

# ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

## CHEMICAL ENGINEERING

---

УДК 666.655:537.226

Г. К. Савчук<sup>1</sup>, А. К. Летко<sup>2</sup>, Т. А. Шичкова<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет

<sup>2</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению

<sup>3</sup>Белорусский государственный технологический университет

### ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЬЕЗОКЕРАМИК РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Изучены условия получения пьезокерамических материалов на основе двойной системы  $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})\text{O}_3 - 0,8\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$ , а также бессвинцовых керамик на основе соединения  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ . Установлено, что использование механохимической активации позволяет снизить температуру синтеза и спекания получаемых керамик. Выявлено, что керамики двойной системы  $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})\text{O}_3 - 0,8\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$ , легированной ионами галлия  $\text{Ga}^{3+}$  и марганца  $\text{Mn}^{2+}$ , имеют высокие значения пьезоэлектрических параметров – это позволит использовать их в многослойных изделиях различного назначения (например, в многослойных конденсаторах устройств телекоммуникаций, медицины и др.). Показано, что керамический бессвинцовый материал состава  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,91}\text{Cd}_{0,09}\text{TiO}_3$  может успешно применяться в датчиках и актуаторах.

**Ключевые слова:** пьезоэлектрические керамические материалы, бессвинцовые пьезоматериалы, синтез, спекание, пьезоэлектрические параметры.

**Для цитирования:** Савчук Г. К., Летко А. К., Шичкова Т. А. Влияние условий получения на физические свойства пьезокерамик различного назначения // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 5–12.

G. K. Sauchuk<sup>1</sup>, A. K. Letko<sup>2</sup>, T. A. Shichkova<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Belarusian National Technical University

<sup>2</sup>Scientific and Practical Materials Research Center of the National Academy  
of Sciences of Belarus

<sup>3</sup>Belarusian State Technological University

### INFLUENCE OF OBTAINING CONDITIONS ON PHYSICAL PROPERTIES OF PIEZOCERAMIC MATERIALS FOR VARIOUS PURPOSES

In this work the conditions for obtaining of piezoceramic materials based on double system  $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})\text{O}_3 - 0,8\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  and lead-free ceramic based on  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$  compound were investigated. It has been found that usage of mechanochemical activation before the synthesis process leads to decrease of synthesis and sintering temperature of obtaining ceramics. It was received that ceramics based on double system  $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})\text{O}_3 - 0,8\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  which alloyed by  $\text{Ga}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  ions had a high piezoelectrical parameters and that's why this materials can be used in multilayer devices for various purposes (for example in multilayer capacitors in telecommunication, medical devices and etc.). It was established that the lead-free ceramic materials  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,91}\text{Cd}_{0,09}\text{TiO}_3$  can be successfully used in sensors and actuators.

**Key words:** piezoelectrical ceramic materials, lead-free piezomaterials, synthesis, sintering, piezoelectrical parameters.

**For citation:** Sauchuk G. K., Letko A. K., Shichkova T. A. Influence of obtaining conditions on physical properties of piezoceramic materials for various purposes. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 5–12 (In Russian).

**Введение.** Пьезокерамические материалы до настоящего времени широко используются при изготовлении различных устройств, которые позволяют в условиях интенсивной компьютеризации разнообразных производств согласовывать механические системы с электронными системами контроля и управления [1, 2].

Требования по энергосбережению, адаптивности к компьютерным системам управления, миниатюризации устройств и отдельных узлов приводят к необходимости осуществления поиска новых и совершенствования уже известных пьезокерамических материалов. При разработке технологий получения пьезоматериалов в современных условиях с учетом удешевления готовых изделий за счет использования более дешевого сырья, высокой степени экологичности его производства исследователи уделяют повышенное внимание изучению методов снижения температур синтеза и спекания существующих материалов. Понижение температур делает технологию получения керамик более энергосберегающей.

Исследование условий получения и свойств пьезокерамик, не содержащих свинец, является важнейшей задачей, поскольку летучесть свинца в процессе получения материалов нарушает соблюдение высокой степени экологичности технологических процессов. Наиболее вероятной альтернативой свинецсодержащей пьезокерамике являются материалы на основе соединения  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  [3–8].

