

А.Н.Суслов, О.З.Янчевский, Д.А.Дурилин, О.В.Овчар, А.Г.Белоус

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ
ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ И ЕГО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

Изучено влияние способа синтеза на процесс образования и электрофизические свойства цирконата-титаната бария $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, полученного тремя различными методами — твердофазных реакций, осаждения из растворов и золь-гель методом (Печини). Показано, что использование метода Печини позволяет значительно снизить температуру образования и спекания $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ и обеспечивает наиболее высокие (32 % при 35 кВ/см) значения коэффициента нелинейности η_R при низком уровне диэлектрических потерь.

ВВЕДЕНИЕ. Для современной техники связи необходимы новые нелинейные диэлектрические материалы, свойства которых можно варьировать электрическим полем [1]. Такие материалы могут быть созданы на основе сегнетоэлектрических твердых растворов, например, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$, которые характеризуются высокими значениями ϵ и коэффициента нелинейности η_R (изменение ϵ при действии внешнего электрического поля). Это позволяет использовать такие материалы в перестраиваемых устройствах систем связи (варакторы, фазовращатели и т.п.). Однако для твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ характерны относительно высокие величины диэлектрических потерь в СВЧ-диапазоне ($\text{tg}\delta \sim 10^{-1}$), что существенно ограничивает их применение. В последние годы в качестве альтернативы $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ исследуют твердые растворы титаната-цирконата бария $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ [2–4], относящиеся к классу релаксорных сегнетоэлектриков, где в широком интервале температур сосуществуют сегнето- и параэлектрическая фазы. Начиная с $x \geq 0.27$ керамика $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ демонстрирует типичное релаксорное поведение спинового стекла с размытым фазовым переходом [5]. В релаксорах повышение частоты смещает пик максимумов ϵ и $\text{tg}\delta$ в сторону более высоких температур, изменяя также их абсолютные величины. При $x = 0.40$ в системе $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ наблюдаются относительно высокие значения диэлектрической проницаемости ($\epsilon \geq 950$), малые диэлектрические потери ($\text{tg}\delta \leq 10^{-3}$) и высокие значения нелинейности [6–9].

На сегодняшний день в литературе мало данных о фазовых преобразованиях при синтезе, влиянии режимов спекания на электрофизические

свойства твердых растворов $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, полученных различными методами. Поэтому цель данной работы — исследование влияния способа синтеза (методом твердофазных реакций (МТР), последовательного осаждения (МПО) и методом Печини или золь-гель методом [10, 11] (ЗГМ)) на образование твердого раствора $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, диэлектрические и нелинейные свойства керамических материалов на его основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В МТР в качестве исходных реагентов были использованы BaCO_3 , TiO_2 , ZrO_2 , квалификации ос.ч. Шихту синтезировали путем смешения-помола стехиометрических количеств исходных компонентов с деионизированной водой в планетарной мельнице Retsch PM-100 в течение 1 ч (400 об/мин). Высушенную шихту подвергали термообработке при 1200 °С. В МПО исходными реагентами были растворы ZrOCl_2 , TiCl_4 , BaCl_2 , приготовленные из реактивов марки х.ч. на деионизированной воде. Концентрацию элементов в растворах определяли весовым методом. Синтез проводили осаждением в два этапа: на первом смесь растворов ZrOCl_2 и TiCl_4 , взятых в мольном отношении 0.4:0.6, осаждали в виде гидратированных оксидов циркония и титана раствором аммиака при pH 4.4, на втором — при pH 9.0 на этот осадок осаждали 1 М BaCO_3 из раствора BaCl_2 с помощью раствора карбоната аммония $\text{NH}_4(\text{CO}_3)_2$. Полученный осадок промывали на фильтре деионизированной водой до полного удаления следов Cl^- , сушили при температуре около 80 °С, после чего подвергали термообработке при 1100 °С. Образовавшуюся шихту дополните-

льно активировали мокрым помолом в планетарной мельнице (30 мин).

