

Член-корреспондент НАН Украины В. В. Климов, Н. И. Селикова,
А. Н. Бронников, А. С. Штонда

Исследование пьезокерамики на основе ЦТС с добавками MnO_2 , MgO , Bi_2O_3 , PbF_2 , Fe_2O_3 , SrO , WO_3

Вивчено вплив домішок, що містять MnO_2 , MgO , Bi_2O_3 , PbF_2 , Fe_2O_3 , SrO , WO_3 , на електрофізичні властивості п'єзокераміки на основі цирконату-титанату свинцю, а також мікроструктуру п'єзокераміки. Показано, що розмір кристалітів дорівнює 2–5 мкм. Досліджено розподіл домішок за допомогою растрового електронного мікроскопа. Завдяки введенню вказаних домішок, зокрема в поєднанні з WO_3 , можна отримати п'єзокераміку з характерними властивостями та температурою фазового переходу 260–270 °С. Досліджено поведінку діелектричної проникності й тангенса кута діелектричних втрат у сильному електричному полі.

Пьезокерамические материалы на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС), благодаря уникальным способностям отклика на физическое воздействие, используются в промышленности для изготовления устройств различного назначения [1–3].

Получение керамики с широким диапазоном пьезоэлектрических характеристик определяется введением в перовскитовую ABO_3 -решетку ЦТС различных изовалентных и гетеро-валентных ионов, которые изменяют микроструктуру керамики, характеризующую электрофизические свойства.

При изучении влияния различных добавок на свойства пьезокерамики ЦТС было отмечено, что сочетание добавок фтора и оксида железа с другими добавками способствует созданию керамики, используемой в силовых устройствах [4–7].

Авторами настоящего сообщения детально изучено влияние комплексных добавок с мольным содержанием 0,5–2,0% оксида марганца (IV), 2–4% оксида магния, 0,5–1,0% оксида висмута, 0,25–5,00% оксида вольфрама (VI), которые вводили сверх стехиометрии, а также 0,2–0,4% фторида свинца и оксида железа (III) на электрофизические свойства исследуемой керамики. Выявить характер влияния вводимых добавок на формирование различных свойств готовой пьезокерамики позволяют современные методы исследования и накопленный опыт работы по изучению различных факторов, определяющих ее свойства.

В данной работе исследовано влияние перечисленных выше добавок на свойства пьезокерамики, получаемой по более простой керамической технологии, в отличие от “мокрого” более сложного метода [2].

Методика приготовления и исследование образцов. Образцы пьезокерамики получали, согласно методу, применяемому по керамической технологии. Шихту готовили с использованием промышленных марок карбоната свинца, диоксида титана, диоксида циркония. Реактивной чистоты (“х. ч.”, “ч. д. а.”) добавки вводились в виде оксидов (MnO_2 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , WO_3), карбонатов ($mMgCO_3 \cdot nMg(OH)_2$, $SrCO_3$) и фторида (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 кюветами в продолжение 1 ч. Синтез проходил в брикетах при 800–850 °С в течение 2–4 ч. Помол синтезированного материала проводили в вибромель-

