

ТОПЧИЁВ АНАТОЛИЙ АНДРЕЕВИЧ

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

Специальность: 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тверь – 2021

Работа выполнена на кафедрах «Технической физики и инновационных технологий» и прикладной физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет».

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор **Малышкина Ольга Витальевна**.

**Официальные
оппоненты:**

Яковлев Виктор Борисович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор РАН, ФГБУН «Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН», главный научный сотрудник отдела разработок и исследований микро- и наносистем;

Киселев Дмитрий Александрович, Ph.D., кандидат физико-математических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», заведующий лабораторией физики оксидных сегнетоэлектриков

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет»

Защита состоится 19 ноября 2021 г. в 14:30 на заседании диссертационного совета 24.2.411.03 при Тверском государственном университете по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ТвГУ по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Трехсвятская, д. 16/31 и в сети Интернет на сайте Тверского государственного университета <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Е.В. Барабанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 пьезоэлектрических 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 пьезоэлектрических 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 (IWRFF), 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, определена цель исследований, поставлены задачи работы. Показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, публикациях по теме диссертации, личном вкладе автора, структуре и объеме работы.

Первая глава посвящена обзору литературы и постановке задачи исследований. Представлено описание микроструктуры сегнетоэлектрических керамик. Приведены результаты исследования основных диэлектрических характеристик исследуемых материалов: пьезоэлектрической кера-

мики цирконата-титаната свинца (ЦТС). Рассмотрена фазовая диаграмма системы ЦТС, кристаллографические формы существования ЦТС. Отмечены модификаторы, вводимые в керамику ЦТС для улучшения характеристик в зависимости от конкретного применения.

В литературном обзоре подробно описаны способы металлизации пьезоэлектрических керамик. Особое внимание уделено сравнительно новому способу – металлизации в ВЧ или СВЧ электромагнитном поле.

На основе анализа литературных данных сформулирована постановка задач исследований.

Во второй главе описаны используемые в работе современные экспериментальные методики по исследованию структуры: растровой электронной микроскопии (РЭМ) и режим микроскопии пьезоотклика (PFM) атомно-силовой микроскопии (АСМ); и диэлектрических свойств.

Приведены сравнительные исследования боковых сколов и фронтальной поверхности сегнетоэлектрической керамики (рис. 1).

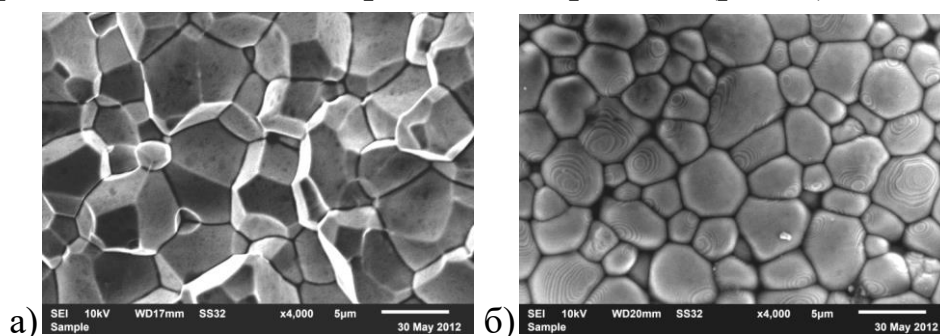


Рис. 1. РЭМ изображение структуры зерен на боковом сколе (а) и фронтальной поверхности

Отмечается отсутствие существенных различий в форме и размерах зерен в глубине образца и на поверхности, в тоже время у зерен на свободной (фронтальной) поверхности наблюдаются ступени роста, свидетельствующие о том, что процесс рекристаллизации в ходе спекания на поверхности образца осуществляется за счет бокового роста зерен. В центральной части, в связи с плотной упаковкой, рост зерен происходит за счет поглощения одних зерен другими.

При отработке анализа дисперсии диэлектрической проницаемости показано, что частотные зависимости диэлектрической проницаемости можно исследовать либо на не поляризованных образцах, либо исключать из анализа частотный диапазон, соответствующий частотам пьезорезонанса, поскольку в данном частотном диапазоне существуют аномалии на частотной зависимости электрической ёмкости, и, следовательно, диэлектрической проницаемости (рис. 2).