В ЗГМ в качестве исходных реагентов с чистотой марки ч.д.а. использовали: изопропанольные (C_3H_7OH) растворы β -дикетоната титана $TiO_6C_{16}H_{28}$ и пропилата циркония $Zr(OC_3H_7)_4$, раствор ацетата бария $Ba(CH_3COO)_2$ в уксусной кислоте, а также лимонную кислоту $C_6H_8O_7$, уксусную кислоту CH_3COOH и этиленгликоль $C_2H_4(OH)_2$. Лимонную кислоту растворяли в этиленгликоле в мольном отношении 1:4, раствор кипятили до образования полимерной матрицы. Полимерный гель охлаждали до комнатной температуры и вводили в него при интенсивном перемешивании изопропанольные растворы с 0.6 М $TiO_6C_{16}H_{28}$, 0.4 М $Zr(OC_3H_7)_4$ и уксуснокислый раствор, содержащий 1 М $Ba(CH_3COO)_2$. Затем гель перемешивали в течение 4 ч на магнитной мешалке, после чего упаривали и подвергали пиролизу при $350^\circ C$. Прекурсор черного цвета прокалывали при $800^\circ C$ в течение 3 ч. Полученный порошок дополнительно гомогенизировали в планетарной мельнице в течение 30 мин. Независимо от метода синтеза, на этапе спекания керамики в сухую однофазную шихту вводили пластификатор — 5%-й водный раствор поливинилового спирта, пропускали через капроновое сито и прессовали под давлением 50–60 МПа цилиндрические заготовки диаметром 8 и толщиной 3 мм. Керамику спекали при температурах 1280 – $1620^\circ C$ в течение 3–4 ч как однократно, так и многократно повторяя этот процесс.

Термические эффекты изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравимет-

рического (ТГ) анализа на установке Instrument SDT Q 600. Фазовый состав в широком интервале температур определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-4-07 (CuK_α -излучение). Высокотемпературные рентгеновские исследования до $1000^\circ C$ осуществляли

