

# ПОЛУЧЕНИЕ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ С НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СПЕКАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Акимов А.И., Жуковец Д.А.

Институт физики твердого тела и полупроводников НАНБ г. Минск, ул. П.Бровки, 17  
[akimov@ifftp.bas-net.by](mailto:akimov@ifftp.bas-net.by)

**Введение.** Керамика цирконат-титаната свинца (PZT) обладает хорошими пьезоэлектрическими свойствами и широко применяется в качестве электронном машиностроении. В последнее время эти применения требуют миниатюризации, высокой надежности, низкого напряжения возбуждения и др. Получение PZT керамики традиционным методом требует высокой температуры спекания выше 1200°C. Но такая температура не приемлема для использования в качестве внутренних электродов сплавов на основе серебра из-за диффузии Ag из Ag/Pd внутренних электродов, что ухудшает надежность многослойных пьезоэлектриков. Вдобавок, пьезоэлектрические свойства сложно поддаются контролю из-за улетучивания PbO при высоких температурах. Поэтому, низкотемпературное спекание является важнейшим способом для улучшения пьезоэлектрических свойств, надежности и воспроизводимости PZT керамики. Для снижения температуры обжига в керамику вводятся материалы, имеющие низкую температуру плавления, таких как стекло или другие оксиды металлов, также используются различные методики, требующие тонкого измельчения порошков, приготовленных химическим, гидротермическим, золь-гель или другими методиками [1]. В основном, такими добавками в керамику PZT являются стекла системы  $4\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$  [2],  $\text{Pb}(\text{Ni}, \text{Nb})\text{O}_3$ ,  $x\text{CdO}-y\text{SiO}_2-\text{MnO}_2$  [3],  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Ba}(\text{Cu}_{0,5}\text{W}_{0,5})\text{O}_3$  [4], ZnO и другие оксиды. Однако, многие используемые добавки являются дорогостоящими и канцерогенными и достаточных сведений о структуре и электрофизических свойствах материалов не сообщается. В данном исследовании изучались способы получения однофазной керамики  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$  (PNN-PT-PZ), исследование влияние добавок ZnO и CuO на температуру обжига микроструктуру и электрические свойства пьезокерамических образцов.

**Методика эксперимента.** Состав керамики исследуемой в данной работе –  $0,41\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,36\text{PbTiO}_3-0,23\text{PbZrO}_3+3\text{mol}\%\text{ZnO}+x\text{CuO}$ , где  $1 \leq x \leq 2\text{mol}\%$ . Для приготовления образцов использовались следующие порошки оксидов: PbO чистотой 99,35%, NiO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub> - чистотой 99,7%, ZrO<sub>2</sub> – 99,3%, ZnO и CuO. Стехиометрические количества PbO, NiO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> смешивались в спирте в течение 1 часа, высушивались и обжигались при 960°C в закрытом тигле в течение 4 часов. Обоженные порошки, ZnO и CuO, смешанные в течение часа в спирте, высушивались и далее прессовались в виде дисков и обжигались при температуре 1000 – 1160°C в закрытом тигле. Фазовый состав и микроструктура керамических образцов изучалась с помощью рентгенофазового анализа (ДРОН-4) и сканирующего электронного микроскопа (SEM). Образцы металлизировались серебряной пастой и поляризовались электрическим полем с охлаждением от 500°C. Все электрические измерения проводились через 24 часа после поляризации. Диэлектрические свойства, как функция от температуры, изучались измерением емкости и тангенса угла диэлектрических потерь используя LCR измеритель и автоматически контролирующую температуру печь, связанную с компьютером для сбора и обработки данных. Пьезосвойства исследовались методом резонанса/антирезонанса.

