

УДК 666.655

**В. В. Климов, Н. И. Селикова, А. С. Штонда, А. Н. Бронников***Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАНУ, г. Донецк***ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ ЦТС  
С МАЛЫМИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ПОТЕРЯМИ**

Исследована ЦТС-керамика, модифицированная Sr, Fe, F со сложными добавками  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-WO}_3$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{MgO-Li}_2\text{O}$ , введенными сверх стехиометрии. Керамика получена по обычной керамической технологии с применением механохимического активирования. Изучены электрофизические свойства, исследована микроструктура керамики, распределение элементов в керамике. Керамика обладает структурой перовскита с тетрагональным искажением решетки, имеет мелкокристаллическое строение и равномерное распределение элементов на границах и внутри кристаллитов. При введении указанных добавок получена пьезокерамика, обладающая практически значимыми свойствами. Введение в ЦТС наряду с добавкой  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  добавок с высокозарядными ионами  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{W}^{6+}$  дает возможность получить качественную керамику с набором важных свойств, низкими диэлектрическими потерями, как при комнатной температуре, так и при повышенных температурах и напряжениях. Для керамики с добавкой  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$  в интервале температур 20–160 °C значения  $\text{tg}\delta$  не превышают 0,008, а при повышении напряженности электрического поля до 300 В/мм  $\text{tg}\delta_s$  не более 0,01.

*Ключевые слова:* модифицированный ЦТС, пьезокерамика, электрофизические свойства.

**Введение.** Цирконат-титанат свинца (ЦТС) в настоящее время является одним из наиболее востребованных материалов для получения пьезоэлектрической керамики [1–4]. Такая керамика применяется при изготовлении гидроакустических излучателей и приемников, звукоснимателей и излучателей звука, датчиков ускорения, датчиков давления и перемещения, пьезотрансформаторов, пьезодвигателей и т.д. По результатам исследований компании iRAP inc. [5], проведенным в 2009 г., 98 % рынка пьезоэлектрических активаторов и двигателей приходится на устройства на основе объемной керамики ЦТС. Разнообразные свойства ЦТС-материалов возможно получить при введении в перовскитовую  $\text{ABO}_3$  решетку ЦТС изовалентных и гетеровалентных ионов, что приводит к возникновению в ней дефектов, изменению микроструктуры керамики и, в конечном счете, изменению электрофизических характеристик. При изучении влияния различных добавок, вводимых в ЦТС, марганцу уделяется особое внимание [6–10], так как его присутствие (отдельно или совместно с другими ионами), как и сочетание добавок, содержащих фтор и железо, с другими добавками [11–13], приводит к получению пьезокерамики, на основе которой создается большое количество силовых устройств (гидроакустических приборов, пьезодвигателей, пьезотрансформаторов и др.).

В данной работе исследовалась многокомпонентная керамика на основе ЦТС, модифицированная добавками стронция, фтора, железа с комплексной добавкой, введенной сверх стехиометрии, содержащей оксиды марганца, магния, висмута. В качестве четвертого компонента добавки использовали оксиды ниобия, вольфрама, ванадия, лантана, лития. Изучены электрофизические характеристики материалов при введении комплексных добавок. Современные методы исследования, имеющиеся данные по изучению различных факторов, определяющих свойства пьезокерамики, дают возможность установить влияние вводимых добавок на формирование различных свойств готовой керамики.

Цель работы – получение и исследование модифицированной ЦТС-керамики, способной работать при повышенной напряженности электрического поля. Такие материалы характеризуются высокими значениями механической добротности ( $Q_m$ ), низкими диэлектрическими потерями ( $\text{tg}\delta$ ). Важно, чтобы такая керамика обладала высокими значениями коэффициента электромеханической связи ( $k_p$ ) и пьезоэлектрического модуля ( $d_{31}$ ).

**Экспериментальная часть.** Получение образцов проводили по керамической технологии. Шихту готовили с использованием промышленных марок карбоната свинца, диоксида титана, диоксида циркония. Добавки были реактивной чистоты (х. ч., ч. д. а.) и вводились в виде оксидов ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ), карбонатов ( $m\text{MgCO}_3 \cdot n\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{SrCO}_3$ ) и фторида ( $\text{PbF}_2$ ).

Согласно керамической технологии перед синтезом шихту предварительно брикетируют (в данном случае в форме дисков диаметром 35 мм и толщиной 10 мм при давлении 1 т/см<sup>2</sup>) с целью улучшения контакта между зёрнами. Брикет прокаливали на алундовых подложках в муфельных печах, печах типа СНОЛ при температурах 800–850 °C, 850–900 °C в течение определенного времени (2–4 ч). Скорость подъема температуры 150–200 °C/час. Смешивание и помол исходных компонентов, помол синтезированного материала с добавками до получения мелкодисперсного порошка проводили в устройствах с высоким уровнем энергетического воздействия: в вибромельнице, гуммированной специальной резиной

с металлическими шарами в течение 1 ч. в планетарной мельнице “Fritsch” с яшмовыми шарами и ювелями в течение 0,5–1 ч. Далее готовили контрольные образцы для спекания и определения электрофизических свойств.

