

Акимов А.И.<sup>1</sup>, Савчук Г.К.<sup>2</sup>, Летко А.К.<sup>3</sup>, Степанова Л.И.<sup>3</sup>

## УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})\text{O}_3-0,8(\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$ , ЛЕГИРОВАННОЙ ГАЛЛИЕМ И ВАНАДИЕМ

<sup>1</sup>ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»

<sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет, Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,  
г. Минск Республика Беларусь

Piezoelectric properties of ceramic materials of the  $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})\text{O}_3-0,8(\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  system are studied. The influence of the  $\text{Ga}^{+3}$ ,  $\text{V}^{+5}$  doping ions on piezoelectric properties of ceramic samples of the PNZ-PZT system is investigated. It is shown that pretreatment of powder mixture allows to decrease the calcinations temperature on  $150^\circ\text{C}$  and to receive the ceramics with homogeneous structure and the grain sizes  $\sim 2...3\ \mu\text{m}$ , at that piezoelectric properties improve. It is found that addition of ions  $\text{Ga}^{+3}$  to the ceramics at a stage of sintering reduces sintering temperature on  $80^\circ\text{C}$ , raises electromechanical coupling factor with 0,52 to 0,58 and piezoelectric constant  $d_{31}$  with  $170 \cdot 10^{-12}$  to  $180 \cdot 10^{-12}$  C/N in comparison with a method of the mechanical activation.

Необходимость высокой надежности устройств радиоэлектроники и изделий электронной техники стимулирует постоянный поиск и разработку новых пьезоэлектрических материалов со всевозможным сочетанием физических свойств. Получение новых пьезоэлектриков с высокими значениями пьезомодулей ( $d_{31}$ ,  $d_{33}$ ) и коэффициента электромеханической связи ( $k_p$ ), низкими значениями температур синтеза и спекания является в настоящее время актуальной задачей.

Пьезоэлектрические материалы на основе трехкомпонентной системы ниобкониобата свинца – титаната свинца – цирконата свинца  $\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})\text{O}_3-0,8(\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  (PNZ-PZT) обладают рядом характеристик, которые значительно выше, чем у материалов двойной системы титаната-цирконата свинца (НТС). В трехкомпонентной системе морфотропная область представляет собой двумерную область, следовательно, для такой системы существует значительно большее число составов с высокими значениями пьезопараметров, чем для бинарной системы. Поэтому для получения более эффективных пьезокерамических материалов была выбрана тройная система PNZ-PZT.

Данная работа посвящена исследованию особенностей условий получения и пьезоэлектрических свойств керамических материалов на основе системы  $0,2\text{PNZ}-0,8\text{PZT}$  при использовании метода механохимической активации и метода легирования.

Керамические пьезоэлектрические материалы на основе системы твердых растворов  $\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  были получены в лаборатории электронной керамики НПО НПЦ по материаловедению НАН Беларуси (г. Минск).

Для синтеза в качестве исходных реактивов были взяты высокочистые оксиды:  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ . Пьезокерамические образцы были получены по двухстадийной керамической технологии. На стадии синтеза твердых растворов системы 0,2PNZ-0,8PZT использовались два метода: метод механохимической активации и метод легирования. В качестве легирующей микродобавки выступали оксиды галлия и ванадия.

При использовании метода механохимической активации шихта измельчалась в вибромельнице в течение 12...84 часов. Одновременно готовились образцы, для которых исходные реактивы перетирались в агатовой ступке с этиловым спиртом вручную в течении 30 минут (табл.1). Легирование оксидами галлия  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$  в количестве 0,1...1,0 масс.% производилось только тех составов, которые подвергались предварительному механическому воздействию.

Синтез твердых растворов системы PZN-PZT осуществлялся в алундовых тиглях на воздухе методом твердофазных реакций при температурах 800...1000 °С, время синтеза составляло от 2 до 8 часов. После синтеза порошки подвергались мокрому помолу в среде изопропилового спирта, прессовались в таблетки диаметром 8 или 12 мм при давлении  $p=100$  МПа и спекались при температурах (1100...1250) °С в течение 2...6 часов.

