

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЧАСТИЦ ШИХТЫ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ЦТС-36

Нестеров А.А., Панич А.А., Свирская С.Н., Криков В.В., Мараховский М.А., Васильев И.В., Мараховский В.А.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия (344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42), lanesan@rambler.ru

Исследовано влияние технологических параметров на свойства пьезокерамики на основе фазы состава $(0,95\text{PbZr}_{0,545}\text{Ti}_{0,455}\text{O}_3 + 0,05\text{CdWO}_4)$. Показано, что использование метода «химической сборки» позволяет изготавливать порошки пьезофаз указанного состава с задаваемым диаметром частиц от 40–50 до 1500 нм и узкой полосой дисперсности. Разработка низкотемпературной технологии указанных порошков позволяет целенаправленно варьировать архитектуру формируемой на её основе пьезокерамики, изготавливать керамические материалы с различным типом структурирования их нано-, мезо- и микроуровня, что позволяет на основе фазы фиксированного качественного и количественного состава изготавливать пьезоматериалы с различным сочетанием электрофизических параметров при температурах на 150–200 °С ниже по сравнению с аналогичными материалами, изготовленными по традиционной технологии, основанной на методе твердофазных реакций (МТФР).

Ключевые слова: сегнетоэлектрический материал, керамика, прекурсоры, перовскит, метод твердофазных реакций, метод «химической сборки».

EFFECT OF PARTICLE CHARACTERISTICS OF CHARGE ON THE ELECTROPHYSICAL PARAMETERS OF MATERIAL PIEZOCERAMIC PZT-36

Nesterov A.A., Panich, A.A., Svirskaya S.N., Krikov V.V., Marakhovskiy M.A., Vasiliev I.V., Marakhovskiy V.A.

Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia 344006, Rostov-on-Don, Bolshaya Sadovaya st, 105/42 lanesan@rambler.ru

Investigated the influence of process parameters on the properties of piezoelectric ceramics based on the phase composition $(0,95\text{PbZr}_{0,545}\text{Ti}_{0,455}\text{O}_3 + 0,05\text{CdWO}_4)$. It is shown that the use of "chemical assembly", allows to produce powders of piezoelectric phase of the composition given by a particle diameter of 40 - 50 nm to 1500 nm and a narrow band dispersion. Development of low-temperature technology allows these powders purposefully varied architecture, formed on the basis of the piezoceramic, produce ceramic materials with different types of structuring nano-, meso- and micro level, which allows on the basis of a fixed phase of the qualitative and quantitative composition of the manufacturing piezomaterials with various combinations of electrical parameters at temperatures of 150 - 200°C lower compared to similar materials made by the traditional technology based on the method of solid-state reactions (MSSR).

Key words: ferroelectric material, ceramics, precursors, perovskite, a solid-state method, a method of «chemical assemblage».

Введение

Пьезокерамика на основе фазы состава $(0,95\text{PbZr}_{0,545}\text{Ti}_{0,455}\text{O}_3 + 0,05\text{CdWO}_4)$ представляет практический интерес в связи с тем, что изделия на её основе характеризуются высокими значениями продольной пьезочувствительности. Однако их недостатком является достаточно низкая технологическая воспроизводимость электрофизических параметров (ЭФП). Причинами этого являются: а) сложный последовательно-параллельный механизм формирования пьезофазы в процессе её синтеза; б) химическая, структурная и гранулометрическая неоднородность частиц шихты; в) неконтролируемая скорость

протекания в системах процессов первичной и вторичной рекристаллизации. Первая группа факторов способствует наноструктурным изменениям в системе, которые предопределяют величину спонтанной поляризации пьезофаз (варьирование их состава, дефектности и строения), а также загрязнению целевого продукта примесями различного типа. Вторая и третья группы факторов оказывают влияние на мезо- и микроструктуру керамического каркаса, формирующегося при спекании прессзаготовок (размер, форма и ориентация доменов и зёрен, тип, характер и структура межзёренных границ, концентрация, размер и форма пор, тип связности составляющих систему микрообъектов и т.д.). Указанные уровни структурирования предопределяют как ЭФП образцов, так и их механические характеристики. Анализ возможных причин варьирования ЭФП рассматриваемого пьезокерамического материала приводит к выводу, что большинство из них связаны с технологическими параметрами двух последовательных процессов: синтезом порошков пьезофаз и спеканием прессзаготовок, изготовленных на их основе. В связи с этим целью данной работы является установление влияния параметров указанных технологических операций на ЭФП керамических пьезоматериалов на основе целевой фазы.

