

3. *Ivanova L. D., Granatkina Ju. V.* Termoelektricheskie svojstva monokristallov tverdyh rastvorov sistemy $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ v oblasti temperatur 100–700 K // *Neorg. mater.* 2000. T. 36. № 7. S. 810–816.
4. *Makarova T. L.* Magnitnye svojstva uglerodnyh struktur // *Fizika i tehnika poluprovodnikov.* 2004. T. 38. № 6. S. 641–664.
5. *Stepanov N. P., Kalashnikov A. A.* Osobennosti spektrov otrazhenija monokristallov tverdyh rastvorov $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ v oblasti plazmennyyeffektov // *FTP.* 2010. T. 44. V. 9. S. 1165–1169.
6. *Stepanov N. P., Gil'fanov A. K., Ivanova L. D., Granatkina Ju. V.* Magnitnaja vospriimchivost' tverdyh rastvorov $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ // *FTP.* 2008, T. 42. № 4. S. 410–414.
7. *Buot E. A., McClure J. W.* Theory of Diamagnetism of Bismuth // *Phys. Rev.* 1972. V. B 6. № 12. P. 4525–4533.
8. *Kul'bachinskii V. A., Kaminskii A. Yu., Kytin V. G., et al.* Influence of Silver on the Galvanomagnetic Properties and Energy Spectrum of Mixed $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ Crystals // *Journal of Experimental and Theoretical Physics.* 2000. V. 90. No. 6. P. 1081–1088.
9. *Mansfield R.* The magnetic susceptibility of bismuth telluride // *Proc. Phys. Soc.* 1960. No. 74. P. 599–603.
10. *Wehrli L.* Die Magnetische Suszeptibilitat von Bi und Bi-Sb-Legirunger // *Phys. Kondens. Materie.* 1968. Bd. 8. № 2. P. 87–128.

Е. В. Барабанова, К. М. Заборовский, Е. М. Посадова, Р. А. Кастро

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОСТИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ЦТС

Исследована дисперсия диэлектрической проницаемости керамики ЦТС-19 в диапазоне частот 25–1 МГц. Показано влияние процентного содержания пор на диэлектрическую проницаемость и удельную проводимость.

Ключевые слова: пористая керамика, пьезокерамика, диэлектрическая проницаемость.

E. Barabanova, K. Zaborovski, E. Posadova, R. Castro

Porosity Impact on the Electrical Properties of PZT Ceramics

The dispersion dielectric permittivity PZT ceramics in the frequency range 25–1 MHz has been studied. The findings show the influence of the percentage content of the pores on the dielectric permittivity and conductivity.

Keywords: porous ceramics, piezoceramics, dielectric permittivity.

В настоящее время увеличивается распространение различных устройств на основе пьезоматериалов, особенно в качестве материалов для датчиков. Они востребованы в автомобильной промышленности и в бытовой электронике, имеют большие перспективы в медицине; в оборонной и в аэрокосмической промышленности. Рынок пьезоэлектрических материалов продолжает расти особенно быстро не только из-за высокой эффективности применения, но и из-за большего числа новых способов применения. Пьезоустройства используют как различные преобразователи, датчики, а также приводы и т. д. Поэтому актуальным является поиск новых пьезоматериалов и усовершенствование производства уже известных составов.

