дополнительные средства, например подвижные отражатели (диссекторы), вращающийся круг для размещения образцов, а также подвод СВЧ-энергии через несколько элементов связи. Эти средства способны обеспечить достаточную равномерность нагрева.

Таким образом, оптимальным при металлизации пьезокерамики является нагрев в поле стоячей волны объемного резонатора.

Вжигание серебра в пьезокерамику с нагревом в поле СВЧ осуществляется в микроволновой печи CE2727N фирмы SAMSUNG. Внутренние поверхности рабочего объема печи имеют керамическое покрытие, что позволяет нагревать образцы до необходимых температур (820 – 850 °С). Для обеспечения равномерного нагрева материала в горизонтальной плоскости используется вращающийся круг в нижней части внутреннего пространства печи также выполнен из жаропрочного материала – стекла типа «пирекс». Равномерность нагрева в вертикальной плоскости достигается использованием системы ввода излучения в резонатор в трех точках. Вследствие многократного отражения волн от стенок резонатора происходит «перемешивание» поля и выравнивание нагрева по вертикали.

Автором [66] технологический режим СВЧ-металлизации разработан применительно к образцам из материалов ЦТС-19, ЦТБС-3 и ЦТСНВ-1 в

форме диска $\varnothing 30 \times 10$ мм. Покрытые серебросодержащей пастой образцы помещались в специальные кассеты из термостойкого материала – вспученного вермикулита. Этот материал изготавливается путем прессования массы, состоящей из дробленого вермикулита, огнеупорных добавок (каолина) и связки, например растворимого натриевого стекла ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$). Получаемые таким образом плиты применяются, в частности, вместо асбестосодержащих материалов при температурах до 1000°C и являются нетоксичными.

Из вспученного вермикулита были изготовлены подложки в виде кассеты (рис. 1.9), в которой пьезокерамические образцы устанавливались на вращающийся круг объемного резонатора СВЧ-печи [67].

Особенностью конструкции кассеты служит отсутствие контакта между металлируемой поверхностью и материалом кассеты, что является необходимым условием вжигания при СВЧ-металлизации. Это достигается вертикальным расположением образцов пьезокерамики в гнездах кассет, а также выбором такой ширины гнезд, при которой, с одной стороны, обеспечивается эффективный нагрев образца, а с другой – имеется определенный воздушный зазор для обеспечения газообмена. Последнее обстоятельство имеет большое значение для вжигания, так как способствует протеканию химических реакций на границе раздела паста – пьезокерамика.

Критериями качества СВЧ-металлизации могут служить электрофизические параметры пьезокерамических элементов (ПКЭ) и адгезионная прочность соединений пьезокерамика – металл. Сравнение электрофизических параметров пьезоэлектрических элементов, металлизированных по промышленной технологии и по технологии, основанной на применении СВЧ-поля, осуществлялось на поляризованных в среде жидкого диэлектрика пьезокерамических образцах. Результаты измерений и расчетов показали, что электрофизические параметры ПКЭ указанной геометрии аналогичны по своим значениям при двух способах металлизации пьезокерамики. В то же время механическими испытаниями

установлено, что применение СВЧ-металлизации приводит к повышению адгезионной прочности соединений пьезокерамики с металлом в среднем на 30%.

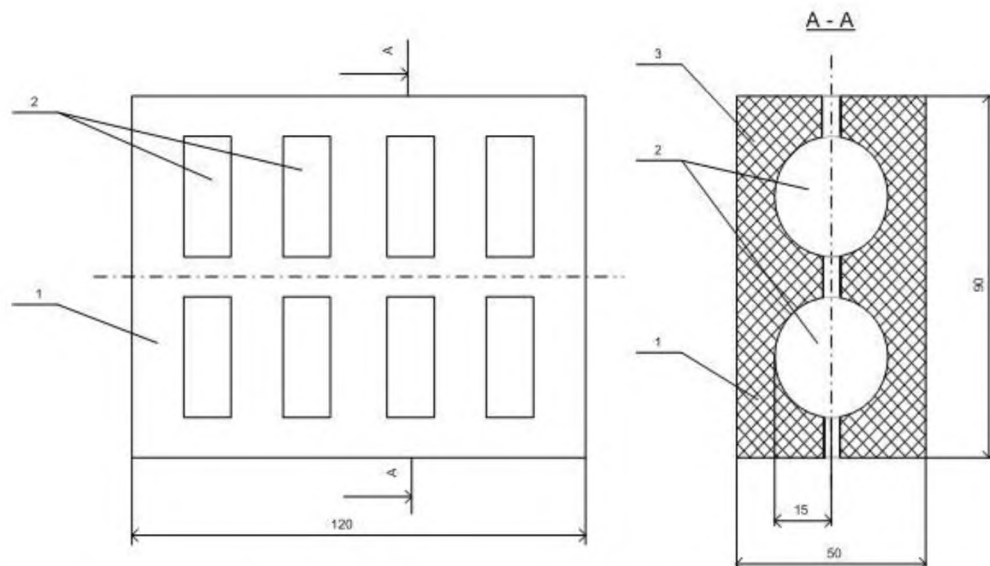


Рис. 1.9. Кассета для СВЧ-вжигания серебрясодержащей пасты на поверхность пьезокерамических образцов: 1 – матрица; 2 – образец; 3 – крышка

Экспериментально установлено, что высокое качество металлизации достигается при нагреве кассеты с образцами пьезокерамики в печи СВЧ на уровне мощности 850 Вт в течение 15 мин, с последующим охлаждением образцов в кассете в течение 15 мин. В процессе металлизации по данному режиму не наблюдается электрических пробоев. Образцы не имеют сколов и других дефектов. Вжигание второго и третьего слоев пасты осуществляется также по данному режиму. Применение СВЧ – технологии, согласно [67], приводит к существенному (в 8 – 10 раз) сокращению продолжительности металлизации.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Из большого разнообразия пьезоэлектрических материалов, промышленное применение нашли керамики на основе цирконата-титаната свинца, благодаря высоким значениям пьезомодулей и другим диэлектрическим характеристикам. В тоже время, введение ограничений на применение свинец содержащих материалов [73, 74] заставило вернуться в начале 21 века к поиску пьезоэлектрических материалов на основе не содержащих свинец керамик. Поскольку основное промышленное применение имеют модифицированные составы цирконата титаната свинца [75], основное направление современной науки в данной области – это создание новых материалов путем введения различных модифицирующих добавок в состав известных пьезоэлектрических керамик (титанат бария, ниобат натрия др.) и изучение влияния данных модификаторов на их свойства [75–82]. Понимание механизмов вхождения модифицирующих добавок в состав керамики на основе ЦТС, и влияния температуры спекания на сегнетоэлектрические свойства может помочь в поиске бессвинцовых материалов с оптимальными для практического применения свойствами.

Особое внимание уделяется выбору технологического процесса получения образцов пьезоэлектрической керамики с необходимыми для практического применения свойствами [83]. Практическое применение пьезоэлектрической керамики также требует металлизации поверхностей пьезоэлементов [12]. В тоже время в литературе встречаются только отдельные упоминания о влиянии способа металлизации на свойства керамики ЦТС [84–86].

В связи с этим выявление механизмов воздействия модификаторов и конечной температуры спекания (технологических режимов спекания) на структуру и физические свойства керамики на основе цирконата-титаната свинца, и особенностей электрофизических свойств и микроструктуры керамики металлизированной по различным технологиям (промышленная и СВЧ металлизация) представляет как научный, так и практический интерес.

Глава 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исследование структуры

2.1.1 Растровый электронный микроскоп

Исследование элементного состава и микроструктуры проводилось на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV (Япония). Его основные характеристики: увеличение от $\times 5$ до $\times 300\,000$; ускоряющее напряжение от 0,3 кВ до 30 кВ; разрешение – 2,5 нм в режиме высокого вакуума (30 кВ) и 4 нм в режиме низкого вакуума; катод из гексаборида лантана (LaB_6); система откачки – ионный, диффузионно-масляный, два ротационных форвакуумных насоса; давление в пушке - 1×10^{-5} Па, в камере образцов в рабочем режиме - 1×10^{-4} Па, в режиме низкого вакуума в диапазоне 10-270 Па.



Рис. 2.1 Внешний вид растрового электронного микроскопа, оснащенного энергетический спектрометром

Принцип действия микроскопа [87–89]. Электронный луч в виде тонкого пучка электронов обегает (сканирует) образец по строчкам, точка за точкой, и синхронно, подобно сканированию на телевидении передает сигнал на кинескоп. Принцип действия растрового электронного микроскопа аналогичен принципу действия передающей телевизионной трубки. Это не случайное совпадение. Изобретателем передающей телевизионной трубки (1936 г.) и растрового микроскопа (1943 г.) был один и тот же человек — Владимир Кузьмич Зворыкин. При проникновении пучка электронов в образец, в веществе протекают физические процессы, являющиеся источниками различных сигналов, которые могут быть зарегистрированы детекторами, они составляют основу информации, поставляемой нам растровым микроскопом (рис.2.2). Часть падающих электронов отражается от образца. Они имеют энергию, примерно равную энергии падающих электронов и называются отраженными. Другая часть падающих электронов выбивает из верхних орбитальных уровней атомов образца так называемые вторичные электроны. Энергия вылетевших из вещества вторичных электронов равна их энергии связи с ядрами атомов образца, которая колеблется в зависимости от вещества от 1 до 50 эВ. Вакансии на верхних уровнях, образовавшиеся на месте выбитых электронов, заполняются свободными электронами. При этом возникает флуоресцентное излучение. Образец может излучать фотоны различных энергий. Часть быстрых электронов выбивает электроны из нижних электронных уровней атома вещества, например, из К-уровня. Для того чтобы понизить свою энергию, атом "перебрасывает" электрон с более высокого энергетического уровня L или M на освободившееся место на К-уровне. Высвободившаяся при этом энергия либо испускается атомом в виде эмиссии еще одного электрона, скажем, с L-уровня (обычно более высокого, чем уровень, с которого был выбит электрон), называемого Оже-электроном (атом вторично ионизируется), либо излучается в виде кванта характеристического рентгеновского излучения. Быстрый электрон, сталкиваясь с ядрами атомов,

может потерять как всю, так и часть своей кинетической энергии. Возникает тормозное рентгеновское излучение. Регистрируя и анализируя количество отраженных или вторичных электронов, интенсивности люминесценции (свечения образца), величины энергий рентгеновского излучения и Оже-электронов, мы сможем получить обширную информацию об образце. Источниками этой информации являются некоторые области, размеры которых зависят от размеров падающего пучка электронов, их энергии и от атомного номера атомов образца.

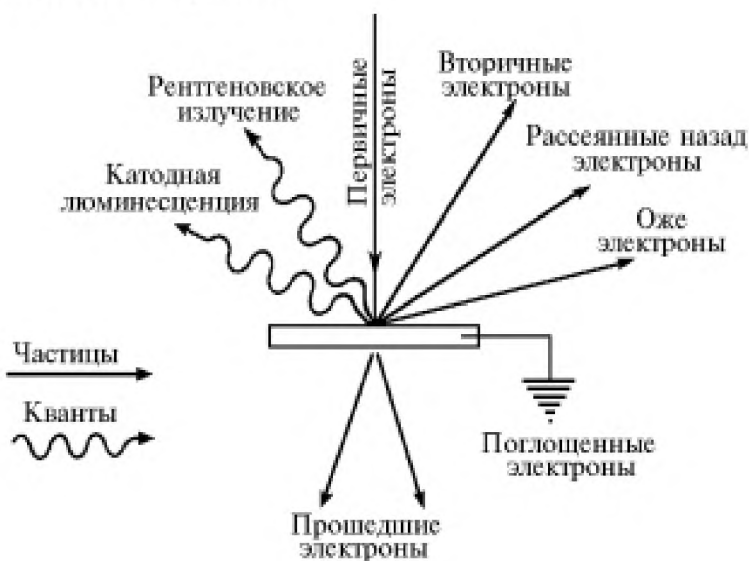


Рис.2.2 Схема образования вторичных сигналов при взаимодействии электронов зонда с веществом мишени.

Яркость изображения точки на экране кинескопа зависит от количества эмитированных электронов. Высокий выход электронов дает светлую точку изображения на экране, малый выход – темную. В интервале между этими значениями "выходов" наблюдаются серые точки разных оттенков.

Для определения структуры керамики, регистрируется топографический контраст в *первичных (SEI)* электронах. Исследование с помощью *отраженных (BEC)* электронов позволяет выявить композиционный (по элементному составу) контраст. Анализ элементного состава проводился в аналитическом комплексе РЭМ методом энерго-дисперсионного анализа (Oxford INCA Energy 350 Oxford Instruments) в

режиме отраженных электронов (BEC). Спектрометр имеет твердотельный детектор, представляющий собой монокристалл кремния, легированный литием S_i (L_i). Чувствительность детектора составляет $133 \text{ эВ}/10 \text{ мм}^2$. Энергетический спектрометр INCA Energy+ позволяет выполнять качественный и количественный (по списку элементов, составляемых оператором) рентгеновские микроанализы с выбором анализируемой области (точки), редактировать названия пиков, получать и распечатывать цифровые изображения, импортировать данные в проекты INCA. Спектрометр INCA Energy+ обеспечивает достаточно высокую производительность в течение длительного времени, что допускает его применение в без эталонном анализе. Метод основан на расчёте интенсивностей наиболее выраженных рентгеновских линий (K-alfa, L-alfa и др.) для чистых элементов с помощью теоретической модели с последующим введением поправки на поглощение в окне детектора. При наличии указанной информации определяется интенсивность, которую детектор регистрирует от любого чистого элемента, если измерена интенсивность соответствующей линии одного эталона. Таким образом, нет необходимости измерять интенсивности линий эталонов анализируемых элементов, т.к. они вычисляются после однократного измерения одного эталона.

В работе структура исследовалась как на фронтальной поверхности образцов, так и на боковых сломках. Боковые сломы, получались по схеме, представленной на рисунке 2.3. Образец (1) помещался между тремя круглыми рейками (2), и все вместе с плавным увеличением нагрузки (до тех пор, пока не происходил излом образца) зажималось в прессе.



Рис. 2.3. Схема, по которой производился раскол образца. 1 – образец, 2 – рейки, 3 – пресс

Предварительные исследования показали отсутствие принципиальных различий в структуре зерен в глубине образца – боковой скол (рис. 2.4 а) и на поверхности (рис. 2.4 б, в). Необходимо отметить, что образец раскалывается по границам зерен, поэтому в первом случае изображение выглядит объемным, тогда как на поверхности зерна немного сплюснуты, что является следствием прессования заготовок перед спеканием образцов. Исследования позволяют сделать вывод, что процесс рекристаллизации в ходе спекания на поверхности образца осуществляется за счет бокового роста зерен. Об этом свидетельствуют ступени роста, наблюдаемые на поверхности зерен (рис. 2.4 в), на фронтальной поверхности образца. В центральной части, в связи с плотной упаковкой, рост зерен происходит за счет поглощения одних зерен другими.

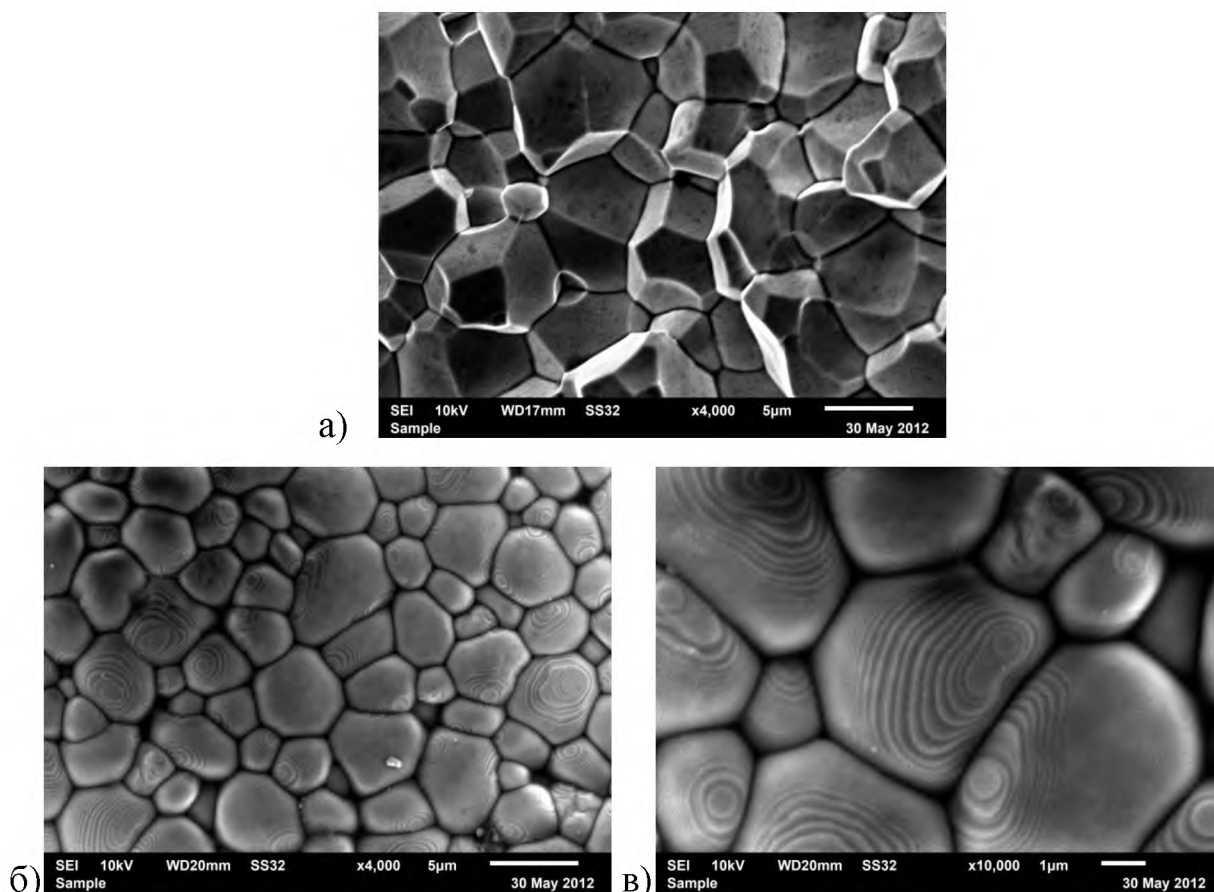


Рис. 2.4. РЭМ изображение структуры зерен на боковом сколе (а) и фронтальной поверхности (б, в) образца ЦТС. Масштабная метка 5 мкм (а,б) и 1 мкм (в).

Поскольку исследование боковых сколов требует разрушения образцов, данным методом исследования проводились только при изучении вхождения серебра после металлизации по разным технологиям. В остальных случаях исследовалась фронтальная поверхность образцов.

2.1.2 Атомно силовой микроскоп

Топография поверхности исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на атомно-силовом микроскопе Nanoeducator-II («NT-MDT») с разрешением 30 нм. *Визуализация доменной структуры* осуществлялась в режиме микроскопии пьезоотклика – *pezoresponse force microscopy (PFM)*.

Принцип работы [90] атомно-силового микроскопа основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом (рис. 2.5). В качестве зонда используется наноразмерное остриё, располагающееся на конце упругой консоли, называемой кантилевером. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Появление возвышенностей или впадин под остриём приводит к изменению силы, действующей на зонд, а значит, и изменению величины изгиба кантилевера. Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно сделать вывод о рельефе поверхности.

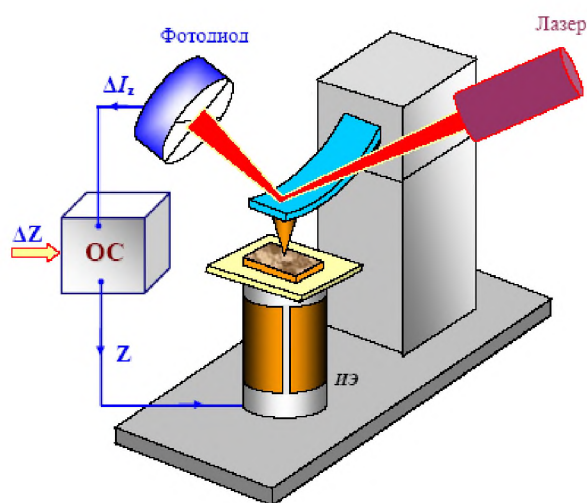


Рис.2.5. Схема работы атомно-силового микроскопа [90].

В приборе NanoEducator применяется универсальный датчик туннельного тока и силового взаимодействия (рис. 2.6). Датчик выполнен в виде пьезокерамической трубки, жестко закрепленной с одного конца. На внутреннюю поверхность пьезокерамической трубки датчика нанесен проводящий электрод. На внешнюю поверхность трубки нанесены два электрически изолированных полуцилиндрических электрода. К свободному концу трубки прикреплена вольфрамовая проволока диаметром 100 мкм. Свободный конец проволоки, использующейся в качестве зонда, заточен электрохимически, радиус закругления имеет величину $0.2 \div 0.05$ мкм. Зонд имеет электрический контакт с внутренним электродом трубки, соединенным с заземленным корпусом прибора. При измерении туннельного тока электрическое смещение прикладывается к образцу относительно заземленного зонда. Преобразователь, изображенный на рисунке 2.6, вырабатывает электрическое напряжение U_T , обуславливающее протекание туннельного тока I и выдает напряжение U пропорциональное этому току в электронный блок.

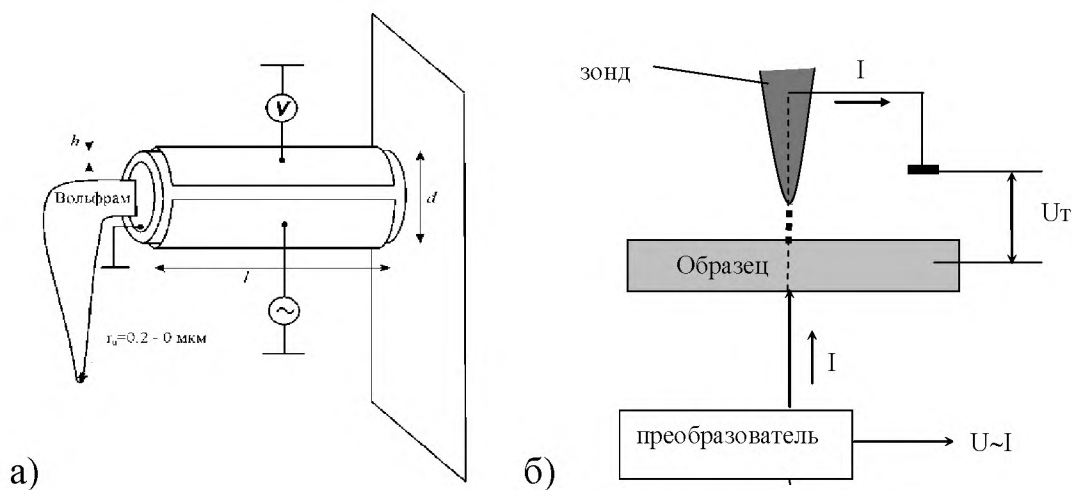


Рис. 2.6. а) Конструкция универсального датчика прибора, б) Принцип регистрации туннельного тока.

В качестве датчика силового взаимодействия одна часть пьезоэлектрической трубки используется как пьезовибратор, а другая – как

датчик механических колебаний. К пьезовибратору подводится переменное электрическое напряжение с частотой, равной резонансной частоте силового датчика. Амплитуда колебаний при большом расстоянии зонд-образец максимальна. В процессе колебаний зонд отклоняется от равновесного положения на величину A_0 , равную амплитуде его вынужденных механических колебаний (она составляет доли микрона), при этом на второй части пьезоэлемента (датчике колебаний) возникает переменное электрическое напряжение, пропорциональное смещению зонда, которое и измеряется прибором. При приближении зонда к поверхности образца зонд начинает касаться образца в процессе колебаний. Это приводит к смещению амплитудно-частотной характеристики (АЧХ) колебаний датчика влево по сравнению с АЧХ, измеренной вдали от поверхности (рис. 2.7). Так как частота вынуждающих колебаний пьезотрубки в свободном состоянии поддерживается постоянной и равной ω_0 , то при приближении зонда к поверхности амплитуда его колебаний уменьшается и становится равной A . Эта амплитуда колебаний регистрируется со второй половины пьезотрубки.

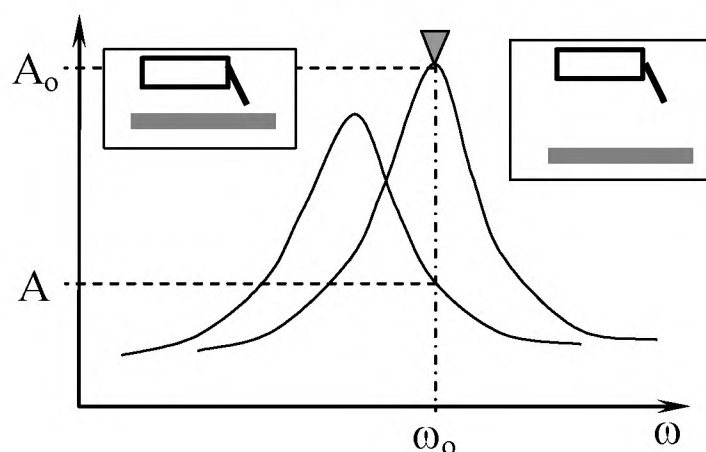


Рис. 2.7. Изменение частоты колебаний силового датчика при приближении к поверхности образца

Для исследования зарядового состояния поверхности (доменной структуры) сегнетоэлектрических материалов применяется метод *электросиловой микроскопии*, или микроскопии пьезоотклика [90–92]. В

данном методе для получения информации с поверхности используется электрическое взаимодействие между зондом и образцом (рис.2.8). Принцип работы в данном случае основан на обратном пьезоэлектрическом эффекте. Так, если первичная поляризация электрического домена исследуемого образца перпендикулярна поверхности образца, параллельна и совпадает по направлению с приложенным электрическим полем, домены будут испытывать вертикальное расширение. Так как зонд АСМ входит в контакт с поверхностью образца, подобное расширение доменов приводит к отклонению кантилевера АСМ вверх. Результатом этого служит увеличенное отклонение кантилевера по сравнению с тем, которое существовало до приложения электрического поля. И, наоборот, если первичная поляризация домена не совпадает по направлению с внешним электрическим полем, домен будет сжиматься, что приводит к уменьшению отклонения кантилевера. Величина изменения отклонения кантилевера в подобных случаях непосредственно связана с расширением или сокращением электрических доменов образца, следовательно, пропорциональна приложенному электрическому полю. В случае, когда поляризация доменов параллельна поверхности образца, измеряют латеральные компоненты вибрации зонда АСМ по смещению поверхности образца.

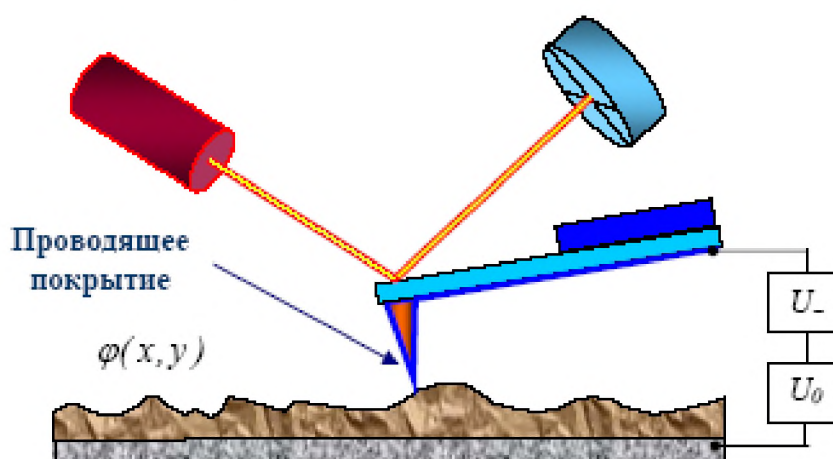


Рис. 2.8. Схема работы АСМ в режиме микроскопии пьезоотклика [90].

2.2 Исследования диэлектрических свойств

2.2.1 Эксперимент

Диэлектрические свойства исследовались с помощью измерителя иммитанса Е7-20 (МНИПИ) и фазочувствительного измерителя Вектор-175.

В основу работы прибора Е7-20 положен метод вольтметра-амперметра. Напряжение рабочей частоты от генератора подается на измеряемый объект. Преобразователь формирует два напряжения, одно из которых (U_T) пропорционально току, протекающему через измеряемый объект, другое (U_n) – напряжению на нем. Отношение этих напряжений равно комплексной проводимости (Y) или комплексному сопротивлению (Z) объекта.

При измерении высокоомных объектов (пределы измерений $|Z|$ от 1 кОм до 10 МОм), когда генератор сигнала является источником напряжения, предпочтительнее осуществлять измерения в виде составляющих проводимости ($U_x=U_T$, $U_o=U_T$).

В случае измерения низкоомных объемных объектов, сигнал работает как генератор тока (пределы измерений $|Z|$ от 1 Ом до 100 Ом) и более удобным является измерение в форме составляющих полного сопротивления ($U_x=U_T$, $U_o=U_T$). Требуемая форма иммитанса достигается пересчетом из первичной формы и осуществляется контролером. Расширение пределов измерения достигается за счет изменения коэффициента передачи усилительного тракта логометра при измерении составляющих числителя U_x в 10, 100 и 1000 раз.

Устройство интерфейсное обеспечивает согласование уровней сигналов и гальваническую развязку измерительных цепей прибора и подключаемой аппаратуры (рис.2.9).

Измеритель иммитанса Е7-20 - прецизионный прибор класса точности 0,1 с широким диапазоном рабочих частот 25 Гц - 1 МГц и высокой скоростью измерений до 25 измерений / сек.

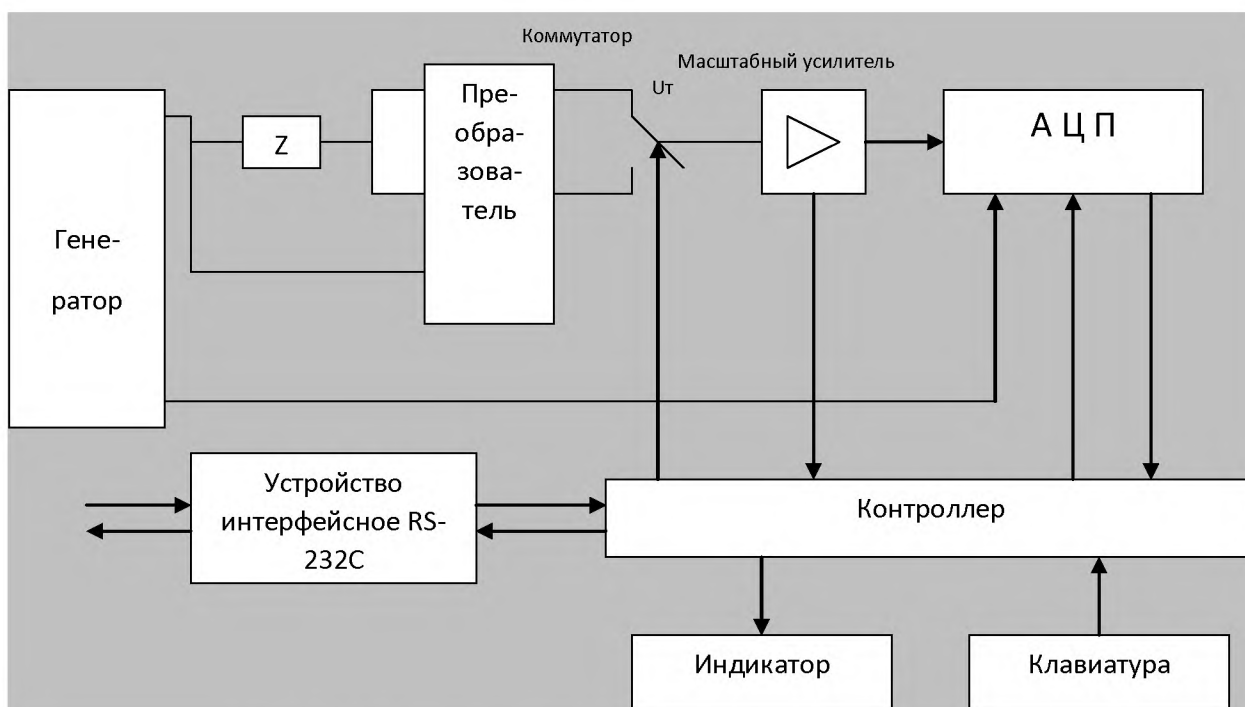


Рис. 2.9. Блок-схема измерителя иммитанса E7-20

ВЕКТОР-175 – автономный измерительный прибор с одним выходным и двумя входными каналами, набор функций которого предназначен для проведения испытаний электронных устройств.

Выход встроенного широкополосного генератора используется в качестве генератора испытательных сигналов синусоидальной и прямоугольной формы. К испытательному сигналу можно добавить постоянную составляющую.

Два входа ВЕКТОР-175 – дифференциальные, широкополосные. Подаваемые на входы сигналы напряжения обрабатываются методом прямого цифрового преобразования на низких частотах, для повышения точности на высоких частотах используется гетеродинный метод.

Измеряемые параметры: индуктивность (L_s , L_p), емкость (C_s , C_p), сопротивление (R_s , R_p), проводимость (G_p), фактор потерь (D), добротность (Q), модуль комплексного сопротивления Z , реактивное сопротивление (X_s), угол фазового сдвига; ток утечки (I).

В приборе ВЕКТОР-175 установлены два процессора:

ЦСП (цифровой сигнальный процессор), осуществляющий обработку данных;

ЦП (центральный процессор), используемый для управления и отображения информации.

Основу измерительной системы составляет ПЛИС-матрица (программируемая логическая интегральная схема), к которой подключены различные функциональные элементы схемы (рис. 2.10).

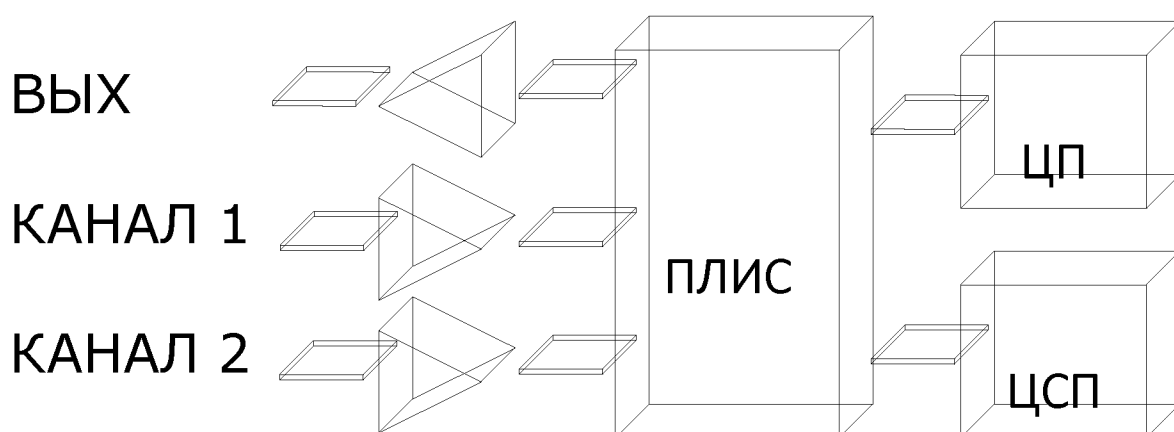


Рис.2.10. Функциональные элементы схемы ВЕКТОР-175

Такая универсальная структурная схема обеспечивает функциональную гибкость, позволяющую, не затрагивая аппаратной части, программно реализовать в приборе следующие функции:

- Генератор испытательных сигналов.
- Двухканальный вольтметр истинных среднеквадратических (true rms) значений.
- Фазочувствительный вольтметр (векторный вольтметр).
- Анализатор частотных характеристик (анализатор амплитудно-частотной и фазо-частотной характеристики).
- Анализатор гармоник.

При использовании дополнительных принадлежностей, например, токовых шунтов, в приборе реализуются следующие функции:

- Измерение истинных среднеквадратических (true rms) значений тока.

- Измерение параметров LCR.
- Измерение мощности.

Входная цепь каждого канала включает два высокоимпедансных буферных усилителя переменного или переменного + постоянного напряжения, один – для основного входа, другой – для вспомогательного. Можно запрограммировать основной и вспомогательный входы канала как два независимых, что приведет к объединению двух сигналов в этом канале. Также можно использовать входы как один дифференциальный вход, на котором из основного сигнала вычитается вспомогательный.

В работе измерялась емкость, и высчитывалась мнимая и действительная компонента диэлектрической проницаемости.

Величина действительной компоненты ε' рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon' = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S}. \quad (2.1)$$

Для расчета мнимой компоненты диэлектрической проницаемости использовалась формула:

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta. \quad (2.2)$$

2.2.2. Анализ дисперсии диэлектрической проницаемости.

