

УДК 621.315.612

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ ТИТАНАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ-КАЛЬЦИЯ ДЛЯ НЕОХЛАЖДАЕМОГО ПРИЕМНИКА ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ

ТХЭКВОН КИМ, Н.В. ГАПОНЕНКО

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

Поступила в редакцию 18 декабря 2009

Изложена методика изготовления керамики титаната бария-стронция-кальция, легированной иттрием и марганцем, методом холодного изостатического прессования, а также исследовано влияние иттрия на размеры зерен, диэлектрические и пирозлектрические свойства керамики. При добавлении иттрия размер зерен керамики уменьшается и при концентрации иттрия 0,5 моль% средний размер зерен составляет 3 мкм. Максимальное значение диэлектрической постоянной, равное 19503, получено для образца без примесей иттрия и марганца. Добавление иттрия приводит к снижению температуры Кюри и диэлектрической постоянной. При приложении постоянного внешнего смещения диэлектрическая постоянная и тангенс угла потерь снижаются, а значение температуры Кюри увеличивается. Максимальное значение пирозлектрического коэффициента  $5,85 \times 10^{-3} \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$  достигается при напряженности электрического поля 4 кВ/см для образца, легированного иттрием с концентрацией 0,5 моль%.

*Ключевые слова:* титанат бария-стронция-кальция, неохлаждаемый приемник ИК-излучения, золь-гель метод, пирозлектрический коэффициент.

### Введение

В последние годы проводятся интенсивные исследования по разработке технологии изготовления неохлаждаемых приемников ИК-излучения на основе титаната бария-стронция-кальция (ТБСК) [1, 2]. Для неохлаждаемых приемников ИК-излучения оптимальный размер зерна составляет 1~3 мкм, и для увеличения детектирующей способности ИК-приемника температура фазового перехода должна быть близкой к температуре окружающей среды [3]. Температура Кюри титаната бария ( $\text{BaTiO}_3$ ) составляет около 120°C, однако при замещении определенного количества атомов бария стронцием можно получить соединение  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ , для которого температура Кюри близка к комнатной [4]. Добавление кальция в титанат бария-стронция незначительно снижает пирозлектрический коэффициент, но при этом значительно уменьшается тангенс угла диэлектрических потерь, и в результате в целом улучшаются основные характеристики приемника излучения [5]. Легирование титаната бария-стронция донорными примесями приводит к уменьшению размеров зерен, что улучшает свойства керамики при последующей механической обработке. При этом также проводится одновременное легирование и акцепторами для получения достаточно высокого удельного сопротивления. Нами показано, что при изготовлении золя оксида титана, содержащего барий и стронций, лишь уксуснокислые соли обеспечивают устойчивость и гомогенность золя [6]. При этом для создания золь-гель методом гомогенных и мелкозернистых керамических материалов из ТБСК предпочтительнее использование золя на основе  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  [7]. В данной работе описано изготовление золь-гель методом керамики ТБСК, легированной иттрием и марганцем  $(\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,3}\text{Ca}_{0,1})\text{TiO}_3 + 0,1 \text{ моль\% Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + x \text{ моль\% Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  ( $0 \leq x \leq 0,7$ ) и исследовано

влияние иттрия на размеры зерен, экспериментальные данные зависимости тангенса угла потерь, диэлектрической постоянной и пироэлектрического коэффициента.

### Методика эксперимента

Золи оксида титана, содержащие барий, стронций, кальций, иттрий и марганец, были приготовлены с использованием тетраизопроксититана ( $Ti(OC_3H_7)_4$ ). Раствор тетраизопроксититана  $Ti(OC_3H_7)_4$  готовили путем растворения  $Ti(OC_3H_7)_4$  в монометилевого эфира этиленгликоля ( $HOCH_2CH_2OCH_3$ ). Для получения раствора, содержащего барий, стронций, кальций, иттрий и марганец, рассчитанное количество уксусных солей  $Ba(CH_3COO)_2$ ,  $Sr(CH_3COO)_2 \cdot 1/2H_2O$ ,  $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ,  $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$  и  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  растворяли в уксусной кислоте с кипячением с обратным холодильником при температуре  $110^\circ C$ . После охлаждения до комнатной температуры раствор уксусных солей смешивали с раствором алкоксидов титана. Для реакции гидролиза добавляли смесь воды с  $HOCH_2CH_2OCH_3$ . Полученный золь перемешивали с использованием магнитной мешалки в течение 2 ч. Увеличивая количество уксуснокислого иттрия в количестве 0, 0,3, 0,5, 0,7 моль%, повторяли вышеуказанные процедуры. После выдержки в течение нескольких дней при комнатной температуре все сформированные золи превратились в прозрачные гели.

