

PACS numbers: 61.43.Gt, 77.65.-j, 77.84.Dy, 81.05.Mh, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.40.Rs

## Формирование электрофизических свойств пьезокерамики на основе ЦТС, полученной из нанодисперсных порошков

Н. А. Спиридонов, Л. Г. Гусакова, В. М. Погибко, Д. В. Кузенко,  
В. Ф. Раков, В. В. Дорофеева, В. Н. Спиридонов\*

Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАН Украины,  
ул. Бакинских Комиссаров, 17<sup>а</sup>,  
83049 Донецк, Украина

\*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,  
ул. Р. Люксембург, 72,  
83114 Донецк, Украина

Представлены результаты исследований, направленных на получение пьезокерамических элементов (ПКЭ) с высокой чувствительностью  $g_{33}$ . Для изготовления ПКЭ использовали промышленные марки материалов на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца (ЦТС): ЦТССт-2М, ЦТС-46. Также использовали модельный материал состава  $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$  (ЦТС 52/48) с легирующими добавками.

Наведено результати досліджень, спрямованих на одержання п'езокерамічних елементів (ПКЕ) з високою чутливістю  $g_{33}$ . Для виготовлення ПКЕ використовували промислові марки матеріалів на основі твердих розчинів цирконату-титанату олова: ЦТССт-2М, ЦТС-46. Також використовували модельний матеріал складу  $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$  (ЦТС 52/48) з леґувальними домішками.

Results of investigations for fabrication of piezoelectric ceramic elements (PCE) with high values of piezosensitivity  $g_{33}$  are discussed. Industrial materials such as the ЦТССт-2М, ЦТС-46 ones based on the lead titanate-zirconate solid solutions are used for fabrication of PCE. A model solid solution  $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$  (PZT 52/48) with various doping chemical elements is used too. The advantages of semi-ceramic method for ceramic elements' fabrication are shown.

**Ключевые слова:** цирконат-титанат свинца, пьезокерамика, прессование, пьезоэлектрические рабочие элементы.

(Получено 18 октября 2010 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В медицине для диагностики заболеваний широкое распространение получили ультразвуковые методы исследования. Они применяются в кардиологии, хирургии, акушерстве, офтальмологии, стоматологии и т.д. Для реализации этих методов разработаны и применяются различные виды ультразвуковых аппаратов на основе как магнито-стрикционных, так и пьезоэлектрических преобразователей.

Главное требование, предъявляемое к ультразвуковым диагностическим аппаратам медицинского назначения, — это минимизация воздействия ультразвука на организм человека. Степень безопасности применения ультразвуковых аппаратов обусловлена их техническими характеристиками. Для ультразвуковых аппаратов на пьезоэлектрических преобразователях к числу таких характеристик относится пьезочувствительность  $g_{33}$  пьезоэлектрических рабочих элементов (ПКЭ). Чем выше значение  $g_{33}$ , тем более слабый акустический сигнал можно использовать при ультразвуковом исследовании организма.

Пьезоэлектрические преобразователи, применяемые в диагностических УЗИ-аппаратах, относятся к разряду обратимых, т.е. таких, которые могут выполнять как функцию излучателя, так и приемника. Для изготовления рабочих пьезокерамических элементов (ПКЭ) необходимы материалы с низкой механической добротностью  $Q_m$ , и высокими значениями пьезомодулей  $d_{ij}$  и пьезочувствительности  $g_{ij}$  одновременно, например, керамика марок ЦТСС-2М, ЦТСС-9 («Реактивэлектрон», Украина) [1], ПКР-89, ЦТСНВ-1 (Россия) [2]. Разработка пьезоматериалов с указанным сочетанием свойств является сложной задачей в силу антагонистичности параметров  $d$  и  $g$  ( $d \propto \epsilon^{1/2}$ ,  $g \propto \epsilon^{-1}$ ). Разработанные в настоящее время ПКЭ имеют пьезочувствительность  $g_{33}$  не более 40 мВ/Па [3].

С целью получения комплекса необходимых свойств в последнее время все большее внимание уделяется разработке новых методов получения керамических элементов и изучению влияния структурного состояния керамических материалов на их эксплуатационные характеристики. Исследования последних лет показали, что при переходе элементов структуры керамики от микро- к наномасштабу (и созданию структурного многофазного композита нанометрового масштаба размеров) возникают эффекты, которые радикально изменяют физические свойства материалов при сохранении их основного химического состава [4–6].