Последнее представляет собой сегнетоэлектрик-релаксор, для которого характерно существование трех фаз: ромбоэдрической (ниже  $200^\circ\text{C}$ ), тетрагональной (выше  $350^\circ\text{C}$ ) и кубической (выше  $540^\circ\text{C}$ ) [3, 4].

**Основная часть.** Целью данной работы являлось изучение особенностей условий получения пьезоэлектрических материалов с низкими температурами синтеза и спекания на основе твердых растворов состава  $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})\text{O}_3 - 0,8\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$ , а также бессвинцовых керамик состава  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ .

Керамические материалы таких составов, как  $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{0,66}\text{Zn}_{0,33})\text{O}_3 - 0,8\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  (далее  $0,2\text{PNZ} - 0,8\text{PZT}$ ) и  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$  (далее  $(\text{NB})_{1-x}\text{Cd}_x\text{T}$ ) для исследования были получены по двухстадийной технологии [6]. Для снижения температур синтеза использовался метод механохимической активации в вибромельнице [6, 8, 9]. Время помола варьировалось от 2 до 72 ч. Температуры спекания понижались путем введения перед стадией спекания в синтезированные порошки ионов, которые впоследствии являлись дефектами замещения. Легирование составов  $0,2\text{PNZ} - 0,8\text{PZT}$  производилось ионами  $\text{Ga}^{3+}$ , имеющими радиус, близкий по величине к радиусу иона цинка  $\text{Zn}^{2+}$ , и ионами  $\text{Mn}^{2+}$  для замещения ионов  $\text{Nb}^{5+}$ .

В табл. 1 представлены составы и условия процессов их синтеза и спекания, на основе которых были получены исследуемые пьезокерамики. В качестве исходных реактивов для получения керамик составов  $0,2\text{PNZ} - 0,8\text{PZT}$  использовались оксиды марки «ч.д.а.»:  $\text{PbO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ .

Таблица 1

Составы, температуры получения и размеры зерен пьезокерамик

Состав	Синтез, $T, ^\circ\text{C}$	Спекание $T, ^\circ\text{C}$	Размер зерен, мкм
$(0,2\text{PNZ} - 0,8\text{PZT}) + 3\text{мас. \% Ga}_2\text{O}_3 + 1\text{мас. \% MnO}$	800–850	950–1100	1–3
$(\text{NB})_{1-x}\text{Cd}_x\text{T}$	800–850	1120–1180	1–4

Бессвинцовые керамические пьезоматериалы были получены на основе соединения  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ , в котором расположенные в катионных А-позициях ионы кадмия  $\text{Cd}^{2+}$  выступают в качестве дефектов замещения. Исходными реактивами в данном случае также являлись оксиды марки «ч.д.а.» и карбонат натрия:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Для получения керамик такого состава, как  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$  сначала производился синтез соединения  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (NBT), при этом температуры синтеза составляли  $800 - 850^\circ\text{C}$ . Затем синтезированный порошок размалывался, в него добавлялся оксид кадмия и далее производилось перетирание в среде изопропилового спирта, высушивание и прессование при давлении 100 МПа в таблетки диаметром 8 или 12 мм. Спекание керамик осуществлялось при температурах  $1120 - 1180^\circ\text{C}$ . Время спекания варьировалось от 2 до 8 ч.

Фазовый состав образцов после процессов синтеза и спекания контролировался с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре Дрон-4-07. Рентгенограммы для определения фазового состава образцов снимались в интервале углов  $2\theta - 70^\circ$ . Для уточнения параметров кристаллической структуры использовался метод Ритвельда (программа GSAS).

Изучение влияния микродобавок галлия и марганца на кристаллическую структуру керамик  $0,2\text{PNZ} - 0,8\text{PZT}$  осуществлялось путем анализа формы дифракционных рентгеновских пиков с индексами (002), (200) и (222), которые прописывались с шагом сканирования  $0,01^\circ$  и временем экспозиции в точке 10 с в интервалах углов  $2\theta = (43 - 46^\circ)$  и  $2\theta = (81 - 84^\circ)$ .