Под дисперсией диэлектрической проницаемости имеется в виду ее зависимость от частоты электрического поля $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$ [21]. Этот термин заимствован из оптики, где дисперсией принято называть частотную зависимость коэффициента преломления $n = n(\omega)$. В физике твердого тела дисперсией обычно называют зависимость энергии квазичастицы $W = \hbar\omega$ от квазиимпульса $p = \hbar k$. В оптической и инфракрасной области спектра зависимость $W(p)$ сводится к описанию дисперсии волн уравнениями вида $\omega(k)$, которые выражают зависимость фазовой скорости волны от частоты, что соответствует, в конечном счете зависимости $\varepsilon(\omega)$, т. е. дисперсии диэлектрической проницаемости, описываемая дисперсионным уравнением:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega). \quad (2.3)$$

Важным свойством диэлектрической дисперсии следует считать выполнение соотношений Крамерса — Кронига, связывающих частотную зависимость действительной (2.4) и мнимой (2.5) частей комплексной диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon''(\Omega) \frac{\Omega d\Omega}{\omega^2 - \Omega^2}, \quad (2.4)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty [\varepsilon'(\Omega) - \varepsilon_\infty] \frac{\omega d\Omega}{\Omega^2 - \omega^2}, \quad (2.5)$$

Дисперсионное уравнение (2.3) должно подчиняться соотношениям Крамерса — Кронига. Таким образом, изменения $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ всегда взаимообусловлены.

В широком диапазоне частот и по различным кристаллографическим направлениям обычно наблюдаются несколько областей дисперсии ε , которые образуют диэлектрический спектр. Исследование диэлектрических спектров является одним из важных физических методов изучения свойств диэлектриков. Частотная зависимость ε дает возможность не только составить качественное суждение о физической природе и механизмах диэлектрической поляризации и потерь в том или ином веществе, но и получить количественные данные о характеристических частотах Ω_k и диэлектрических вкладах $\Delta\varepsilon_k$ этих механизмов. Исследование диэлектрических спектров в температурном интервале, т. е. $\varepsilon^*(\omega, T)$, позволяет определить температурную зависимость характеристических частот и других параметров различных механизмов поляризации. В ряде случаев значительный интерес представляет также исследование влияния напряженности электрического поля на свойства диэлектрика в области дисперсии ε , т. е. исследуется сложный комплекс зависимостей $\varepsilon^*(\omega, T, E)$. В качестве примера на рисунке 2.11 приводится диэлектрический спектр сегнетоэлектрического кристалла триглицинсульфата [93], исследованный при температуре 300°К в слабых электрических полях. Этот кристалл относится к полярной точечной группе 2 моноклинной системы, поэтому на

рис. 2.11 приводятся все три главных значения тензора диэлектрической проницаемости: $\epsilon_{11}, \epsilon_{22}, \epsilon_{33}$. Видно, что в диапазоне частот ($1 \dots 10^{13}$ Гц) наблюдается несколько областей дисперсии диэлектрической проницаемости. В особенности интересен спектр $\epsilon_{22}(\omega)$, характеризующий диэлектрические свойства в направлении полярной оси второго порядка, т. е. вдоль сегнетоэлектрической оси.

Чтобы провести такое подробное исследование диэлектрического спектра, нужно выполнить диэлектрические измерения в весьма широком диапазоне частот, используя различные (иногда довольно сложные) экспериментальные методы и установки. При этом расчет ϵ' и ϵ'' является простым только в случае сравнительно низкочастотных измерений ($0,1 \dots 3 \cdot 10^8$ Гц), когда можно использовать представление об электрической емкости конденсатора с диэлектриком, обладающим потерями. В сверхвысокочастотном ($3 \cdot 10^8 \dots 10^{11}$ Гц), инфракрасном ($10^{12} \dots 10^{14}$ Гц) и в граничном для них субмиллиметровом диапазоне ($10^{11} \dots 10^{12}$ Гц) для получения из экспериментальных данных информации о ϵ' и ϵ'' необходимо выполнять достаточно сложные расчеты.

Дисперсия ϵ характеризуется различными параметрами, определяемыми из экспериментальных данных [93–103]. Дисперсионной частотой называется такая частота, при которой наблюдается максимум $\epsilon''(\omega)$. Ширину спектра определяют по разности частот, при которой этот максимум снижается вдвое. Глубиной дисперсии ϵ можно называть относительный вклад в величину ϵ_0 того механизма поляризации, который «выключается» в процессе дисперсии, т. е. параметр $\frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{\epsilon_0}$, где ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость после окончания данной дисперсии.

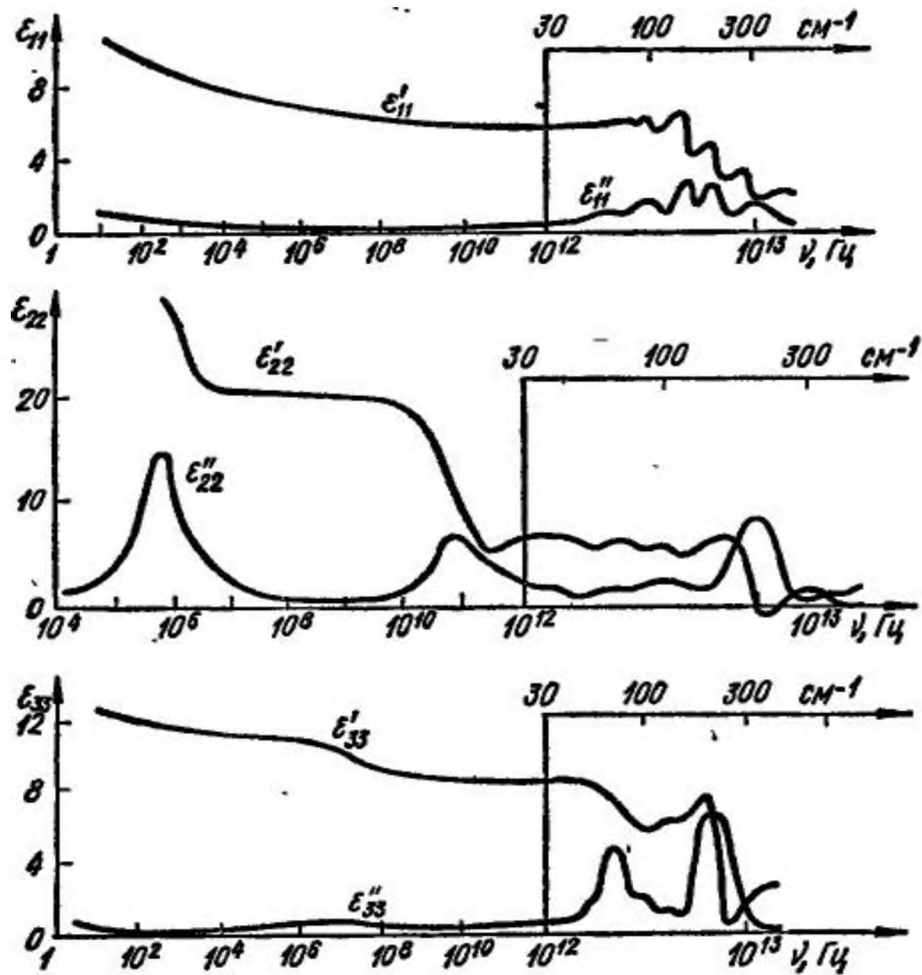


Рис.2.11. Диэлектрический спектр триглицинсульфата [93].

Математические закономерности, описывающие изменения $\epsilon^*(\omega)$, простых модельных представлений о физических процессах, происходящих в диэлектриках при приложении к ним переменного синусоидального поля. Различают релаксационную дисперсию ϵ , когда $\frac{\partial \epsilon'}{\partial \omega} < 0$ и ϵ'' имеет пологий максимум, и резонансную, когда $\frac{\partial \epsilon'}{\partial \omega}$ изменяет знак и ϵ'' имеет острый максимум.

Основные параметры релаксационного спектра, описываемого уравнением Дебая, определяются следующим образом

$$(\xi^*)^{-1} = 1 + i\omega\tau_0 = 1 + i\frac{\omega}{\Omega_0}, \quad (2.5)$$

Разделяя действительную и мнимую части ξ^* , имеем

$$\xi' = \frac{1}{1+z^2}; \quad \xi'' = \frac{z}{1+z^2}; \quad z = \omega\tau, \quad (2.6)$$

Дисперсионная частота Ω согласно определению характеризуется максимальной величиной поглощения. Из выражений (9) находим, что условия максимума $\xi''(z)$ ($\frac{\partial \xi''}{\partial z} = 0$; $\frac{\partial^2 \xi''}{\partial z^2} < 0$) соответствуют $z = 1$, т. е. $\Omega = \frac{1}{\tau}$, причем $\xi''_{\max} = 0,5$.

Ширина спектра характеризуется параметром $\frac{\Delta\omega}{\Omega}$, где $\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1$. Частоты ω_1 и ω_2 определяются при $\xi'' = 0,5$; $\xi''_{\max} = 0,25$. Из уравнения

$$\frac{z}{1+z^2} = 0,25, \quad (2.6)$$

находим $z_{1,2} = 2 \pm \sqrt{3}$. Тогда ширина дебаевского спектра определяется выражением:

$$\frac{\Delta\omega}{\Omega} = 2\sqrt{3} \approx 3,5. \quad (2.7)$$

Описывающее релаксационный спектр дисперсии ε уравнение Дебая обладает интересной особенностью: в прямоугольных координатах оно представляет собой уравнение окружности

$$(\xi' - 0,5)^2 + (\xi'')^2 = (0,5)^2. \quad (2.8)$$

Это обстоятельство впервые было отмечено в работах К. Коула и Р. Коула. Диаграммы Коул — Коула можно представить как для нормированных по величине диэлектрического вклада координат ξ' и ξ'' (рис. 2.12, а), так и для обычных координат ε' и ε'' (рис. 2.12, б).

Когда дисперсия ε хорошо описывается уравнением Дебая, экспериментальные данные «ложатся» на полуокружность. Если исследования проведены не во всем необходимом диапазоне частот, то диаграмма Коул — Коула позволяет сделать соответствующие аппроксимации. Однако во многих случаях эксперимент свидетельствует о том, что спектр дисперсии ε размыт, и экспериментальные данные о дисперсии не соответствуют полуокружности в координатах $\varepsilon' - i\varepsilon''$. Это может означать, что в диэлектриках имеются частицы, обладающие различным временем релаксации. Очевидно, что в этих случаях спектры

дисперсии ε должны быть шире (более размыты), чем в случае одинакового времени релаксации τ для всех частиц. Расширение дисперсионного спектра может возникать и вследствие взаимодействия релаксирующих частиц.

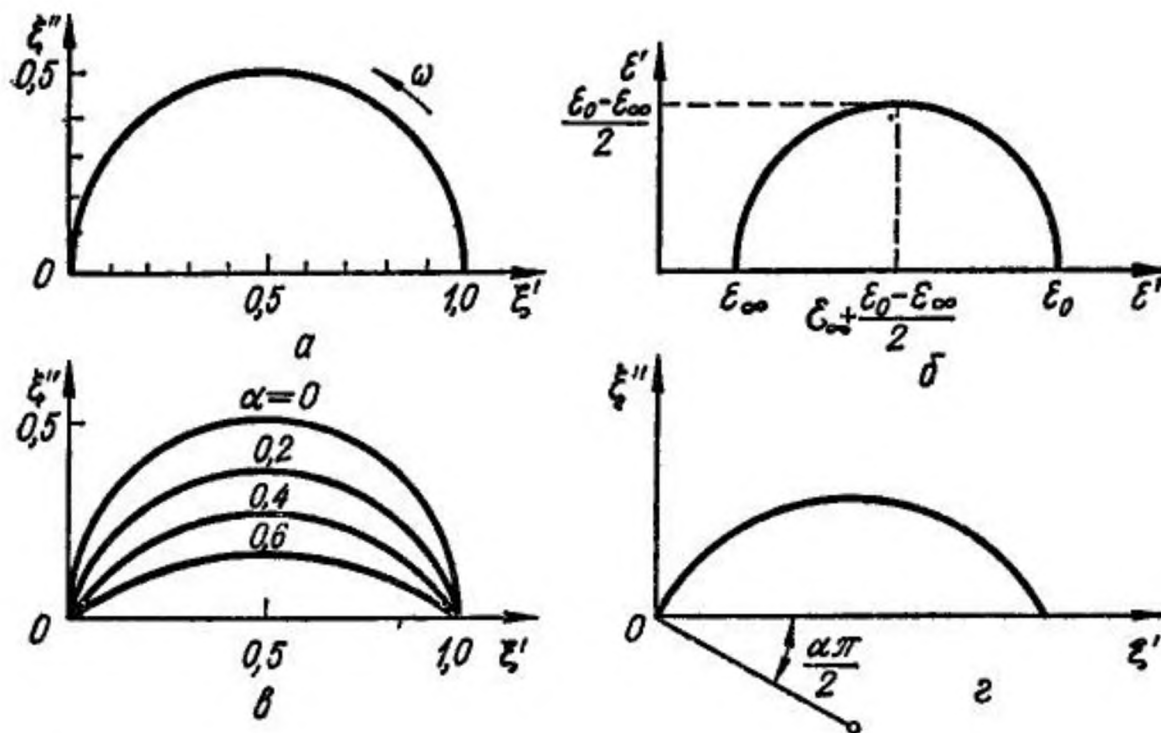


Рис. 2.12 Диаграммы Коул — Коула: а - для уравнения Дебая в нормальных координатах; б - для уравнения Дебая в обычных координатах; в - дуги окружности характеризующие уравнение Коул-Коула при различных α ; г - к определению α . [95]

Для описания дисперсии ε тех диэлектриков, в которых спектр является размытым, К. Коул и Р. Коул предложили эмпирическое уравнение, которое в нормированных значениях ξ^* имеет вид:

$$(\xi^*)^{-1} = 1 + (i\omega_0\tau)^{1-\alpha}, \quad (2.9)$$

где α — параметр, характеризующий распределение времен релаксации (может быть найден из экспериментальных данных); τ_0 — некоторое среднее время релаксации, которое определяется, как показано на рис.2.12.

Из сравнения формул (2.9) и (2.5) видно, что случай $\alpha = 0$ соответствует уравнению Дебая. Разделяя действительную и мнимую части ξ^* в (2.9),

можно показать, что спектр дисперсии ε , описываемый уравнением Коул — Коула, является более размытым по сравнению со спектром, описываемым уравнением Дебая. Максимум поглощения в этом случае ниже, чем в дебаевском:

$$\xi''_{\max} = 0,5 \cos \frac{\pi\alpha}{2} (1 + \sin \frac{\pi\alpha}{2})^{-1}, \quad (2.10)$$

Относительная ширина спектра $\frac{\Delta\omega}{\Omega}$ оценивается по разности частот $\omega_2 - \omega_1$, при которых ξ''_{\max} снижается в два раза. Для конкретной оценки можно положить $\alpha = 0,5$. Используя приведенную выше формулу, можно вычислить, что относительная ширина спектра Коул — Коула в этом случае $\frac{\Delta\omega}{\Omega} \approx 27$, т. е. почти в 8 раз больше ширины дебаевского спектра (2.7).

Из полученных соотношений следует, что параметр α определяет угол между осью ξ' и радиусом окружности. Параметр распределения α является эмпирическим и не имеет определенного молекулярного обоснования. Тем не менее, метод Коул — Коула часто используется, так как позволяет контролировать правильность экспериментальных данных. Времена релаксации в данном подходе сгруппированы симметрично относительно среднего времени (рис. 2.13,а). В случае нарушения симметричности (рис. 2.13,б) – в эксперименте может иметь место в случае низкочастотных механизмов дисперсии, для описания механизма диэлектрических потерь используется общая формула Гавриляка – Негами:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = [1 + (i\omega\tau_0)^{1-\lambda}]^{-\beta}. \quad (2.11)$$

Из вышесказанного следует, что если при погрешности измерений $\sim 10\%$ полученный релаксационный спектр описывается уравнением Дебая и в координатах $\varepsilon'' - \varepsilon'$ характеризуется полуокружностью, то это еще не означает, что дисперсионный спектр соответствует релаксационному процессу с одним временем релаксации. Можно утверждать только, что имеется некоторое среднее время релаксации, так как при этой погрешности измерений не исключено, что в действительности имеет место размытие

времен релаксации почти на порядок. Чтобы гарантировать при таких обработках данных дисперсии ϵ , что диэлектрик характеризуется практически одним временем релаксации, точность измерений должна быть очень высокой, что возможно в настоящее время только при использовании уникальных измерительных установок.

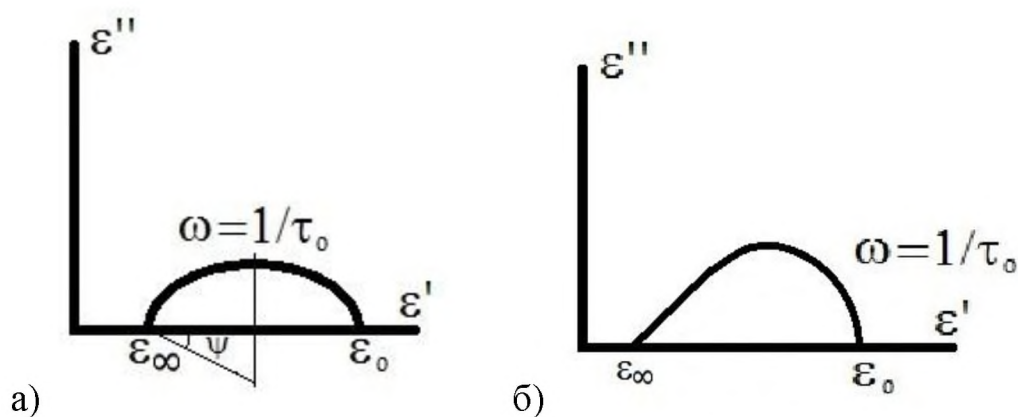


Рис. 2.13 Диаграмма дисперсии диэлектрической проницаемости соответствующая теории Коул – Коула (а) и Гавриляка-Негами (б) [93,98]

Таким образом, релаксационный спектр дисперсии ϵ малочувствителен к распределению или взаимодействию релаксаторов, что и объясняет почти универсальную возможность использования уравнения Дебая.

При проведении анализа дисперсии диэлектрической проницаемости необходимо учитывать, что у поляризованных образцов в области частот пьезоэлектрического резонанса – антирезонанса существуют аномалии на частотной зависимости электрической ёмкости, и, следовательно, диэлектрической проницаемости (рис. 2.14).

Таким образом, дисперсию диэлектрической проницаемости можно исследовать либо на не поляризованных образцах, либо исключать из анализа частотный диапазон, соответствующий частотам пьезорезонанса.

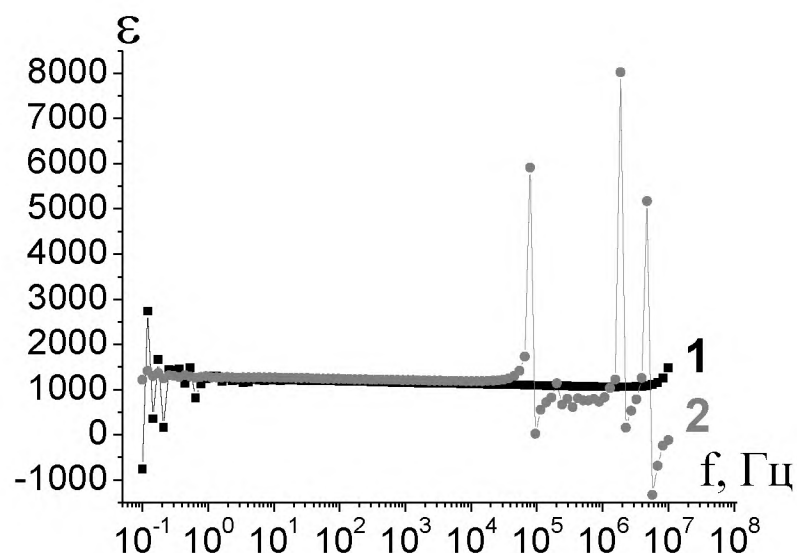


Рис. 2.14. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости неполяризованного (кривая 1) и поляризованного (кривая 2) образца ЦТС-19.

2.3. Исследуемые материалы

В работе исследовались промышленные пьезокерамические элементы на основе цирконата - титаната свинца с различными модифицирующими добавками:

ЦТС-19 $\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3 + 1\% \text{Nb}_2\text{O}_5$

ЦТБС $\text{Pb}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3 + 0,08\% \text{SrCO}_3$

ЦТССт $98\% \text{ЦТС-19} + 2\% (\text{ZnO} + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2) + 0,65\% \text{La}_2\text{O}_3$

и состав ЦТС-46, имеющий более низкую температуру спекания, чем остальные составы.

Образцы представляли собой диски диаметром 1 - 2,5 см и толщиной 1 – 3 мм с нанесенными электродами.

Для составов ЦТС-19, ЦТБС, ЦТССт исследовалась равномерность вхождения модифицирующих добавок в образцы и влияние способа металлизации поверхности образцов на их диэлектрические свойства. Электроды наносились с применением двух различных технологий: СВЧ и промышленная металлизация.

Образцы ЦТС-46 спекались из уже спрессованных заготовок, предоставленных ОАО «НИИ «Элпа», г. Зеленоград. Шихта состава ЦТС-46

содержит следующие оксиды [106] (в скобках указан диапазон вхождения в массовых %): PbO (62,90-64,08); ZrO₂ (18,96-20,10); TiO₂ (10,85-11,63); SrO (1,53-2,64); WO₃ (0,34-0,62); Bi₂O₃ (1,01-1,86); Ni₂O₃ (0,08-0,23); CdO (0,59-1,18); GeO₂ (0,2-1,0), вводимые для понижения температуры спекания.

Согласно работе [104] (рис. 2.15), агломераты «сырой» пленки в процессе спекания образцов керамики ЦТС-46 сохраняются при повышении температуры до 90 °С. Пористая структура, наблюдаемая у образцов, спеченных при 240 °С и 350 °С, способствует газовыделению. При 860 °С зерна припекаются друг к другу, т.е. при этой температуре уже имеют место процессы рекристаллизации, а структура образцов соответствует структуре образцов, полученных по технологическому регламенту, представленному в таблице 2.1.

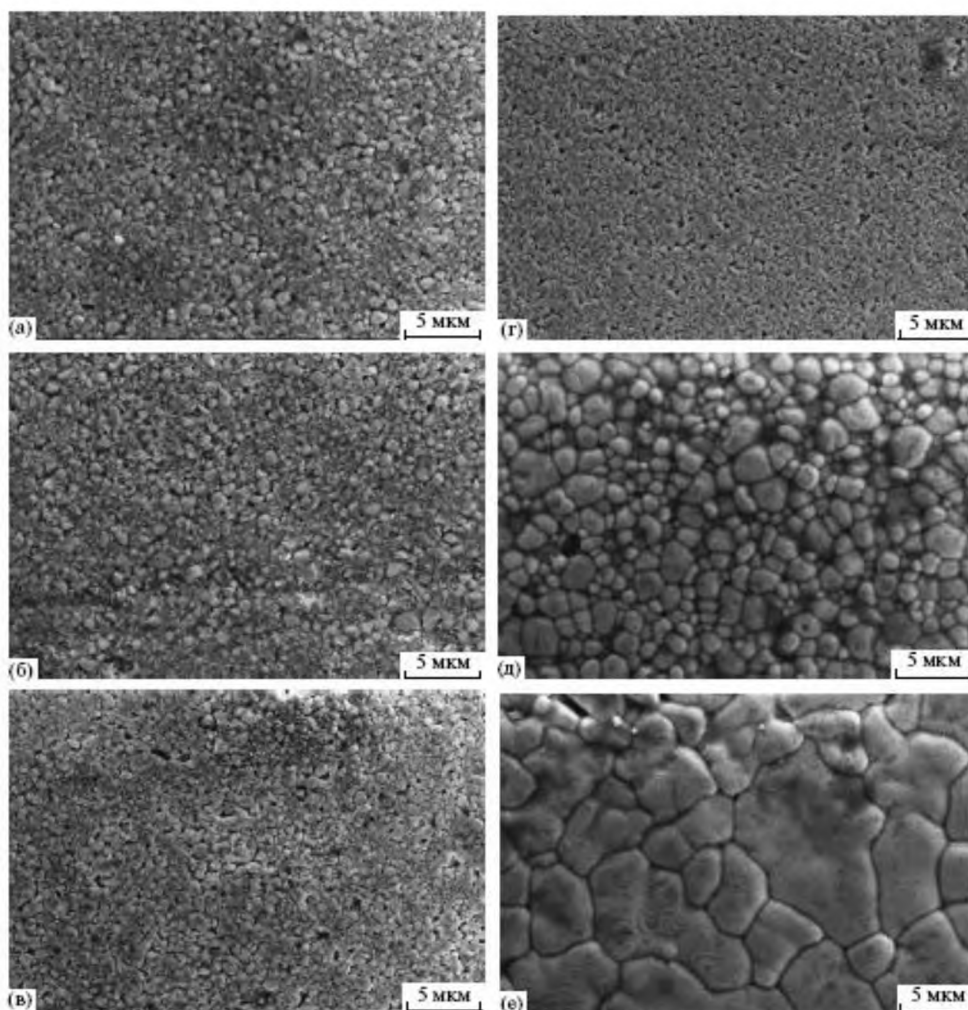


Рис. 2. 15 РЭМ изображение поверхности пленок ЦТС-46 «сырой» (а) и спеченных при температурах 90 (б), 240 (в), 350 (г), 860 (д) и 970 (е) °С. [104]

Поскольку внешний вид пленочных образцов, спеченных уже при 860°C, был аналогичен образцам, получаемым по промышленной технологии при более высоких температурах, представляло интерес исследовать влияние температуры спекания объемных образцов (в диапазоне от 860 до 970°C) на их структуру и диэлектрические свойства.

Спекание образцов проводилось в муфельной печи согласно технологическому процессу (таблица 2.1), но с различными конечными температурами (860°C, 890 °C, 910°C, 930°C, 950°C и 970°C), и последующей выдержкой в течение 4 часов или без выдержки. Толщина заготовок составляла 2 мм, толщина образцов после спекания 1,5 мм спеченных с выдержкой и 1,8 мм – спеченных без выдержки.

Таблица 2.1. Технологический регламент спекания образцов ЦТС-46

Этап	Температура начала этапа, °C	Температура окончания этапа, °C	Время достижения или выдержки, час	Скорость изменения температуры °C/час
1	20	80	2	30
2	80	240	12	13,3
3	240	375	20	6,75
4	375	375	10	0
5	375	860	20	24.25
6	860	960	10	10
7	960	960	4	0
8	960	600	15	-24

Глава 3. СВОЙСТВА КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА–ТИТАНАТА СВИНЦА С РАЗЛИЧНЫМИ МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ

Результаты данной главы опубликованы в работах [А2-А5, А7-А9].

3.1 Микроструктура

3.1.1 Керамики ЦТС-19 и ЦТССт-3

Боковые сколы

Исследовалась структура поверхности и боковых сколов образцов керамик ЦТС-19 и ЦТССт металлизированных промышленным способом и СВЧ–металлизацией по методике, описанной в главе 2, п.1. Целью исследования было установление влияния разогрева поверхности образцов в процессе металлизации на структуру зерен. Для контроля также исследовались образцы без электродов, не подвергавшиеся после изготовления температурной обработке (рис. 3.1 – керамика ЦТС-19; 3.2 – керамика ЦТССт). Как можно видеть, образцы имеют типичную для ЦТС структуру с четко выраженными кристаллитами и границами между ними. Можно утверждать, что добавка в состав титаната-цирконата свинца модификаторов в виде 2% $(\text{Bi}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Zn})\text{O}_3$ и 0,65% La_2O_3 приводит уменьшению размеров зерна ($\sim 4 - 8$ мкм у ЦТС-19 и $\sim 3 - 5$ мкм у ЦТССт), но форма зерен при этом не изменяется.

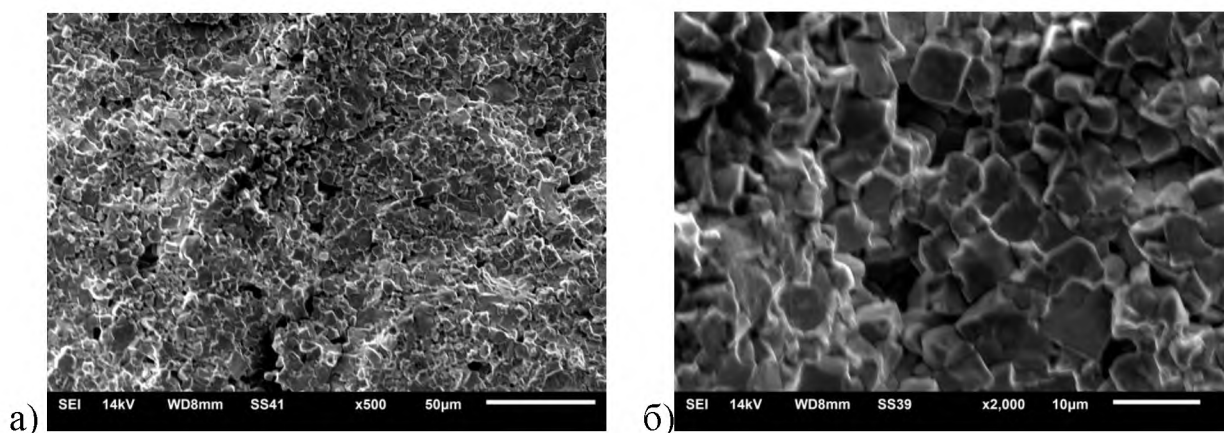


Рис. 3.1 РЭМ изображения бокового скола не металлизированного образца ЦТС-19. Масштабная метка а) 50 мкм, б) 10 мкм.

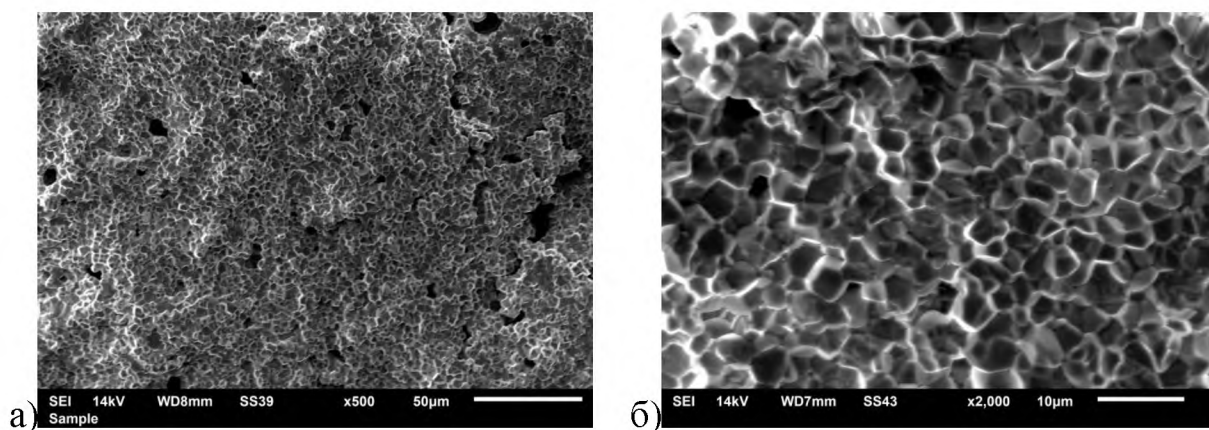


Рис. 3.2 РЭМ изображения бокового склола не металлизированного образца ЦТССт. Масштабная метка а) 50 мкм, б) 10 мкм.

Для выявления глубины воздействия температурных полей в процессе металлизации, у образцов с электродами структура боковых склолов исследовалась как в центральной части образца, так и вблизи электродов (край). Соответствующие изображения структуры боковых склолов для образцов, металлизированных промышленным способом, представлены на рисунках 3.3, 3.4 (керамика ЦТС-19) и 3.5, 3.6 (керамика ЦТССт); СВЧ – металлизацией на рисунках 3.7, 3.9 (керамика ЦТС-19) и 3.8, 3.10 (керамика ЦТССт).

Как можно видеть (рис. 3.3, 3.5, 3.7 и 3.8), структура зерен в центральной части металлизированных образцов керамик ЦТС-19 и ЦТССт полностью аналогична структуре образцов, на которые электроды не наносились (рис. 3.1, 3.2). Изменения структуры, обусловленные температурной обработкой в процессе металлизации, происходят только вблизи поверхности образцов (рис. 3.4, 3.6, 3.9 и 3.10).

У образцов керамики ЦТС-19 в процессе промышленной металлизации (сравнить рис. 3.1, 3.3 и 3.4) в приповерхностной области наблюдается достаточно сильное «спекание» зерен на глубину до 250 мкм. У материала ЦТССт подобное «спекание» зерен в процессе промышленной металлизации не наблюдается (рис. 3.2, 3.5 и 3.6).

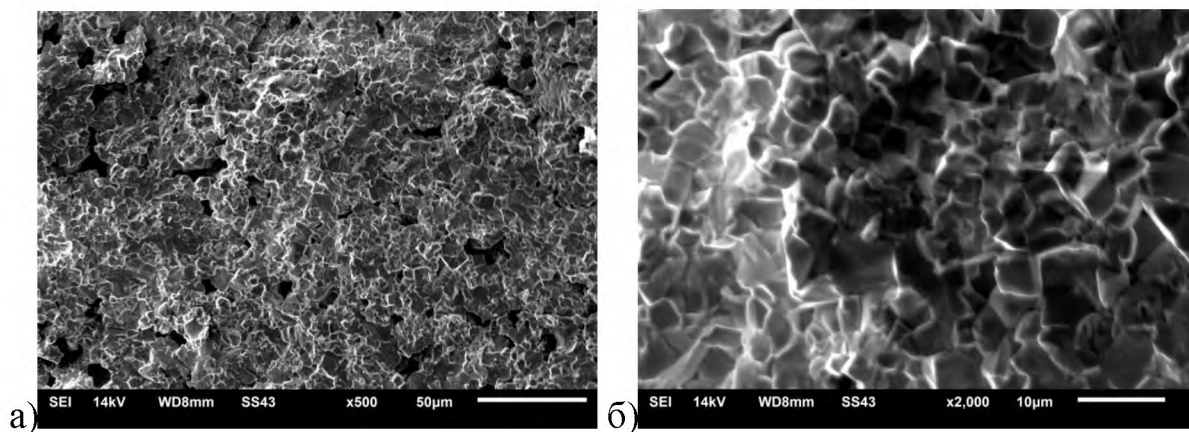


Рис. 3.3 РЭМ изображения центральной части бокового скола образца ЦТС-19 с промышленными электродами. Масштабная метка а – 50 мкм, б – 10 мкм.

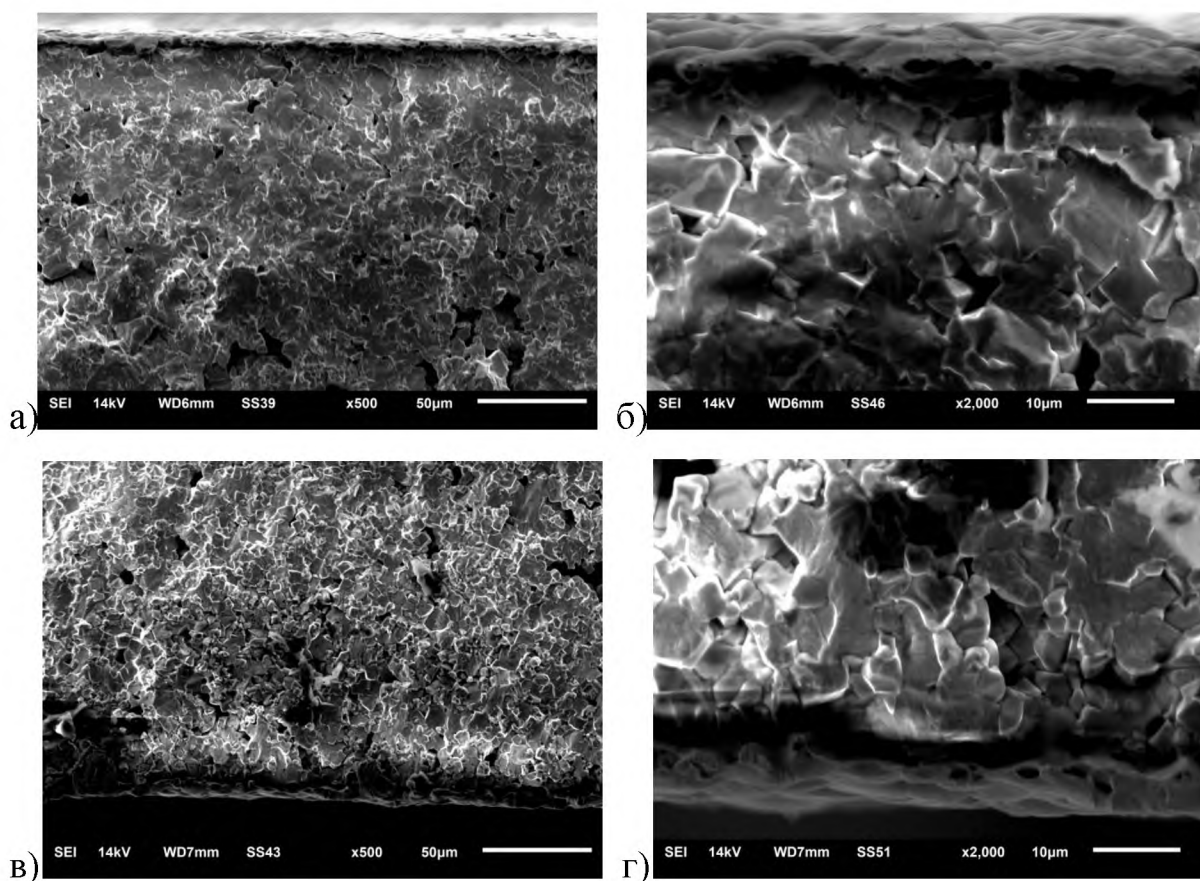


Рис. 3.4 РЭМ изображения краев бокового скола образца ЦТС-19 с промышленными электродами. Масштабная метка а, в – 50 мкм; б, г – 10 мкм.