Наиболее распространенная в настоящее время технология синтеза пьезофаз основана на методе твердофазных реакций (МТФР). В качестве прекурсоров в рамках этого метода используются оксиды элементов, входящих в состав целевого продукта реакции. К недостаткам этого метода относятся высокие температуры синтеза пьезофаз (850÷900 °С) и продолжительность процесса (до 20 часов), что приводит к нарушению стехиометрического состава продуктов реакции за счет разложения или испарения исходных оксидов р- и d-элементов или образования побочных фаз. Керамика же, сформированная на основе дефектных фаз, обладает высокой проводимостью, что не позволяет проводить её эффективную поляризацию. Кроме этого, образующаяся шихта имеет неконтролируемый гранулометрический состав, что способствует интенсивной вторичной рекристаллизации при спекании прессзаготовок и, как следствие, к значительному разбросу ЭФП конечных изделий. В связи с этим актуальной является задача поиска альтернативных методов синтеза шихты, лишённой указанных недостатков.

Методика эксперимента

В представленной работе синтез порошков фаз указанной системы проводился двумя способами:

1) МТФР с использованием в качестве прекурсоров порошков оксидов PbO, ZrO₂ TiO₂, WO₃ и CdO (марки не ниже х.ч.), которые взвешивались в заданном количестве и помещались в мельницу барабанного типа Geffest Mixer-0 (помол 24 часа). Диаметр частиц

после помола – более 1,26 мкм. Синтез пьезофазы осуществлялся в процессе ступенчатого изотермического обжига прессзаготовок при температурах 700 °С и 900 °С ($\tau = 3$ часа для каждой ступени) в установке Nabertherm GmbH L5/13;

2) методом «химической сборки» (МХС), основанным на взаимодействии (при н.у.) наноматриц, имеющих сходное строение с подрешёткой (В) целевой фазы, с оксидами (PbO, CdO и WO₃). В качестве прекурсоров в рамках данного метода использовались предварительно синтезированные, смешанные и оптимальные по строению формы гидроксидов титана (IV), циркония (IV) и вольфрама(VI) [1; 2]. Эти матрицы заполнялись катионами Pb²⁺ и Cd²⁺ в процессе их взаимодействия с оксидами указанных элементов. Для этого к гелю смешанных гидроксидов добавлялась смесь порошков оксидов Pb(II) и Cd(II). Полученная суспензия в течение часа подвергалась механическому воздействию. Образовавшийся аморфный продукт реакции кристаллизовался при различных температурах в интервале 450÷800 °С. Этот процесс контролировался методами ДТА и ТГА (дериватограф Diamond T6/DTA) (рис. 1). Образцы, прошедшие обжиг, исследовались методом РФА и РСА (дифрактометр ARL X'TRA, Cu-K_{α1} излучение, Ni_β-фильтр). Параметры элементарных ячеек определяли по отражениям (220) и (202), размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) D и микродеформации ($\Delta d/d$) в направлении [200] – по отражениям (100) и (200) методом аппроксимации (эталонные и экспериментальные дифракционные профили функций вида $y=A\exp(-\alpha^2x^2)$) [3; 4]. Среднеквадратичные смещения атомов из идеальных позиций, обусловленные вакансиями и межузельными атомами ($\sqrt{\bar{u}^2}$), определялись в направлениях [111] и [200] в соответствии с псевдотепловым множителем $\exp[8\pi^2 \bar{u}^2 (\sin\theta/\lambda)^2]$ (где θ – угол Вульфа–Брега, λ – длина волны рентгеновского излучения). Абсолютная погрешность определения параметров элементарных ячеек составила 0,0003 нм, относительная погрешность определения ($D_{[200]}$), $(\Delta d/d)_{[200]}$ и ($\sqrt{\bar{u}^2}$) не превышает 15% [5; 6].

