

УДК 538.956

## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА, ПОЛУЧЕННОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

© 2017 г. Г. К. Савчук<sup>1, \*</sup>, А. К. Летко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет, Беларусь, 220013 Минск, пр. Независимости, 65

<sup>2</sup>Государственное научно-практическое объединение “Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению”, Беларусь, 220072 Минск, ул. П. Бровки, 19

\*e-mail: galya159@rambler.ru

Поступила в редакцию 11.12.2015 г.

Изучено влияние длительности ультразвуковой обработки синтезированных порошков цирконата-титаната свинца на формирование кристаллической структуры и физические свойства керамик на их основе. Установлен характер изменения температуры спекания, процесса формирования кристаллических фаз получаемых керамик и величины смещения температуры Кюри в зависимости от продолжительности предварительного ультразвукового воздействия.

**Ключевые слова.** Керамика цирконат-титаната свинца, ультразвуковое воздействие, кристаллическая структура

DOI: 10.7868/S0002337X17020129

### ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на значительные достижения в области исследований пьезокерамических материалов прогресс в совершенствовании их физических свойств в последние годы снизился. Это объясняется тем, что возможности улучшения электрофизических свойств пьезоэлектрических керамик путем изменения химического состава практически исчерпаны. Сегодня на первый план выступает задача поиска новых приемов совершенствования структуры и морфологии уже существующих материалов, которая может решаться путем различных воздействий как при приготовлении исходных порошков, так и на стадиях получения керамик.

Получение высокопрочной оксидной пьезоэлектрической керамики конструкционного и инструментального назначения с высокодисперсной структурой возможно при использовании в качестве исходного сырья для спекающихся керамик наноструктурных порошков, приготовленных методом ультразвукового воздействия [1–4], которое может оказывать влияние как на структурные, так и на фазовые превращения в получаемых материалах [5].

До настоящего времени остается малоизученным вопрос влияния ультразвуковой обработки (УЗО) исходного синтезированного порошково-

го сырья перед стадией спекания на особенности кристаллической структуры и электрофизические свойства получаемых на его основе пьезокерамик. Изучение механизмов воздействия УЗО важно также для дальнейшего прогнозирования свойств керамических пьезоматериалов.

Целью настоящей работы являлось исследование особенностей кристаллической структуры и физических свойств пьезоэлектрической керамики, полученной с использованием УЗО синтезированных порошков цирконата-титаната свинца (ЦТС).

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Параметры микроструктуры и значения микронапряжений, существующих в керамических материалах после процесса спекания, оценивались по ширине дифракционных линий на половине высоты их максимума согласно формуле Шеррера [6, 7]

$$B(2\theta) = \frac{\lambda}{D \cos \theta},$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения (0.15418 нм),  $\theta$  – угол дифракции,  $D$  (нм) – величина области когерентного рассеяния (ОКР). То-

**Таблица 1.** Влияние УЗО на уширение дифракционных пиков и размеры ОКР для керамических образцов ЦТС

Время УЗО, мин	<i>hkl</i>	2θ, град	<i>B</i> (2θ), град	<i>B</i> (2θ)cosθ	<i>D</i> , нм	$\frac{B(2\theta)}{4\text{tg}\theta}$
0	111	31.06	0.28	0.0047	32.73	0.252
	110	38.34	0.32	0.0053	29.26	0.230
	002	43.95	0.44	0.0071	21.65	0.273
	200	44.83	0.46	0.0074	20.37	0.279
30	111	31.14	0.34	0.0057	26.95	0.308
	110	38.42	0.34	0.0056	27.53	0.244
	002	43.88	0.32	0.0052	29.76	0.199
	200	44.85	0.39	0.0063	24.47	0.236
60	110	30.98	0.34	0.0057	26.95	0.307
	111	38.28	0.34	0.0056	27.48	0.245
	002	43.92	0.34	0.0055	28.08	0.211
	200	44.83	0.36	0.0058	26.58	0.218
90	110	31.02	0.34	0.0057	26.95	0.306
	111	38.31	0.38	0.0063	24.63	0.273
	002	43.92	0.38	0.0062	25.07	0.236
	200	44.88	0.42	0.0067	22.77	0.254

гда значения средних размеров ОКР можно определить как

$$D = \frac{\lambda}{B(2\theta)\cos\theta}$$

Результаты вычислений размеров ОКР представлены в табл. 1.