**Результаты и обсуждения.** На рис.1 показаны рентгенограммы керамики  $0,41\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,36\text{PbTiO}_3-0,23\text{PbZrO}_3+3\text{mol}\%\text{ZnO}+x\text{CuO}$ , где  $1 \leq x \leq 2\text{mol}\%$ , обожженной при различных температурах и временах выдержки. Все дифракционные пики проиндексированы на основе простой перовскитовой элементарной ячейки. При введении ZnO в

керамику  $0,41\text{PNN}-0,36\text{PT}-0,23\text{PZ}$  кристаллическая структура изменяется от псевдокубической до тетрагональной. Однако, если добавить  $\text{CuO}$ , изменение вида пиков не наблюдается, показывая что введение  $\text{CuO}$  не изменяет кристаллической структуры. Поэтому керамику состава  $0,41\text{PNN}-0,36\text{PT}-0,23\text{PZ}+3\text{mol}\%\text{ZnO}+x\text{CuO}$ , где  $1 \leq x \leq 2\text{mol}\%$  ожидалось получить с тетрагональной структурой. Пик примесной фазы - пирохлорной, который был найден в керамике состава  $0,41\text{PNN}-0,36\text{PT}-0,23\text{PZ}$ , содержащей добавку  $\text{ZnO}$ , так же наблюдался в образцах с добавкой  $\text{CuO}$ , которые были обожжены при неоптимальных температурах и временах обжига.