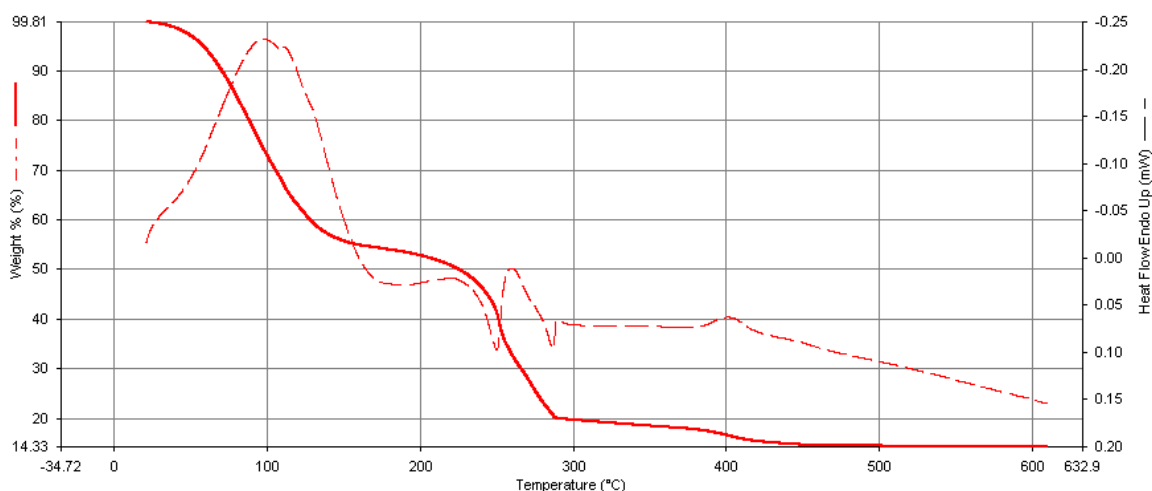


Рис. 1. Данные ДТА и ТГА процесса формирования фазы состава $0,95\text{PbZr}_{0,545}\text{Ti}_{0,455}\text{O}_3 + 0,05\text{CdWO}_4$, синтезируемой МХС.

Размер порошков шихты, независимо от способа её получения, определялся методами сканирующей зондовой (Solver PRO-M) и растровой электронной (JSM-6390LA) микроскопии. Цилиндрические керамические образцы для исследования ЭФП (диаметр 10 мм, высота 1 мм) изготовлены по стандартной технологии из шихты, прошедшей предварительный обжиг при температурах от 700 до 950 °С. Условия спекания для каждого сорта шихты подбирались индивидуально с построением графиков: плотность керамики – $T_{\text{обжига}} - \tau_{\text{обжига}}$ (табл. 1). Измерения ЭФП образцов проводились через 7 суток после поляризации (ГОСТ 12370-80), серебряные электроды нанесены методом вжигания, поляризация проводилась в силиконовом масле при 100÷120 °С полем 30÷60 кВ/см). Диэлектрические свойства образцов были определены с помощью моста Р-581 на частоте 1кГц, а значения пьезомодулей d_{31} и d_{33} – динамическим и квазистатическими методами, соответственно.

Результаты и их обсуждение

По данным РФА, в исходной шихте, изготавливаемой в рамках МТФР, на первом этапе, при температурах порядка 600 °С формируется смесь фаз, содержащих смесь двух фаз со структурой типа перовскита (рис. 2). Сближение состава и структуры этих твердых растворов наблюдается при температурах ≥ 850 °С (время изотермической выдержки 3–4 часа). Система при этом остаётся двухфазной, так как её состав принадлежит морфотропной области системы ЦТС. Процесс же формирования фазы в рамках МХС завершается при $T \approx 450$ °С за 0,5 часа (рис. 3), а диаметр формирующихся в этих условиях частиц пьезофазы лежит в пределах 140–210 нм.

