

Влияние технологии отжига пьезокерамики состава $\text{Bi}_{0,67}\text{Ba}_{0,33}\text{Fe}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{O}_3$ на её диэлектрические свойства

А.А. Нестеров, А.В. Лебедева

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

Аннотация: В статье рассматривается одна из проблем, тормозящая использование керамических пьезоматериалов на основе фаз системы $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$, которая обусловлена высокими значениями тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) этих материалов. Предполагается, что это связано с различной электропроводностью отдельных зёрен пьезокерамики данного типа (эффекты Максвелла-Вагнера), вызванного присутствием в их составе ионов железа, имеющих различные степени окисления. Нами, с целью выравнивания степеней окисления ионов железа, находящихся в зёрнах рассматриваемой керамики, использован отжиг её образцов в атмосфере, образующейся в результате термического разложения карбоната аммония. Установлено, что этот приём позволяет по сравнению с контрольными образцами: а) снизить значения $\text{tg}\delta$ КПП в 6 – 7 раз; б) увеличить напряжённость поляризующего поля, минимум, на 40 %, а значения продольного пьезомодуля до 140 пКл/Н.

Ключевые слова: пьезоматериал, электропроводность, дефектность, ионы железа, эффект Максвелла-Вагнера, восстановительная атмосфера, феррит висмута, низкотемпературный синтез.

Керамические пьезоматериалы на основе сегнетофаз системы $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$, имеющие температуру Кюри ($T_K = 420 - 470$ °С) и значения продольного пьезомодуля ($d_{33} > 110$ пКл/Н) [1, 2], перспективны для создания пьезопреобразователей, способных функционировать при температурах до 300 °С. Однако, ряд проблем этих керамических пьезоматериалов, связанных с: а) гетерогенностью их зёрен; б) высокими значениями их $\text{tg}\delta$, которые обусловлены наличием в зёрнах керамики кислородных вакансий и ионов железа в степенях окисления (от +2 до +4) [3]; в) термодинамической нестабильностью BiFeO_3 [4, 5], усиливающейся в присутствии частиц SiO_2 или Al_2O_3 , появляющихся в системе в процессе помола, ограничивают их широкое применение.

Часть этих проблем рассматриваемых материалов можно решить в рамках низкотемпературных методов синтеза их базовых сегнетофаз [2, 6], в которых в качестве прекурсоров используются гетерополисоединений Fe (III)

и Ti (IV). Эти технологии позволяют сформировать ультрадисперсные порошки (УДП) целевых сегнетофаз при 380 – 450 °С, что препятствует образованию в керамике зёрен типа ядро-оболочка. Кроме этого, в этих технологиях не применяется помол кристаллических фаз, что исключает появление в системе частиц мелющих тел (SiO_2 или Al_2O_3) и снижает вероятность высокотемпературной деструкции BiFeO_3 .

В известной нам литературе для снижения значений $\text{tg}\delta$ рассматриваемых керамических материалов предложены: а) их легирование, например, за счёт введения в исходную шихту MnO_2 [3, 7, 8-10]; б) термическая обработка образцов в контролируемой атмосфере. В частности, показано, что отжиг образцов в атмосфере азота снижает значения их $\text{tg}\delta$ [3], что, возможно, связано с восстановлением ионов Fe^{4+} до Fe^{3+} и, как следствие, с уменьшением проводимости *p*-тип керамики.

Для изучения влияния состава атмосферы обжига на значения $\text{tg}\delta$ и другие электрофизические параметры (ЭФП) рассматриваемых пьезоматериалов, изготовленных на основе сегнетофаз состава $\text{Bi}_{0,67}\text{Ba}_{0,33}\text{Fe}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{O}_3$, нами, в качестве среды отжига закрытой системы, использованы продукты разложения карбоната аммония.

Синтез УДП-фазы состава $\text{Bi}_{0,67}\text{Ba}_{0,33}\text{Fe}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{O}_3$ осуществлялся в реакторе ReadyTM в рамках ранее разработанного нами низкотемпературного метода [2, 6]. В качестве его прекурсоров использовались растворы $\text{H}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)_{2-x}(\text{NO}_3)_{2+2x}]$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ известных молярных концентраций. Формирование УДП целевых фаз происходило при 430 – 450 °С в окислительной газовой атмосфере, которая поддерживалась в системе за счёт разложения пероксо-нитратных промежуточных продуктов синтеза.