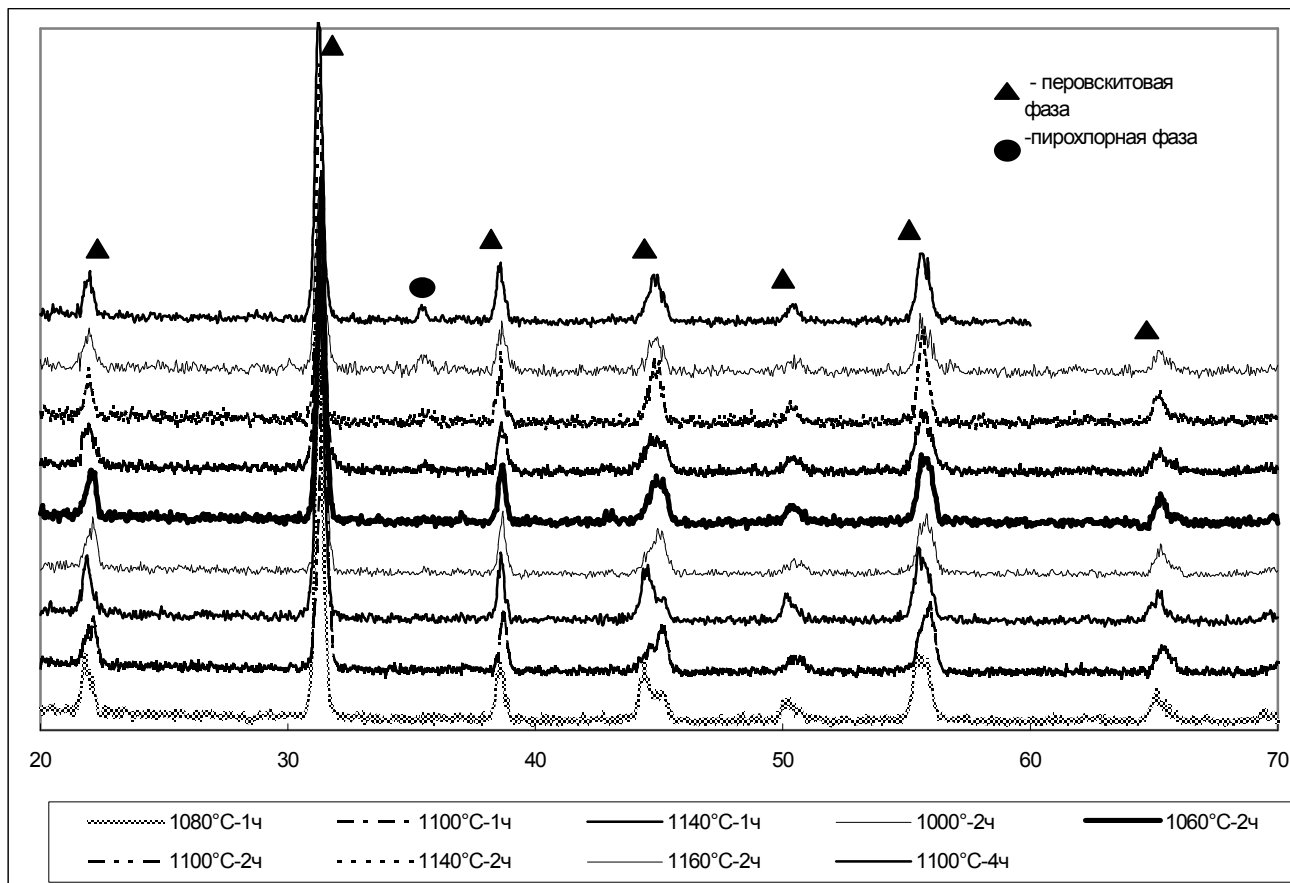


Рис.1. Рентенограммы керамики  $0,41\text{PNN}-0,36\text{PT}-0,23\text{PZ} + 3\text{mol}\%\text{ZnO} + x\text{CuO}$ , где  $1 \leq x \leq 2\text{mol}\%$ , обожженной при различных температурах и временах выдержки.

Рисунки 2(а) и 2(б) показывают микроструктуру поверхности керамик  $0,41\text{PNN}-0,36\text{PT}-0,23\text{PZ}+3\text{mol}\%\text{ZnO}+2\text{mol}\%\text{CuO}$ , обожженных при различных температурах. Керамика имеет гомогенную микроструктуру со средним размером зерна 3 мкм. Снижение температуры обжига объясняется наличием жидкой фазы, присутствие которой видно на рисунках.

На рисунках 3(а) и 3(б) приведено изменения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для керамических образцов состава  $0,41\text{PNN}-0,36\text{PT}-0,23\text{PZ}+3\text{mol}\%\text{ZnO}+2\text{mol}\%\text{CuO}$ , обожженных при различных температурах и временах выдержки.

Полученные керамические образцы имеют температуру Кюри 210-220°C. С увеличением времени выдержки температура Кюри уменьшается. Диэлектрические потери всех образцов в исследованном интервале температур ниже 0,7. Для образцов, полученных по оптимальному режиму,  $\text{tg}\delta$  в интервале температур (-80÷+120)°C не превышает 0,05.