Исследуемую керамику спекали при  $1200 \pm 50$  °С в засыпке (30 мас.% PbO + 70 мас.% ZrO<sub>2</sub>) в течение 2–4 ч. Керамические, электрофизические свойства определяли по ОСТ-11-0444-87 [14] на дисках диаметром 10 мм и толщиной 1 мм и диаметром 17 мм и толщиной 3–3,5 мм с удельным давлением прессования 1–1,5 т/см<sup>2</sup>. После спекания образцы шлифовали на шлифовальном станке шлифпорошком типа М-40 с обеих сторон до толщины 1 мм и 3–3,5 мм. Качество полученной керамики проверяют определением плотности, открытой пористости и водопоглощения методом гидростатического взвешивания [15, 16]. Для изучения диэлектрических свойств на образцы, предварительно высушенные и обезжиренные спиртом, наносят серебросодержащую пасту и вжигают электроды при температуре 750–780 °С в течение 10–15 мин.

Рентгеноструктурный анализ выполняли по общепринятой методике на рентгеновском аппарате УРС-50И с использованием Cu K $\alpha$  излучения. Микроструктуру керамики изучали на растровом микроскопе JSM-6490 с энергодисперсионной приставкой Link-860–890 (Англия). Образцы предварительно шлифовали и подвергали травлению в 1%растворе соляной кислоты с добавлением HF. Распределение элементов по поверхности керамики определяли на сканирующем растровом электронном микроскопе, валентное состояние ионов добавок – с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС). Для определения температурной зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь используются емкостные мосты типа ВМ-484, МЛЕ-1, измеряющие тангенс диэлектрических потерь от 0,0001 до 0,56 и электротермостат, в крышке которого вмонтированы электроды из немагнитной стали. Термостат позволяет устанавливать температуру испытуемых образцов от комнатной температуры до 400 °С с погрешностью  $\pm 2$  °С, регламентируемую ОСТом [14].

Для изучения пьезоэлектрических свойств образцы поляризуют в сильном постоянном электрическом поле. Поляризация образцов проводится в полисилоксановой жидкости при температуре  $150 \pm 10$  °С на протяжении 1 ч. в постоянном электрическом поле с напряженностью 3–4 кВ/мм. После поляризации образцы обезжиривают в тетрахлористом углероде. Затем определяют пьезоэлектрические характеристики, используя резонансный метод. Величина тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg} \delta$ , в сильных полях определяется на поляризованных образцах в виде дисков в специальной установке, обеспечивающей амплитудное значение синусоидального напряжения 3 кВ при частоте 50 Гц и амплитудном значении напряженности электрического поля 100, 200 и 300 В/мм на мосте переменного тока P526 или P5025 (мост Шеринга) [14].

**Анализ результатов. Структура пьезокерамики.** Изучение кристаллической структуры исследуемой керамики ЦТС методом рентгеноструктурного анализа показало, что образцы обладают структурой перовскита и имеют четко выраженное тетрагональное искажение элементарной кристаллической ячейки, что соответствует характерному для морфотропной области соотношению циркония и титана. На рис. 1, 2 представлено изображение микроструктуры поверхности модифицированной керамики ЦТС со сложной добавкой, содержащей MnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-WO<sub>3</sub> (рис. 1) и MnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (рис. 2). Керамика с добавкой, содержащей MnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-WO<sub>3</sub> имеет размер кристаллитов 2–6 мкм., с формой близкой к шестиграннику. У керамики с добавкой, содержащей MnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> размер кристаллитов – 1–3 мкм (рис. 2) также с формой, близкой к шестиграннику.

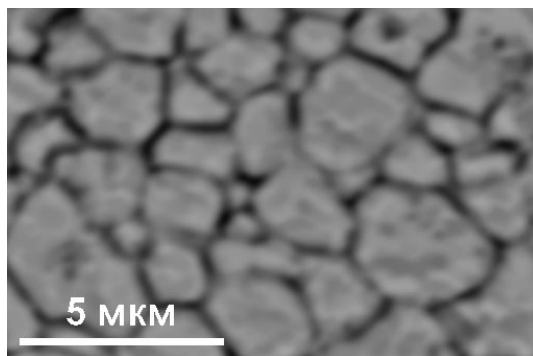


Рис.1. Микроструктура поверхности керамики с добавками MnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-WO<sub>3</sub>