Затем формировались ксерогели ТБСК путем сушки гелей при температуре  $70^\circ C$ . Высушенный ксерогель был прокален при температуре  $800^\circ C$  в течение 2 ч в глиноземном тигле высокой чистоты. Порошок измельчался в течение 24 ч с использованием полиуретанового горшка и полиуретановых шариков в растворе этилового спирта для избежания смешивания примесей и уменьшения сцепления мелкозернистых частиц. Затем порошок сушили в печи при температуре  $150^\circ C$  в течение 24 ч и размельчали с использованием вибрационной мельницы.

Таблетка была сформирована в два этапа: сначала порошок был спрессован в таблетку диаметром 20 мм и толщиной 1,5 мм с использованием обычного пресса, при этом давление прессования в пресс-формах составляло  $1 \text{ т/см}^2$ . Затем полученная таблетка прессовалась с использованием холодного изостатического пресса под давлением  $2,5 \text{ т/см}^2$  и спеклась при температуре  $1450^\circ C$  в течение 2 ч. После спекания осуществлялась механическая обработка полученных образцов шлифованием на шлифовальном станке. Шлифование проводилось мокрым способом с помощью порошка оксида алюминия. Для очистки поверхности керамики толщиной 500 мкм проводилась ультразвуковая обработка. При этом образцы помещали в мойный раствор, нагретый до температуры  $80^\circ C$ , и подвергали воздействию ультразвука в течение 5 мин. После этого образцы промывали в горячей воде и сушили в термостате при температуре  $110^\circ C$  в течение 2 ч. Затем производилось формирование контактных поверхностей нанесением серебряной пасты на поверхность керамических образцов вручную. После нанесения пасты образцы сушили на воздухе в течение 1 ч. Для вжигания серебра образцы помещали в электрическую печь и подвергали термообработке при температуре  $650^\circ C$ . Сформированные на образцах серебряные контакты представляли собой химически и механически стойкие покрытия и обеспечивали возможность припайки к образцу контактов с помощью припоя, содержащего 2–3 % серебра, для подключения к измерительной схеме.

Измерение емкости и тангенса угла потерь ( $\tan\delta$ ) образца титаната бария-стронция-кальция проводилось с использованием анализатора импеданса HP 4194A на частоте 100 Гц при изменении температуры в диапазоне  $5\text{--}35^\circ C$  и напряженности электрического поля в диапазоне  $0\text{--}4 \text{ кВ/см}$ . Емкость и тангенс угла потерь записывались автоматически с изменением температуры. Значения емкости преобразовывались в значения диэлектрической постоянной с помощью выражения (1):

$$C = (\epsilon_0 \epsilon_r A) / d, \quad (1)$$

где  $C$  — емкость, Ф;  $\epsilon_0$  — абсолютная диэлектрическая постоянная;  $\epsilon_r$  — относительная диэлектрическая постоянная образца;  $A$  — площадь электрода,  $\text{м}^2$ ;  $d$  — толщина образца.

Измерения малых электрических токов и температуры проведены с использованием прибора Keithly 487 и автоподстраиваемого регулятора температуры Lake Shore 330. Пироэлектрический коэффициент измерялся методом линейного нагрева, т.е. температура образца изме-

нялась с известной постоянной скоростью ( $dT/dt$ ). Пироэлектрический ток измерялся в температурном диапазоне 278–308 К как наиболее интересном с точки зрения практического применения. Измерение непироэлектрического тока происходило следующим образом: при фиксированной температуре камеры измеряли ток, протекающий через образец при приложении внешнего электрического поля  $E$ . Затем, увеличивая температуру с шагом  $0,5^\circ\text{C}$ , повторяли вышеуказанные процедуры. Также измеряли электрический ток  $I$ , непрерывно увеличивая температуру со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Затем пироэлектрический коэффициент  $p$  рассчитывали с использованием формулы:

$$I = A(\sigma E + p \frac{dT}{dt}), \quad (2)$$

где  $A$  — площадь электрода,  $\sigma$  — удельная проводимость образца.