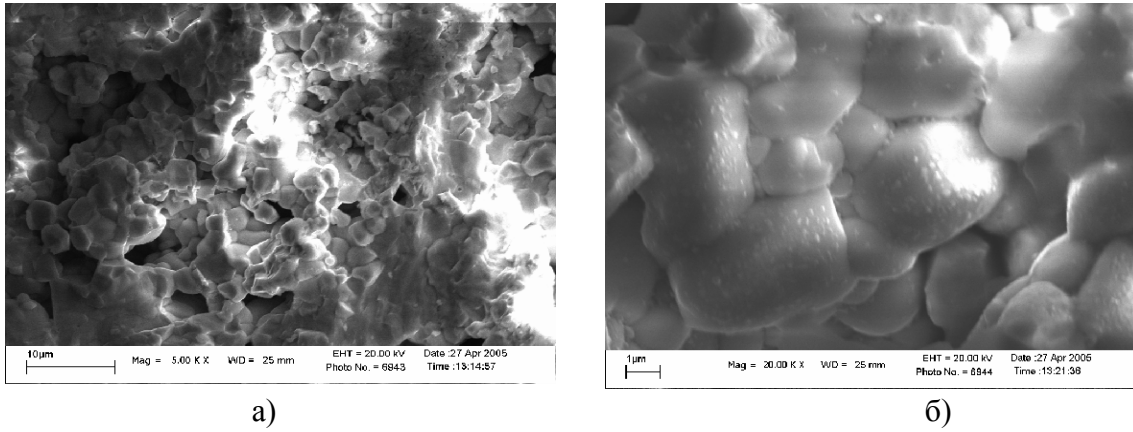


Рис. 2. SEM изображение структуры поверхности керамики  $0,41\text{PNN}-0,36\text{PT}-0,23\text{PZ}+3\text{mol}\%\text{ZnO}+1\text{mol}\%\text{CuO}$  обожженной при различных температурах: а)  $1100^\circ\text{C}$ , выдержка 1 час; б)  $1140^\circ\text{C}$ , выдержка 1 час.