В данной работе представлены результаты исследований, направленных на получение пьезокерамических элементов с высокой чувствительностью  $g_{33}$ . Для изготовления ПКЭ использовали промышленные марки материалов на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца (ЦТС) такие как ЦТСС-2М, ЦТС-46 [1], а также материал состава  $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$  с небольшим количеством легирую-

ших добавок (ЦТС 52/48). Для оптимизации электрофизических свойств ПКЭ применяли как традиционные подходы (например, легирование материала), так и новые, основанные на изменении структурного состояния материала — дисперсности и морфологии синтезированного порошка, особенностей его прессования.

## 2. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Порошки состава ЦТС получали по методике полукерамического синтеза (ПКС): сначала методом совместного осаждения получали прекурсоры в виде гидроксида титана и циркония, которые подвергали термообработке с целью получения кристаллического порошка, а затем в полученный порошок добавляли оксид свинца и оксиды легирующих добавок. Шихту подвергали помолу в вибромельнице и термообработке для синтеза однофазного продукта.

Условия синтеза шихты и спекания керамических образцов подбирали, исходя из результатов термогравиметрических, dilatометрических и рентгеновских исследований. Порошкообразные продукты термообработки контролировали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 (отфильтрованное  $\text{CuK}\alpha$ -излучение) и методом просвечивающей электронной микроскопии. Точность определения количественного фазового анализа составляла 3%.

Синтезированные порошки использовали для изготовления ПКЭ в виде дисков диаметром 6–15 мм и толщиной от 0,35 до 1,00 мм. Формовали керамические заготовки методом одноосного прессования при давлении 1–6 т/см<sup>2</sup> с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ) и органической связки. Образцы спекали в интервале температур от 950 до 1300°C в закрытых алундовых контейнерах в присутствии свинецсодержащей засыпки. Продолжительность изотермической выдержки изменяли в диапазоне от 15 минут до 3 часов. Для сравнения образцы получали по традиционной керамической технологии (КТ) и методом совместного соосаждения из водных растворов металлов-компонентов ЦТС.

Для изучения электрофизических свойств на поверхность образцов наносили электроды методом вжигания серебряной пасты. Образцы керамики поляризовали в постоянном электрическом поле напряженностью  $E = 4$  кВ/мм с выдержкой при температуре 120°C в течение часа. Контроль электрофизических параметров ПКЭ выполняли по стандартной методике, пьезомодуль  $d_{33}$  измеряли статическим методом [7].

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены результаты dilatометрических иссле-

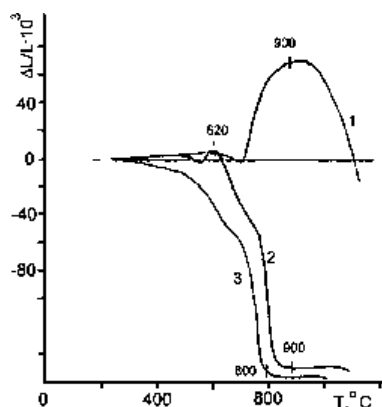


Рис. 1. Дилатометрические кривые усадки при синтезе ЦТССт-2М: 1 — традиционный керамический метод; 2 — полукерамический метод; 3 — метод совместного осаждения компонентов.

дований процесса синтеза материала ЦТССт-2М тремя методами: традиционным керамическим (КТ) из механической смеси оксидов РЬО,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (кривая 1), методом ПКС из механической смеси гидроксидов  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$  с оксидами РЬО и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (кривая 2) и методом совместного соосаждения. На кривой 1 отмечается выраженный максимум в районе температуры  $900^\circ\text{C}$ , обусловленный твердофазной реакцией образования твердого раствора. Для получения однофазного продукта в этом случае синтез необходимо выполнять при температурах не ниже  $1000^\circ\text{C}$ . На кривой 2 в области температур  $590\text{--}620^\circ\text{C}$  наблюдается незначительное anomальное расширение, связанное с распадом исходных прекурсоров и образованием конечного продукта. При  $800^\circ\text{C}$  кривая выходит на плато, указывая на полное завершение процесса синтеза исследуемого материала. Синтезированный при  $800^\circ\text{C}$  порошок был исследован методом РФА. Анализ показал отсутствие исходных и промежуточных фаз и наличие на рентгеновских дифрактограммах только линий, соответствующих структуре ЦТС. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) составил  $d_{\text{cp}} \approx 11,5$  нм.

