

УДК 666.655

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦТС С ДОБАВКАМИ

$\text{MnO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$

*Климов В.В., Селикова Н.И., Штонда А.С., Бронников А.Н.*

*Донецкий национальный университет, Донецк, Украина*

*E-mail: [klimov@dongu.donetsk.ua](mailto:klimov@dongu.donetsk.ua)*

Изучено влияние добавок, содержащих  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  на электрофизические свойства пьезокерамики на основе ЦТС. Изучена микроструктура пьезокерамики и показано, что размер кристаллитов составляет 15–30 мкм. Исследовано распределение добавок с помощью растрового электронного микроскопа. Благодаря введению вышеуказанных добавок, особенно в сочетании с добавкой  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , можно получить пьезокерамику, обладающую характерными свойствами, с температурой фазового перехода 250–260°C и величиной тангенса угла диэлектрических потерь  $0.3 \cdot 10^{-2}$ – $0.7 \cdot 10^{-2}$  в интервале температур 20–150°C. Исследовано поведение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в сильном электрическом поле.

**Ключевые слова:** пьезокерамика, ЦТС, электрофизические свойства.

### ВВЕДЕНИЕ

Пьезокерамика получила широкое применение в промышленности [1–3]. Уникальная способность пьезокерамики реагировать на любое физическое воздействие используется в радиоэлектронике, гидроакустике, бытовой технике. Разнообразие свойств материалов на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) обусловлено введением в перовскитовую  $\text{ABO}_3$  решетку ЦТС различных изовалентных и гетеровалентных ионов, которые обуславливают изменение микроструктуры керамики и, в итоге, изменение электрофизических характеристик.

При введении различных добавок в ЦТС особое внимание отведено фтору и оксиду железа, т.к. их присутствие совместно с другими ионами приводит к получению пьезокерамики, на основе которой создается большое количество силовых устройств (гидроакустических приборов, пьезодвигателей, пьезотрансформаторов и др.) [4–8].

В данной работе детально изучено влияние комплексных добавок, содержащих оксид марганца, оксид магния, оксид висмута в количестве 0.5–2 мол.%, оксид ниобия в количестве 3–6 мол.%, фторид свинца и оксид железа в количестве 0.2–0.4 мол.% на электрофизические свойства исследуемой керамики. Привлечение современных методов исследования, накопленные данные по изучению различных факторов, определяющих свойства пьезокерамики, позволят выявить роль вводимых добавок в формировании различных свойств готовой пьезокерамики.

Цель настоящей работы – исследование влияния перечисленных выше добавок на свойства пьезокерамики, получаемой по более простой керамической технологии, в отличие от “мокрой” технологии, которая значительно сложнее.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов пьезокерамики проводили по керамическому методу. Шихту готовили с использованием промышленных марок карбоната свинца, диоксида титана, диоксида циркония. Добавки были реактивной чистоты (х.ч., ч.д.а.) и вводились в виде оксидов ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), карбонатов ( $m\text{MgCO}_3 \cdot n\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{SrCO}_3$ ) и фторида ( $\text{PbF}_2$ ). Смешивание и помол исходных компонентов проводили как в вибромельнице, гуммированной специальной резиной, металлическими шарами в течение 0.5–1 ч., так и в планетарной мельнице “Fritsch” с яшмовыми шарами и юветами в течение 1 ч. Синтез проводили в брикетах при температуре 800–850°C в течение 2–4 ч. Помол синтезированного материала проводили также как в вибромельнице, так и в планетарной шаровой мельнице “Fritsch” в течение 0.5–1 ч. до получения мелкодисперсного порошка с размером частиц 1–5 мкм. Для улучшения процесса спекания при прессовании контрольных образцов использовали гранулирование пресспорошка. Керамику спекали при 1200±50°C в засыпке (30 мас.%  $\text{PbO}$  + 70 мас.%  $\text{ZrO}_2$ ) в течение 2–4 ч. Электрофизические свойства определяли по ОСТ-11-0444-87 [9]. Использовали серебряные электроды, которые получали при вжигании серебряносодержащей пасты при 750–800°C.

Для изучения пьезоэлектрических свойств образцы поляризовали в сильном постоянном поле. Затем определяли пьезоэлектрические характеристики, используя резонансный метод [9].