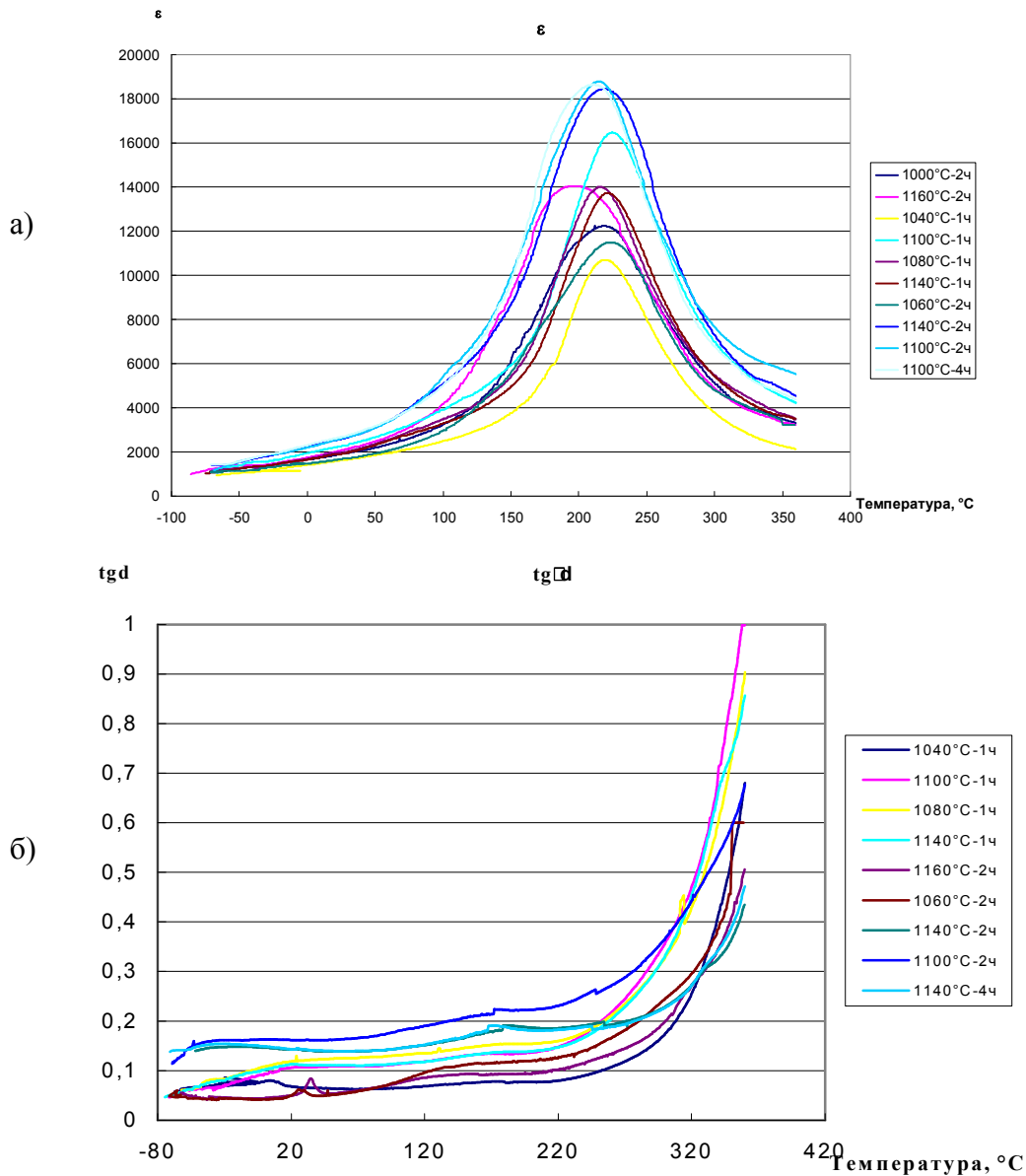


Рис. 3. Зависимость емкости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) от температуры керамики  $0,41\text{PNN}-0,36\text{PT}-0,23\text{PZ}+3\text{mol}\%\text{ZnO}+2\text{mol}\%\text{CuO}$ , обожженной при различных температурах и временах выдержки

Для образцов были определены также их пьезоэлектрические свойства:  $K_p$ ,  $Q_m$ ,  $d_{31}$ ,

g31 и др. На рисунках 4(а,б) показано изменение пьезоэлектрического модуля  $d_{31}$  для керамических образцов состава  $0,41\text{PNN}-0,36\text{PT}-0,23\text{PZ}+3\text{mol}\%\text{ZnO}+2\text{mol}\%\text{CuO}$ , обожженных при различных температурах и временах выдержки.

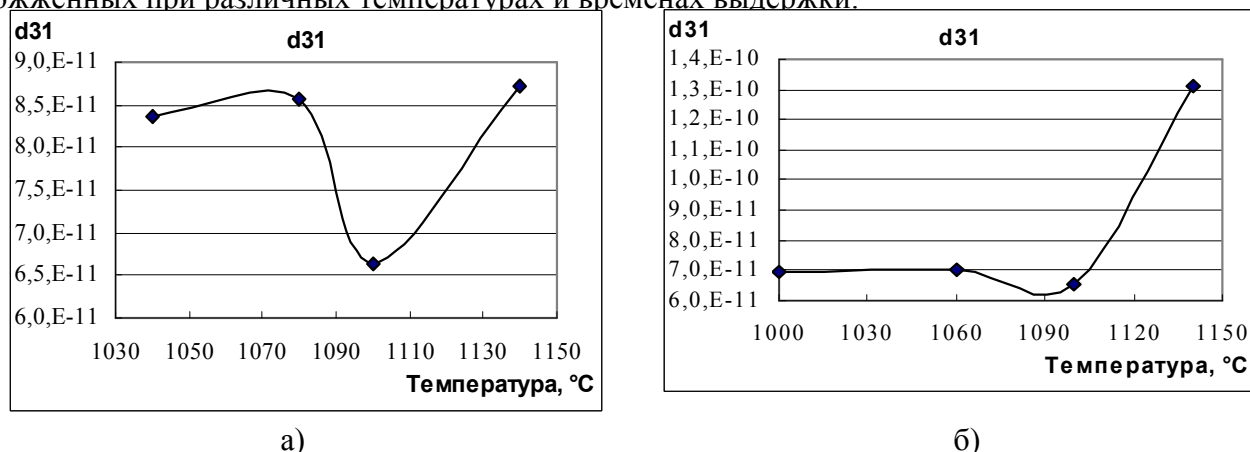


Рис. 4. Изменение пьезомодуля  $d_{31}$  для керамических образцов состава  $0,41\text{PNN}-0,36\text{PT}-0,23\text{PZ}+3\text{mol}\%\text{ZnO}+2\text{mol}\%\text{CuO}$ , обожженных при разных температурах: а) 1 час выдержки; б) 2 часа выдержки

Коэффициент механической добротности  $Q_m$  для керамик  $0,41\text{PNN}-0,36\text{PT}-0,23\text{PZ}+3\text{mol}\%\text{ZnO}+2\text{mol}\%\text{CuO}$ , обожженных при разных температурах и временах выдержки представлен на рисунках 5(а,б) и лежит в пределах от 30 до 75.