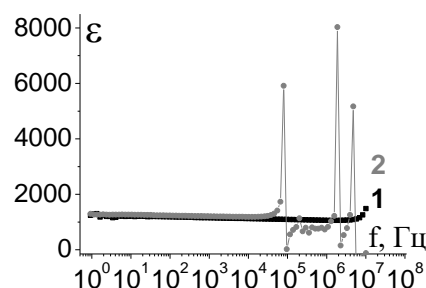


Рис. 2. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости неполяризованного (1) и поляризованного (2) образца ЦТС.

В третьем пункте главы перечислены исследуемые в диссертации модифицированные составы ЦТС:

ЦТС-19 – $Pb_{0,95} Sr_{0,05} (Zr_{0,53} Ti_{0,47}) O_3 + 1\% Nb_2O_5$;

ЦТБС – $Pb_{0,75} Ba_{0,25} (Zr_{0,53} Ti_{0,47}) O_3 + 0,08\% SrCO_3$;

ЦТССТ – $98\% \text{ ЦТС-19} + 2\% (ZnO + Bi_2O_3 + MnO_2) + 0,65\% La_2O_3$;

ЦТСНВ – $Pb_{0,813} Sr_{0,044} (Na_{0,419} Bi_{0,527})_{0,143} (Zr_{0,5636} Ti_{0,4364}) O_3$;

ЦТС-46 – шихта содержит оксиды (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 [1]. Заготовки предоставлены ОАО «НИИ «Элпа», г. Зеленоград.

Представлен технологический регламент (таблица 1) спекания образцов ЦТС-46, на основании которого обоснован выбор режимов спекания исследуемых в диссертации образцов. 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 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

В третьей главе рассмотрено влияния модификаторов на структурные особенности промышленных составов керамики ЦТС и равномерность их вхождения в образцы. Количественный анализ элементного состава выполняется на энергодисперсионном спектрометре INCA Energy+ РЭМ (п.1 глава 2) по характеристическому спектру элементов. В таблице 2 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).

Таблица 2. 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

Для всех составов характерно повышенное содержание кислорода и пониженное содержание свинца, по сравнению теоретическими (химическая формула) данными (табл. 2). Такое расхождение объяснено 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. 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. В тоже время натрий, не смотря на малое процентное содержание в составе ЦТСНВ, обнаружен во всех спектрах.

Поскольку основное применение пьезоэлектрических керамик связано с воздействием электрических полей, в диссертации был проведен цикл исследований по выяснению влияния способа нанесения электродов (по промышленной технологии и СВЧ–металлизация) на структуру и диэлектрические свойства керамик ЦТС с различными модифицирующими добавками. Основной целью данного исследования было установление влияния разогрева поверхности образцов в процессе металлизации на структуру зерен и вхождение серебряной пасты в образец.

Для всех исследуемых образцов (керамики ЦТС-19, ЦТССт, ЦТБС), раздел электрод – керамика проявляется достаточно четко не зависимо от

способа металлизации (рис.3). Результат анализа элементного состава на боковых сколах в приэлектродной области, показал отсутствие материала электрода (серебра) в области керамики у всех исследуемых образцов не зависимо от вида керамики и способа металлизации.

