1. Hari P., Cheneya C., Luepkea G., Singha S., Tolka N., Sanghera J.S., Aggarwal D.. Wavelength selective materials modification of bulk As₂S₃ and As₂Se₃ by free electron laser irradiation // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000. V. 270. P.265-268.
2. Полищук В.А. Структурные состояния и фотоэлектрические и электреты свойства аморфных конденсаторов на основе Sb₂S₃ Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук: Харьковский политехн. ин-т. 1987. 20 с.
3. Maghraoui-Meherzi H., Ben Nasr T., Dachraoui M. Synthesis, structure and optical properties of Sb₂Se₃ // *Materials Science in Semiconductor Processing*. V. 16. Issue 1, February 2013. P. 179-184 <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.04.019>
4. Chen C, Li W, Zhou Y, Chen C, Luo M, Liu X, Zeng K, Yang B, Zhang C, Han J, Tang J. Optical properties of amorphous and polycrystalline Sb₂Se₃ thin films prepared by thermal evaporation // *Applied Physics Letters*. 2015. V. 107. № 4. P. 043905.
5. Zhou Y, Wang L, Chen S, Qin S, Liu X, Chen J, Xue D J, Luo M, Cao Y, Cheng Y, Sargent E H, Tang J. Thin-film Sb₂Se₃ photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries // *Nature Photonics*, 2015. V.9. № 6. P. 409–415.
6. Liangjun Xie, Haixu Qin, Jianbo Zhu, Li Yin, Dandan Qin, Fengkai Guo, Wei Cai, Qian Zhang, Jiehe Sui. Realizing Excellent Thermoelectric Performance of Sb₂Te₃ Based Segmented Leg with a Wide Temperature Range Using One-Step Sintering // *Advanced Electronic Materials* 2019. V. 83. P. 1901178. DOI: 10.1002/aelm.201901178
7. Haixu Qin, Jianbo Zhu, Bo Cui, Liangjun Xie, Wei Wang, Li Yin, Dandan Qin, Wei Cai, Qian Zhang, Jiehe Sui. Achieving a High Average zT Value in Sb₂Te₃-Based Segmented Thermoelectric Materials // *ACS Applied Materials & Interfaces* 2020. V. 12. № 1. P. 945-952. DOI: 10.1021/acsami.9b19798
8. Morikawa S1, Inamoto T, Takashiri M. Thermoelectric properties of nanocrystalline Sb₂Te₃ thin films: experimental evaluation and first-principles calculation, addressing effect of crystal grain size // *Nanotechnology*. 2018. V. 9. № 7. P. 075701. doi: 10.1088/1361-6528/aaa31f
9. Zhou, Y.; Wang, L.; Chen, S.; Qin, S.; Liu, X.; Chen, J.; Xue, D.-J.; Luo, M.; Cao, Y.; Cheng, Y.; et al. Thin-film Sb₂Se₃ photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries // *Nat. Photonics* 2015. № 9. P. 409–415.
10. Kutasov, V.A. Shifting the maximum figure-of-merit of (Bi, Sb)₂(Te, Se)₃ thermoelectrics to lower temperatures. In *Thermoelectrics Handbook* CRC Press // Boca Raton, FL, USA, 2005; P. 37-18–37-31.
11. Fernandez, A.; Merino, M. Preparation and characterization of Sb₂Se₃ thin films prepared by electrodeposition for photovoltaic applications // *Thin Solid Films* 2000, 366, 202–206.
12. Takeshi Suzuyama, Junji Awaka, Hiroki Yamamoto, Shuji Ebisua, Masakazu Ito, Takashi Suzuki, Takao Nakama, Katsuma Yagasaki, Shoichi Nagata. Ferromagnetic-phase transition in the spinel-type CuCr₂Te₄ // *Journal of Solid State Chemistry*. 2006. V. 179, № 1., P. 140-144. doi.org/10.1016/j.jssc.2005.10.07
13. Kononov V.P., Komalov A.S., Gavrichkov S.A., Popov G.P. Synthesis and properties of CuCr₂Te₄ films // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1986. V. 22. № 2. P.687-690.
14. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. // М., Изд-во Наука, 1979, 339 с.
15. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В 3Т: Т.2 // Под. Ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1997. 2Т. 1022 с.

Казакова А.В., Толстунов М.И., Нестеров А.А.

Влияние допирования базовых фаз пьезоматериала ЦТС-19 на его электрофизические свойства

*Южный федеральный университет
(Россия, Ростов-на-Дону)*

doi: 10.18411/sr-10-08-2021-11

Аннотация

Керамические материалы на основе некоторых из фаз со структурой типа перовскита обладают практически важными электрофизическими свойствами. В частности, керамические материалы на основе фаз цирконата-титаната свинца (ЦТС). Их основной технологической проблемой является несовершенство известных способов синтеза порошков базовой фазы, вызванное удалением из системы PbO в процессе высокотемпературной обработки исходной шихты. В данной работе представлен способ улучшения технологии спекания керамики на основе ЦТС-19 за счет допирования базовой фазы с использованием в качестве добавки PbSO₄. Также

исследовано влияние PbSO_4 на электрофизические характеристики пьезокерамики ЦТС-19.

