

Секция – **Современные микро- и нанoeлектронные системы и технологии**

УДК 538.956

Нагаенко Александр Владимирович, Полянский Тимофей Алексеевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ
СОСТАВ-СТРОЕНИЕ-СВОЙСТВА ПЬЕЗОМАТЕРИАЛОВ**

Актуальность применения пьезокерамических материалов обусловлена их свойствами и широким спектром применения в различных устройствах электронной техники. Свойствами таких материалов можно легко управлять как внешними воздействиями, так и различными химическими и технологическими приемами, которые приводят к изменению архитектуры керамического каркаса. В работе проведено исследование зависимости электрофизических параметров пьезоматериала от строения его микроструктуры.

Сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики, пьезокомпозит, композиционные материалы, удельная чувствительность, микроструктура.

Nagaenko Alexandr Vladimirovich, Polyansky Timofey Alekseevich

**INVESTIGATION OF THE DEPENDENCE OF THE
COMPOSITION-STRUCTURE-PROPERTIES OF PIEZO MATERIALS**

The relevance of the use of piezoceramic materials is due to their properties and a wide range of applications in various electronic devices. The properties of such materials can be easily controlled by both external influences and various chemical and technological techniques that lead to a change in the architecture of the ceramic frame. The paper investigates the dependence of the electrophysical parameters of a piezomaterial on the structure of its microstructure.

Ferroelectrics, piezoelectrics, piezo composite, composite materials, specific sensitivity, microstructure.

Для материалов системы ЦТС состав которых близок к морфотропной области, формирование анизотропии их пьезопараметров не может быть достигнуто в процессе поляризации керамических образцов. Это связано с близкими объёмами элементарных ячеек пара- и сегнетофаз системы и относительно небольшими коэффициентами электрострикции зёрен этого

типа керамики. Решение указанной проблемы может быть достигнуто за счёт формирования у материалов пористого керамического каркаса, что позволяет не только снизить значения поперечной пьезоактивности, но и величины диэлектрической проницаемости материалов. Последний факт, в свою очередь, будет способствовать значительному повышению объёмной пьезоактивности образцов, выражающейся в увеличении значений их объёмной пьезочувствительности и фактора приёма. Изменения этих параметров определяются составом сегнетофазы её объёмной долей в материале, объёмной долей пор и характером их распределения в системе. Т.о. последние два фактора определяют совместное влияние состава и микроструктуры материала на значения его ЭФП.

Для изготовления композиционных материалов на основе пористой пьезокерамики использовалась кристаллическая фаза легированной системы ЦТС ($\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x[\text{TiZr}]_{1-y}[\text{NiNb}]_y\text{O}_3$) в виде ультрадисперсного порошка. Получение пористой керамики основано на термической деструкции порообразователей, в качестве которых выступали соли аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Процесс изготовления пористой керамики по данному методу включает:

- определение масс сегнетоэлектрической фазы и порообразователя для получения образца заданной пористости по экспериментально полученному графику;
- взвешивание заданных количеств порошков сегнетофазы и порообразователя;
- помещение порошков сегнетофазы и порообразователя в барабан Z - образного смесителя;
- смешение порошков;
- изготовление из смеси порошков прессзаготовок;
- обжиг прессзаготовок по режимам предотвращающим разрушение заготовок за счёт высокой скорости термической деструкции порообразователей.

У изготовленных пористых материалов, пьезокомпозиты типа 3 – 3, 3 – 0 и 3–0–3 – далее ПКМ, контролировались общая ($\Pi_{\text{общ}}$), открытая ($\Pi_{\text{от}}$) и закрытая (Π_3) пористость.

Для изготовления образцов, с преимущественно закрытой пористостью, в качестве порообразователя использовался порошок $\text{CH}_3\text{COONH}_4$,

который плавится (с разложением на NH_3 и CH_3COOH) при температуре 114°C .

Исследование процессов взаимодействия $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с порошком фазы системы ЦТС показало, что между этими веществами (при температурах $115 - 200^\circ\text{C}$) возможно поверхностное взаимодействие, приводящее к поверхностной деструкции сегнетофаз. При этом степень деструкции сегнетофазы зависит от дисперсности порошка сегнетофазы и продолжительности его контакта с жидкой фазой порообразователя.

Образование на первом этапе процесса поверхностной нестехиометрической фазы, а затем восстановление её катионного и анионного состава способствуют увеличению скорости первичной и вторичной рекристаллизации, а также скорости роста зёрен, по сравнению с другими областями прессзаготовки. В результате этого, а также по причине образования на первом этапе жидкой фазы, в системе наблюдается образование закрытых пор овальной формы (ПКМ типа 3-0). Можно отметить, что зёрна керамического каркаса, выходящие в объём пор, также имеют форму, близкую к овальной (рис. 1).