Рентгеноструктурный анализ выполняли по общепринятой методике на рентгеновском аппарате УРС-50И с использованием  $\text{Cu K}\alpha$  излучения. Микроструктуру керамики изучали на растровом микроскопе JSM-6490 с энергодисперсионной приставкой Link860–890 (Англия). Образцы предварительно шлифовали и подвергали травлению в 1% растворе соляной кислоты с добавлением HF.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Структура пьезокерамики

Изучение кристаллической структуры пьезокерамики показало, что все образцы имеют перовскитную структуру с тетрагональным искажением элементарной ячейки, как и следовало ожидать из заранее выбранного соотношения между цирконием и титаном. Состав всех образцов находится в пределах морфотропной области.

Исследование микроструктуры пьезокерамики (рис. 1) показало, что керамика имеет размер кристаллитов 10–30 мкм. По своим размерам кристаллиты такой керамики в несколько раз больше чем описанные ранее сегнетожесткой керамики, которые имели размер 1–1.5 мкм. Кристаллиты по своим параметрам мало отличаются друг от друга и имеют форму близкую к шестигранникам.

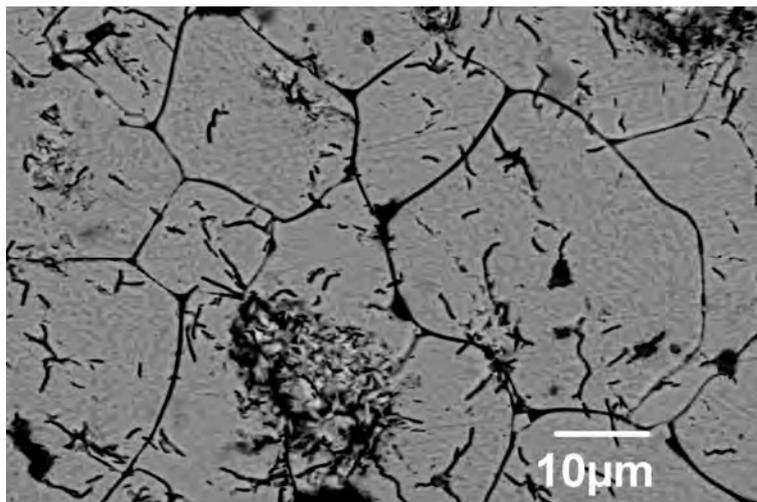


Рис. 1. Микроструктура поверхности полученной керамики при увеличении  $\times 5000$ .

Определение содержания основных элементов, составляющих керамику, показало, что при сканировании в растровом микроскопе по шлифованному и травленному образцу не наблюдается их разброс (рис. 2).

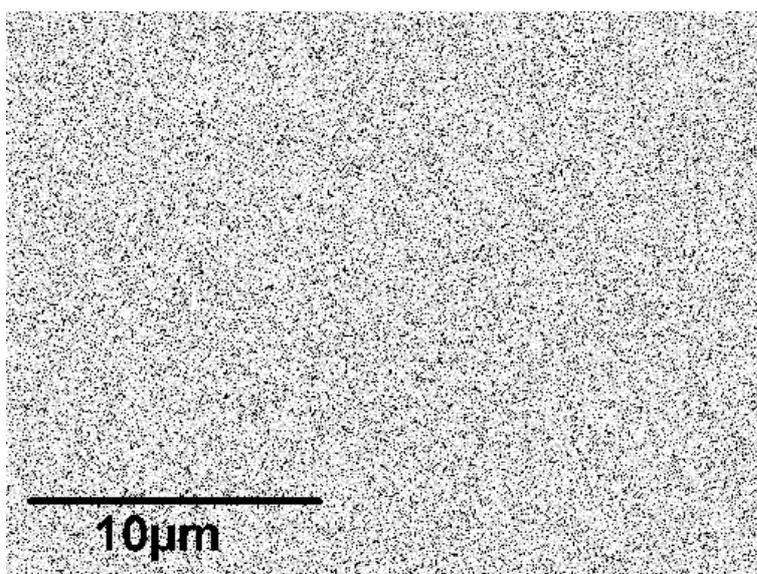


Рис. 2. Распределение Pb, Sr, Ba по поверхности керамики.

Кроме того, наблюдается дискретное поведение, как основных компонентов, так и примесных добавок. Интересную картину мы наблюдаем в поведении пары Fe-Mn. Как показывает Рис.3 эти два элемента синхронно находятся в одних и тех же местах.

