

## УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ЦТС ДЛЯ УСТРОЙСТВ ЭЛЕКТРОАКУСТИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

А. Ю. Малыхин, Л. А. Дыкина, Е. А. Панич

*АНАТОЛИЙ ЮРЬЕВИЧ МАЛЫХИН – инженер Института высоких технологий и пьезотехники ЮФУ.  
E-mail: malyhin@sfedu.ru*

*ЛЮБОВЬ АЛЕКСАНДРОВНА ДЫКИНА – ведущий технолог Института высоких технологий и пьезотехники ЮФУ.*

*ЕВГЕНИЙ АНАТОЛЬЕВИЧ ПАНИЧ – начальник лаборатории 2.3 Института высоких технологий и пьезотехники ЮФУ.*

*344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Мильчакова, 10. Южный федеральный университет.*

*В работе показана возможность управления механическими и электрофизическими свойствами пьезокерамического материала системы ЦТС. Изучено влияние гетеровалентного легирования оксидами тантала и марганца. Получены зависимости изменения основных электрофизических параметров от концентрации вводимых модификаторов. Определены оптимальные соотношения легирующих добавок к базовой фазе. Дана комплексная оценка вариаций модифицированного состава для различных областей применения. Проведён сравнительный анализ исследуемых составов с серийно выпускаемыми пьезокерамическими материалами. Работа выполнена с использованием оборудования НКТБ «Пьезоприбор» и ЦКП «Высокие технологии».*

**Ключевые слова:** пьезокерамики, система ЦТС, добавка, феррит лантана, тантал, ПКП-25, ЦТС керамика, пьезоэлектрическая керамика.

## PROPERTIES AJUSTMENT OF PZT-BASED PIEZOCERAMIC MATERIAL FOR ELECTROACOUSTIC DEVICES

A. Yu. Malykhin, L.A. Dykina, E.A. Panich

*10 Milchakova Str., Rostov-on-Don, 344090, Russia. Institute of high technologies and piezotechnicks, Southern Federal University*

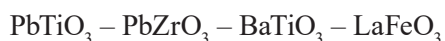
*The paper shows the possibility of controlling the mechanical and electrophysical properties of the piezoceramic material of the PZT system. The influence of heterovalent doping with tantalum and manganese oxides was studied. The dependences of changes in the main electrophysical parameters on the concentration of input modifiers are obtained. Optimal ratios of alloying additives to the base phase are determined. A comprehensive assessment of the variations of the modified composition for various applications is given. A comparative analysis of the studied compositions with the produced piezoceramic materials is carried out. The work was performed using the equipment of the SCTB “Piezopribor” and the Coworking Center «High technologies» of SFEDU.*

**Keywords:** piezoceramics, PZT system, doping, lanthanum ferrite, tantalum, PCP-25, PZT ceramics, piezoelectric ceramics, ferroelectrics.

История развития сегнетоэлектриков насчитывает более полувека. За это время были разработаны десятки сегнетоэлектрических пьезокерамических материалов (ПКМ) и сотни их модификаций. Наибольшее распространение среди разработчиков и исследователей новых ПКМ получила система цирконата-титаната свинца (ЦТС). Это, в первую очередь, связано с возможностью управления свойствами данной системы путем легирования – внесением небольших количеств добавок с целью изменения заданных характеристик [1–3]. В зависимости от структуры легирующей добавки, могут измениться те или иные электрофизические параметры (ЭФП), например: тангенс угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ), относительная диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ), механическая добротность ( $Q_m$ ), пьезомодули ( $d_{31}$ ,  $d_{33}$ ,  $d_{15}$ ), величина коэрцитивного поля ( $E_c$ ) и другие. По совокупности ЭФП, присущих каждому конкретному материалу, ПКМ разделяют на сегнетомягкие, сегнетожесткие и материалы средней жесткости.

### Постановка задач исследования

В качестве объекта исследования был выбран пьезоматериал ПКП-25 средней сегнетожесткости, представляющий собой многокомпонентную систему:



Данный материал имеет структуру типа перовскита, которая описывается формулой  $\text{ABO}_3$ , где А – атом, находящийся в кубооктаэдрической позиции, В – атом в октаэдрической позиции, О – атом кислорода. В зависимости от типа замещений и распределения модификаторов по местам А и В, различают изовалентное замещение, если валентности атома модификатора и замещающего атома одинаковы и гетеровалентное, если их валентности различны. Модификаторы с валентностью  $n_{\text{MA(B)}} > n_{\text{A(B)}}$  могут быть определены как «сегнетомягкие» модификаторы, а с валентностью  $n_{\text{MA(B)}} < n_{\text{A(B)}}$  – как «сегнетожесткие» [1, 2]

В настоящей работе приводятся результаты эксперимента, предполагающего изменение сегнетожесткости ПКМ в широких пределах за счёт гетеровалентного легирования ионами  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$ . Основная цель исследования – получить набор пьезокерамических материалов с возможностью управления сегнетожесткостью путём введения легирующих добавок.