Порошки материалов ЦТС-46 и ЦТС 52/48, синтезированных методом ПКС, также характеризуются высокой дисперсностью ОКР: 11 нм и 17,5 нм соответственно. Средний размер зёрен порошка, синтезированного традиционным способом, по данным микроскопии составляет 1350 нм, а размер ОКР — 9,6 нм.

Таким образом, уже на этом этапе результаты исследований показывают преимущества метода полукерамического синтеза перед традиционным керамическим методом получения пьезоэлектрических материалов системы ЦТС.

Важной стадией в формировании конечной структуры материала

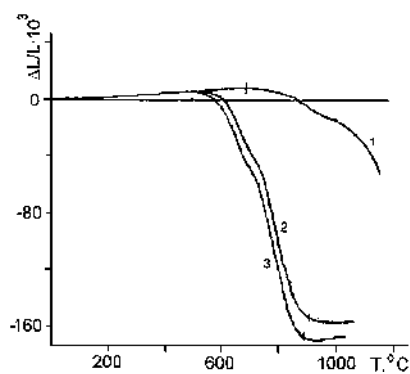
**ТАБЛИЦА 1.** Результаты прессования порошков ЦТССт-2М.

Тип порошка	Состав пресспорошка	Давление прессования, МПа	Пористость, %
Традиционный керамический метод ( $d_{av} = 1,2$ мкм)	Порошок + связка	100	28,02
	Порошок + связка + ПАВ	600	17,82
Полукерамический метод ( $d_{RCS} = 11$ нм)	Порошок + связка	100	49,60
	Порошок + связка + ПАВ	600	28,84

является стадия компактирования порошка. Мелкодисперсные порошки особенно критичны к условиям компактирования, в частности, прессования. Это обусловлено тем, что им присущ ряд характерных свойств, специфика которых заключается в доминировании поверхностных свойств над другими физико-химическими характеристиками. По мере повышения дисперсности усиливается взаимодействие между частицами порошка, приводящее к их агрегированию и образованию каркасной структуры, которая препятствует уплотнению порошков при увеличении приложенного к нему внешнего давления.

Решение проблемы прессования мелкодисперсных порошков может быть достигнуто за счет изменения поверхностных свойств частиц порошка, в частности, за счет применения ПАВ. Результаты выполненного исследования влияния одноосного прессования порошков из ЦТССт-2М, полученных двумя указанными выше методами, представлены в табл. 1. Здесь же показано влияние ПАВ на качество прессовок. Из анализа данных таблицы следует, что разработанная нами методика приготовления пресспорошка позволяет увеличить предельно допустимые значения давления прессования порошков с 1,0 до 6,0 т/см<sup>2</sup> и повысить качество прессовок.

Для определения режимов спекания керамических элементов были выполнены дилатометрические исследования при политермическом нагреве (скорость нагрева 10°/мин). На рисунке 2 приведены кривые усадки порошков состава ЦТССт-2М, полученных тремя различными методами. Как видно из этих зависимостей, температура спекания порошков, полученных по полукерамической технологии, значительно ниже (на 250–300°С) по сравнению с температурой спекания порошков, полученных по обычной керамической технологии, и практически равна таковой для порошков, полученных методом совместного осаждения. Здесь следует отметить, что при использовании метода совместного осаждения задача получения многокомпонентного (по составу катионов) продукта является очень сложной. Полукерамическая технология позволяет с легкостью справиться с этой проблемой.

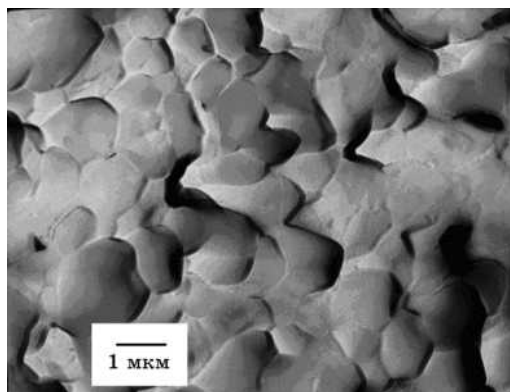


**Рис. 2.** Дилатометрические кривые усадки спекания порошков ЦТССт-2М: 1 — керамический метод; 2 — полукерамический метод; 3 — метод совместного осаждения компонентов.

Размер зёрен в керамике, полученной по полукерамической технологии, находится в интервале 1150–1350 нм (рис. 3), размер ОКР составляет 30–35 нм.