Температурные диэлектрические измерения производились на частоте 1 кГц с помощью моста Е7-8 по стандартной методике.

Микроанализ образцов был проведен с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (*EDX* – анализ) с применением микроанализатора Röntec Edwin (диаметр зондирующего участка – 3 мкм). Наблюдение морфологии поверхности и определение размеров зерен керамических материалов осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа марки *LEO 1455 VP* фирмы «Карл Цейсс» (Германия).

**Результаты и их обсуждение.** Для получения пьезокерамик с низкими температурами синтеза и спекания на основе состава двойной системы 0,2PNZ – 0,8PZT, для которых при обычной двухстадийной технологии температура синтеза составляет не ниже 1000°C, а температура спекания не ниже 1225°C, был применен метод *механохимической активации* перед процессом синтеза в течение 12–72 ч. Механоактивация позволила существенно снизить температуру синтеза данного твердого раствора и получить его со структурой перовскита уже при температуре 800°C. При времени активации в течение 40 ч и выше в процессе синтеза при температуре 800°C наряду с фазой, имеющей структуру перовскита, наблюдалось образование фазы со структурой пироклора (рис. 1), наличие которой ухудшало некоторые физические свойства получаемых керамик.

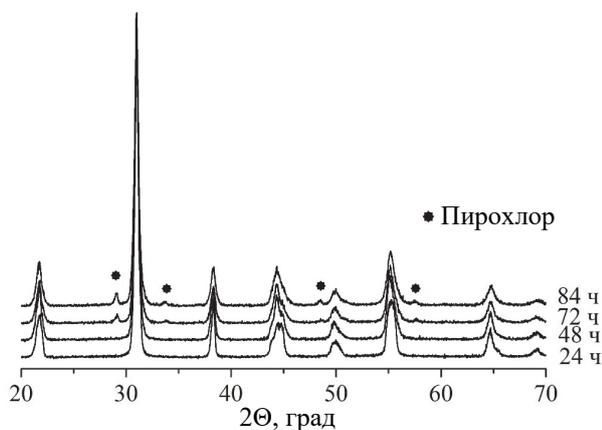


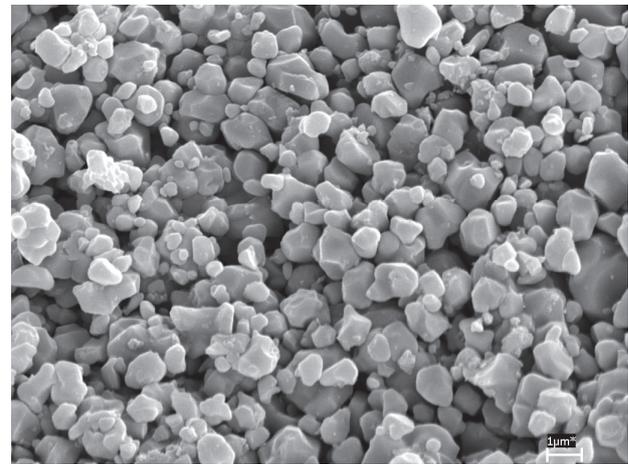
Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы для твердых растворов состава 0,2PNZ – 0,8PZT ( $T_{\text{син}} = 800^\circ\text{C}$ ) в зависимости от времени активации (необозначенные пики представляют фазу перовскита)

Изучение зависимости уширения дифракционных пиков рентгенограмм (рис. 1) от времени помола показало рост уширения линий при увеличении времени активации от 12 до 48 ч. Это свидетельствует о том, что наряду с уменьшением размера частиц при помоле происходит рост количества точечных дефектов в кристаллитах. Средний размер зерен при помоле в течение 48 ч близок к 0,1 мкм. Керамика с наибольшей плотностью была получена при использовании пред-