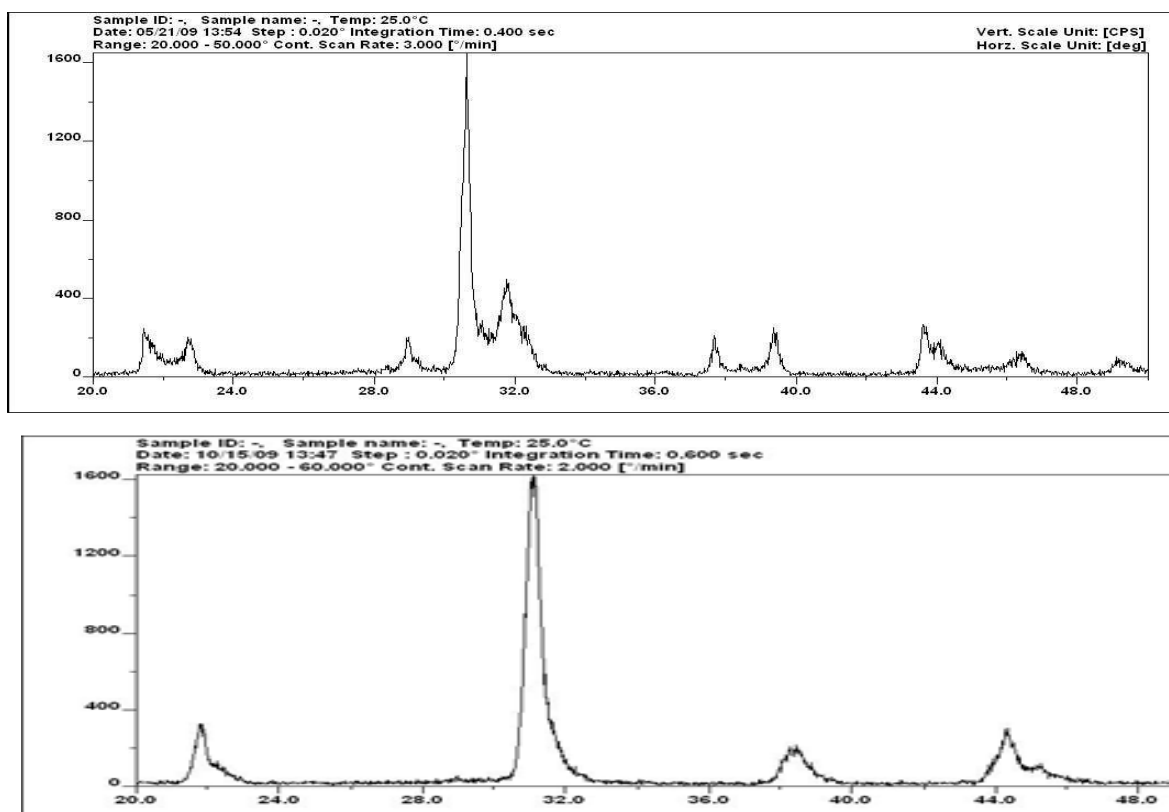


Рис. 2. Дифрактограммы порошков, полученных при синтезе фазы $0,95\text{PbZr}_{0,545}\text{Ti}_{0,455}\text{O}_3+0,05\text{CdWO}_4$ МТФР: (сверху $T = 700^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ часа, внизу – после второго этапа обжига: $T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ часа).

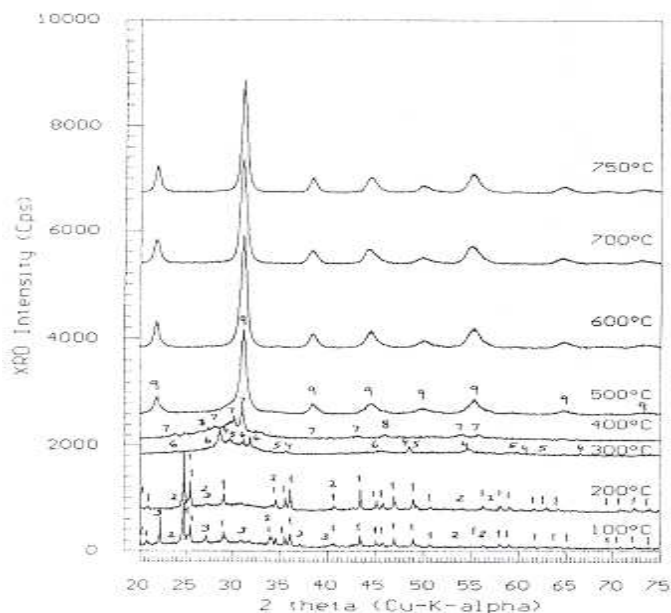


Рис. 3. Дифрактограмма порошка, полученного при синтезе фазы $0,95\text{PbZr}_{0,545}\text{Ti}_{0,455}\text{O}_3+0,05\text{CdWO}_4$ МХС.

