

УДК 666.655

**ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПЬЕЗОКЕРАМИКИ ИЗ ТИТАНАТА БАРИЯ**

А.А. Прач, В.В. Заречнев, И.О. Парий

Научный руководитель: доцент, д.т.н., Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: nastya.prach@mail.ru

**INFLUENCE OF PHASE COMPOSITION ON ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF
BARIUM TITANATE PIEZOELECTRIC CERAMICS**

A.A. Prach, V.V. Zarechnev, I.O. Pariy

Scientific Supervisor: Associate Professor, Dr. R.A. Surmenev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: nastya.prach@mail.ru

***Abstract.** In the present study, we investigated the influence of phase transformations and dielectric properties of barium titanate ceramics. The obtained ceramic samples were sintered at 950 °C and 1350 °C. It was revealed that sintering of ceramics at 1350 °C allows obtaining a stable tetragonal phase at room temperature.*

Введение. По мере того, как все больше внимания уделяется постепенному отказу от токсичных материалов в промышленных продуктах, наблюдается интенсификация исследовательской деятельности по материалам, не содержащим свинец. Бессвинцовая сегнетоэлектрическая керамика из титаната бария (ВТ) имеет значительно более низкие значения пьезоотклика и диэлектрической проницаемости, чем у сегнетоэлектрической керамики на основе свинца. Однако, несмотря на ее недостатки керамика из титаната бария по-прежнему является одной из самых широко используемых для производства многослойных конденсаторов, ультразвуковых преобразователей и устройств накопления энергии [1, 2]. Значительное влияние на свойства керамических материалов на основе титаната бария оказывают технологические параметры, такие как температура отжига, давление при прессовании и количество введенной технологической связки [3]. Варьируя такие параметры можно получить пьезоэлектрическую керамику с диэлектрическими свойствами сопоставимыми со значениями свинцовой керамики [4].

Таким образом, целью данной работы является исследование влияния технологических параметров на электрофизические свойства пьезокерамики из титаната бария.

Экспериментальная часть. В качестве исходного материала был использован коммерческий нанопорошок титаната бария (BaTiO_3 , Sigma Aldrich) кубической фазы. Для преобразования кубических частиц титаната бария в частицы тетрагонального титаната бария часть порошка BaTiO_3 предварительно отжигали при 1000°C в течение 3 часов [5, 6]. После этого к порошку добавляли связующее (12% мас.) и прессовали на гидравлическом прессе (РП1-40, Violent, Россия) при давлении 3 МПа в форме таблеток.

Полученные таблетки подвергались обжигу на воздухе при 950°C и 1350°C со скоростью нагрева 15°C/мин в течение 5 ч. и остывали вместе с печью. Для обжига при 1350°C использовался

предварительно обожженный порошок. В результате спекания были получены керамические образцы BaTiO₃ цилиндрической формы, высотой 1,82 – 2,84 мм, диаметром 10 мм.

Структурные исследования выполнялись с помощью метода рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000.

Анализ полученных данных и уточнение по методу Ритвельда проводили с помощью программы Match (базы данных Crystallography Open Database (COD), The Materials Project и The inorganic crystal structure database ICSD #244092, #252558).

Значения пьезоэлектрической постоянной d_{33} были измерены спустя стуки после поляризации при комнатной температуре с помощью Piezo d_{33} Test System (APC International Ltd.).

Результаты. По данным рентгенофазового анализа, образцы, отожженные при температуре 1350°C, обладали стабильной при комнатной температуре сегнетоэлектрической тетрагональной фазой с параметрами решетки $a = b = 3,9928 \text{ \AA}$ и $c = 4,0313 \text{ \AA}$. Структура образца, изготовленного без предварительного отжига, преимущественно представлена кристаллической кубической фазой. Кубическая симметрия также обнаружена с помощью уточняющего анализа Ритвельда. Значения факторов расхожимости не превышало 9% для образцов, отожженных при 950°C ($R_{wp}=7,6 \%$) и 1350°C ($R_{wp}=8,7 \%$), что позволяет сделать вывод об однородности фазового состава полученной керамики.

