

УДК 666.655

**ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ  
ТИТАНАТА БАРИЯ**

А.А. Прач, Д.С. Дабаева, А.А. Волов

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [dsd12@tpu.ru](mailto:dsd12@tpu.ru)

**PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED CERAMICS BASED ON BARIUM  
TITANATE**

A.A. Prach, D.S. Dabaeva, A.A. Volov

Scientific Supervisor: Prof. Dr. R.A. Surmenev

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

E-mail: [dsd12@tpu.ru](mailto:dsd12@tpu.ru)

**Abstract.** *In the present study, we investigated the piezoelectric and dielectric properties of barium titanate ceramics prepared by the Pechini type reaction. The XRD result showed the predominance of the tetragonal phase in BaTiO<sub>3</sub>.*

**Введение.** Титанат бария (BaTiO<sub>3</sub>) относится к большому семейству соединений с общей формулой ABO<sub>3</sub>, называемых перовскитами. Он представляет большой технологический интерес благодаря своим сегнетоэлектрическим свойствам при комнатной температуре [1].

Повышенное внимание к разработке экологически безопасных пьезоэлектрических материалов возникает из-за токсичности пьезоэлектрической керамики на основе свинца Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT). Большой пьезоэлектрический отклик делает BaTiO<sub>3</sub> многообещающим материалом для новой зеленой пьезоэлектрической керамики [2].

Как правило, метод получения порошков оказывает большое влияние на свойства керамики. Высокая чистота и размер зерна порошков играют важную роль в определении фазы, размера кристаллитов и диэлектрических свойств керамики BaTiO<sub>3</sub>. В отличие от традиционного синтеза, методы «мокрой» химии позволяют достичь высокой чистоты при низких температурах и регулировать размер и форму частиц. Фазово-чистый BaTiO<sub>3</sub> получают методами соосаждения, золь-гель, гидротермального синтеза и полимерных прекурсоров. Последний также называется методом Печини, он используется для получения нано- или субмикрочастиц различных оксидов металлов и привлекателен из-за простоты и возможности поддерживать начальную стехиометрию исходного раствора [3].

**Целью данной работы** является изучение пьезоэлектрических свойств наноструктурной керамики BaTiO<sub>3</sub>, полученной методом Печини.

**Экспериментальная часть.** Титанат бария получали, смешав 0,1 моль изопропоксида титана (Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, Sigma Aldrich, 97%) с 0,1 моль карбоната бария (BaCO<sub>3</sub>, Sigma Aldrich) в 4 моль этиленгликоля (ECOS HC, 99,7%) и 800 мл деионизированной воды. Далее в раствор добавили 1 моль лимонной кислоты и нагревали при 75 °С до полного растворения. Полученный раствор упаривали при

135 °С до образования смолы коричневого цвета. Смолу прокаливали при 300 °С в течение 2 ч. Полученную массу измельчали в ступке и отжигали при 900 °С в течение 8 ч.

Навеску порошка титаната бария после отжига смешивали со связующим раствором поливинилового спирта (ПВС) 12 мас.% (PVA,  $M_w = 31000-50000$ ; hydrolysis 98-99%, Sigma Aldrich) и прессовали на гидравлическом прессе (РП1-40, Violent, Россия) при давлении 3 МПа в таблетки диаметром 10 мм. Далее керамические образцы прокаливали при температуре 1350 °С в течение 3 ч со скоростью нагрева 100 °С/ч. Для определения электрических характеристик серебряную пасту наносили на обе стороны таблетки и отжигали при 550 °С в качестве электродов. Поляризацию проводили в электрическом поле 6 кВ/мм в среде силиконового масла и температуре 115 °С в течение 30 минут.

Морфология нанопорошков и керамики титаната бария была исследована с помощью растровой электронной микроскопии (Quanta 200 3D). 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) # 96-152-5438 [4]).

Значения пьезоэлектрической постоянной  $d_{33}$  были измерены спустя сутки после поляризации при комнатной температуре с помощью Piezo  $d_{33}$  Test System (APC International Ltd.). Поляризационные кривые были получены при комнатной температуре и частоте 1 Гц с помощью aix ACCT system TF - analyzer 2000 (Германия).

**Результаты.** Результаты РЭМ позволили установить получение частиц сферической формы. Средний размер частиц находится в диапазоне от 100 до 350 нм, а размер зерен керамики находится в пределах от 6 до 16 мкм.