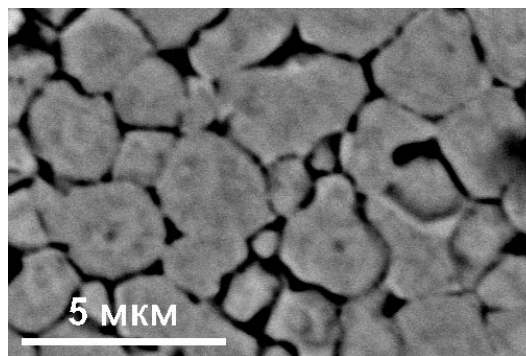
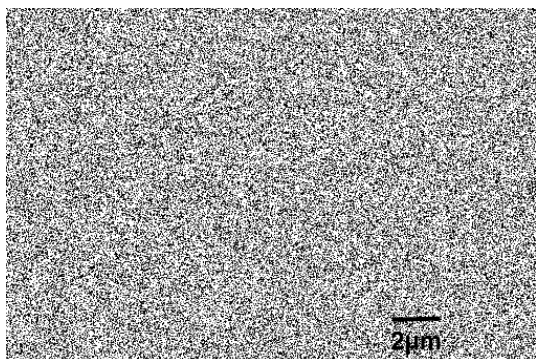
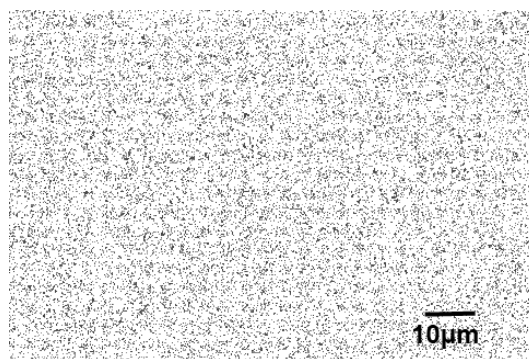


Рис.2. Микроструктура поверхности керамики с добавками MnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Исследование распределения элементов в керамике со сложными добавками MnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-WO<sub>3</sub> и MnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> проводили с использованием микрорентгеноспектрального анализа путем непрерывного сканирования по линии, картирования с площади и определения концентрации элементов вблизи границ и внутри зерен. Результаты исследования представлены на рис. 3 для добавки MnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-WO<sub>3</sub> и на рис. 4 для добавки MnO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Основные элементы и добавки

Рис. 3. Распределение Pb, Zr, Ti в керамике с добавками  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-WO}_3$ Рис. 4. Распределение Pb, Sr, Ba в керамике с добавками  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$ 

равномерно распределены по поверхности керамики, и нет различия в их распределении на границах и внутри зерен. Использование как одного типа добавки, так и другого одинаково отражается на распределении элементов.

*Электрофизические свойства.* В результате многочисленных исследований были установлены пути повышения качества жесткой керамики, которые в основном сводились к созданию дефектов в кислородной подрешетке. В последние годы было выяснено, что жесткой керамикой, способной работать в сильных полях является керамика, в которой часть кислорода замещена фтором. В работе [6] предлагается осуществить введение фтора в кислородную подрешетку (а возможно и в иное положение кристаллической решетки перовскита) по обычной керамической технологии с применением механохимического активирования. Особенность процесса активирования заключается в том, что в ходе механической обработки, кроме измельчения, происходит накопление дефектов в структуре кристаллов. Это резко изменяет физико-химические свойства твердых веществ, в том числе и реакционную способность. Введение добавок в структуру ЦТС приводит к возникновению в ней дефектов и к изменению микроструктуры керамики и, в конце концов, к изменению ее электрофизических свойств. Выбор исследуемой добавки осуществлялся на основании литературных данных о влиянии различных окислов на свойства ЦТС и многочисленных экспериментальных исследованиях. В состав добавки входят ион висмута, высокозарядные ионы ниобия, вольфрама в сочетании с ионами различной валентности. Введение высокозарядного иона способствует увеличению пьезоактивности керамики, иона висмута-улучшению спекаемости керамики, а введение остальных проводилось с целью регулирования значений  $\epsilon_r$ ,  $\text{tg}\delta$ ,  $d_{31}$ ,  $k_p$ ,  $Q_m$  и других параметров. Состав вводимой добавки выражался эмпирической формулой.