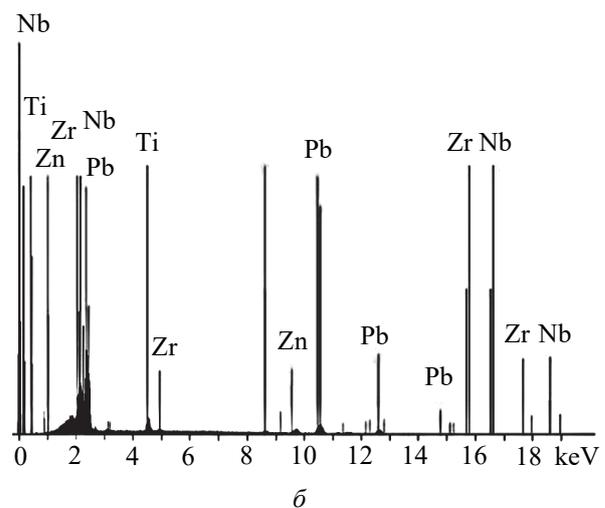
варительной активации исходных реактивов в течение 16 ч. Микроструктура и результаты *EDX* анализа твердого раствора состава 0,2PNZ – 0,8PZT, синтезированного при температуре 800°C, представлены на рис. 2.

Следует отметить, что легирование керамик 0,2PNZ – 0,8PZT ионами  $\text{Ga}^{3+}$  (замещающими более низкочargedные ионы  $\text{Zn}^{2+}$ ) увеличивает положительный заряд элементарной ячейки, что приводит к увеличению дипольного момента и, соответственно, повышению значений диэлектрической проницаемости керамик  $\epsilon$  (рис. 3) и значений пьезомодуля  $d_{31}$  (табл. 2).

При замещении ионов  $\text{Nb}^{5+}$  более низкочargedными ионами  $\text{Mn}^{2+}$  происходит уменьшение дипольного момента и, соответственно, диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , что в результате приводит к снижению температуры фазового перехода  $T_c$  сегнетоэлектрик – параэлектрик ( $T_c$  соответствует максимуму на кривых, рис. 3).



а



б

Рис. 2. Микрофотография зернистой структуры (а) и спектр *EDX*-анализа (б) твердых растворов состава 0,2PNZ – 0,8PZT, синтезированных при 800°C (время активации – 16 ч)

Таблица 2  
**Пьезоэлектрические параметры керамик состава 0,2PZN – 0,8PZT, легированного ионами галлия и марганца ( $T_{\text{син}} = 800^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{спек}} = 980^{\circ}\text{C}$ )**

Параметры	0 мас. %	0,5 мас. % Ga	0,5 мас. % Ga + + 0,5 мас. % Mn
$\epsilon$	1815	1850	1800
$d_{31}, 10^{-12},$ $C/N$	167	170	176
$k_p$	0,56	0,57	0,58
$Q$	95	90	300
$\text{tg}\delta$	0,019	0,016	0,010
$T_c, ^{\circ}\text{C}$	313	313	297

При этом наличие марганца в процессе спекания изменяет скорость переноса вещества (по-видимому, в определенном температурном интервале образуется подплав, создающий жидкообразную прослойку), что позволило получить пьезокерамику высокой плотности при более низких температурах спекания ( $\sim 980^{\circ}\text{C}$ ). Увеличение плотности способствует снижению тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  (рис. 3, б), что согласуется с данными [10].