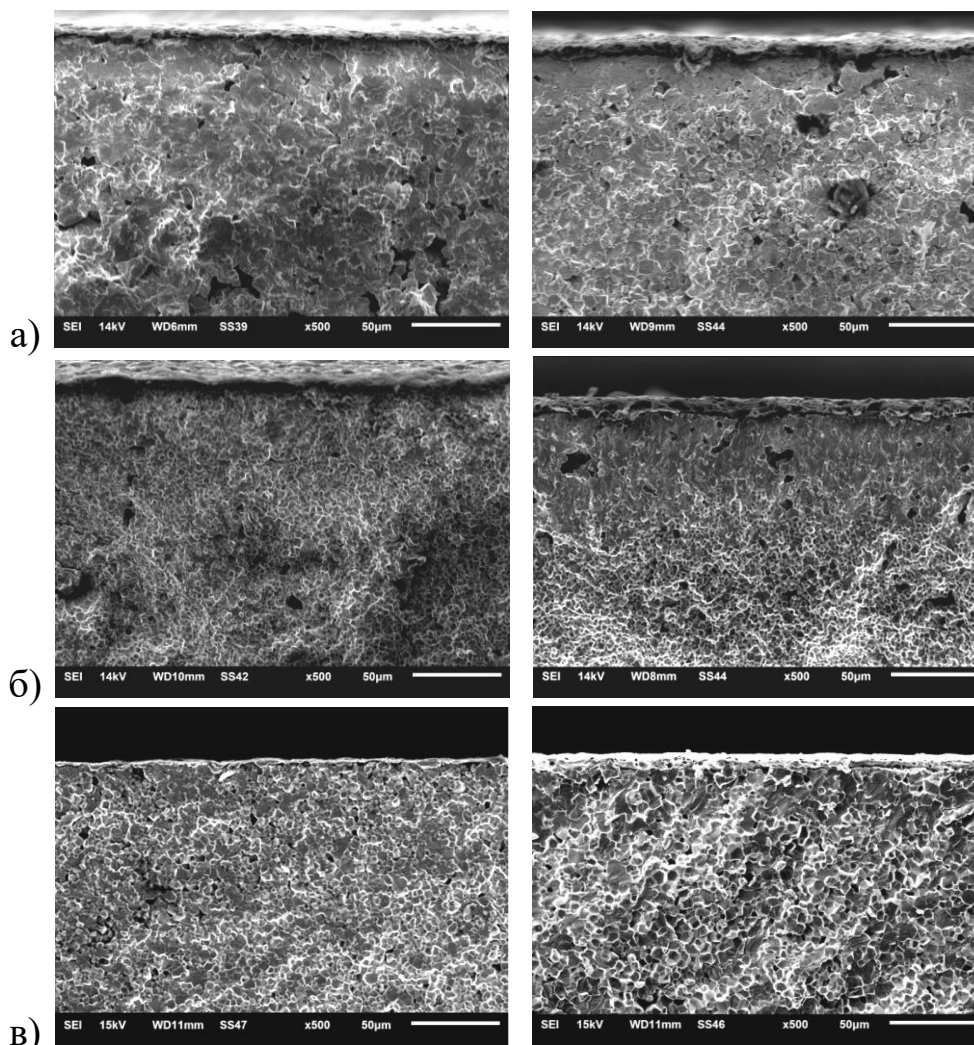


Рис. 3. РЭМ изображения края бокового скола образцов керамик ЦТС-19 (а), ЦТССт (б) и ЦТСБ (в) с промышленными электродами (слева) и СВЧ-металлизацией (справа). Масштабная метка 50 мкм

Необходимо отметить, что у образцов керамики ЦТС-19 в процессе промышленной металлизации в приповерхностной области наблюдается достаточно сильное «спекание» зерен на глубину до 250 мкм, для образцов керамики ЦТБС глубина «спекания» оставляет 100 – 150 мкм. У материала ЦТССт подобного «спекания» зерен в процессе промышленной металлизации не наблюдается. В отличие от образцов с промышленным способом нанесения электродов, у образцов после СВЧ металлизации «спекание» зерен вблизи поверхности наблюдается только на незначительной глубине до ~ 60 мкм у всех исследуемых составов. 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 серебросодержащей пасте, что способствует интенсивному нагреву металлизированной поверхности, при этом температура вблизи поверхности превышает температуру в глубине образца.

Оценка размеров зерен по изображениям структуры керамик показала, что если незначительная добавка марганца и висмута приводит к уменьшению размера зерен керамики ЦТССт по сравнению с керамикой ЦТС-19, то включение титаната бария в состав ЦТС на размер зерен не влияет.