Прессзаготовки, изготовленные из различных сортов шихты, спекались в засыпке, представляющей собой порошок ромбоэдрической фазы ЦТС, при температурах 1050, 1100, 1125, 1150, 1175, 1200, 1225, 1250, 1275 °С (время обжига 2 часа). Установлено, что с переходом от МТФР к МХС химическая активность шихты повышается, что снижает оптимальную температуру спекания образцов на 75÷125 °С (при более высокой плотности образцов порядка 7,68 г/см³). Различным является и размер зерна образцов керамики. Это связано с большим числом центров первичной рекристаллизации, формирующихся в шихте, изготовленной в рамках МХС. Кроме этого, снижение температур синтеза исходных фаз и спекания керамики способствовало уменьшению числа неравновесных дефектов в конечных изделиях, что, наряду с однородностью гранулометрического состава шихты и уменьшением среднего размера частиц порошков пьезофаз, подавляет процесс вторичной рекристаллизации керамики. Это, в свою очередь, позволяет получать керамику с размером зерна, сравнимым с размерами отдельных доменов (рис. 4).

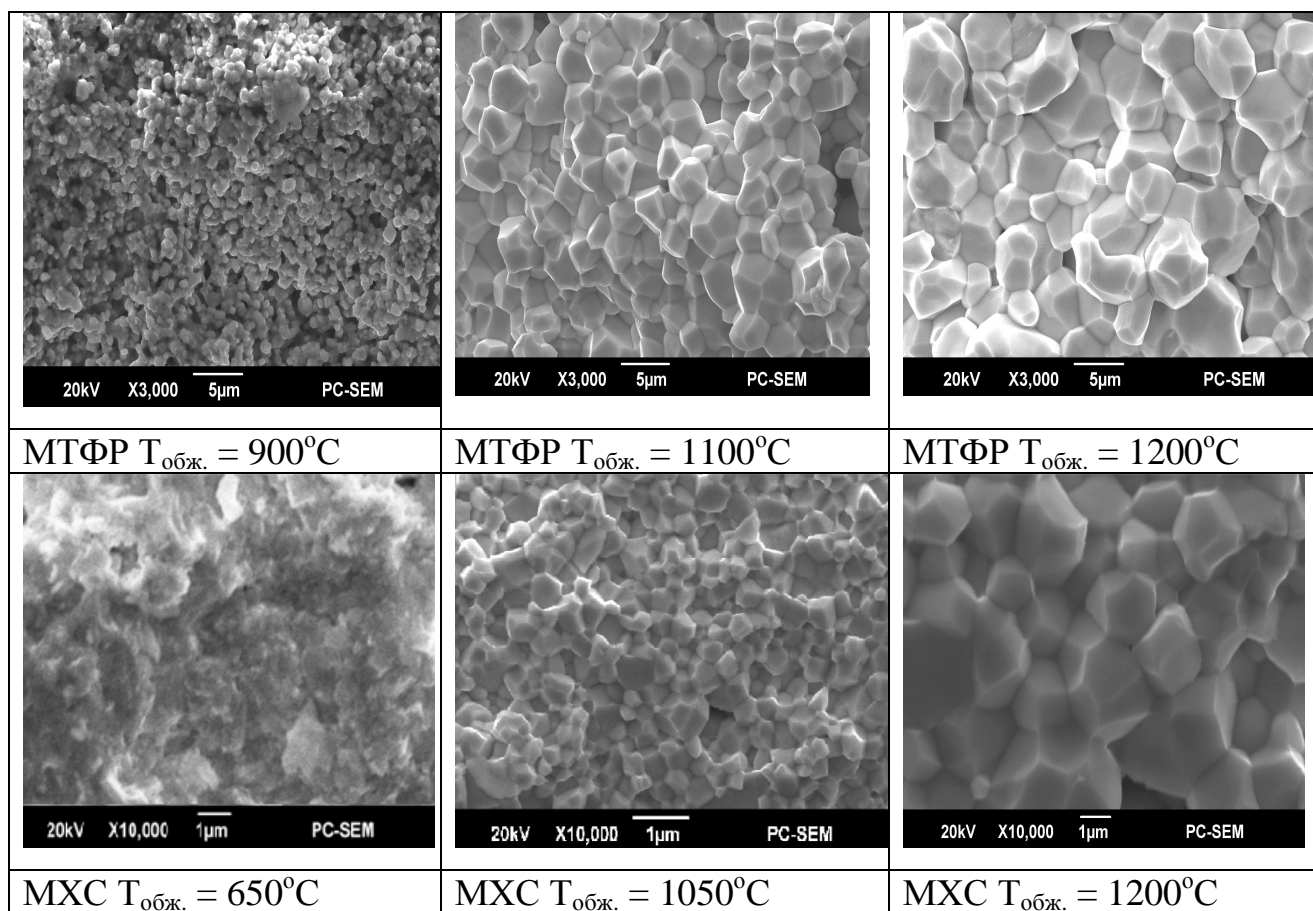


Рис. 4. Микроструктура сколов керамики ЦТС-36 (РЭМ), изготовленных из шихты, синтезированной в рамках МТФР (цена деления 5 мкм) и МХС (цена деления 1 мкм).

Исследование зависимости ЭФП керамических материалов от способа получения исходной шихты показывает, что использование активных прекурсоров на этапе синтеза

сегнетофаз позволяет не только снизить оптимальную температуру спекания образцов, но и повысить значения $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, пьезомодулей, коэффициентов электромеханической связи и плотности керамических образцов по сравнению с аналогичными материалами, изготовленными по традиционной технологии, основанной на МТФР. Кроме этого, указанные образцы характеризуются низкими значениями тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и проводимости, что позволяет более эффективно осуществлять их поляризацию. Таким образом, на основе фазы фиксированного состава, варьируя параметры её синтеза, можно получать материалы с различным сочетанием ЭФП (табл. 1).

Таблица 1 – ЭФП образцов пьезокерамики, полученных в рамках МТФР и МХС при различных температурах спекания ($T_{\text{сп}}$)

Метод	МТФР			МХС		