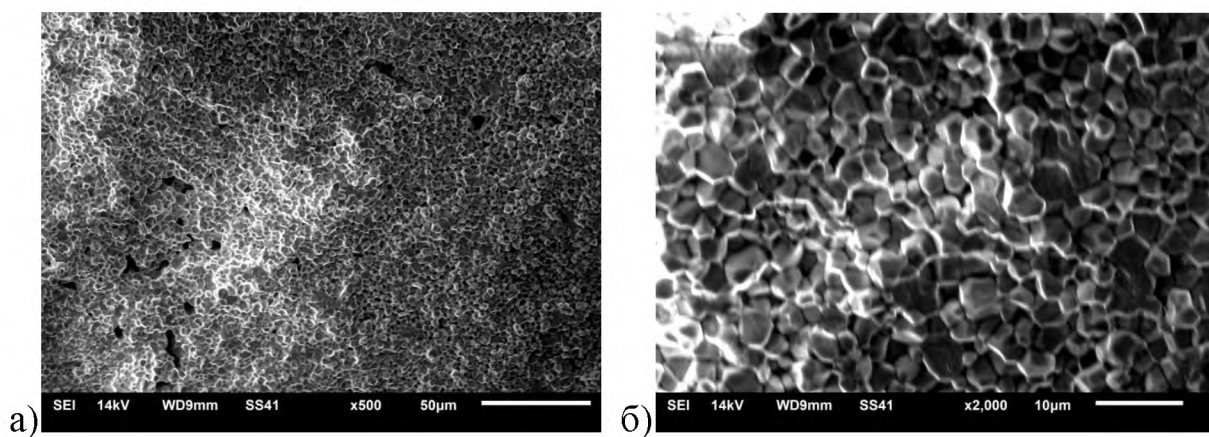


Рис. 3.5 РЭМ изображения центральной части бокового скола образца ЦТССТ с промышленными электродами. Масштабная метка а) 50 мкм, б) 10 мкм.

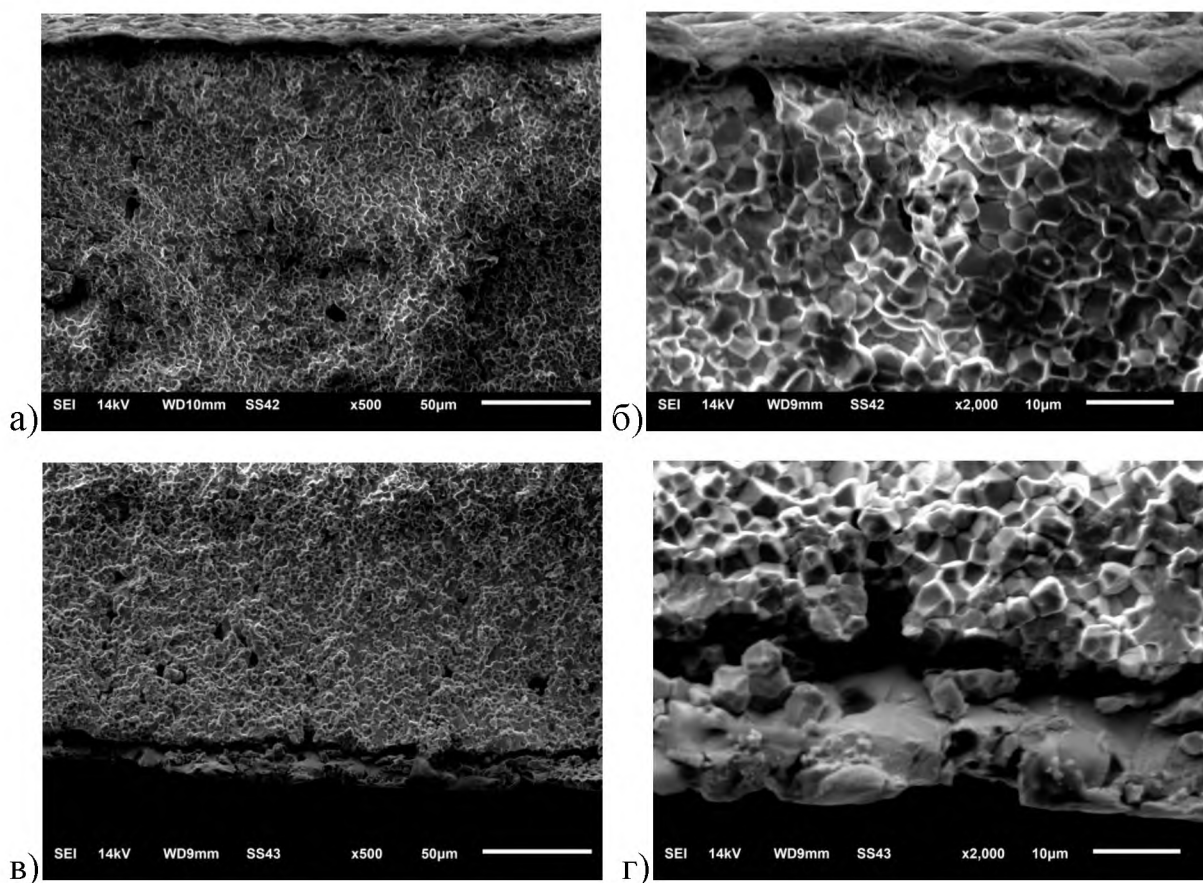


Рис. 3.6. РЭМ изображения краев бокового скола образца ЦТССТ с промышленными электродами. Масштабная метка: а, в – 50 мкм; б, г – 10 мкм.

В отличие от образцов керамики ЦТС-19 с промышленным способом нанесения электродов, у образцов после СВЧ металлизации «спекание» зерен

вблизи поверхности наблюдается только на незначительной глубине до ~ 60 мкм. «Спекание» при данном способе металлизации наблюдается и у керамики ЦТССт на ту же глубину. Локальное (вблизи электродов) изменение микроструктуры пьезокерамики, подвергнутой СВЧ-металлизации, по сравнению с объемным уплотнением микроструктуры образцов, металлизированных по промышленной технологии, можно объяснить значительным поглощением энергии СВЧ-поля в серебрясодержащей пасте, что способствует интенсивному нагреву металлируемой поверхности, при этом температура вблизи поверхности превышает температуру в глубине образца.

По изображениям структуры керамик были оценены размеры зерен (таблица 3.1) и толщины электродов (таблица 3.2). В тех случаях, когда в месте разрыва произошел загиб электрода, наблюдаемый размер делился на два. Для обоих типов керамик толщина электрода, полученного при СВЧ металлизации больше, чем при промышленной металлизации.

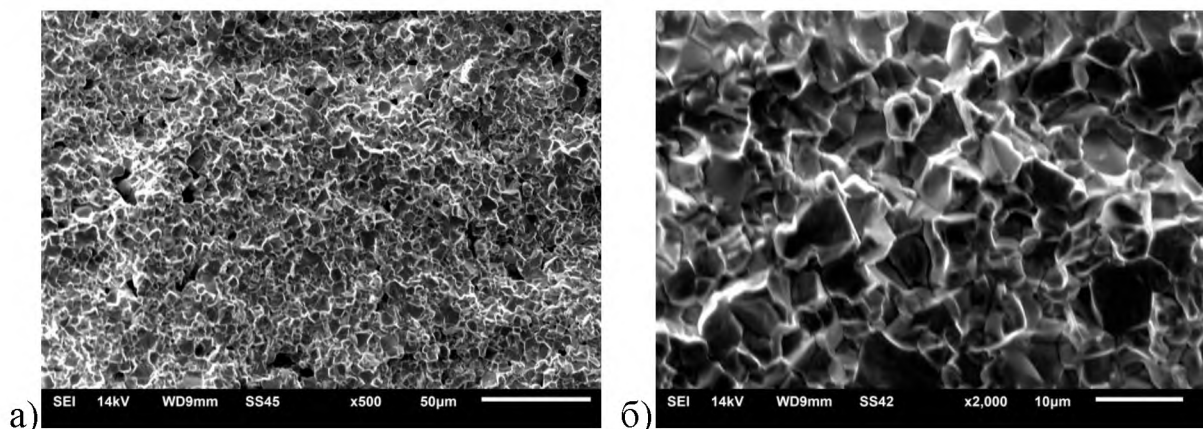


Рис. 3.7 РЭМ изображения центральной части бокового скола образца ЦТС-19 с СВЧ электродами. Масштабная метка а – 50 мкм, б – 10 мкм.

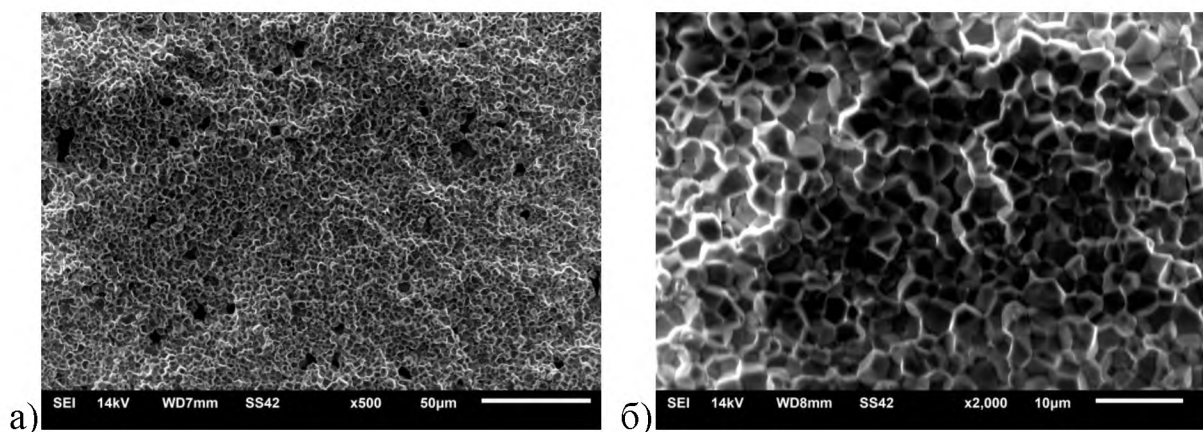


Рис. 3.8 РЭМ изображения центральной части бокового скола образца ЦТССт с СВЧ электродами. Масштабная метка а – 50 мкм, б – 10 мкм.

Таблица 3.1. Средние размеры зерен ЦТС-19 и ЦТССт при разных способах металлизации

Материал	Средний размер зерен, мкм		
	Без обработки (разброс значений)	Промышленная металлизация (разброс значений)	СВЧ-металлизация (разброс значений)
ЦТССт	4,2 (2,8 – 5,2)	4,0 (2,3 – 5,1)	4,0 (3, – 5,6)
ЦТС-19	6,0 (3,7 – 8,0)	6,0 (3,8 – 7,0)	6,0 (2,7 – 8,0)

Раздел электрод – керамика для обоих типов керамик проявляется достаточно четко не зависимо от способа металлизации. Поскольку в литературе отсутствует информация о проникновении электродов в межзеренное пространство в процессе металлизации, представляло интерес провести анализ элементного состава на сколах боковых поверхностей в приэлектродной области с помощью энергетического спектрометра INCA Energy+ (п.1 глава 2).

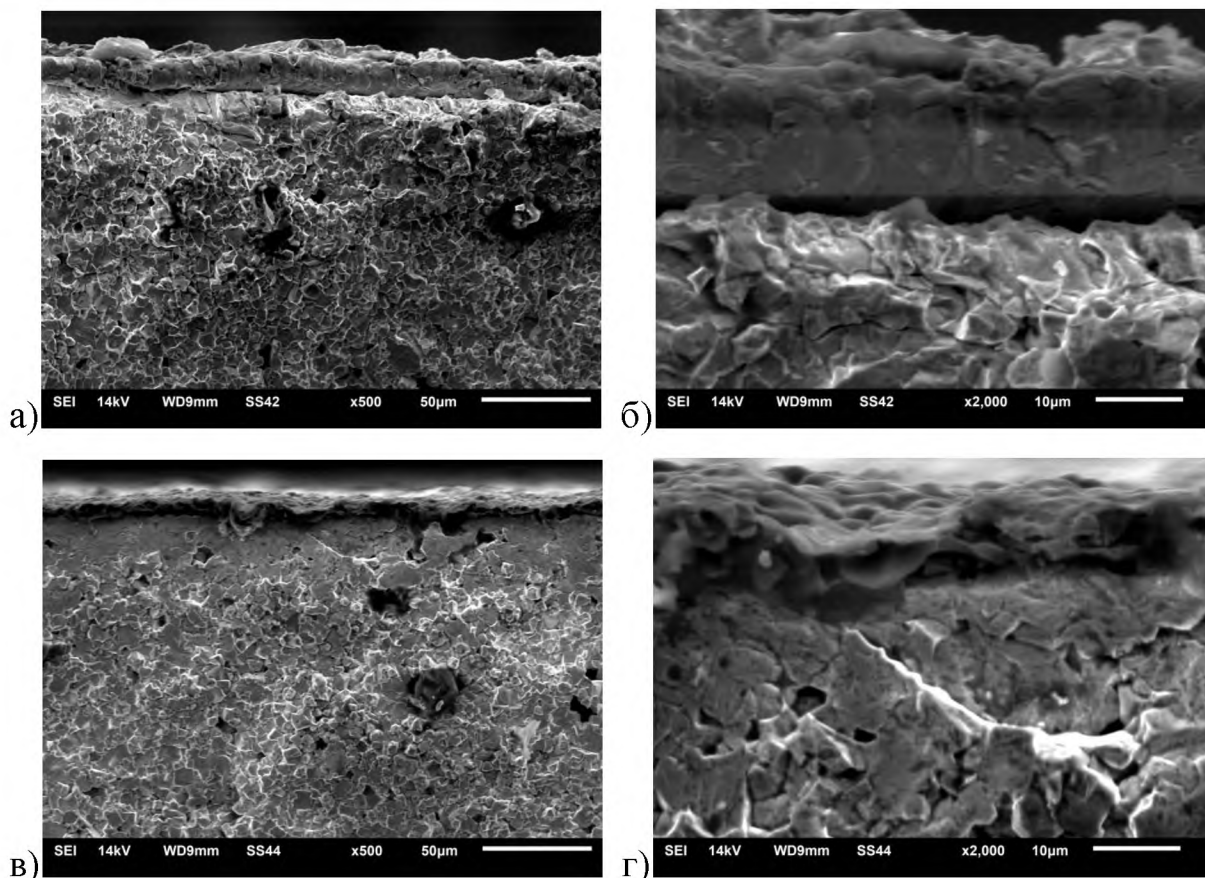


Рис. 3.9. РЭМ изображения краев бокового скола образца ЦТС-19 с СВЧ электродами. Масштабная метка: а, в – 50 мкм; б, г – 10 мкм.

Таблица 3.2 Характеристики приэлектродного слоя керамик ЦТС-19 и ЦТССт при различных способах металлизации

Материал	Толщина электрода, мкм		Толщина «спёка», мкм	
	Промышленная металлизация	СВЧ металлизация	Промышленная металлизация	СВЧ металлизация
ЦТС-19	2,5 – 3,3	6,5 – 9,8	≥ 250	~ 60
ЦТССт	4,0 – 4,4	11,0 – 12,0	≤ 40	~ 60

Результаты микроанализа образцов керамик ЦТС-19 и ЦТССт с разным типом электродов представлены в таблицах 3.3 – 3.6 (ЦТС-19) и 3.7 – 3.10 (ЦТССт). Соответствующие области, по которым брался спектр, отмечены на

рисунках 3.11 – 3.14 (ЦТС-19) и 3.15 – 3.18 (ЦТССт). Элементный состав приведен в массовых процентах.

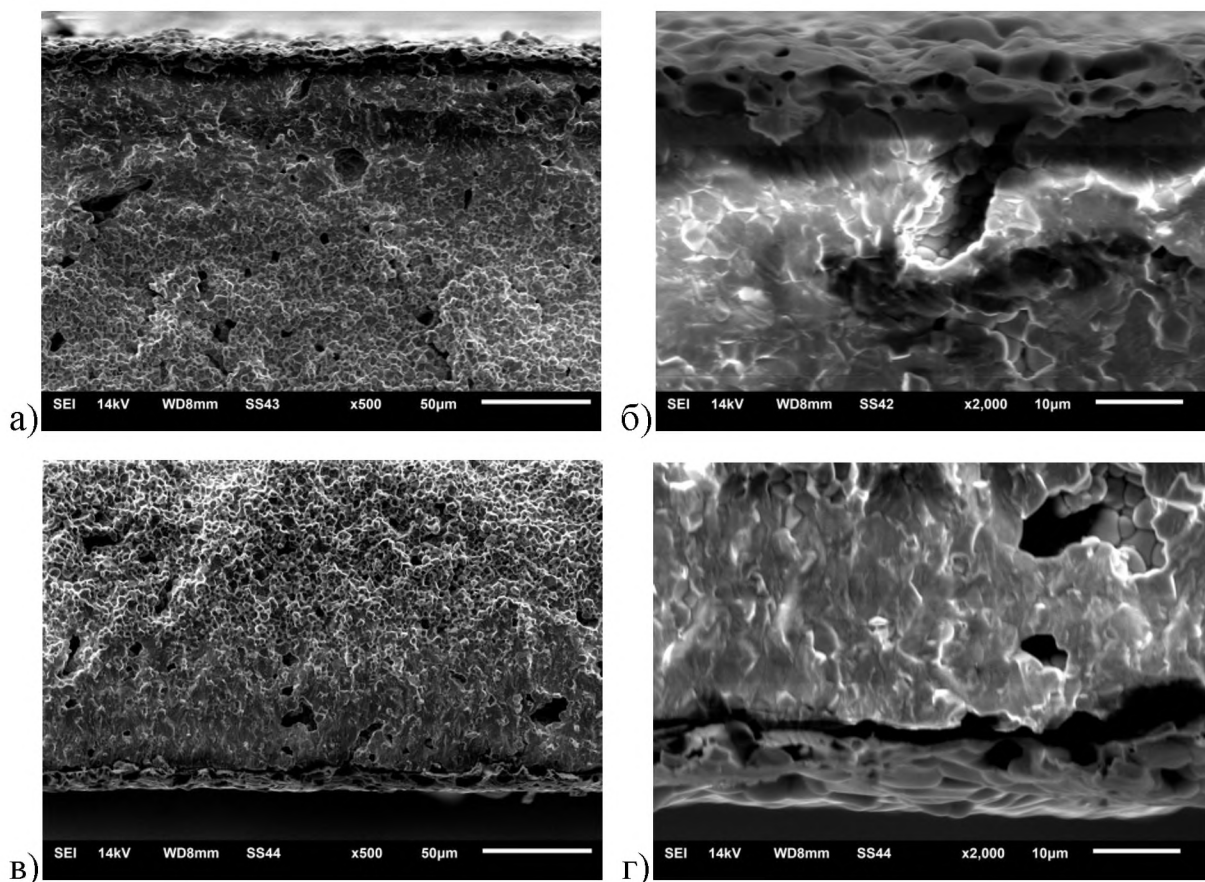


Рис. 3.10. РЭМ изображения краев бокового скола образца ЦТССт с СВЧ электродами. Масштабная метка: а, в – 50 мкм; б, г – 10 мкм.

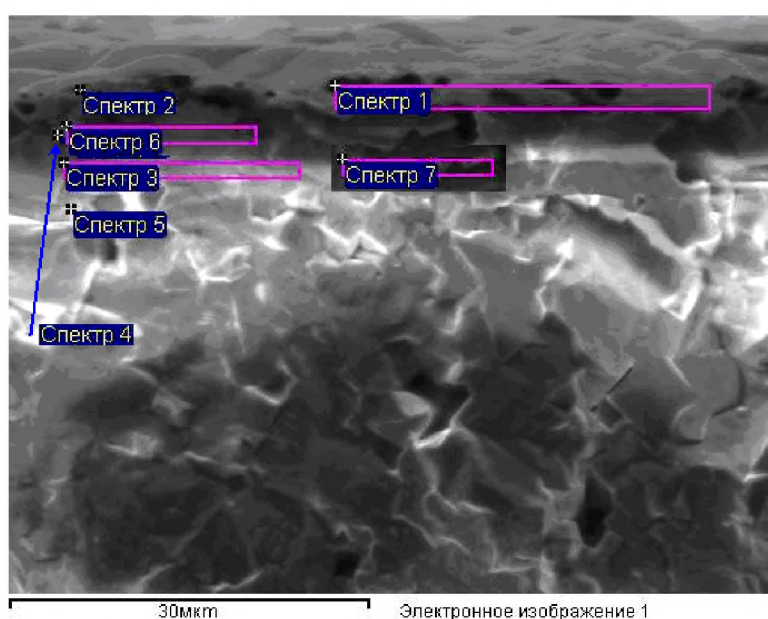


Рис. 3.11 Области, по которым брались спектры, представленные в табл. 3.3

Таблица 3.3 Результаты измерений массовых концентраций элементов ЦТС-19 с промышленными электродами, край 1

Спектр	O	Ti	Sr	Zr	Ag	Pb	Итог
Спектр 1	12.93	3.02		6.52	53.71	23.82	100.00
Спектр 2	15.83	2.99		6.47	49.71	24.99	100.00
Спектр 3	20.63	7.54		14.86		56.97	100.00
Спектр 4	20.57	7.27	1.79	14.37		56.00	100.00
Спектр 5	19.79	7.85		15.41		56.95	100.00
Спектр 6	21.59	6.95		14.65		56.80	100.00
Спектр 7	21.10	6.99		14.83		57.08	100.00

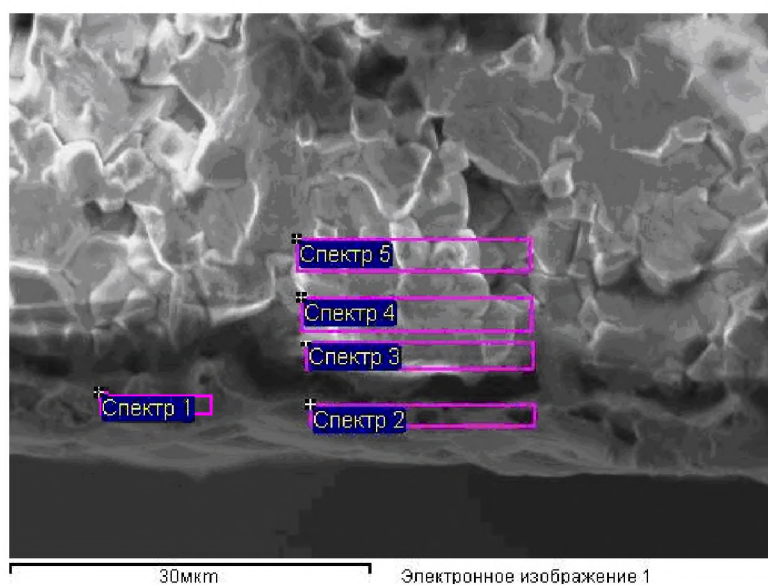


Рис. 3.12 Области, по которым брались спектры, представленные в табл. 3.4

Таблица 3.4 Результаты измерений массовых концентраций элементов ЦТС-19 с промышленными электродами, край 2

Спектр	O	Ti	Zr	Ag	Pb	Итог
Спектр 1	6.50			93.50		100.00
Спектр 2	6.25			93.75		100.00
Спектр 3	17.68	7.20	14.73	5.83	54.56	100.00
Спектр 4	17.99	7.46	16.39		58.16	100.00
Спектр 5	18.40	8.64	15.20		57.76	100.00

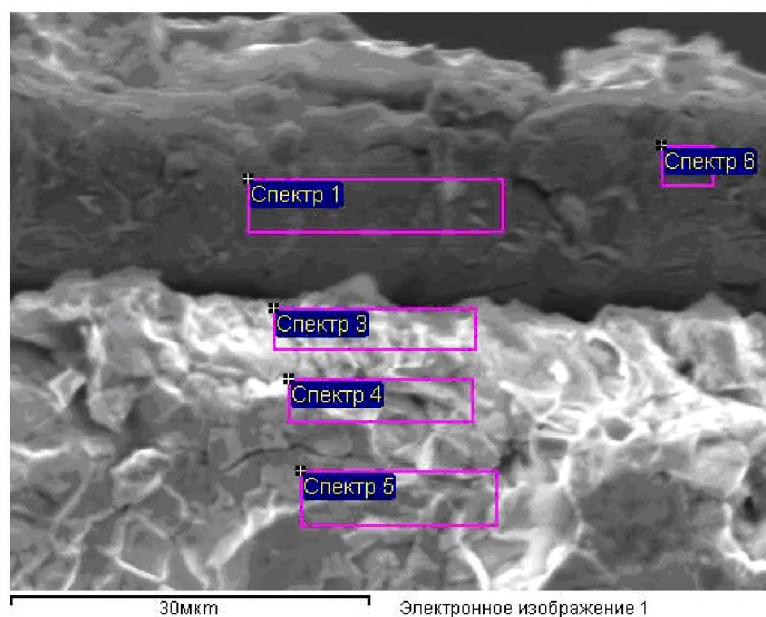


Рис. 3.13 Области, по которым брались спектры, представленные в табл. 3.5

Таблица 3.5 Результаты измерений массовых концентраций элементов ЦТС-19 с СВЧ-металлизацией, край 1

Спектр	O	Ti	Zr	Ag	Pb	Итого
Спектр 1	6.10			89.30	4.60	100.00
Спектр 3	24.10	4.80	12.16	9.15	49.78	100.00
Спектр 4	20.98	6.83	14.66		57.52	100.00
Спектр 5	19.51	6.54	15.28		58.67	100.00
Спектр 6	3.49			96.51		100.00

Таблица 3.6 Результаты измерений массовых концентраций элементов ЦТС-19 с СВЧ-металлизацией, край 2

Спектр	O	Ti	Sr	Zr	Ag	Pb	Итого
Спектр 1	17.17				78.18	4.66	100.00
Спектр 2	19.56	6.69		15.32		58.43	100.00
Спектр 3	21.10	6.14	1.78	14.82		56.16	100.00
Спектр 4	22.87	6.18		15.28		55.68	100.00
Спектр 7	0.05				99.95		100.00

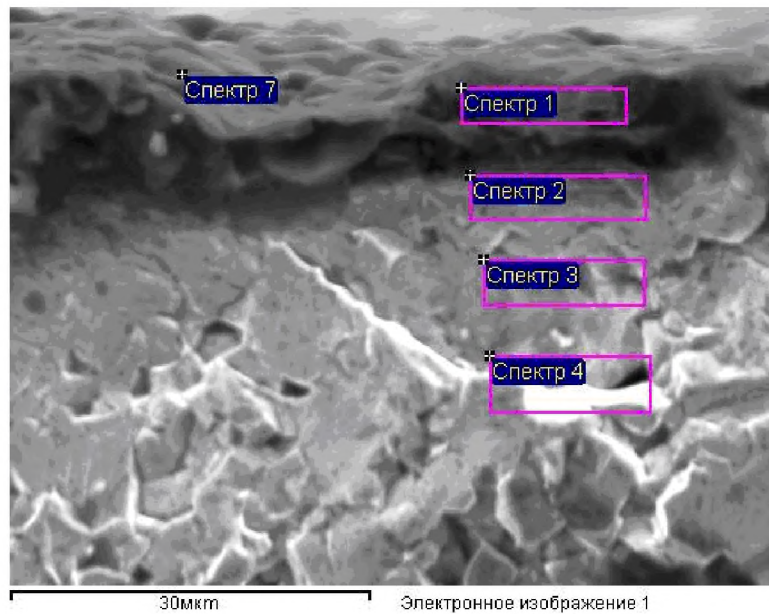


Рис. 3.14 Области, по которым брались спектры, представленные в табл. 3.6

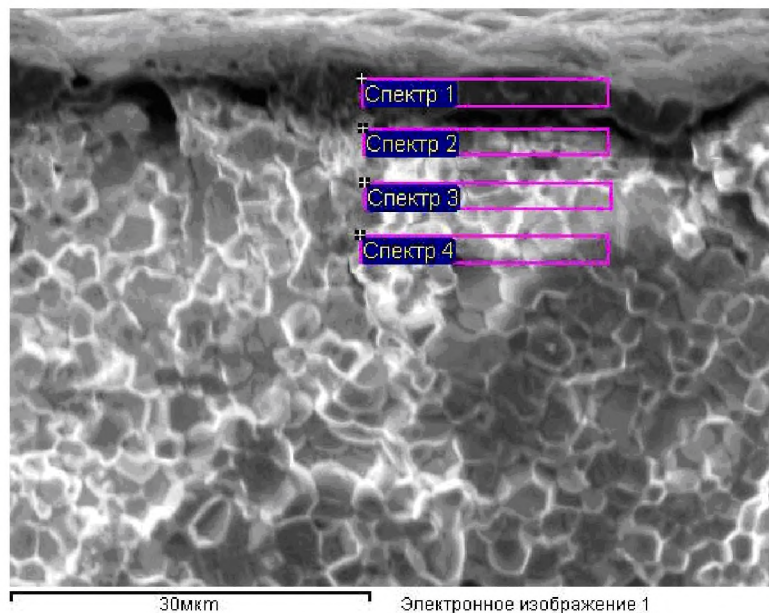


Рис. 3.15 Области, по которым брались спектры, представленные в табл. 3.7

Таблица 3.7 Результаты измерений массовых концентраций элементов ЦТССст с промышленными электродами, край 1

Спектр	O	Ti	Zn	Zr	Ag	Pb	Итого
Спектр 1	10.30	0.75			88.95		100.00
Спектр 2	18.25	6.96		15.84		58.95	100.00
Спектр 3	17.97	5.96	5.21	12.60		58.26	100.00
Спектр 4	18.37	6.56		15.95		59.12	100.00

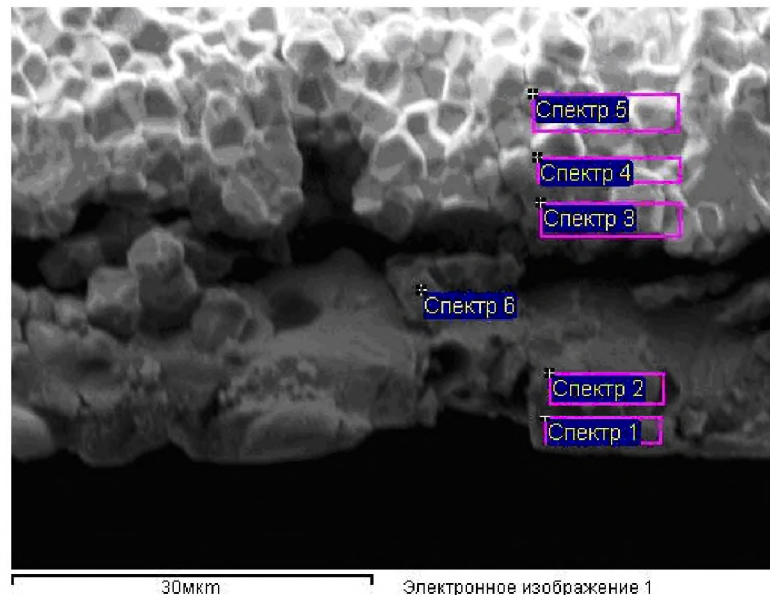


Рис. 3.16 Области, по которым брались спектры, представленные в табл. 3.8

Таблица 3.8 Результаты измерений массовых концентраций элементов ЦТССт с промышленными электродами, край 2

Спектр	O	Ti	Sr	Zr	Ag	Pb	Итог
Спектр 1	17.98				82.02		100.00
Спектр 2	18.67	0.97		3.62	68.51	8.23	100.00
Спектр 3	20.59	6.42	1.54	13.70	6.86	50.89	100.00
Спектр 4	22.08	6.58		15.39		55.95	100.00
Спектр 5	21.08	6.42		15.58		56.92	100.00
Спектр 6	17.34	6.61		15.40	5.33	55.31	100.00

Таблица 3.9 Результаты измерений массовых концентраций элементов ЦТССт с СВЧ металлизацией, край 1

Спектр	O	Ti	Zr	Ag	Pb	Итог
Спектр 1				100.00		100.00
Спектр 2	9.09	8.63	15.94	4.37	61.98	100.00
Спектр 3	17.07	7.53	15.61	1.74	58.05	100.00
Спектр 4	17.20	7.67	16.00		59.13	100.00
Спектр 5	18.73	7.48	15.93		57.86	100.00
Спектр 6	21.00	7.20	16.10		55.70	100.00

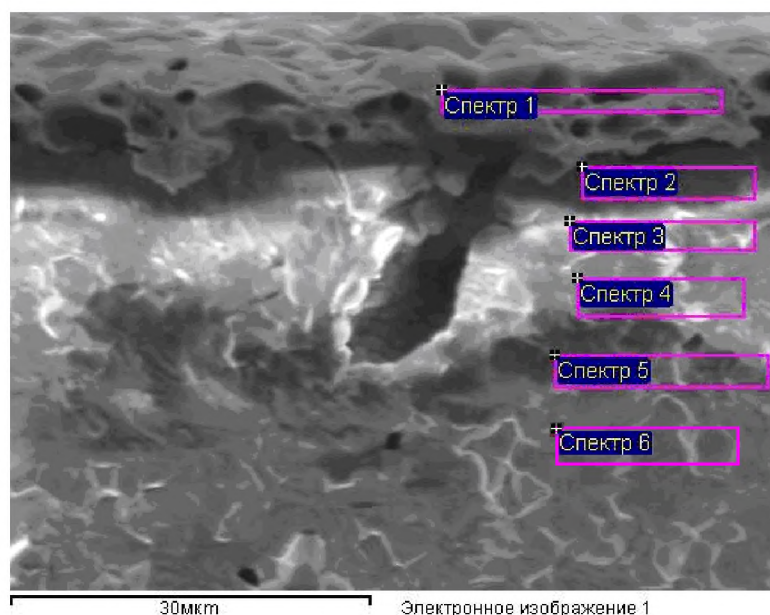


Рис. 3.17 Области, по которым брались спектры, представленные в табл. 3.9

Таблица 3.10 Результаты измерений массовых концентраций элементов ЦТСС_Т, СВЧ металлизацией, край 2

Спектр	O	Ti	Sr	Zr	Ag	Pb	Итого
Спектр 1	18.85				81.15		100.00
Спектр 2	5.58				94.42		100.00
Спектр 3	16.66	4.26		9.24	28.88	40.96	100.00
Спектр 4	16.40	7.65		16.67		59.29	100.00
Спектр 5	4.01	0.66			89.82	5.51	100.00
Спектр 6	18.59	7.02	1.77	16.18		56.44	100.00
Спектр 8	15.72	7.43		15.37	5.65	55.84	100.00
Спектр 9	15.05	7.35	1.81	15.54	3.37	56.88	100.00

Как можно видеть из представленных спектров, материал электрода (серебро) не наблюдается в области керамики у всех исследуемых образцов независимо от вида керамики и способа металлизации. По всей видимости, «спекание» зерен в процессе металлизации препятствует прохождению серебра между границами зерен керамик.