Исследования комплексной диэлектрической проницаемости в интервале частот 20 Гц – 1 МГц показали отсутствие дисперсии и не выявили существенных различий в ходе частотных зависимостей действительной и мнимой составляющих у образцов с разным типом электродов. Несмотря на различие в структуре у образцов керамик с различными модифицирующими добавками, дисперсионные зависимости диэлектрической проницаемости в этом частотном диапазоне аналогичны. В тоже время в низкочастотном диапазоне (0,1 – 10 Гц) проявляются существенные различия в поведении дисперсионных зависимостей керамик ЦТС-19 и ЦТССт. У образца ЦТС-19 на частотах ниже 5 Гц имеет место резкий рост мнимой части диэлектрической проницаемости и «разброс» действительной части. В тоже время у образцов керамики ЦТССт, в области частот 5 – 10 Гц, наблюдается максимум мнимой части диэлектрической проницаемости, и резкий рост действительной части, что свидетельствует о наличии релаксационных процессов на низких частотах. Анализ релаксационных процессов был проведен для образцов ЦТССт с тремя типами электродов: промышленная металлизация, СВЧ-металлизация, а также с электродами, нанесенными в лабораторных условиях специальной серебряной пастой Silberleitlack (рис. 4). Положение максимума на частотной зависимости мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon''(f)$, и, следовательно, вид диаграмм дисперсии, зависит от типа электрода образца.

Наблюдаемому диэлектрическому отклику соответствует процесс миграционной (объемно-зарядовой) поляризации, которая приводит к потерям на инфранизкой частоте (10^{-3} - 10^2 Гц) и является обычной для неоднородных диэлектриков [2]. 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 наиболее вероятные времена релаксации подтверждают предположение о том, что диэлектрические потери в исследуемых образцах связаны с миграционным механизмом. Значительно большее время релаксации, имеющее место у образца с СВЧ-

металлизацией обусловлено, по всей видимости, изменением структуры вблизи поверхности, т.е. наличием четкой границы раздела: «спеченная» область – «не спеченная» область (рис. 3), так как существование объемно-зарядной поляризации связывается с накоплением электрических зарядов на границах неоднородностей (в частности зерен и пор).