Используя связь уширения линии с напряжением (микродеформациями)  $\varepsilon$

$$\varepsilon = \frac{B(2\theta)}{4\text{tg}\theta},$$

вычислили значения микродеформаций кристаллической решетки (табл. 1), что позволило разделить эффекты уширения дифракционных линий, обусловленные либо малым размером ОКР, либо наличием микродеформаций.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы на основе ЦТС получены путем спекания порошков синтезированных твердых растворов ЦТС состава  $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + 1\%\text{Nb}$ , подвергнутых УЗО, в лаборатории электронной керамики НПО НПЦ по материаловедению НАН Беларуси (г. Минск). Температура спекания варьировалась от 1180 до 1260°C, время спекания составляло 2–4 ч. Для керамик на основе ЦТС, полученных при спе-

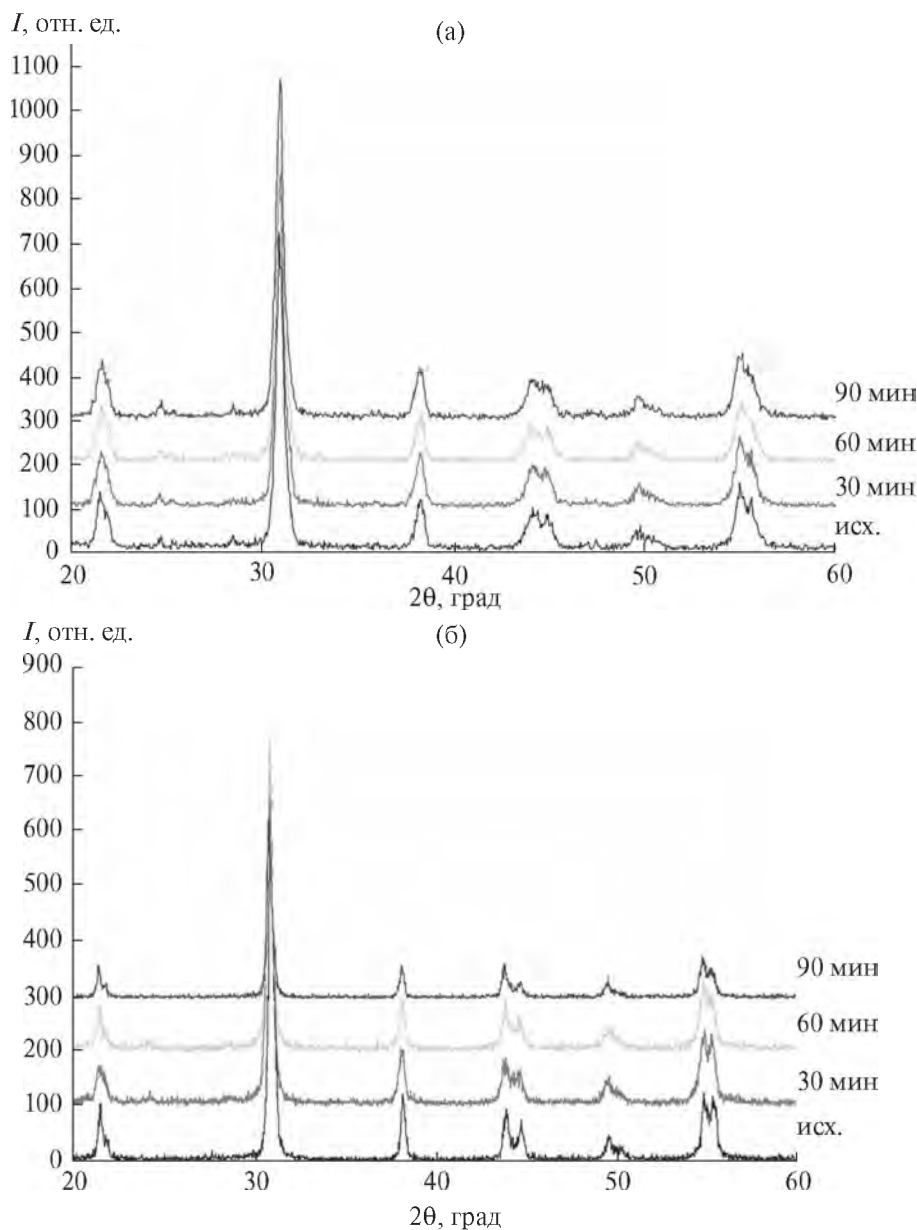
кании порошков состава  $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + 1\%\text{Nb}$ , которые не подвергались УЗО, температура спекания составляла 1260°C [8].