Исходный ПКМ был получен по классической керамической технологии из оксидов и карбонатов металлов. Помол и смешение шихты осуществлялось на высокоэнергетических мельницах планетарного типа. Материал синтезировался в закрытых никелевых пакетах при температуре 870 °С. Контроль удельной поверхности осуществлялся с использованием прибора ПСХ-12. По результатам измерений удельная поверхность оказалась равной  $5715 \pm 24$  (см<sup>2</sup>/г), а средний размер частиц –  $1,4 \pm 0,05$  мкм. Для изготовления пробников был применён метод полусухого прессования. В результате прессовки заготовок и их последующего обжига при температурах 1150–1250 °С были получены пьезокерамические элементы (ПКЭ), поверхности которых обрабатывались до размеров  $\text{Ø}10 \times 1$  мм и покрывались серебряными электродами по торцам. На неполяризованных образцах ПКЭ проводились измерения коэрцитивного поля ( $E_c$ ) и остаточной поляризации ( $P_r$ ). Характерные изменения петель диэлектрического и механического гистерезиса от  $E_c$  базового состава ПКП-25 представлены на рисунке 1.

Поляризация осуществлялась в воздушной среде на установке поляризации пьезокерамических элементов «ПВС-5» (производитель: НКТБ «Пьезоприбор»). Измерения основных ЭФП производились на установке измерительного комплекса Цензурка-2М. Результаты измерений приведены в таблице 1.

В качестве модифицирующих добавок были выбраны оксиды тантала и марганца в количестве от 0,1 до 1 % сверх стехиометрии. В первом случае наблюдалась тенденция к снижению сегнетожесткости материала, во втором, наоборот – к увеличению. Данные измерений электрофизических параметров модифицированного материала ПКП-25 представлены в таблице 2.

Полученные данные свидетельствуют о достаточно широких пределах управления электрофизическими параметрами пьезокерамического материала ПКП-25. На Рисунке 2 представлена диаграмма, позволяющая оценить графическими методами влияние модифицирующих добавок.

За нулевые значения приняты характеристики не легированного материала ПКП-25 (Таблица 1). По каждому параметру за исключением механической добротности  $Q_m$  посчитано процентное отклонение. Значения  $Q_m$  не внесены в данную визуализацию в связи со значительным (на порядок) отклонением в случае легирования оксидом марганца.

