

УДК 666.651:666.3/.7

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО ПИРОХЛОРА

© 2024 г. М. А. Мараховский^{1,*}, М. В. Таланов²

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Южный федеральный университет», Институт высоких технологий и пьезотехники, Ростов-на-Дону, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет)», Москва, Россия

* E-mail: marmisha@mail.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Впервые методом искрового плазменного спекания получена керамика системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ (кубический пироксид), обладающая однородной микроструктурой, высокой плотностью и диэлектрическими параметрами (больше на 30% в сравнении с аналогичными для традиционных керамических технологий). Изучены механизмы формирования керамического каркаса и оптимизированы технологические режимы спекания.

Ключевые слова: кубическая фаза пироксидов, искровое плазменное спекание, температура спекания

DOI: 10.31857/S0367676524050175, **EDN:** QEENYQ

ВВЕДЕНИЕ

Пироксидные системы на основе висмута вызвали значительный интерес в связи с перспективами их применения в низкотемпературных керамических устройствах совместного обжига (LTCC) [1–3]. Особое внимание уделено системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ [4]. Существуют две основные фазы с многообещающими диэлектрическими свойствами: кубического пироксидов ($\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ (BZN) с диэлектрической проницаемостью (ϵ/ϵ_0) $\sim 140\text{—}150$, отрицательным температурным коэффициентом емкости и цирконолитоподобная моноклинная $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$ с $\epsilon/\epsilon_0 \sim 80$ и положительным температурным коэффициентом емкости [5–7]. Высокие диэлектрические свойства и низкие температуры спекания, а также возможность регулирования температурного коэффициента емкости путем изменения содержания фаз сделали эти системы востребованными для создания устройств LTCC [3], в том числе с практически нулевым температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости. Особые диэлектрические свойства пироксидной фазы обусловлены спецификой кристаллической структуры, в частности, беспорядочным перемещением ионов Bi^{3+} , которые генерируют многослойный потенциал для перескакивания атомов и усиления процесса диэлектрической релаксации (ступенчатой частотно-зависимой аномалии диэлектрической проницаемости) [8–12]. В то время как цирконолитоподобная фаза имеет

упорядоченную структуру и не проявляет диэлектрической релаксации [13].

BZN положил начало большому семейству висмут-содержащих сегнетоэлектрических материалов с различными схемами химического замещения и легирования, которое включает в себя $(\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_{0.5})_2(\text{Mg}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_{1.56}\text{Fe}_{1.09}\text{Nb}_{1.15}\text{O}_7$, $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})_2(\text{Zn}_{0.5}\text{Ta}_{1.5})_2\text{O}_7$ и многие другие соединения [14–18]. Кроме того, BZN изготавливается как в виде керамики, так и в виде тонких пленок, демонстрируя высокие диэлектрические свойства в обоих случаях [9, 19]. Тем не менее улучшение функциональных характеристик керамики на основе BZN, снижение температуры спекания и общей стоимости изготовления (в первую очередь временных затрат) остаются актуальными направлениями исследований. Искровое плазменное спекание (SPS) — один из методов, который позволяет решить эти задачи. Он используется при спекании широкого круга керамических материалов, включая сегнетоэлектрики [20–27], но до сих пор не было информации о применении его для BZN. Здесь мы впервые сообщаем о результатах использования SPS для изготовления керамики BZN с улучшенными диэлектрическими свойствами, уделяя особое внимание эволюции микроструктуры керамики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамика $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ изготовлена обычным твердофазным методом с использованием

следующих исходных реагентов: Bi_2O_3 (чистота 99.5%), ZnO (чистота 99.5%) и Nb_2O_5 (чистота 99.7%). Размер исходных частиц оксидных порошков составлял 0.1–0.5 мкм. Смешивание исходных реагентов осуществлялось с помощью планетарной мельницы Fritsch Pulverisette 6. Продолжительность перемешивания составляла 2 ч при скорости измельчения 400 об/мин. Измельченная масса обезвоживалась в сушильном шкафу (95 °С). Синтез соединения проводился при температуре 850 °С в камерной печи Nabertherm L5/13/P330 ($T = 4$ ч). Синтезированное соединение измельчали в водной среде, после чего его обезвоживали по технологии, описанной выше.