Изучена пьезоэлектрическая керамика ЦТС с комплексными добавками различного типа:  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-WO}_3$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ . Добавки в интервале концентраций  $\text{MnO}_2$  –  $0,5\pm 2,0$  мол.%;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  –  $0,5\pm 1$  мол.%;  $\text{MgO}$  –  $0,5\pm 1$  мол.%;  $\text{La}_2\text{O}_3$  –  $0,25\pm 1$  мол.%;  $\text{Li}_2\text{O}$  –  $0,5\pm 1$  мол.%;  $\text{WO}_3$  –  $0,25\pm 5$  мол.%;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  –  $0,5\pm 6$  мол.% вводились сверх стехиометрии в титанат-цирконат свинца, модифицированный совместной добавкой фтора и железа, в котором свинец частично замещался барием и стронцием. Для керамики с каждым типом добавки подобрано определенное соотношение основных компонентов и добавок, которое способствует получению керамики с лучшим сочетанием электрофизических параметров. В табл. 1 приведены электрофизические свойства керамики ЦТС со сложными добавками различного типа.

Таблица 1  
Электрофизические свойства керамики ЦТС с добавками различного типа ( $x+y+z=1$ ;  $y=0,50$ ;  $0,48\leq x\leq 0,50$ )

Тип добавки	$\text{tg}\delta$	$\epsilon_r$	$k_p$	$d_{31}$ , пКл/Н	$Q_m$	$T_C$ , °С
$(\text{Pb}_{0,94}\text{Ba}_{0,02}\text{Sr}_{0,04})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_{3-z}\text{F}_{0,004}\text{-}$ $-0,01\text{MnO}_2\text{-}0,01\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,01\text{MgO-}$	0,002	1160	0,49	90	1300	290
$(\text{Pb}_{0,94}\text{Sr}_{0,06})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_{3-z}\text{F}_{0,004}\text{-}$ $0,01\text{MnO}_2\text{-}0,005\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,02\text{MgO-}0,005\text{La}_2\text{O}_3$	0,002	1180	0,46	90	1200	290
$(\text{Pb}_{0,93}\text{Sr}_{0,07})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_{3-z}\text{F}_{0,004}\text{-}$ $-0,03\text{MgO-}0,01\text{MnO}_2\text{-}0,005\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,05\text{Nb}_2\text{O}_5$	0,003	1800	0,58	160	1000	260
$(\text{Pb}_{0,93}\text{Sr}_{0,07})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_{3-z}\text{F}_{0,004}\text{-}$ $-0,04\text{MgO-}0,01\text{MnO}_2\text{-}0,01\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,01\text{WO}_3$	0,004	1400	0,53	110	800	260
$(\text{Pb}_{0,94}\text{Sr}_{0,06})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_{3-z}\text{F}_{0,004}\text{-}$ $-0,01\text{MnO}_2\text{-}0,005\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,02\text{MgO-}0,005\text{-Li}_2\text{O}$	0,004	1220	0,48	100	800	290
$(\text{Pb}_{0,93}\text{Sr}_{0,07})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_{3-z}\text{F}_{0,004}\text{-}$ $-0,04\text{MgO-}0,01\text{MnO}_2\text{-}0,01\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,01\text{V}_2\text{O}_5$	0,012	1160	0,30	60	700	–

Для матеріалів с досліджуєми типами добавок, за исключением  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-V}_2\text{O}_5$ , характерны невысокие значения тангенса угла диэлектрических потерь (0,002–0,004). Керамика с добавкой  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  имеет малые диэлектрические потери ( $\text{tg}\delta$ ), высокую добротность ( $Q_m$ ) и средние величины коэффициента электромеханической связи ( $k_p$ ) и пьезоэлектрического модуля ( $d_{31}$ ). Введение  $\text{La}_2\text{O}_3$  в керамику с добавкой  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  незначительно изменяет электрофизические свойства; добавка  $\text{Li}_2\text{O}$  снижает  $Q_m$ , несколько повышает  $\text{tg}\delta$ , а  $k_p$  и  $d_{31}$  практически не изменяются. Керамика с добавкой  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  имеет довольно низкие потери  $\text{tg}\delta$  и достаточно высокую добротность  $Q_m$ , при этом увеличиваются  $k_p$  и  $d_{31}$  керамики.

Введение в ЦТС наряду с добавкой  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  добавок с высокозарядным ионом  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{W}^{6+}$  дает возможность получить качественную керамику с набором важных для практического использования свойств: низкими и стабильными при повышенных температурах и напряжениях диэлектрическими потерями, высокой добротностью ( $Q_m$ ) и средними величинами коэффициента электромеханической связи ( $k_p$ ) и пьезоэлектрического модуля ( $d_{31}$ ). В табл. 2 приведены электрофизические свойства керамики с добавками  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-WO}_3$  и  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$  с различным содержанием  $\text{WO}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Таблица 2  
Электрофизические свойства керамики ЦТС с добавкой  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-WO}_3$   
( $x+y+z=1$ ;  $y=0,50$ ;  $0,48 \leq x \leq 0,50$ )