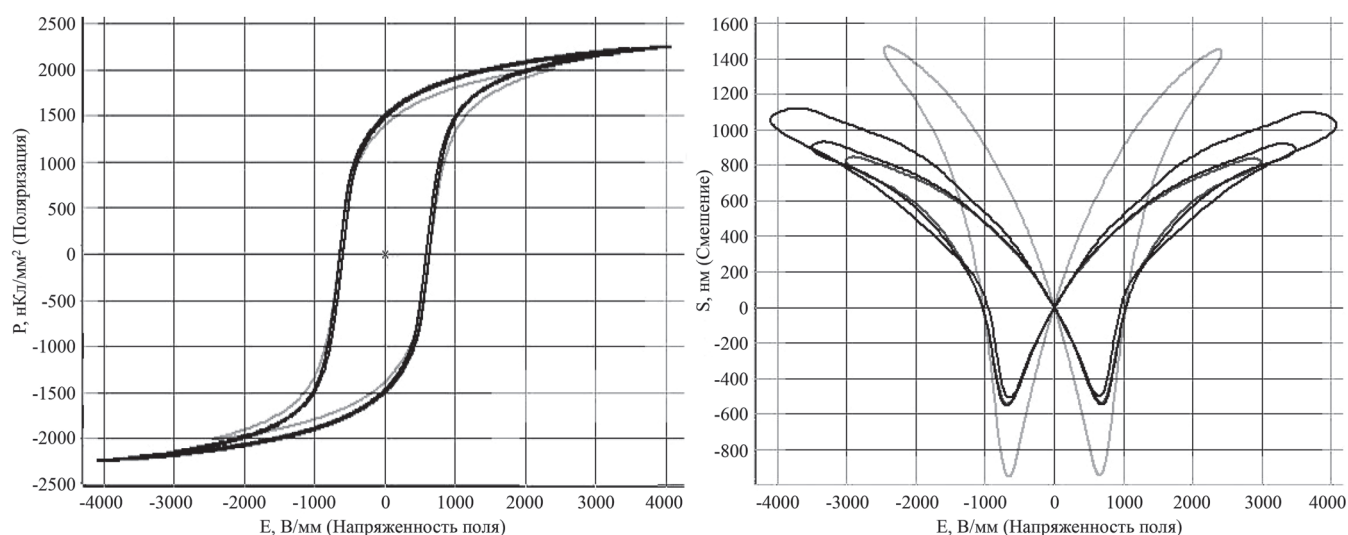


Рис. 1. Петля диэлектрического (слева) и механического (справа) гистерезиса базового состава ПКП-25

Таблица 1

Основные электрофизические параметры ПКП-25

tgδ, %	$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	$d_{31}$ , пКл/В	$Q_m$	$K_p$
1,2	2250	225	100	0,5

Таблица 2

Влияние модифицирующих добавок Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и MnO на ЭФП пьезокерамического материала ПКП-25

Легирующая добавка	tgδ, %	$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	$d_{31}$ , пКл/В	$Q_m$	$K_p$
0,1 % Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,20	2912	256	95	0,58
0,2 % Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,21	2979	279	94	0,58
0,3 % Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,21	2984	281	93	0,58
0,4 % Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,22	2978	279	92	0,57
0,5 % Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,22	2908	260	92	0,57
1 % Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,54	2716	227	87	0,54
0,1 % MnO	1,16	2113	219	216	0,50
0,2 % MnO	1,11	1878	198	378	0,48
0,3 % MnO	1,10	1712	166	504	0,48
0,4 % MnO	1,07	1563	132	677	0,46
0,5 % MnO	1,05	1266	114	720	0,45
1 % MnO	0,90	1012	103	980	0,40

Известна формула [6] вычисления комплексного параметра  $M$ , определяющего удельную мощность пьезокерамических преобразователей:

$$M = (\epsilon_{33}^T/\epsilon_0) \cdot (K_{ij}^2/Q_M),$$

где  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  – относительная диэлектрическая проницаемость;  $K_{ij}^2$  – коэффициенты электромеханической связи;  $Q_M$  – механическая добротность.

Оценивая параметр  $M$  для различных модификаций состава, получаем вариативность удельной мощности пьезокерамических преобразователей, изготовленных из различных модификаций (Таблица 3).

Описанный в статье [6] сегнетожесткий пьезокерамический материал ПКП-35 имеет параметр  $M$  от 115 до 406. Это свидетельствует о целесообразности использования модификации с 0,5 % MnO в качестве потенциального материала для пьезокера-

мических гидроакустических средств связи средней и малой мощности. С другой стороны, «мягкая» модификация, пьезокерамического материала ПКП-25 имеет пьезомодуль  $|d_{31}|$  от 227 до 281 пКл/Н, что превосходит некоторые пьезокерамические материалы, выпускаемые в настоящее время. В то же время тангенс угла диэлектрических потерь на модификациях материала ПКП-25 значительно ниже. Отсюда видна перспективность использования в качестве высокочувствительных пьезокерамических приёмников модифицированного ПКП-25.

Опираясь на данные таблицы 2 и таблицы 3, были отобраны две оптимальных по комплексу ЭФП модификации состава: ПКП-25 + 0,4 % MnO и ПКП-25 + 0,3 % Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Для выбранных модификаций определены «ворота» спекания. Сводный график зависимости плотности пьезокерамических элементов от температуры обжига приведен на рисунке 3.