В таблице 2 представлены электрофизические характеристики ПКЭ в виде дисков диаметром 12 и толщиной 0,76 мм. Из таблицы 2 видно, что ПКЭ, изготовленные по технологии ПКС, обладают повышенной пьезочувствительностью  $g_{33}$  на фоне высоких значений  $d_{33}$  по сравнению с элементами, полученными традиционными методами и по сравнению с элементами, получаемыми другими фирмами как у нас в стране, так и за рубежом.

Изготовленные ПКЭ были испытаны в составе УЗИ-аппаратов медицинского назначения, изготавливаемых на предприятиях «Эскулап-УЗТ» (г. Киев, Украина) и «Квант» (г. Киев, Украина).



**Рис. 3.** Микроструктура керамики ЦТССт-2М, полученной полукерамическим методом.

ТАБЛИЦА 2. Электрофизические параметры керамических элементов.

Состав	Дисперсность порошка			Температура синтеза, °С	Электрофизические параметры				
	Метод получения	$S_{sp}^*$ , м <sup>2</sup> /г	RCS, нм		$E_{33}^T/E_0$	$d_{31} \cdot 10^{-12}$ , С/Н	$d_{33} \cdot 10^{-12}$ , С/Н	$g_{33} \cdot 10^{-3}$ , В·м/Па	$T_c$ , °С
ЦТССг-2М	Полукерамический	—	13,5	1100	3000±300	260	800	30	180
	Традиционный керамический	0,6	1200	1260	3000±300	≈ 240	≈ 630	≈ 24	180
ЦТС-46	Полукерамический	—	11,0	1080	1100±200	120	600	100	380
	Традиционный керамический	0,6	1200	1140	1100±200	≈ 100	≈ 400	≈ 40	340
ЦТС 52/48	Полукерамический	—	20	1050	1100±200	80–120	400		385
	Традиционный керамический	—	1100	1300	1100±200	< 70	< 300		380

К ПКЭ для медицинской техники высокие требования предъявлялись не только к пьезочувствительности  $g_{33}$ , но и по стабильности и воспроизводимости резонансной частоты. Связано это с тем, что несовпадение частоты задающего кварцевого генератора с собственной резонансной частотой ПКЭ приводит к значительному снижению эффективности работы пьезопреобразователя как в режиме излучения, так и в режиме приема. Особое значение этот фактор приобретает для составных пьезопреобразователей, состоящих из большого количества пьезоэлементов. Серийно выпускаемые в настоящее время ПКЭ имеют разброс по резонансной частоте  $\pm 5\%$ . Попытки изготовления ПКЭ с разбросом по частоте  $\pm 2,5\%$  приводят к низкому выходу готовой продукции.

В изготовленной нами (с использованием результатов описанного в настоящей работе исследования) и представленной на испытания партии ПКЭ в количестве 120 шт. разброс по частоте не превышал  $\pm 1\%$ . Как показал анализ результатов испытаний, полученный показатель может быть улучшен, по крайней мере, в несколько раз. Достигнутые значения пьезоэлектрических характеристик — высокий уровень  $g_{33}$  и высокая воспроизводимость по частоте ПКЭ, позволяет создавать на их основе ультразвуковые диагностические аппараты медицинского назначения с техническими характеристиками, не уступающими лучшим зарубежным аналогам, и которые могут работать при очень низких уровнях акустического сигнала.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Климов, О. С. Дидковская, Г. Е. Савенкова, Ю. Н. Веневцев, *Сб. трудов Международной научно-практической конференции «Фундаментальные проблемы пьезоэлектроники»* (1995), с. 59.
2. А. Я. Данцигер, О. Н. Разумовская, Л. А. Резниченко, С. И. Дудкина, *Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Оптимизация поиска* (Ростов-на-Дону: Пайк: 1994).
3. А. Я. Данцигер, О. Н. Разумовская и др., *Высокоэффективные пьезокерамические материалы: Справочник* (Ростов-на-Дону: АО «Книга»: 1994).
4. G. Alt and D. Hennings, *J. Appl. Phys.*, **58**: 1619 (1985).
5. V. M. Ishchuk, Z. A. Samoylenko, and V. L. Sobolev, *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**: 11371 (2006).
6. V. M. Ishchuk, V. L. Sobolev, and N. A. Spiridonov, *J. Appl. Phys.*, **101**: 124103 (2007).
7. ОСТ 110444-87. «Материалы пьезокерамические. Технические условия».