параметр \ $T_{\text{сп}}^{\circ}\text{C}$	1100	1150	1250	1100	1150	1250
ρ г/см ³	6,96	7,38	7,17	7,68	7,64	7,49
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	490	600	595	995	925	875
d_{33} пК/Н	118	162	187	325	340	298

Выводы

Использование МХС при синтезе пьезофазы позволяет (по сравнению с аналогичными материалами, изготовленными по традиционной технологии, основанной на МТФР):

- а) значительно повысить значения $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, пьезомодулей, коэффициентов электромеханической связи и плотность керамических образцов;
- б) уменьшить значение тангенса угла их диэлектрических потерь;
- в) снизить как температуру синтеза, так и спекания пьезокерамики (при одновременном уменьшении времени процессов).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (госконтракт № 16.552.11.7024).

Список литературы

1. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М. : Изд-во МГУ. – 230 с.

2. Нестеров А.А., Масуренков К.С., Карюков Е.В. Низкотемпературный синтез фаз системы ЦТС и электрофизические свойства материалов на их основе // Журнал прикладной химии, СПб. – 2009. – Т. 82. – № 3. – С. 377-381.
3. Нестеров А.А., Масуренков К.С., Карюков Е.В. Синтез фаз состава $PbNb_2O_6$ и $BaNb_2O_6$ с использованием активных прекурсоров // Журнал прикладной химии, СПб. – 2009. – Т. 82. – № 3. – С. 382-385.
4. Суrowяк А.З., Панич А.Е., Дудкевич В.П. Тонкие сегнетоэлектрические плёнки. – Ростов н/Д : Изд-во РПУ, 1994. – 200 с.
5. Nesterov A.A., Panich A.E., Dolya V.K., Panich A.A., Karukov E.V. Method of ‘Chemical Assembly’ of Oxygen Octahedral Ferroelectric Phase Powders and Electrophysical Properties of Ceramics Processed on Their Base Piezoelectric Materials and Devices. – New York : Nova Science Publishers. (P. II). – 2011. – P. 145–183.
6. Panich A.A. Chapter 8. Modeling Features of Advanced Piezoelectric Engineering Devices for Various Applications. Piezoelectric Materials and Devices. – New York : Nova Science Publishers. – 2011. – P. 301–313.

Рецензенты

Евстифеев Е.Н., д.т.н., профессор кафедры химии Донского государственного технического университета, г. Ростов-на-Дону.

Луков В.В. д.х.н., профессор кафедры физической и коллоидной химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону.