

ДИФФУЗИЯ СЕРЕБРА ИЗ ЭЛЕКТРОДОВ В КЕРАМИКУ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

Сегнетоэлектрическая керамика на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца (ЦТС) после поляризации в электрическом поле приобретает пьезоэлектрические свойства, которые зависят от вида и концентрации модифицирующих добавок. Составной частью пьезокерамических элементов являются металлические покрытия – электроды, в качестве которых наиболее часто используется серебро. Его вжигают в керамику из серебросодержащей пасты при 750-850^oC [1], что может привести к диффузионному проникновению серебра в глубь керамики и к изменению ее пьезоэлектрических свойств.

В настоящей работе исследовано диффузионное поведение серебра при металлизации пьезокерамики на основе ЦТС, содержащей донорную добавку ниобия. Рассчитаны параметры диффузии серебра в ЦТС, определены концентрационные распределения серебра в керамике после ее серебрения и растворимость серебра, как максимальная концентрация его в ЦТС, при длительном диффузионном насыщении керамики.

Исследования выполнены методом послыоного радиометрирования с использованием ^{110m}Ag на образцах ЦТС $Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Zr_{0,53}Ti_{0,47}) + 1$ масс.% Nb₂O₅, приготовленных горячим прессованием при температуре 1280^oC. Плотность керамики составляла 99% от рентгеновской, размер зерна 5-10 мкм. Во всех экспериментах на полированную поверхность образцов наносили применяемую для серебрения пьезокерамики пасту с известной концентрацией серебра, в которую вводили радиоактивное серебро.

Изотермические диффузионные отжиги проводили в температурном интервале 650-820^o C в течение 1 ч. Вжигание серебряных электродов в керамику осуществляем по методике [1] в режиме линейного разогрева печи с последующей изотермической выдержкой образцов при температурах 500, 600, 650 и 700^oC – 10 мин, 750^oC – 40 мин и 850^oC – 1 ч. Диффузионное насыщение ЦТС-керамики серебром проводили в интервале 650-800^oC в течение 24-120 ч на образцах, покрытых со всех сторон толстым слоем серебросодержащей пасты.

После отжига образовавшиеся серебряные покрытия удаляли разбавленной (1:1) азотной кислотой. Распределение серебра в керамике анализировали, сошлифовывая параллельные слои толщиной 10-20 мкм и измеряя остаточную интегральную активность образца по гамма излучению радионуклида серебра. Концентрацию серебра в каждом слое рассчитывали, предварительно определив удельную активность слоя и соотношение между концентрацией серебра в электроде и его удельной активностью. Относительная погрешность определе-

ния концентрации серебра в снятом слое при доверительной вероятности 0,95 составляла 7%.

Коэффициенты диффузии D рассчитывали по методике [2], используя решение уравнения Фика для постоянного источника и рассматривая D как эффективную величину, зависящую от кинетики перемещения примеси по объему и границам зёрен. С доверительной вероятностью 0,95 относительная погрешность определения D не превышала 20%.

Исследования показали, что в керамике ЦТС серебро имеет высокую диффузионную подвижность. При температурах 750-820⁰С, соответствующих оптимальному режиму вжигания электродов, серебро проникает на глубину более 1000 мкм, а его коэффициент диффузии при максимальной температуре отжига составляет $\sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Температурная зависимость коэффициентов диффузии серебра в керамике ЦТС описывается аррениусовским уравнением

$$D = 5,6 \cdot 10^2 \exp[-(170 \pm 40) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} / RT] \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Анализ результатов по вжиганию электродов показал, что при серебрении ЦТС не происходит потерь серебра за счет его улетучивания, но с 650⁰С наблюдается заметное проникновение серебра из электродов в керамику. Глубина диффузии при 650⁰С составляет ~ 200 мкм, начиная с 750⁰С – более 1000 мкм. Содержание серебра в керамике при 500-600⁰С составляет 0,002-0,004 мг·см⁻², при 850⁰С оно достигает величины 0,13 мг·см⁻². Даже при максимальной температуре вжигания концентрация серебра на границе с электродом не превышает $\sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а на глубине 1000 мкм составляет $\sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Эксперименты по диффузионному насыщению (легированию) керамики серебром показали, что уже за 48 ч отжига при всех температурах устанавливается равномерное распределение серебра по толщине образцов. Достигнутый уровень слоевой концентрации не изменяется с увеличением времени отжига до 100-120 ч. Предельная концентрация (растворимость) серебра в керамике невелика и слабо зависит от температуры, изменяясь от $(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 650⁰С до $(2,6 \pm 0,4) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 800⁰С.

Серебро, растворяясь в ЦТС, действует как катион акцептор, который может компенсировать влияние донорных катионов и изменять пьезоэлектрические характеристики элементов. Однако результаты, полученные при диффузионном легировании керамики и вжигании электродов, свидетельствуют, что концентрация серебра значительно меньше концентрации примеси ниобия в данном составе ЦТС – $3,4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, поэтому маловероятно, что серебро повлияет на пьезоэлектрические свойства ЦТС керамики. Но отсос части серебра из электродов в глубь керамических образцов приводит к потерям серебра, которые при массовом серебрении составят $\sim 2 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$, и это следует учитывать при изготовлении пьезокерамических элементов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что серебро в керамике ЦТС имеет высокую диффузионную подвижность и в процессе нанесения серебряных электродов диффундирует на глубину более 1000 мкм. За время вжигания через площадь образца в 1 см^2 проходит $\sim 1 \text{ мг}$ серебра. Максимальная концентрация серебра в керамике, достигнутая при диффузионном насыщении, не превышает $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что в 10 раз меньше концентрации модифицирующей примеси ниобия.

Библиографический список

1. Глозман И.А. Пьезокерамика. М.: Энергия, 1972. 338 с.
2. Донцов Г.И., Слинкина М.В. Расчет коэффициентов диффузии при послойном радиометрическом анализе / Применение вычислительной техники и математических методов в физико-химических исследованиях. Свердловск: Изд. УПИ, 1988. с. 61-66.

**Клюшников О.И., Смолин Г.К.,
Шабалдин Е.Д. Ханбеков А.Р.**

КАЛИБРОВКА ШКАЛЫ ЭНЕРГИЙ. МЕТОД КАЛИБРОВКИ ПО ОЖЕ-ПАРАМЕТРУ

Проблемы теории и конструкции электронных спектрометров рассмотрены в работах [1-2]. Одной из таких проблем является установление связи между экспериментально наблюдаемой величиной и общепринятой шкалой энергий, т.е. калибровка шкалы энергий.

Начальным этапом количественного анализа является идентификация элемента и выбор аналитической линии спектра, которую характеризуют два параметра: энергетическое положение и интенсивность. Достоверная интерпретация спектров полученных экспериментальным путем на спектрометре, невозможен без наличия точно определенной шкалы энергий. Создание шкалы энергий для конкретного спектрометра включает два момента: наличие известного набора величин, адекватных измеряемым в спектрометре величинам (набор стандартных линий), полученных теоретически, либо экспериментально, разными методами и на разных приборах) и определение тождественности связи между отдельными стандартными линиями и линиями от изучаемого объекта.

Проблема калибровки спектров при определении сдвигов энергий уровней за счет изменения химического состояния в присутствии зарядки на образ-