### Результаты и их обсуждение

Плотность керамики ТБСК после спекания составила  $5,56 \text{ г}/\text{см}^3$  или 98,4% от теоретически ожидаемой плотности [8].

На рис. 1 приведены снимки поверхности керамических материалов, полученных после спекания при температуре  $1450^\circ\text{C}$  с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ).

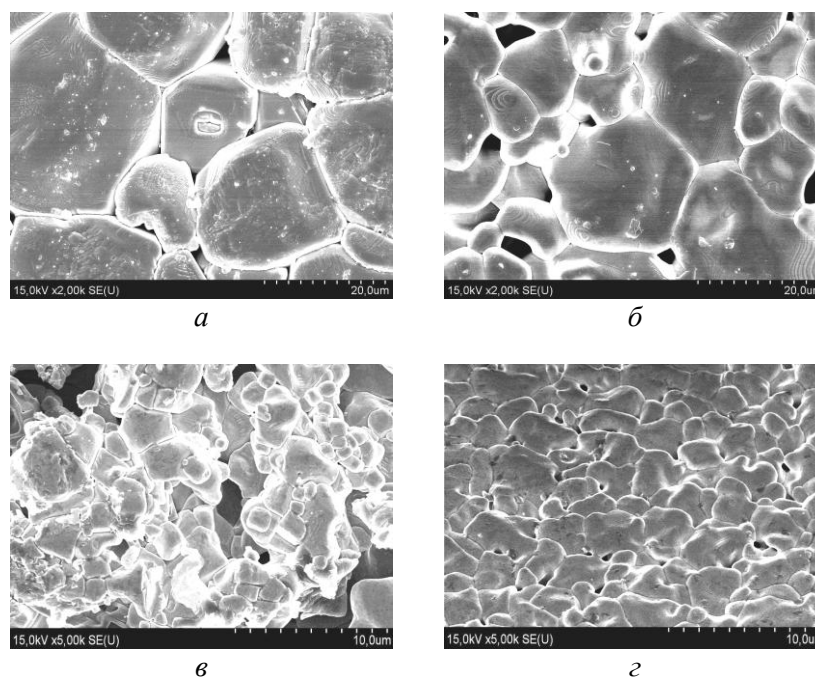


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности керамических материалов, легированных иттрием с концентрацией:  $a$  — 0 моль%;  $б$  — 0,3 моль%;  $в$  — 0,5 моль%;  $г$  — 0,7 моль%

В образце без иттрия средний размер зерен превышает 30 мкм (рис. 1, $a$ ), а с введением иттрия с концентрацией 0,3 моль% зерно уменьшается до 5–20 мкм (рис. 1, $б$ ). С дальнейшим увеличением содержания иттрия размеры зерен значительно снижаются и границы становятся менее четкими (рис. 1, $в$ ,  $г$ ). При концентрации иттрия 0,5 моль% средний размер зерен составляет 3 мкм.

На рис. 2 приведены зависимости диэлектрической постоянной и диэлектрических потерь от температуры и напряженности электрического поля для образцов ТБСК. Температура Кюри образца ТБСК без добавления иттрия равнялась  $22,5^\circ\text{C}$ , а диэлектрическая постоянная и диэлектрические потери при этой температуре составляли 19503 и 1,15%, соответственно. Добавление иттрия в образец ТБСК приводит к снижению температуры Кюри и диэлектрической постоянной, и в образце с количеством иттрия 0,7 моль% их значения составляют  $21,5^\circ\text{C}$  и 12610 соответственно.

