

PACS numbers: 77.22.-d, 77.65.-j, 77.80.-e, 77.84.Dy, 81.05.Je, 81.07.Bc, 81.40.Tv

Роль фазових превращений и наноструктур при получении керамики на основе магнониобата свинца с экстравысокими пьезоэлектрическими параметрами

В. М. Ищук, Н. А. Спиридонов, Е. А. Вовк*, Т. Г. Дейнека*,
З. П. Сергиенко*

*Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАН Украины,
ул. Бакинских комиссаров, 17^а,
83049 Донецк, Украина*

**Институт монокристаллов НАН Украины,
просп. Ленина, 60,
61001 Харьков, Украина*

Получена пьезоэлектрическая керамика состава PMN–PT из морфотропной области диаграммы фазовых состояний вблизи состава 70/30 по традиционной керамической технологии при абсолютном отсутствии пироклорной фазы с величиной пьезоэлектрического модуля $d_{33} = 1650$ pC/N. При получении были учтены особенности фазового перехода «пироклор–перовскит» в данной системе. Другим фактором, обеспечившим высокие свойства, является двухуровневая композитная внутрикристаллитная структура керамики масштабов 20–30 нм и 4–10 нм, которая создается в процессе фазовых превращений и которой можно управлять за счёт внешних воздействий. Приводятся результаты изучения зависимости свойств керамики из морфотропной области от соотношения компонентов твёрдого раствора.

Одержано п'єзоелектричну кераміку складу PMN–PT з морфотропної області діаграми фазових станів поблизу складу 70/30 за традиційною керамічною технологією при абсолютній відсутності пірохлорної фази із значенням п'єзоелектричного модуля $d_{33} = 1650$ pC/N. При одержанні було враховано особливості фазового перетворення «пірохлор–перовскіт» в цій системі. Іншим фактором, що забезпечує високий рівень властивостей, є дворівнева композитна внутрішньокристалітна структура кераміки масштабів 20–30 нм та 4–10 нм, яка створюється в процесі фазових перетворень і якою можна керувати за рахунок зовнішніх впливів на матеріал. Наведено результати дослідження залежностей властивостей кераміки з морфотропної області фазової діаграми від співвідношення компонентів твердого розчину.

Piezoceramics of the lead–magnesium niobate–lead titanate (PMN–PT) solid solution with the composition of about 70/30 (from the morphotropic region of the phase diagram) without pyrochlore phase and with the piezoelectric modulus $d_{33} = 1650$ pC/N is obtained by traditional ceramic technology. Peculiarities of the phase transition ‘pyrochlore–perovskite’ in this system are taken into account, when the synthesis of solid solution is performed. Two-level composite intracrystalline structure of ceramics with scales of 20–30 nm and 4–10 nm provides high piezoelectric parameters of ceramic elements. This two-level structure is created during phase transformations and can be controlled by external actions. The results of the investigation of the dependence of ceramic properties on the ratio of solid-solution components (for the morphotropic region) are presented.

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, магнониобат свинца, сегнетоэлектрик, антисегнетоэлектрик, фазовый переход, локальный распад.

(Получено 11 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В течение последних более чем 40 лет основой для керамических пьезоэлектрических материалов являются твердые растворы цирконата–титаната свинца. Это обусловлено сравнительно высокими значениями пьезоэлектрических параметров, простой и хорошо отработанной технологией получения и их низкой стоимостью. В последние годы разработчики материалов стали проявлять повышенный интерес к твердым растворам на основе магнониобата и цинкониобата свинца: $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN–PT) и $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PZN–PT). Для кристаллов первого ряда твердых растворов величина пьезомодуля d_{33} достигает значения 2000 pC/N, а для кристаллов второго ряда доходит до 4000 pC/N [1–3].

Несмотря на то, что кристаллы обладают высокими пьезоэлектрическими характеристиками, получить керамические элементы со сравнимыми значениями параметров пока не удавалось.

В таблице 1, взятой из обзора [4], выполнено сравнение параметров кристаллических и керамических элементов твердого раствора $0,65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,35\text{PbTiO}_3$ (PMN–PT 65/35). Как видно, различие является более чем существенным.