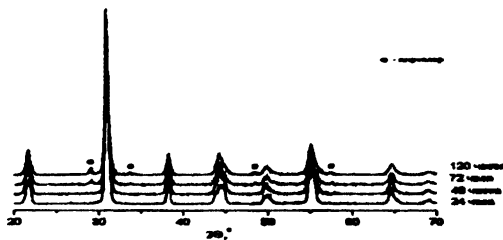
Фазовый состав получаемых образцов после процессов синтеза и спекания контролировался с помощью рентгенофазового анализа, который проводился в  $\text{CuK}_\alpha$  монохроматическом излучении в диапазоне углов 20...70°. Параметры элементарной кристаллической ячейки для каждой фазы исследуемых керамик уточнялись методом Ритвельда. Микроанализ полученных образцов был проведен с использованием микроанализатора Röntec Edwin (диаметр зондирующего участка – 3 мкм). Наблюдение морфологии поверхности и определение размеров зерен фаз исследуемых керамических материалов производилось с помощью растрового электронного микроскопа марки LEO фирмы «Карл Цейсе».

Для получения более эффективной пьезокерамики был выбран твердый раствор  $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})\text{O}_3\text{-}0,8(\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$ , состав которого, согласно фазовой диаграмме тройной системы PZN-PZT [1-2], находится вблизи морфотропной границы и обладает наиболее высокими пьезоэлектрическими параметрами:  $\epsilon=1560$ ,  $d_{31}=130 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н,  $k_p=0,48$ ,  $T_k=305^\circ\text{C}$ . Керамические материалы состава 0,2PZN-0,8PZT имеют структуру перовскита с тетрагональным искажением кристаллической решетки [3]. В таблице представлены результаты исследований зависимости значений параметров  $a$  и  $c$  элементарной кристаллической ячейки и однородного параметра деформации  $\delta_T$ , который характеризует степень искажения приведенной перовскитовой ячейки вдоль полярной оси, от условий механохимической активации исходной шихты.

Таблица Зависимость параметров кристаллической решетки керамик состава  $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})\text{O}_3-0,8(\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  от времени помола

Параметры элем-ной крист-кой ячейки	Ручной помол, ч.	Время помола на вибротельнице, ч.				
		24	48	60	72	84
a,	4,0443	4,0383	4,0416	4,0431	4,0442	4,0536
c,	4,1041	4,0861	4,0855	4,0861	4,0842	4,0907
$\delta_1$	0,0099	0,0079	0,0072	0,0071	0,0066	0,0062

Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что с увеличением времени предварительного воздействия на исходную шихту от 24 до 84 часов степень искажения элементарной кубической ячейки уменьшается. При чем, при увеличении времени помола смеси порошков исходных оксидов свыше 60 часов, как показал рентгенографический анализ (рис. 1), в процессе синтеза образуется пирохлорная фаза, наличие которой приводит к ухудшению электрофизических свойств керамики.

Рисунок 1 – Вид рентгенограмм для образцов состава  $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})\text{O}_3-0,8(\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  в зависимости от времени активации

Наблюдаемое уменьшение степени искажения элементарной перовскитной ячейки приводит к уменьшению относительного удлинения ячейки  $a$ , как следствие, к снижению температуры фазового перехода сегнето-электрик - параэлектрик (рис. 2). Результаты эксперимента показали, что температура Кюри начинает снижаться для образцов, время активации для которых составляет 25 и более часов. Уменьшение температуры фазового перехода в зависимости от длительности механохимической активации составляет  $20...30^\circ\text{C}$ .

Из термодинамических соотношений вытекает связь между однородным параметром деформации и спонтанной поляризацией  $P_S = A\delta^{1/2}$ , которая показывает что, чем меньше величина  $\delta$ , тем меньше спонтанная поляризация, и, значит, проницаемость  $\epsilon$  пьезокерамики должна возрастать, что и наблюдается на эксперименте (рис. 2).



Рисунок 2 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образцов состава  $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{2,3}\text{Zn}_{1,3})\text{O}_3 - 0,8(\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$

Исследования морфологии поверхности спеченных керамических образцов, полученных с помощью предварительного механического воздействия и после ручного помола показали, что в первом случае образцы имеют однородную кристаллическую структуру (рис. 3а) с размером зерна 3...4 мкм при температурах синтеза 800...850 °С. При ручном помоле керамику с зернами примерно такого же размера (рис. 3б) можно получить только при  $T_{\text{синт}}=950^\circ\text{C}$ , при этом разброс по размерам составляет от 2 до 5 мкм. Зернистый керамик, полученных с использованием механической активации, имеют плоскую форму, в то время как при ручном помоле зерна овально-округлые.