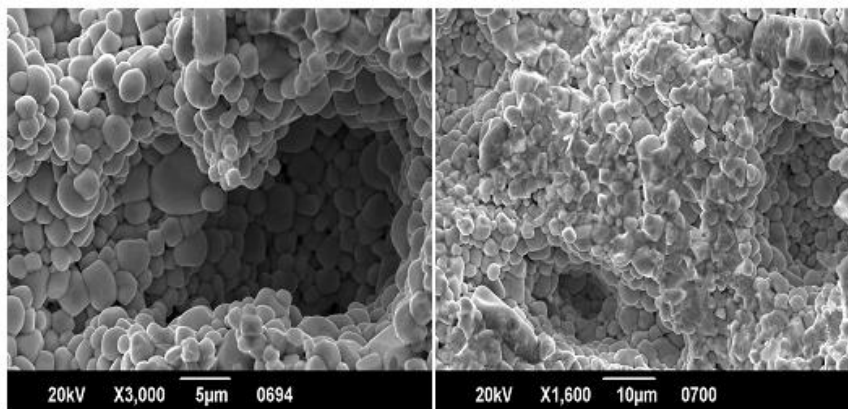


Рис. 1. Сколы пористой керамики, изготовленной с использованием в качестве порообразователя порошка $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

Для изготовления пористых керамических каркасов с, преимущественно, открытой пористостью (ПКМ типа 3-3), в качестве порообразователя использовался порошок $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Зависимость пористости керамического каркаса от увеличения доли порообразователя в системе представлена на рис. 2.

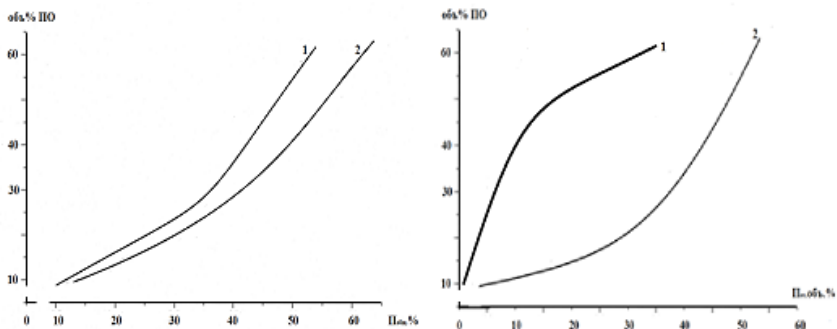


Рис. 2. Изменение (слева: общей и справа – открытой) пористости керамического каркаса по мере роста объёмной доли порообразователя в прессзаготовке: (1) - $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; (2) - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Необходимо отметить, что независимо от природы порообразователя, увеличение общей пористости керамики приводит к росту в ней доли открытой пористости, что связано с ростом вероятности ассоциации мелких пор и образованием сквозных каналов (рис. 1, 3). При этом, как следует из данных рис. 3, форма пор и их объём зависят от линейных характеристик частиц и физико-химических свойств порообразователей (плавление $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и возгонка $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$).

В связи с этим можно утверждать, что связности типа 3-0 и 3-3 для ПКМ, имеющей общую пористость от 10 до 65 объ.%, являются идеальными, а истинная связность рассматриваемых материалов должна рассматриваться как 3-0-3 (т.е. сочетание определённой доли открытой и закрытой пористости в едином керамическом каркасе). При этом доли указанных типов пористости могут быть целенаправленно изменены путём варьирования состава порообразователя, а также линейных размеров и объёмов его частиц.

Влияние изменений строения микроуровня керамического каркаса пьезокомпозигов типа 3-0-3 с различной долей открытой и закрытой пористости (рис. 2) представлены на рис. 1-3.