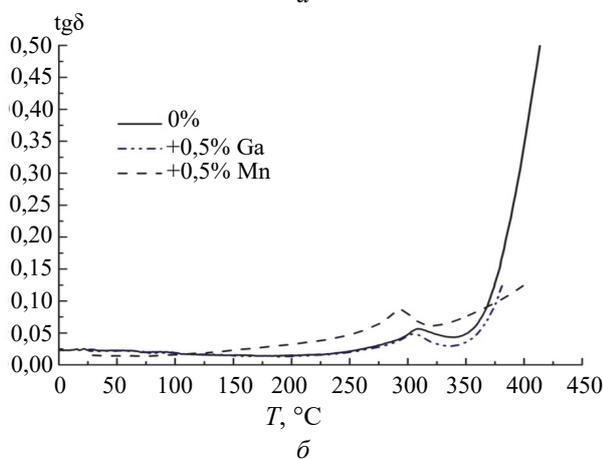
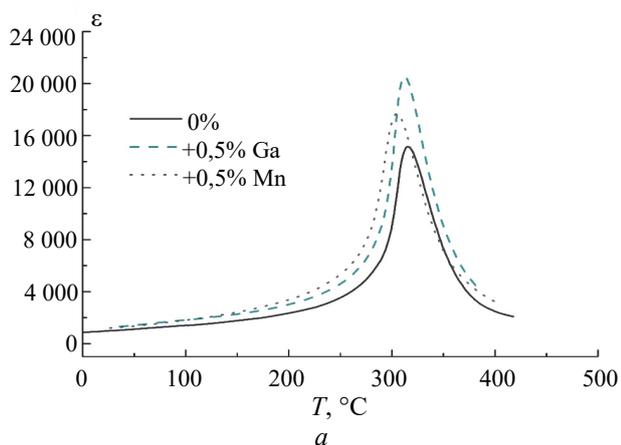


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) керамик, полученных на основе легированных составов 0,2PZN – 0,8PZT

Исследования показали, что при одновременном введении в керамику оксидов галлия и марганца проявляется аддитивность их действия, о чем свидетельствуют полученные данные для значений коэффициента электромеханической связи  $k_p$ , пьезомодулей  $d_{31}$  и добротности  $Q$  (табл. 2).

Пьезокерамики состава 0,2PZN – 0,8PZT, полученные при оптимальных условиях (помол 16 ч, температура синтеза –  $800^{\circ}\text{C}$ , температура спекания –  $980^{\circ}\text{C}$ ), имели как тетрагональную ( $T$ ) с элементарной кристаллической ячейкой пространственной группы  $P4mm$ , так и ромбоэдрическую ( $R$ ) – с группой  $R3m$  кристаллическую решетку (табл. 3).

Таблица 3  
**Соотношение ромбоэдрической и тетрагональной фаз для керамик 0,2Pb(Nb<sub>0,66</sub>Zn<sub>0,33</sub>)O<sub>3</sub>–0,8Pb(Zr<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>)O<sub>3</sub>**

Ионы легирования	Соотношение фаз		Отношение ромбоэдрической $R$ -фазы к тетрагональной $T$ -фазе
	$R$ -фаза, %	$T$ -фаза, %	
–	52,3	47,7	1,096
0,5% Ga	53,7	46,3	1,160
0,5% Mn	63,7	36,3	1,750
0,5% Ga + + 0,5% Mn	Псевдокубическая, 53,0	47,0	1,130

Анализ формы дифракционных рентгеновских рефлексов показал, что пики (002), характерные для  $T$ -фазы, сильно размыты и перекрываются с рефлексами  $R$ -фазы. При введении ионов  $\text{Mn}^{2+}$  максимальное содержание  $R$ -фазы составляло  $\sim 63$ – $64\%$  при 0,5 мас. % Mn.

При одновременном содержании в керамиках 0,5 мас. % Mn и 0,5 мас. % Ga кристаллическая решетка  $R$ -фазы становилась псевдокубической.

Полученные экспериментальные данные говорят о том, что увеличение механической добротности  $Q$  связано с увеличением в керамических образцах 0,2PZN – 0,8PZT содержания  $R$ -фазы, а увеличение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , коэффициента электромеханической связи  $k_p$  и пьезомодуля  $d_{31}$  – с увеличением содержания  $T$ -фазы (см. табл. 2).

Таким образом, величина соотношения  $T$ - и  $R$ -фаз в керамиках может служить индикатором для контроля физических свойств получаемых керамик. Согласно данным, полученным при уточнении параметров кристаллической структуры в зависимости от природы и количества легирующих ионов (табл. 4), изменение

проницаемости  $\epsilon$  керамик связано с изменениями как укороченных, так и длинных связей титан – кислород. Чем меньше короткая связь титан – кислород и чем больше длинная, тем более высокие значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  имеют образцы.

$$t = \frac{(r_a + r_o)}{\sqrt{2}(r_b + r_o)},$$

где  $r_a$ ,  $r_b$  и  $r_o$  – ионные радиусы катионов и кислорода соответственно, показали, что для бесвинцовых керамик  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$  в пределах добавки кадмия 0–15 мас. % нельзя получить керамики с максимально возможными диэлектрическими, а следовательно, и пьезоэлектрическими параметрами.