УЗО с целью получения нанопорошков проводилась в ГНУ “Институт технической акустики НАН Беларуси” (г. Витебск). В качестве источника ультразвуковых колебаний использовался генератор УЗГ-1 с магнитострикционным преобразователем ПМС-1-1 мощностью 1 кВт, соединенным с акустическими узлами (бустер, камера высокого давления), амплитуда звуковых смещений которых составляла до 30 мкм [3]. УЗО подвергали порошки, в которые вводили 3% дистиллированной воды, время обработки варьировалось от 30 до 90 мин.

Фазовый состав синтезированных порошков ЦТС после УЗО и керамических образцов после спекания контролировался с помощью рентгенофазового анализа, ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $2\theta = 20^\circ\text{--}60^\circ$ ).

Параметры кристаллической структуры уточняли методом полнопрофильного анализа (методом Ритвельда) [9]. Параметры элементарной кристаллической ячейки исследуемых образцов уточнялись методом Ритвельда с помощью программы GSAS [10, 11].

Микроанализ проводился с использованием микроанализатора Röntec Edwin (диаметр зонди-



**Рис. 1.** Дифрактограммы синтезированных порошков ЦТС (а) и керамических образцов ЦТС после спекания (б) в зависимости от времени УЗО.

рующего участка 3 мкм). Изучение морфологии поверхности и определение размеров зерен исследуемых керамических материалов осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа марки LEO фирмы “Карл Цейсс”. Данные статистического анализа по распределению зерен по размерам получены с помощью инвертируемого металлографического микроскопа фирмы Olympus GX-41. Диэлектрические измерения образцов проведены с помощью моста E7-20 на частоте 1 кГц по стандартной методике [8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно рентгенофазовым исследованиям (рис. 1а), синтезированные порошки состава  $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + 1\%\text{Nb}$  до и после УЗО при комнатной температуре имели структуру перовскита с тетрагональной (пр. гр.  $P4mm$ ) и ромбоэдрической (пр. гр.  $R3mR$ ) кристаллическими решетками.

Оценка влияния продолжительности УЗО на особенности кристаллической структуры синтезированных порошков ЦТС и спеченных на их

**Таблица 2.** Зависимость степени уширения дифракционных пиков синтезированных порошков ЦТС от времени УЗО

Время УЗВ, мин	$B(2\theta)$ , град		
	002 <sub>T</sub>	200 <sub>T</sub>	200 <sub>R</sub>
0	0.78	0.64	0.74
30	0.8	0.65	0.63
60	0.76	0.65	0.63
90	0.75	0.66	0.69

основе керамик проводилась по форме рефлексов 002 и 200 тетрагональной фазы (рис. 1б, 2б). Для порошков после УЗО (рис. 1а) наблюдается размытость рефлексов 002 тетрагональной фазы и их перекрытие с рефлексами ромбоэдрической фазы. В табл. 2 приведены данные по уширению дифракционных пиков для рентгенограмм, представленных на рис. 1а. Из полученных результатов следует, что при времени УЗО от 30 до 60 мин степень уширения пиков синтезированных порошков ЦТС уменьшается, т.е. УЗО приводит только к увеличению удельной поверхности порошков и не увеличивает число точечных дефектов в кристаллитах.