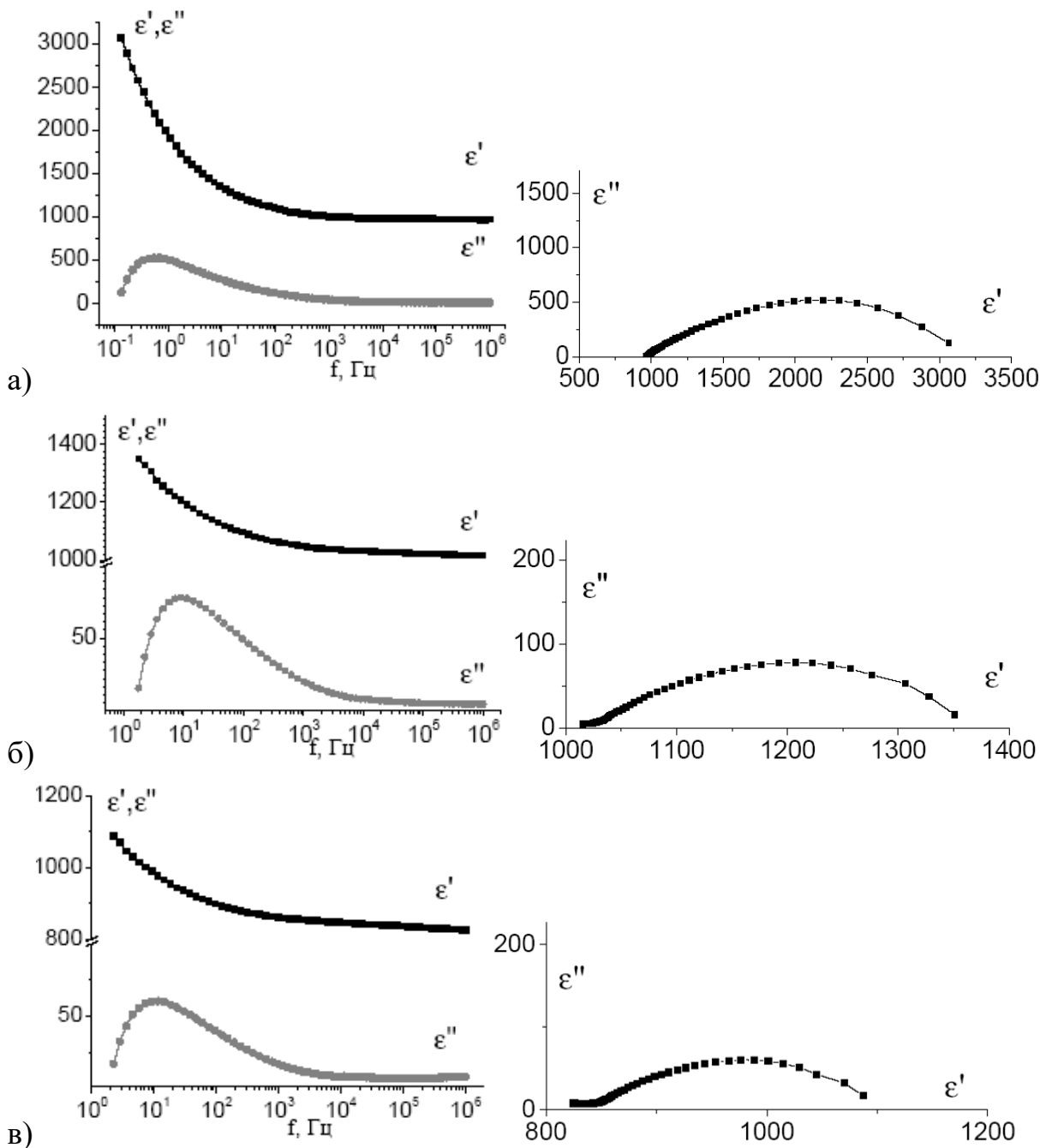


Рис. 4. Зависимость действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости (слева) и диаграммы дисперсии $\epsilon''(\epsilon')$ (справа) образцов керамики ЦТССТ с СВЧ–металлизацией (а), промышленной металлизацией (б) и электродами, нанесенными серебряной пастой (в).

У образца ЦТС-19 на частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости отсутствует максимум, а на диаграмме дисперсии $\epsilon''(\epsilon')$ – дуга окружности. В тоже время рост мнимой части диэлек-

трической 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. Следовательно, введение модификаторов в виде оксидов цинка, висмута и марганца приводит не только к уменьшению размера зерен керамики ЦТС, но и оказывает влияние на частотный диапазон диэлектрической дисперсии.

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

Четвертая глава посвящена сравнительному анализу физических свойств образцов сегнетоэлектрической керамики системы цирконат-титанат свинца (ЦТС-46), спеченных при различных температурах с выдержкой во времени и без. Показано, что в интервале температур спекания 890 – 950 °С, размер зерна увеличивается с увеличением температуры спекания, тогда как при дальнейшем увеличении температуры (с 950 до 970 °С) увеличения размера зерен не наблюдается. Таким образом, у керамики ЦТС-46, как и у керамики титаната бария [3], существует «пороговая» температура спекания – 950°С, выше которой рост зерен в процессе рекристаллизации прекращается. Принципиальное различие, при всех исследуемых температурах спекания, наблюдается в упаковке зерен (табл.3). В образцах, спеченных без выдержки во времени, существуют мелкие зерна «прилепленные» к большим. Поскольку у образцов, спекаемых с выдержкой при температуре спекания, таких зерен не наблюдается, можно предположить, что в процессе выдержки рост крупных зерен происходит за счет мелких.