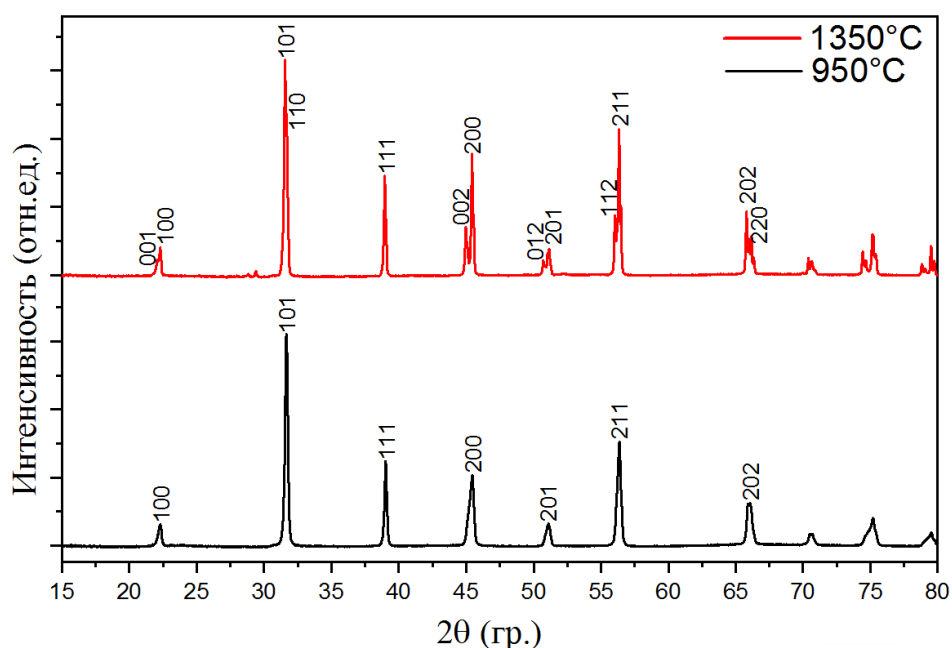


Рис. 1. Рентгенограмма образцов после отжига при 950°C и 1350°C

Таблица 1

Фазовая структура полученной керамики

Значения	950°C	1350°C
R_{wp} , %	7,6	8,7
a , c , Å	4,0075	3,9928; 4,0313
Пространственная группа	Pm – 3m	P4mm

Значения пьезоэлектрической константы d_{33} полученных образцов до отжига не установлены, т.к. непосредственно после спекания сегнетоэлектрическая керамика не обладает полярностью и не проявляет пьезосвойств.

Так как пьезоэлектрические свойства для ориентированной керамики, лучше, чем для произвольно ориентированной керамики, для изменения ориентации кристаллитов в керамики была проведена поляризация в электрическом поле 6 кВ/мм в среде силиконового масла и температуре 115°C в течение 30 минут.

Предварительный отжиг нанокристаллического порошка титаната бария привел к увеличению размеров частиц. Известно [7], что стабильная при комнатной температуре кубическая фаза BaTiO₃ возможна при размере частиц менее 90 нм. Таким образом, при охлаждения после отжига до комнатной температуры произошло фазовое превращение из кубической формы в тетрагональную.

Заключение. Изучено влияние температуры спекания на свойства пьезоэлектрической керамики из титаната бария. Установлено, что предварительное прокаливание керамики при высоких температурах позволяет перевести BaTiO₃ из стабильной при комнатной температуре кубической фазы в сегнетоэлектрическую тетрагональную.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hao J., Li W., Zhai J., Chen H. Progress in high-strain perovskite piezoelectric ceramics // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2019. – V.135. – P. 1–57.
2. Shen Z. et al. BaTiO₃–BiYbO₃ perovskite materials for energy storage applications // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – V. 3., №. 35. – P. 18146-18153.
3. Буш А. А., В. П. Сиротинкин, С. А. Иванов. Кубическая и тетрагональная модификации в керамических образцах BaTiO₃: рентгеноструктурное исследование методом Ритвельда // Кристаллография. – 2020. – Т. 65., № 6. – С. 978–985.
4. Karaki T., Yan K., Adachi M. Subgrain microstructure in high-performance BaTiO₃ piezoelectric ceramics // Applied physics express. – 2008. – V. 1., №. 11. – P. 111402.
5. Lee S.H., Choi Y.C., Kim M.S. et al. Fabrication and characterization of piezoelectric composite nanofibers based on poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) and barium titanate nanoparticle // Fibers Polym. – 2020. – V. 21. – P. 473–479.
6. Пат. 6808697 США. МПК H01G4/1227. Spherical tetragonal barium titanate particles and process for producing the same / Harada T., Mishima Y., Okazaki S., Kurokawa H., Unemoto H., Murashige K., Kanasaki T. Заявлено 11.07.2000; Опубл. 11.07.2004.
7. Yen F. S., Hsiang H. I., Chang Y. H. Cubic to tetragonal phase transformation of ultrafine BaTiO₃ crystallites at room temperature // Japanese journal of applied physics. – 1995. – V. 34., №. 11R. – P. 6149.