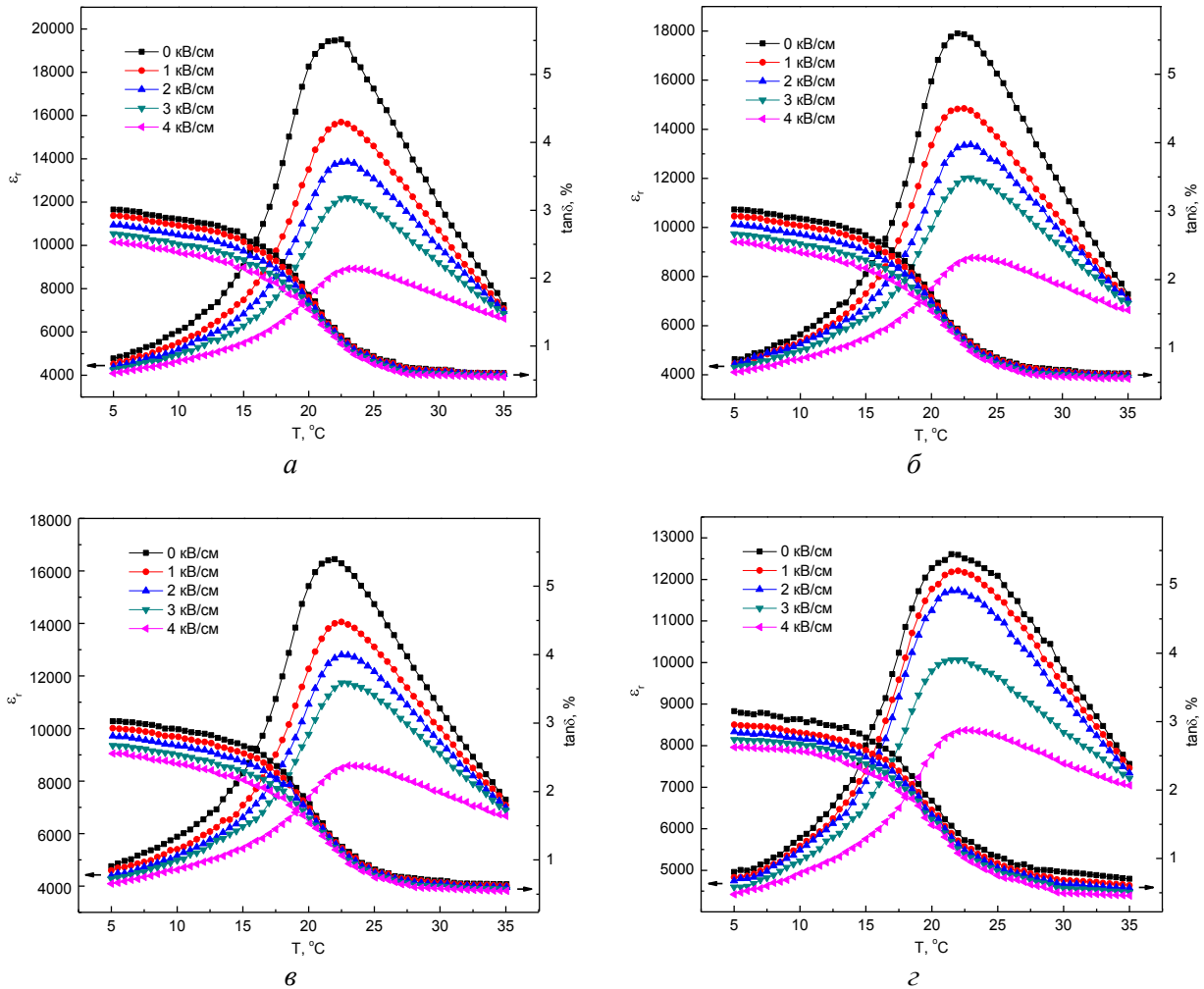


Рис. 2. Зависимость диэлектрической постоянной и диэлектрических потерь от температуры и напряженности электрического поля для образцов титаната бария-стронция-кальция с разным количеством иттрия: *a* — 0 моль%; *б* — 0,3 моль%; *в* — 0,5 моль%; *г* — 0,7 моль%

Однако при увеличении количества иттрия в образце диэлектрические потери возрастают при температуре Кюри. При этом кривые зависимости диэлектрической постоянной от температуры демонстрируют уширение экспериментальных кривых вблизи температуры Кюри. Увеличение напряженности электрического поля приводит к снижению максимальной диэлектрической постоянной и диэлектрических потерь и к незначительному увеличению температуры Кюри. Для количества иттрия 0,3, 0,5, 0,7 моль%, температура Кюри составляет 23,5, 23, 22,5°C, диэлектрическая постоянная — 8760, 8587, 8369, диэлектрические потери — 0,89, 0,94, и 1,0%, соответственно.

