

УДК 666.655

Мараховский Михаил Алексеевич, Дыкина Любовь Александровна,
Филь Вадим Владимирович, Панич Александр Анатольевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСНЫХ ФАЗ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ НА СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ ЦТС

В процессе исследования определены зависимости влияния примесей исходного сырья на диэлектрические и электрофизические свойства сегнетоэлектрического материала системы ЦТС. Установлена актуальность намеренного введения примесей K и Na в систему ЦТС с целью снижения значений относительной диэлектрической проницаемости на 40-45 %. Такое примесное легирование приводит к повышению значений удельной чувствительности по напряжению (g_{33}) в 1,4 раза. Сегнетоэлектрические материалы такого формата представляют практический интерес для создания акустических преобразователей.

Сегнетоэлектрический материал, исходное сырьё, примесная фаза, микроструктура, удельная чувствительность по напряжению.

Marakhovskiy Mikhail Alekseevich, Dykina Lyubov Alexandrovna,
Fil Vadim Vladimirovich, Panich Alexander Anatolyevich

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF IMPURITY PHASES OF THE FEEDSTOCK ON THE PROPERTIES OF FERROELECTRIC CERAMICS OF THE CTS SYSTEM

In the course of the study, the dependences of the influence of impurities in the feedstock on the dielectric and electrophysical properties of the ferroelectric material of the PZT system were determined. The relevance of the intentional introduction of K and Na impurities into the PZT system in order to reduce the values of relative permittivity by 40-45% has been established. Such impurity alloying leads to an increase in the values of the specific stress sensitivity (g_{33}) by 1.4 times. Ferroelectric materials of this format are of practical interest for the creation of acoustic transducers.

Ferroelectric material, feedstock, impurity phase, microstructure, specific stress sensitivity.

Введение

При серийном изготовлении сегнетоэлектрических материалов системы ЦТС периодически наблюдается присутствие различных примесных фаз в исходном сырье [1-6]. Происхождение примесей и их концентрация в исходном сырье чаще всего варьируются для фиксированного компонента от партии к партии. Наличие таких примесей способно существенно повлиять на конечные свойства сегнетоэлектрических материалов и керамик на их основе [7-10].

Целью данной работы было исследование влияния на электрофизические параметры сегнетоэлектрических материалов ионов металлов примесных фаз исходного сырья.

Основная часть

Спектральный анализ базового исходного сырья (PbO , ZrO_2 , TiO_2) сегнетоэлектрических материалов системы цирконата-титаната свинца (ЦТС), выполненного на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре (ARL OPTIM[™]X 200W), выявил группу примесных фаз (Sb, Na, Bi, K, Fe) различной концентрации.

С целью исследования влияния на электрофизические параметры сегнетоэлектрических материалов ионов металлов примесных фаз исходного сырья, было проведено намеренное введение примесных добавок в состав исходного сегнетоэлектрического материала. Концентрация вводимых добавок составляла 0,5–2 %.

В качестве модельного объекта исследования был выбран сегнетоэлектрический материал системы ЦТС со структурой перовскита и номинальной химической формулой $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3 + 1\% \text{Nb}_2\text{O}_5$. Указанный состав характеризуется высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 \sim 1620$ -1980), относительно высокими значениями пьезоэлектрического модуля ($d_{33} \sim 310$ -460 пКл/Н), приемлемой температурной стабильностью ($T_c \sim 290$ °С), а также высокой воспроизводимостью свойств от партии к партии.

Сегнетоэлектрический материал указанного состава был изготовлен твердофазным синтезом с помолотом в планетарной шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 6. Синтез сегнетоэлектрического материала и спекание керамических элементов на его основе проводились в камерной печи Nabertherm L5/13/P330.

Качество спекания керамических элементов оценивалось по результатам рентгенофазового анализа, снимкам микроструктуры, полученным на

растровом электронном микроскопе (JEOL JSM-6390LA) и по значениям плотности, определёнными методом гидростатического взвешивания (аналитические весы AND-300G).