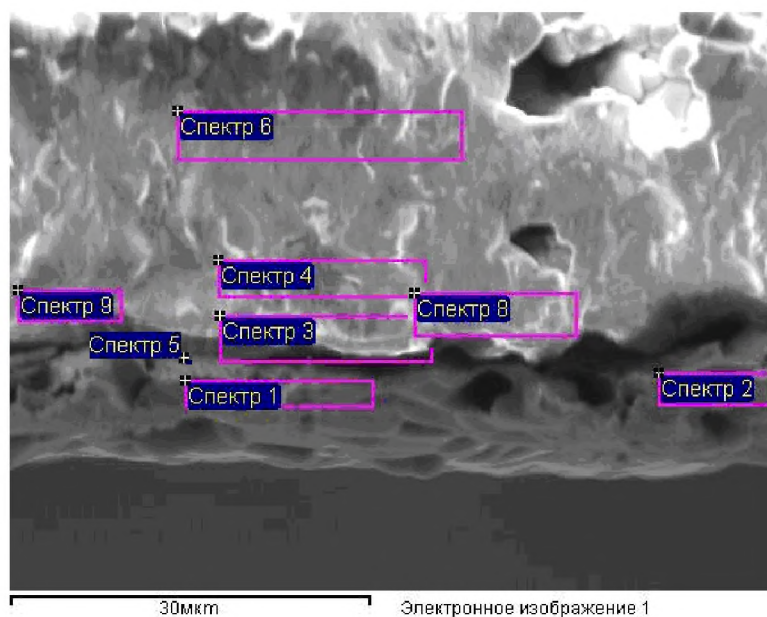


Рис. 3.18 Области, по которым брались спектры, представленные в табл. 3.10

Полярная поверхность

Полярная поверхность керамик ЦТС-19 и ЦТССт керамик исследовалась с использованием атомно-силовой микроскопии. Перед исследованием структуры каждый образец прошел ряд обработок для снятия электрода: полировку и травление. При полировке образца использовались алмазные пасты, что позволило снять с образца слой порядка 20 мкм (при вжигании электродов, как видно из приведенных выше результатов рентгеноструктурного микроанализа, серебро входит в образец на толщину не более 5 мкм), и исследовать «спеченную» структуру, составляющую по толщине не менее 40 мкм (см. таблицу 3.2).

На полированной поверхности хорошо просматривались только крупные дефекты структуры в виде углублений (рис. 3.19,а), которые, по всей видимости, можно отождествить с порами, образованными в процессе изготовления образцов.

Для выявления более детальной структуры зерен осуществлялось травление образцов раствором HCl с добавлением HF. Травление проходило с выдержкой 15 секунд, этого времени было достаточно, для выявления мелкой структуры зерен с использованием АСМ (рис.3.19,б).

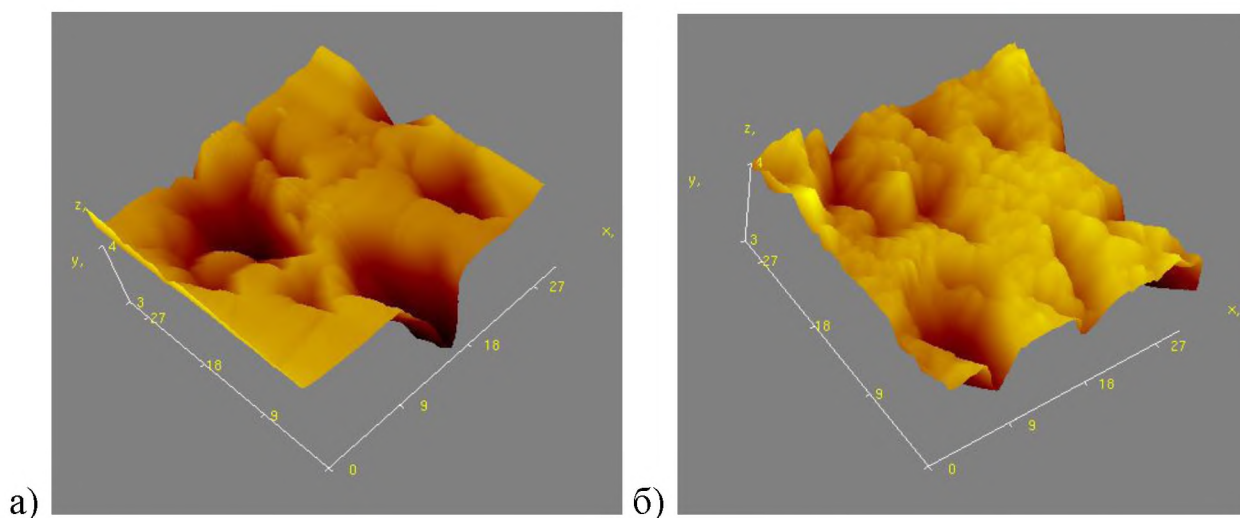


Рис. 3.19. АСМ изображение топографии поверхности. а – полированной, б – травленной. Видимое поле 30х30 мкм.

На изображениях протравленной поверхности керамик, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии (рис. 3.20, 3.21), хорошо просматриваются конгломераты зерен и их границы. На не протравленном образце такие конгломераты выглядят как отдельные зерна. Таким образом, исследование травленной поверхности АСМ методом показало, что речь может идти не столько об укрупнении отдельных зерен в результате тепловой обработки образцов в процессе металлизации, сколько о возникновении конгломератов зерен. Тенденция к образованию подобных конгломератов более ярко выражена у керамики состава ЦТССт.

Обращает на себя внимание, обнаруженное у керамики ЦТС-19 различие структуры на сторонах, соответствующих положительному ($+P_s$) и отрицательному ($-P_s$) выходам спонтанной поляризации (рис. 3.22). Для сегнетоэлектрических керамик такие различия выявлены впервые, несмотря на то, что для монокристаллов известно, что участки ($+P_s$) травятся быстрее, чем ($-P_s$).

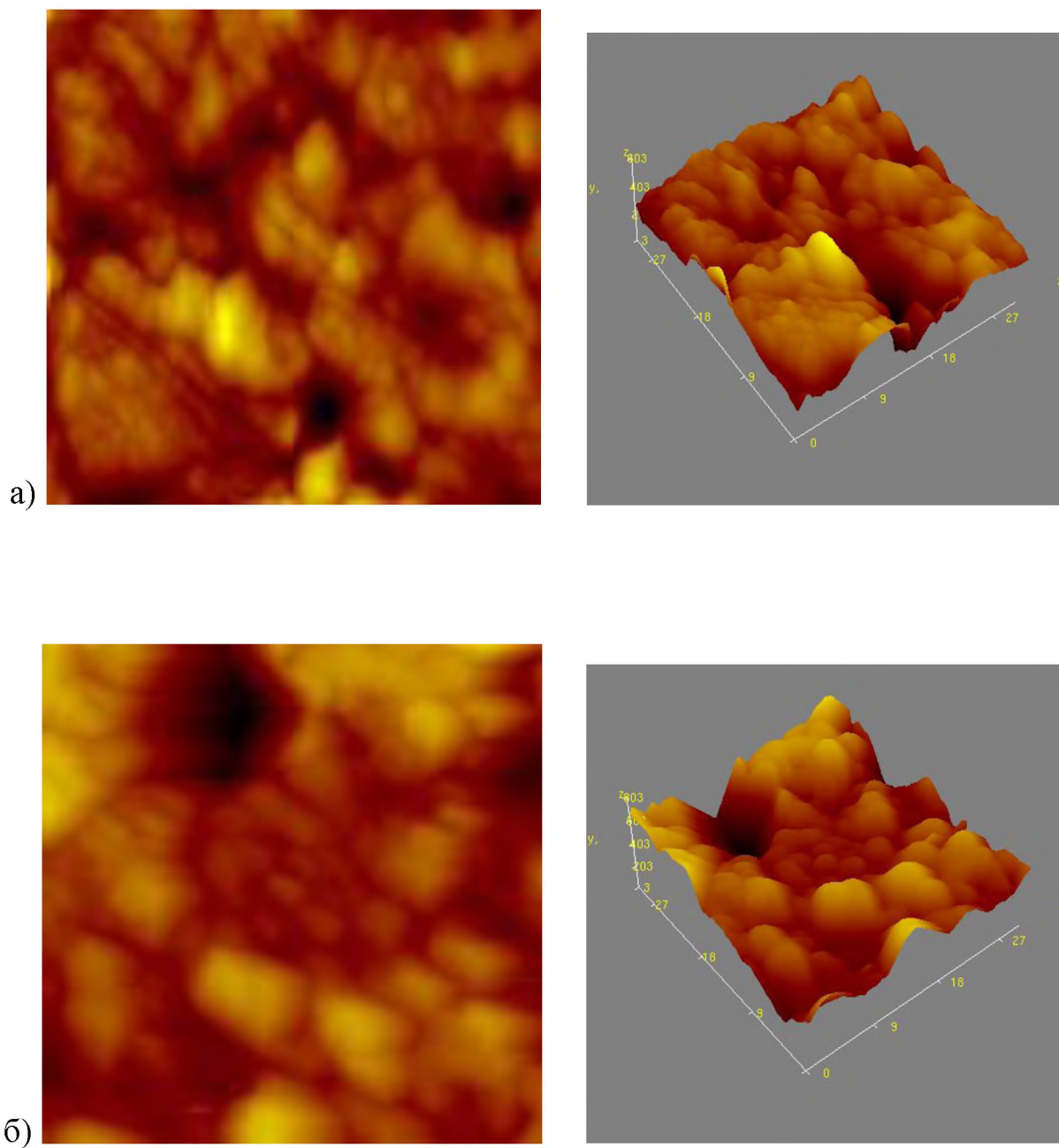


Рис. 3.20. АСМ изображение топографии образца ЦТС-19. а – промышленные электроды, б – СВЧ электроды. Видимое поле 30x30 мкм.

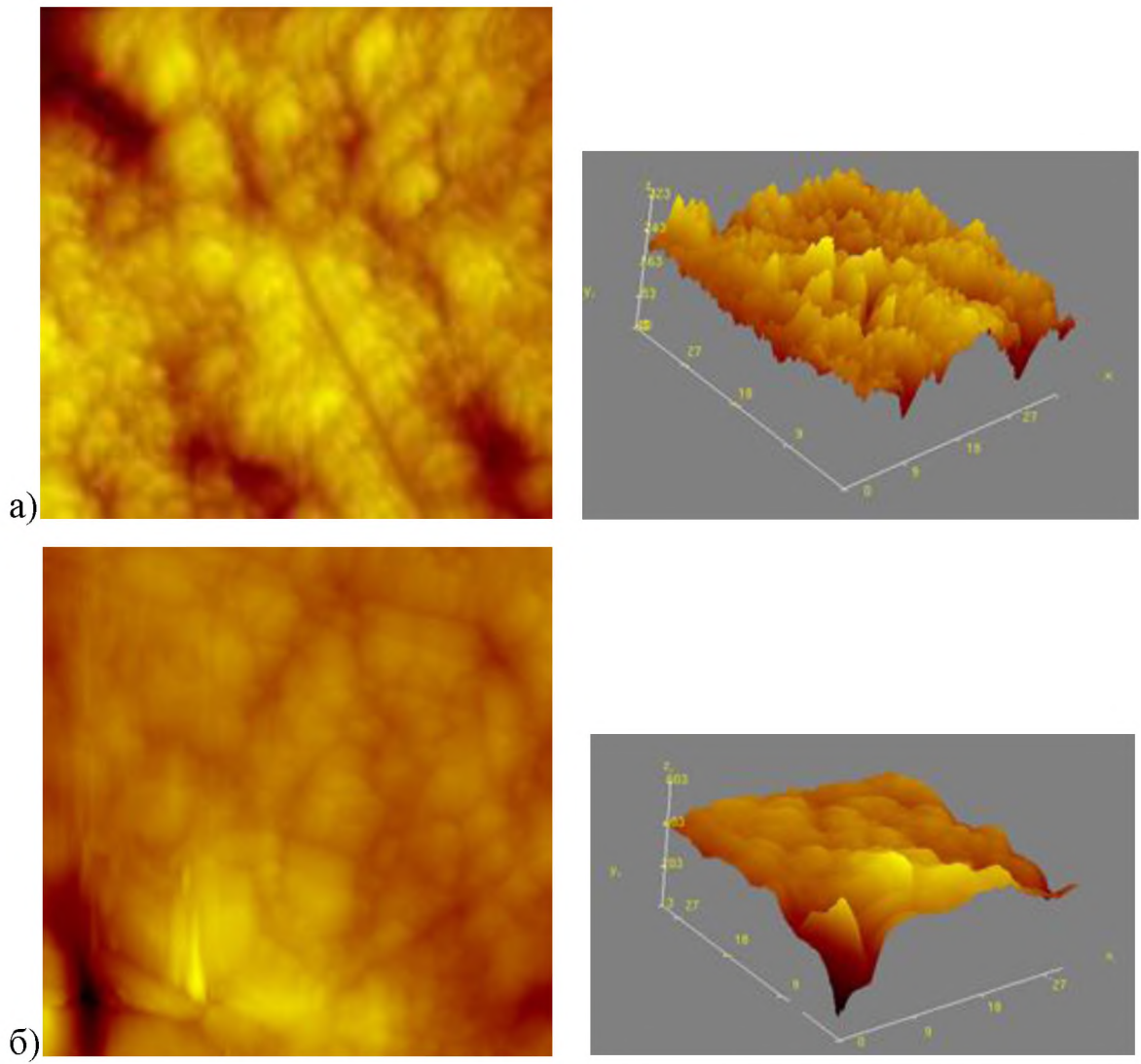


Рис. 3.21 АСМ изображение поверхности керамики ЦТССт а – промышленные электроды, б – СВЧ электроды. Видимое поле 30x30 мкм.

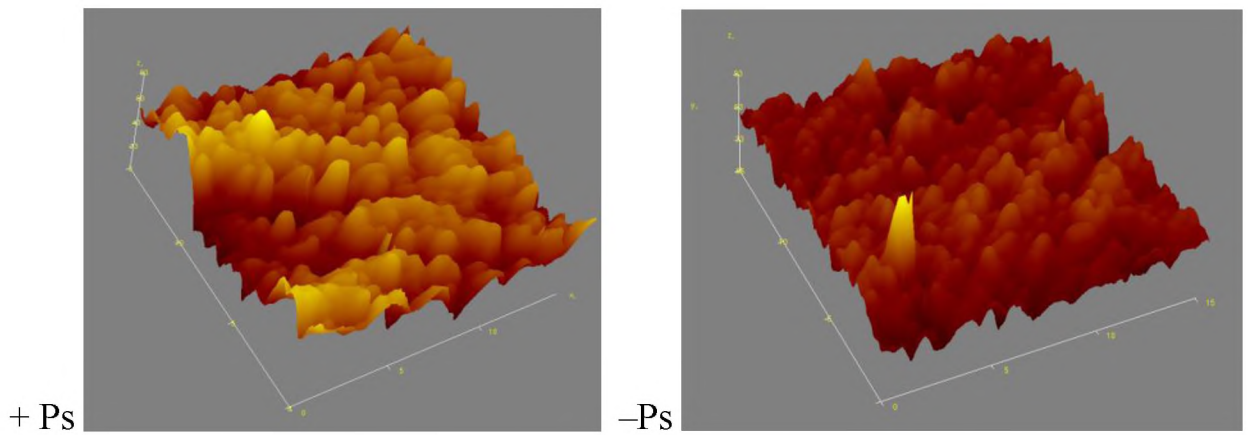


Рис. 3.22. АСМ изображение поверхности керамики ЦТС. 15x15 мкм, высота 80 нм (+ Ps), 90 нм (-Ps)

3.1.2 Влияние добавки титаната бария на свойства керамики ЦТС

Как отмечалось в п.2.3, титанат бария входит в состав ЦТБС в количестве $\frac{1}{4}$ молярных процентов, поэтому его нельзя рассматривать как модифицирующую добавку. В данном случае речь идет о твердом растворе титаната бария – цирконата-титаната свинца. Промышленные образцы имеют форму шайб диаметром 25 мм и толщиной 10 мм. Образцы для исследования влияния способа металлизации на структуру зерен вырезались из промышленных образцов в виде пластин толщиной 1 мм, на которые потом наносились соответствующим способом (п.1.3) электроды. Структура боковых сколов образцов ЦТБС исследовалась по методике, описанной в главе 2, п.1. На рисунках 2.23 – 2.35 представлены изображения боковых сколов центральной части и приэлектродных областей соответственно.

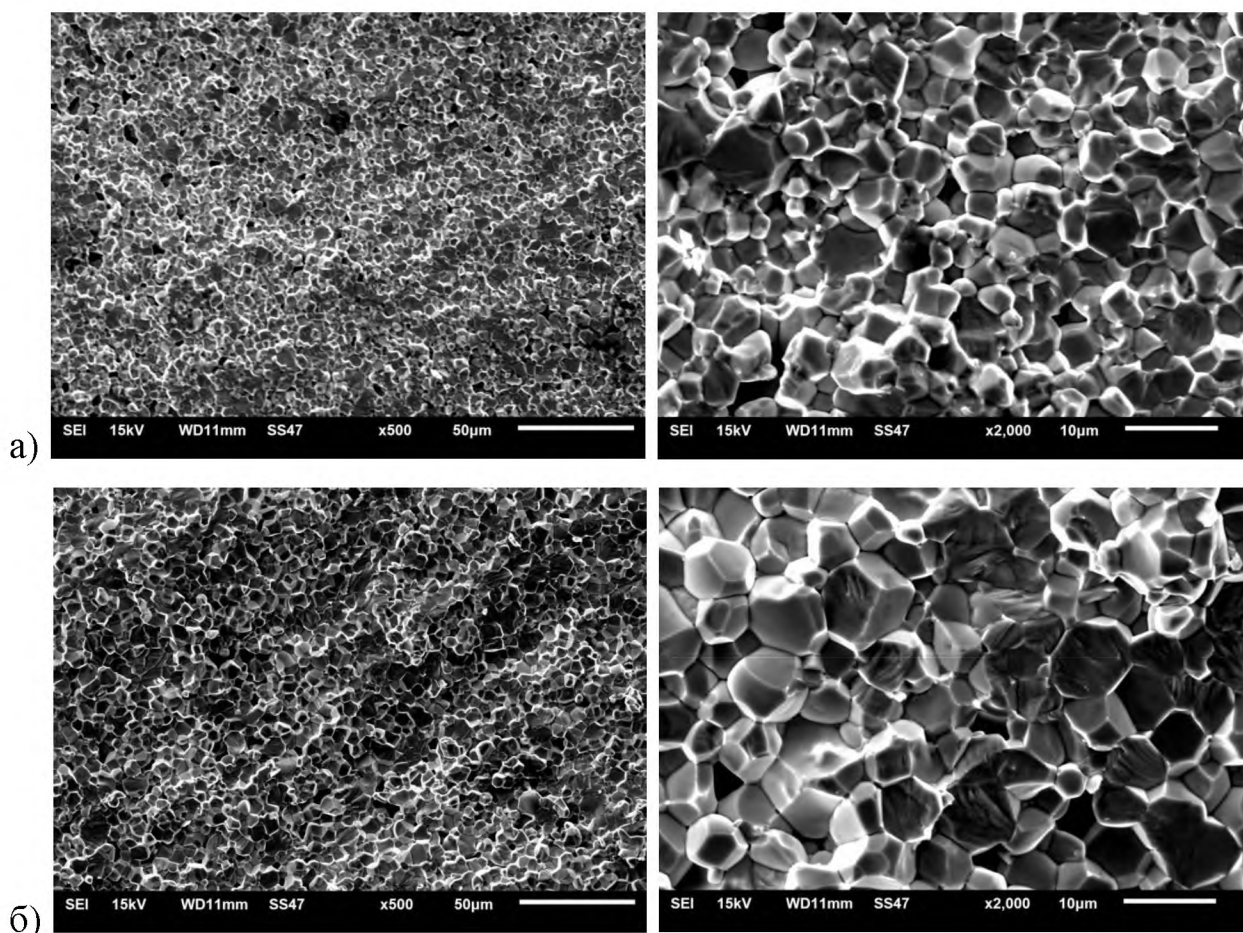


Рис. 3.23. РЭМ изображения центральной части боковых сколов образцов ЦТБС с промышленными (а) и СВЧ (б) электродами. Масштабная метка: слева – 50 мкм, справа – 10 мкм.

Обращает на себя внимание наличие зерен более крупного размера у образца с СВЧ металлизацией (таблица 3.11). Поскольку образцы для исследования вырезались из одной заготовки, то, по всей видимости, различие в размерах связано с изначальным разбросом в размере зерен. Наблюдаемая форма и размер зерен соответствует литературным данным для керамики ЦТБС [105]. В тоже время «спекание» зерен у образца, металлизированного по СВЧ-технологии (рис. 3.25), наблюдается только вблизи поверхности на глубине до 60 мкм. У образца с промышленными электродами «спеченные» зерна наблюдаются отдельными группами, расположенными по достаточно большой глубине, средние размер которой можно оценить в 100 – 150 мкм.

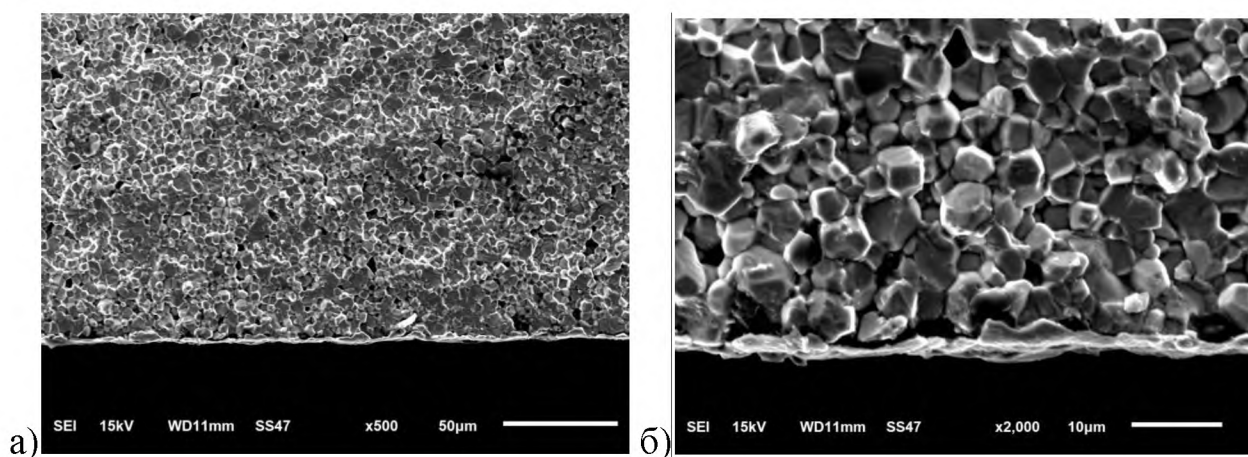


Рис. 3.24. РЭМ изображения края бокового скола образца ЦТБС с промышленными электродами. Масштабная метка: а – 50 мкм; б – 10 мкм.

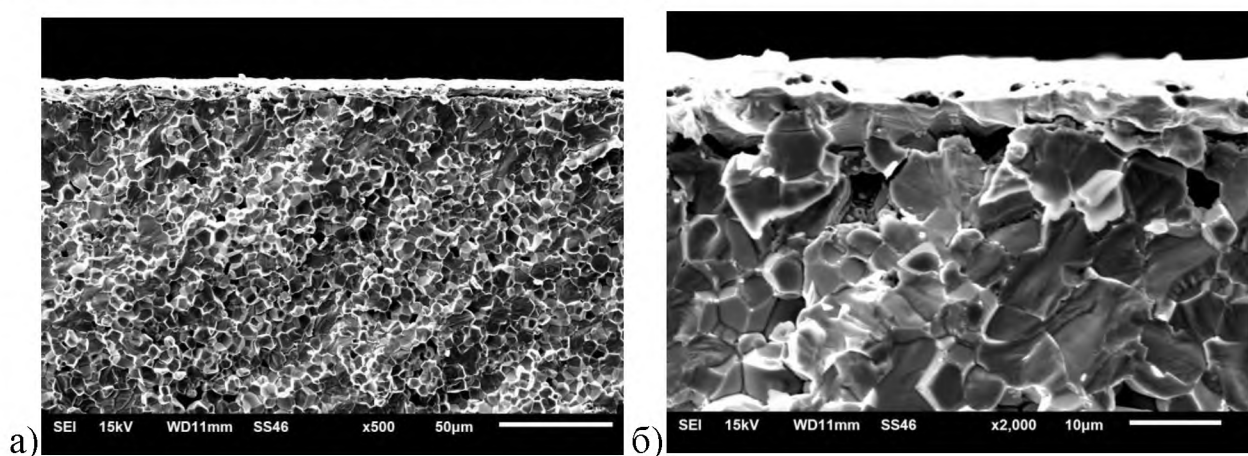


Рис. 3.25. РЭМ изображения края бокового скола образца ЦТБС с СВЧ электродами. Масштабная метка: а – 50 мкм; б – 10 мкм.

Таблица 3.11 Характеристики структуры керамики ЦТБС при различных способах металлизации

	Средний размер зерна (разброс), мкм	Толщина электрода, мкм	Толщина «спёка», мкм
Промышленная металлизация	4,7 (2,5 – 6,0)	1,0	до 150
СВЧ металлизация	6,3 (2,5 – 8,5)	3,4	< 60

Сравнение результатов влияния способа металлизации на структуру керамики ЦТБС с аналогичными результатами для других составов на основе ЦТС (п. 3.1.1) показали, что влияние энергии СВЧ–поля, способствующее интенсивному разогреву металлируемой поверхности не зависит от типа добавок. Для всех исследуемых составов на основе цирконата-титаната свинца вблизи электрода наблюдается «спекание» зерен, вызванное разогревом в процессе металлизации.

Необходимо отметить, что если незначительная добавка марганца и висмута приводит к уменьшению размера зерен керамики ЦТССт по сравнению с керамикой ЦТС-19, то влияние вхождения титаната бария в состав ЦТС-19 на размер зерен не зафиксировано.

Раздел электрод – керамика для образцов ЦТБС проявляется достаточно четко не зависимо от способа металлизации. Результат анализа элементного состава на сколах боковых поверхностей в приэлектродной области, проведенный с помощью энергетического спектрометра INCA Energy+ (п.1 глава 2) представлен в таблицах 3.12 и 3.13 на рисунках 3.26 и 3.27 соответственно для образцов, металлизированных промышленным и СВЧ способами.

Как можно видеть из представленных спектров, результат элементного анализа образцов ЦТБС аналогичен полученному ранее для образцов ЦТС-19 и ЦТССт (п.3.1.1). Таким образом, можно сделать вывод о том, что материал

электрода (серебро) не входит в поверхностный слой образцов керамики не зависимо от вида керамики и способа металлизации.

Таблица 3.12 Результаты измерений массовых концентраций элементов ЦТСБ, СВЧ металлизацией

Спектр	O	Al	Ti	Zn	Zr	Ag	Ba	Pb	Итог
Спектр 1	12.15			41.02	4.73	42.09			100.00
Спектр 6	23.63		5.76	1.40	14.91	12.18	7.75	34.36	100.00
Спектр 2	25.02	0.52	5.68	1.26	12.94	26.83		27.74	100.00
Спектр 3	33.85	3.42	5.98		15.74	0.48	7.58	32.95	100.00
Спектр 4	20.31		7.46		19.68		9.00	43.55	100.00
Спектр 5	18.36		7.49		19.15		9.43	45.58	100.00

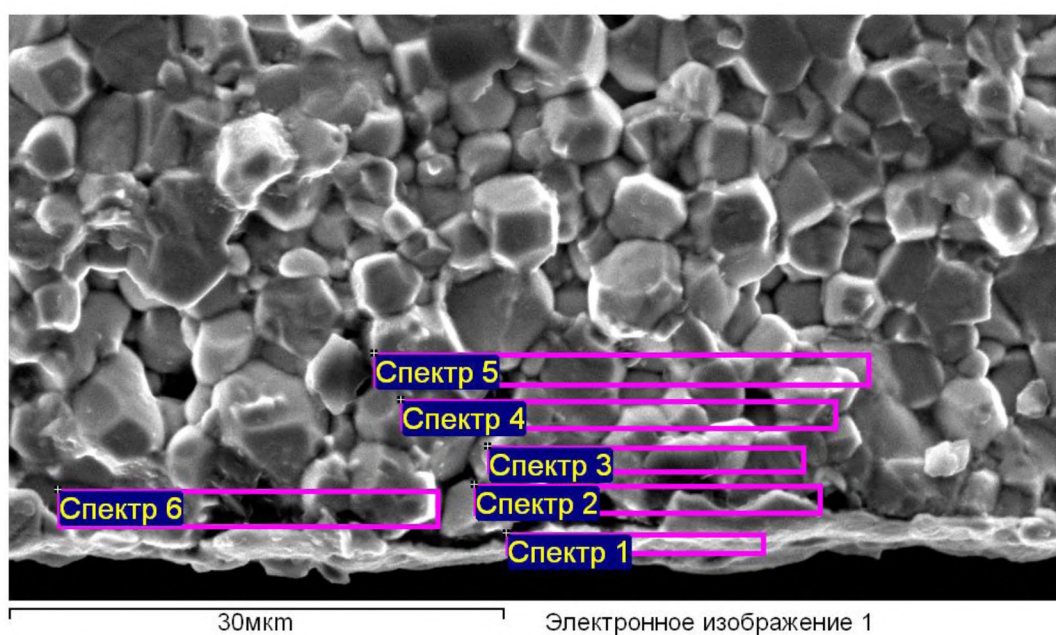


Рис. 3.26. Области, по которым брались спектры, представленные в табл. 3.12

Таблица 3.13 Результаты измерений массовых концентраций элементов
ЦТСБ, СВЧ металлизацией

Спектр	O	Ti	Zn	Zr	Ag	Ba	Pb	Итого
Спектр 1	15.84	0.74	7.16	5.05	67.49		3.73	100.00
Спектр 2	20.65	5.60		12.11	35.18		26.46	100.00
Спектр 3	15.42	8.24		18.38	2.22	10.69	45.05	100.00
Спектр 4	18.11	7.58		18.62		10.39	45.29	100.00
Спектр 5	17.86	7.17		19.07		10.62	45.28	100.00
Спектр 6	18.33	4.93	0.79	13.34	27.33	7.50	27.79	100.00

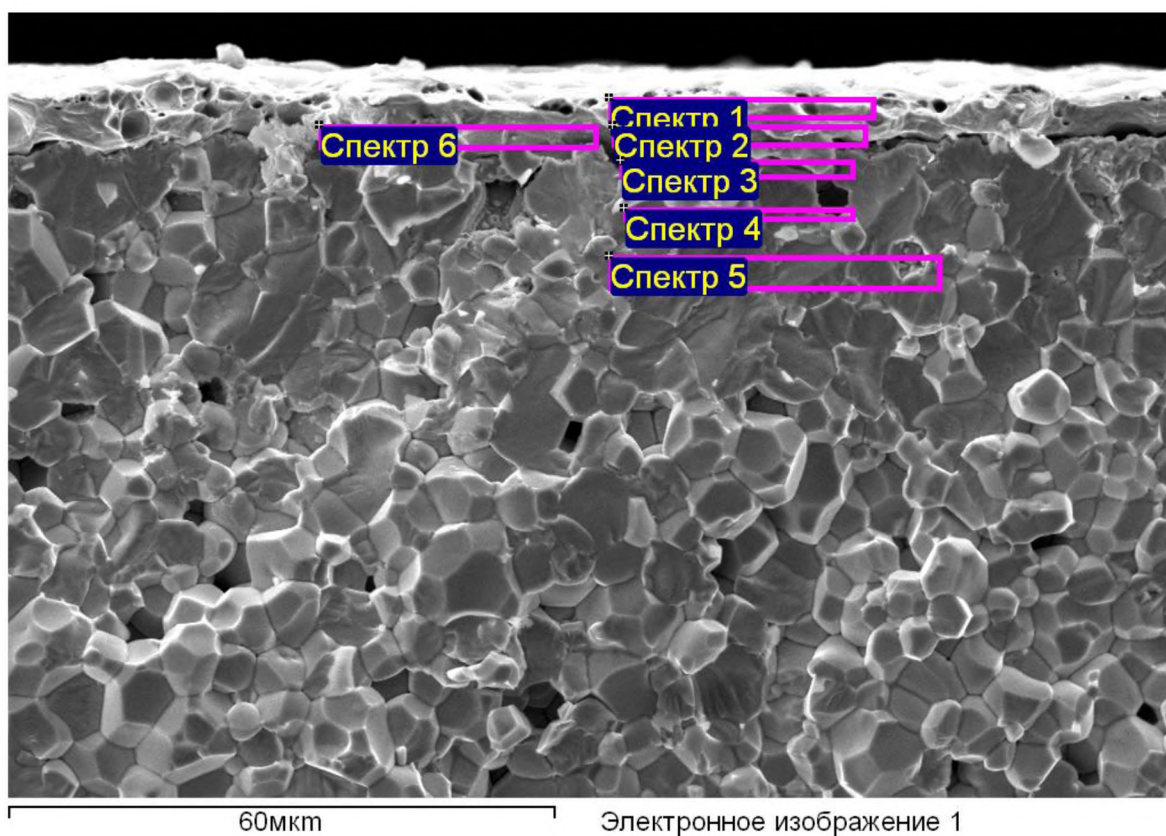


Рис. 3.27. Области, по которым брались спектры, представленные в табл. 3.13

3.2. Диэлектрические свойства

Исследования дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости керамик ЦТС-19 и ЦТССт, проведенные в интервале частот 20 Гц – 1 МГц, не выявили существенных различий в ходе частотных зависимостей действительной и мнимой составляющих у образцов с разным типом электродов (рис.3.28 и 3.29). Несмотря на различие в структуре у образцов, металлизированных разными способами, дисперсионные зависимости диэлектрической проницаемости аналогичны.

Таким образом, можно утверждать, что СВЧ - металлизация не изменяет диэлектрические свойства пьезокерамических материалов, по сравнению с промышленной металлизацией.

Слабая зависимость диэлектрической проницаемости от частоты для материала ЦТС-19 и полная независимость для материала ЦТССт в диапазоне 20 Гц – 50 КГц, который является рабочим диапазоном пьезоэлектрических преобразователей, обуславливают широкое практическое применение данных материалов.

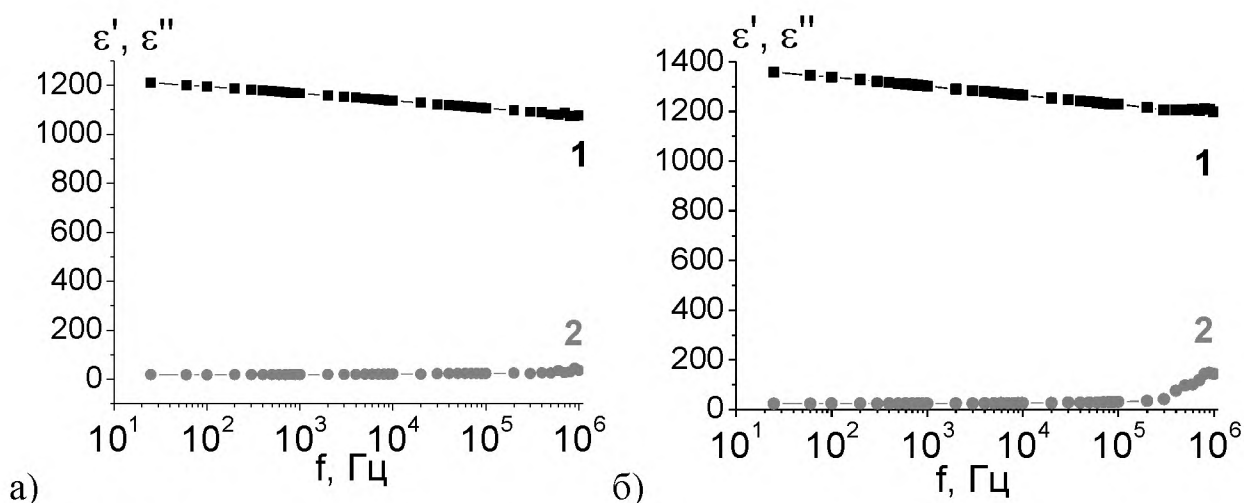


Рис. 3.28. Кривые 1 – действительная часть, 2 – мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости керамики ЦТС-19. а – промышленная металлизация; б – СВЧ металлизация

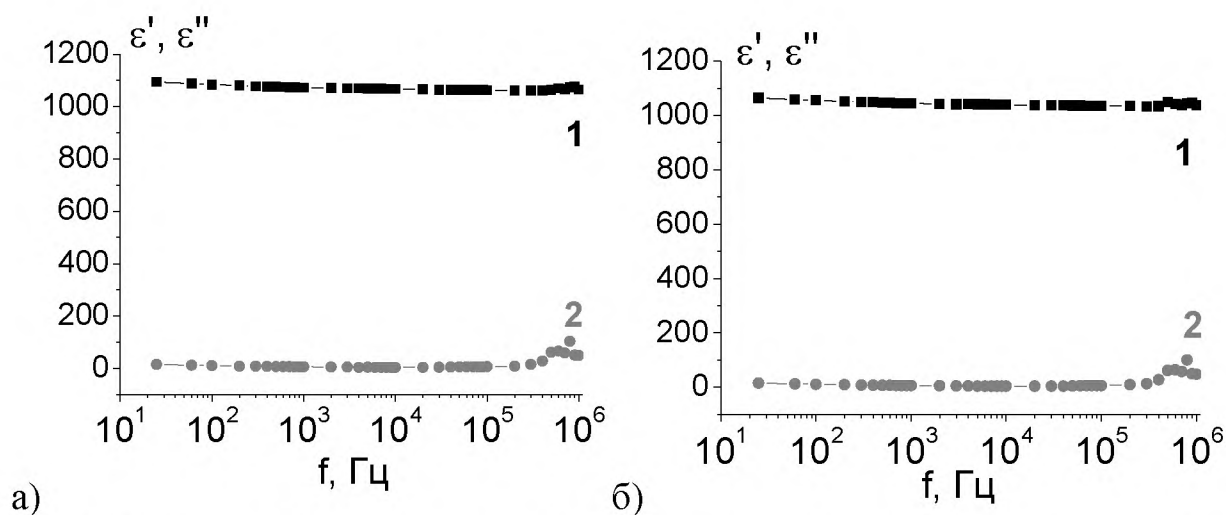


Рис.3. 29 Кривые 1 – действительная часть, 2 – мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости керамики ЦТССт. а – промышленная металлизация; б – СВЧ металлизация.