Состав	$\text{tg}\delta$	$\varepsilon_r$	$k_p$	$d_{31}$ , пКл/Н	$Q_m$	$\text{tg}\delta_s$		
						100 В/мм	200 В/мм	300 В/мм
$(\text{Pb}_{0,92}\text{Sr}_{0,08})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_{3-z}\text{F}_{0,004}\text{-}$ $-0,03\text{MgO-0,01MnO}_2\text{-0,005Bi}_2\text{O}_3\text{-0,05WO}_3$	0,0045		0,39	95	300	0,017	0,024	0,024
$(\text{Pb}_{0,92}\text{Sr}_{0,08})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_{3-z}\text{F}_{0,004}\text{-}$ $-0,03\text{MgO-0,01MnO}_2\text{-0,005Bi}_2\text{O}_3\text{-0,04WO}_3$	0,0045	1350	0,42	100	400			
$(\text{Pb}_{0,93}\text{Sr}_{0,07})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_{3-z}\text{F}_{0,004}\text{-}$ $-0,03\text{MgO-0,01MnO}_2\text{-0,005Bi}_2\text{O}_3\text{-0,03WO}_3$	0,0043	1400	0,38	80	400			
$(\text{Pb}_{0,93}\text{Sr}_{0,07})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_{3-z}\text{F}_{0,004}\text{-}$ $-0,03\text{MgO-0,01MnO}_2\text{-0,005Bi}_2\text{O}_3\text{-0,02WO}_3$	0,003	1130	0,47	100	680			
$(\text{Pb}_{0,93}\text{Sr}_{0,07})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_{3-z}\text{F}_{0,004}\text{-}$ $-0,04\text{MgO-0,01MnO}_2\text{-0,01Bi}_2\text{O}_3\text{-0,01WO}_3$	0,0035	1270	0,53	110	850	0,021	0,023	0,027
$(\text{Pb}_{0,93}\text{Sr}_{0,07})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_{3-z}\text{F}_{0,004}\text{-}$ $-0,04\text{MgO-0,01MnO}_2\text{-0,01Bi}_2\text{O}_3\text{-0,005WO}_3$	0,0035	1400	0,51	108	900	0,012	0,013	0,017
$(\text{Pb}_{0,92}\text{Sr}_{0,08})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_{3-z}\text{F}_{0,004}\text{-}$ $-0,05\text{MgO-0,01MnO}_2\text{-0,005Bi}_2\text{O}_3\text{-0,0025WO}_3$	0,004	1320	0,48	96	780			
$(\text{Pb}_{0,93}\text{Sr}_{0,07})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_{3-z}\text{F}_{0,004}\text{-}$ $-0,03\text{MgO-0,01MnO}_2\text{-0,005Bi}_2\text{O}_3\text{-0,005Nb}_2\text{O}_5$	0,0025	1150	0,44	88	920	0,018	0,02	0,02
$(\text{Pb}_{0,93}\text{Sr}_{0,07})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_{3-z}\text{F}_{0,004}\text{-}$ $-0,03\text{MgO-0,01MnO}_2\text{-0,005Bi}_2\text{O}_3\text{-0,01Nb}_2\text{O}_5$	0,0025	1200	0,44	92	930	0,008	0,01	0,014
$(\text{Pb}_{0,93}\text{Sr}_{0,07})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_{3-z}\text{F}_{0,004}\text{-}$ $-0,03\text{MgO-0,01MnO}_2\text{-0,005Bi}_2\text{O}_3\text{-0,02Nb}_2\text{O}_5$	0,0025	1240	0,48	102	780			
$(\text{Pb}_{0,93}\text{Sr}_{0,07})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_{3-z}\text{F}_{0,004}\text{-}$ $-0,03\text{MgO-0,01MnO}_2\text{-0,005Bi}_2\text{O}_3\text{-0,03Nb}_2\text{O}_5$	0,0035	1420	0,47	112	500			
$(\text{Pb}_{0,93}\text{Sr}_{0,07})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_{3-z}\text{F}_{0,004}\text{-}$ $-0,03\text{MgO-0,01MnO}_2\text{-0,005Bi}_2\text{O}_3\text{-0,05Nb}_2\text{O}_5$	0,003	1570	0,58	160	1000	0,007	0,008	0,009
$(\text{Pb}_{0,92}\text{Sr}_{0,08})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_{3-z}\text{F}_{0,004}\text{-}$ $-0,02\text{MgO-0,01MnO}_2\text{-0,005Bi}_2\text{O}_3\text{-0,04Nb}_2\text{O}_5$	0,003	1800	0,56	135	880	0,007	0,009	0,011
$(\text{Pb}_{0,92}\text{Sr}_{0,08})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_{3-z}\text{F}_{0,004}\text{-}$ $-0,02\text{MgO-0,01MnO}_2\text{-0,005Bi}_2\text{O}_3\text{-0,06Nb}_2\text{O}_5$	0,0036	1600	0,53	120	500			
$(\text{Pb}_{0,93}\text{Ba}_{0,05}\text{Sr}_{0,02})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_{3-z}\text{F}_{0,004}\text{-}$ $-0,03\text{MgO-0,01MnO}_2\text{-0,005Bi}_2\text{O}_3\text{-0,06Nb}_2\text{O}_5$	0,005	1500	0,52	112	530			
$(\text{Pb}_{0,93}\text{Ba}_{0,05}\text{Sr}_{0,02})(\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z)\text{O}_{3-z}\text{F}_{0,004}\text{-}$ $-0,03\text{MgO-0,01MnO}_2\text{-0,06Nb}_2\text{O}_5$	0,006	1200	0,52	117	560			