Процесс синтеза УДП целевых фаз контролировался методом дифференциально-термического анализа (ДТА) - дериватограф Diamond

TG/DTA. Фазовый анализ продуктов синтеза, а также параметры элементарных ячеек целевых фаз определялись с помощью дифрактометра (ARL X'TRA) - $\text{CuK}\alpha_1$, а для визуализации частиц исходных порошков и зёрен керамики использовался электронный микроскоп JSM-6390LA.

Прессзаготовки для спекания (диаметром 11,5 мм) изготавливались из кристаллических УДП целевых фаз методом одноосного прессования и обжигались в течение 2 часов при 950 – 980 °С [6]. Для последующего восстановительного отжига образцы изготовленной керамики помещались в корундовые лодочки (на подсыпку). Лодочки с образцами керамики размещались в центральной части алундовой трубки, а лодочка с порошком $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – ближе к одному из её концов, который изолировался от окружающей среды. Другое отверстие трубки соединялось последовательно с пустой и заполненной водой промывными склянками, выполнявшими роль клапанов. Для проведения отжига, центральная часть алундовой трубки нагревалась до температур от 350 до 650 °С, что было достаточно для разложения порошка $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (175 °С), находящегося в более холодной части системы: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

Формирующиеся в процессе разложения $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ газы, вытесняли из системы компоненты воздуха или взаимодействовали с кислородом:

$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ или $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, что, в совокупности, способствовало снижению парциального давления кислорода в системе.

Теоретически, минимальная масса $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, при разложении которой объём выделяющихся газов достаточен для вытеснения воздуха из алундовой трубки (внутренний объём 1,25 л), составляла 1,34 г.

В процессе работы было установлено, что изменение массы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в системе отжига оказывает существенное влияние на значения $\text{tg}\delta$ исследованных образцов. В частности, при 30 минутном обжиге образцов при 450 °С в закрытой системе, содержащей от 0,4 до 1,4 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$,

значения $\text{tg}\delta$ снижаются по мере увеличения массы карбоната аммония от 9,6 до 1,7 %. Дальнейший рост массы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в системе (от 1,4 до 1,8 г), при сохранении температуры и продолжительности отжига не оказывает существенного влияния на значения $\text{tg}\delta$ отжигаемых образцов (изменение в пределах от 1,35 до 1,65). Однако, если масса вводимого в систему $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ превышает 1,8 г (при сохранении температуры и продолжительности обжига), значения $\text{tg}\delta$ образцов КПМ вновь начинает увеличиваться до 5 (Рис. 1.1).