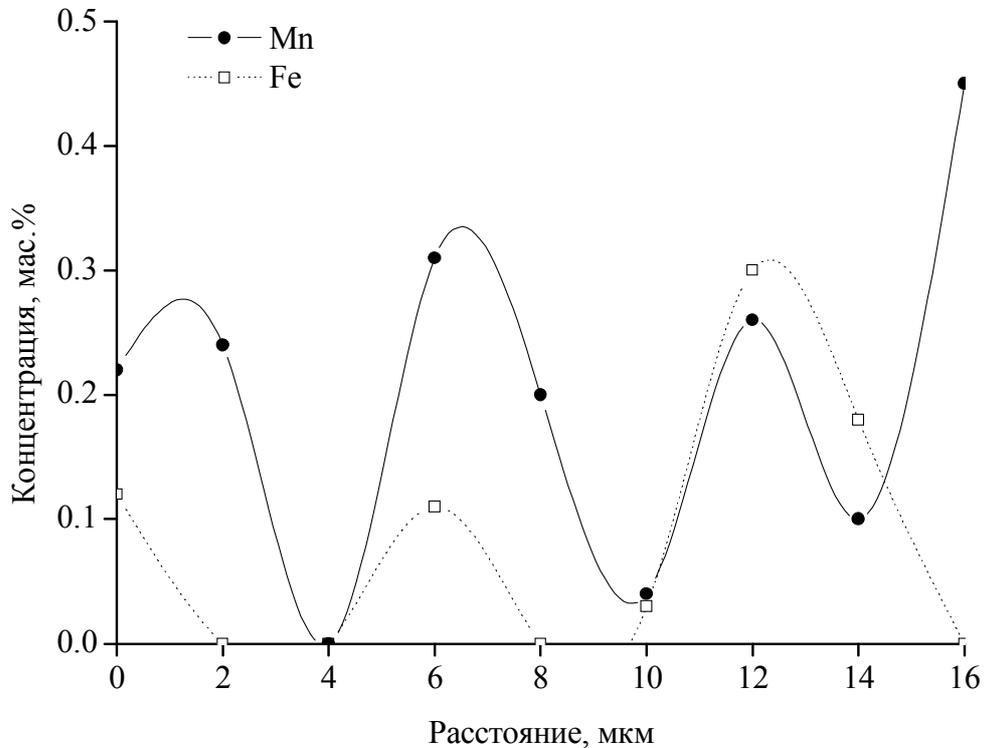


Рис. 3. Зависимость концентрации марганца и железа от пройденного расстояния по поверхности образца.

#### Электрофизические свойства

В Таблице 1 приведены величины электрофизических параметров для керамики различного состава. Видно, что с введением различного количества  $Nb_2O_5$  с добавками  $MnO_2$ ,  $MgO$ ,  $Bi_2O_3$  можно получить керамику с рядом важных свойств.

Температура фазового перехода ( $T_C$ ) составляет  $250-260^\circ C$ . При этом величина тангенса угла диэлектрических потерь ( $tg \delta$ ) в интервале температур  $20-150^\circ C$  почти не изменяется и составляет  $0.3 \cdot 10^{-2} - 0.7 \cdot 10^{-2}$  (рис. 4).

Также исследовалась величина тангенса угла диэлектрических потерь в зависимости от приложенного электрического поля частотой 50 Гц. Величина тангенса угла диэлектрических потерь в сильном поле ( $tg \delta_s$ ) при амплитудном значении напряженности электрического поля ( $E_m$ ) 100 В/мм составляет  $0.7 \cdot 10^{-2}$ , 200 В/мм –  $0.8 \cdot 10^{-2} - 0.9 \cdot 10^{-2}$ .