Для исследуемых материалов определялась температура фазового перехода ( $T_c$ ) и изучалась температурная зависимость диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon_r$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) в интервале температур 20–320 °С. На рис. 5 представлены графики зависимостей  $\varepsilon_r$  и  $\text{tg}\delta$  от температуры для керамики ЦТС с разными типами добавок. Для керамики с добавкой  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$  в интервале температур 20–160 °С значения  $\text{tg}\delta$  не превышают 0,008. Для работы в сильных электрических полях важно, чтобы пьезоэлектрическая керамика сохраняла низкие значения тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) при повышении напряжения электрического поля. Определена величина тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta_s$ ) при амплитудном значении напряженности поля 100, 200 и 300 В/мм.

На рис. 6 приведены зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от напряженности электрического поля для керамики с добавкой  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-WO}_3$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$ . Для керамики с добавкой  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$  значения  $\text{tg}\delta_s$  при повышении напряженности электрического поля до 300 В/мм не более 0,01.

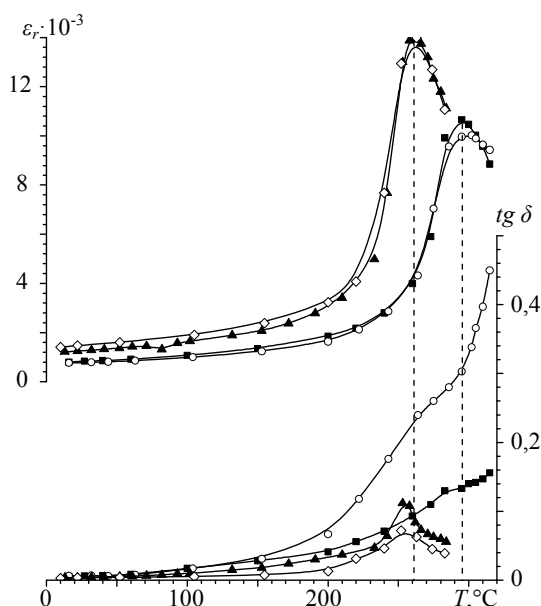


Рис. 5. Зависимость  $\epsilon_r$  и  $\text{tg } \delta$  от температуры для  
 (■)  $(\text{Pb}_{0,94}\text{Sr}_{0,06})(\text{Zr}_{0,496}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,004})\text{O}_{2,996}\text{F}_{0,004}\text{-}0,01\text{MnO}_2\text{-}0,005\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,02\text{MgO}$ ;  
 (○)  $(\text{Pb}_{0,94}\text{Ba}_{0,02}\text{Sr}_{0,04})(\text{Zr}_{0,4962}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,0038})\text{O}_{2,9962}\text{F}_{0,044}\text{-}0,01\text{MnO}_2\text{-}0,005\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,02\text{MgO}\text{-}0,005\text{La}_2\text{O}_3$ ;  
 (◇)  $(\text{Pb}_{0,92}\text{Sr}_{0,08})(\text{Zr}_{0,496}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,004})\text{O}_{2,996}\text{F}_{0,004}\text{-}0,01\text{MnO}_2\text{-}0,005\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,02\text{MgO}\text{-}0,04\text{Nb}_2\text{O}_5$ ;  
 (▲)  $(\text{Pb}_{0,93}\text{Sr}_{0,07})(\text{Zr}_{0,496}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,004})\text{O}_{2,996}\text{F}_{0,004}\text{-}0,04\text{MgO}\text{-}0,01\text{MnO}_2\text{-}0,01\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,01\text{WO}_3$