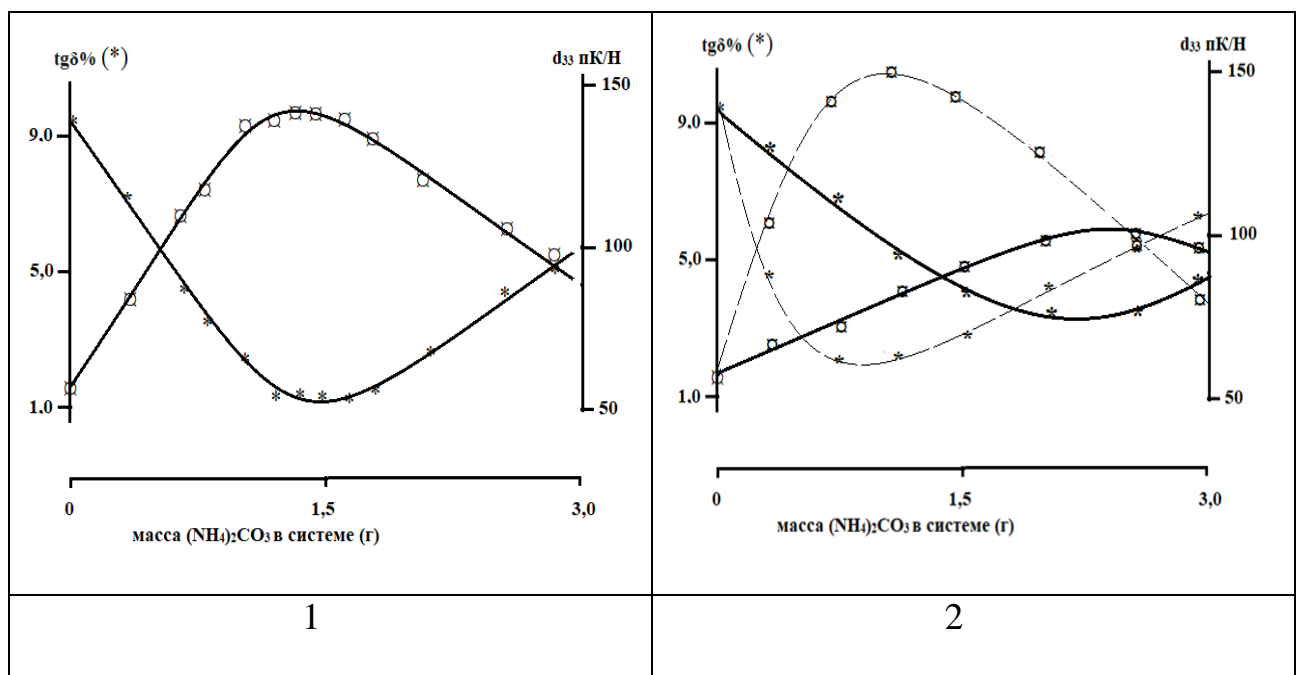


Рис. 1. – Изменение значений $\text{tg}\delta(^{\circ})$ и $d_{33}(\text{pC/V})$ КПМ, изготовленных на основе сегнетофазы состава $\text{Bi}_{0,67}\text{Ba}_{0,33}\text{Fe}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{O}_3$, за счёт их 30 минутного отжига в закрытой системе (объём 1.25 л) в присутствии различных масс $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, при температурах: (1) 450 °C; (2) 350 °C – сплошная линия; (2) 550 °C – штрих-пунктир.

При снижении температуры отжига до 350 °C и сохранении его продолжительности минимум кривой, описывающий изменение значений $\text{tg}\delta$ размывается, а сами его значения увеличиваются (рис. 1.2). При указанном времени процесса отжига образцы исследованной керамики, в максимуме,

достигают значений d_{33} порядка 100 пКл/Н, что в среднем в 1,5 раз меньше, чем при более высокой температуре отжига. При повышении температуры обжига до 550 °С минимум кривой ($\text{tg}\delta$ - масса $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) смещается в сторону меньших значений масс вводимой в систему соли. При этом значения $\text{tg}\delta$ образцов (при сравнимых значениях d_{33}) несколько выше по сравнению со значениями керамики того же состава, отожжённых при 450 °С.

Снижение значений $\text{tg}\delta$ - образцов позволило в несколько раз увеличить напряжённость поляризуемого поля образцов и повысить температуру этого процесса, что способствовало увеличению значений их продольного пьезомодуля (с 58 до 147 пКл/Н).

С учётом литературных данных [3, 11], можно сделать вывод, что снижение в системе парциального давления кислорода (в данном случае за счёт его вытеснения и восстановления продуктами разложения $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, должно способствовать восстановлению ионов Fe^{4+} до Fe^{3+} , что уменьшает различия по электропроводности отдельных зёрен керамики (эффекты Максвелла-Вагнера), т. е. способствует снижению значений электропроводности целевой керамики. Данный эффект в данной технологии достигается только при оптимальной массовой доле карбоната аммония в системе. Дальнейшее же увеличение массовой доли $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в системе, по сравнению с оптимальным, будет способствовать дальнейшему изменению катионного состава системы, так как не окисленные аммиак и водород будут восстанавливать уже ионы Fe^{3+} до Fe^{2+} . Это приведёт к формированию дефектов в анионной подрешётке целевых сегнетофаз, что вновь создаст предпосылки для усиления эффекта Максвелла-Вагнера.