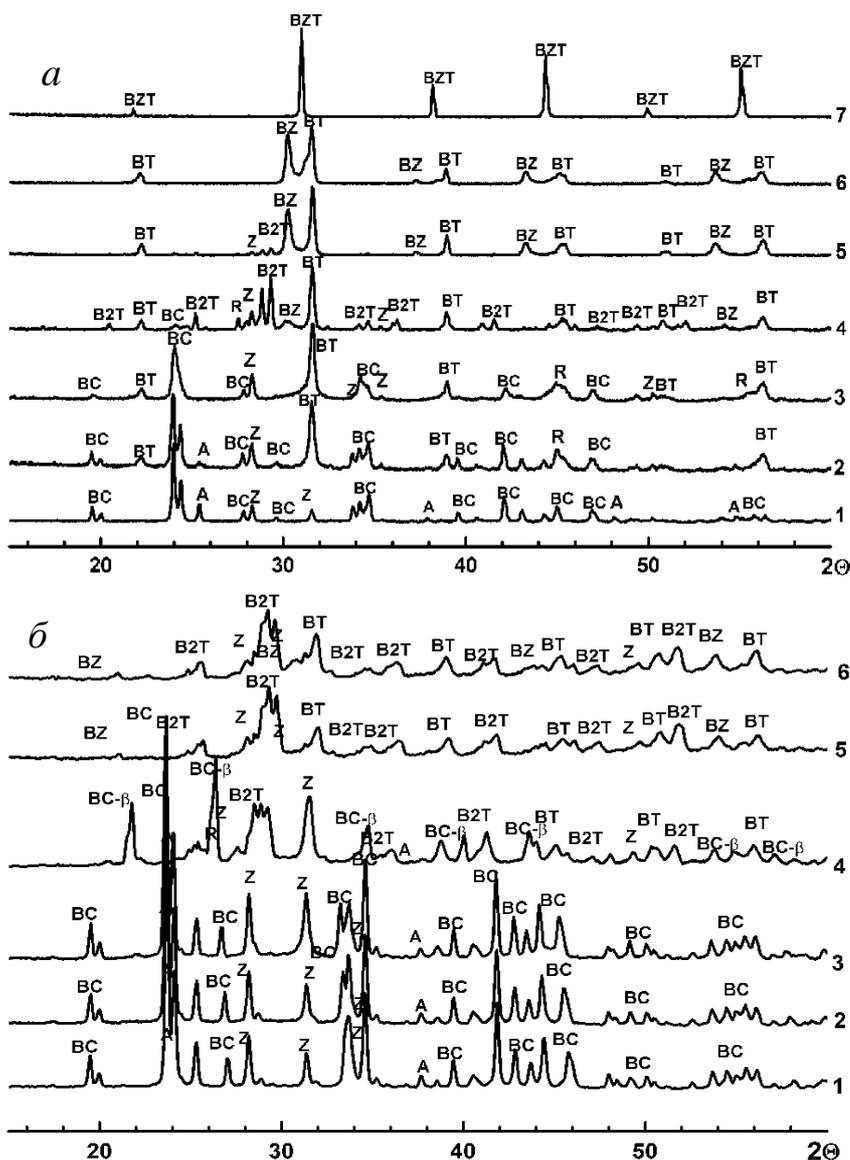


Рис. 1. Дифрактограммы шихты $Ba(Ti_{0.6}Zr_{0.4})O_3$, полученной по МТР, при комнатной температуре после термообработки 2 ч при различных температурах (а): 1 – 600, 2 – 700, 3 – 800, 4 – 900, 5 – 1000, 6 – 1100, 7 – $1300^\circ C$ и высокотемпературные дифрактограммы этой же шихты (б): 1 – 500, 2 – 600, 3 – 700, 4 – 800, 5 – 900, 6 – $1000^\circ C$. BC – $BaCO_3$; A(R) – TiO_2 (анатаз/рутил); Z – ZrO_2 ; B2T – Ba_2TiO_4 ; BT – $BaTiO_3$; BZ – $BaZrO_3$; BTZ – $Ba(Ti_{0.6}Zr_{0.4})O_3$.

Т а б л и ц а 1

Фазовый состав продуктов термообработки шихты $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, полученной разными методами синтеза в зависимости от температуры

T, °C	МТР		МПО	ЗГМ	
	РФА при комнатной температуре	РФА высокотемпературный	РФА при комнатной температуре	РФА высоко-температурный	
500	—	BaCO_3 , TiO_2 (анатаз), ZrO_2 (моноклинная сингония)		Рентгеноамор- фный	Рентгеноамор- фный
600	BaCO_3 , TiO_2 (анатаз), ZrO_2 (моноклинная сингония)	BaCO_3 , TiO_2 (анатаз), ZrO_2 (моноклинная сингония)	BaCO_3 , рент- геноаморфные TiO_2 , ZrO_2	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, следы BaCO_3	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, следы BaCO_3
700	—	BaCO_3 , TiO_2 (анатаз), ZrO_2 (моноклинная сингония)	BaCO_3 , $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, следы Ba_2TiO_4	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, следы BaCO_3	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, следы BaCO_3
800	BaCO_3 , BaTiO_3 , ZrO_2 (моноклинная сингония), следы TiO_2 (анатаз)	BaCO_3 -в, Ba_2TiO_4 , BaTiO_3 , ZrO_2 (моноклинная сингония), следы: TiO_2 (анатаз) TiO_2 (рутил)	BaCO_3 , $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, Ba_2TiO_4	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, следы BaCO_3	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, следы BaCO_3
900	BaTiO_3 , BaCO_3 , ZrO_2 (моноклинная сингония), следы TiO_2 (рутил)	Ba_2TiO_4 , BaTiO_3 , ZrO_2 (моноклинная сингония)	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, следы BaCO_3	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, следы BaCO_3	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$
1000	BaTiO_3 , Ba_2TiO_4 , ZrO_2 (моноклинная сингония), BaZrO_3 , следы: TiO_2 (рутил), BaCO_3	Ba_2TiO_4 , BaTiO_3 , ZrO_2 (моноклинная сингония)	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$
1100	BaTiO_3 , BaZrO_3 , следы Ba_2TiO_4 , TiO_2 (рутил)	Ba_2TiO_4 , BaTiO_3 , ZrO_2 (моноклинная сингония)	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$
1200	BaTiO_3 , BaZrO_3	—	—	—	—
1300	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$	—	—	—	—

на приборе X'Pert Powder, с приставкой Anton Pear High Temperature Chamber. Морфологию керамических образцов исследовали на электронном сканирующем микроскопе (JSM 5800, JEOL, Токуо, Япон). Диэлектрические характеристики (ϵ , $\text{tg}\delta$) устанавливали с помощью измерителя добротности Tesla VM 560. Для определения относительного коэффициента нелинейности η_R вытачивали из керамики заготовки $2.5 \times 2.5 \times 0.5$ мм и наносили серебряные контакты. Измерения проводили на частоте 1 МГц с помощью установки на основе прибора Tesla VM 560 и источника постоянного тока высокого напряжения BC-22 по формуле:

$$\eta_R = \frac{\epsilon(0) - \epsilon(E)}{\epsilon(0)},$$

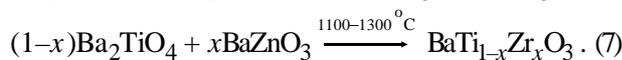
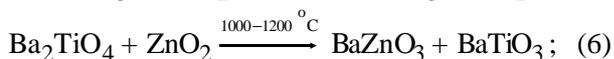
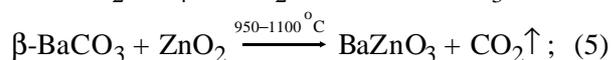
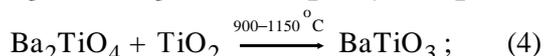
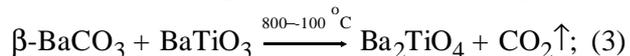
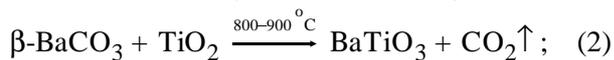
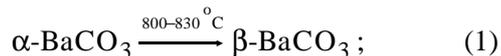
где $\epsilon(E)$ — диэлектрическая проницаемость в по-