При синтезе твердых растворов на основе PMN–PT (это же относится и к твердым растворам системы PZN–PT), основная проблема связана с появлением в объеме образцов фазы с кристаллической структурой пирохлора. Эта фаза является пьезоэлектрически неактивной, и ее появление сопровождается снижением пьезоэлектрической активности материала. При обычном твердофазном синтезе

ТАБЛИЦА 1. Пьезоэлектрические характеристики монокристаллов и керамики состава $0,65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,35\text{PbTiO}_3$ [4].

Ориентация при поляризации	k_{31}	ε_{33}^E	Q_{31}	d_{31} (pC/N)	d_{31} (pC/N) (теор.)
(001)/(001)	0,48	5500	230	-650	-1163
(001)/(110)	0,76	5500	210	-850	-1163
(110)/(001)	0,85	3500	300	-1200	-1644
Керамика	0,32	1643	764	-168	-630

с использованием в качестве исходных компонентов оксидов и карбонатов металлов избавиться от пироклорной фазы пока не удалось никому. Типичная дифрактограмма синтезированного твердого раствора для этого случая приведена на рис. 1.

В последние годы эту проблему пытаются решить за счет того, что предварительно синтезируют промежуточный продукт (например, колумбит), а затем, добавляя оксид свинца, синтезируют конечный продукт [5, 6]. Но, как известно, при использовании промежуточных синтезов на каждом этапе реакция твердофазного синтеза проходит не полностью. А это, как правило, приводит к появлению в объеме образцов пьезоэлектрически неактивных рассеивающих центров и, как следствие, к невысоким значениям пьезоэлектрических параметров керамических элементов.

Были предприняты многочисленные попытки получения *текстурированной* керамики с высокой пьезоактивностью. Но и они на сегодняшний день не дали обнадеживающего результата: либо свойства низкие, либо используемые методы являются экзотическими (например, прессование в поле сверхпроводящего соленоида). Получены значения d_{33} не выше 900 pC/N [7, 8, 9].

Целью настоящей работы было исследование возможностей создания и получение керамических элементов на основе твердых растворов PMN-PT без содержания пироклорной фазы и непрореагировавших компонентов. А также получение пьезоэлектрических элементов с высоким уровнем пьезоэлектрических параметров (например, с величиной пьезоэлектрического модуля d_{33} на уровне 1200–1500 pC/N), основываясь на результатах предыдущих исследований фазовых превращений.

2. МЕТОДЫ ВЫПОЛНЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения шихты использовали модифицированный метод твердофазного синтеза. В качестве сырья использовали оксиды и карбонаты соответствующих металлов. Синтез выполняли при температурах 850–1000°C в течение 2-х часов. После синтеза порошок