Для оксидных соединений  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$  со структурой перовскита [10] значения толеранс-фактора  $t$  (критерий устойчивости) выступают в качестве индикатора определения оптимальности их физических свойств. Данные для толеранс-фактора  $t$  (табл. 5) вычислены по формуле [10].

Данные для радиусов элементов взяты из источника [11]. Для керамик состава  $(\text{NB})_{1-x}\text{Cd}_x\text{T}$  результаты исследований диэлектрических свойств при комнатной температуре в зависимости от температур спекания и содержания в них ионов кадмия представлены в табл. 6.

Как следует из таблицы, оптимальной добавкой является микродобавка с содержанием кадмия  $x = 0,09$ , при этом температура спекания керамик составляет  $1160^\circ\text{C}$ .

Таблица 4

**Основные межплоскостные расстояния керамик в зависимости от природы и содержания легирующей добавки**

Тип связи	0,2Pb(Nb <sub>0,66</sub> Zn <sub>0,33</sub> )O <sub>3</sub> – 0,8Pb(Zr <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> )O <sub>3</sub> (ромбоэдрическая фаза)		
	Содержание легирующей добавки		
	0%	0,5%Ga	0,5%Ga + 0,5%Mn
	Расстояния, Å		
Pb–Nb (Zn, Zr, Ti)	3,3298(12)	3,4102(8)	3,2978 (8)
Pb–Nb (Zn, Zr, Ti)	3,4587(5)	3,48779(4)	3,4564 (4)
Pb–Nb (Zn, Zr, Ti)	3,5967(4)	3,58379(3)	3,61987 (3)
Nb (Zn, Zr, Ti)–O	2,18866(19)	2,196 88(7)	2,15750 (7)
Nb (Zn, Zr, Ti)–O	1,91408(17)	1,92038(1)	2,02286(17)
Pb–O	2,47413(6)	2,53282(6)	2,24382(21)
Pb–O	2,9167(5)	2,9150(4)	2,96228(33)
	Углы, град.		
O–Pb–O	69,385(3)	67,774(6)	68,043(17)
O–Nb (Zn, Zr, Ti)–O	165,775(3)	165,765(2)	154,863(3)
O–Nb (Zn, Zr, Ti)–O	100,012(6)	99,953(0)	106,403(8)
O–Nb (Zn, Zr, Ti)–O	89,056(2)	89,128(2)	88,209(12)
O–Nb (Zn, Zr, Ti)–O	80,090(3)	80,004(5)	71,577(3)
Pb–O–Nb (Zn, Zr, Ti)	90,931(11)	91,999(2)	97,038(21)
Pb–O–Nb (Zn, Zr, Ti)	103,293(10)	102,235(1)	108,099(2)
Тип связи	0,2Pb(Nb <sub>0,66</sub> Zn <sub>0,33</sub> )O <sub>3</sub> – 0,8Pb(Zr <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> )O <sub>3</sub> (тетрагональная фаза)		
	Содержание легирующей добавки		
	0%	0,5%Ga	0,5%Ga + 0,5%Mn
	Расстояния, Å		
Pb–Nb (Zn, Zr, Ti)	3,5184(6)	3,5259(5)	3,5214(4)
Pb–Nb (Zn, Zr, Ti)	3,5188(4)	3,5263(5)	3,52219(4)
Nb (Zn, Zr, Ti)–O2	2,0205(4)	2,02486(3)	2,02175(2)
Nb (Zn, Zr, Ti)–O1	0,00041(0)	0,00041(0)	0,00041(0)
Pb–O2	2,8809(5)	2,8867(5)	2,88351(1)
O1–O2	2,0201(4)	2,02486(3)	2,02175(2)
	Углы, град.		
O2–Nb (Zn, Zr, Ti)–O2	90(0)	90(0)	90(0)
O2–Nb (Zn, Zr, Ti)–O2	180(0)	180(0)	180(0)
O1–Nb (Zn, Zr, Ti)–O2	89,994(4)	89,994(4)	89,994(4)