В этой работе мы использовали два основных метода спекания:

1. ATM — традиционное спекание в камерной печи Nabertherm L5/13/P330 при атмосферном давлении и $T_{\text{спек}} = 1000$ °С;

2. SPS — искровое плазменное спекание на установке SPS515S (Fuji Electronic) в вакууме с одноосным давлением и импульсами постоянного тока при $T_{\text{спек}} = 850$ –950 °С.

Полнота процесса спекания оценивалась по результатам рентгенофазового анализа, выполненного на дифрактометре ARL X'TRA, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), проведенной на микроскопе JEOL JSM-6390LA, и значениям плотности спеченных образцов, полученным методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на аналитических весах AND GH-300.

Для измерения диэлектрических характеристик изготовлены образцы керамики в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Формирование токопроводящих электродов на торцах экспериментальных образцов проводилось путем нанесения серебряносодержащей пасты с последующим вжиганием при $T = 850$ °С. Диэлектрические параметры полученных образцов: относительная диэлектрическая проницаемость (ϵ/ϵ_0) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) определяли с помощью измерителя LCR-819 (GW INSTEK) на частоте 50 Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа, представленные на рисунке 1, подтверждают образование фазы с кубической структурой пирохлора без следов каких-либо примесных фаз. На рисунке 2 представлены СЭМ-изображения микроstructures керамики BZN, спеченной с помощью методов SPS и ATM. Спекания керамик методом SPS проводились в диапазоне температур 850–950 °С. На рисунках 2а и 2б хорошо видно, что керамика, спеченная при температурах 850 и 870 °С, имела неоднородную микроstructure со средним размером зерен менее 2 мкм. Микроstructure этой керамики характеризовалась наличием множества межкристаллитных пор, что указывает на незавершенный процесс спекания и подтверждается низкими значениями экспериментальной плотности, а также высокими диэлектрическими потерями, представленными в таблице 1. Такая микроstructure образуется из-за высокой скорости нагрева и малой длительности процесса, что существенно замедляет рост зерен. Пористость структуры объясняется низкой температурой спекания, недостаточной для залечивания остаточных пор. На рисунке 2в показано, что повышение температуры спекания до 900 °С приводит к уменьшению

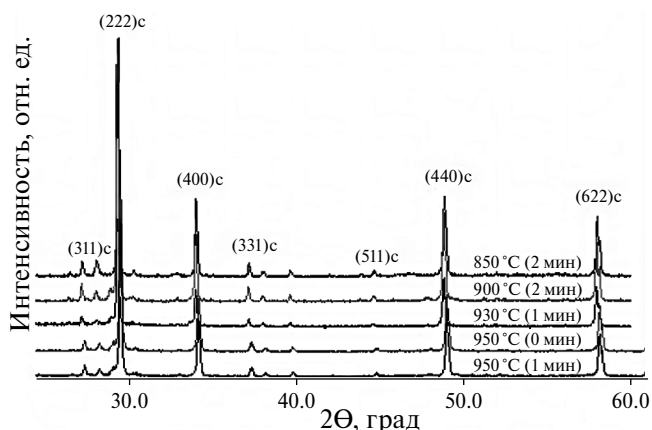


Рис. 1. Порошковые рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов, полученных различными методами спекания.