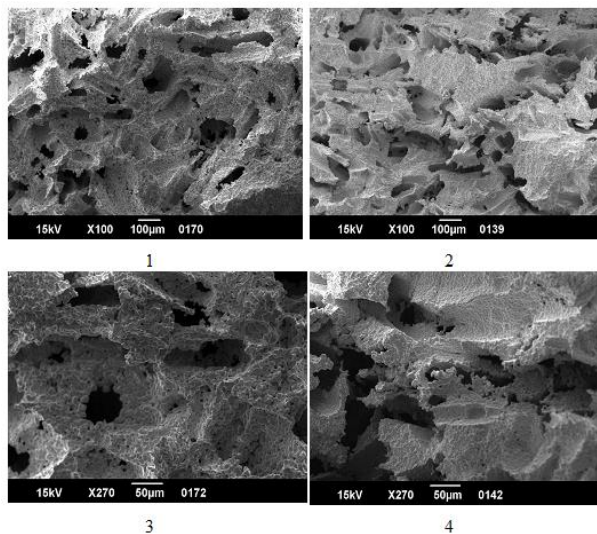


Рис. 3. Сколы пористой керамики (при различном увеличении), изготовленной с использованием в качестве порообразователя порошка: (1 и 3) - $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; (2, и 4) - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Изменение значений относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь ПКМ при увеличении общей пористости керамического каркаса представлены на рис. 4.

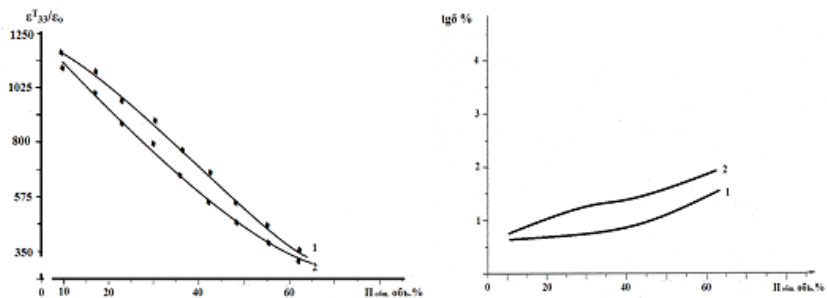


Рис. 4. Изменение значений относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь ПКМ при увеличении общей пористости керамического каркаса. При изготовлении ПКМ, в качестве порообразователя, использованы порошки: (1) - $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; (2) - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Из данных, представленных на рис. 4 следует, что при равных значениях общей пористости, меньшее значение диэлектрической проницаемости имеют керамические образцы с большей долей открытой пористости; рост объёмной доли открытой пористости образцов способствует увеличению значений $\tan \delta$ угла диэлектрических потерь. Выявленные зависимости связаны с различиями в микроструктуре исследованных образцов.

Анализ литературных данных [1 – 11], а также данных по влиянию роста пористости на изменение ЭФП пьезоматериалов на основе легированного цирконаттитаната свинца, приводит к выводу, что значения d_{33} пьезоматериалов с ростом их пористости изменяются мало, тогда как значения d_{31} – снижаются. Так как объёмный пьезомодуль: $d_v = d_{33} + 2d_{31}$ (знак d_{31} – отрицательный), указанное изменение d_{33} и d_{31} , способствуют росту значений d_v . С учётом этого факта, а также в связи со снижением значений относительной диэлектрической проницаемости по мере увеличения общей пористости образцов, происходит рост объёмной пьезочувствительности материалов рассматриваемого типа, так как $g_v = d_v / \epsilon_{r33}$ (рис. 5).

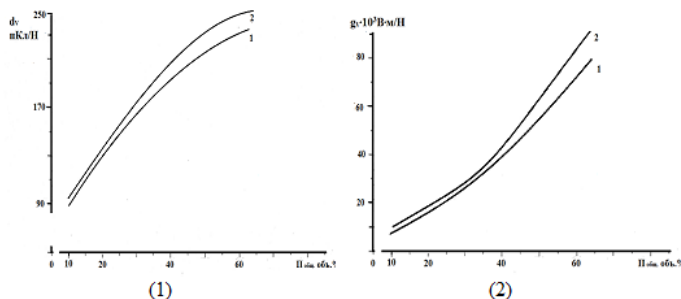


Рис. 5. Изменение значений объёмного пьезомодуля и объёмной пьезочувствительности ПКМ при увеличении общей пористости керамического каркаса. При изготовлении ПКМ, в качестве порообразователя, использованы порошки: (1) - CH_3COONH_4 ; (2) - $(NH_4)_2CO_3$

Так как фактор приёма представляет собой произведение $d_v \cdot g_v$, рост значений этих пьезоконстант приводит к увеличению и его значений (рис. 6).

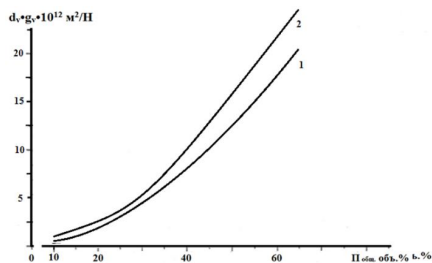


Рис. 6. Изменение значений фактора приёма ПКМ при увеличении общей пористости керамического каркаса. При изготовлении ПКМ, в качестве порообразователя, использованы порошки: (1) - $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; (2) - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Выводы

Экспериментально установлено, что высокие значения объёмных пьезопараметров у ПКМ на основе фаз системы ЦТС, могут быть достигнуты, за счет целенаправленного формирования микроструктуры их керамического каркаса.

