

# ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ С СУБМИКРОНЫМ РАЗМЕРОМ ЗЕРНА

Шут В.Н., Сырцов С.Р., Трубловский В.Л., Ильющенко Д.А.

ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси, г. Витебск, Беларусь.  
[shut@vitebsk.by](mailto:shut@vitebsk.by)

## Введение

Титанат бария занимает особое место в группе перовскитных соединений состава  $ABO_3$ , играющих важную роль в современной электронике и электротехнике (конденсаторы, техника СВЧ и т. д.). На его основе может быть образовано большое количество твердых растворов с высокими электрофизическими и сегнетоэлектрическими характеристиками. Поэтому наряду с постоянным совершенствованием технологии изготовления керамических материалов, важным направлением модификации электрофизических характеристик рассматриваемых систем является их легирование различными изо- и гетеровалентными добавками по А- и В-позициям (как раздельное, так и совместное) [1, 2].

Среди легирующих добавок наиболее эффективными являются редкоземельные элементы. Установлено, что внедрение в решетку  $BaTiO_3$  гетеровалентных катионов в А- и В-позиции вызывает существенное изменение его электрофизических характеристик (диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , температуры сегнетоэлектрического фазового перехода  $T_c$  и других). Наиболее значительные практические результаты ( $\epsilon = 25 \cdot 10^3$  при удовлетворительном уровне диэлектрических потерь и другие) были достигнуты при легировании керамики  $BaTiO_3$  трехвалентными ионами лантана [3, 4]. Снижение температуры фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик составляет при этом рекордное значение ( $\sim 24$  °C/at%) по сравнению с другими типами добавок.

Необходимость получения высокой емкости в малых объемах вызывает потребность в изготовлении поликристаллических сегнетоэлектрических слоев толщиной  $\sim 1$  мкм с высокой диэлектрической восприимчивостью. Так как по толщине слоя должно укладываться, по крайней мере, несколько зерен, то создание таких структур возможно лишь при использовании керамики с субмикронным размером зерна [5]. В то же время надежно установлено, что диэлектрическая проницаемость в «обычной» керамике на основе  $BaTiO_3$  возрастает с уменьшением размера зерна и достигает своего максимального значения ( $\epsilon = 10^4$ ) при  $d \approx 1$  мкм, а при дальнейшем уменьшении  $d$  резко снижается [6, 7]. Несовместимость двух указанных требований (высокая  $\epsilon$  и малый размер зерна) является сдерживающим фактором, ограничивающим использование сегнетоэлектрических керамических материалов.

В связи с этим представляют несомненный интерес интенсивно развиваемые в последние годы методы, основанные на так называемых «умных» («smart») режимах термообработки [8, 9], которые позволяют эффективно регулировать процессы уплотнения образцов и роста зерен. Среди этих методов двухступенчатый синтез (two-step sintering) получил наибольшее распространение из-за своей относительной простоты и технологичности. Данный способ заключается в быстром подъеме температуры до максимального значения, последующего охлаждения и выдержке при температурах, при которых скорость роста зерен не значительна. Целью данной работы являлось исследование легированной лантаном керамики  $BaTiO_3$  с субмикронным размером зерна, полученной с использованием двухступенчатого метода термообработки.

## Методика изготовления образцов

В качестве исходных компонентов для приготовления образцов стехиометрического состава  $Ba_{1-x}La_xTiO_3$  были использованы:

- порошок титаната бария, полученный по методу Клабо [10];
- оксид титана марки TOKK;

- лантана нитрат гексагидрат  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки ХЧ ТУ 6-09-4676-83.

Порошки титаната бария и оксида титана смешивали сухим способом с использованием циркониевых мелющих тел. Лантан вводился в форме водного раствора. Для осаждения нитрата лантана в суспензию вводили углеаммонийную соль. Из полученного порошка прессовали заготовки диаметром 17.0 мм толщиной 1.15 мм на твердосплавных пресс-формах при удельном давлении  $1200 \text{ кг/см}^2$ .