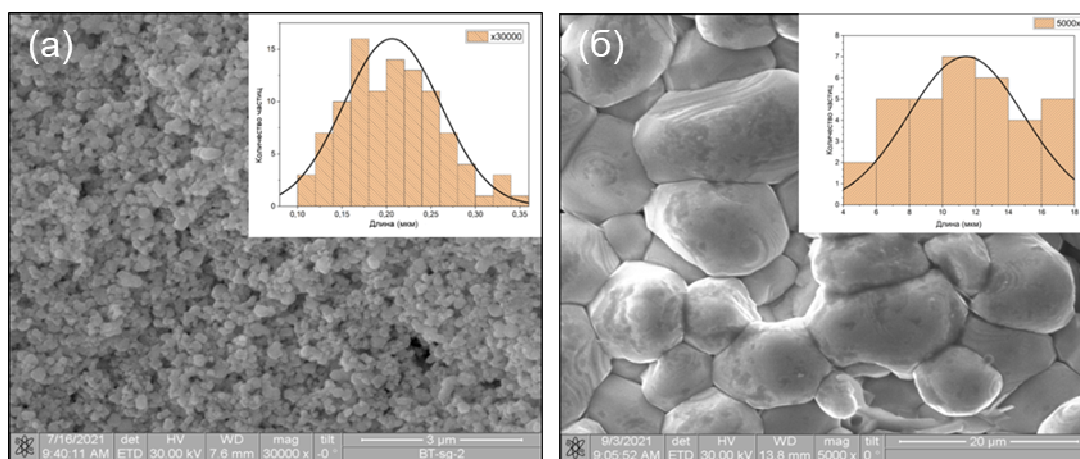


Рис. 1. Микрофотография а) порошка, б) керамики титаната бария

Результаты рентгенофазового анализа указывают на преобладающее формирование тетрагональной фазы BaTiO<sub>3</sub> при нагревании в течение 8 ч при 900 °С. Полный список параметров кристаллической структуры, включая уточненные параметры решетки, фазовый состав и плотность исследуемого порошка, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Фазовая структура порошка титаната бария

Фактор расхожимости			Пространственная группа	Плотность, (г/см <sup>3</sup> )	Параметры решетки
R <sub>wp</sub> , %	$\chi^2$	R <sub>B</sub> , %			
7,8	8	2,7	P4mm	6,0380	a = b = 3,9954 Å; c = 4,0243 Å

Среднее значение пьезомодуля  $d_{33}$ , полученной керамики составляет  $140 \pm 3$  пКл/Н при комнатной температуре.

Значение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре составляет  $\epsilon_r = 4991$ . Поляризационные кривые не выходят на насыщение при значении напряженности электрического поля  $E = 13,53$  кВ/см вследствие токов утечки [5], что может быть объяснено дефектной структурой керамики, а именно структурой границ зерен, миграцией кислородных вакансий из объема керамики к ее поверхности или включениями атомарного водорода [6].

**Заключение.** В ходе исследования был получен титанат бария методом Печини. Полученный порошок имеет структуру перовскита тетрагональной сингонии. Установлено, что средний размер частиц находится в диапазоне от 100 до 350 нм, размер зерен керамики находится в пределах от 6 до 16 мкм, при этом значение пьезомодуля  $d_{33}$  полученной керамики  $140 \pm 3$  пКл/Н.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение #075-15-2021-588 от 1.06.2021). Авторы выражают благодарность Холкину А.Л. (ТПУ).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Markovska I., Georgiev D., Yovkova F. Obtaining of BaTiO<sub>3</sub> powder as dielectric material for capacitor's elements // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2021. – V. 56. – № 1. – P. 161-166.
2. Vaz C.A.F. et al. Epitaxial ferroelectric interfacial devices // Applied Physics Reviews. – 2021. – V. 8. – № 4. – P. 041308.
3. Wu Y.T., Wang X.F., Yu C.L., Li E.Y. Preparation and characterization of barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) nano-powders by Pechini sol-gel method // Materials and Manufacturing Processes. – 2011. – V. 27. – № 12. – P. 1329-1333.
4. Waesche R., Denner W., Schulz H. Influence of high hydrostatic pressure on the crystal structure of barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) // Materials Research Bulletin. – 1981. – V. 16. – № 5. – P. 497-500.
5. Cheng X., Shen M. Enhanced spontaneous polarization in Sr and Ca co-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics // Solid state communications. – 2007. – V. 141. – № 11. – P. 587-590.
6. Lipscomb I.P. et al. The effect of relative humidity, temperature and electrical field on leakage currents in piezo-ceramic actuators under dc bias // Sensors and Actuators A: Physical. – 2009. – V. 151., № 2. – P. 179-186.