Таблица 3. АСМ изображения поверхности ЦТС–46, видимое поле 10 ×10 мкм

Температура спекания	910	950	970
без выдержки			
с выдержкой			

Исследования на РЭМ выявили области с аномальной структурой у образцов, спеченных при температурах 890 – 930 °С (рис. 5). Кроме зерен обычной формы, у этих образцов наблюдаются «спёки» значительно большего размера. Исследования элементного состава позволили выявить природу аномальных областей: химический состав матрицы полностью соответствует химической формуле ЦТС (это элементы, образующие кристаллическую решетку керамики ЦТС); в «спёках» присутствуют элементы, входящие в состав модифицирующих оксидов. Причем, у образцов, спеченных при температуре 930°С структура, состоящая из модифицирующих добавок, наблюдалась только у образца без выдержки.

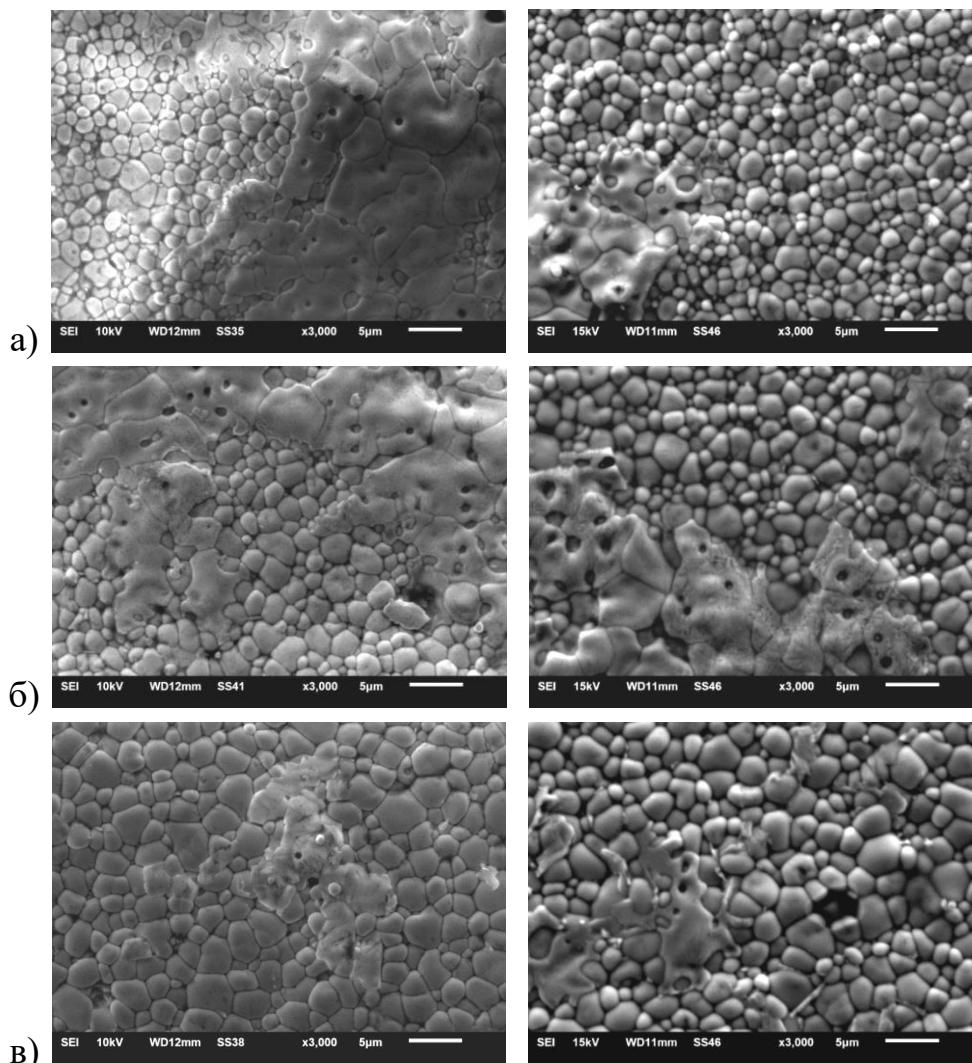


Рис. 5. РЭМ изображения поверхности образцов ЦТС–46 с аномальными образованиями, масштабная метка 5 мкм, температура спекания: а) 890, б) 910 и в) 930 °С. Слева с выдержкой, справа без выдержки.