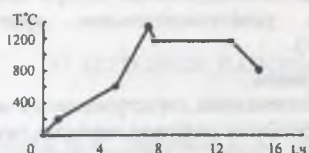


Рис. 1. Температурный режим спекания керамических образцов

При спекании образцов использовался режим термообработки, представленный на рис. 1. С целью получения мелкозернистой структуры проводился быстрый нагрев образцов ( $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C/ч}$ ) до  $1330 \text{ }^\circ\text{C}$ , затем температура снижалась до  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Последующее спекание (в течение 5 ч) при данной температуре приводило к уплотнению образцов без существенного роста зерен. Конечная плотность керамики находилась на уровне 92 % от теоретической.

### Результаты и их обсуждение

Микроструктура образцов  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  приведена на рис. 2. Видно, что данный режим термообработки позволяет затормозить рост микроструктуры и удерживать размер зерна для состава  $x=0.025$  в пределах  $200\text{--}400 \text{ нм}$  (средний размер зерна  $d \approx 300 \text{ нм}$ ). Керамика с содержанием лантана  $x=0.05$  характеризуется большим размером зерен  $300\text{--}700 \text{ нм}$ .

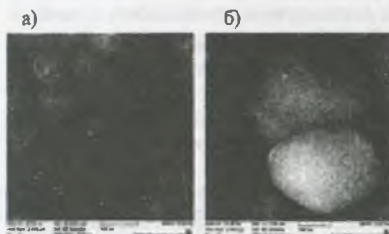


Рис. 2. Микроструктура керамики  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ : а)  $x=0.025$ , б)  $x=0.05$

Отметим, что параметры микроструктуры в значительной мере влияют на диэлектрические характеристики соединений на основе титаната бария. Обычно при уменьшении среднего размера зерен сегнетоэлектрические свойства материалов подавляются, что проявляется в уменьшении  $\epsilon_{\text{max}}$ . Это объясняется размытием фазового перехода, размерными эффектами и возникновением значительных внутренних напряжений [11, 12]. Так в работе [3] отмечается, что для керамики титаната бария, легированной La, с размером зерна  $< 1 \text{ мкм}$  характерно понижение величины диэлек-

трической проницаемости (до  $\epsilon \approx 10^3$ ).

Температурные зависимости  $\epsilon(T)$  для образцов с различным содержанием La, полученных по двухступенчатому методу, приведены на рис. 3. Температура фазового перехода уменьшалась с ростом концентрации лантана со скоростью  $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C/at\%}$ , что несколько превышает литературные данные. Это превышение обусловлено внутренними напряжениями, приводящими к дополнительному сдвигу  $T_c$  в мелкокристаллических перовскитных структурах. Однако, полученные нами результаты (по величине диэлектрической проницаемости) находятся в определенном противоречии со стандартным поведением диэлектрических характеристик сегнетокерамики. Несмотря на малый размер зерна, величина  $\epsilon$  изготовленных образцов имеет повышенное значение по сравнению с крупнозернистыми материалами, спеченными по стандартной технологии (с размером  $> 1 \text{ мкм}$ ).

Причиной такого поведения, возможно, является то обстоятельство, что одновременно с проявлением в системе сегнетоэлектрической неустойчивости, в  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  проявляются эффекты, характерные для нанокерамик с «гигантской» диэлектрической проницаемостью ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  и других), связанные с процессами зарядовой релаксации на межфазных границах. Об этом, в частности, свидетельствуют результаты работы [13], в которой в керамике  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$  с размером зерна  $d=0.1\text{--}0.3 \text{ мкм}$  обнаружено аномально высокое значение  $\epsilon=10^5\text{--}10^6$  в интервале от  $-100$  до  $+150 \text{ }^\circ\text{C}$ , что ни в коей мере не мо-

жет быть вызвано наличием в системе только сегнетоэлектрического фазового перехода. Физическая причина такого поведения керамики в настоящее время до конца не понята.