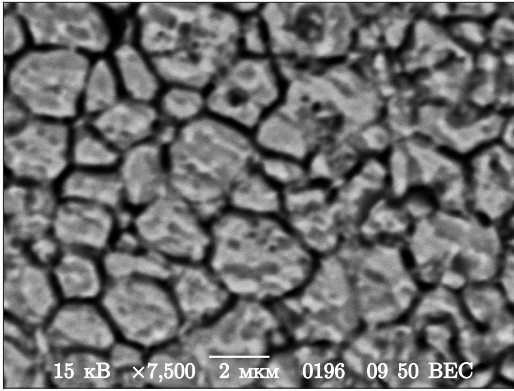


Рис. 1. Микроструктура поверхности керамики

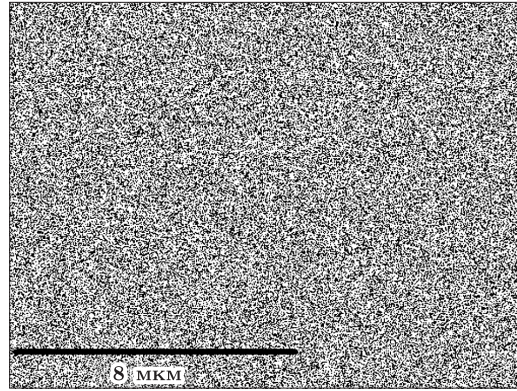


Рис. 2. Распределение основных элементов — Pb, Zr, Ti

нице и в планетарной шаровой мельнице “Fritsch” в продолжение 0,5–1 ч до получения мелкодисперсного порошка с размером частиц 1–5 мкм. Для улучшения процесса спекания при прессовании использовали гранулированные порошки. Керамику спекали при $(1200 \pm 50)^\circ\text{C}$ в засыпке (30% по массе PbO + 70% по массе ZrO_2) в течение 2–4 ч. Использовали серебряные электроды, полученные 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 (ОСТ 11–0444–87 ТУ).

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

Результаты и их обсуждение. *Структура пьезокерамики.* Изучение кристаллической структуры методом рентгеноструктурного анализа исследуемой на основе ЦТС-керамики показало, что образцы обладают структурой перовскита и имеют четко выраженное тетрагональное искажение элементарной кристаллической ячейки, что соответствует характерному для морфотропной области соотношению циркония и титана.

Введение в состав ЦТС-керамики всех упомянутых добавок приводит к образованию керамики с размером кристаллитов 2–5 мкм (рис. 1). При этом кристаллиты имеют близкую к шестиграннику форму.

Распределение содержания элементов в готовой пьезокерамике по данным, полученным на растровом микроскопе, иллюстрирует рис. 2. Изучение содержания основных элементов, составляющих керамику, а также добавок показало, что наблюдается обычный для керамики разброс.

Электрофизические свойства. Электрофизические параметры для керамики, содержащей в качестве комплексной добавки, введенной сверх стехиометрии, оксиды вольфрама, марганца, висмута, магния, приведены в табл. 1. Введение оксида вольфрама наряду с добавками MnO_2 , Bi_2O_3 , MgO дает возможность получить керамику с набором важных свойств. Температура фазового перехода такой керамики — $t_C = 260\text{--}270^\circ\text{C}$. Величина тангенса угла диэлектрических потерь исследовалась в зависимости от приложенного по-

Таблица 1. Электрофизические свойства керамики на основе ЦТС с добавками

Состав / мольное содержание, %	ε	$\operatorname{tg} \delta \cdot 10^2$; $E = 20 \text{ В/мм}$	k_p	Q_m	d_{31} , нКл/В	$t_C, ^\circ\text{C}$	$\operatorname{tg} \delta_s \cdot 10^2$		
							$E_m =$ $= 100 \text{ В/мм}$	$E_m =$ $= 200 \text{ В/мм}$	$E_m =$ $= 300 \text{ В/мм}$
$(\text{Pb}_{0,93}\text{Sr}_{0,07})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_3 /$ $2\%(\text{Mn}_{1/2}\text{Bi}_{1/4}\text{Mg}_{3/2}\text{W}_{1/4})$	1300	0,35	0,49	1000	103	270	1,6	2,0	2,3
$(\text{Pb}_{0,93}\text{Sr}_{0,07})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_3 /$ $2\%(\text{Mn}_{1/2}\text{Bi}_{1/4}\text{Mg}_{3/2}\text{W}_{1/2})$	1250	0,35	0,48	900	97	—	—	—	—
$(\text{Pb}_{0,93}\text{Sr}_{0,07})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_3 /$ $2\%(\text{Mn}_{1/2}\text{Bi}_{1/4}\text{Mg}_{4/2}\text{W}_{1/4})$	1320	0,35	0,51	900	108	260	1,7	1,9	2,5
$(\text{Pb}_{0,93}\text{Sr}_{0,07})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_3 /$ $2\%(\text{Mn}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{Mg}_{4/2}\text{W}_{1/2})$	1400	0,35	0,53	800	112	262	—	—	—

Примечание. $x + y + z = 1$; $x = 0,45\text{--}0,55$; $y = 0,45\text{--}0,55$.