В тоже время в научном плане представляет интерес исследование влияния способа металлизации на дисперсию диэлектрической проницаемости в более широком диапазоне, включающем, в первую очередь низкие частоты. Измерение диэлектрических характеристик (емкость, тангенс угла диэлектрических потерь) проводилось в частотном интервале 0,1Гц-1МГц при комнатной температуре на фазочувствительном измерителе ВЕКТОР-175. Рассчитанные по полученным результатам с использованием формул (2.1) и (2.2) частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости представлены на рисунках 3.30 и 3.31.

Исследования образцов керамики ЦТССт проводились на образцах из одной производственной партии с тремя типами электродов: промышленная металлизация и СВЧ–металлизация (п. 1.3), а также с электродами, нанесенными в лабораторных условиях специальной серебряной пастой Silberleitlack (рис. 3.31).

Если в области частот выше 10 Гц частотные зависимости керамик ЦТС-19 и ЦТССт практически аналогичны, то в области низких частот они различаются (рис. 3.30 и 3.31). Как можно видеть, для всех образцов основная дисперсия наблюдается в низкочастотном диапазоне. Наблюдаемые

частотные зависимости свидетельствуют о наличии релаксационных процессов на низких частотах. О релаксационном характере изменения ε' от частоты носит, свидетельствует монотонное снижение ε' с ростом частоты.

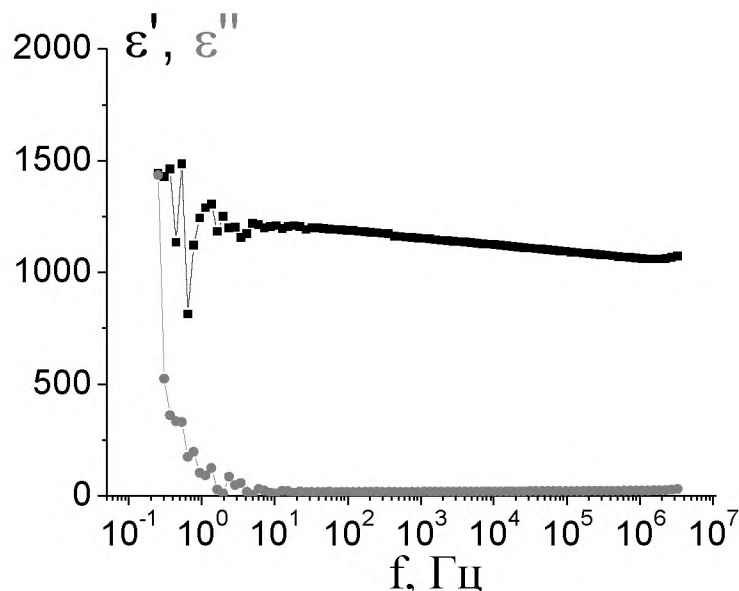


Рис. 3.30. Зависимость действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости образцов керамики ЦТС-19.

У образца ЦТС-19 на частотах ниже 5 Гц имеет место резкий рост мнимой части диэлектрической проницаемости и «разброс» действительной части (рис. 3.30). В тоже время у образцов керамики ЦТССт в области частот 5 – 10 Гц наблюдается максимум мнимой части диэлектрической проницаемости, и резкий рост действительной части диэлектрической проницаемости (рис. 3.31) с уменьшением частоты.

Из графиков для образцов ЦТССт видно (рис. 3.31), что положение максимума на частотной зависимости мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(f)$ зависит от типа электрода образца. Для образца ЦТССт с СВЧ–металлизацией максимум $\varepsilon''(f)$ соответствует более низким частотам, а значения как действительной, так и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости в 2 –3 раза выше, чем соответствующие значения для керамик с другими способами металлизации.

Минимальные значения наблюдаются у образца ЦТССт с электродами, нанесенными пастой.

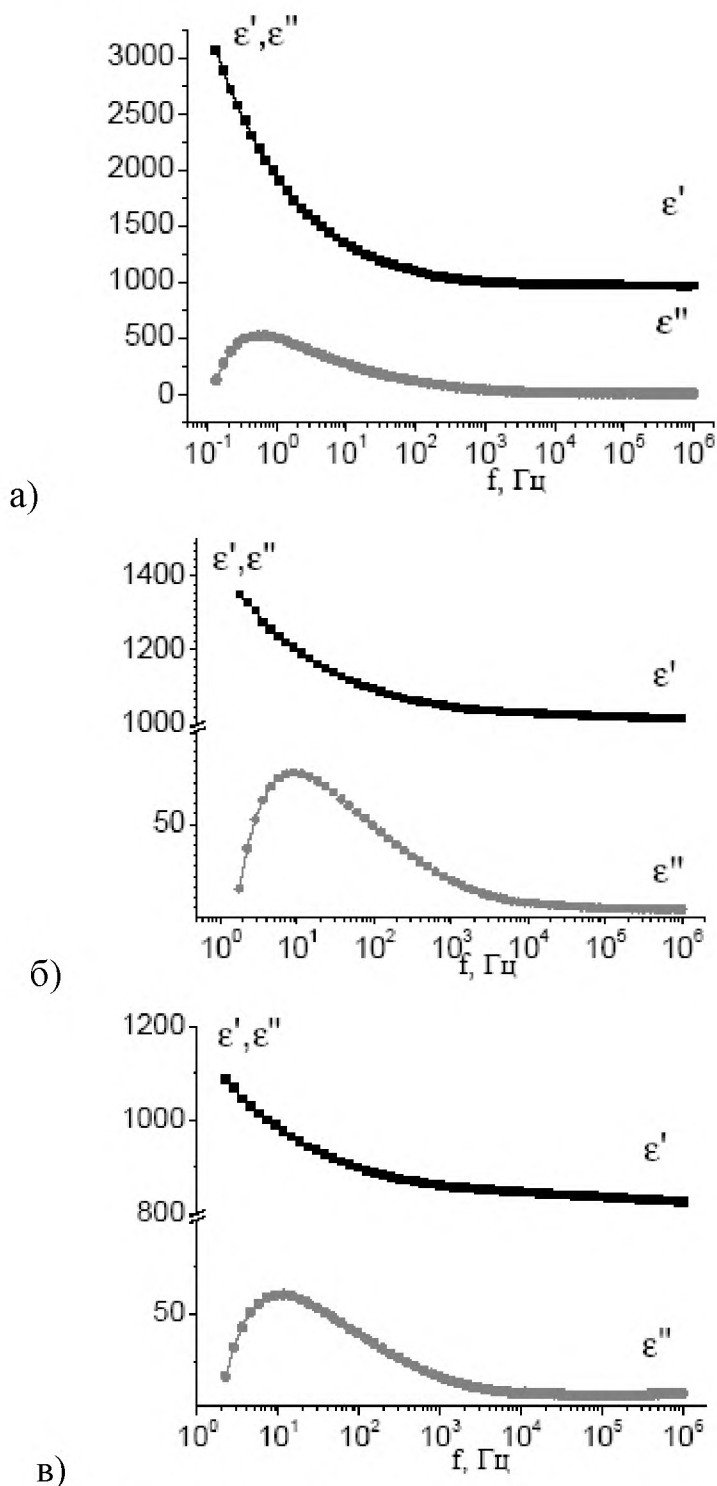


Рис. 3.31. Зависимость действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости образцов керамики ЦТССт с СВЧ–металлизацией (а), промышленной металлизацией (б) и электродами, нанесенными серебряной пастой (в).

Для более детального анализа механизма диэлектрических потерь, на основе частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости, были построены диаграммы $\varepsilon''(\varepsilon')$, представленные на рисунках 3.32 и 3.33.

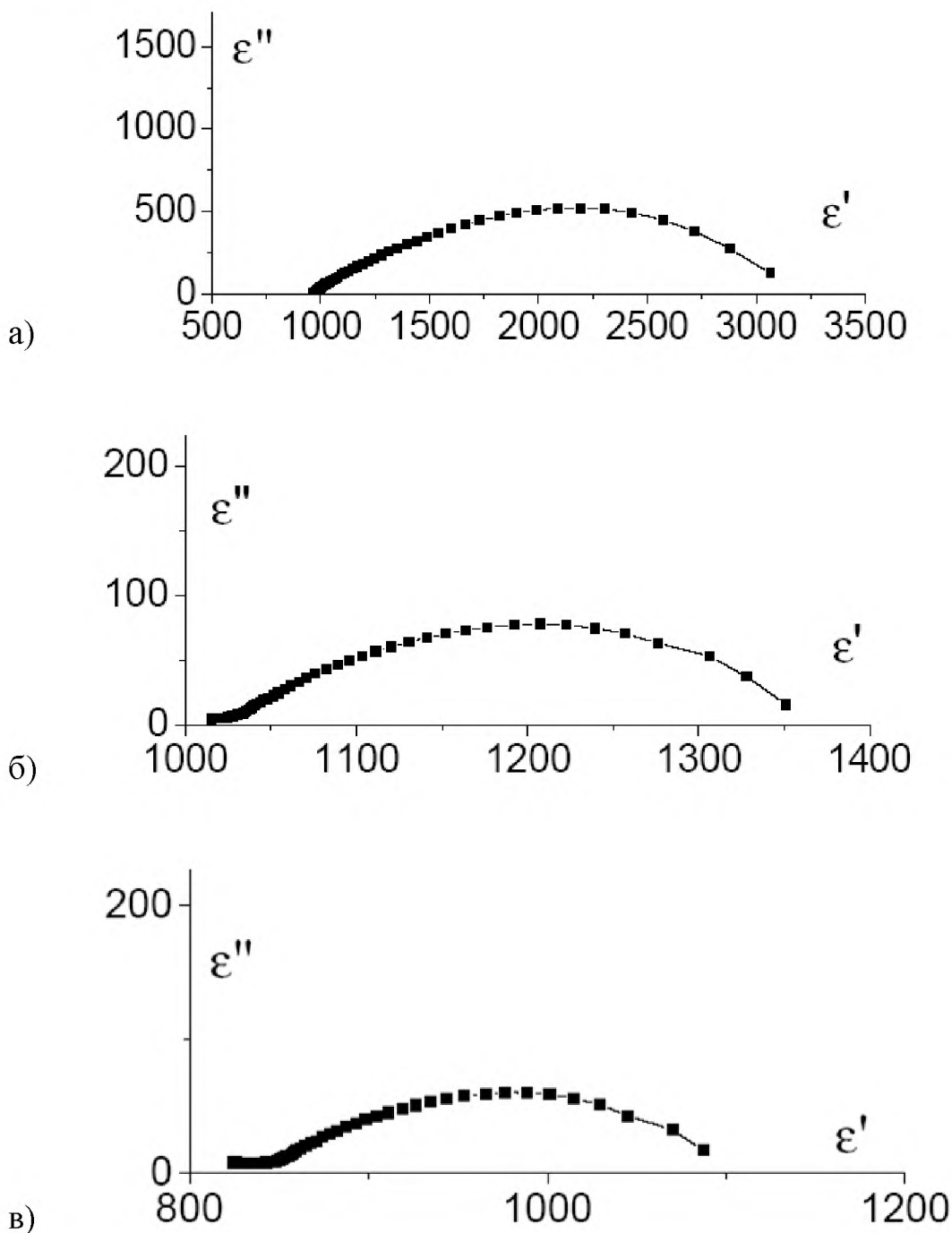


Рис. 3.32. Диаграммы дисперсии $\varepsilon''(\varepsilon')$ образцов керамики ЦТССт с СВЧ-металлизацией (а), промышленной металлизацией (б) и электродами, нанесенными серебряной пастой (в).

Как можно видеть (рис. 3.33), для всех образцов керамики ЦТССт, не зависимо от способа металлизации, диаграммы дисперсии имеют вид ассиметричной дуги. Как и на частотных зависимостях диэлектрической проницаемости этих образцов, на диаграммах дисперсии очень четко можно выделить зависимость значений, как диэлектрических потерь ϵ'' , так и действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости ϵ' от типа электродов.

Данному диэлектрическому отклику соответствует, скорее всего, процесс миграционной (объемно-зарядовой) поляризации, которая приводит к потерям на инфранизкой частоте (10^{-3} - 10^2 Гц) и является обычной для неоднородных диэлектриков [69]. Согласно теории для данного механизма диэлектрических потерь диаграмма дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости представляет собой дугу полуокружности, в наиболее общем случае описывающуюся формулой Гаврильяка-Негами (2.11) (Рис. 3.34).

Наиболее вероятные времена релаксации для образцов с промышленной металлизацией, электродами, нанесенными пастой, и СВЧ-металлизацией составляют соответственно 0,018; 0,014 и 0,3 с. Сравнительно большие времена релаксации подтверждают предположение о том, что диэлектрические потери в исследуемых образцах связаны с миграционным механизмом. Как было показано в п. 3.1.1 и 3.1.2, разогрев образцов керамики ЦТССт в процессе СВЧ-металлизации приводит к спеканию отдельных зерен в крупные конгломераты (рис. 3.21). Причем, если у образцов с промышленными электродами спекание распределяется достаточно равномерно по большой глубине (рис.3.6), то у образцов с СВЧ-металлизацией наблюдается четкая граница раздела: «спеченная» область – «не спеченная» область (рис.3.10). Так как существование объемно-зарядной поляризации связывается с накоплением электрических зарядов на границах неоднородностей (в частности зерен и пор), то, вероятно, таким изменением структуры можно объяснить эти отличия диэлектрических характеристик образцов с СВЧ-металлизацией и промышленной металлизацией.

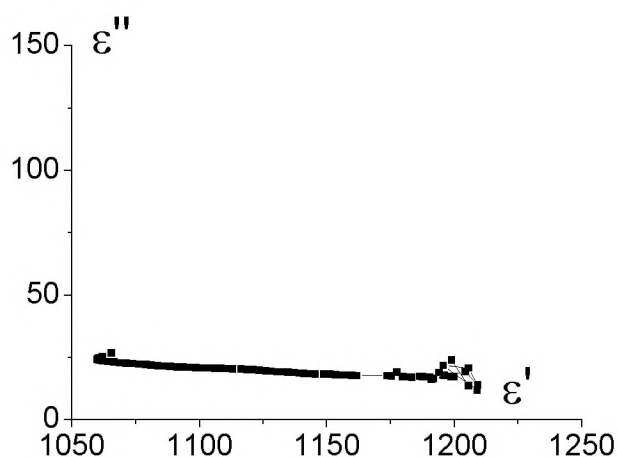


Рис. 3.33. Диаграмма дисперсии $\epsilon''(\epsilon')$ образца керамики ЦТС-19.

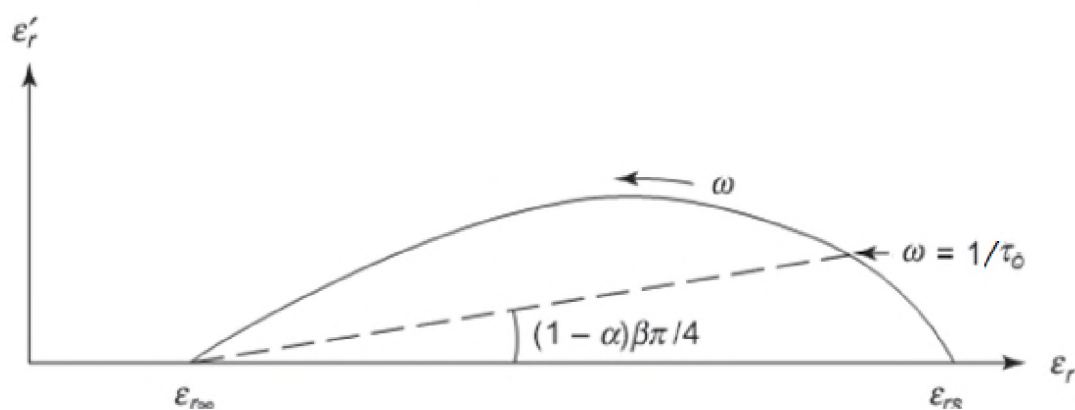


Рис. 3.34. Диаграмма дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости соответствующая уравнению Гаврильяка-Негами.

Поскольку у образца ЦТС-19 на частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости отсутствовал максимум, то и на диаграмме дисперсии $\epsilon''(\epsilon')$ отсутствует дуга окружности, а по виду диаграммы нельзя определить характерных времен релаксации. В тоже время рост мнимой части диэлектрической проницаемости на частотах ниже 1 Гц, позволяет предположить, что область диэлектрических потерь материала ЦТС-19 лежит в более низком частотном интервале, чем у материала ЦТССт.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, исследовались в процессе нагрева до 320°C и последующего охлаждения образцов (рис. 3.35,а) на частоте 1кГц. Максимум на зависимости $\epsilon'(T)$ наблюдается при температурах $292\text{-}295^{\circ}\text{C}$. Все исследовавшиеся образцы

имеют размытый фазовый переход I рода с областью Кюри 270–300°C. Об этом свидетельствует наличие небольшого температурного гистерезиса ϵ' , и температурная зависимость $1/\epsilon'$ (Рис. 3.35,б).

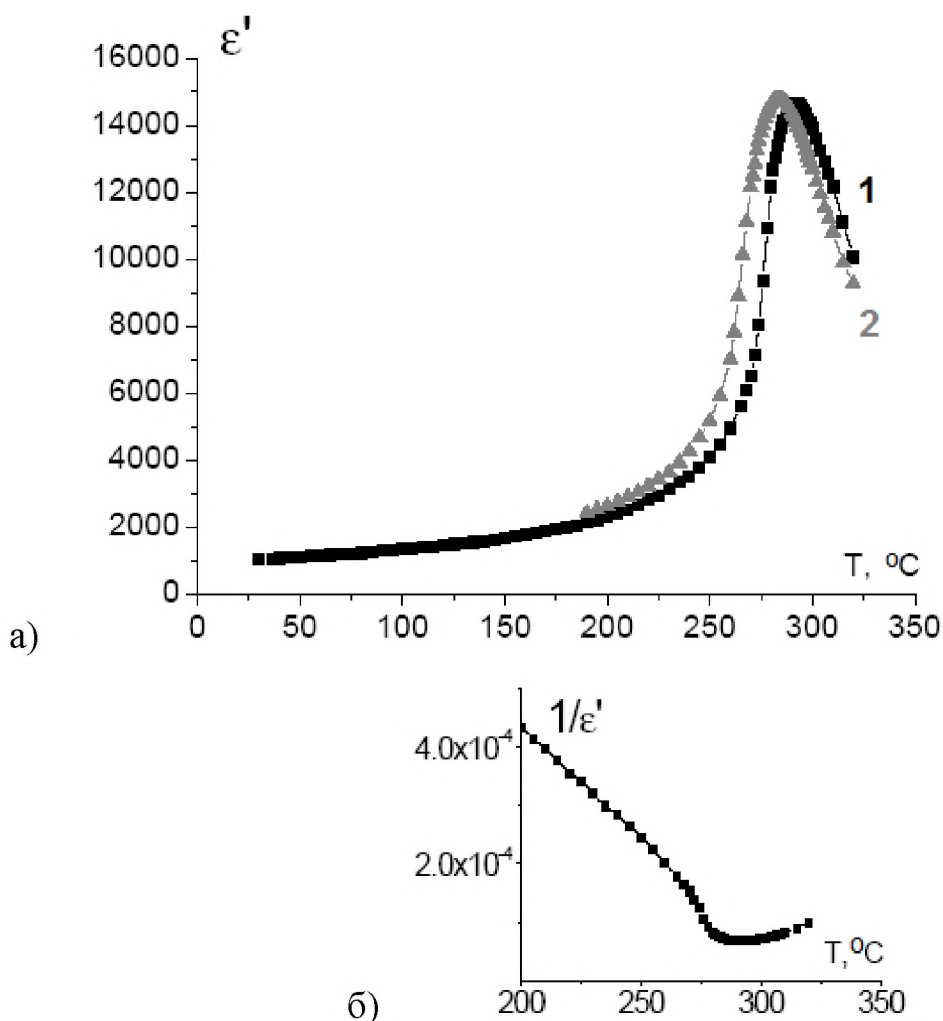


Рис. 3.35. Температурные зависимости: а – действительной части диэлектрической проницаемости, измеренные в процессе нагрева (кривая 1) и охлаждения (кривая 2); б – её обратной величины.

Не смотря на различие дисперсии диэлектрических характеристик в низкочастотном диапазоне, поведение $\epsilon'(T)$ керамики ЦТССт как в процессе нагрева, так и в процессе охлаждения практически не зависит от типа электрода в исследованном диапазоне температур. Исключение составляет область Кюри, где максимальное значение ϵ' имеет образец с СВЧ–металлизацией, а минимальное – образец с электродами, нанесенными при помощи серебряной пасты.

3.3. Исследование равномерности вхождения модификаторов

Количественный анализ элементного состава выполняется на энергодисперсионном спектрометре РЭМ по характеристическому спектру элементов. В таблице 3.14 приведено содержание (в массовых процентах) элементов для разных составов, рассчитанное по химической формуле и полученное на ЭДС (среднеквадратичное значение по нескольким участкам и отдельным точкам поверхности – соответствующие области, по которым брался спектр, представлены на рисунках 3.36 – 3.39). Кроме описанных в п.2.3 составов, в данном эксперименте исследовалась еще одна модификация керамики ЦТС – ЦТСНВ, с химической формулой (класс 1 категория В ГОСТ 18927-74; данные из СЭО 0,29.011 ТУ 1971 г.):

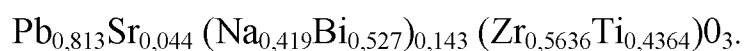


Таблица 3.14. Содержание элементов для разных модификаций керамики ЦТС

Керамика		Химический элемент (массовые %)									
		O	Pb	Ti	Zr	Sr	Ba	Bi	Mn	Zn	Na
ЦТС-19	расчет по хим. формуле	15,0	61,5	7,0	15,1	1,4					
	среднее в эксперименте	19,1	57,5	7,5	15,1	1,7*					
ЦТССт	расчет по хим. формуле	15,1	60,6	7,2	14,3	1,4		0,9	0,2	0,5	
	среднее в эксперименте	19,7	57,7	6,6	15,1	1,5*		–	–	5,2*	
ЦТБС	расчет по хим. формуле	15,5	50,4	7,3	15,7		11,1				
	среднее в эксперименте	24,1	46,0	6,6	16,2		9,4				
ЦТСНВ	расчет по хим. формуле	15,5	54,2	6,5	17	1,1		5,3			0,5
	среднее в эксперименте	29,6	47,5	6,8	16,3	–		–			0,3

*– элемент обнаружен только в отдельных зернах

Следует отметить повышенное содержание кислорода и пониженное содержание свинца во всех исследуемых образцах, по сравнению теоретическими (химическая формула) данными (табл. 3.14). Такое расхождение можно объяснить тем, что в процессе спекания керамики (температура 1000 – 1200 °С) свинец начинает улетучиваться (при температурах выше 700 °С) в результате его место может занимать кислород, поскольку обжиг происходит в воздушной среде.

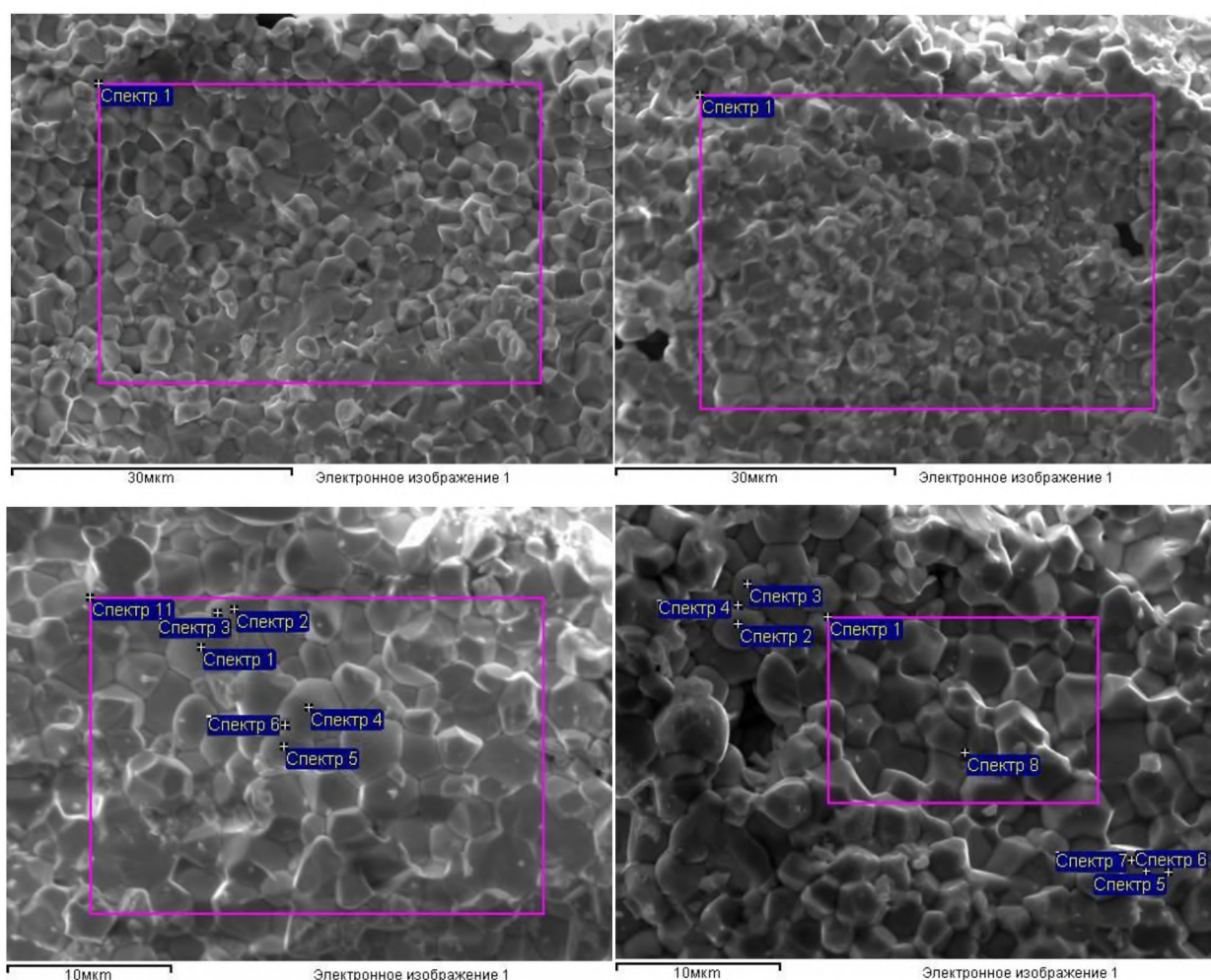


Рис. 3.36. РЭМ изображения участков поверхности керамики ЦТС-19, по которым производился анализ спектров

Незначительные модифицирующие добавки – стронций в образцах ЦТС-19; стронций и цинк в образцах ЦТССт, наблюдались только в отдельных блоках. Из чего следует неравномерность вхождения этих

элементов в состав керамик. Отсутствие в исследуемых спектрах висмута и марганца у образцов керамики ЦТССт, а также стронция и висмута в образцах керамики ЦТСНВ можно объяснить как их блочным вхождением, так и улетучиванием в процессе спекания. Объяснение не обнаружения данных элементов в исследуемых спектрах их малым процентным вхождением в химический состав керамик не выглядит правдоподобным, поскольку натрий, не смотря на малое процентное содержание в составе ЦТСНВ, обнаружен во всех спектрах.

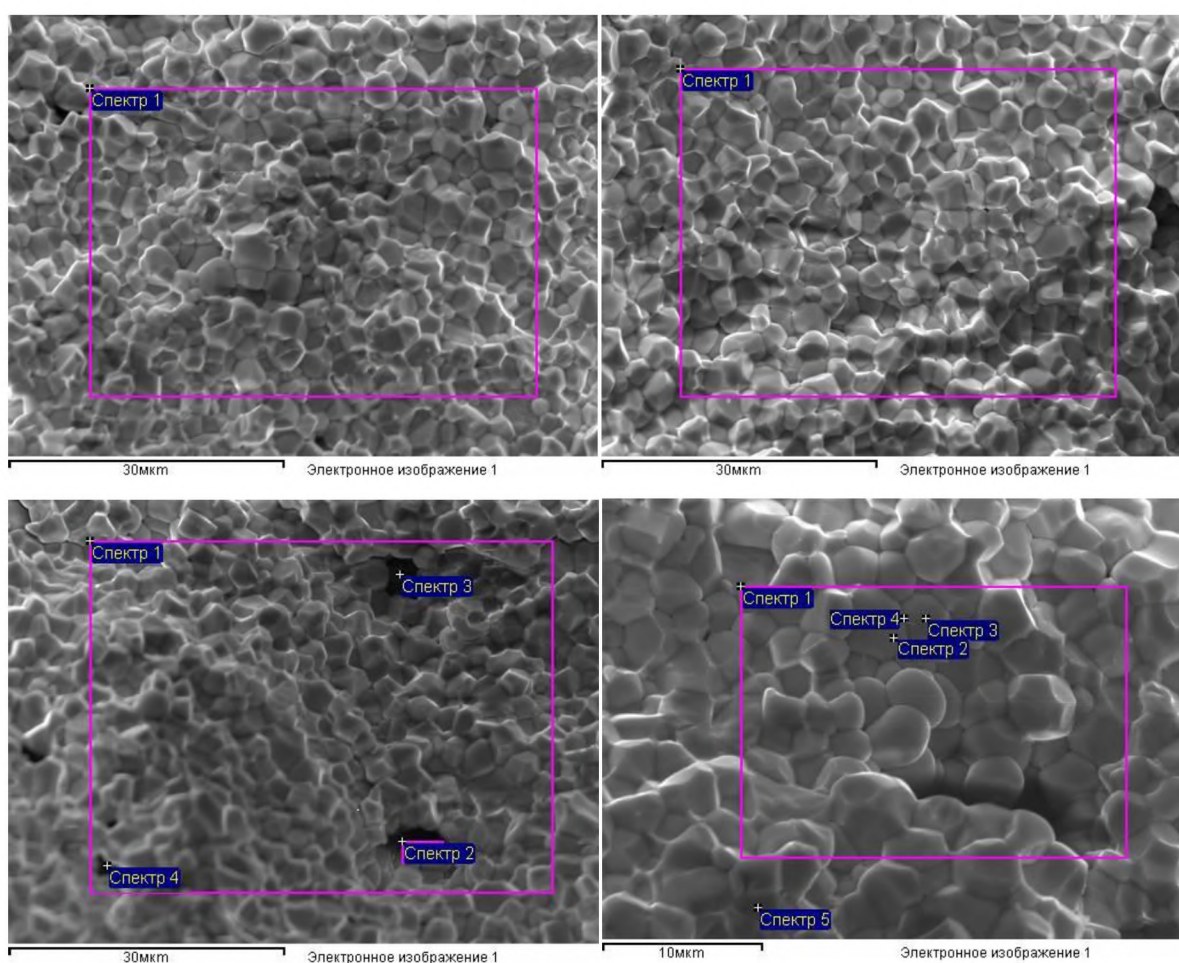


Рис. 3.37. РЭМ изображения участков поверхности керамики ЦТССт, по которым производился анализ спектров

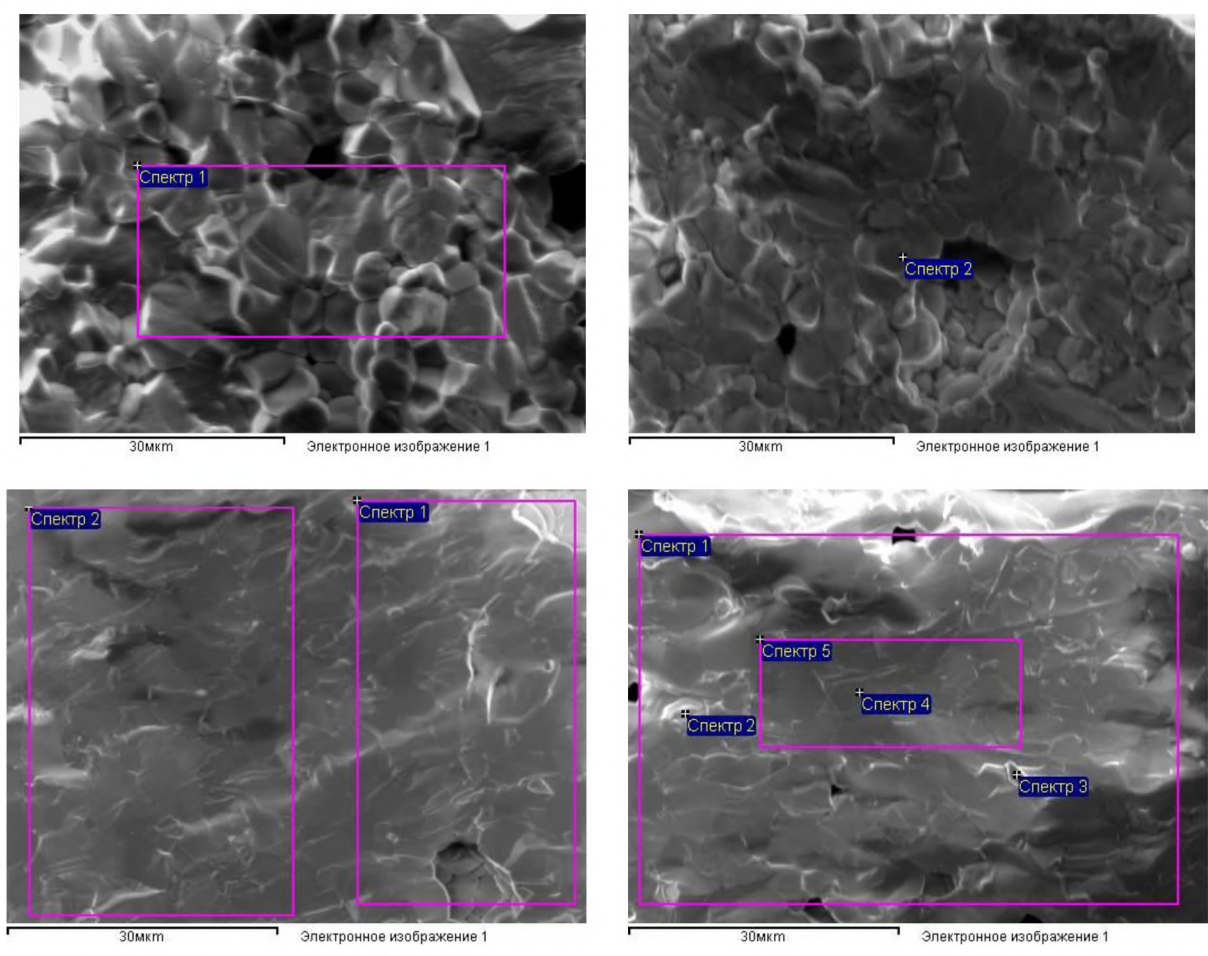


Рис. 3.38. РЭМ изображения участков поверхности керамики ЦТБС, по которым производился анализ спектров

Поскольку проведенные исследования не дают достаточно полной картины о роли модификаторов в формировании структуры и свойств керамик на основе ЦТС, то для выяснения данного вопроса нами были поставлены специальные эксперименты (глава 4).