Рентгенофазовый анализ показал, что керамические образцы ЦТС, полученные в результате спекания порошков, которые подвергались УЗО, при температурах спекания 1190°C и выше (время спекания 2 ч), содержали только тетрагональную фазу (рис. 2а,  $t_{\text{спек}} = 1200^\circ\text{C}$ ). Оптимальную микроструктуру имели керамики, спеченные при 1200°C.

Значения параметров элементарной ячейки для керамик тетрагональной фазы, полученных при температуре спекания 1200°C, в зависимости от времени предварительной УЗО представлены в табл. 3. Там же приведены значения параметров элементарной кристаллической ячейки тетраго-

нальной фазы синтезированных порошков ЦТС, после УЗО, и значения однородного параметра деформации  $\delta = \frac{2}{3}(c/a - 1)$  для керамик [8]. Согласно данным табл. 3, при увеличении продолжительности УЗО искажение элементарной кристаллической ячейки ( $\delta$ ) ЦТС-керамик растет. При этом независимо от продолжительности УЗО наблюдается уменьшение параметра  $a$ , в то время как параметр  $c$  для времени воздействия от 0 до 60 мин уменьшается, а затем начинает расти. Рост значений однородного параметра деформации для перовскитной ячейки приводит к увеличению относительного удлинения ячейки и, как следствие, к росту температуры фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик (рис. 3) [6]. В интервале времени воздействия от 30 до 60 мин температура Кюри смещается на 50–60°C, что существенно для области практического применения керамик.

Таким образом, в ходе проведенных исследований установлено, что использование УЗО способствует снижению температуры спекания ЦТС керамик состава  $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + 1\%\text{Nb}$  с 1260 до 1200°C. А также позволяет получить пьезокерамику с тангенсом угла диэлектрических потерь от 0.01 до 0.007 (рис. 4).

Для керамических образцов величина  $B(2\theta)\cos\theta$  независимо от времени УЗО с хорошей точностью сохраняется постоянной (табл. 1), т.е. ширина линий на полувывоте возрастает обратно пропорционально косинусу угла отражения. Соответствие зависимости ширины рентгеновских дифракционных пиков на полувывоте от угла отражения для образцов, полученных с использованием УЗО, закону обратного косинуса свидетельствует о размерном характере уширения дифракционных пиков [6]. Полученный результат коррелирует с данными по определению размера частиц, полученными с помощью микроскопии (рис. 5б–5г).