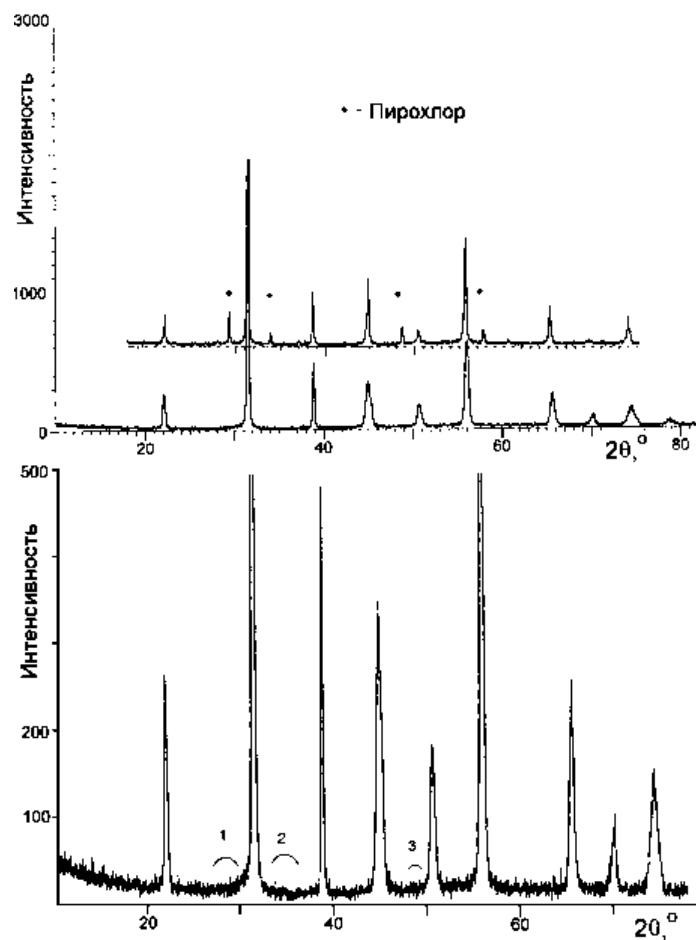


Рис. 1. Вверху — панорамные дифрактограммы твердого раствора $0,7\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,3\text{PbTiO}_3$, синтезированного двумя различными способами: 1 — по обычной керамической технологии из оксидов и карбонатов металлов, 2 — по модифицированной технологии из оксидов и карбонатов металлов с учетом условий стабильности кристаллических фаз. Внизу — мелкомасштабная (по интенсивности) дифрактограмма твердого раствора $0,7\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,3\text{PbTiO}_3$, синтезированного по модифицированной технологии с учетом стабильности кристаллических фаз, в районе рентгеновских линий пирохлорной фазы (1, 2, 3). Дуги показывают места положения линий пирохлорной фазы.

измельчали до удельной поверхности $1,80-2,50 \text{ м}^2/\text{г}$.

Спекание керамических заготовок диаметром 10 мм и толщиной 1,15 мм выполняли в интервале температур $1000-1050^\circ\text{C}$ в течение 1–2 часов при скорости нагрева $100^\circ\text{C}/\text{час}$. Качество спеченной керамики контролировали путем определения геометрической плот-

ности, а также кажущейся плотности и пористости методом гидростатического взвешивания.

Рентгеновские структурные исследования были выполнены на порошковом дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием Гемонохроматора (CuK_α -излучение с длиной волны $1,54056 \text{ \AA}$) и газового позиционно чувствительного детектора BRAUN.

Микроскопические исследования выполняли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (микроскоп JEM-200, фирмы JEOL, Япония) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) (микроскоп JSM -6490LV фирмы JEOL, Япония).

Диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь в слабых электрических полях измеряли на частоте 1 кГц [10]. Пьезомодуль d_{33} определяли статическим методом [10]. Петли диэлектрического гистерезиса были получены по методу Сойера–Таура при частоте сканирования электрического поля 0,005 Гц.

3. СИНТЕЗ И СПЕКАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ PMN

Нами разработан модифицированный метод твердофазного синтеза, в основе которого лежат полученные ранее знания о стабильности различных фаз в указанной системе твердых растворов и об особенностях фазового перехода «пирохлор–перовскит». На рисунке 1 приведены дифрактограммы твердого раствора $0,7\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0,3\text{PbTiO}_3$, принадлежащего морфотропной области диаграммы фазовых состояний системы $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PMN–PT). Твердые растворы были получены из оксидов и карбонатов металлов компонентов твердого раствора. Как видно, в синтезированных материалах нет пирохлорной составляющей. Аналогичные попытки синтеза твердых растворов PMN–PT (следует подчеркнуть, что при игнорировании возможных фазовых переходов в указанной системе) велись более 50 лет, однако их нужно признать неуспешными. Как показал более точный полнопрофильный анализ (метод Ритвельда), если пирохлорная фаза и присутствует в наших образцах, то ее количество не превышает 0,2%. Полученная в процессе синтеза шихта имела гранулярный состав от 1,0 до 2,5 мкм, она легко прессуется.

Кривая усадки шихты в процессе спекания представлена на рис. 2. Как видно, спекание керамических образцов начинается при 650°C . Такое спекание является достаточно низкотемпературным. Мы выполняли окончательное спекание керамических элементов при температурах $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$, относительная плотность спеченной керамики была на уровне 98% от теоретической и выше. Керамические образцы толщиной 1 мм на вид были желтоватого оттенка и почти *прозрачными*.