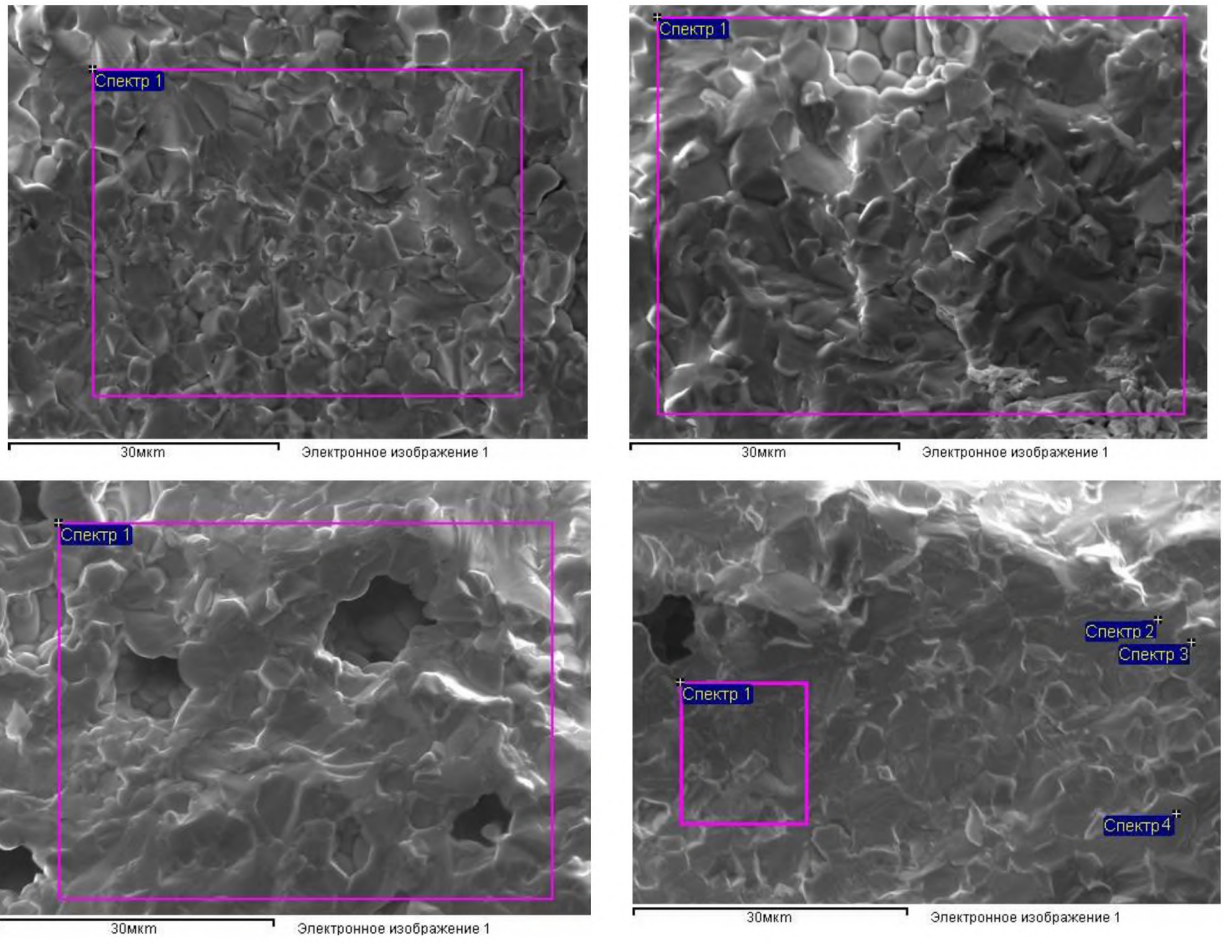


Рис. 3.39. РЭМ изображения участков поверхности керамики ЦТСНВ, по которым производился анализ спектров.

Глава 4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ КЕРАМИКИ ЦТС-46

В данной главе проведены исследования и сравнительный анализ физических свойств образцов сегнетоэлектрической керамики системы цирконат-титанат свинца (ЦТС-46), спеченных при различных температурах. Данный цикл исследований проведен для выявления роли модификаторов при формировании структуры и их влияния на сегнетоэлектрические свойства керамики.

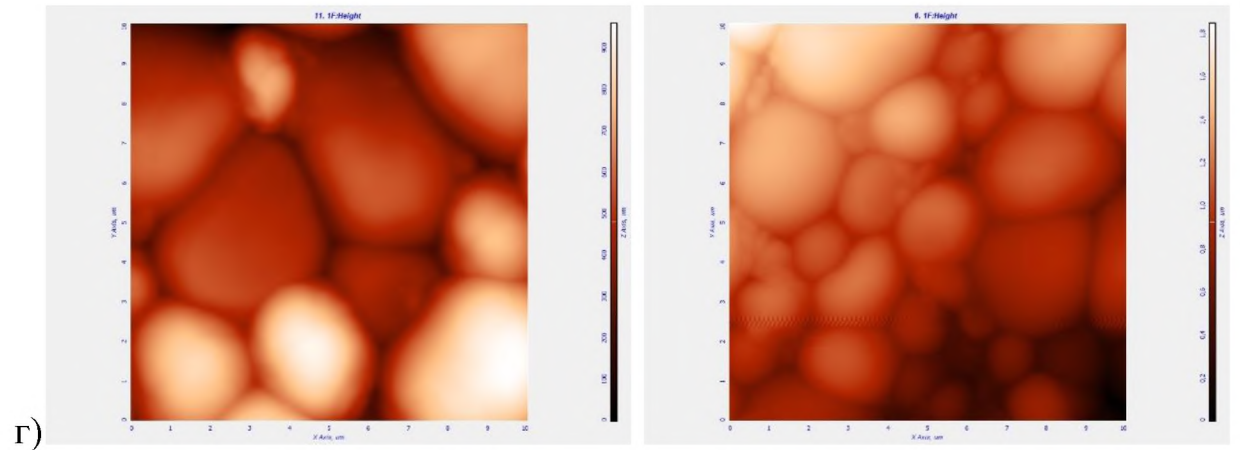
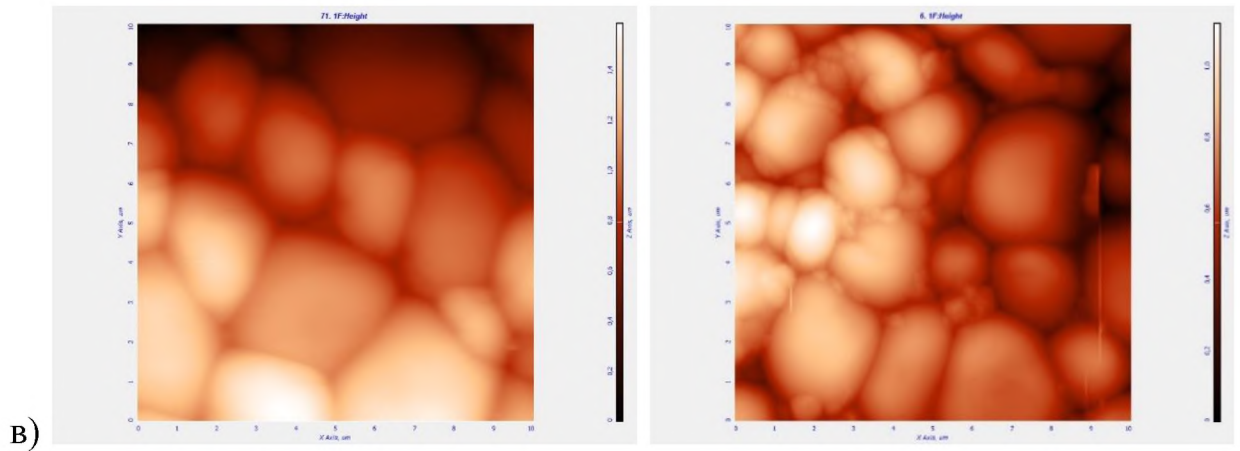
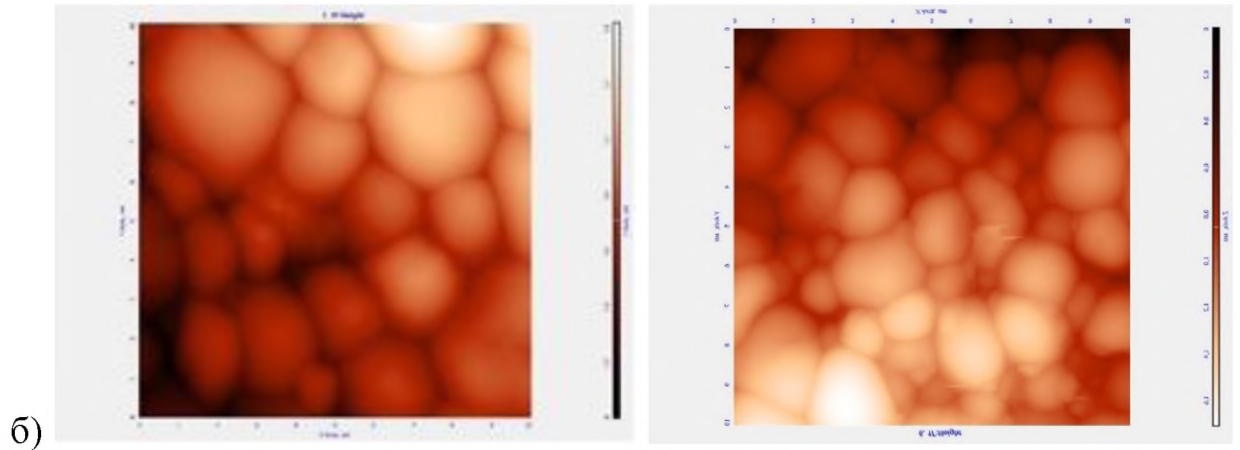
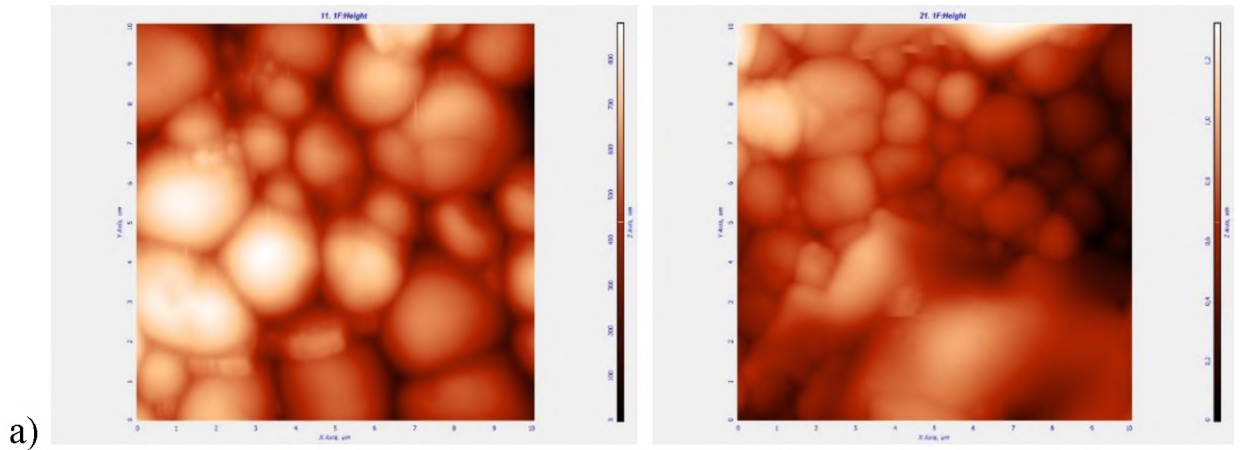
В качестве объектов исследования выбран модифицированный состав ЦТС-46 [106], интересный широким набором модификаторов и сравнительно низкой (970°C), согласно технологическому процессу, температурой спекания (см. п.3 главы 2).

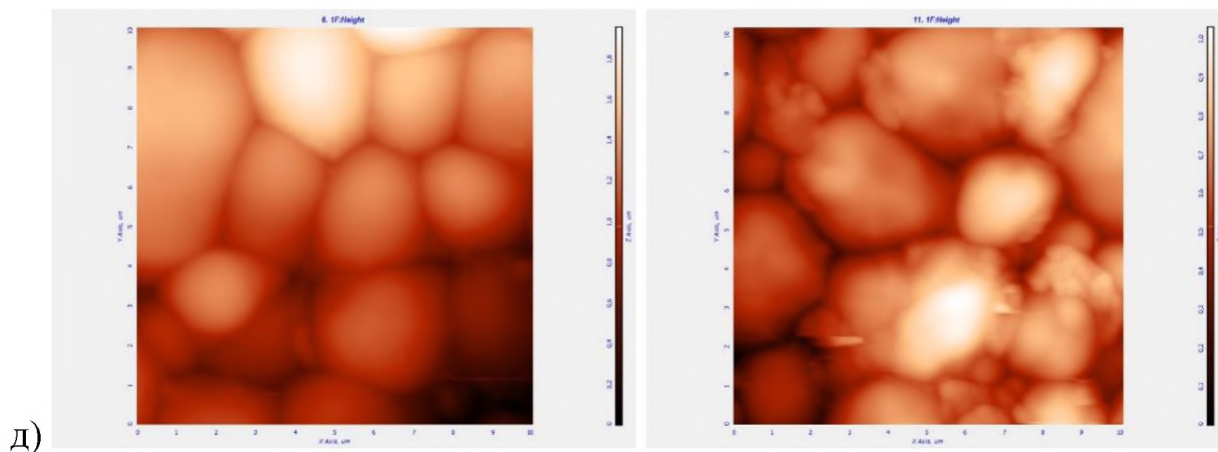
Результаты данной главы опубликованы в работах [А1, А6].

4.1 Исследование структуры

4.1.1 Структура зерен

Структура зерен (размер, форма) образцов керамики ЦТС-46, спеченных при различных температурах, исследовалась методами атомно-силовой (рис. 4.1) и растровой электронной (рис. 4.2) микроскопии. Как можно видеть, в интервале температур спекания $890 - 950^{\circ}\text{C}$, размер зерна увеличивается с увеличением температуры спекания, как и следовало ожидать, согласно литературным данным [28]. В тоже время при дальнейшем увеличении температуры (с 950 до 970°C) увеличения размера зерен не наблюдается. Можно предположить, что существует «пороговая» температура спекания, выше которой рост зерен в процессе рекристаллизации прекращается. Это подтверждается результатами [107] по керамики титаната бария, у которой рост зерен также имеет место только до определенной температуры. Таким образом, можно сделать вывод, что для материала ЦТС-46 температура 950°C является такой температурой и, следовательно, достаточна для получения керамики данного состава.

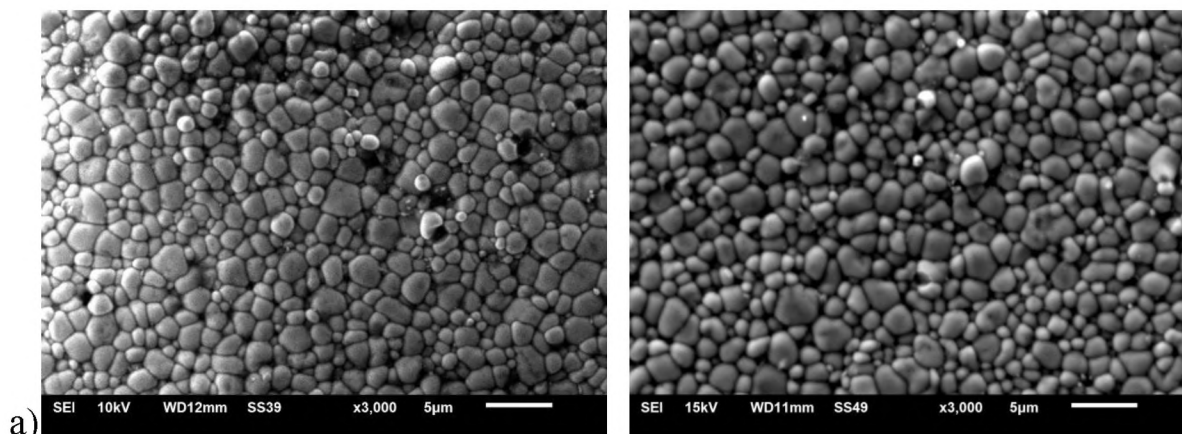




д) Рис. 4.1. АСМ изображения поверхности образцов ЦТС–46, видимое поле 10x10 мкм, температура спекания: а) 890, б) 910, в) 930, г) 950 и д) 970 °С. Слева с выдержкой, справа без выдержки.

Кроме того, при всех исследуемых температурах спекания, наблюдается различие в упаковке зерен. В образцах, спеченных без выдержки, при всех температурах спекания, существуют мелкие зерна «прилепленные» к большим. Поскольку у образцов, спекаемых с выдержкой при температуре спекания в течение 4 часов, таких зерен не наблюдается, можно предположить, что в процессе выдержки они «сплавляются» с основными (крупными) зернами.

Стоит отметить, что при температуре спекания 970 °С образцы сильно деформируются, нарушается их плоскопараллельность. В этом случае требуется тщательная механическая обработка для выравнивания поверхностей.



а)

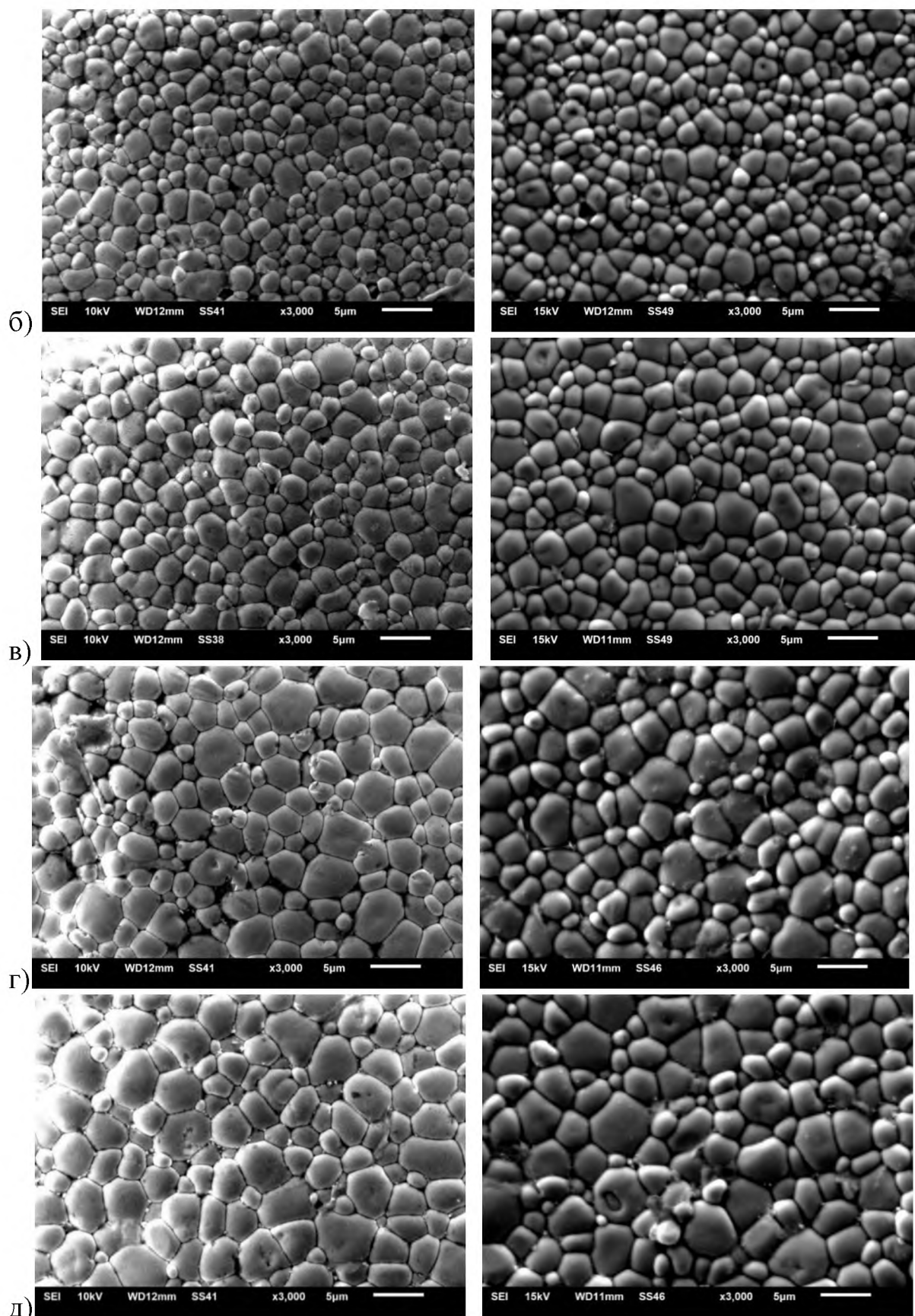


Рис. 4.2. РЭМ изображения поверхности образцов ЦТС-46, масштабная метка 5 мкм, температура спекания: а) 890, б) 910, в) 930, г) 950 и д) 970 °С. Слева с выдержкой, справа без выдержки.

Исследования структуры на растровом электронном микроскопе выявили области с аномальной структурой у образцов, спеченных при температурах 890 – 930 °С (рис. 4.3). Кроме зерен обычной формы, у этих образцов наблюдаются «спеки» значительно большего размера. Для выявления природы этих аномальных областей были проведены исследования элементного состава.

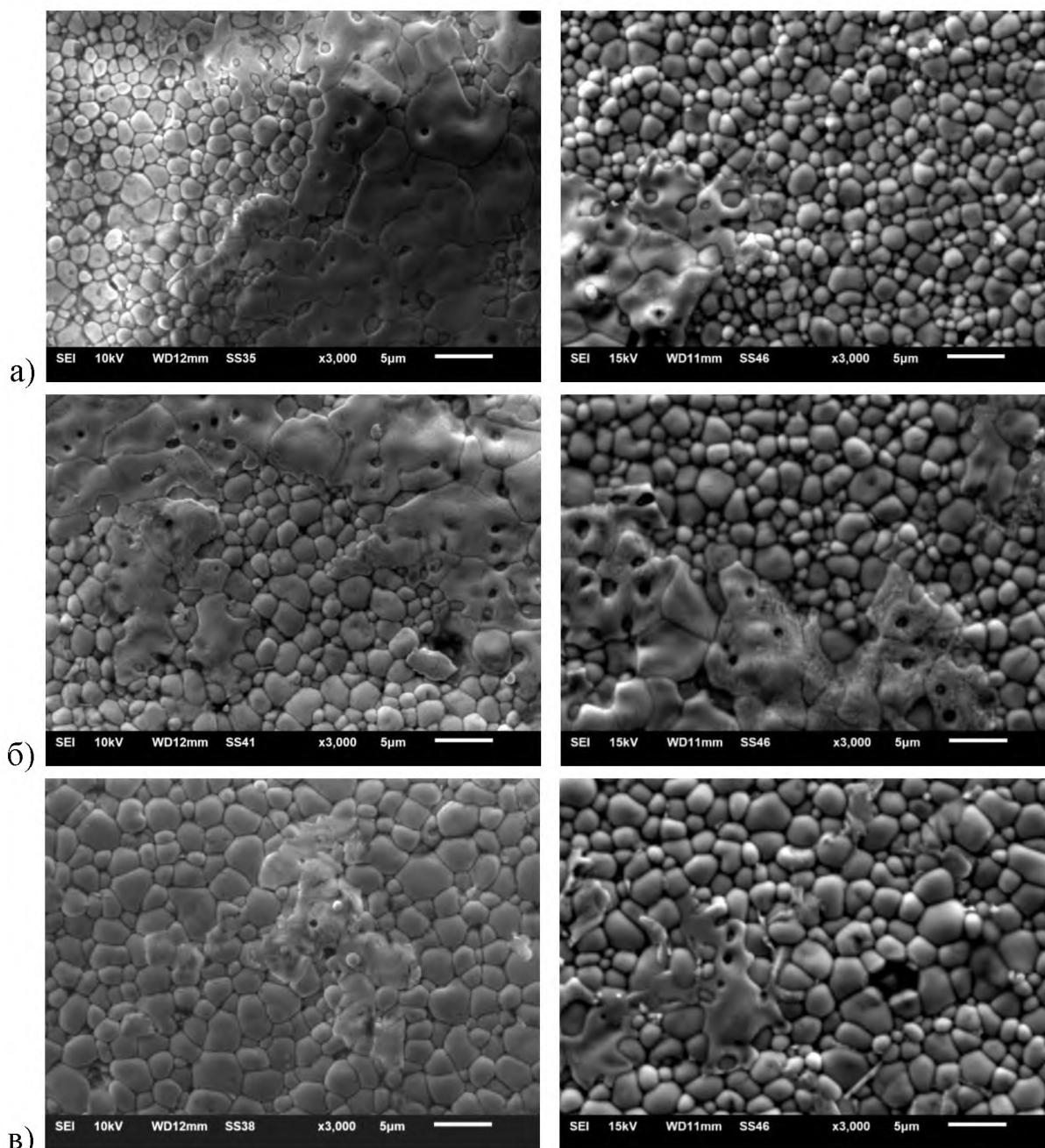


Рис. 4.3. РЭМ изображения поверхности образцов ЦТС–46 с аномальными образованиями, масштабная метка 5 мкм, температура спекания: а) 890, б) 910 и в) 930 °С. Слева с выдержкой, справа без выдержки.

4.1.2 Элементный состав

Как было отмечено в предыдущем параграфе, исследование большей площади поверхности с использованием РЭМ показало наличие двух различных структур у образцов, спеченных при температуре 890, 910 и 930°C (см. рис.4.3). На поверхности образцов кроме основной матрицы с «классической» структурой зерен наблюдались так называемые «спеки». Анализ элементного состава (см. таблицы 4.1 – 4.3), выполненный на энергодисперсионном спектрометре РЭМ по характеристическому спектру элементов, показал различие элементного состава этих областей (рис. 4.4 – 4.6).

Таблица 4.1 Результаты измерений массовых концентраций элементов образцов ЦТС-46, спеченных при 890°C.

	Спектр	O	Ge	Cd	Pb	Ti	Sr	Zr	W
с выдержкой	Спектр 1	34.22	5.59	20.00	37.13				3.06
	Спектр 2	33.71	6.17	21.08	35.86				3.18
	Спектр 3	23.44	-	-	53.56	4.53	2.56	15.92	
без выдержки	Спектр 1	19.50	2.71	20.17	46.90	2.39		8.34	
	Спектр 2	19.16	4.85	30.28	43.10				2.61
	Спектр 3	18.89			55.88	6.30	2.45	16.47	
	Спектр 4	19.03			55.46	6.62	2.40	16.50	
	Спектр 5	21.55	4.80	29.18	40.85			1.38	2.25
	Спектр 6	20.93	4.32	27.34	42.56			2.34	2.51

Химический состав матрицы полностью соответствует химической формуле ЦТС, то есть это элементы, образующие кристаллическую решетку керамики ЦТС. В «спеках» же присутствуют элементы, входящие в состав модифицирующих оксидов. Причем, у образцов, спеченных при температуре 930°C структура, состоящая из модифицирующих добавок, наблюдалась только у образца без выдержки. У образца, выдержанного при температуре

спекания в течение 4 часов в наблюдаемом «артефакте» наблюдались серебро и сера, т.е. «мусор», попавший на поверхность при работе с образцом. Следовательно, у образцов, изготовленных с выдержкой при температуре спекания, образования, состоящие из модифицирующих оксидов, не наблюдаются, начиная с температуры спекания 930°C. В тоже время у образцов, полученных без выдержки, аномальные образования наблюдаются еще и при этой температуре спекания.

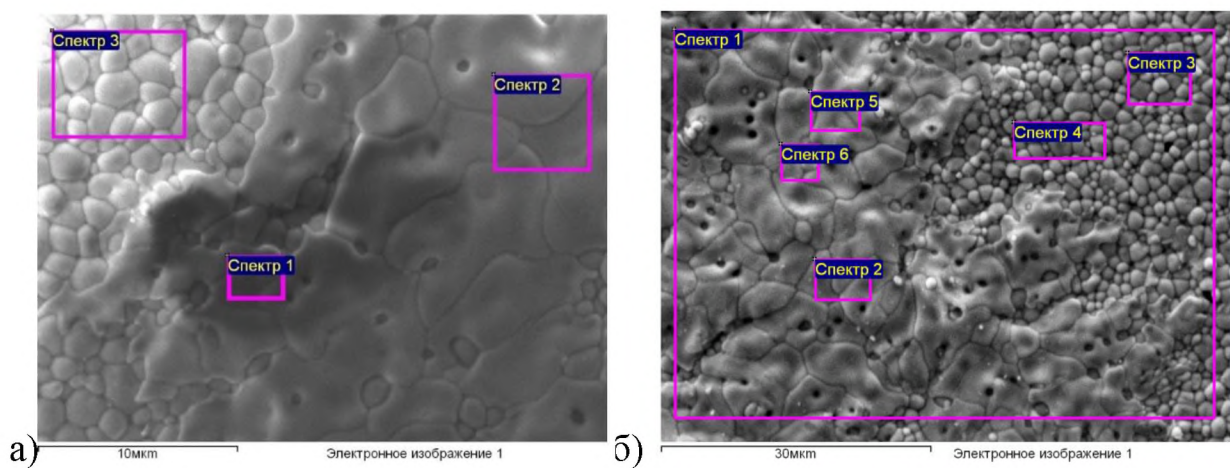


Рис. 4.4 Области, по которым брались спектры образцов ЦТС-46, спеченных при 890 °С, представленные в табл. 4.1 а) с выдержкой, б) без выдержки.

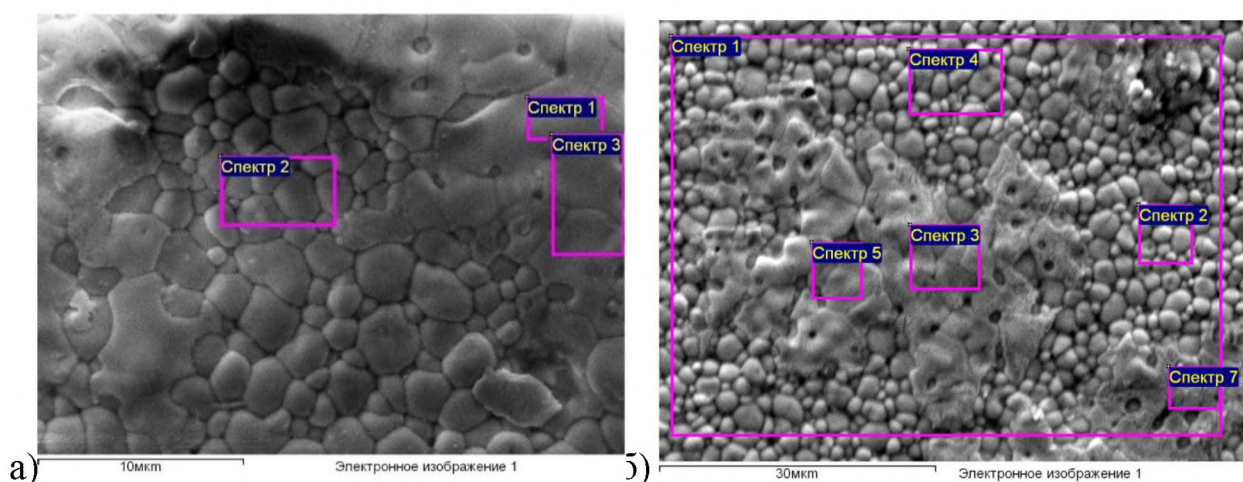


Рис. 4.5 Области, по которым брались спектры образцов ЦТС-46, спеченных при 910 °С, представленные в табл. 4.2 а) с выдержкой, б) без выдержки

Таблица 4.2 Результаты измерений массовых концентраций элементов образцов ЦТС-46, спеченных при 910°C.

	Спектр	O	Ge	Cd	Pb	Ti	Sr	Zr	W
с выдержкой	Спектр 1	20.65	2.00	13.97	49.00	2.85	-	8.50	3.03
	Спектр 2	27.8	-	-	51.23	3.67	2.23	15.07	-
	Спектр 3	23.92	4.43	21.36	41.78	1.25	-	3.75	3.75
без выдержки	Спектр 1	18.37	1.44	12.00	49.76	3.93		12.66	1.84
	Спектр 2	18.49			55.88	6.13	2.14	17.36	
	Спектр 3	18.16	4.53	31.18	43.28				2.84
	Спектр 4	19.35			55.24	5.94	2.55	16.92	
	Спектр 5	18.41	4.19	26.03	43.71	1.04		4.39	2.23
	Спектр 7	18.80	3.39	24.04	44.63	1.82		5.13	2.19

Таблица 4.3 Результаты измерений массовых концентраций элементов образцов ЦТС-46, спеченных при 930°C.

	Спектр	O	Ge	Cd	Pb	Ti	Sr	Zr	S	Ag
с выдержкой	Спектр 1	49.40			-	1.19	34.98	-	12.34	2.08
	Спектр 2	24.61			52.46	4.50	2.50	15.93	-	-
									W	
без выдержки	Спектр 1	17.63		3.53	56.23	5.47		15.28	1.85	
	Спектр 2	19.09			55.23	6.27	2.10	17.30		
	Спектр 3	17.52	4.59	26.77	43.60	0.92		3.53	3.07	
	Спектр 4	17.89		2.30	63.19	3.87		10.97	1.78	
	Спектр 5	18.83			55.96	6.43	2.41	16.37		
	Спектр 6	18.79	3.16	19.50	46.21	2.56		7.29	2.49	
	Спектр 7	17.07	2.98	33.46	37.74	1.30		3.95	3.50	
	Спектр 8	16.80		20.02	41.83	5.32	2.09	13.94		

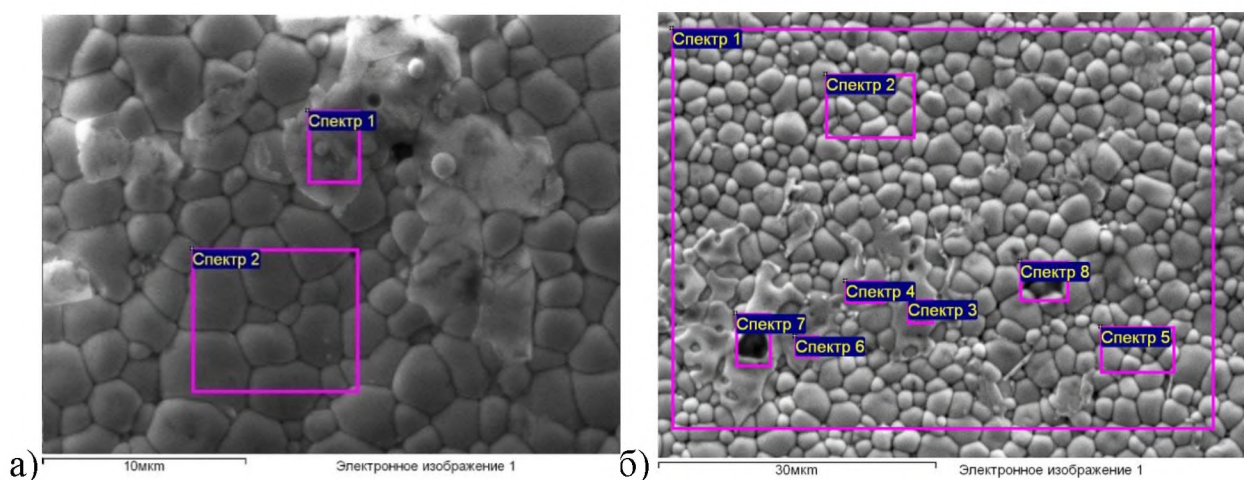


Рис. 4.6 Области, по которым брались спектры образцов ЦТС-46, спеченных при 930 °С, представленные в табл. 4.3 а) с выдержкой, б) без выдержки

Таким образом, можно сделать вывод о том, что элементы модифицирующих оксидов, составляющие эти образования, улетучиваются в процессе спекания. Критическим является диапазон температур 930 – 950 °С. Если выдерживать при 930 °С, этой температуры достаточно для их улетучивания. Если образцы получены без выдержки, то элементы улетучиваются в процессе нагрева от 930 до 950 °С.

4.1.3 Доменная структура

Сегнетоэлектрическая доменная структура зерен исследовалась на атомно-силовом микроскопе по методике, описанной в п.2.1.2. главы 2. Доменная структура наблюдалась у всех образцов, независимо от температуры спекания. В тоже время вид доменов зависел от температуры спекания образцов. Поскольку в технологическом процессе спекания керамики ЦТС-46 «ключевой» является температура 860°С (п.2.3), то исследование доменной структуры было проведено и у образца, спеченного при данной температуре с выдержкой в течение 4 часов.

Домены образцов, спеченных при 860 и 890°С, имеют произвольную форму с нечеткими границами раздела (рис. 4.7). Наличие доменной структуры свидетельствует о том, что уже при температуре синтеза 860°С

керамика ЦТС-46 обладает сегнетоэлектрическими свойствами. В тоже время у образца, спекаемого при температуре 890°C без выдержки при температуре спекания кроме зерен, содержащих доменную структуру, наблюдались области однородного оттенка, т.е. в которых домены не наблюдались. По всей видимости, эти области представляют собой несегнетоэлектрическую фазу. У образцов, спеченных при более высоких температурах, домены наблюдаются практически во всех зернах (рис. 4.8 и 4.9).

При повышении температуры спекания, параллельно с существующей доменной структурой появляются полосовые домены (рис. 4.8).