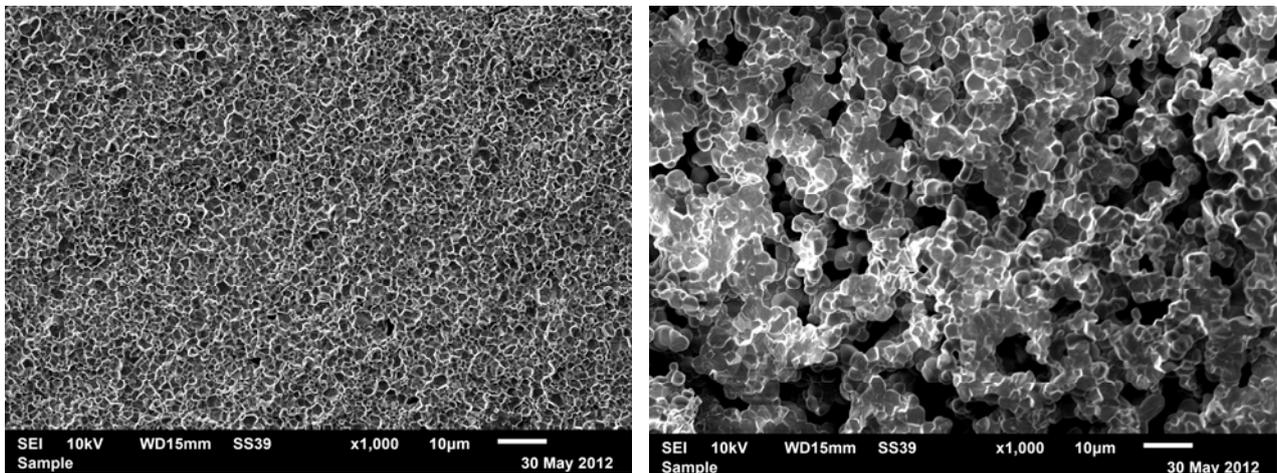
Сегнетопьезоэлектрическая керамика на основе перовскитных твердых растворов цирконата титаната свинца $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, носящих условное название ЦТС (за рубежом —

PZT), является в настоящее время наиболее востребованным пьезоэлектрическим материалом. 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. Температура Кюри T_C этих материалов превышает 250 °С. Выше этой температуры наблюдается параэлектрическая кубическая фаза. Ниже температуры Кюри в компонентах ЦТС имеет место сегнетоэлектрическое (PbTiO_3 , PbZrO_3) или антисегнетоэлектрическое (PbZrO_3) упорядочение, и это подтверждается экспериментальными данными по кристаллам и керамикам [2; 5; 7; 8] аналогичного состава. Пьезосвойства материалов в системе ЦТС, как правило, — высокие и стабильные в широком температурном интервале. Для улучшения пьезосвойств керамики ЦТС в нее вводят различные модифицирующие добавки.

Свойства материалов на основе ЦТС, как и любых твердых растворов, сильно зависят от способа синтеза [3] и образовавшейся пористости материала. Вследствие этого разрабатываются новые и усовершенствуются старые методы для получения материалов с заданными свойствами [4; 6].

В работе исследовались образцы керамики ЦТС-19 (система ЦТС с добавкой пятиокси ниобия), которые были изготовлены в ОАО «НИИ “Элпа”» с заданным процентным содержанием пор. Таким образом, для сравнения электрофизических свойств использовали керамику ЦТС-19 без пор и с содержанием 25% пор.

Для подтверждения степени пористости структура обоих образцов исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа. Фотографии боковой поверхности представлены на рис. 1. Как видно из данных изображений, образцы существенно отличаются по количеству и размеру пор. Кроме того, пористая керамика имеет больший размер зерен (прядка 3–4 мкм) по сравнению с обычной (без пор) керамикой (порядка 1–2 мкм). Данные для пористого образца совпадают с рядом литературных данных для керамик ЦТС [1].



а)

б)

Рис. 1. Изображения боковой поверхности керамики ЦТС-19: а — без пор и с 25% пор
б — полученные на электронном микроскопе

На данных образцах были изменены электрическая емкость и тангенс угла диэлектрических потерь при комнатной температуре в диапазоне частот 25 — 1 МГц. Рассчитанные из экспериментальных данных частотные зависимости комплексной диэлектрической

проницаемости представлены на рис. 2. Действительная часть диэлектрической проницаемости ϵ' керамики ЦТС-19, как можно видеть из графиков, уменьшается с увеличением процентного содержания пор в образце. При этом она испытывает дисперсию во всей исследуемой области частот, одинаковую для обоих образцов.