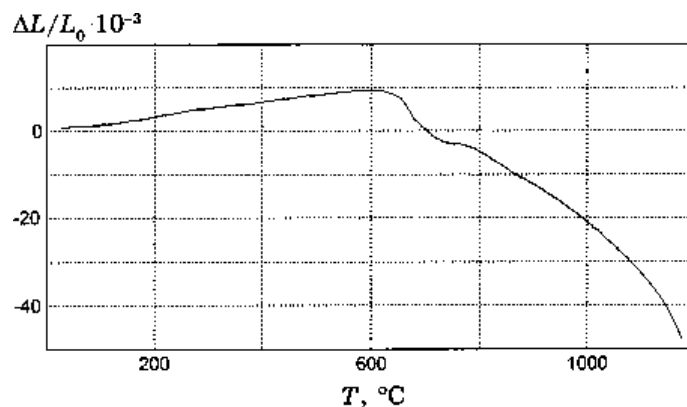


Рис. 2. Дилатометрическая кривая спекания твердого раствора $0,7\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,3\text{PbTiO}_3$. Скорость нагрева — 10 град/мин.

4. СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ PMN–PT

В данной работе были синтезированы и исследованы твердые растворы с содержанием титаната свинца от 24 до 36 моль%. Этот интервал концентраций полностью перекрывает морфотропную область диаграммы фазовых состояний системы твердых растворов PMN–PT. Фрагмент фазовой диаграммы системы PMN–PT в районе морфотропной области по данным [11] показан на вставке к рис. 3. Дополнительно к этим твердым растворам были синтезированы и исследованы твердые растворы того же состава по основным компонентам, но дополнительно содержащие 0,005 вес.% оксида марганца (MnO_2).

Диэлектрические измерения показали, что температурные зависимости диэлектрической проницаемости (действительной и мнимой составляющих) твердых растворов с различным содержанием титаната свинца близки к тем, которые приводятся в литературе для твердых растворов того же состава. Положения точек Кюри совпадают с теми, что приведены на типичной диаграмме фазовых состояний системы PMN–PT на рис. 3. Введение марганца не приводит к смещению точек Кюри, однако диэлектрическая проницаемость керамических элементов повышается.

При выполнении поляризационных измерений установлено следующее. Как величина коэрцитивной силы, так и остаточной поляризации монотонно увеличиваются при увеличении содержания титаната свинца в твердом растворе во время прохождения через морфотропную область. Такое поведение является отличным от того, которое наблюдается в классических твердых растворах на основе цирконата–титаната свинца из морфотропной области.

Типичные зависимости физических параметров для твердых растворов на основе ЦТС приведены на рис. 4 [12]. Как видно, все они

имеют экстремальный характер в морфотропной области.

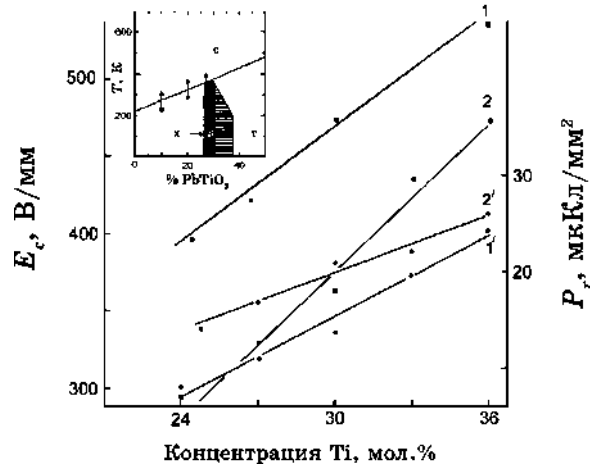


Рис. 3. Концентрационные зависимости коэрцитивной силы E_c (1, 2) и остаточной поляризации P_r (1', 2') в твердых растворах без марганца (1, 1') и с марганцем (2, 2'). На вставке — фрагмент диаграммы состояний твердых растворов PMN–РТ в районе морфотропной области по [11].

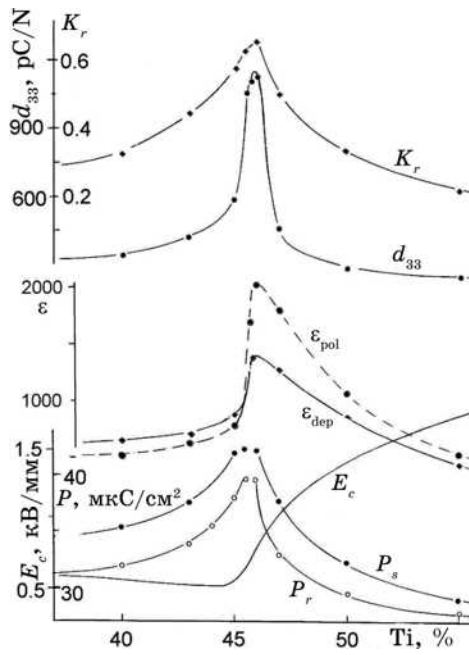


Рис. 4. Зависимости параметров твердых растворов ЦТС (в районе морфотропной области) от содержания титана [12].