Одновременно, необходимо отметить, что рассматриваемый процесс относится к гетерогенным, т. е., его скорость лимитируется скоростью диффузии частиц H_2 и NH_3 через поверхность керамики и в её объёме. В

связи с тем, что эта скорость увеличивается с ростом температуры, оптимальное время обжига образцов (позволяющее достичь у них минимума значений $\text{tg}\delta$) будет уменьшаться. При этом следует отметить, что неконтролируемый рост температуры отжига будет увеличивать не только скорость восстановления ионов Fe^{4+} до Fe^{3+} , но и ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} , что вновь будет увеличивать значения $\text{tg}\delta$ керамических образцов, как это следует из рисунка 2.2..

В результате исследования влияния продуктов разложения кристаллического карбоната аммония на электропроводность керамических образцов, изготовленных на основе фаз системы $\text{BiFeO}_3 - \text{BaTiO}_3$ показано, что их электропроводность может быть значительно снижена путём их отжига в закрытой системе, атмосфера которой формируется за счёт термического разложения кристаллической соли состава: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Определены оптимальные параметры отжига образцов состава $\text{Bi}_{0,67}\text{Ba}_{0,33}\text{Fe}_{0,67}\text{Ti}_{0,33}\text{O}_3$, включающие: а) массу $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, вводимую в систему; б) температуру системы; в) продолжительность процесса. Снижение значений $\text{tg}\delta$ -образцов позволило в несколько раз увеличить напряжённость электрического поля, используемого при их поляризации, а также повысить температуру этого процесса, что дало возможность увеличить значения продольного пьезомодуля исследованных образцов с 58 до 147 пКл/Н.

Литература

1. Wang D., Wang G., Murakami S., Fan Z., Feteira A., Zhou D., Sun S., Zhao Q. and Reaney I.M. $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$: a new generation of lead-free electroceramics// J. Adv. Dielectr. 2018 V.8, 1830004, URL: doi.org/10.1142/S2010135×18300049. URL: doi.org/10.1142/S2010135×18300049
2. Nesterov A. A., Tolstunov M. I. Production Technology and Properties of High-Temperature Piezoceramic Materials Based on Phases in the System (1-

$y)(\text{Bi}_{0,8}\text{Ba}_{0,2})\text{Fe}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3 - y(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$ // *Inorganic Materials: Applied Research*, 2023, V. 14, No. 5, pp. 1429—1434.

3. Iacomini A, Koblar M, Uršič H, Rojac T. Tuning the electrical conductivity and Maxwell-Wagner relaxation in BiFeO_3 – BaTiO_3 piezoceramics // *Journal of the European Ceramic Society* 2024, V. 44, I. 12, pp. 6948-6959. URL: doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.04.046

4. Yang L, Chen C, Jiang X, Huang X, Nie X, Chang S. Enhanced ferroelectric and piezoelectric properties of BiFeO_3 – BaTiO_3 lead-free ceramics by simultaneous optimization of Bi compensation and sintering conditions// *Ceram. Int* 2022, V.48, No 9, pp. 12866–12874. URL: doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.158

5. Selbach S.M., Einarsrud M.A. and Grande T. On the Thermodynamic Stability of BiFeO_3 , *Chem. Mater.* 2009, V.21, P.169–173. URL: doi.org/10.1021/cm802607p.

6. Нестеров А.А., Толстунов М.И., Лебедева А.В., Малыхин А.Ю. и Дыкина Л.А. Высокотемпературные пьезоматериалы на основе легированных фаз системы BiFeO_3 – BaTiO_3 (низкотемпературные технологии, электрофизические свойства) // *Российский химический журнал*. 2023.Т.LXVII. №4. С.80-84.

7. Chen J, Tong B, Lin J, Gao X, Cheng J, Zhang S Tailoring the chemical heterogeneity of Mn-modified 0.75BiFeO_3 – 0.25BaTiO_3 ceramics for piezoelectric sensor applications// *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022, V.42, No 9, pp. 3857–3864, URL: doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.03.052.