Таблица 1. Режимы спекания, относительная плотность и диэлектрические параметры керамики BZN

Метод спекания	Температура спекания, °С	Изотермическая выдержка, мин	$\text{tg}\delta$, %	ϵ/ϵ_0	Относительная плотность, %
SPS	930	0	0.4	112	97.1
SPS	930	1	0.5	120	97.1
SPS	950	0	0.8	133	95.0
SPS	950	0.5	0.4	170	95.1
SPS	950	1	0.7	180	96.0
ATM	1000	120	0.3	140	93.2

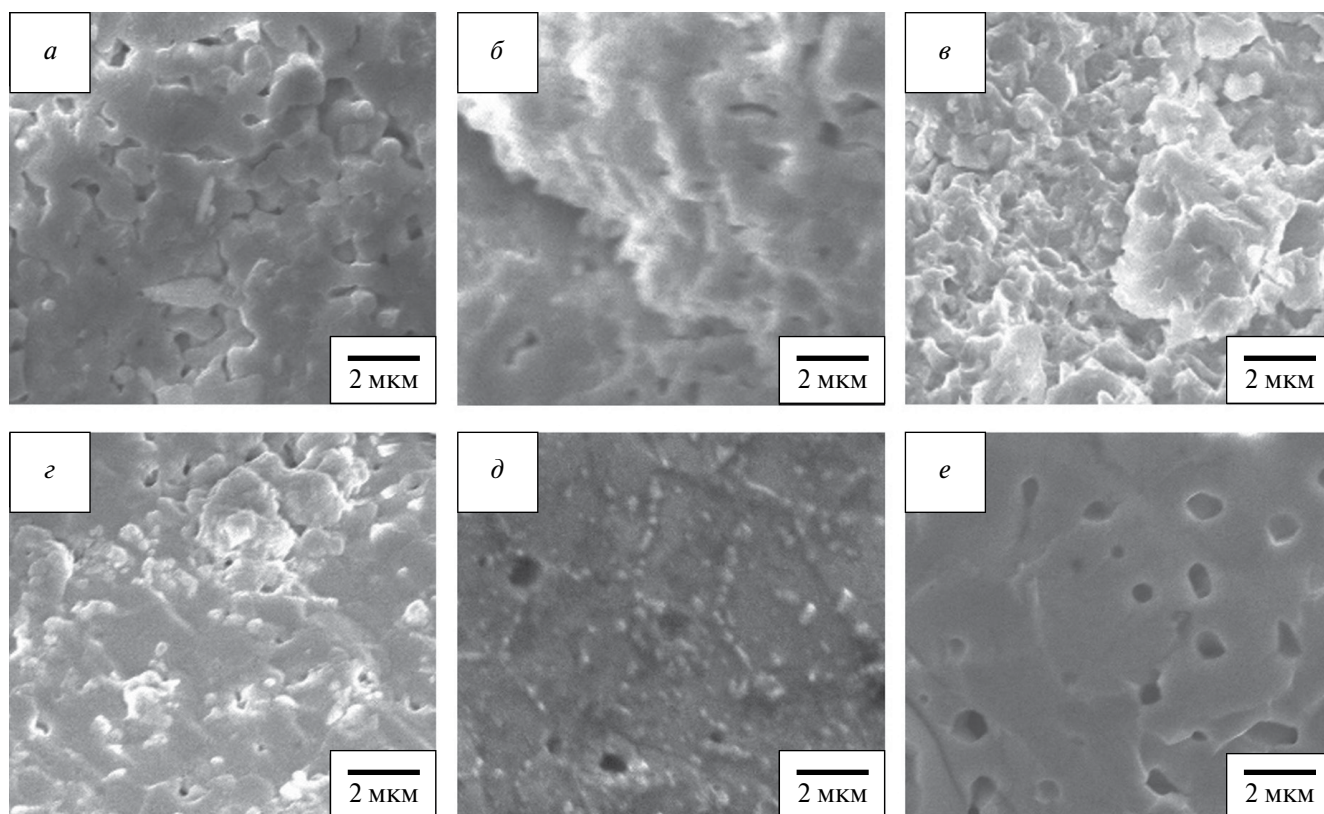


Рис. 2. Изображения микроструктуры керамических образцов, спекаемых различными методами: SPS при $T_{\text{спек.}} = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а), $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б), $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в), $930\text{ }^{\circ}\text{C}$ (г) и $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ (д) и АТМ при $T_{\text{спек.}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (е).