ля частотой 50 Гц. Определялась также величина тангенса угла диэлектрических потерь в сильном поле ($\operatorname{tg} \delta_s$) при амплитудном значении напряженности электрического поля (E_m) 100, 200 и 300 В/мм.

Таким образом, были исследованы электрофизические свойства пьезоэлектрической керамики на основе ЦТС, модифицированной комплексными добавками, содержащими MnO_2 , MgO , Bi_2O_3 , WO_3 , введенными сверх стехиометрии, а также влияние добавок, содержащих PbF_2 , Fe_2O_3 , SrO . При изучении микрокристаллической структуры пьезокерамики установлено, что размер кристаллитов равен 2–5 мкм. С помощью растрового электронного микроскопа исследовано распределение элементов в керамике. Установлены зависимость величин $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ от температуры при определении t_C , равной 260–270 °С, а также величины тангенса угла диэлектрических потерь в сильном электрическом поле: $\operatorname{tg} \delta_s = 1,6 \cdot 10^{-2}$ – $1,7 \cdot 10^{-2}$ при $E_m = 100$ В/мм; $\operatorname{tg} \delta_s = 1,9 \cdot 10^{-2}$ – $2,0 \cdot 10^{-2}$ при $E_m = 200$ В/мм; $\operatorname{tg} \delta_s = 2,3 \cdot 10^{-2}$ – $2,5 \cdot 10^{-2}$ при $E_m = 300$ В/мм. По керамической технологии с применением механического активирования получали пьезокерамику, что упрощает технологию по сравнению с методом совместного осаждения. Используемый нами метод является более экологически чистым и дает возможность уменьшить стоимость производства.

Авторы выражают благодарность В. В. Бурховецкому за проведенные исследования микроструктуры керамики.

1. Головнин В. А., Ривкин В. И. Пьезоэлектрическая керамика (применение и производство) // Зарубеж. радиоэлектроника. – 1985. – **3**. – С. 47–59.
2. Климов В. В., Дидковская О. С., Савенкова Г. Е., Веневцев Ю. Н. Керамика различного назначения // Неорган. материалы. – 1995. – **31**, № 3. – С. 419–422.
3. Некрасов М. М., Савченко В. С., Сыч А. М. О фторсодержащем титанате бария // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1970. – **6**, № 12. – С. 2175–2177.
4. Pat. 5683613 USA. Ferroelectric Perovskites / L. Eyraud, M. Boisrayon, P. Eyraud et al. – Publ. 24.04.1997.
5. Pat. 9502744 France. Ceramiques Fluorees de Puisance / L. Eyraud, M. Boisrayon, P. Eyraud et al. – Publ. 23.05.1995.
6. Eyraud L., Eyraud P., Audiger D. et al. Fluoridated PZT Ceramics for Power Transducers // J. Solid State Chem. – 1997. – **130**. – P. 103–109.
7. Guiffard B., Audiger D., Lebrun L., Troccaz M. Effects of Fluorine-Oxygen Substitution on the Dielectric and Electromechanical Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics // J. Appl. Phys. – 1999. – **86**, No 10. – P. 5747–5752.

Донецкий национальный университет

Поступило в редакцию 12.10.2009

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. V. Klimov, N. I. Selikova, A. N. Bronnikov, A. S. Shtonda**

Investigation of PZT-based piezoceramics with MnO_2 , MgO , Bi_2O_3 , PbF_2 , Fe_2O_3 , SrO , WO_3 additions

Influence of additives which contain MnO_2 , MgO , Bi_2O_3 , PbF_2 , Fe_2O_3 , SrO , WO_3 on electrophysical properties of PZT-based piezoceramics is investigated. Microstructure of piezoceramics is studied, and the crystallites size is found to be 2–5 μm . The distribution of additives is investigated using a scanning electronic microscope. Due to the addition of the above-mentioned additives, especially together with WO_3 , a piezoceramics with characteristic properties, whose phase transition temperature is 260–270 °С, can be obtained. The behavior of the dielectric permittivity and the dielectric loss tangent under a strong electric field is studied.