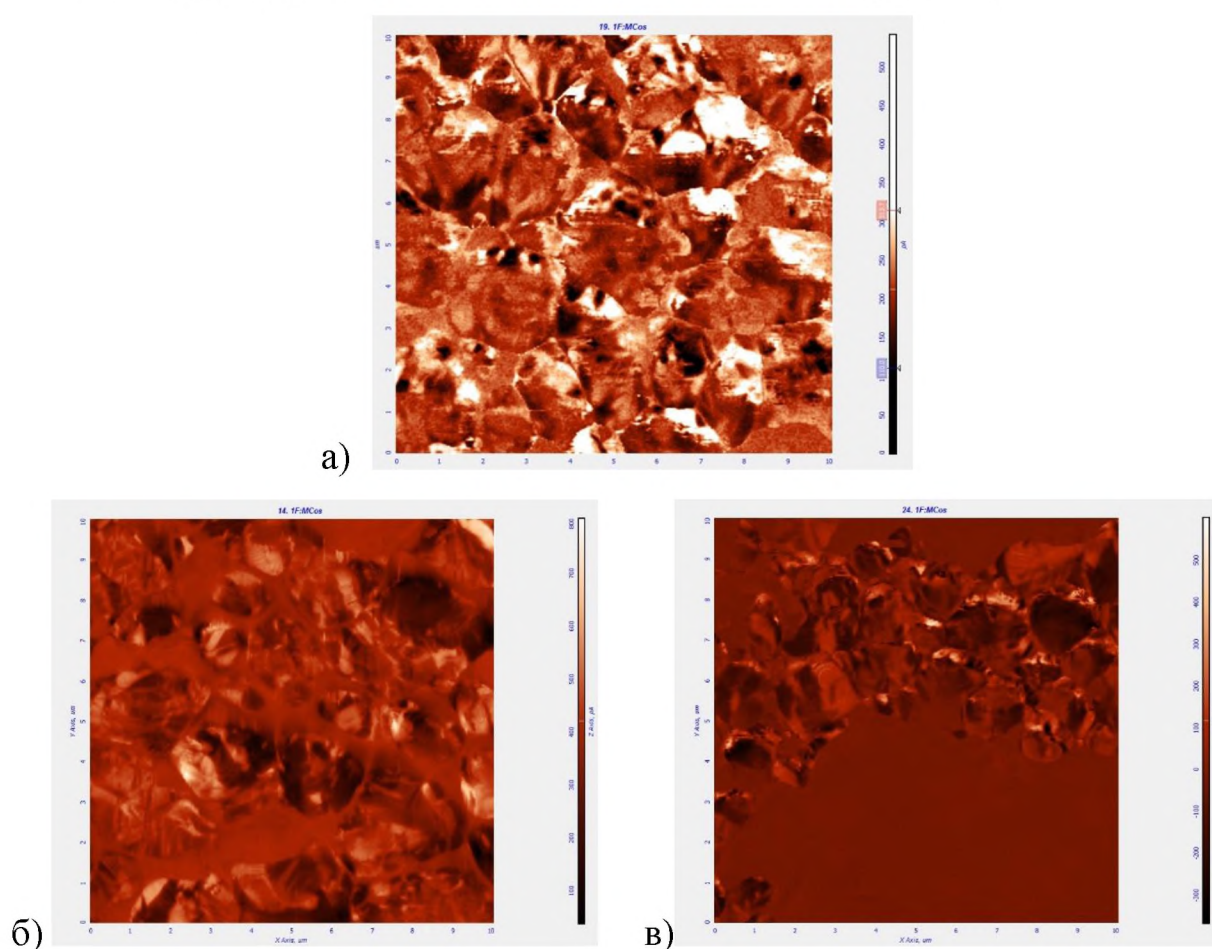


Рис. 4.7. PFM изображения поверхности образца ЦТС – 46. Видимое поле 10×10 мкм. Температура спекания 860°C (а); 890°C с выдержкой (б) и без выдержки (в).

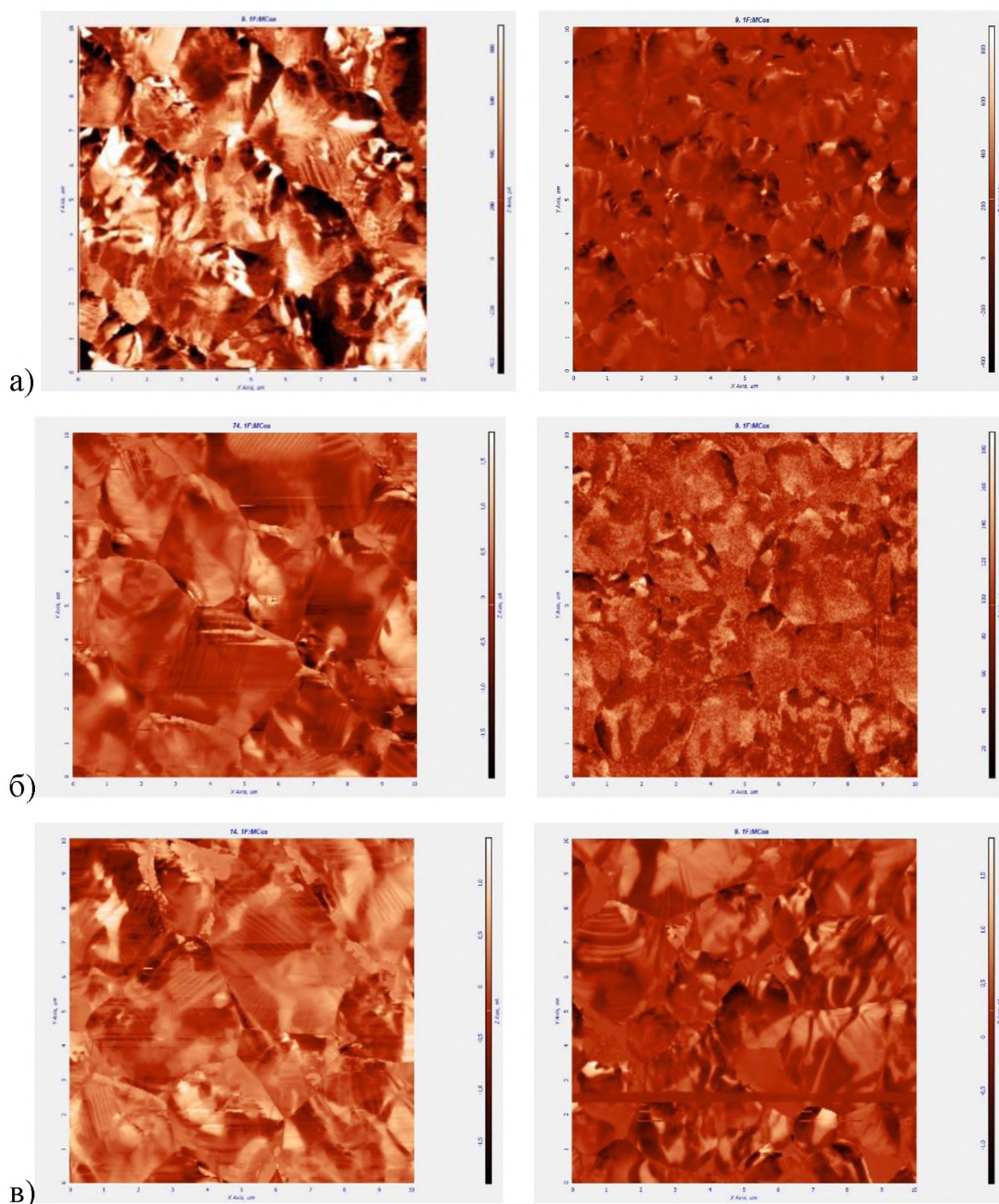


Рис. 4.8. PFM изображения поверхности образцов ЦТС–46. Видимое поле 10x10 мкм. Температура спекания: а) 910 б) 930 и в) 950 °С. Слева с выдержкой, справа без выдержки.

У образцов, спеченных при 910 и 930 °С (рис. 4.8 а, б), преобладают домены произвольного размера и формы, но в отдельных зернах проявляются и полосовая доменная структура. У образцов, спекаемых с выдержкой при температуре спекания, она хорошо просматриваются уже при температуре

спекания 910°C (рис.4.8, а). У образцов, спеченных без выдержки, полосовые домены хорошо различимы только при температуре спекания 930°C (рис.4.8, б). Ширина полосовых доменов в среднем составляет 100–200 нм. Имеет место тенденция к увеличению числа полосовых доменов по мере повышения температуры спекания. Наиболее четко и на большей площади полосовая доменная структура наблюдается у образцов, спеченных при температурах 950 и 970°C .

Полученные изображения доменной структуры хорошо согласуются с литературными данными по доменам, наблюдаемым у керамики ЦТС [108-110].

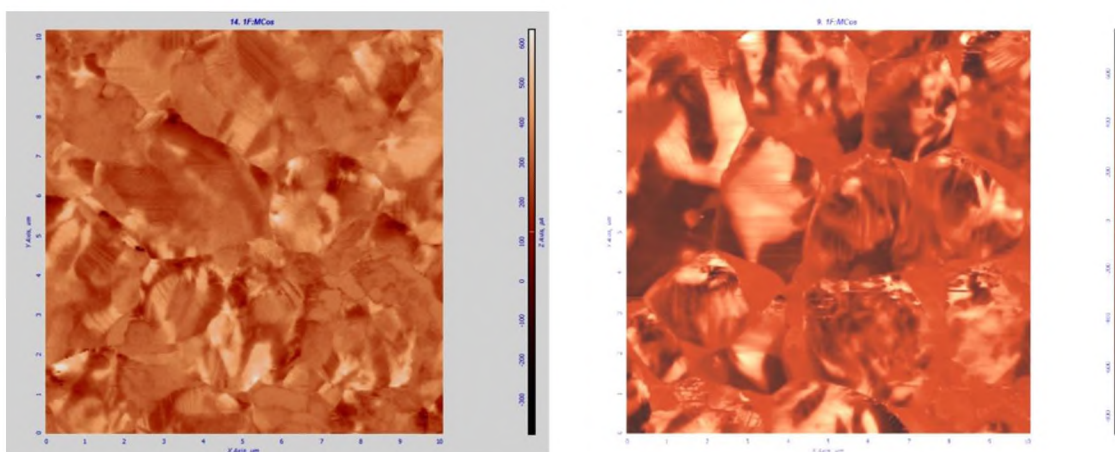


Рис. 4.9. PFM изображения поверхности образцов ЦТС–46, видимое поле 10×10 мкм. Температура спекания 970°C . Слева с выдержкой, справа без выдержки.

Необходимо отметить, что у областей, имеющих вид «спеков» доменную структуру выявить не удалось. Из чего можно сделать вывод об отсутствии у этих областей сегнетоэлектрических свойств. Таким образом, у образцов, синтезированных при температурах $890 - 930^{\circ}\text{C}$, основная матрица, представляющая собой непосредственно цирконат–титанат свинца, обладает сегнетоэлектрическими свойствами, тогда как твердый раствор, образованный модифицирующими оксидами, ими не обладает.

Несмотря на то, согласно технологическому процессу, основная фаза керамики на основе цирконата–титаната свинца должна состоять из кристаллитов твердых растворов со структурой перовскита, необходимо отметить, что области, окрашенные «нейтрально» наблюдаются на изображениях, полученных в PFM моде, не только у образцов при низких температурах спекания (рис. 4.7), но и у образцов, синтезированных при температуре 970°C (рис. 4.9). Это означает, что не весь объем образца керамики ЦТС в процессе синтеза рекристаллизуется в сегнетоэлектрическую перовскитную фазу. Это согласуется с литературным данным [111-113], согласно которым, для керамики цирконата-титаната свинца, полученной различными методами, характерна кристаллизация части зерен в несегнетоэлектрическую фазу со структурой пирохлора.

То, что в образцах присутствует фаза пирохлора, было подтверждено рентгеноструктурным анализом. На исследования были отданы образцы, синтезированные при температурах 890, 930 и 970 °С. На рентгенограммах (рис. 4.10 а), кроме пиков, соответствующих фазе перовскита, четко просматриваются пики, соответствующие фазе пирохлора (222 Pу и 400 Pу). У образца, полученного при температуре спекания 890°C, наблюдаются пики, соответствующие, по всей видимости, фазе «добавки» (рис.4.10, б), поскольку они исчезают у образцов, синтезированных при более высоких температурах отжига.

Таким образом, на основе представленных данных можно предположить, что формирование, как микроструктуры, так и доменной структуры керамики ЦТС в процессе синтеза и последующего охлаждения зависит от температуры спекания. У образцов, полученных при более высокой температуре спекания, имеет место разбиение доменных областей произвольной формы на полосовые домены. В литературе сосуществование нескольких типов доменов керамики ЦТС [108–110, 113] объясняется различными искажениями кристаллической структуры, реализующимися в структуре перовскита. Следовательно, возникновение разных типов доменов

в зависимости от температуры спекания (рис. 4.7 –4.9) свидетельствует о различных искажениях кристаллической структуры, поскольку границы доменов «закрепляются» на дефектах структуры, а их форма и размер зависят от кристаллографической симметрии.

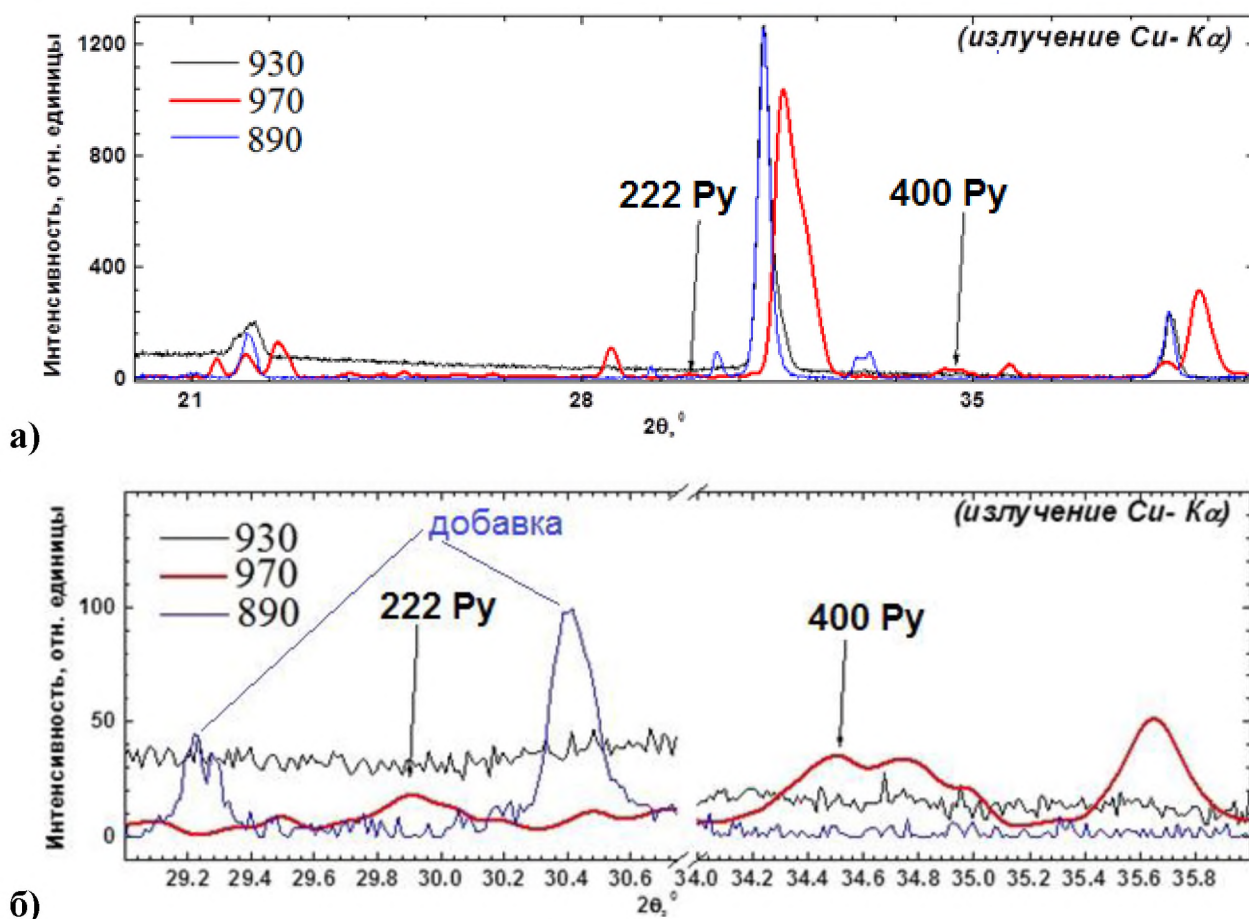


Рис. 4.10. Рентгенограмма образцов синтезированных при разных температурах. б) – увеличенная область.

4.2 Диэлектрические свойства

Первичные измерения частотных зависимостей диэлектрической проницаемости проводились на неполяризованных образцах (сразу после спекания), поэтому использовали частоты до 35 МГц (верхний предел используемого в работе оборудования (п. 2.2.1)). Результаты для действительной части комплексной диэлектрической проницаемости представлены на рисунке 4.11. Как можно видеть из представленных графиков, не смотря на отсутствии макроскопической поляризации (проверялось методом динамического пирозффекта [12]), для всех образцов наблюдалась аномалия, характер которой соответствует пьезоэлектрическому резонансу. Поскольку измерения других материалов, проводимые на данной установке, не дают подобных аномалий [114], естественно предположить, что подобное поведение на высоких частотах обусловлено свойствами самих образцов ЦТС-46.

По всей видимости, релаксационные процессы, имеющие место в сегнетоэлектрических материалах, «чувствуют» существование спонтанного дипольного момента на микроскопическом уровне.

Интересно отметить, что частоты резонанса и антирезонанса, также как и резонансный интервал, не зависят от температуры спекания, но зависят от того, выдерживался образец при температуре спекания или нет.

Зависимости значений диэлектрической проницаемости от температуры спекания не выявлено, но для образцов, спеченных без выдержки, кроме «пьезоэлектрических» аномалий на высоких частотах, наблюдаются аномалии и в области низких частот (рис. 4.11, а).

Поскольку аномалии на низких частотах обычно связывают с существованием миграционной поляризации, обусловленной движением объемных зарядов на границах зерен [69, 97, 98], то можно предположить, что выдержка во времени при температуре спекания приводит к «рассасыванию» объемного заряда.

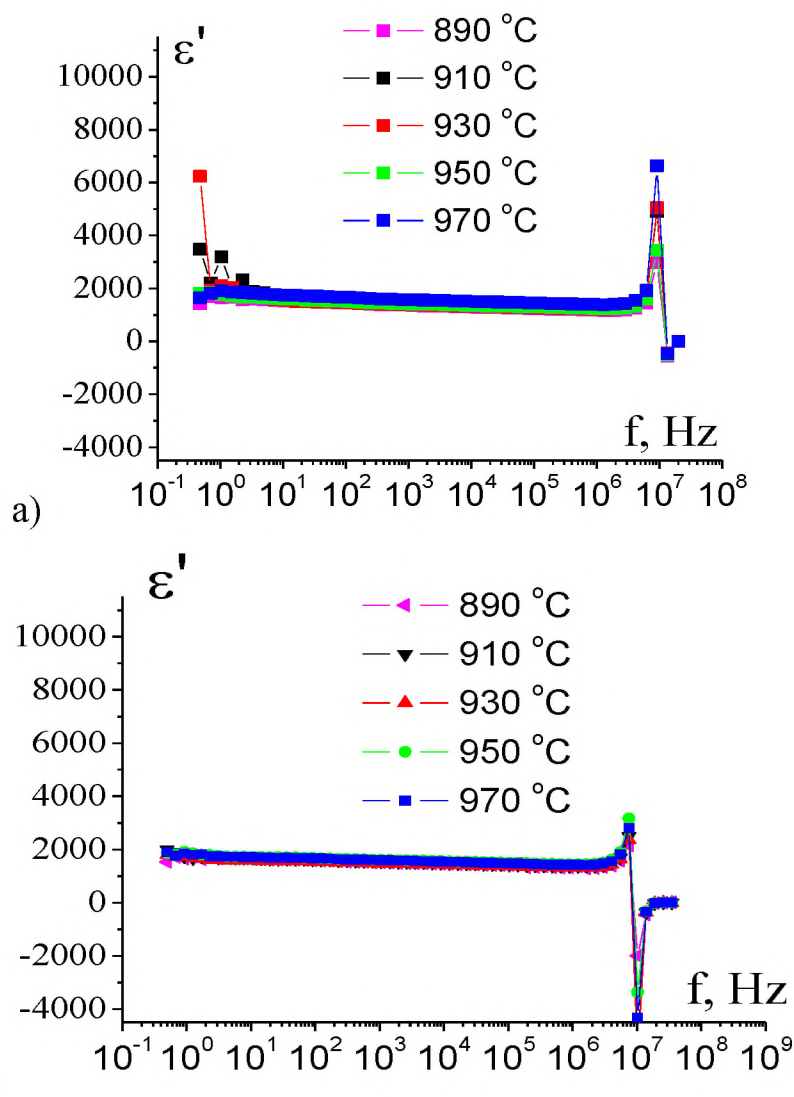


Рис. 4.11. Частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости для различных температур спекания образцов ЦТС-46, спеченных без выдержки (а) и с выдержкой при температуре спекания (б).

Сравнение частотных зависимостей диэлектрической проницаемости образцов ЦТС-46 с аналогичными зависимостями других составов ЦТС (рис. 3.28 – 3.31) показало, что для образцов материала ЦТС-46, спеченных без выдержки при температуре спекания, диапазон частот, в котором диэлектрическая проницаемость не зависит от частоты, совпадает с соответствующим диапазоном для материалов ЦТС-19 (~ 5 Гц). В тоже время, для образцов ЦТС-46, выдержанных при температуре спекания в течение 4 часов, он расширяется в область низких частот до 0,5 Гц.

Дальнейший анализ дисперсионных зависимостей диэлектрической проницаемости был ограничен сверху частотой 5 МГц, т.е. была исключена область пьезоэлектрического резонанса, и проводился для образцов ЦТС-46, спеченных с выдержкой 4 часа при температуре спекания.

На рисунках 4.12 – 4.16 представлены результаты сравнительного исследования первичных измерений частотных зависимостей действительной части комплексной диэлектрической проницаемости с измерениями, проведенными на после исследования на РЭМ (т.е. после облучения образцов пучком электронов).

Как можно видеть (рис. 4.12 – 4.16 кривые 2), воздействие электронов приводит к сильному изменению дисперсионных кривых в области низких частот (до 100 Гц). Данный результат подтверждает, что anomalous поведение диэлектрической проницаемости на этих частотах обусловлено миграционной поляризацией. В данном случае присутствие объемного заряда на границах зерен вызвано искусственно воздействием электронного луча РЭМ.

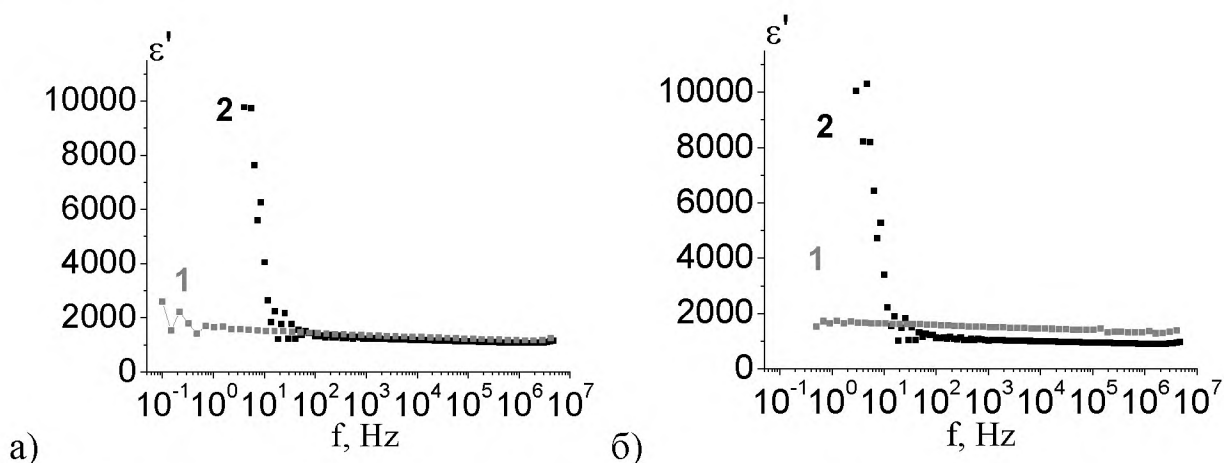


Рис. 4.12. Частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости образцов ЦТС-46, спеченных при 890°C без выдержки (а) и с выдержкой при температуре спекания (б). 1– первые измерения, 2 – после воздействия электронным лучом РЭМ.

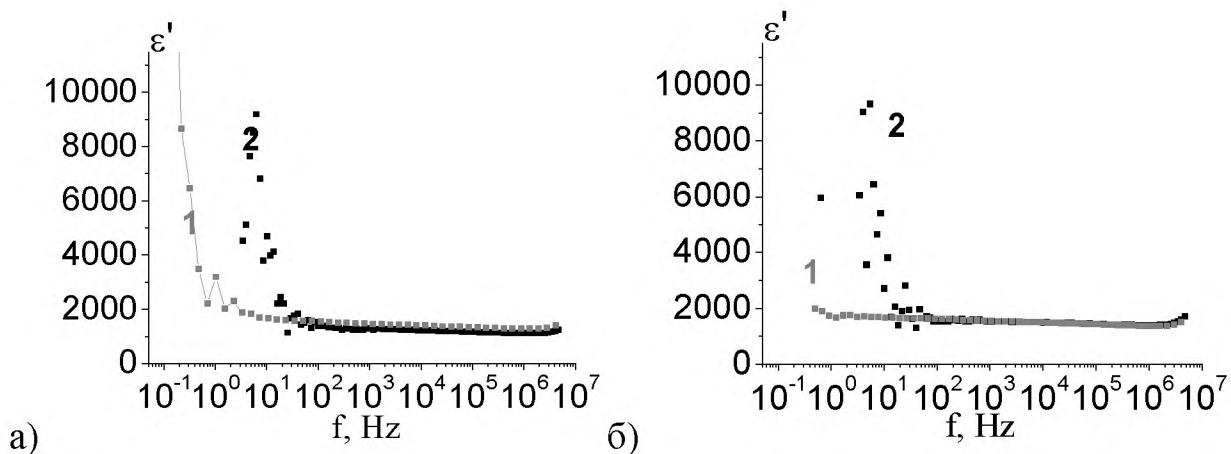


Рис. 4.13. Частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости образцов ЦТС-46, спеченных при 910°С без выдержки (а) и с выдержкой при температуре спекания (б). 1– первые измерения, 2 – после воздействия электронным лучом РЭМ.

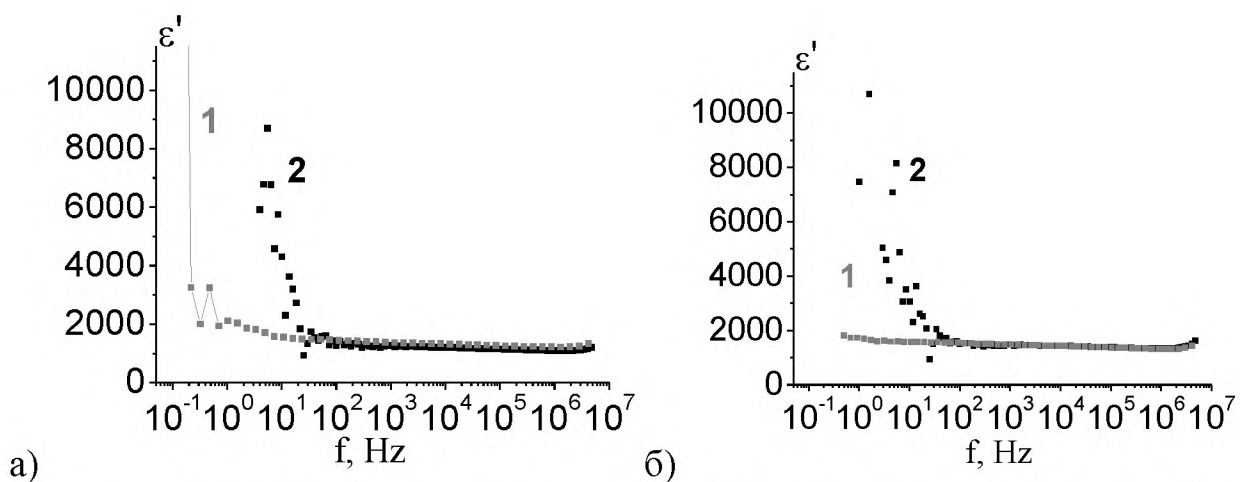


Рис. 4.14. Частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости образцов ЦТС-46, спеченных при 930°С без выдержки (а) и с выдержкой при температуре спекания (б). 1– первые измерения, 2 – после воздействия электронным лучом РЭМ.

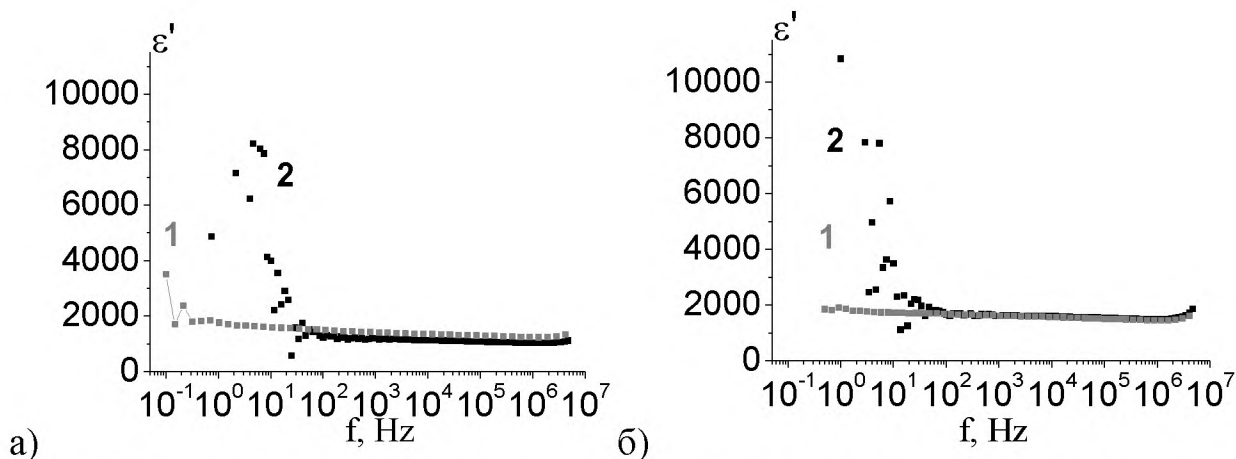


Рис. 4.15. Частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости образцов ЦТС-46, спеченных при 950°С без выдержки (а) и с выдержкой при температуре спекания (б). 1– первые измерения, 2 – после воздействия электронным лучом РЭМ.

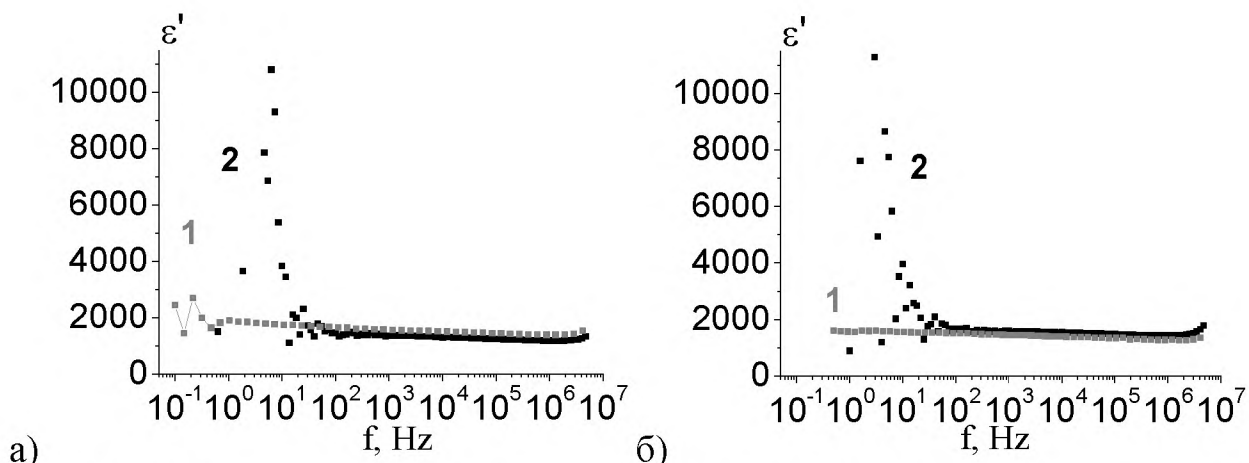
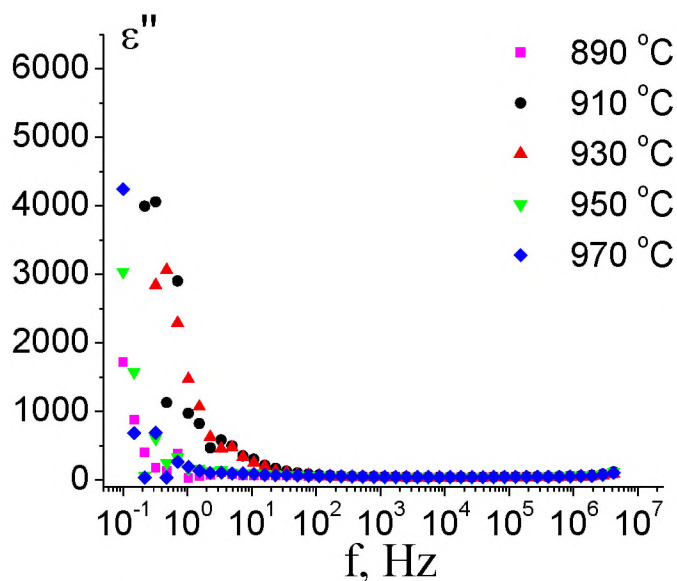


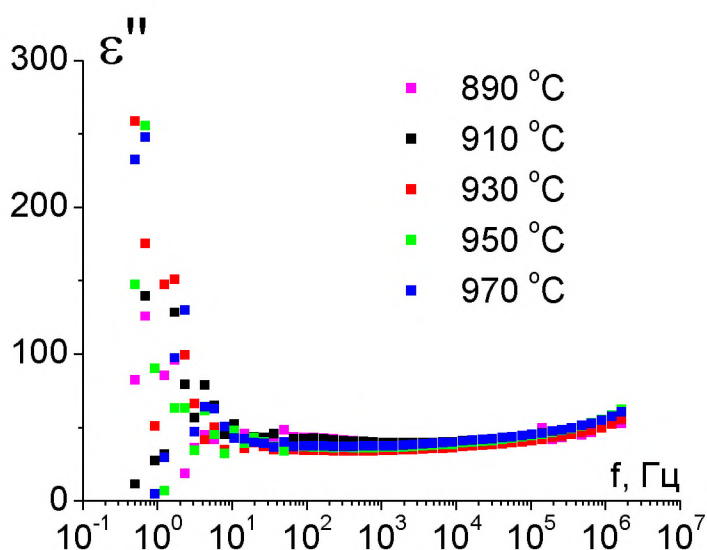
Рис. 4.16. Частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости образцов ЦТС-46, спеченных при 970°С без выдержки (а) и с выдержкой при температуре спекания (б). 1– первые измерения, 2 – после воздействия электронным лучом РЭМ.

Как было показано в главе 3 (п.3.2), у керамики ЦТССт на частотах ниже 100 Гц наблюдается рост действительной части диэлектрической проницаемости, а мнимая часть имеет максимум в интервале частот 1 – 10 Гц. Это позволило провести анализ диэлектрических потерь по диаграммам $\epsilon''(\epsilon')$. У материала ЦТС-46 частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости и на низких частотах, слабо выражены (рис.

4.12–4.16 (б), кривые 1 и рис. 4.17), отсутствует максимум у мнимой части диэлектрической проницаемости и рост действительной части.



а)



б)

Рис. 4.17. Частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости для различных температур спекания образцов ЦТС-46, спеченных без выдержки (а) и с выдержкой при температуре спекания (б).

Таким образом, построенные на основе частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости диаграммы дисперсии $\epsilon''(\epsilon')$

(рис. 4.18) не позволяют провести анализ релаксационных процессов. Так, для образцов, спеченных при пониженных температурах спекания (до 930°С включительно), наблюдается только часть дуги окружности, соответствующая более высоким частотам. Ход дуги (рис. 4.18 а,б) аналогичен диаграммам дисперсии образцов материала ЦТССт (рис. 3.32)

По всей видимости, у образцов материала ЦТС-46, спеченных при пониженных температурах процесс миграционной (объемно-зарядовой) поляризации, которая приводит к потерям на инфранизкой частоте, проявляются в области более низких частот, по сравнению с материалом ЦТССт. Диаграммы дисперсии $\varepsilon''(\varepsilon')$ образцов ЦТС-46, спеченных при температурах 950 и 970 °С (рис. 4.18 в, г), аналогичны диаграммам дисперсии образцов ЦТС-19 (рис. 3.33).