Выявлены приёмы, позволяющие в широких пределах варьировать строения микроуровня образцов фиксированного качественного и количественного состава, что позволило выявить зависимости, связывающие состав сегнетофазы и микроструктуру керамического каркаса созданного на её основе с диэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами ПКМ.

Изготовлены ПКМ на основе фаз системы ЦТС, которые характеризуются более высокими значениями объёмных пьезопараметров, по сравнению с материалами на основе фаз легированного титаната свинца.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Wersing W.* Dielectric, elastic and piezoelectric properties of porous PZT ceramics [Text] / W.Wersing, K Lubitz., J. Moliaupt // *Ferroelectrics*. - 1986. - V.68, N 1/4. - P.77-79.) /
2. *Shrout T.R.* Simplified fabrication of PZT/polymer composites [Text] / T.R. Shrout, W.A. Schulze and J.V. Biggers J.// *Mater. Res. Bull.* – 1979.- Vol. 14. – P. 1553–1559
3. *Skinner D.P.* Flexible composite transducers [Text] / D.P.Skinner, R.E. Newnham and L.E. Cross // *Mater. Res. Bull.* – 1978.- Vol. 13, N6– P. 599–607.
4. *Федотов Г.Н.* Получение высокопористых каркасов ЦТС криохимическим методом [Текст] / Г.Н.Федотов, Метелин Ю.Г., Третьяков Ю.Д.// В сборнике

«Получение и применение сегнето- и пьезоматериалов в народном хозяйстве» М. НИИТЭХИМ.- 1984.- с.99 – 102.

5. *Biswas D.R.* Electrical properties of porous PZT ceramics [Text] / D.R. Biswas // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1978.- Vol. 61, N 9-10. – P. 461–462.

6. *Hikita K.H.* Piezoelectric properties of the porous PZT composites with silicone rubber [Text] / K.H.Hikita, K.Jamada, M.Nishioka and M.Ono // *Ferroelectrics.* – 1983. – Vol. 49 N1/4.– P. 265– 272.

7. *Banno H.* Effects of Porosity on Dielectric, Elastic, and Electromechanical Properties of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Ceramics with Open Pores: A Theoretical Approach // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 32. P. 4214-4217.

8. *Bowen C. R.* Processing and properties of porous piezoelectric materials with high hydrostatic figures of merit [Text] / C. R. Bowen, A. Perry, A.C.F. Lewis, H. Kara // *Journal of the European Ceramic Society.* 2004. № 24. P. 541-545.

9. *Guo R.,* Enhanced piezoelectric property of porous lead zirconate titanate ceramics with one dimensional ordered pore structure [Text] / R. Guo, C.A. Wang // *Journal of applied physics.* 2010. № 108. P. 124112 1-4. 54.

10. *Boumchedda K.* Properties of a hydrophone produced with porous PZT ceramic [Text] / K. Boumchedda, M. Hamadi, G. Fantozzi // *Journal of the European Ceramic Society.* 2007. Vol. 27. P. 4169-4171.

11. *Topolov V.Yu.* Electromechanical properties in composites based on ferroelectrics [Text] / V.Yu. Topolov, C.R. Bowen. – London: Springer, 2009. – 202 p.

Нагаенко Александр Владимирович, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры Института высоких технологий и пьезотехники Южного федерального университета, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Мильчакова 10, телефон: +7 (904)5061082, e-mail: nagaenko@sfnu.ru.

Полянский Тимофей Алексеевич, студент, Институт высоких технологий и пьезотехники Южного федерального университета, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Мильчакова 10, телефон: +7 (953)0858223, e-mail: tpolianskii@sfnu.ru.

Nagaenko Alexander Vladimirovich, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of the Institute of High Technologies and Piezotechnics of the Southern Federal University, Russia, Rostov-on-Don, 10 Milchakova str., phone: +7 (904)5061082, e-mail: nagaenko@sfnu.ru.

Polyansky Timofey Alekseevich, student, Institute of High Technologies and Piezotechnics of the Southern Federal University, Russia, Rostov-on-Don, 10 Milchakova str., phone: +7 (953)0858223, e-mail: tpolianskii@sfnu.ru.