Таким образом, сделан вывод о том, что элементы модифицирующих оксидов материала ЦТС–46, составляющие эти образования, улетучиваются в процессе спекания. Критическим является диапазон температур 930 – 950 °С. Если выдерживать при 930 °С, этой температуры доста-

точно для их улетучивания. Если образцы получены без выдержки, то элементы улетучиваются в процессе нагрева от 930 до 950 °С.

Исследование доменной структуры методом PFM (рис. 6) выявили, что домены образцов, спеченных при 860 и 890°С, имеют произвольную форму с нечеткими границами раздела; У образцов, спеченных при 910 и 930 °С, преобладают домены произвольного размера и формы, но в отдельных зернах проявляются и полосовая доменная структура. У образцов, спекаемых с выдержкой при температуре спекания, полосовая доменная структура хорошо просматривается уже при температуре спекания 910°С, тогда как у образцов, спеченных без выдержки, полосовые домены хорошо различимы только при температуре спекания 930°С. Ширина полосовых доменов в среднем составляет 100–200 нм. Необходимо отметить, что у областей, имеющих вид «спёков» доменную структуру выявить не удалось. Таким образом, у образцов, синтезированных при температурах 890 – 930 °С, основная матрица, представляющая собой непосредственно цирконат–титанат свинца, обладает сегнетоэлектрическими свойствами, тогда как твердый раствор, образованный модифицирующими оксидами, ими не обладает.

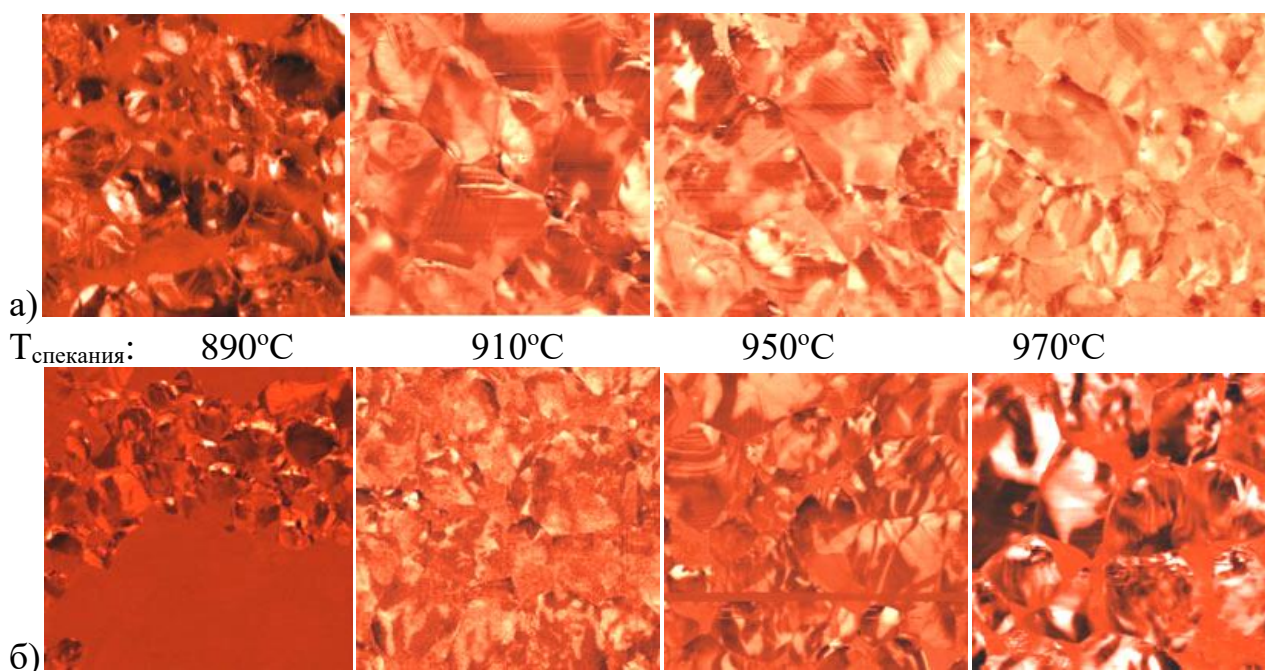


Рис. 6. PFM изображения поверхности ЦТС–46. Видимое поле 10 × 10 мкм.