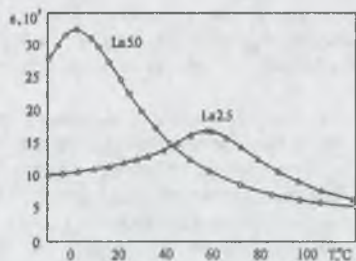


Рис. 3. Температурные зависимости  $\epsilon(T)$  для образцов с различным содержанием La

Диэлектрические потери ( $\text{tg}\delta$ ) в материалах с гигантской диэлектрической проницаемостью достигают значений  $\sim 0.7\text{--}0.9$  [13], что ограничивает их практической применение. В нашем случае диэлектрические потери находились на удовлетворительном уровне ( $\text{tg}\delta \sim 0.05\text{--}0.1$ ).

#### Заключение

С использованием двухступенчатого метода термообработки получена керамика титаната бария  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  ( $x=0.025, 0.05$ ) с субмикронным размером зерна. Размер зерна составлял 200–400 нм (при  $x=0.025$ ) и 300–700 нм (при  $x=0.05$ ) соответственно. Температура

фазового перехода уменьшалась с ростом концентрации лантана со скоростью  $\sim 25$   $^\circ\text{C}/\text{at}\%$ . Несмотря на малый размер зерна, величина диэлектрической проницаемости изготовленных образцов имеет повышенное значение ( $\epsilon_{\text{max}} \approx 17000$  для  $x=0.025$  и  $\epsilon_{\text{max}} \approx 32000$  для  $x=0.05$ ) по сравнению с крупнозернистыми материалами, спеченными по стандартной технологии (с размером зерна  $>1$  мкм). Диэлектрические потери находились на удовлетворительном уровне ( $\text{tg}\delta \sim 0.05\text{--}0.1$ ).

- Lu, D.-Y. High-permittivity double rare-earth-doped barium titanate ceramics with diffuse phase transition / D.-Y. Lu, M. Toda, M. Sugano // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – V 89, N 10. – P. 3112–3123.
- Шут, В.Н. Градиентная керамика на основе твердых растворов  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  / В.Н. Шут, С.Р. Сырцов, В.Л. Трубловский, Б.А. Струков // *Неорганические материалы.* – 2011. – Т 47, № 1. – С. 94–100.
- З. Vijatović, M.M. Properties of lanthanum doped  $\text{BaTiO}_3$  produced from nanopowders / M.M. Vijatović, B.D. Stojanović, J.D. Bobić, T. Ramoska, P. Bowen // *Ceram. Internat.* – 2010. – V 36, N 6. – P. 1817–1824.
- Morrison, F.D. Electrical and structural characteristics of lanthanum-doped barium titanate ceramics / F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V 86, N 11. – P. 6355–6366.
- Fujii, I. Effect of grain size on dielectric nonlinearity in model  $\text{BaTiO}_3$ -based multilayer ceramic capacitors / I. Fujii, S. Trolier-McKinstry, C. Nies // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2011. – V 94, N 1. – P. 194–199.
- Buscaglia, M.T. High dielectric constant and frozen macroscopic polarization in dense nanocrystalline  $\text{BaTiO}_3$  ceramics / M.T. Buscaglia, M. Viviani, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, P. Nanni, Z. Zhao, M. Nygren, C. Harnagea, D. Piazza, C. Galassi // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V 73, N 6. – P. 064114–064123.
- Fujii, I. Grain size effect on the dielectric nonlinearity of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics / I. Fujii, M. Ugorek, S. Trolier-McKinstry // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V 107, N 10. – P. 104116–104116-6.
- Polotai, A. A novel approach to sintering nanocrystalline barium titanate ceramics / A. Polotai, K. Brece, E. Dickey, C. Randall, A. Ragulya // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2005. – V 88, N 11. – P. 3008–3012.
- Chen, I.-W. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth / I.-W. Chen, X.-H. Wang // *Nature.* – 2000. – V 404. – P. 168–171.
- Шут, В.Н. Характеристики порошков титаната бария, полученных методами химического осаждения / В.Н. Шут, С.В. Костомаров. // *Материалы, технологии, инструменты.* – 2011. – Т 16, №4. – С. 35–40.
- Lee, T. Hierarchical structure-ferroelectricity relationships of barium titanate particles / T. Lee, I.A. Aksay, // *Crystal Growth and Design.* – 2001. – V. 1, N 5. – P. 401–419.