Поскольку роль модифицирующих оксидов состоит именно в изменении свойств материала, то естественно предположить, что именно введение в состав ЦТС-46 соответствующих (п.2.3) оксидов является причиной различия в поведении диэлектрической проницаемости на низких частотах.

В тоже время как показали исследования структуры и элементного состава (п. 4.1.1) образцов керамики ЦТС-46, спеченных при разных температурах, модифицирующие оксиды испаряются в интервале температур от 910 до 930°С. Именно у образцов, спеченных при этих температурах, на диаграммах дисперсии присутствует дуга окружности (4.18 а,б), исчезающая для образцов, спеченных при более высоких температурах (рис.4.18 в,г).

По всей видимости, релаксационные процессы имеющие место в образцах, спеченных при пониженных температурах, связаны с наличием в структуре «спёков» (рис. 4.3), образованных модифицирующими оксидами, и исчезающих при повышении температуры спекания.

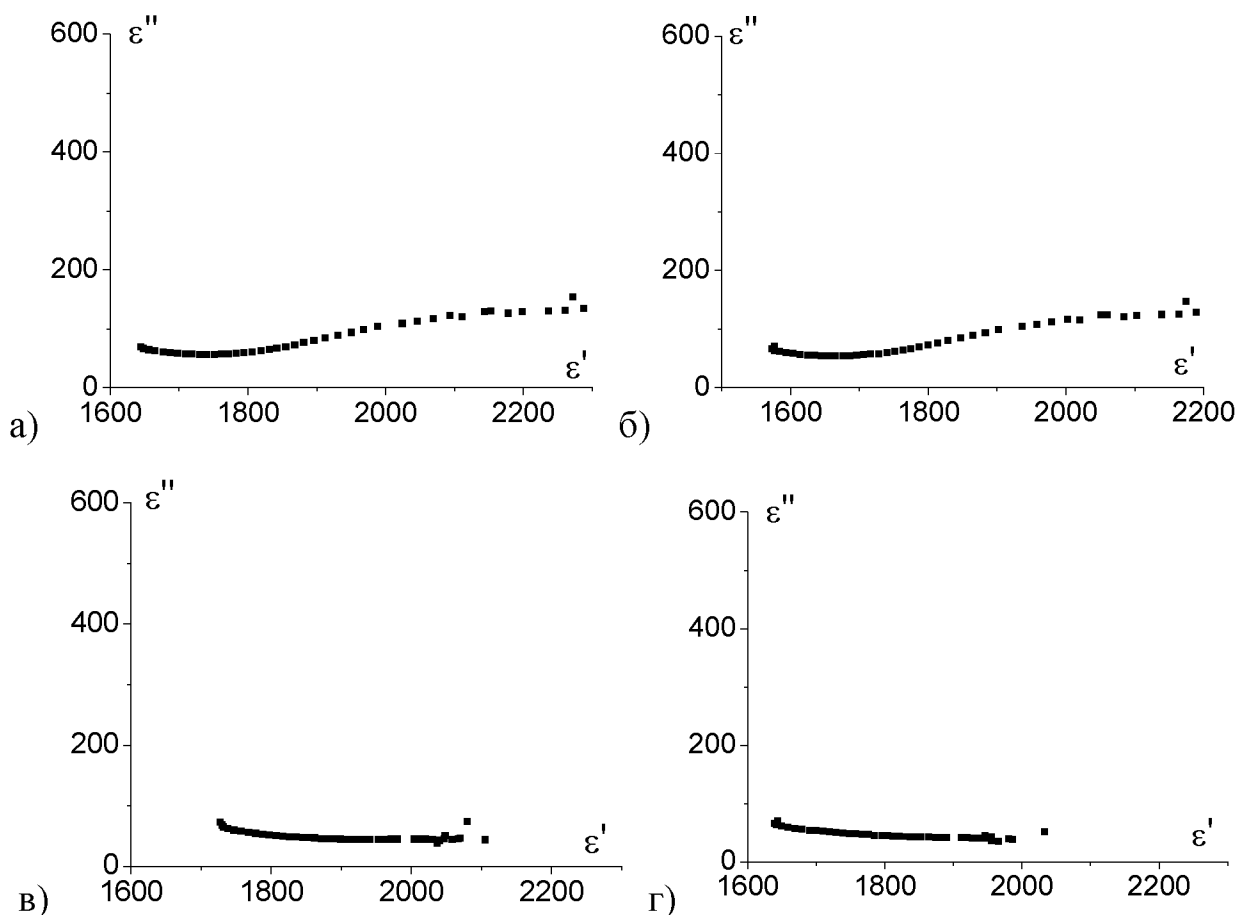


Рис. 4.18. Диаграммы дисперсии $\epsilon''(\epsilon')$ образцов керамики ЦТС – 46, спекание с выдержкой при а) 910; б) 930; в) 950 и г) 970 °С;

Как отмечено авторами [115] введение легкоплавких модифицирующих добавок может быть использовано для понижения температуры плавления.

Проведенные в настоящей работе исследования показали, что в случае керамики ЦТС-46, модифицирующие оксиды не только понижают температуру спекания образцов, но и способствуют образованию структуры, со стабильными диэлектрическими свойствами в широком частотном диапазоне.

Поскольку модифицирующие оксиды испаряются в процессе спекания, то на свойства керамики ЦТС влияют не сами модифицирующие добавки. Они играют роль катализаторов в процессе формирования структуры зерен при спекании образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы сделаны следующие выводы:

1. Модифицирующая добавка в виде 2% оксидов цинка, марганца и висмута приводит к уменьшению размеров зерна керамики титаната-цирконата свинца ($\sim 4 - 8$ мкм у ЦТС-19 и $\sim 3 - 5$ мкм у ЦТССт), не изменяя формы зерен.
2. Тепловое воздействие в процессе СВЧ металлизации не зависит от вида модифицирующих добавок. Значительное поглощение энергии СВЧ-поля в серебросодержащей пасте приводит к локальному (вблизи электродов) изменению микроструктуры образцов керамики ЦТС за счет интенсивного нагрева металлируемой поверхности.
3. Значения и ход частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь образцов ЦТС-19 и ЦТССт в «рабочем» диапазоне частот не зависят от способа металлизации (СВЧ или промышленная металлизация). В тоже время наиболее вероятные времена релаксации, характеризующие миграционную (объемно-зарядовой) поляризацию, приводящую к потерям на инфранизкой частоте ($10^{-3} - 10^2$ Гц), зависят от способа нанесения электродов и составляют для образцов с промышленной металлизацией, электродами, нанесенными серебряной пастой, и СВЧ-металлизацией соответственно 0,018; 0,014 и 0,3 с.
4. Воздействие электронного луча при исследовании на растровом электронном микроскопе образцов керамики ЦТС приводит к сильному изменению дисперсионных кривых в области низких частот (до 100 Гц), что подтверждает связь аномального поведения диэлектрической проницаемости на низких (менее 10 Гц) частотах с миграционной поляризацией. Данное воздействие не зависит от типа и процентного вхождения модифицирующих добавок.
5. На основе рентгеноспектрального микроанализа показано:
 - элементы модифицирующих оксидов отсутствуют в конечных образцах керамики ЦТС (Sr, Bi в керамике ЦТСНВ; Bi, Mn в керамике ЦТССт) или

распределяются не равномерно, а локализуются в отдельных зернах по всему объёму исследуемых образцов (Sr, Zn в керамике ЦТССт; Sr в керамике ЦТС-19);

- в процессе металлизации, как промышленной, так и СВЧ, серебро в образцы керамики не проникает.
6. Установлено, что модифицирующие оксиды, входящие в состав керамики ЦТС-46, в процессе спекания образуют отдельные конгломераты, которые испаряются при повышении температуры. Состав зерен образцов, спеченных при температуре 930 °С и выше, соответствует только основному составу керамики цирконата-титаната свинца.
 7. Показано, что в процессе твердофазного синтеза материала ЦТС-46:
 - структура, обладающая сегнетоэлектрическими свойствами, начинает образовываться при 860 °С;
 - повышение температуры спекания приводит к уменьшению относительного объема несегнетоэлектрической фазы (фазы пирохлра) и увеличению размера зерен.
 8. Формирование доменной структуры керамики ЦТС-46 в процессе синтеза и последующего охлаждения зависит от температуры спекания. У образцов, спеченных до 930 °С, преобладают домены произвольного размера и формы. Полосовая доменная структура наблюдается у образцов, спеченных при температурах 930 – 970 °С.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В изданиях рецензируемых в базах WoS и Scopus:

- A1. Барабанова, Е.В. Влияние температуры спекания на формирование сегнетоэлектрических свойств керамики цирконата–титаната свинца / Е.В. Барабанова, А.А. Топчиев, О.В. Малышкина // Физика твердого тела, 2018, Т.60, № 4. С. 741–746. DOI: 10.21883/FIT.2018.04.45686.291

- A2. Barabanova, E.V. Effect of Electroding on the Measured Dielectric Properties of PZT Ceramics / E.V. Barabanova, O.V. Malyshkina, A.A. Topchiev, S.I. Pugachev // *Ferroelectrics*. 2015. V. 479:1. P. 43-47.
- A3. Malyshkina, O.V. Effect of metallization on the physical properties of piezoceramics / O.V. Malyshkina, E. Posadova, A. Topchiev, A.I. Ivanova, S.I. Pugachev, P.V. Aleksandrova // *Ferroelectrics*. 2014. V. 469. P. 111–115.

В других рецензируемых изданиях:

- A4. Пугачев, С.И. Ультразвуковое формообразование пьезокерамики, содержащей ультрадисперсные частицы / С.И. Пугачев, Е.Ю. Рытов, О.В. Малышкина, А.А. Топчиев, А.В. Краснов, М.А. Мараховский, А.В. Нагаенко // *Морские интеллектуальные технологии*. 2015. № 2 (28). Т. 1. С. 41-46.
- A5. Пугачев, С.И. Экспериментальное исследование СВЧ-металлизации пьезокерамики / С.И. Пугачев, И.А. Эмбиль, О.В. Малышкина, А.А. Топчиев // *Морские интеллектуальные технологии*. 2014. № 2 (24). Т. 2. С. 60 – 64.
- A6. Барабанова, Е.В. Формирование сегнетоэлектрических свойств керамики системы ЦТС в процессе спекания / Е.В. Барабанова, О.В. Малышкина, А.А. Топчиев, Д.А. Вихрова, А.В. Дайнеко // *Физика и технология наноматериалов и структур Сборник научных статей 3-й Международной научно-практической конференции*. В 2-х томах. 2017. С. 28-32 .
- A7. Барабанова, Е.В. Влияние электродов на диэлектрические свойства керамики на основе системы ЦТС / Е.В. Барабанова, О.В. Малышкина, А.А. Топчиев, С.И. Пугачев // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. 2013. Т. 13. № 2. С. 70-73.
- A8. Топчиев, А.А. Влияние СВЧ металлизации на структуру керамики титаната-цирконата свинца / А.А. Топчиев, О.В. Малышкина, Е.В. Барабанова, И.И. Сорокина, А.И. Иванова, С.И. Пугачев //

Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2012.
Т. 12. № 3. С. 55-58.

- А9. Малышкина, О.В Влияние способа металлизации на структуру и диэлектрические свойства пьезокерамики ЦТС различных составов / О.В. Малышкина, А.А. Топчиёв, Е.В. Барабанова, А.И. Иванова, С.И. Пугачев, И.А. Эмбиль // Сборник трудов международной молодежной научной конференции «Актуальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения» 23–27 сентября 2013 г. г. Анапа. 2013. С.31–33.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abraham, T. Piezoelectric ceramic, polymer and ceramic. Polymer composite devices – types, materials, applications, new developments, industry structure and global markets / T. Abraham, B.L. Gupta. - Report ET-107. - iRAP Innovative Research and Products Inc, 2008.
2. Borboni, A. Meso- to Micro- Actuators. A Theoretical and Practical Approach / A. Borboni, R. Baco. - CRC Press, 2008. - P. 416
3. Choi, S.B. Piezoelectric Actuators. Control Applications of Smart Materials / S.B. Choi, B. Choi, Y.M. Han. - CRC Press, 2010. - P. 280
4. D619: Piezoelectric Materials - Global Technology Developments. www.frost.com
5. Gusev, E. Advanced Materials and Technologies for Micro/Nano-Devices / E. Gusev, E. Garfunkel, A. Dideikin. - Sensors and Actuators. Series.: NATO Science for Peace and Security Series B.: Physics and Biophysics, 2010. – Germany.: Springer Verlag. – P. 313
6. Ikeda, T. Fundamentals of Piezoelectric Materials Science / T. Ikeda. - Tokyo.: Ohm Publication Company, 1984. - P. 83
7. Jalili, N. Piezoelectric-Based Vibration Control: From Macro to Micro/Nano Scale Systems / N. Jalili, M. Afshari. - New York.: Springer, 2010. - P. 517
8. Jha, A.R. MEMS and Nanotechnology-Based Sensors and Devices for Communications, Medical and Aerospace Applications / A.R. Jha. - Baco Raton.: CRC Press, 2008. - P. 432
9. Sharapov, V. Piezoceramic Sensors. Series: Microtechnology and MEMS / V. Sharapov. – Berlin.: Springer-Verlag, 2011. – P. 570
10. Silva, C.W. Sensors and Actuators. Control System Instrumentation / C.W. Silva. - Baco Raton.: CRC Press, 2007. - P. 698
11. Uchino, K. Advanced Piezoelectric Materials. Science and Technology / K. Uchino. - Baco Raton.: CRC Press, 2010. - P. 688
12. Головнин, В.А. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов / В.А. Головнин, И.А.

- Каплунов, Б.Б. Педько, О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова. - монография. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2013. – 272 с.
13. Aboubakr, S. A high dielectric composite for energy storage application./ S. Aboubakr, A. Hajjaji, M. Rguiti, K. Benkhouja, C. Courtois. - International Journal of Hydrogen Energy, vol. - 42, pp. - 19504-19511. - 2017.
 14. Смотряков, В.Г. Высокотемпературная пьезокерамика ЦТС / В.Г. Смотряков, В.В. Еремкин, А.Г. Лутохин. - Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. - Т. 18, №2. - 2018. - С. 384–387
 15. Фесенко, Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество / Е.Г. Фесенко. - М.: Атомиздат, 1972. –248 с.
 16. Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрические свойства некоторых титанатов и цирконатов двухвалентных металлов, имеющих структуру типа перовскита / Г.А. Смоленский // ЖТФ. - 1950. - Т. 20, вып. 2. - С.137–148.
 17. Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов станната бария в титанате бария / Г.А. Смоленский, В.А. Исупов // ЖТФ. - 1954. - Т. 24, вып. 8. - С.1375–1386.
 18. Смоленский, Г.А. Новые сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г.А. Смоленский // УФН. - 1957. - Т. 62. - вып. 1. - С.41–69.
 19. Окадзаки, К. Технология керамических диэлектриков / К. Окадзаки. - М.: Энергия, 1976. – 336 с.
 20. Яффе, Б. Пьезоэлектрическая керамика / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. - М.: Мир, 1974. – С. 288
 21. Поплавко, Ю.М. Физика диэлектриков / Ю.М. Поплавко. - Киев: Вища школа, 1980. - С. 400
 22. Свирская, С.Н. Пьезокерамическое материаловедение / С.Н. Свирская. - Ростов-на-Дону, 2009. - С. 82
 23. Панич, А.Е. Физика и технология сегнетокерамики / А.Е. Панич, М.Ф. Куприянов. - Ростов-на-Дону, 1989. - С. 45

24. Лулицкая, Ю.А. Структура сегнетокерамических материалов $\text{Ba}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / Ю.А. Лулицкая, А.М. Калимуллина, Д. А. Калганов // Челябин. физ.-матем. журн. - 2018. - Т. 3. - вып. 2. - С. 219–226.
25. Ротенберг, Б. А. Микроструктура и диэлектрические свойства керамики $\text{Ba}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Ln}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x]\text{O}_3$. / Б.А. Ротенберг, О.В. Рубинштейн, С.В. Штельмах, В.В. Павшуков, И.К. Боричева // Неорганические материалы. - 2014. - Т. 50, № 8. - С. 921.
26. Солодуха, А.М. Влияние границ зерен на динамическую электропроводность сегнетоэлектрической керамики титанатов бария–стронция. / А.М. Солодуха, Г.С. Григорян // ВЕСТНИК ВГУ. - Серия: ФИЗИКА. МАТЕМАТИКА. - 2008. - № 1. - С. 93–97.
27. Резниченко, Л.А. Фазообразование в приморфотропной области системы ЦТС, дефектность структуры и электромеханические свойства твёрдых растворов. / Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, Е.А. Ярославцева, С.И. Дудкина, О.А. Демченко, Ю.И. Юрасов, А.А. Есис, И.Н. Андрюшина // ФТТ. – 2009. - Т. 51. - С. 95
28. Нагаенко, А.В. Зависимость свойств пьезокерамических материалов системы ЦТС от структуры керамического каркаса / А.В. Нагаенко, С.Н. Свирская // Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля. - №7(25). - 2019. - С.244–247
29. Малышкина, О.В. Формирование микроструктуры керамики многослойных актюаторов / О.В. Малышкина, А.Ю. Елисеев, В.А. Головнин, А.В. Дайнеко, А.И. Иванова, Е.В. Барабанова // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. - № 9. - С. 40–44.
30. Xiao, Z. Sintering and electrical properties of commercial PZT powders modified through mechanochemical activation. / Z. Xiao, X. Li, X. Dong, J. Tang, Ch. Wang, T. Zhang, S. Li, L. B. Kong // *J Mater Sci* **53**. - 13769–13778. - 2018.

31. Мараховский, М.А. Влияние технологии спекания на свойства сегнетожесткой керамики системы ЦТС / М.А. Мараховский, А.Е. Панич, В.А. Мараховский // Технологии и материалы для экстремальных условий. - Материалы XIV Всероссийской научной конференции. - 2019. - С. 343–347.
32. Кустов, А.И. Применение АМД-методов для расчета электрических параметров пьезокерамических материалов / А.И. Кустов, И.С. Деркачёв, И.А. Мигель // Материалы всероссийской научно-практической конференции. Воронежский государственный педагогический университет (Воронеж). - 2020. - С.117–124.
33. Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Глас. - М.: Мир. - 1981. - С. 736
34. Смоленский, Г.А. Физика сегнетоэлектрических явлений / Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов и др. - Л.: Наука, 1985.
35. Fernandes, C. Phase coexistence in PZT ceramic powders / C. Fernandes, D.A. Hall, M.R. Cockburn, G.N. Greaves // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B., 1995. - V. 97. - P.137-141.
36. Schaumburg, Hrsg. H. Keramik / Hrsg.H. Schaumburg - Stuttgart: B.G. Teubner, 1994.
37. Noheda, B. The Monoclinic Phase in PZT: New Light on Morphotropic Phase Boundaries / B. Noheda, J.A. Gonzalo, R. Guo, S.-E. Park, L.E. Cross, D.E. Cox, G. Shirane. - Fundamental physics of ferroelectrics. – 2000. - Vol. 535. - №12. - P. 304-313.
38. Noheda, B. Monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution / B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, S-E. Park // Appl. Phys. Lett, 1999. - V. 74, N 14. - P. 2059–2061.
39. Noheda, B. Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite / B. Noheda, D.E. Cox, G. Guo R. Shirane, B. Jones, L.E. Cross // Phys.Rev. B., 2000. - V. 63, N 1. - P.014103–9 p.

40. Noheda, B. Piezoelectric materials overview / B. Noheda // *Curr. Opin. Solid State and Mater. Sci.*, 2002. - Vol. 6, N 1. - P. 27–34.
41. Noheda, B. Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$. / B. Noheda, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D.E. Cox, G. Shirane // *Phys. Rev. B.* - 2000 – Vol. 61, N 13. - P. 8687–8695.
42. Bellaiche, L. Finite-temperature properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ alloys from first principles / L. Bellaiche, A. Garcia, D. Vanderbilt // *Phys. Rev. Lett.* - 2000. - V. 84, N 23. - P.5427–5430.
43. Fu, H. Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics / H. Fu, R.E. Cohen // *Nature.* - 2000. - V. 403, N 6767. - P. 281–283.
44. Topolov V.Yu., Turik A.V. // *J. Phys.: Condensed Matter.* 2001.– Vol. 13, N 33.– P. L771–L775.
45. Тополов, В.Ю. Новая моноклинная фаза и упругие эффекты в твердых растворах $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ / В.Ю. Тополов, А.В. Турик // *ФТТ.* - 2001. - Т. 43, N 8. - С.1525–1527.
46. Тополов, В.Ю. Электромеханические свойства сегнетопъезокерамик на основе оксидов семейства перовскита / В.Ю. Тополов, А.Е. Панич // *Электронный научный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ»*, 2008. - С. 17
47. Исупов, В.А. Сосуществование фаз в твердых растворах цирконата-титаната свинца / В.А. Исупов // *ФТТ.* - 2001. - Т. 43, № 12. - С. 2166-2169.
48. Ярославцева, Е.А. Последовательность фазовых превращений и специфика электрофизических свойств в системе твердых растворов $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$. / Е.А. Ярославцева, Л.А. Шилкина, О.А. Демченко, Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская // *Электронный журнал «Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы».* – 2006. - №10. - С. 7

49. Есис, А.А. Особенности обратного пьезокоэффициента и электромеханического гистерезиса вблизи фазовых границ в бинарной системе $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$. / А.А. Есис, А.В. Турик, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская // Электронный журнал «Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы». – 2007 - №.2. – С. 57
50. Захаров, Ю.Н. Управление величинами температурного гистерезиса и размытия диэлектрической аномалии в области сегнето-антисегнетоэлектрического фазового перехода в керамике $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0.03 \leq x \leq 0.05$) / Ю.Н. Захаров, С.И. Раевская, В.З. Бородин, В.Г. Кузнецов, И.П. Раевский // ФТТ. – 2006 – Т. 48, №. 6. - С. 1014-1015.
51. Есис, А.А. Реверсивная диэлектрическая проницаемость в сегнетоэлектрической фазе системы ЦТС (область морфотропного фазового перехода) / А.А. Есис, А.А. Павелко, И.А. Вербенко, И.Н. Андриюшина, Ю.И. Юрасов, Е.А. Рябоконь, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко // Электронный научный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ». - 2007. - С. 85
52. Гориш, А.В. Пьезоэлектрическое приборостроение / А.В. Гориш, В.П. Дудкевич, М.Ф.Куприянов и др. – Т.1. Физика сегнетоэлектрической керамики. – М.: Издат.предпр. ред. жур. «Радиотехника», 1999. - С. 367
53. Аверин, И.А. Управление свойствами твердых растворов $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ посредством внешних воздействий. / И.А. Аверин, Р.М. Печерская // ФТТ. – 2006 - Т. 48, №. 6. - С. 1096-1098.
54. Нестеров, А.А. Зависимость электрофизических свойств материалов на основе ЦТС и титаната свинца от способов получения исходной шихты / А.А. Нестеров, Т.Г. Лупейко, А.А. Нестеров // Тезисы докладов V Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы». - 2004. - С. 29-54

55. Нестеров, А.А. Электрофизические параметры керамики на основе ЦТС и фаз со структурой ТКВБ / А.А. Нестеров, А.С. Пахомов, Е.В. Карюков // Тезисы докладов V Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы». - 2004. - С. 204 – 208
56. Соловьев, М.А. Аномальное термическое расширение при синтезе материалов системы цирконата-титаната свинца / М.А. Соловьев, А.Е. Билан, Л.В. Голова, А.Г. Сегалла // Тезисы докладов V Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы». - 2004. - С. 105 - 112
57. Антоненко, А.М. Влияние доменной структуры на электромеханические свойства сегнетокерамики ЦТС и МНВТ / А.М. Антоненко, А.Ю. Кудзин, М.Г. Гавшин // ФТТ – 1997 - Т. 39, №. 5. - С. 920-921.
58. Ферзилаев, Р.М., Влияние одноосных механических напряжений на диэлектрические свойства пьезокерамики ЦТС / Р.М. Ферзилаев, С.Н. Каллаев, А.А. Амиров, А.Р. Билалов // Электронный журнал «Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы». - 2009. - №11. - С. 169 – 179
59. Каллаев, С.Н. Теплофизические свойства сегнетокерамики на основе ЦТС. / С.Н. Каллаев, Г.Г. Гаджиев, И.К. Камилов, З.М. Омаров, С.А. Садыков // ФТТ – 2006 - Т. 48, №. 6. - С. 1099-1100.
60. Okazaki, K. Ferroelectricity and related phenomena / K. Okazaki // Vol. 4. Piezoelectricity. – New York etc.: Gordon and Breach Sci. Publ., 1985. – P.139–150.
61. Отраслевой стандарт материалы пьезокерамические технические условия ОКСТУ 2664 ОСТ II 0444-87. - 1988
62. Лихов, А.Б. Металлизация пьезокерамики в высокочастотном электрическом поле. Температуроустойчивые функциональные покрытия. / А.Б. Лихов, С.И. Пугачев, В.М. Рудяк, Д.Н. Хохлов // Сб. Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики.. - Тверь: ТГУ, 1993, - С. 48–53.

63. Пугачев, С.И. Металлизация пьезокерамики в высокочастотном электрическом поле. / С.И. Пугачев // Температуроустойчивые функциональные покрытия. - 1997, Ч. 1. - С. 120–127.
64. Большакова, Н.Н. Металлизация пьезокерамики в высокочастотном поле / Н.Н. Большакова, В.В. Иванов, А.Б. Лихов, С.И. Пугачев, Н.Н. Черешнева //Труды конференции. Пьезотехника-97. - 1997, - С. 228–233.
65. Легуша, Ф.Ф. Физические и технологические задачи металлизации пьезокерамики в высокочастотном электрическом поле. / Ф.Ф. Легуша, В.Э.-Я. Лифсон, С.И. Пугачев // Труды конференции .Ультразвуковые технологические процессы-98. - 1998, – С. 225–228.
66. Эмбиль, И.А. Исследование акустических пьезокерамических элементов с электродами, нанесенными различными способами / И.А. Эмбиль // дис. канд.тех. наук: 01.04.06, 05.02.08. СПбГМТУ - Санкт-Петербург: СПбГ- МТУ, 2011. - 92 с.
67. Квирая, И.А. Экспериментальное исследование процесса металлизации пьезокерамики в СВЧ электромагнитном поле / И.А. Квирая, А.М. Мартыненко, Н.М. Попов, С.И. Пугачев, О.В. Малышкина, Е.В. Барабанова // Вестник ТвГУ. Серия .Физика. - 2009, Вып. 5. - С. 52–66.
68. Богуш, М.В. Проектирование пьезоэлектрических датчиков на основе пространственных электротермоупругих моделей / М.В. Богуш // [под редакцией доктора технических наук, профессора А. Е. Панича]. – М.: Техносфера, 2014. – 312 с.
69. Рез, И.С. Диэлектрики: Основные свойства и применения в электронике / И.С. Рез, Ю.М. Поплавко. - М.: Радио и связь. 1989. 287 с.
70. Gerson, R. Dielectric Constant of Lead Titanate Zirconate Ceramics at High Frequency / R. Gerson, J.M. Peterson, D.R. Rote - J. of Appl Phys, Vol. 34, №11, P. 3242–3245.

71. Григорьев, А.Д. Электродинамика и техника СВЧ / А.Д. Григорьев. - Энергия, М.: 1990. - С. 335
72. Патент РФ №2256634. Способ металлизации пьезокерамических элементов. Опублик. 20.07.2005. Бюл. № 20
73. Directive 2002/95/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union. 2011. V. 174. No 54. P. 88.
74. Технический регламент Евразийского экономического союза «Об ограничении применения опасных веществ в изделиях электротехники и радиоэлектроники» (ТР ЕАЭС 037/2016). Принят решением Совета Евразийской экономической комиссии от 18 октября 2016 года № 113.
75. Rodel, J. Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application / J. Rodel, K.G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, D. Damjanovic // J. of the European Ceramic Society. – 2015. - V. 35, Is.6. - P.1659.
76. Резниченко, Л.А. Бессвинцовое сегнетопьезоматериаловедение: ретроспектива – современность – прогнозы / Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко // Инноватика и экспертиза. - 2013. Вып. 1 (10). - С. 227.
77. Malic, B. Lead-free piezoelectrics based on alkaline niobates: synthesis, sintering and microstructure / B. Malic, A. Bencan, T. Rojac, M. Kosec // Acta Chim. Slov. - 2008. - V. 55. No 4. P. - 719.
78. Иваненко, В.И. Синтез сегнетоэлектрических и люминесцентных сложных оксидов редких элементов / В.И. Иваненко, Э.П. Локшин, О.Г. Громов, В.Т. Калинин // Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН. - 2009. - С. 153.
79. Резниченко, Л.А. Бессвинцовые сегнетопьезоэлектрические поликристаллические материалы на основе ниобатов щелочных металлов: история, технология, перспективы / Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, К.П. Андрюшин. // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. - 2013. - № 11. - С. 30.

80. Wu, J. Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: past, present, and future of phase boundaries / J. Wu, D. Xiao, J. Zhu // *Chem. Rev.* - 2015. V. 115. No 7. - P. 2559.
81. Zhang, Sh. Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT? / Sh. Zhang, R. Xia, Th. R. Shroud // *J. Electroceram.* - 2007. V. 19. - P. 251
82. Malic, B. Sintering of Lead-Free Piezoelectric Sodium Potassium Niobate Ceramics (Review) / B. Malic, J. Koruza, J. Hrescak, J. Bernard, K. Wang, J. Fisher, A. Bencan // *Materials.* - 2015. - V. 8. - P. 8117
83. Malyshkina, O.V. Effect of preparation conditions on the grains formation and domain structure of the sodium niobate ceramics / O.V. Malyshkina, M. Ali, E.V. Barabanova, A.I. Ivanova // *Ferroelectrics.* - 2020. - V.567(1). - P. 197
84. Таишев, С. Р. Исследования процессов металлизации пьезоэлементов для повышения стабильности параметров / С. Р. Таишев // *Измерение. Мониторинг. Управление. Контроль.* - 2019. - №3(29). - С. 95–101
85. Малыхин А. Ю., Панич А. Е., Скрылёв А. В., Нагаенко А. В., Немыкин В.В. Влияние способа нанесения электродов на прочность пьезокерамики / А.Ю. Малыхин, А.Е. Панич, А.В. Скрылёв, А.В. Нагаенко, В.В. Немыкин // *Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (анализ современного состояния и перспективы развития) Труды Четвёртого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума: в 2-х томах.* - 2015. - С. 62–65.
86. Barabanova, E.V. Dielectric response relaxation of PZT ceramics after electroding / E.V. Barabanova, O.V. Malyshkina, S.I. Pugachev // *Ferroelectrics.* - V.497:1. - P. 74–78.
87. Goldstein, J.I. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* New York / J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C. Fiori, E. Lifshin // Plenum Press. - 1981.

88. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, Д. Джой, Ч. Фиори, Ф. Лифшин. - в двух книгах. Пер. с англ. — М.: Мир, 1984. - 303 с.
89. Electron Beam Testing Technology Editing by T.L.Thong, New York: Plenum Press. - 1993.
90. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов. - Н. Новгород: изд-во Института физики микроструктур РАН, 2004. – 115 с.
91. Kholkin, A.L. Nanoscale characterization of polycrystalline ferroelectric materials for piezoelectric applications / A.L. Kholkin, I.K. Bdikin, D.A. Kiselev, V.V. Shvartsman, S.-H. Kim // J Electroceram, 2007. - V. 19. - P. 81–94.
92. Gruverman, A., Alexe, M. & Meier, D. Piezoresponse force microscopy and nanoferroic phenomena / A. Gruverman, M. Alexe, D. Meier. - *Nat Commun* 2019. - V.10, Article number: 1661 (9).
93. Гаврилова, Н.Д. Особенности диэлектрического отклика кристаллов триглицинсульфата вблизи точки Кюри / Н.Д. Гаврилова, А.А. Железняк, А.М. Лотонов, В.К. Новик // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Тверь: ТвГУ, 2002. С. 15 – 25.
94. Jonscher, A. K. Review A new understanding of the dielectric relaxation of solids / A. K. Jonscher // *Journal of Materials Science*. 1981. V.16. P. 2037-2060.
95. Jonscher, A. K. "Universal" response of hopping carriers / A. K. Jonscher // *Journal of Materials Science Letters*. 1998. V.17. P. 1975-1977.
96. Jonscher, A. K. Low-loss dielectrics / A. K. Jonscher// *Journal of Materials Science*. 1999. V.34. P. 3071– 3082.
97. Jonscher, A.K. Dielectric relaxation in solids / A.K. Jonscher // London. 1983. 400 p.

98. Jonscher, A.K. Universal relaxation law / A.K. Jonscher // London: Chelsea Dielectrics Press Ltd., 1996. – 415 p.
99. Галиярова, Н.М. Эмпирическое описание областей диэлектрической дисперсии с линейной зависимостью между проницаемостью и потерями / Н.М. Галиярова // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Тверь: ТГУ. – 1991. – С. 98–104.
100. Галиярова, Н.М. Медленная релаксация поляризации и особенности низкочастотного диэлектрического спектра триглицинсульфата в области фазового перехода / Н.М. Галиярова // ФТТ. – 1989. – Т. 31. – № 11. – С. 248–252.
101. Малышкина, И. А. Особенности низкочастотных диэлектрических спектров кристаллов обычной и дейтерированной сегнетовой соли в окрестности точек верхних фазовых переходов / И.А. Малышкина // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. – Изд. ТвГУ. – 2002. – С. 86–92.
102. Малышкина, И. А. Диэлектрические спектры и эффекты проводимости в сульфированном политетрафторэтилене (NAFION) в ненабухшем состоянии / И.А. Малышкина, С.Е. Бурмистров // Вестник Московского университета. Сер. 3: Физика. Астрономия. – 2006. – № 2. – С. 54–57.
103. Гаврилова, Н. Д. Низкочастотные диэлектрические свойства и проводимость системы поливинилкапролактама-вода / Н.Д. Гаврилова, И.А. Малышкина, Е.Е. Махаева // Вестник Московского университета. Сер. 3: Физика. Астрономия. – 2011. – № 1. – С. 44–48.
104. Малышкина, О.В. Формирование микроструктуры керамики многослойных актюаторов / О.В. Малышкина, А.Ю. Елисеев, В.А. Головнин, А.В. Дайнеко, А.И. Иванова, Е.В. Барабанова // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015, № 9, С. 40–44.

105. Панич, А.А. Свойства пьезокерамического материала ЦТБС-3, синтезированного с использованием активных прекурсоров / А.А. Панич, С.Н. Свирская, Е.В. Карюков, А.В. Скрылев, А.Ю. Малыхин, Т.В. Вотина // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 3. URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=13149>.
106. Патент RU 2514353С1. Дата заявки 20.12.2014
107. Malyshkina, O.V. Effect of sintering temperature on dielectric properties of barium titanate ceramics and composite / O.V. Malyshkina, G.S. Shishkov, A.A. Martyanov, A.I. Ivanova // Modern Electronic Materials. – 2020. – V. 6 (4). P. 141–146.
108. Randall, C.A. Ferroelectric domain configurations in a modified-PZT ceramic / C.A. Randall, D.J. Barber, R.W. Whatmore // J. of MATERIALS SCIENCE. – 1987. – V. 22. P. 925-931.
109. Dunn, S. Ultra high resolution of PZT 30/70 domains as imaged by PFM / S. Dunn, C.P. Shaw, Z. Huang, R.W. Whatmore // Nanotechnology. – 2002. – V.13. – P. 456-459.
110. Ricote, J. Studies of the Ferroelectric Domain Configuration and Polarization of Rhombohedral PZT Ceramics / J. Ricote, R.W. Whatmore, D.J. Barber // J. Phys.: Condens. Matter. – 2000. – V.12. – P. 323-337.
111. Zinchenko, S.P. Online in-situ control of lead zirconate titanate film growth in gas discharge chamber / S.P. Zinchenko, A.P. Kovtun, G.N. Tolmachev // Technical Physics Letters. – 2010. – V.36. №5. – P. 474-477.
112. Shturman, I. Effect of LaNiO₃ electrodes and lead oxide excess on chemical solution deposition derived Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ films / I. Shturman, G.E. Shter, A. Etn, G.S. Grader // Thin Solid Films. – 2009. – V.517. – P. 2767-2774.
113. Ambika, A. Deposition of PZT thin films with {001}, and {111} crystallographic orientations and transverse piezoelectric characteristics / A. Ambika, V. Kumar, K. Tomioka, I. Kanno // Adv. Mat. Lett. – 2012. – V.3(2). – P. 102-106.

114. Малышкина, О.В. Пористая керамика системы ниобата калия-натрия / О.В. Малышкина, Д.В. Мамаев, А.И. Иванова // Сборник научных трудов "Нанозфизика и наноматериалы" международного симпозиума. Санкт-Петербург. 27-28 ноября 2019. С.152-157
115. Еремкин, В.В. Пьезокерамика ЦТС с пониженной температурой спекания / В.В. Еремкин, В.Г. Смотриков // Труды Кольского научного центра. Химия и материаловедение, 2018. вып. 2(2), С.607–611