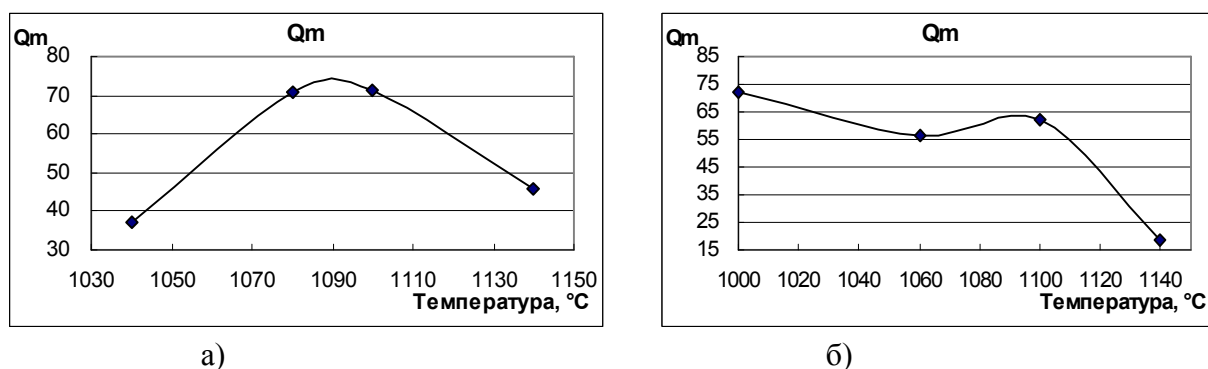


Рис. 5. Изменение коэффициента механической добротности  $Q_m$  для керамик  $0,41\text{PNN}-0,36\text{PT}-0,23\text{PZ}+3\text{mol}\%\text{ZnO}+2\text{mol}\%\text{CuO}$ , обожженных при разных температурах: а) 1 час выдержки; б) 2 часа выдержки.

**Заключение.** Введение  $\text{CuO}$  в керамику  $0,41\text{PNN}-0,36\text{PT}-0,23\text{PZ}+3\text{mol}\%\text{ZnO}$  снижает температуру обжига. Улучшение спекаемости связано присутствием жидкой фазы. Кристаллическая структура керамики  $0,41\text{PNN}-0,36\text{PT}-0,23\text{PZ}+3\text{mol}\%\text{ZnO}$  не изменяется с добавлением  $\text{CuO}$ . Для образцов с добавкой  $2\text{mol}\%\text{CuO}$  обожженных при  $1100^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов получены приемлемые значения пьезомодулей.

#### Список используемых источников

1. Hayashi T., Inoue T., Akiyama Y., Low-temperature sintering of PZT powders coated with  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  by sol-gel method. J. Eur. Ceram. Soc., 1999, 19, 999 – 1002.
2. Tandon R. P., Singh V., Narayanaswami N. And Hans V. K., Low temperature sintering of PZT ceramics using a glass additive. Ferroelectrics, 1997, 196, 437 - 440.
3. Shiratsuyu K., Hayashi K. Piezoelectric characterization of low-temperature-fired  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni},\text{Nb})\text{O}_3$  ceramics. Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39(2000), pp.5609-5612.
4. Kaneko S., Dong D. And Marakumi K., Effect of simultaneous additions of  $\text{BiFeO}_3$  and  $\text{Ba}(\text{Cu}_{0,5}\text{W}_{0,5})\text{O}_3$  on lowering of sintering temperature of  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  Ceramics. J. Am. Soc., 1998, 81, 1013 – 1018.