ле напряженностью E при воздействии внешнего электрического поля; $\epsilon(0)$ — диэлектрическая проницаемость вне электрического поля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Дифрактограммы образцов, которые подвергались термообработке и затем охлаждались до комнатной температуры, а также и высокотемпературные (во время термообработки) дифрактограммы шихты МТР представлены на рис. 1, а, б. Фазовый состав исследованных порошков приведен в табл. 1. Для уточнения процессов, происходящих в реакционной смеси, и их температур был проведен термический анализ (рис. 2, а). Согласно полученным результатам, для шихты, синтезированной МТР, основные потери массы происходят в области 750–1030 °С и связаны с разложением карбоната бария. Пик эндоэффекта при 825 °С отвечает максимальной скорости разложения

карбоната бария, которое происходит только из его метастабильной β -модификации, образующейся при высокотемпературном переходе α - $\text{BaCO}_3 \rightarrow \beta$ - BaCO_3 [12]. Данная модификация обнаруживается высокотемпературной рентгеновской дифракцией (рис. 1, б) и не существует при низких температурах (рис. 1, а). Разложение β - BaCO_3 , согласно рис. 1, не приводит к существованию индивидуального BaO и определяет в МТР начало взаимодействия исходных реагентов, первым этапом которого является образование основной части метатитаната бария (BaTiO_3). Вследствие снижения активности TiO_2 , при переходе части анатаза в рутил при $800\text{--}850^\circ\text{C}$ (рис. 1) часть BaTiO_3 взаимодействует с β - BaCO_3 с образованием Ba_2TiO_4 (слабый эндоэффект при 850°C на рис. 2). Еще один слабый эндоэффект при 980°C на рис. 2, а обусловлен формированием метацирконата бария — BaZrO_3 .

Согласно данным РФА и термического анализа (табл. 1 и рис. 1, 2), все процессы, происходящие при образовании $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ из МТР-шихты, могут быть представлены следующей последовательностью химических реакций:



Таким образом, формирование твердого раствора $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ является сложным многостадийным процессом с рядом промежуточных фаз — BaTiO_3 , Ba_2TiO_4 , BaZrO_3 . Из приведенных выше последовательностей химических превращений видно, что реакция (3) повышает температуру завершения образования BaTiO_3 . Следовательно, для снижения температур синтеза BaTiO_3 необходимо ограничивать реакцию (1), контролируя скорость нагрева шихты МТР в диапазоне $800\text{--}900^\circ\text{C}$. Полное образо-