Ключевые слова: пьезокерамика, цирконат-титанат свинца, допирование базовых фаз.

Керамика на основе фаз системы цирконата-титаната свинца (ЦТС) широко используется как базовый пьезоматериал в современной электронике, благодаря высоким значениям их диэлектрических и пьезоэлектрических параметров. Одним из таких материалов является ЦТС-19 [1-2].

Синтез порошков сегнетофаз, формирующих материал ЦТС-19, как и многих других свинецсодержащих фаз, осложнен испарением оксида свинца, что приводит к нарушению состава исходной шихты и, в последующем, к снижению электрофизических параметров (ЭФП) изготавливаемой пьезокерамики [3-4]. В связи с этим, целью данной работы является совершенствование технологии спекания прессзаготовок, изготовленных из порошков фаз материала ЦТС-19, за счет введения в исходную шихту специальных добавок. Нами, в качестве такой добавки был выбран сульфат свинца, что обусловлено его меньшей летучестью, а также температурой разложения, близкой к температуре формирования керамического каркаса материала ЦТС-19. В данном случае сульфат свинца выступает в качестве компонента, способного удерживать оксид свинца в составе шихты, а также, при температуре спекания, выступать источником ионов свинца.

Синтез целевого продукта проводился традиционным методом твердофазных реакций из промышленной шихты состава ЦТС-19 (НКТБ «Пьезоприбор»), к которой добавляли рассчитанное количество сульфата свинца PbSO_4 (марки «ч.д.а.») в диапазоне 0,5–5 масс.%. Помол прекурсоров осуществляли в планетарной мельнице в среде изобутилового спирта в течение 30 минут. На следующем этапе к полученной шихте добавляли 3 %-ный раствор поливинилового спирта, и затем их порошков формовали пресс-заготовки, спекание которых проводили в течение 2 часов при температуре 1230 °C (скорость нагрева 100 °C/ч).

По данным электронной микроскопии SEM (электронный микроскоп JSM-6390LA) средний размер частиц керамики, шихта которой содержала 0,5 масс.% и 2 масс.% PbSO_4 составляет 2 мкм (рис.1-2.), а в присутствии 5 масс.% PbSO_4 – 2,6 мкм (рис.3.).

Рис. 1. Гистограммы распределения размеров частиц для ЦТС-19, легированного 0,5 масс.% PbSO_4

Рис. 2. Гистограммы распределения размеров частиц для ЦТС-19, легированного 2 масс.% PbSO_4

Рис. 3. Гистограммы распределения размеров частиц для ЦТС-19, легированного 5 масс.% PbSO_4

Таблица 1

ЭФП для образцов на основе ЦТС-19, легированных PbSO_4 .

Параметр	0 масс.% PbSO_4	0,5 масс.% PbSO_4	2 масс.% PbSO_4	5 масс.% PbSO_4
ρ , г/см ³	7,50	7,67	7,67	7,70
$\text{tg}\alpha$, %	2,50	2,48	2,48	2,66
$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	1750	1876	1888	1724
d_{31} , пКл/Н	-192	-231	-228	-225
d_{33} , пКл/Н	400	484	480	478
d_v , пКл/Н	15	22	24	28

Плотность полученных образцов определяли расчетным методом. Согласно полученным данным (табл. 1) увеличение количества PbSO_4 приводит к увеличению плотности получаемой керамики. Значения продольного пьезомодуля d_{33} определяли квазистатическим методом с помощью установки $d_{33}\text{meter}$ (APC International, Ltd, США). По сравнению с материалом ЦТС-19, пьезокерамика, изготовленная с добавлением сульфата свинца, в количестве 0,5 – 2 масс.% обладает более высокими значениями этого пьезомодуля и диэлектрической проницаемости. Дальнейший рост массовой доли PbSO_4 в системе (до 5 масс.%) несколько снижает значения d_{33} , а значения $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ уменьшаются до уровня исходного материала.

Таким образом, введение в шихту материала ЦТС-19 сульфата свинца способствует улучшению ЭФП этого пьезоматериала.

1. Зацерклянный О.В., Панич А.Е. Пьезоэлектрические материалы для вибрационных преобразователей плотности вязких жидкостей //Физические основы приборостроения. – 2020. – Т. 9. – №. 3. – С. 46-51.
2. Дыкина Л.А. и др. Исследование генерирующей способности пьезокерамических элементов на основе цирконата-титаната свинца с низким содержанием титана //Известия Южного федерального университета. Технические науки. – 2020. – №. 6 (216). – С. 172-179.
3. Нестеров А.А., Современные проблемы материаловедения керамических пьезоэлектрических материалов / А.А. Нестеров, А.А. Панич. – Ростов н/Д.: Изд-во ЮФУ, 2010. – С. 226.
4. Яффе В. Пьезоэлектрическая керамика / В. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. – М.: Мир, 1974. – С. 288.