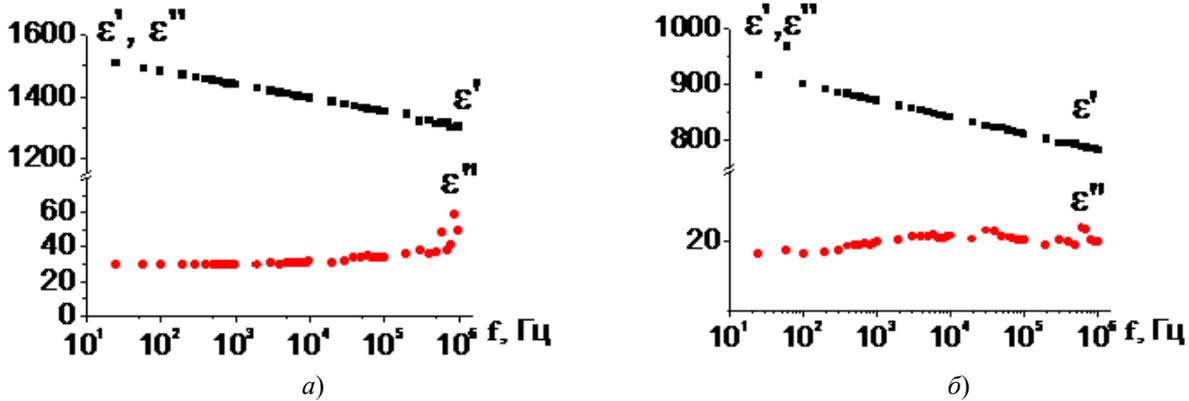


Рис. 2. Частотная зависимость действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости керамики ЦТС-19: *a* — без пор и *б* — с 25% пор

Диэлектрические потери ϵ'' керамики без пор слабо зависят от частоты, за исключением высокочастотной области (10^5 – 10^6 Гц) и по величине превосходят диэлектрические потери пористого образца. Отсутствие максимума диэлектрических потерь для обоих образцов, вероятно, связано с тем, что процесс релаксационной поляризации соответствует частотам более 10^6 Гц. Следовательно, именно поэтому на диаграммах Коула-Коула мы не наблюдаем дуг полуокружностей (рис. 3).