Таблица 1  
 Электрофизические свойства керамики на основе ЦТС с добавками  $MnO_2$ ,  $MgO$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$

Состав	$\epsilon$	$tg \delta \cdot 10^2$ 20 В/мм	$k_p$	$Q_m$	$d_{31}$ , нКл/ Н	$T_C$ , °C	$tg \delta_s \cdot 10^2$ 100 В/мм	$tg \delta_s \cdot 10^2$ 200 В/мм
$(Pb_{0,93}Sr_{0,07})(Zr_xTi_yFe_z)O_3$ +2 мол. % $(Mn_{1/2}Bi_{1/4}Mg_{3/2})$ +3 мол. % $Nb_2O_5$	1400	0.5	0.47	630	110	265	0.5	-
$(Pb_{0,92}Sr_{0,08})(Zr_xTi_yFe_z)O_3$ +2 мол. % $(Mn_{1/2}Bi_{1/4}Mg)$ +4 мол. % $Nb_2O_5$	1700	0.3	0.55	900	130	250	0.3	0.7
$(Pb_{0,93}Sr_{0,07})(Zr_xTi_yFe_z)O_3$ +2 мол. % $(Mn_{1/2}Bi_{1/4}Mg_{3/2})$ +5 мол. % $Nb_2O_5$	1800	0.3	0.58	980	150	253	0.3	0.7
$(Pb_{0,92}Sr_{0,08})(Zr_xTi_yFe_z)O_3$ +2 мол. % $(Mn_{1/2}Bi_{1/4}Mg)$ +6 мол. % $Nb_2O_5$	1400	0.5	0.50	500	110	254	0.5	-

где  $x+y+z=1$ ;  $x=0.48 \div 0.50$ ;  $y=0.48 \div 0.50$

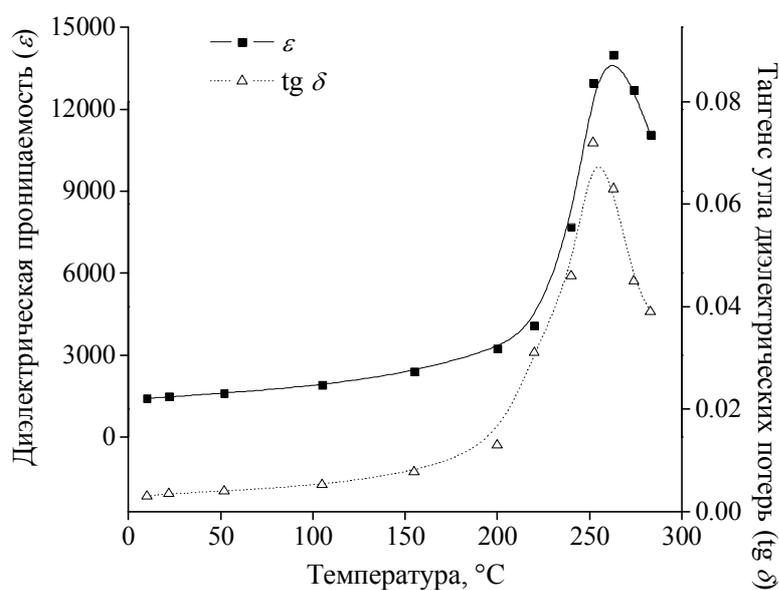


Рис. 4. Зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от температуры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние добавок  $MnO_2$ ,  $MgO$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $PbF_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SrO$ ,  $Nb_2O_5$  на электрофизические свойства пьезокерамики на основе ЦТС, полученной по керамической технологии. Анализ кристаллической структуры и микроструктуры керамики показал, что одновременное введение вышеуказанных добавок приводит к получению керамики с размером кристаллитов 10 – 30 мкм.

Изучено поведение величин  $tg \delta$  и  $\epsilon$  в зависимости от температуры ( $tg \delta$  составляет  $0.3 - 0.7 \cdot 10^{-2}$  в интервале температур 20 – 150°C) и величины  $tg \delta_s$  в сильном электрическом поле ( $tg \delta_s$  составляет  $0.7 \cdot 10^{-2}$  при напряженности 100 В/мм и  $0.8 \cdot 10^{-2} - 0.9 \cdot 10^{-2}$  при 200 В/мм).

Применение механического активирования в процессе получения керамическим методом позволяет упростить технологию получения керамики по сравнению с “мокрым” методом. В работе использовались исходные материалы промышленного производства без дополнительной обработки. Все это приводит к удешевлению получения керамики и позволяет получать ее в более экологически чистых условиях (нет сточных вод).