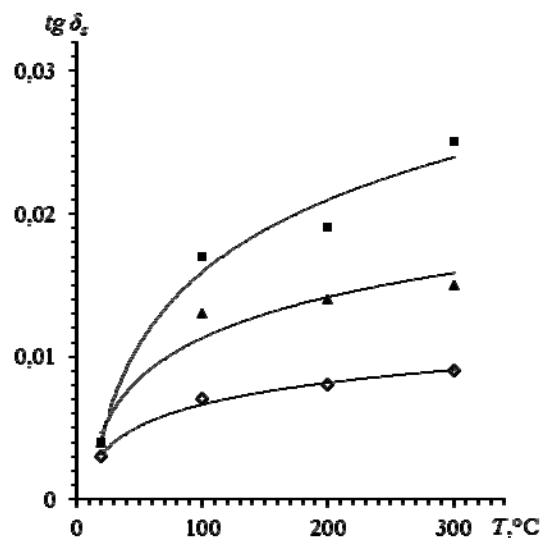


Рис. 6. Зависимость  $\text{tg } \delta_s$  от напряженности электрического поля для  
 (■)  $(\text{Pb}_{0,93}\text{Sr}_{0,07})(\text{Zr}_{0,496}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,004})\text{O}_{2,996}\text{F}_{0,004}\text{-}0,04\text{MgO}\text{-}0,01\text{MnO}_2\text{-}0,01\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,01\text{WO}_3$ ;  
 (▲)  $(\text{Pb}_{0,94}\text{Ba}_{0,02}\text{Sr}_{0,04})(\text{Zr}_{0,4962}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,0038})\text{O}_{2,9962}\text{F}_{0,044}\text{-}0,01\text{MnO}_2\text{-}0,005\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,02\text{MgO}\text{-}0,005\text{La}_2\text{O}_3$ ;  
 (◇)  $(\text{Pb}_{0,92}\text{Sr}_{0,08})(\text{Zr}_{0,496}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,004})\text{O}_{2,996}\text{F}_{0,004}\text{-}0,01\text{MnO}_2\text{-}0,005\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,02\text{MgO}\text{-}0,04\text{Nb}_2\text{O}_5$

**Заключение.** Изучено влияние комплексных добавок  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-WO}_3$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$  на электрофизические свойства пьезокерамики ЦТС, полученной по керамической технологии с применением механохимического активирования. Анализ кристаллической структуры и микроструктуры показал, что керамика с добавкой  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-WO}_3$  имеет размер кристаллитов 2–6 мкм, у керамики с добавкой,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$  размер кристаллитов 1–3 мкм. При исследовании распределения элементов в керамике со сложными добавками показано, что основные элементы и добавки равномерно распределены по поверхности керамики, и нет различия в их распределении на границах и внутри зерен. Использование разных добавок одинаково отражается на распределении элементов.

Для керамики с разным типом добавок изучена температурная зависимость  $\epsilon_r$  и  $\text{tg}\delta$  в интервале температур 20–320 °С, определена  $T_C$ , которая составляет 290–260 °С. У керамики с добавкой  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$  в интервале температур 20–160 °С значения  $\text{tg}\delta$  не превышают 0,008,  $\text{tg}\delta_s$  при повышении напряженности электрического поля до 300 В/мм не более 0,01, а с добавкой  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-WO}_3$  не более 0,017. Полученные электрофизические параметры определяют области возможного применения полученной керамики в качестве пьезотрансформаторов, ультразвуковых преобразователей, способных работать при повышенной напряженности электрического поля и повышенной температуре.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головин В. А. Пьезоэлектрическая керамика (применение и производство) / В. А. Головин, В. И. Ривкин // Зарубежная радиоэлектроника. – 1985. – № 3. – С. 47–59.
2. Пьезокерамика различного назначения / В. В. Климов, О. С. Дидковская, Г. Е. Савенкова, Ю. Н. Веневцев // Неорганические материалы. – 1995. – Т. 31, № 3. – С. 419–422.
3. Innovative Research and Products (iRAP) Inc. Piezoelectric Ceramic, Polymer and Ceramic/polymer composite Devices – Types, Materials, Applications, New Developments, Industry structure and Global Markets. – 2008. – Report ET. – 107 p.