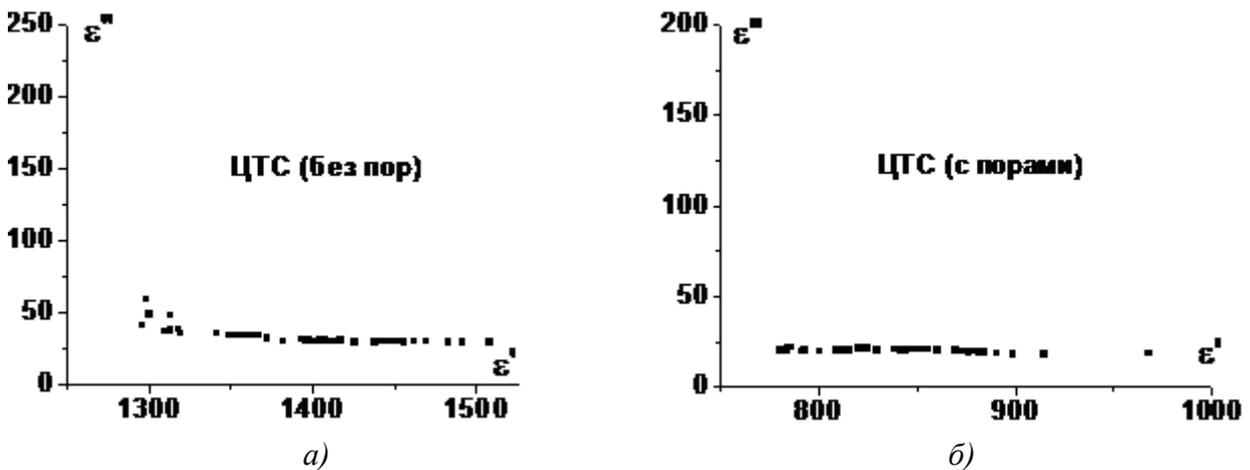


Рис. 3. Диаграммы Коула-Коула керамики ЦТС-19: *a* — без пор; и *б* — с 25% пор

Из полученных данных была рассчитана удельная проводимость керамики ЦТС-19 по формулам $\sigma'' = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'$ и $\sigma' = \sigma'' \operatorname{tg} \delta$. Действительная и мнимая ее составляющие для обоих образцов ведут себя примерно одинаково в зависимости от частоты (рис. 4): наблюдается рост электропроводности (от 10^{-8} до 10^{-2} Сим/м). Причем в области частот 10 – 10^4 Гц обе компоненты комплексной электропроводности слабо зависят от частоты, а их интенсивный рост начинается в высокочастотной области (более 10^5 Гц). На рис. 4 видно, что величина удельной проводимости на высоких частотах у образца с содержанием 25% пор меньше, чем у обычного.

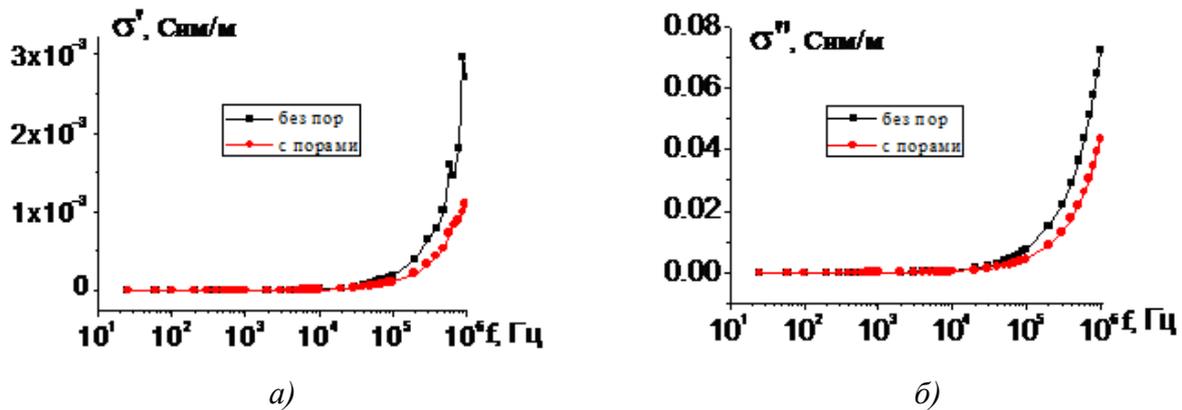


Рис. 4. Частотная зависимость удельной проводимости керамики ЦТС-19: *a* — действительной составляющей, *б* — мнимой составляющей

Таким образом, степень пористости керамики напрямую влияет на такие электрофизические характеристики, как диэлектрическая проницаемость и удельная проводимость. С увеличением процента пор данные величины уменьшаются по значению, но характер частотных зависимостей не изменяется. Следовательно, контролируя в процессе изготовления процент пористости керамики, можно получать образцы с необходимыми для конкретного применения величинами диэлектрической проницаемости. Особенно это принципиально при работе на высоких частотах, где, как показано в работе, пористость уменьшает диэлектрические потери.

Авторы статьи выражают благодарность ОАО «НИИ “Элпа”» (г. Зеленоград) за предоставленные образцы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Галиярова Н. М., Стреляева А. Б.* // Интернет-вестник ВолгГАСУ. Сер.: Политематическая. 2012. Вып. 2 (22). www.vestnik.vgasu.ru
2. *Лайнс М., Глас А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981.
3. *Нестеров А. А., Лупейко Т. Г., Нестеров А. А.* // Тезисы докладов V Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы». Сыктывкар, 20–27 июня, 2004 г.
4. *Нестеров А. А., Пахомов А. С., Карюков Е. В.* // Тезисы докладов V Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы». Сыктывкар, 20–27 июня, 2004 г.
5. *Окадзак К.* Технология керамических диэлектриков. М., 1976.
6. *Соловьев М. А., Билан А. Е., Голова Л. В., Сегалла А. Г.* // Тезисы докладов V Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы». Сыктывкар, 20–27 июня 2004 г.
7. *Физика сегнетоэлектрических явлений / Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов и др. Л.: Наука, 1985.*
8. *Яффе Б., Кук У., Яффе Г.* Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974.