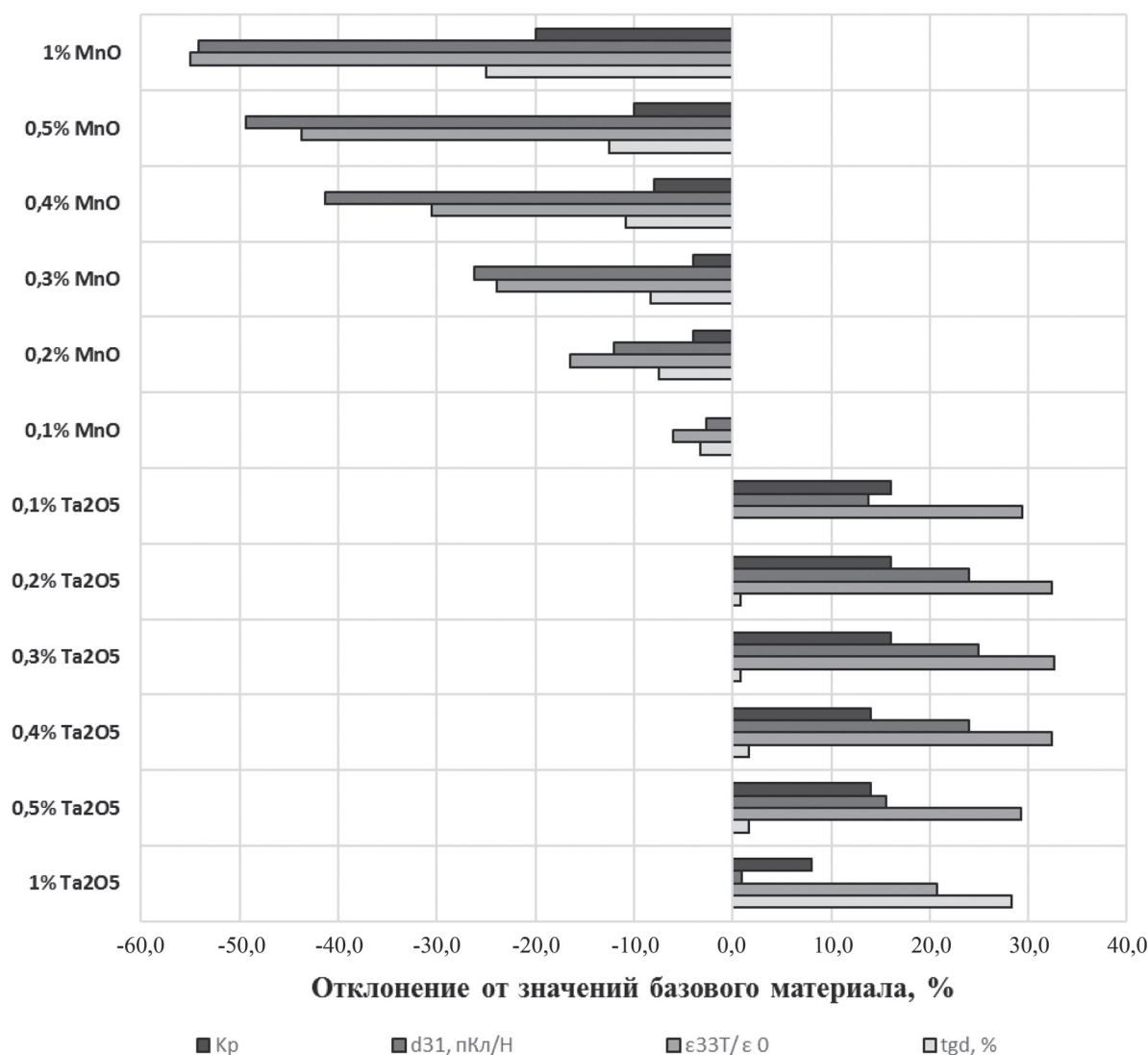


Рис. 2. Процентное отклонение некоторых ЭФП от базовых значений материала ПКП-25

Таблица 3  
Комплексный параметр М для широкого спектра модификаций состава ПКП-25

Легирующая добавка	М·10 <sup>-3</sup>
Базовый Состав	56
0,1 % Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	93
0,2 % Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	94
0,3 % Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	93
0,4 % Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	89
0,5 % Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	87
1 % Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	69
0,1 % MnO	114
0,2 % MnO	164
0,3 % MnO	199
0,4 % MnO	224
0,5 % MnO	185
1 % MnO	159

Плотность исследуемых образцов определялась методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Плотность вычислялась по формуле:

$$\rho = \frac{m_1 \cdot \rho_{\text{в}}}{m_1 - m_2},$$

где  $m_1$  – масса на воздухе,  $m_2$  – масса в воде,  $\rho_{\text{в}}$  – плотность воды при 20 °С.

Согласно полученным данным, максимальное значение плотности исследуемых образцов наблюдается при температуре 1240–1270 °С. В то же время, выпускаемые пьезокерамические материалы с близкими свойствами имеют температуру обжига в диапазоне 1260–1300 °С.