8. Huang S, Li Q, Yang L, Xu J, Zhou C, Chen G, Yuan C, Rao G. Enhanced piezoelectric properties by reducing leakage current in Co modified 0.7BiFeO_3 – 0.3BaTiO_3 ceramics// *Ceram. Int* 2018, V.44, pp. 8955–8962. URL: doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.095.

9. Khan S.A., Akram F., Malik R.A., Kim J.C., Pasha R.A., Lee S., Song T.K., Sung Y.S. and Kim M.H. Piezoelectric and ferroelectric properties of lead-free Ga-modified $0.65\text{BiFeO}_3\text{--}0.35\text{BaTiO}_3$ ceramics by water quenching process// *Ferroelectrics* 2019, V.541, No 1, pp. 54–60. URL: doi.org/10.1080/00150193.2019.1574642

10. Wan Y., Li Y., Li Q., Zhou W., Zheng Q., Wu X., Xu C., Zhu B. and Lin D. Microstructure, Ferroelectric, Piezoelectric, and Ferromagnetic Properties of Sc- Modified $\text{BiFeO}_3\text{--BaTiO}_3$ Multiferroic Ceramics with MnO_2 Addition// *J. Am. Ceram. Soc.* 2014 V.97, pp.1809–1818 URL: doi.org/10.1111/jace.12827.

11. Bernardo MS, Jardiel T, Peiteado M, Caballero AC, Villegas M. Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic BiFeO_3 // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011, V.31, No 16, pp. 3047–3053. URL: doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.018

References

1. Wang D., Wang G., Murakami S., Fan Z., Feteira A., Zhou D., Sun S., Zhao Q. and Reaney I.M. *J. Adv. Dielectr.* 2018 V.8, 1830004, doi.org/10.1142/S2010135x18300049. URL: doi.org/10.1142/S2010135x18300049.

2. Nesterov A. A., Tolstunov M. I. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2023, V. 14, No. 5, pp. 1429—1434.

3. Iacomini A, Koblar M, Uršič H, Rojac T. *Journal of the European Ceramic Society* 2024, V. 44, I. 12, pp. 6948-6959, URL: doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.04.046

4. Yang L, Chen C, Jiang X, Huang X, Nie X, Chang S. *Ceram. Int* 2022, V.48, No 9, pp. 12866–12874. URL: doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.158



5. Selbach S.M., Einarsrud M.A. and Grande T. On the Thermodynamic Stability of BiFeO_3 , Chem. Mater. 2009, V.21, pp.169–173. URL: doi.org/10.1021/cm802607p.
6. Nesterov A.A., Tolstunov M.I., Lebedeva A.V., Malyhin A.Ju. and Dykina L.A. Rossijskij himicheskij zhurnal. 2023.T.LXVII. №4. pp.80-84.
7. Chen J, Tong B, Lin J, Gao X, Cheng J, Zhang S J. Eur. Ceram. Soc. 2022, V.42, No 9, pp. 3857–3864, URL: doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.03.052.
8. Huang S, Li Q, Yang L, Xu J, Zhou C, Chen G, Yuan C, Rao G. Ceram. Int 2018, V.44, P 8955–8962, URL: doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.095.
9. Khan S.A., Akram F., Malik R.A., Kim J.C., Pasha R.A., Lee S. Ferroelectrics 2019, V.541, No 1, pp. 54–60. URL: doi.org/10.1080/00150193.2019.1574642
10. Wan Y., Li Y., Li Q., Zhou W., Zheng Q., Wu X., Xu C., Zhu B. and Lin D. Microstructure, Ferroelectric, Piezoelectric, and Ferromagnetic J. Am. Ceram. Soc. 2014 V.97, pp.1809–1818 URL: doi.org/10.1111/jace.12827.
11. Bernardo MS, Jardiel T, Peiteado M, Caballero AC, Villegas M. J. Eur. Ceram. Soc. 2011, V.31, No 16, pp. 3047–3053. URL: doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.018

Дата поступления: 21.09.2024

Дата публикации: 14.11.2024