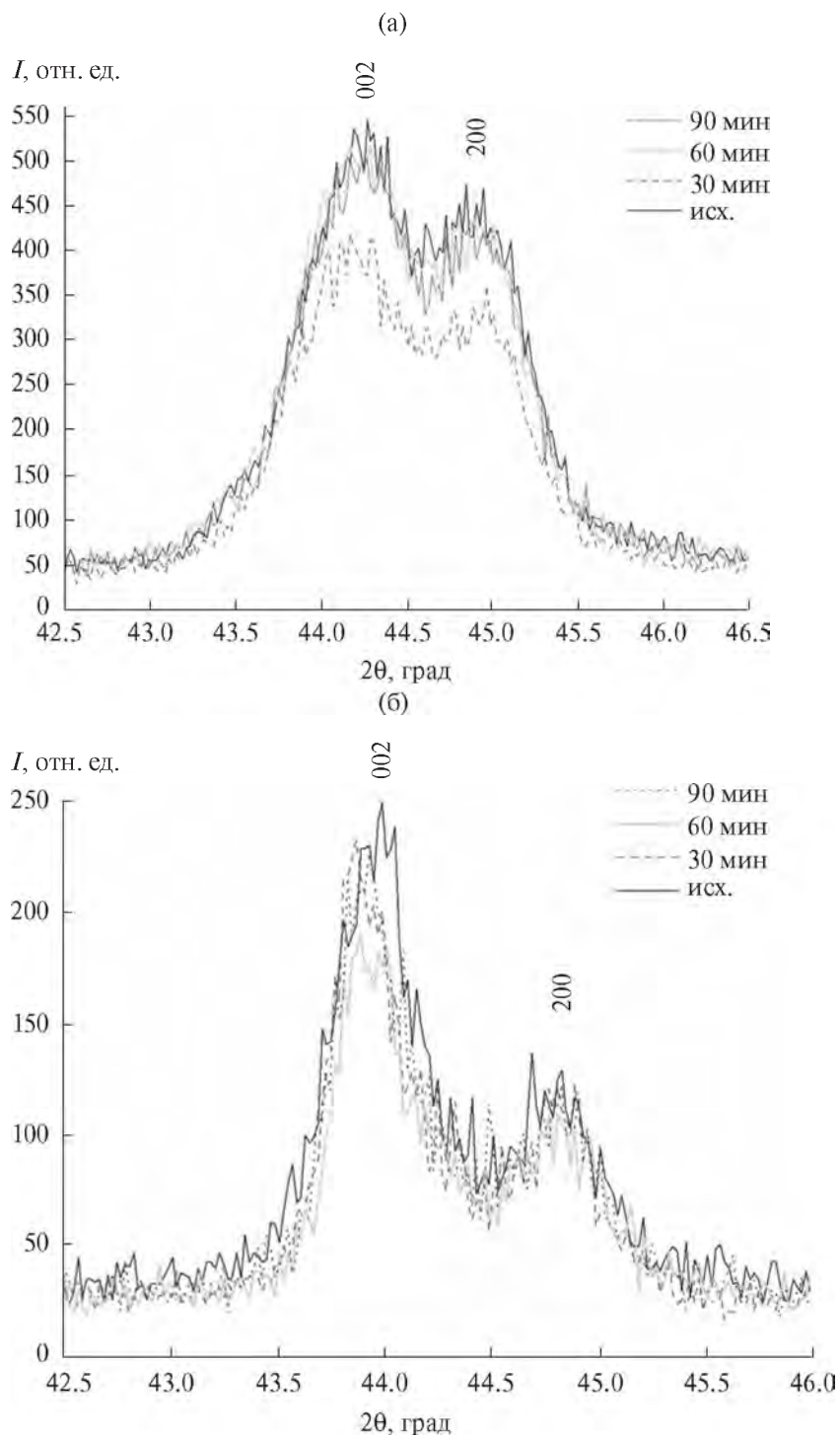
**Таблица 3.** Параметры элементарной ячейки тетрагональной фазы ЦТС

Время УЗО, мин	$a^*$ , Å	$c^*$ , Å	$a^{**}$ , Å	$c^{**}$ , Å	$\delta$
0	4.0306	4.0972	4.0472	4.1137	0.0110
30	4.0306	4.1016	4.0467	4.1245	0.0128
60	4.0315	4.0998	4.0463	4.1267	0.0132
90	4.0323	4.1008	4.0452	4.1245	0.0131

Примечание.  $\delta$  – однородный параметр деформации.

\* Порошки.

\*\* Керамические образцы.



**Рис. 2.** Форма пиков 002 и 200 тетрагональной фазы порошков ЦТС (а) и керамических образцов ЦТС (б) в зависимости от времени УЗО.

Для керамик, полученных без УЗО, отношение  $B(2\theta)/4\text{tg}\theta$  остается постоянной величиной (табл. 1), т.е. уширение линий растет пропорционально тангенсу угла отражения. Это в свою очередь означает, что уширение линий связано с на-

личием в порошках микродеформаций кристаллической решетки.