12. Shut V.N., Compositionally graded BST ceramics prepared by tape casting / V.N. Shut, S.R. Syrtsov, V.L. Trublovsky, A.D. Polevko, S.V. Kostomarov, L.P. Mastyko // *Ferroelectrics*. – 2009. – V. 386, N 1. – P. 125–132.
13. Valdez-Nava, Z. Colossal dielectric permittivity of BaTiO<sub>3</sub>-based nanocrystalline ceramics sintered by spark plasma sintering / Z. Valdez-Nava, S. Guillemet-Fritsch, C. Tenaillieu, T. Lebey, B. Durand, J.-Y. Chane-Ching // *J. Electroceram.* – 2009. – V. 22, N 1–3. – P. 238–244.

## УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ АЛМАЗНЫХ РЕЖУЩИХ ДИСКОВ

Гайдук И.Л.<sup>1</sup>, Васильев В.Л.<sup>1</sup>, Цыбульская Л.С.<sup>2</sup>, Пуровская О.Г.<sup>2</sup>, Гаевская Т.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ГНПО «Планар» УП «КБТЭМ-СО», г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup> НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, г. Минск, Беларусь

Прогресс современной техники все более зависит от успехов в создании новых материалов. Такими материалами, в первую очередь, являются композиционные электрохимические покрытия (КЭП) с углеродными наноматериалами: ультрадисперсным алмазом (УДА), углеродным нановолокном (УНВ), углеродными нанотрубками, фуллеренами и др. Электрохимический способ их осаждения является перспективным вследствие простоты состава и стабильности электролитов во времени, высокой скорости осаждения и относительно невысокой стоимости КЭП. Лидирующее место среди большого числа армирующих наполнителей в КЭП занимают высокопрочные и высокожесткие углеродные наноматериалы. Состав КЭП зависит от многих факторов, основными из которых являются состав электролита, размер и природа дисперсной фазы и нанопазы, режимы осаждения и др. Сведения об осаждении КЭП с углеродными наноматериалами ограничены, и пока существенная роль отводится эмпирическому подходу в изучении процессов их получения и физико-механических свойств [1, 2].

Цель работы состояла в разработке технологического процесса электрохимического осаждения композиционного покрытия на основе никеля, синтетического алмазного микропорошка (дисперсность 0,5–40 мкм) и углеродного наноматериала (УНВ или УДА), в изучении физико-механических (микротвердость, износостойкость, коэффициент трения) и эксплуатационных свойств (качество реза, производительность режущих дисков и др.) получаемых КЭП.

Углеродное нановолокно получено методом каталитического пиролиза смеси пропанбугана на катализаторе NiO/MgO при температуре 600–650 °С. Углеродное нановолокно представляет собой коаксиально-конические УНВ, которые образуют плотно переплетенные микрообразования. Диаметр нановолокон составляет 30–40 нм, длина – единицы микрометров, насыщенная плотность – 560 кг/м<sup>3</sup>, количество структурированного углерода в материале ≥95%, удельная поверхность 120–150 м<sup>2</sup>/г. Была разработана методика очистки нановолокон от примесного никеля, аморфного углерода и приготовлена 1,0 % водная суспензия УНВ. Для повышения ее устойчивости использован алкилтриметиламмоний хлорид (АТМ) в концентрации 0,01–0,05 г/л.

Ультрадисперсный алмаз получен методом детонационного превращения взрывчатых веществ. УДА представляет собой ультрамалые частицы алмаза близкие по форме к сферическим (диаметр 3–5 нм), с развитой удельной поверхностью (200+450 г/м<sup>2</sup>). Была приготовлена 0,6 % водная суспензия УДА, для повышения ее устойчивости был использован додецилсульфат натрия в концентрации 0,02–0,1 г/л.

Композиционные покрытия Ni–алмаз-УДА и Ni–алмаз-УНВ осаждали из электролита никелирования состава (г/л): NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 300; NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – 30; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 30; сахарин – 1; синтетический алмазный микропорошок (дисперсность 0,5–40 мкм) – 10+40; УДА –