Таблица 5

Значения толеранс-фактора  $t$  для керамик составов  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$ 

Состав	$t$	Состав	$t$
NBT	0,986		
0,98NBT–0,02Cd	0,989	0,94NBT–0,06Cd	0,984
0,97NBT–0,03Cd	0,990	0,93NBT–0,07Cd	0,983
0,96NBT–0,04Cd	0,991	0,91NBT–0,09Cd	0,983
0,95NBT–0,05Cd	0,992	0,85NBT–0,15Cd	0,981

Изучение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь показало, что для керамик состава  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$  характерно сильное размытие и смещение максимумов зависимости  $\epsilon = \epsilon(T_c)$  в сторону более низких температур (рис. 4).

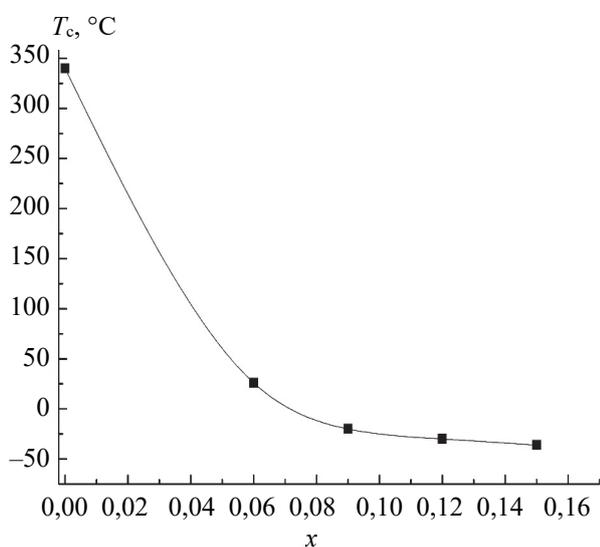


Рис. 4. Концентрационная зависимость температуры фазового перехода  $T_c$  (соответствует максимуму  $\epsilon$ ) керамик состава  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$

Концентрационная зависимость температуры фазового перехода  $T_c$  от содержания кадмия имеет убывающий характер, но не является ли-

нейной (рис. 4), что свидетельствует о композиционной неупорядоченности ионов Na, Bi и Cd в кристаллической решетке [4]. При этом, если содержание кадмия составляет от 6 до 9 мас. %, то размытость значений диэлектрической проницаемости наблюдается в области комнатных температур. Значения тангенса угла диэлектрических потерь при комнатной температуре находятся в пределах (0,5–1,0)% при более высоких значениях  $\epsilon$  по сравнению с образцами NBT, не содержащими ионов кадмия.

Таким образом, для керамик NBT, легированных ионами кадмия, наблюдается как рост значений  $\epsilon$  (при  $T = 20^\circ\text{C}$ ), так и значительное снижение тангенса диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$ .

Вид зернистой структуры исследованных керамик, полученных при оптимальных температурах синтеза и спекания и имеющих наиболее высокие значения пьезоэлектрических характеристик, представлен на рис. 5.

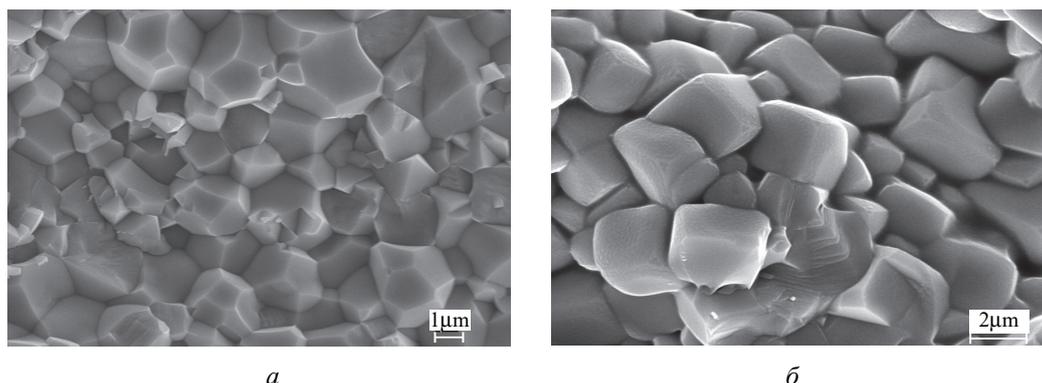
Зерна керамики  $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{0,66}\text{Zn}_{0,33})\text{O}_3 - 0,8\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3 + 0,5\%\text{Ga} + 0,5\%\text{Mn}$  имеют форму, близкую к форме многогранников (пентагондодекаэдров) (рис. 5а) и несколько мельче, чем зерна  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,91}\text{Cd}_{0,09}\text{TiO}_3$ , которые близки по форме к искаженным призмам с размерами сечения 1–3 мкм (рис. 5, б).