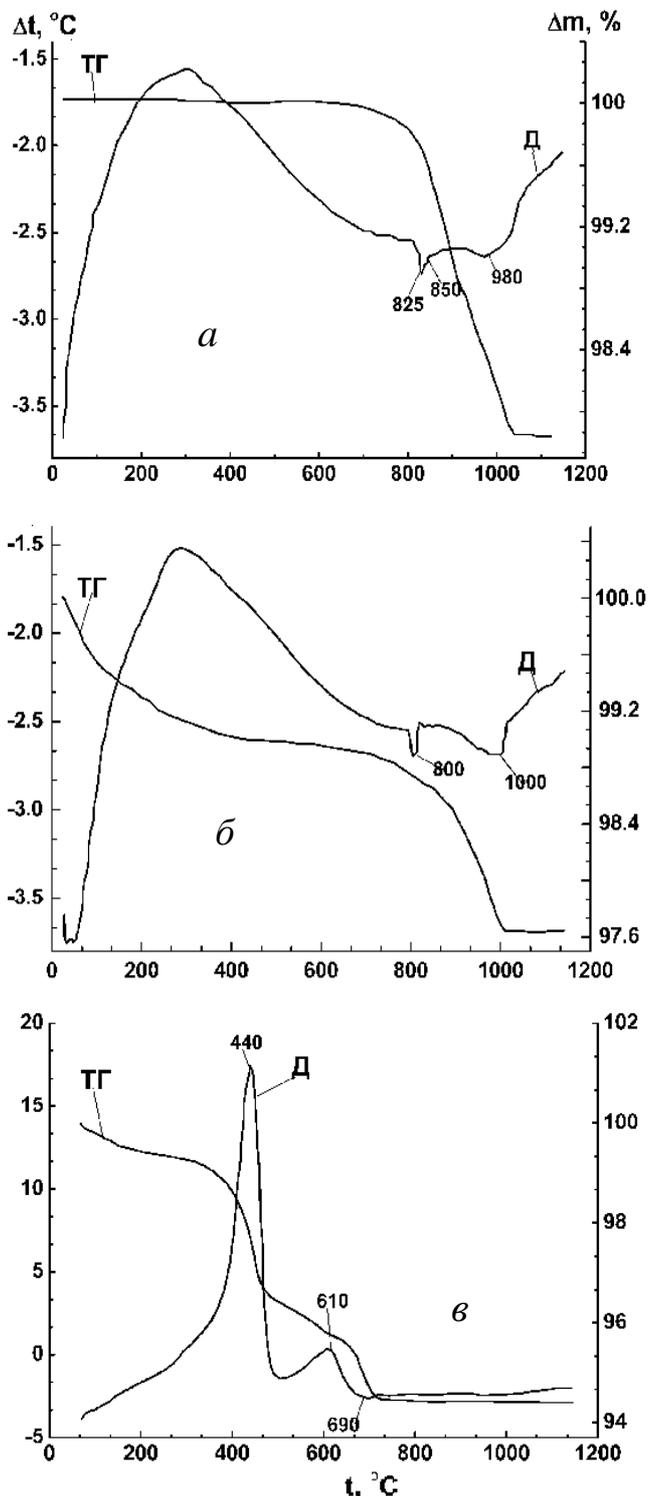


Рис. 2. Кривые дифференциально-термического и термogravиметрического анализа шихты $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, полученной МТР (а), МПО (б), ЗГМ (в).

вание $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ завершается уже при 1300°C , причем, согласно работе [4], оно осуществляется преимущественно диффузией BaTiO_3 в решетку BaZrO_3 . С учетом приведенных выше результатов исследований для получения высокоплотной однофазной керамики $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ по МТФ в дальнейшем использовали двухстадийный метод синтеза. На первой стадии при температурах 1200°C , с контролируемой скоростью нагрева синтезировали отдельно метатитанат и метацирконат бария, а на второй — смесь порошков в мольном отношении $0.6\text{BaTiO}_3 : 0.4\text{BaZrO}_3$ подвергали механохимической активации в планетарной мельнице (1 ч, 400 об/мин).

Основным отличием синтеза $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ из растворов от МТР является более низкая температура образования конечного продукта. Так, согласно данным термического анализа, эндоэффект разложения BaCO_3 при МПО (рис. 2,б) наблюдается при 800°C , что на $25\text{--}30$ градусов ниже, чем в случае МТР. Полные потери массы образца МПО также фиксируются на 30 градусов ниже, чем для образца МТР — при 1000°C . Следует отметить полное отсутствие в продуктах соосаждения до и во время термообработки индивидуальных кристаллических фаз оксидов титана и циркония. Промежуточными продуктами при термообработке являются фазы $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$, Ba_2TiO_4 , незначительные количества которых обнаруживаются в диапазоне $700\text{--}800^\circ\text{C}$ (рис. 3,а). Твердый раствор цирконата-титаната бария при МПО начинает формироваться с 700°C , при 1000°C образование $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ полностью завершается (рис. 3, а, табл. 1).

При ЗГМ, согласно результатам термического анализа (рис. 2,в), сильный экзоэффект при 440°C связан со сгоранием органической составляющей прекурсора; второй экзоэффект при 610°C обусловлен непосредственно образова-