### Результаты

В результате выполнения исследования получены закономерности, позволяющие управлять свойствами материала ПКП-25 в достаточно широких пределах. Определены границы, в которых наблюдается улучшение тех или иных параметров, получены значения концентраций модификаторов MnO и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, превышение которых не дает

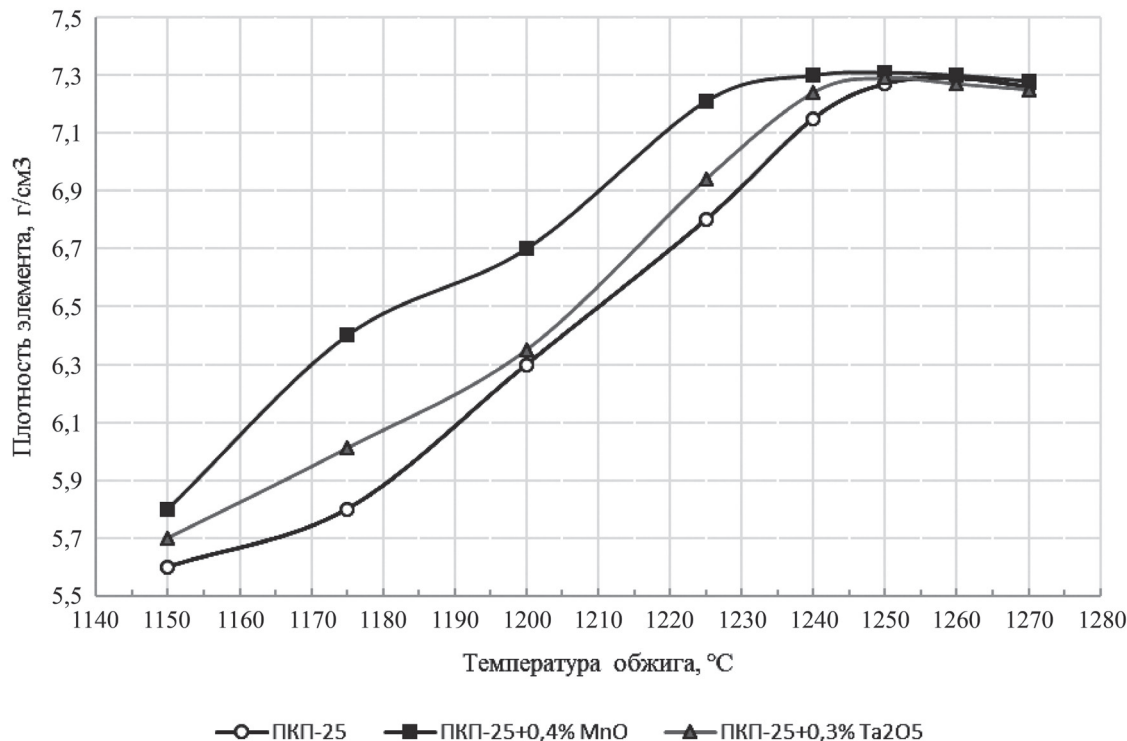


Рис. 3. Зависимость плотности образцов пьезокерамического материала ПКП-25 и его модификаций от температуры обжига

целевого эффекта. Выделены оптимальные массовые концентрации легирующих добавок. Показана возможность получения твердотельных пьезо-керамических преобразователей, рассчитанных на эксплуатацию в широком диапазоне частот, работающих как в режиме приёма, так и в режиме излучения, превосходящих существующие аналоги.

#### *Литература*

1. *Свирская С.Н.* Пьезокерамическое материаловедение. Учебное пособие. Ростов-на-Дону, 2009 г.
2. *Гринева Л.Д., Фесенко Е.Г.* «Классификация модификаторов системы титанат-цирконат свинца» // Материалы конференции «Кристаллизация и свойства кристаллов», г. Ростов-на-Дону, 1974 г.
3. *Прилипка Ю.С.* Функциональная керамика. Оптимизация технологии / Ю.С. Прилипка – Донецк: Норд-Пресс, 2007. 492 с.
4. *Нагаенко А.В.* Инженерный вестник дон журн. 2016. №2. Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2016/3585>.
5. Отраслевой стандарт №110444-87: Материалы пьезо-керамические. 1988.
6. *Малыхин А.Ю., Нестеров А.А., Панич А.Е.* «Особенности механических характеристик сегнето-жесткого материала ПКП-35 при использовании в условиях силового ультразвука» // Материалы XIV всероссийской научной конференции «Технологии и материалы для экстремальных условий», г. Москва, 2019.
7. Электронный ресурс: Каталог пьезокерамических материалов НКТБ «Пьезоприбор», Режим доступа: <https://ivtipt.ru/pm>.