## Список литературы

1. Головнин В.А., Ривкин В.И. Пьезоэлектрическая керамика (применение и производство) / В.А. Головнин, В.И. Ривкин // Зарубеж. радиоэлектроника. – 1985. – № 3. – С. 47–59.
2. Климов В.В. Керамика различного назначения / В.В. Климов, О.С. Дидковская, Г.Е. Савенкова [и др.] // Неорган. материалы. – 1995. – Т. 31, № 3. – С. 419–422.
3. Eyraud L. Influence of the Fluoride Ion the Piezoelectric Properties of a PZT / L. Eyraud, P. Eyraud, D. Audiger [et al.] // Ferroelectrics. – 1995. – V. 175. – P. 241–250.
4. Сыч А.М. Получение фторсодержащего титаната бария / А.М. Сыч, Д.И. Билик, Л.Ф. Барчук // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1972. – Т. 8, № 7. – С. 1284–1288.
5. Некрасов М.М. О фторсодержащем титанате бария / М.М. Некрасов, В.С. Савченко, А.М. Сыч // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1970. – Т. 6, № 12. – С. 2175–2177.
6. Pat. 5683613 USA, Int. Cl.<sup>6</sup> C04B 35/49; C04B 35/491; C04B 35/493. Ferroelectric Perovskites / Eyraud L., Boisrayon M., Eyraud P. [et al.] ; Assignee Etat Francais as represented by the Delegeue General pour l'Armement – Appl. No 61 1409 ; Filing date Mar. 6, 1996 ; Issue date Nov. 4, 1997.
7. Eyraud L. Fluoridated PZT Ceramics for Power Transducers / L. Eyraud, P. Eyraud, D. Audiger [et al.] // J. Solid State Chem. – 1997. – V. 130. – P. 103–109.
8. Guiffard B. Effects of Fluorine-Oxygen Substitution on the Dielectric and Electromechanical Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics / B. Guiffard, D. Audiger, L. Lebrun [et al.] // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 86, № 10. – P. 5747–5752.
9. Материалы пьезокерамические. Технические условия : ОСТ 11-0444-87. – [Введен 1988-01-01].

**Клімов В.В. Дослідження п'єзокераміки на основі ЦТС з добавками  $MnO_2$ ,  $MgO$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $PbF_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SrO$ ,  $Nb_2O_5$  / В.В. Клімов, Н.І. Селікова, О.С. Штонда, А.Н. Бронніков // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія: Фізика. – 2009. – Т. 22(61), № 1. – С. 157-163.**

Вивчено вплив добавок, що містять  $MnO_2$ ,  $MgO$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $PbF_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SrO$ ,  $Nb_2O_5$ , на електрофізичні властивості п'єзокераміки на основі ЦТС. Вивчена микроструктура п'єзокераміки і показано, що розмір кристалітів складає 15–30 мкм. Досліджено розподіл добавок за допомогою растрового електронного мікроскопу. Завдяки введенню вищевказаних добавок, особливо у поєднанні із добавкою  $Nb_2O_5$ , можна отримати п'єзокераміку із характерними властивостями, з температурою фазового переходу 250–260°C

та величиною тангенса кута діелектричних втрат  $0.3 \cdot 10^{-2}$ – $0.7 \cdot 10^{-2}$  в інтервалі температур 20–150°C. Досліджена поведінка діелектричної проникливості і тангенса кута діелектричних втрат у сильному електричному полі.

**Ключові слова:** п'єзокераміка, ЦТС, електрофізичні властивості.

**Klimov V.V. Investigation of PZT-based piezoceramics with  $MnO_2$ ,  $MgO$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $PbF_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SrO$ ,  $Nb_2O_5$  additions / V.V. Klimov, N.I. Selikova, O.S. Shtonda, A.N. Bronnikov // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics. – 2009. – Vol. 22(61), No. 1. – P. 157-163.**

Influence of additives which contain  $MnO_2$ ,  $MgO$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $PbF_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SrO$ ,  $Nb_2O_5$  on electrophysical properties of PZT-based piezoceramics was investigated. Microstructure of piezoceramic was studied and the crystallites size is 15–30  $\mu m$  was shown. Additives distribution using scanning electronic microscope was investigated. Due to addition of above mentioned additives, especially together with  $Nb_2O_5$ , piezoceramics with characteristic properties, phase transition temperature is 250–260°C and dielectric loss tangent at 20–150°C is  $0.3 \cdot 10^{-2}$ – $0.7 \cdot 10^{-2}$ , can be obtained. Behavior of dielectric permittivity and dielectric loss tangent under strong electric field was studied.

**Keywords:** piezoceramics, PZT, electrophysical properties.

*Поступила в редакцію 10.11.2009 г.*