На рис. 3 приведены температурные зависимости пирозлектрического коэффициента керамики ТБСК, легированной иттрием и марганцем. Как видно из рисунка, по мере увеличения концентрации иттрия пирозлектрический коэффициент керамики ТБСК уменьшается.

Пирозлектрический коэффициент керамики ТБСК, легированной иттрием с концентрацией 0,5 моль%, как функция приложенного электрического поля при температуре 296 К представлен на рис. 4. Максимальное значение пирозлектрического коэффициента  $58,5 \times 10^{-4} \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$  для образца, легированного иттрием с концентрацией 0,5 моль%, достигается при напряженности электрического поля 4 кВ/см.

Значение коэффициента качества керамики  $F_D$  рассчитывали в соответствии с выражением [9]:

$$F_D = \frac{P_i}{c_v \sqrt{\epsilon \epsilon_0 \tan \delta}} \left[ \text{м}^{3/2} \text{Дж}^{-1/2} \right], \quad (3)$$

где  $c_v$  — удельная теплоемкость материала ( $3,2 \times 10^6 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$  для ТБСК).

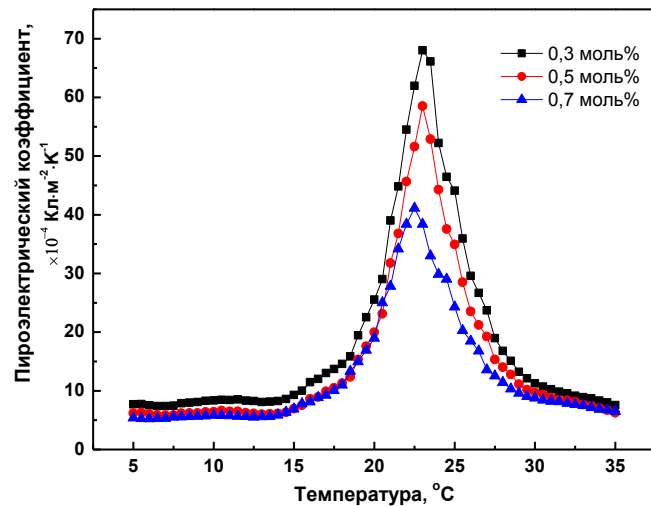


Рис. 3. Температурные зависимости пирозлектрического коэффициента для легированной марганцем керамики ТБСК, содержащей иттрий с концентрацией 0,3–0,7 моль%, при напряженности электрического поля 4 кВ/см

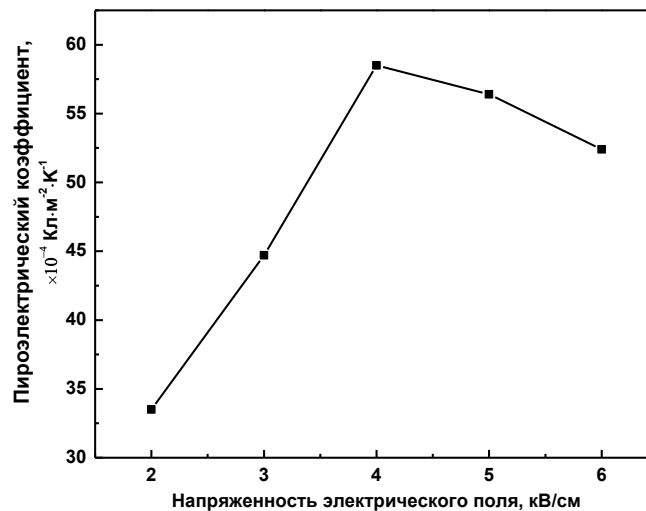


Рис. 4. Пирозлектрический коэффициент для керамики ТБСК, легированной иттрием с концентрацией 0,5 моль%, в зависимости от напряженности электрического поля при температуре 296 К