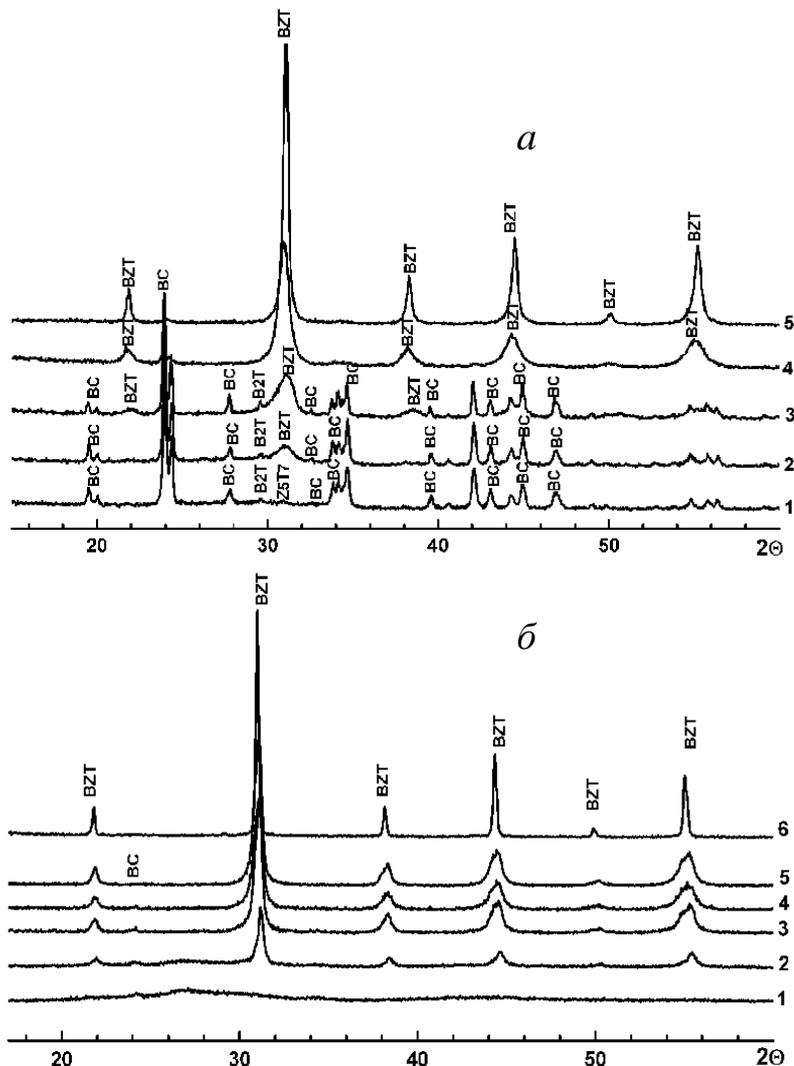
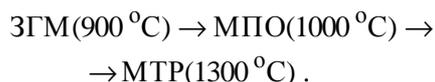


Рис. 3. Дифрактограммы шихты $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, снятые при комнатной температуре после термообработки 2 ч, полученной МПО (а): 1 – 600 , 2 – 700 , 3 – 800 , 4 – 900 , 5 – 1000°C , и высокотемпературные дифрактограммы полученной ЗГМ (б): 1 – 500 , 2 – 600 , 3 – 700 , 4 – 800 , 5 – 900 , 6 – 1000°C . BC — BaCO_3 ; BZT — Ba_2TiO_4 ; BTZ — $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$; Z5T7 — $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$.

ем основной части $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ и незначительного количества карбоната бария. Согласно данным РФА (табл. 1, рис. 3,б), начиная с 600°C и выше на дифрактограммах присутствуют только фазы $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ и BaCO_3 . Пик разложения BaCO_3 (эндоэффект при 690°C на рис. 2,в) отмечается на $120\text{--}130$ градусов ниже, чем в случае МТР. Полное образование твердого раствора $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ завершается при 900°C . Таким образом, по температурам, которые не-

обходимы для образования однофазного $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, методы синтеза можно расположить в такой последовательности:



Для каждого способа синтеза также имеются свои оптимальные температуры спекания керамики: самые низкие обеспечивает ЗГМ (1320°C), однако максимальной плотности керамики (5.94 г/см^3) позволяет достичь МТФ (табл. 2). Известно, что из-за отсутствия различий в зарядах Ti^{4+} и Zr^{4+} образование твердого раствора $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ требует длительных режимов термообработки, обеспечивающих необходимую однородность твердых растворов и плотность керамики [7, 8]. Для повышения длительности термообработки мы прибегали к повторным спеканиям керамических образцов при возрастающих температурах (табл. 2).

Характер структуры зерен керамики приведен на рис. 4. Как видно из рисунка, для МТР- и МПО-керамики форма и средний размер зерен

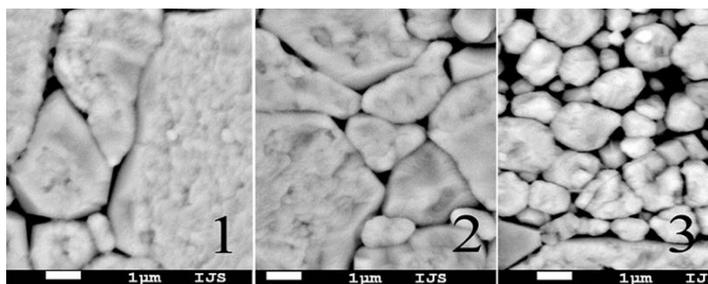


Рис. 4. Микрофотографии со сканирующего электронного микроскопа керамических образцов $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$, полученных МТР (1), МПО(2) и ЗГМ (3).