4. Innovative Research and Products (iRAP) Inc. Piezoelectric Actuators and Motors—Types, Applications, New Developments, Industry Structure and Global Markets. – 2010. – Report ET. – 112 p.
5. Резниченко Л. А. Роль марганца в «ужесточении» сегнетоэлектрических материалов. / Л. А. Резниченко, О. Н. Разумовская, С. В. Гавриленко // Труды Междунар. конф. «Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения». – Ростов-на-Дону, 1999. – Т. 1. – С. 98–109.
6. Получение жесткой пьезокерамики на основе цирконата-титаната свинца / В. В. Климов, Н. И. Селикова, В. В. Дорофеева, А. Н. Бронников // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40, № 12. – С. 1526–1529.
7. Климов В. В. Влияние оксидов марганца, висмута и цинка на электрофизические свойства пьезокерамики на основе ЦТС / В. В. Климов, Н. И. Селикова, А. Н. Бронников // Неорганические материалы. – 2006. – Т. 42, № 5. – С. 634–638.
8. Van V. Role of Secondary Phase in High Power Piezoelectric PMN-PZT Ceramics / V. Van, K.-H. Cho, S. Priya // J. Amer. Ceram. Soc. – 2011. – Vol. 94, No 12. – P. 4138–4141.
9. Van V. Piezoelectric properties and temperature stability of Mn-doped  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  ceramics / V. Van, K.-H. Cho, S. Priya // J. Appl. Phys. Letter. – 2011. – P. 100908.
10. Guiffard B. Fluorine-oxygen substitution in MgO-doped lead zirconate titanate ceramics: diffractometric and dielectric studies / B. Guiffard, M. Troccaz // J. Mater. Sci. – 2000. – Vol. 35. – P. 101–104.
11. Influence of the fluoride ion on the piezoelectric properties of a PZT / L. Eyraud, P. Eyraud, D. Audigier, B. Claudel // Ferroelectrics. – 1995. – Vol. 175. – P. 241–250.
12. France Patent 9502744. Ceramigues Flurees de puisiance. Eyraud L., Eyraud P., Audiger D., Boisrayon M. – 1995. – 15 p.
13. Guiffard B. Fluorine-oxygen substitution in MgO-doped lead zirconate titanate ceramics: diffractometric and dielectric studies / B. Guiffard, M. Troccaz // J. Mater. Sci. – 2000. – Vol. 35. – P. 101–104.
14. ГОСТ 11-0444-87 Материалы пьезокерамические: технические условия.
15. ГОСТ 473.4-81 Изделия химические стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кажущейся плотности и кажущейся пористости.
16. ГОСТ 473.3-81 Изделия химические стойкие и термостойкие керамические. Метод определения водопоглощения.

*Поступила в редакцию 24.12.2013 г.*

## РЕЗЮМЕ

Вивчено вплив комплексних добавок  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-WO}_3$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$  та ін. на електрофізичні властивості п'єзокераміки ЦТС, отриманої за керамічною технологією із застосуванням механохімічного активування. Аналіз кристалічної структури і мікроструктури показав, що кераміка з добавкою  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-WO}_3$  має розмір кристалітів 2–6 мкм, кераміка з добавкою  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$  – розмір кристалітів 1–3 мкм. Основні елементи і добавки рівномірно розподілені по поверхні кераміки, і немає відмінності в їх розподілі на границях і всередині зерен.

Для кераміки з різним типом добавок вивчена температурна залежність  $\epsilon_r$  і  $\text{tg } \delta$  в інтервалі температур 20–320 °С, визначена  $T_C$ , яка складає 290–260 °С. У кераміки з добавкою  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$  в інтервалі температур 20–160 °С  $\text{tg } \delta$  не перевищує 0,008,  $\text{tg } \delta_s$  при підвищенні напруженості електричного поля до 300 В/мм складає не більше 0,01, а з добавкою  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-WO}_3$  не більше 0,017. Области можливого застосування отриманої кераміки – п'єзотрансформатори, ультразвукові перетворювачі, що здатні працювати за підвищеної напруженості електричного поля і підвищеної температури.

*Ключові слова:* модифікований ЦТС, п'єзокераміка, електрофізичні властивості.

## SUMMARY

The influence of complex additives  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-WO}_3$ ,  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$  and others on the electrical properties of PZT piezoelectric ceramics obtained by ceramic technology using mechanochemical activation was investigated. Analysis of the crystal structure and microstructure showed that ceramic with  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-WO}_3$  has a crystallite size of 2–6  $\mu\text{m}$  and ceramic with  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$  has crystallite size of 1–3  $\mu\text{m}$ . Main and auxiliary elements are uniformly distributed over the surface of the ceramic, and no difference in their distribution to the boundaries and within the grains.

The temperature dependence of  $\epsilon_r$  and  $\text{tg } \delta$  in the temperature range 20–320 °C for ceramics with different types of additives was studied.  $T_C$  was defined as 290–260 °C. Ceramic with  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$  in the temperature range 20–160 °C has  $\text{tg } \delta$  not greater than 0.008,  $\text{tg } \delta_s$  is not more than 0.01 with increasing electric field strength of 300 V/mm, and  $\text{tg } \delta_s$  is not more than 0.017 for ceramic with  $\text{MnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-WO}_3$ . Areas of possible application of the obtained ceramics are piezotransformers, ultrasonic transducers that capable of operating at high electric field and elevated temperature.

*Keywords:* modified PZT, piezoelectric ceramics, the electrical properties.