REFERENCES

1. *Galijarova N. M., Streljaeva A. B.* // Internet-vestnik VolgGASU. Ser.: Politematicheskaja. 2012. Vyp. 2 (22). www.vestnik.vgasu.ru
2. *Lajns M., Glas A.* Segnetojlektriiki i rodstvennyye im materialy. M.: Mir, 1981.
3. *Nesterov A. A., Lupejko T. G., Nesterov A. A.* // Tezisy dokladov V Vserossijskoj konferentsii «Keramika i kompozicionnyye materialy». Syktyvkar, 20–27 ijunja 2004 g.
4. *Nesterov A. A., Pahomov A. S., Karjukov E. V.* // Tezisy dokladov V Vserossijskoj konferentsii «Keramika i kompozicionnyye materialy». Syktyvkar, 20–27 ijunja, 2004 g.
5. *Okadzaki K.* Tehnologija keramicheskikh dielektrikov. M., 1976.

6. Solov'ev M. A., Bilan A. E., Golova L. V., Segalla A. G. // Tezisy dokladov V Vserossijskoj konferentsii «Keramika i kompozicionnye materialy». Syktyvkar, 20–27 ijunja, 2004 g.
7. Fizika segnetoelektricheskikh javlenij / G.A. Smolenskij, V.A. Bokov, V.A. Isupov i dr. L.: Nauka, 1985.
8. Jaffe B., Kuk U., Jaffe G. P'ezoelektricheskaja keramika. M.: Mir, 1974.

П. А. Катасонов, Р. А. Гарифуллин, В. П. Пронин

СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МАГНЕТИТА, СИНТЕЗИРОВАННОГО В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Представлены результаты рентгеноструктурного анализа, а также исследования на растровом электронном микроскопе синтетического дисперсного оксида железа, полученного плазмохимическим методом. Определены параметры кристаллической структуры, морфология и химический состав. Установлено, что основную массу полученного продукта составляет магнетит с небольшим количеством примесей адсорбционной природы.

Ключевые слова: магнетит, плазмохимический синтез, пористая структура, рентгеновский микроанализ.

P. Katasonov, R. Garifulin, V. Pronin

On structure and Chemical Composition of Magnetite Synthesized in Plasma-Chemical Process

The results of XRD analysis and SEM study of iron oxide powder synthesized in plasma-chemical process have been presented. The crystalloid structure, morphology and chemical composition of the particles have been characterized. It is found that the bulk material obtained is magnetite with some absorbed impurities.

Key words: Magnetite, plasma-chemical synthesis, porous structure, X-ray microanalysis.

Дисперсные оксиды железа, и магнетит в частности, относятся к классу материалов, представляющих большой практический интерес. Они являются перспективным материалом для изготовления сорбентов и катализаторов [4; 6]. Магнитные свойства обсуждаемых материалов обеспечивают им применение в приборостроении и в качестве магнитных носителей информации (магнитных пигментов) [8]. Анодная стойкость и высокая электропроводность магнетита позволяют использовать его в качестве электродов в разнообразных электрохимических процессах и в системах катодной защиты [3], а также при создании электрохимических накопителей электрической энергии [9].

Стандартной методикой синтеза дисперсных оксидов железа является совместное осаждение солей железа в щелочной среде [6]. Альтернативными методами, как правило, более сложными в исполнении, но более универсальными, являются микроэмульсионный, сонохимический, СВЧ-процесс, электрохимический, электроэрозионный и плазмохимический методы [1; 2; 5].