Т а б л и ц а 2

Характеристики спеченных образцов керамики $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ в зависимости от метода синтеза и режима термообработки

Метод синтеза	Режим спекания ($^\circ\text{C}/\text{ч}$)	ρ , г/см^3	ϵ_1 МГц	$\text{tg}\delta_1$ МГц $\cdot 10^4$
МТР	1590/3	5.87	950	27
	1610/3	5.90	960	21
	1590/3+1610/3 *	5.94	960	6
МПО	1600/3	5.67	990	89
	1550/3+1580/3+1600/3	5.67	980	17
	1550/3+1580/3+1600/3+1610/3	5.70	930	3
	1550/3+1580/3+1600/3+1610/3	5.70	930	3
ЗГМ	1250/3+1280/3	5.15	942	106
	1250/3+1280/3+1310/3	5.67	1030	21
	1250/3+1280/3+1310/3	5.69	1150	3
	1250/3+1280/3+1310/3+1320/3 **	5.69	1150	3

* $\eta_R = 22\%$ при 35 кВ/см и 35 % при 60 кВ/см;

** $\eta_R = 32\%$ при 35 кВ/см.

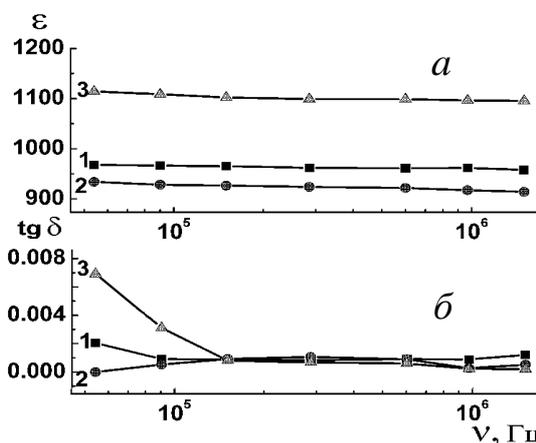


Рис. 5. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса диэлектрических потерь (б) керамических материалов $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$, полученных МТР (1), МПО (2), ЗГМ (3).

похожи между собой и составляют 2–8 мкм. ЗГМ-керамика состоит из меньших (1–2 мкм), более однородных зерен, с большей долей межзеренного пространства, что коррелирует с данными кажущейся плотности образцов в табл.2.

Согласно результатам исследований электрофизических свойств, в радиочастотном диапазоне при комнатной температуре все исследуемые керамические образцы демонстрируют высокие значения диэлектрической проницаемости и низкие диэлектрические потери (табл. 2, рис. 5). В то же время наблюдается значительное влияние метода синтеза на электрофизические свойства материалов. Диэлектрическая проницаемость образцов, полученных по МТР и МПО, составляет соответственно 960 и 930 и заметно выше у ЗГМ-керамики ($\epsilon \approx 1100$) (рис. 5,а). Для всех групп материалов диэлектрические потери в исследуе-

мом частотном диапазоне сопоставимы: $\text{tg}\delta \approx (3-6) \cdot 10^{-4}$ (рис. 5,б). Как видно из табл. 2, повышение длительности спекания керамики для всех образцов $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ незначительно влияет на диэлектрическую проницаемость, но существенно снижает диэлектрические потери, что можно объяснить как увеличением кажущейся плотности, так и повышением упорядоченности кристаллической структуры.

Измерение коэффициента нелинейности η_R образцов $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ показывает, что их диэлектрическая проницаемость различным образом меняется в зависимости от напряженности внешнего электрического поля (E). Так, керамика, полученная ЗГМ, при $E = 35$ кВ/см имеет более высокие значения η_R (32 %), в сравнении с использованием МТР ($\eta_R = 22$ %, табл. 2, рис. 6). При $E > 35$ кВ/см в ЗГМ-керамике наблюдался пробой, тогда как МТР-керамика демонстрирует сопротивление пробую до $E > 60$ кВ/см ($\eta_R = 35$ %). Полученные нами величины коэффициентов нелинейности МТР-керамики практически совпадают со значениями, описанными в литературе для $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, тогда как ЗГМ-керамика превосходит эти величины почти в 1.5 раза [13–15]. Слабая устойчивость к электрическому полю не позволила измерить η_R МПО-керамики.

ВЫВОДЫ. Изучен процесс образования твердого раствора $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ со структурой перовскита тремя различными методами — методом твердофазных реакций, последовательного осаждения и золь-гель методом. Показано, что синтез титаната-цирконата бария МТР является многостадийным процессом, а формирование $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ происходит всегда из BaTiO_3 и BaZrO_3 . Установлено, что использование ЗГМ и МПО снижает температуру образования исследуемого твердого раствора до 900 и 1050 °С соответственно в сравнении с МТР. Кроме того, применение ЗГМ позволяет значительно, до 1320 °С, снизить температуру спекания керамики $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$.