Различия в микроструктуре получаемых керамик приводит к тому, что пьезоматериалы имеют различные пьезоэлектрические параметры. Наилучшие параметры для керамик, полученных с использованием механохимической активации, составляют:  $\epsilon=1960$ ,  $d_{31}=170 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н,  $k_p=0,52$ ,  $T_K=295^\circ\text{C}$ .

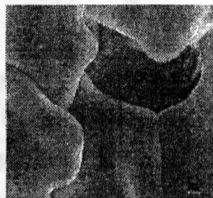
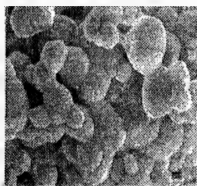


Рисунок 3а – Микрофотография зернистой структуры керамики состава 0.2PZN-0.8PZT, полученной при ручном помоле на вибромельнице  
 Рисунок 3б – Микрофотография зернистой структуры керамики состава 0.2PZN-0.8PZT, полученной при ручном помоле (Увеличение 15000)

В образцы, которые подвергались предварительному механическому воздействию и имели более высокие пьезопараметры по сравнению с образцами, полученными с помощью ручного помола, вводились микродобавки оксидов галлия и ванадия. Ионы  $\text{Ga}^{+3}$  имеют ионный радиус близкий по величине к радиусу иона цинка  $\text{Zn}^{+2}$ , поэтому занимают позиции замещения, то есть катионные положения, являются неизовалентной примесью и вносят дополнительный заряд +1. Это приводит к увеличению дипольного момента и, соответственно, к повышению значений  $\epsilon$  керамик (рис.4), а это значит и пьезомодуля  $d_{31}$ . Керамики, легированные галлием, имеют параметры:  $\epsilon=2100$ ,  $d_{31}=180 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н,  $k_p=0,58$ ,  $T_K=305^\circ\text{C}$ .

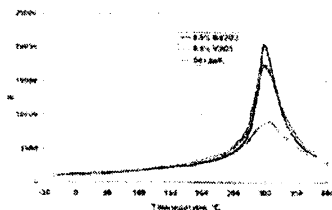


Рисунок 4 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образцов состава  $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})\text{O}_3-0,8(\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$

Ионы ванадия  $\text{V}^{5+}$  имеют ионный радиус намного меньше радиусов ниобия, цинка и циркония. Наиболее вероятно, что ионы  $\text{V}^{5+}$  замещает ионы  $\text{Ti}^{4+}$  и также вносит дополнительный заряд  $+1$ . Поскольку радиус иона ванадия намного меньше, чем ионный радиус титана, то введения ионов  $\text{V}^{5+}$  приводит к возникновению локальных деформаций около него, поэтому, несмотря на дополнительный заряд, значения диэлектрической проницаемости ниже, чем у нелегированных образцов. Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что при получении пьезокерамических материалов на основе системы  $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})\text{O}_3-0,8(\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  использование метода механоактивации приводит к снижению температуры синтеза на  $100\dots 150^\circ\text{C}$  и улучшению пьезопараметров. Показано, что наиболее высокие параметры ( $\epsilon=2100$ ,  $d_{31}=180\cdot 10^{-12}$  Кл/Н,  $k_p=0,58$ ,  $T_K=305^\circ\text{C}$ ) можно получить на составах, легированных ионами галлия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ki Hyun Yoon, Jung Cho, and Dong Heon Kang / Ki Hyun Yoon // Materials Research Bulletin. – 1999. – Vol. 34. № 9. – P. 1451-1461.
2. Vittayakorn N., Rujijanagul G., Tunkasiri T. and al., / N. Vittayakorn // Materials Science and Engineering. – 2004. – Vol. 108, Issue 3, 15 May.
3. Vittayakorn N., Rujijanagul G., Tan X. and al., / N. Vittayakorn // J Electroceram. – 2006. – Vol. 16.

УДК 537.226

Акимов А.И.<sup>1</sup>, Савчук Г.К.<sup>2</sup>, Жуковец Д.А.<sup>1</sup>

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СПЕКАНИЯ

*ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»  
Белорусский национальный технический университет, г. Минск,  
Республика Беларусь*

It is established, that the piezoceramic materials on the basis of  $0,41\text{PNN}-0,23\text{PZ}-0,36\text{PT}$  solid solutions can be received on liquid-phase sintering procedure at temperatures  $960-1100^\circ\text{C}$ . It is received, that introduction of micro additives