Введение марганца в твердые растворы приводит к возрастанию остаточной поляризации и снижению коэрцитивной силы. Следует также отметить большую степень прямоугольности петель гистерезиса в твердых растворах, содержащих марганец (рис. 5). Как известно из литературы, в твердых растворах на основе ЦТС картина имеет противоположный вид — марганец приводит к повышению степени жесткости керамики. Но следует отметить, что в ЦТС данные приводятся для несколько большего содержания марганца.

Для определения режимов поляризации керамических элементов выполнены измерения температурных зависимостей поляризационных параметров керамики. Типичная картина приведена на рис. 6. При возрастании температуры остаточная поляризация и

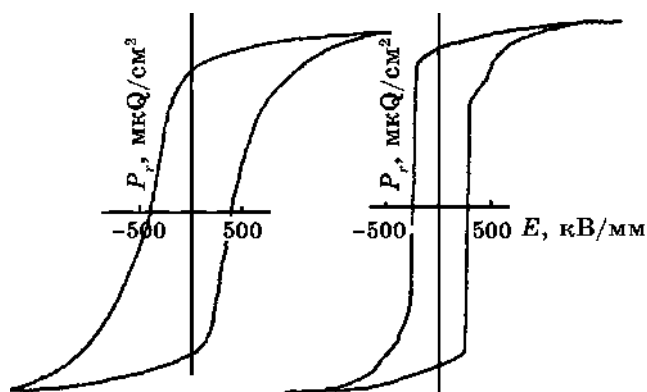


Рис. 5. Петли диэлектрического гистерезиса твердого раствора PMN-PT 73/27 без марганца (слева) и с марганцем (справа).

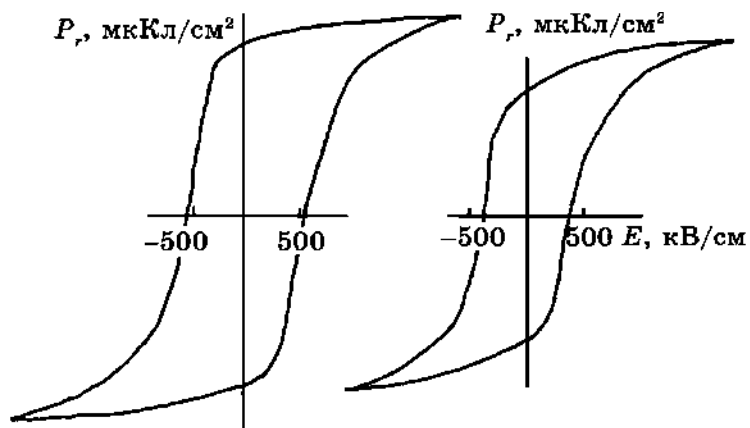


Рис. 6. Петли диэлектрического гистерезиса твердого раствора PMN-PT 67/33 при температурах $T = 22^\circ\text{C}$ и $T = 86^\circ\text{C}$.

ТАБЛИЦА 2. Параметры пьезоэлектрических керамических элементов ($h = 1,0$ мм, $d = 8,5$ мм), полученных в данной работе.

	Номер партии	C , пФ	$\text{tg}\delta$	d_{33} , pC/N	k_r
PMN–PT 70/30	1	1385	0,0114	1200	0,645
	2	1407	0,0145	1330	0,645
	3	1520	0,0132	1260	0,643
	4(+MnO ₂)	1500	0,012	1600–1650	0,62

коэрцитивная сила понижаются. Эти данные, а также знание особенностей фазовых переходов в системе твердых растворов PMN–PT [13, 14], позволили выбрать оптимальные режимы поляризации. В результате были получены пьезоэлектрические элементы со следующими значениями основных параметров: пьезоэлектрический модуль d_{33} порядка 1300 pC/N и выше, коэффициент электро-механической связи $k_r = 0,64–0,66$ для образцов без марганца и d_{33} порядка 1600 pC/N для образцов с марганцем. Параметры полученных элементов приведены в табл. 2.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При получении пьезоэлектрической керамики на основе твердых растворов PMN–PT исследователи и разработчики столкнулись с двумя проблемами: трудности в получении однофазного продукта на этапе синтеза материала и трудности придания материалу высоких пьезоэлектрических свойств на этапе получения керамических рабочих элементов. Попытки разрешить эти проблемы традиционными методами к успеху не привели (см. табл. 1).