Установлено, что все исследованные материалы в радиочастотном диапазоне при комнатной температуре демонстрируют высокие значения диэлектрической проницаемости и низкие диэлектрические потери: $\epsilon = 965$, $\text{tg}\delta \approx 5 \cdot 10^{-4}$ (МТР); $\epsilon = 920$, $\text{tg}\delta \approx 5 \cdot 10^{-4}$ (МПО); $\epsilon \approx 1100$, $\text{tg}\delta \approx$

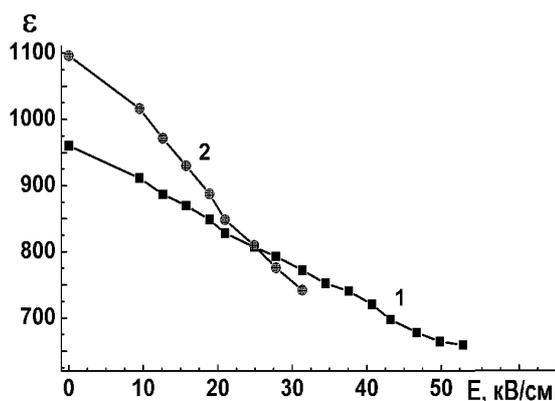


Рис. 6. Зависимости диэлектрической проницаемости от электрического поля смещения для керамических образцов $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$, полученных МТР (1) и ЗГМ (2).

$10 \cdot 10^{-4}$ (ЗГМ). При $E \geq 35$ кВ/см ЗГМ-керамика характеризуется наиболее высокими значениями относительного коэффициента нелинейности по сравнению с другими методами синтеза $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$. МТР-керамика демонстрирует наибольшую прочность к электрическому пробую, выдерживая $E = 60$ кВ/см ($\eta_R = 35$ %).

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив способу синтезу на процес утворення та електрофізичні властивості цирконату-титанату барію $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, отриманого трьома різними методами — твердофазних реакцій, осадження з розчинів і золь-гель методом (Печіні). Показано, що використання методу Печіні дозволяє значно знизити температуру утворення та спікання $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ і забезпечує найбільш високі (32% при 35 кВ/см) значення коефіцієнта нелінійності η_R у поєднанні з низьким рівнем діелектричних втрат.

SUMMARY. Solid solution barium zirconate-titanate $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ have been obtained by three different methods: solid state reactions, precipitation from solutions and sol-gel (Pechini's method). The effect of production route on formation process and electrical properties have been studied. It was shown that using of Pechini's method allows to decrease the synthesis and sintering temperature significantly and also provides high (32 % at 35 kV/cm) values of tunability coefficient companied with low dielectric losses.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tagantsev A.K., Sherman V.O., Astafievk.F. et al. // J. Electroceram. -2003. -11, № 1–2. -P. 5–66.
2. Gao L., Zhai J., Yao X. // J. Ceram. Int. -2008. -34. -P. 1023–1026.

3. Zhi Yu, Chen Ang, Ruyan Guo, Bhalla A.S. // J. Appl. Phys. -2002. -**92**, № 6-7. -P. 2655.
4. Bera J., Rout S.K. // J. Materials. Lett. -2005. -**59**, № 1. -P. 135—138.
5. Dobal P.S., Dixit A., Katiyar R.S. et al. // J. Appl. Phys. -2001. -**89**, № 12. -P. 8085.
6. Dixit A., Majumder S.B., Katiyar R.S. // J. Materials Science. -2006. -**41**, № 10. -P. 87—96.
7. Yu Z., Guo R., Bhalla A.S. // J. Appl. Phys. -2000. -**88**, № 3. -P. 410—415.
8. Maiti T., Guo R., Bhalla A.S. // J. Amer. Cer. Soc. -2008. -**91**, № 6. -P. 1769—1780.
9. Tang X.G., Chew K.-H., Chan H.L.W. // Acta Materials. -2004. -**52**. -P. 5177—5183.
10. Pat. U.S. -Publ. 07.1967.
11. Chakrabarti N., Maiti H.S. // J. Materials. Chem. -1996. -**6**, № 7. -P. 1169—1173.
12. Захаров П.Г., Дубровина И.Н., Балакирев В.Ф., Ватолин Н.А. // Журн. неорган. химии. -1990. -**35**, № 2. -С. 291—296.
13. Liang R.H., Dong X.L., Chen Y., Wang Y.L. // Ceram. Int. -2007. -**33**. -P. 957—961.
14. Zhang J., Zhai J., Zhang Y. // Phys. Status Solidi. -2011. -**A 208**, № 12. -P. 2853—2860.
15. Cai W., Fu Ch., Gao J. et al. // Integrated Ferroelectrics. -2010. -**113**, № 1. -P. 83—94.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 13.10.2014