Микроструктурные исследования порошков состава  $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + 1\%\text{Nb}$ , не подвергающихся УЗО, показали, что средний

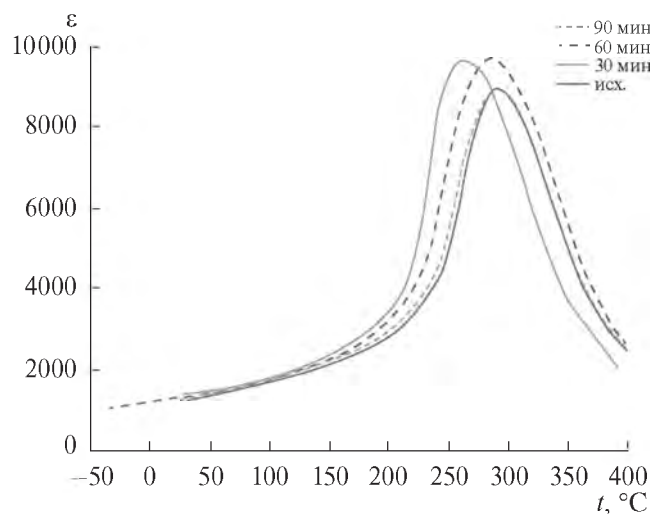


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамик ЦТС для различных времен УЗО.

размер частиц перед процессом спекания составлял 1–2 мкм, при этом минимальный размер зерен составлял 0.84 мкм, а максимальный – 2.04 мкм. После спекания зернистая структура керамик была неоднородной, значения средних размеров зерен достигали 5 мкм (рис. 5а), при этом плотность образцов варьировалась от 98 до 99% от теоретической.

Из представленных на рис. 5б–5г микрофотографий керамик, полученных на основе порошков с УЗО, видно, что керамика состоит из плотно упакованных более мелких зерен правильной формы, размеры которых варьируются от 500 нм до 2 мкм. Например, образцы с УЗО в течение 60 мин имели минимальный размер зерен 600 нм, максимальный – 1.18 мкм. Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что ОКР меньше размеров зерен. Это объясняется, во-первых, тем, что каждое зерно может состоять из одного или нескольких кристаллитов (ОКР), а во-вторых, на уширение профилей рентгеновских пиков не влияют приграничные сильно искаженные области зерен [12].

Необходимо отметить более плотную упаковку зерен, которая, по-видимому, обусловлена уменьшением сил граничного трения в результате УЗО. Наибольшую плотность имеют образцы с УЗО в течение 60 мин. Таким образом, в керамике с предварительной УЗО порошков формируется ультрадисперсная и более однородная структура.

Известно, что чем меньше дисперсия распределения зерен по размерам, тем больше вероятность того, что процессы поляризации пройдут с меньшими механическими напряжениями [13]. Исследования процессов поляризации подтвердили этот факт. УЗО способствует формированию наноструктурной керамики с меньшими размерами зерен (от 500 нм до 2 мкм) по сравнению