Для керамики ТБСК, легированной иттрием с концентрацией 0,5 моль%, учитывая диэлектрическую постоянную и тангенс угла потерь 8587 и 0,009 соответственно при напряженности электрического поля 4 кВ/см при температуре Кюри 23 °С получилось максимальное значение  $F_D = 12,72 \times 10^{-5} \text{ м}^{3/2} \cdot \text{Дж}^{-1/2}$ .

### Заключение

Предложена технология изготовления керамики ТБСК для неохлаждаемого приемника ИК-излучения и рассмотрены зависимости диэлектрической постоянной, тангенса угла потерь и пирозлектрического коэффициента образцов от температуры, напряженности электрического поля и количества иттрия. В частности, установлено, что в области температур  $\sim 22,5^\circ\text{C}$  для образцов ТБСК с различными концентрациями иттрия наблюдается резкое увеличение значения

диэлектрической проницаемости и уменьшение тангенса угла потерь. Для получения высокого значения коэффициента качества керамики с мелкими частицами размером 3 мкм следует добавлять иттрий с концентрацией 0,5 моль%. Приготовленная нами керамика превышает значение коэффициента качества в два раза по сравнению с ранее опубликованными данными [10].

## SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF BARIUM STRONTIUM CALCIUM TITANATE CERAMICS FOR UNCOOLED INFRARED DETECTORS

THAEKWON KIM, N.V. GAPONENKO

### Abstract

In this paper we report on method for cold isostatic pressing of barium strontium calcium titanate ceramics, doped with yttrium and manganese. Influence of yttrium on size of the grains, dielectric and pyroelectric properties of barium strontium calcium titanate ceramic were investigated. The grain size decreases with increase of amount of yttrium, and the specimen doped with 0.5 mol % of yttrium exhibits the small grains 3  $\mu\text{m}$  in diameters. The maximum value of dielectric constant 19503 was obtained for the sample undoped with yttrium and manganese. Doping with yttrium results in reduction of both of the Curie temperature and the value of dielectric constant. Application of direct current bias field results in decrease of dielectric constant and dielectric loss, whereas the Curie temperature increases. The maximum value of pyroelectric coefficient  $5.85 \times 10^{-3} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$  was obtained under 4 kV/cm DC bias field.

### Литература

1. Charles M. H., Howard R. B., Diane L. A. // Proc. of SPIE. 2008. Vol. 6940. P. 694025 (12 pages).
2. Noh Hyunji, Lee Sunggap, Lee Younghie, Nam Sungpil. // Journal of Ceramic Processing Research. 2008. Vol. 9, № 3. P. 267–270.
3. Whatmore R. W., Osbond P. C., Shorrock N. M. // Ferroelectrics. 1987. Vol. 76. P. 351–367.
4. Смоленский Г.А., Розгачев К.И. // Журнал технической физики. 1954. Т. 24, № 10. С. 1751–1760.
5. Qin Bing, Jin Dengren, Cheng Jinrong, Meng Zhongyan. // Proc. 15<sup>th</sup> IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectrics. 2006. P. 368–371.
6. Ким Тхэвон, Гапоненко Н.В., Степанова Е.А., Гусакова С.В. // Докл. БГУИР. 2008. Т. 36, № 6. С. 58–64.
7. Ким Тхэвон, Гапоненко Н.В., Степанова Е.А. и др. // Журнал прикладной спектроскопии. 2009. Т. 76, № 6. С. 884–890.
8. Wodecka-duś B., Lisińska-czekaj A., Orkisz T. et al. // Materials Science-Poland. 2007. Vol. 25, № 3. P. 791–799.
9. Whatmore R.W. // Ferroelectrics. 1991. Vol. 118. P. 241–259.
10. Lim Sungsoo, Han Myongsoo, Hahn Sukryong, Lee Sunggap. // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. Vol. 39. P. 4835–4838.