В ходе исследования наибольший интерес представляли керамические элементы из сегнетоэлектрического материала с примесями К и Na. Микроструктура и значения плотности полученных керамических элементов представлены на рис. 1.

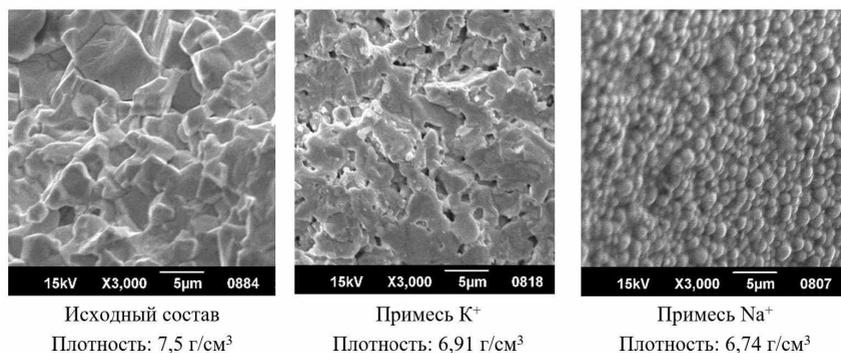


Рис. 1. Микроструктура керамических элементов полученных из исходного сегнетоэлектрического материала, а также с примесями К и Na

Примесная фаза К привела к образованию большого числа пор, формируя композиционную структуру керамики, что повлияло на снижение значений плотности. Также, композиционная структура способствовала повышению анизотропии сегнетоэлектрических элементов, а следовательно, и повышению значений удельной чувствительности по напряжению (g_{33}), представленных в табл. 1.

Таблица 1

Свойства исходного сегнетоэлектрического материала, а также с примесями К и Na

Сегнетоэлектрический	$\epsilon_{33}^E/\epsilon_0$	d_{31} , пКл/Н	d_{31} , пКл/Н	g_{33} , мВ·м/Н	g_{31} , мВ·м/Н	V_1^E , м/с
Исходный со-	1620-	310-460	150-200	21,6-	10,5-	2950-
Примесь К ⁺	726-970	240-320	81-120	37,3-	12,6-	2820-
Примесь Na ⁺	956-998	288-308	108-111	34,5-	12,4-	2860-

Примесная фаза Na способствовала формированию зёрен округлой формы с размерами 1-2 мкм, что в 5-8 раз меньше размеров зёрен керамики исходного состава. Однако, уменьшение размеров зёрен приводит к снижению значений относительной диэлектрической проницаемости, поскольку увеличивается концентрация межзёренных границ, не обладающих сегнетоэлектрическими свойствами (рис. 1). Такая корректировка свойств отражается на повышении значений удельной чувствительности по напряжению (g_{33}) (табл. 1).

Данные полученные в процессе исследования соответствуют концентрации вводимых примесей 2 %. Вероятно, что с повышением концентраций примесей возможно формирование иной керамической структуры и новых конечных свойств.

Выводы

В результате исследования установлены зависимости влияния примесей на диэлектрические и электрофизические свойства сегнетоэлектрического материала системы ЦТС. Анализ полученных результатов показал актуальность намеренного введения примесей K и Na с целью снижения значений относительной диэлектрической проницаемости на 40-45 % (до значений $\epsilon/\epsilon_0 = 720 - 970$). Это сопровождается повышением значений удельной чувствительности по напряжению (g_{33}) в 1,4 раза. Такой модифицированный состав сегнетоэлектрического материала может быть использован в электронно-акустических преобразователях, работающих в режиме приёма.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ: государственное задание в области научной деятельности, проект № FENW-2022-0033.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Hau, M. J., Furman, E., Jang, S. J. et al.*, Journal of Applied Physics. 62 8 (1987).
2. *Мальхин А. Ю., Дыкина Л. А., Опарина А. Э. и др.*, патент № 2024620147 Российская Федерация. 11.01.2024.
3. *Bhatti, H. S., Hussain, S. T., Khan, et al.*, Applied Surface Science. 367, (2016).
4. *Wight J.* Cellular Ceramics—Structure Manufacturing, Properties and Applications (Wiley-VCH, Weinheim, 2005).
5. *Pabst W. et al.*, Processing, microstructure, properties, applications and curvature-based classification schemes of porous ceramics, Alan Newton, ed. (NY, Nova Science Publishers Inc., 2017).