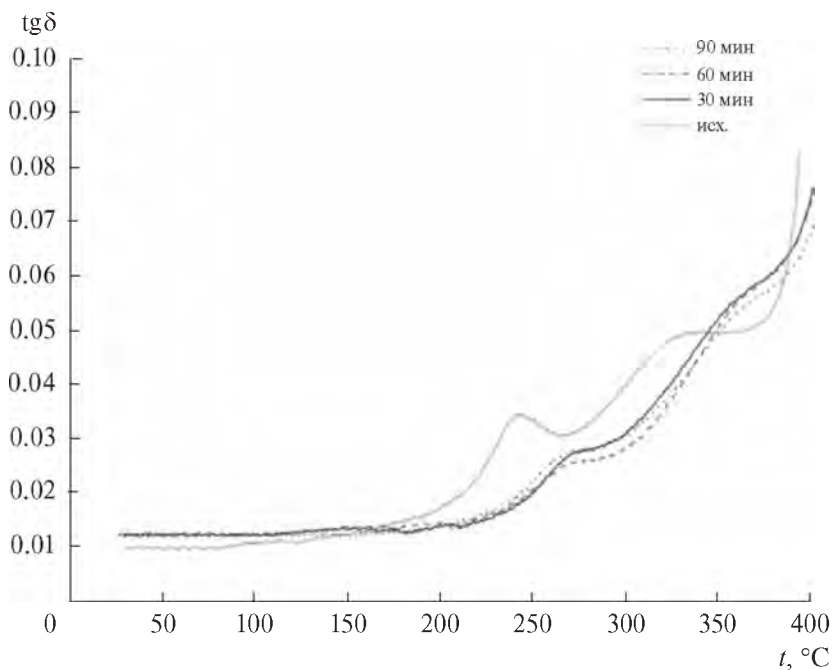


Рис. 4. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь керамических образцов ЦТС для различных времен УЗО.

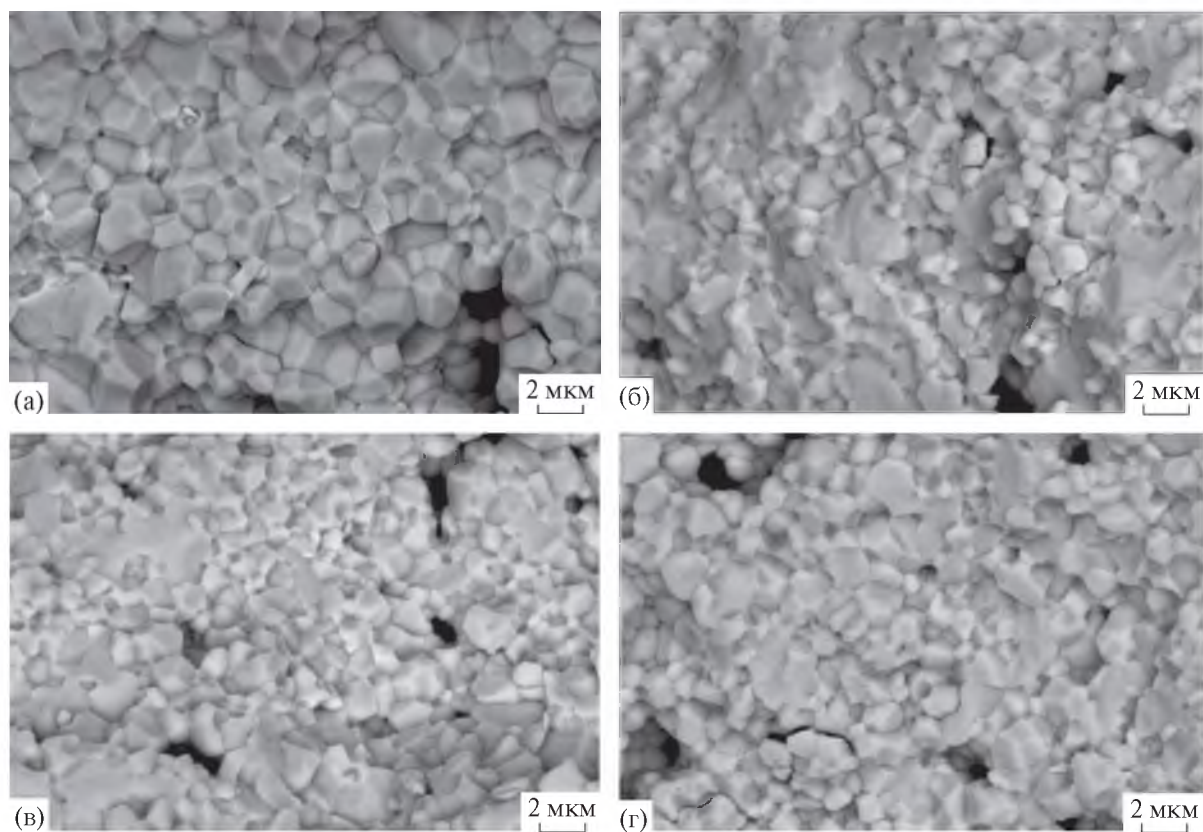


Рис. 5. Микроструктура поверхности излома керамических образцов ЦТС после УЗО в течение 0 (а), 30 (б), 60 (в), 90 мин (г).