пористости, но грани приобретают неоднородную чешуйчатую форму со множеством межкристаллитных дефектов в виде мелких трещин. Керамические образцы подвержены механическому разрушению, что связано с незавершенностью процесса формирования зерен и их хрупкими границами.

На рисунке 2г представлены СЭМ-изображения образцов, спеченных при температуре $930\text{ }^{\circ}\text{C}$, которые имели подплавленные границы зерен и конгломераты размером до $3\text{ }\mu\text{м}$. Увеличение размера зерен происходит наряду с увеличением относительной плотности керамики до 98% и снижением значений $\text{tg}\delta$. Однако неоднородность и межкристаллитные поры все еще присутствуют в керамике. Образцы склонны к растрескиванию, что затрудняет их дальнейшее изучение. Повышение температуры спекания приводит к увеличению среднего размера зерен. На рисунке 2д изображена керамика, спеченная методом SPS при температуре $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, которая имеет наиболее однородную микроструктуру с четко очерченными границами и крупные зерна размером $5\text{--}7\text{ }\mu\text{м}$, с высокой относительной плотностью 96%. Вблизи границ зерен образуются скопления частиц размером около $0.1\text{--}0.3\text{ }\mu\text{м}$, что указывает на испарение летучего Bi_2O_3 во время спекания [28]. Снимки микроструктуры демонстрируют крупные поры диаметром до $1\text{ }\mu\text{м}$, которые также могут быть вызваны потерями Bi_2O_3 из-за его низкой температуры плавления [29].

На рисунке 2е представлено СЭМ-изображение керамики BZN, спеченной методом АТМ при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Размер зерен керамики составляет $5\text{--}7\text{ }\mu\text{м}$, подобно керамике, спеченной методом SPS при $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однако в случае спекания АТМ на границах зерен не наблюдается скопления мелких частиц, но существуют многочисленные поры диаметром до $1\text{ }\mu\text{м}$. Также следует обратить внимание на наличие как межзеренных, так и внутрикристаллических типов пор. Образование внутрикристаллических пор происходит преимущественно на стадии роста зерна за счет слияния мелких зерен. Высокое содержание закрытых пор в микроструктуре керамики приводит к снижению относительной плотности до 93%.

На рисунке 3 показаны СЭМ-изображения микроструктуры керамики BZN, спеченной методом SPS при температуре $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ с различным временем изотермической выдержки ($0\text{--}0.5\text{--}1\text{ мин}$). По мере увеличения времени выдержки наблюдается четкая тенденция к увеличению среднего размера зерен, что согласуется с принципами спекания SPS [30, 31]. Образцы керамики, полученные без изотермического воздействия (рис. 3а), имеют средние размеры зерен $0.5\text{--}0.8\text{ }\mu\text{м}$, а также включения в виде мелких остаточных пор, что объясняется незавершенностью технологического процесса. Относительная плотность керамических образцов составляет 95%. На рисунке 3б представлена керамика BZN, полученная при