6. *Lee S. H. et al.*, Fabrication of porous PZT-PZN piezoelectric ceramics with high hydrostatic figure of merits using camphene-based freeze casting, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (9), 2807 (2007). DOI: [10.1111/j.1551-2916.2007.01834.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01834.x)

7. *Zeng T. et al.*, Effects of pore shape and porosity on the properties of porous PZT 95/5 ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (4), 2025 (2007). DOI: [10.1016/j.jeurceram-soc.2006.05.102](https://doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2006.05.102)

8. IEEE standard on piezoelectricity, in ANSI/IEEE Std, (NY: The Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 1988). DOI: [10.1109/IEEESTD.1988.79638](https://doi.org/10.1109/IEEESTD.1988.79638)

9. *Shvetsova N. A. et al.*, Method of electromechanical characterization of ferroelectric materials, *Ferroelectrics* 561 (1), 100 (2020). DOI: [10.1080/00150193.2020.1736921](https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1736921)

10. *Aleshin V. A. et al.*, Piezoelectric properties of layered bismuth-containing ferroelectric ceramics with a high degree of texture, *J. Tech. Phys.* 59, 152 (1989). DOI: [10.1080/00150190211810](https://doi.org/10.1080/00150190211810)

Мараховский Михаил Алексеевич, кандидат технических наук, начальник сектора, Институт высоких технологий и пьезотехники Южного федерального университета, Россия, город Ростов-на-Дону, улица Мильчакова, 10, 344090, телефон: +7-904-501-54-31, email: marmisha@mail.ru.

Дыкина Любовь Александровна, начальник лаборатории, Институт высоких технологий и пьезотехники Южного федерального университета, Россия, город Ростов-на-Дону, улица Мильчакова, 10, 344090, телефон: +7-904-341-54-95, email: divkina@mail.ru.

Филь Вадим Владимирович, младший научный сотрудник, Институт высоких технологий и пьезотехники Южного федерального университета, Россия, город Ростов-на-Дону, улица Мильчакова, 10, 344090, телефон: +7-988-996-81-73, email: vfil@sfedu.ru.

Панич Александр Анатольевич, доктор технических наук, директор, Институт высоких технологий и пьезотехники Южного федерального университета, Россия, город Ростов-на-Дону, улица Мильчакова, 10, 344090, телефон: +7 (903) 488-88-87, email: rett.rett@mail.ru.

Marakhovskiy Mikhail Alekseevich, Candidate of Technical Sciences, Head of the Sector, Institute of high technologies and piezotechnics Southern Federal University, Rostov-on-Don, 10 Milchakova Street, 344090, phone: +7-904-501-54-31, email: marmisha@mail.ru.

Dykina Lyubov Alexandrovna, Head of the laboratory, Institute of high technologies and piezotechnics Southern Federal University, Rostov-on-Don, 10 Milchakova Street, 344090, phone: +7-904-341-54-95, email: divkinala@mail.ru.

Fil Vadim Vladimirovich, Junior researcher., Institute of high technologies and piezotechnics Southern Federal University, Rostov-on-Don, 10 Milchakova Street, 344090, phone: +7-988-996-81-73, email: vfil@sfnu.ru.

Panich Alexander Anatolievich, doctor of engineering, director, Institute of high technologies and piezotechnics Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, st. Milchakova 10, phone: +7 (903) 488-88-87, email: rett.rett@mail.ru.