с образцами, полученными без УЗО, что должно приводить к повышению их трещиностойкости.

и многократному увеличению высокотемпературной прочности.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований установлено, что использование УЗО исходных порошков дает возможность получать пьезоэлектрическую керамику с монокристаллической структурой и заданными физическими свойствами. Показано, что УЗО исходных порошков ЦТС приводит к снижению температур спекания пьезокерамик на их основе на  $60^{\circ}\text{C}$  и увеличению температуры Кюри на  $50\text{--}60^{\circ}\text{C}$ , что расширяет диапазон рабочих температур устройств, которые будут изготовлены на основе керамики.

Установлено, что наилучшие электрофизические параметры имеют керамические образцы, полученные с использованием УЗО исходных синтезированных порошков ЦТС в течение 60 мин:  $\text{tg}\delta = 0.007$ ,  $\epsilon = 1430$ ,  $K_p = 0.61$ ,  $d_{31} = 173 \times 10^{-12}$  Кл/Н. Уменьшение размеров кристаллитов и однородность микроструктуры керамик способствуют повышению их трещиностойкости

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. Роко М.К. и др. пер. с англ. М.: Мир, 2002. 292 с.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416 с.
3. Шилин А.Д., Рубаник В.В., Рубаник В.В. Ультразвуковая механоактивация порошковых материалов // Перспективные материалы и технологии. Витебск: ВГТУ, 2013. С. 630–651.
4. Khasanov O.L., Dvilis E.S., Sokolov V.M., Pohlkov Yu.P. Ceramic Powders Dry Compaction under Ultrasound Action // Key Eng. Mater. 2004. V. 264–268. P. 241–244.
5. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Баранов А.Н., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. Влияние ультразвукового воздействия на фазовые превращения оксида свинца // Журн. неорганической химии. 2001. Т. 46. № 12. С. 2067–2071.
6. Пыбуля С.В., Яценко Д.А. Рентгеноструктурный анализ ультрадисперсных систем: формула Дебая // Журн. структурной химии. 2012. Т. 53. С. S155–S171.

7. Яценко Д.А., Цыбуля С.В. DIANNA (Diffraction Analysis of Nanopowders). Программное обеспечение для структурного анализа ультрадисперсных систем рентгенографическими методами // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 3. С. 472–475.
8. Акимов А.И., Савчук Г.К. Керамические материалы (диэлектрические, пьезоэлектрические, сверхпроводящие): условия получения, структура, свойства. Минск: Изд. Центр БГУ, 2012. 256 с.
9. Rietveld H.M. The Rietveld Method: a Retrospection // Z. Kristallogr. 2010. V. 225. S. 545–547.
10. Акимов А.И., Савчук Г.К. Использование программы “GSAS” для уточнения структуры сверхпроводника Tl-1234 // Современная технология гибридных интегральных микросхем, включая элементы сверхпроводниковой электроники: сб. тез. докл. 3-ей междунар. научн.-техн. конф. 1994. С. 139–141.
11. Larson A.C., Von Dreele R.B. General Structure Analysis System (GSAS) // Los Alamos National Laboratory Report LAUR. 1994. V. 86. P. 748.
12. Гусев А.И., Курлов А.С. Аттестация нанокристаллических материалов по размеру частиц (зерен) // Металлофизика и новейшие технологии. 2008. Т. 30. № 5. С. 679–694.
13. Нанотехнологии. Азбука для всех. // Под ред. Третьякова Ю.Д. 2-е изд., испр. и доп. М.: Физматлит, 2009. 368 с.