Сравнительный анализ частотных зависимостей диэлектрической проницаемости выявил наличие у образцов, спеченных без выдержки, аномалии в области низких частот, отсутствующие у образцов, спеченных с выдержкой во времени. Поскольку аномалии на низких частотах обычно связывают с существованием миграционной поляризации, обусловленной движением объемных зарядов на границах зерен, то можно

предположить, что выдержка во времени при температуре спекания приводит к «рассасыванию» объемного заряда.

То, что аномальное поведение диэлектрической проницаемости на низких частотах обусловлено миграционной поляризацией, подтверждено сравнением результатов первичных измерений частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости с измерениями, проведенными после исследования на РЭМ (т.е. после облучения образцов пучком электронов).

Слабо выраженная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости материала ЦТС-46 от частоты на низких частотах и отсутствие максимума мнимой части диэлектрической проницаемости не позволили провести анализ релаксационных процессов. Так, для образцов, спеченных при пониженных температурах спекания (до 930°C включительно), наблюдается только часть дуги окружности, соответствующая более высоким частотам, ход которой аналогичен диаграммам дисперсии образцов материала ЦТССт (см. рис.4). 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 $\epsilon''(\epsilon')$ образцов ЦТС-46, спеченных при температурах 950 и 970 °C, аналогичны диаграммам дисперсии образцов ЦТС-19.

Данный результат полностью коррелирует с результатами по температурному диапазону существования аномальной структуры, содержащей модифицирующие оксиды, испаряющиеся в интервале температур от 910 до 930°C. Именно у образцов, спеченных при этих температурах, на диаграммах дисперсии присутствует дуга окружности, исчезающая для образцов, спеченных при более высоких температурах. По всей видимости, релаксационные процессы имеющие место в образцах, спеченных при пониженных температурах, связаны с наличием в структуре «спёков», образованных модифицирующими оксидами, и исчезающих при повышении температуры спекания.

Сравнение частотных зависимостей диэлектрической проницаемости образцов ЦТС-46 с аналогичными зависимостями других составов ЦТС 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 (~ 5Гц). В тоже время, для образцов ЦТС-46, выдержанных при температуре спекания, он расширяется в область низких частот до 0,5 Гц. Поскольку роль модифицирующих оксидов состоит именно в изменении свойств материала, то естественно предположить, что именно введение в состав ЦТС-46 соответствующих

оксидов является причиной различия в поведении диэлектрической проницаемости на низких частотах.

В тоже время, 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.

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

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 пирокла) 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.

Основные результаты диссертации опубликованы

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. Malyschkina, A.A. Topchiev, S.I. Pugachev // Ferroelectrics. 2015. V. 479:1. P. 43-47.
- A3. Malyschkina, O.V. Effect of metallization on the physical properties of piezoceramics / O.V. Malyschkina, 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.

- А6. Барабанова, Е.В. Формирование сегнетоэлектрических свойств керамики системы ЦТС в процессе спекания / Е.В. Барабанова, О.В. Малышкина, А.А. Топчиёв, 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 .
- А7. Барабанова, Е.В. Влияние электродов на диэлектрические свойства керамики на основе системы ЦТС / Е.В. Барабанова, О.В. Малышкина, А.А. Топчиёв, С.И. Пугачев // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2013. Т. 13. № 2. С. 70-73.
- А8. 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.

Цитируемая литература:

1. Патент RU 2514353С1. Дата заявки 20.12.2014
2. Рез, И.С. Диэлектрики: Основные свойства и применения в электронике / И.С. Рез, Ю.М. Поплавко. - М.: Радио и связь. 1989. 287 с.
3. 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.

Подписано в печать 17.09.2021. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.
Усл. печ. л. 1,16. Тираж 100 экз. Заказ № 280.
Издательство Тверского государственного университета
Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер. 12, корпус Б.
Тел.: (4822) 35-60-63