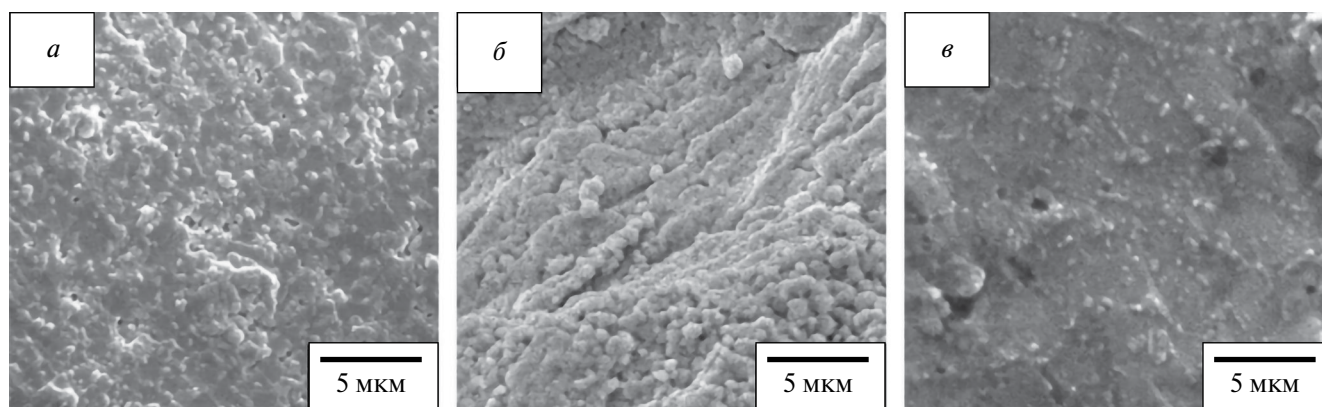


Рис. 3. Изображения микроструктуры керамических образцов, спеченных методом SPS при температуре 950 °C с различной изотермической выдержкой: 0 мин (а), 0.5 мин (б), 1 мин (в).

изотермической выдержке 0.5 мин, со средними размерами зерен увеличенными до 0.9—2 мкм, а также с высоким содержанием остаточных пор. Относительная плотность керамики составляет 95.1%. Керамические образцы, полученные при изотермической выдержке в течение 1 мин (рис. 3в), имеют более плотную упаковку зерен с увеличенными значениями относительной плотности на 96% и средним размером зерен 5—7 мкм. Рост зерен во время спекания сопровождается уплотнением керамической структуры и уменьшением количества остаточных пор. Увеличение продолжительности изотермической выдержки при спекании приводит к увеличению значений относительной диэлектрической проницаемости керамики, а также к снижению диэлектрических потерь, что указано в таблице 1.

Таким образом, в результате оптимизации режимов SPS для керамики BZN удастся добиться увеличения диэлектрической проницаемости керамики почти на 30% (по сравнению с аналогичной для АТМ) при сохранении небольших диэлектрических потерь (менее 1%). Это позволяет заявить о высокой эффективности использования метода SPS при изготовлении конденсаторных керамических элементов на основе широко используемой композиции BZN.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые для изготовления керамики BZN применены методы SPS. Установлено, что в результате оптимизации условий спекания, керамика полученная при температурах 930—950 °C, обладает высокой плотностью и однородной микроструктурой, а также наилучшими значениями диэлектрических характеристик. Использование SPS позволяет увеличить значение ϵ/ϵ_0 почти на 30%, по сравнению с аналогичной для обычной керамической технологии (АТМ), при сохранении значений тангенса угла диэлектрических потерь (менее 1%) и температурного коэффициента диэлектрической проницаемости $TKE = -(251-416) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Кроме того,

продолжительность процесса спекания методом SPS составляет всего 20—30 мин, что в 25 раз меньше, чем спекание методом АТМ. Эти преимущества метода SPS имеют важный экономический аспект при промышленном производстве керамических изделий из материала системы BZN.

Исследования проводились на оборудовании ЦКП «Высокие технологии». Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-72-10022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Du H., Yao X. // Mater. Res. Bull. 2005. V. 40. No. 9. P. 1527.
2. Cann D.P., Randall C.A., Shrout T.R. // Solid State Commun. 1996. V. 100. No. 7. P. 529.
3. Baker A., Lanagan M., Randall C. et al. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2005. V. 2. No. 6. P. 514.
4. Nino J.C. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. No. 8. P. 4512.
5. Levin I., Amos T.G., Nino J.C. et al. // J. Solid State Chem. 2002. V. 168. No. 1. P. 69.
6. Liu D., Liu Yi., Huang Sh.Q. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 1993. V. 76. P. 2129.
7. Wang X., Wang H., Yao X. // J. Amer. Ceram. Soc. 1997. V. 80. P. 2745.
8. Melot B., Rodriguez E., Proffen Th. et al. // Mater. Res. Bull. 2006. V. 41. No. 5. P. 961.
9. Kamba S., Porokhonskyy V., Pashkin A. et al. // Phys. Rev. B, 2002. V. 66. No. 5. P. 054106.
10. Radosavljevic I., Evans J., Sleight A. // J. Solid State Chem. 1998. V. 136. No. 1. P. 63.
11. Bush A.A., Talanov M.V., Stash A.I. et al. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. No. 2. P. 824.
12. Liu Y., Withers R.L., Nguyen H.B. et al. // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. No. 10. P. 2748.
13. Nino J.C., Lanagan M.T., Randall C.A. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. Art. No. 4512.