Мы подошли к решению указанных вопросов с точки зрения физики фазовых превращений. На первом этапе использовали особенности фазовых превращений «перовскит–пирохлор», а именно, слабую стабильность кристаллической структуры в момент структурного фазового превращения. Мы совместили температурный интервал структурного фазового превращения с температурным интервалом твердофазного синтеза. Получили однофазный продукт в результате очень простого синтеза.

Решение второй проблемы — придания керамическим элементам высоких пьезоэлектрических свойств — с практической точки зрения оказалось более простой проблемой. Но оказалось очень сложной проблемой с точки зрения донесения полученного решения до умов исследователей, занимающихся исследованиями физических свойств твердых растворов PMN–PT.

В литературе укоренилась точка зрения на эти твердые растворы

как на «релаксорные сегнетоэлектрики». Исходя из этих представлений, и получают керамику с теми параметрами, которые приведены в табл. 1. Мы придерживаемся другой точки зрения — считаем, что PMN является неоднородным антисегнетоэлектриком, в котором одновременно с доменами АСЭ-фазы сосуществуют домены СЭ-фазы [13–14]. Сосуществование доменов указанных фаз приводит к ряду особенностей физических свойств твердых растворов на основе PMN. В нашем случае это долговременный процесс локального распада твердого раствора вблизи границ раздела фаз [15, 16]. Вследствие длительности процесса, составляющей несколько часов, им легко управлять за счет внешних воздействий. В частности, образующуюся структуру сегрегатов нанометрового масштаба можно упорядочивать электрическим полем. При подборе оптимальных режимов процесса мы получили пьезоэлектрическую керамику на основе PMN–PT с пьезоэлектрическим модулем d_{33} более 1600 pC/N.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Kuwata, K. Uchino, and J. Nomura, *Jap. J. Appl. Phys.*, **21**, No. 9: 1298 (1982).
2. R. Shang, B. Jiang, and W. Cao, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, No. 21: 3737 (2003).
3. S. E. Park and T. R. Shrout, *J. Appl. Phys.*, **82**: 1804 (1997).
4. G. Sebald, L. Lebrun, B. Guiffard, and D. Guyomar, *J. Europ. Cer. Soc.*, **25**: 2509 (2005).
5. S. L. Swart and T. R. Shrout, *Mat. Res. Bull.*, **17**: 1245 (1982).
6. M. Alguero and C. Alemany, *J. Europ. Cer. Soc.*, **24**: 937 (2004).
7. E. M. Sabolsky, A. R. James, S. Kwon et al., *Appl. Phys. Lett.*, **78**, No. 17: 2551 (2001).
8. E. M. Sabolsky, S. Trolier-McKinstry, and G. L. Messing, *J. Appl. Phys.*, **93**, No. 7: 4072 (2003).
9. Y. C. Zhou, J. Liu, and J. Y. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, No. 26: 262909 (3) (2005).
10. *IEEE Standard on Piezoelectricity*, IEEE Standard 176–1978.
11. G. Xu, D. Viland, J. F. Li, and G. Shirane, *Phys. Rev.*, **68**: 212410 (4) (2003).
12. V. M. Ishchuk, V. N. Baumer, and T. S. Teplitskaya, *Ferroelectrics*, **298**: 129 (2004).
13. V. M. Ishchuk, *Ferroelectrics*, **256**: 75 (2001).
14. V. M. Ishchuk, *Ferroelectrics*, **289**: 33 (2003).
15. V. M. Ishchuk, Z. A. Samoilenko, and V. L. Sobolev, *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**: 11371 (2006).
16. V. M. Ishchuk, Z. A. Samoilenko, and V. L. Sobolev, *Ferroelectrics*, **377**: 36 (2008).