14. *Liang K., Gao L., Fang Z. et al.* // J. Eur. Ceram. 2021. V. 41. P. 3425.
15. *Youn H.-J., Sogabe T., Randall C.A. et al.* // J. Amer. Ceram. Soc. 2001. V. 84. No. 11. P. 2557.
16. *Talanov M.V.* // In: Pyrochlore ceramics: properties, processing, and applications. Elsevier Series on Advanced Ceramic Materials. 2022. P. 295.
17. *Valant M., Davies P.K.* // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. No. 5437.
18. *Chen Y., Qi J., Zhang M. et al.* // J. Adv. Ceram. 2022. V. 11. No. 7. P. 1179.
19. *Tagantsev A.K., Lu J., Stemmer S.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. No. 3. Art. No. 032901.
20. *Wang R., Xie R., Sekiya T., Shimojo Y.* // Mater. Res. Bull. 2004. V. 39. No. 11. P. 1709.
21. *Han B., Zhao C., Zhu Z.-X. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. No. 39. P. 34078.
22. *Marakhovsky M.A., Panich A.A., Talanov M.V. et al.* // Ferroelectrics. 2021. V. 575. No. 1. P. 43.
23. *Marakhovsky M.A., Panich A.A., Talanov M.V., Marakhovsky V.A.* // Ferroelectrics. 2020. V. 560. No. 1. P. 1.
24. *Niemiec P., Bochenek D., Brzezinska D.* // Ceram. Int. 2023. V. 49. No. 22. P. 35687.
25. *Wang T., Zhang H., Cheng L. et al.* // Ceram. Int. 2022. V. 48. No. 9. P. 12800.
26. *Мараховский М.А., Таланов М.В., Панич А.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 9. С. 1279; *Marakhovskiy M.A., Talanov M.V., Panich A.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 9. P. 1317.
27. *Мараховский М.А., Панич А.А., Таланов М.В., Мараховский В.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 11. С. 1667; *Marakhovsky M.A., Panich A.A., Talanov M.V., Marakhovsky V.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 11. P. 1419.
28. *Valant M., Davies P.K.* // J. Amer. Ceram. Soc. 2000. V. 83. No. 1. P. 147.
29. *Fruth V., Ianculescu A., Berger D. et al.* // J. Eur. Ceram. 2006. V. 26. No. 14. P. 3011.
30. *Cavaliere P., Sadeghi B., Shabani A.* // In: Spark plasma sintering of materials. Advances in processing and applications. Cham: Springer, 2019. P. 3.
31. *Zhang Z.H., Wang F.C., Wang L. et al.* // Mater. Charact. 2008. V. 59. No. 3. P. 329.

Technological methods for reducing the sintering temperature of ceramics based on the BZN cubic pyrochlore system

M. A. Marakhovskiy^{1,*}, M. V. Talanov²

¹*Institute of High Technologies and Piezotechnics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090, Russia*

²*Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Moscow, 141701, Russia*

*e-mail: marmisha@mail.ru

For the first time, ceramics of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ system with high density, homogeneous microstructure and high dielectric parameters (higher by 30% in comparison with traditional ceramic technologies) were obtained by spark plasma sintering. The mechanisms of ceramic frame formation have been studied and technological modes of sintering have been optimized.

Keywords: cubic phase of pyrochlore, spark plasma sintering, sintering temperature