Плотная упаковка зерен обеспечивает высокую (98–99% от теоретической) плотность образцов, что приводит к снижению в керамиках диэлектрических потерь по сравнению с образцами, не содержащими ионы кадмия.

Таблица 6

Значения диэлектрических параметров при  $20^\circ\text{C}$  для керамик состава  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{TiO}_3$  в зависимости от температур спекания

Температура спекания, $^\circ\text{C}$	Диэлектрические параметры	Содержание кадмия, $x$				
		0	0,06	0,09	0,12	0,15
1120	$\epsilon$	760	1027	1100	960	960
	$\text{tg } \delta$	0,18	0,025	0,024	0,013	0,012
1140	$\epsilon$	830	1100	1150	1115	1140
	$\text{tg } \delta$	0,033	0,031	0,022	0,028	0,011
1160	$\epsilon$	800	1212	1660	1180	1160
	$\text{tg } \delta$	0,026	0,01	0,005	0,011	0,01
1180	$\epsilon$	800	1295	1270	1300	1400
	$\text{tg } \delta$	0,26	0,012	0,05	0,012	0,009



а б

Рис. 5. Микроструктура керамик составов:

а –  $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{0,66}\text{Zn}_{0,33})\text{O}_3 - 0,8\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3 + 0,5\%\text{Ga} + 0,5\%\text{Mn}$ ; б –  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,91}\text{Cd}_{0,09}\text{TiO}_3$

**Заключение.** Изучение условий получения пьезокерамик на основе твердых растворов двойной системы  $0,2\text{PZN} - 0,8\text{PZT}$  показало, что использование перед процессом синтеза предварительной механоактивации позволило снизить температуру синтеза и спекания. Установлено, что керамики состава  $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{0,66}\text{Zn}_{0,33})\text{O}_3 - 0,8\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3 + 0,5\%\text{Ga} + 0,5\%\text{Mn}$  при температуре спекания  $960^\circ\text{C}$  сохраняют высокие значения пьезоэлектрических параметров, по-

этому могут быть эффективно использованы для изготовления многослойных устройств [12] с одновременным нанесением серебряных электродов, у которых температура плавления составляет  $\sim 970^\circ\text{C}$ .

Керамические бессвинцовые материалы, легированные кадмием и имеющие состав  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,91}\text{Cd}_{0,09}\text{TiO}_3$ , наиболее приоритетны для практического применения в качестве пьезокерамики для датчиков и актуаторов.

#### Список литературы

1. Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials / ed. by Zuo-Guang Ye. Cambridge (England): Woodhead Publishing Limited, 2008. 1091 p.
2. Бардин В. А., Васильев В. А. Двигатели для нано- и микроперемещений / в кн.: Проблемы автоматизации и управления в технических системах: сб. ст. Междунар. науч.-техн. конференции, Пенза, 23–25 апр. 2013 г. Пенза: Изд-во ПГУ, 2013. С. 259–263.
3. Rödel J., Wook Jo., Klaus T. P., Seifert Anton E.-M., Granzow T., Damjanovic D. Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2009. Vol. 92. P. 1153–1177.
4. Исупов В. А. Упорядочение ионов и сегнетоэлектричество в перовскитах  $\text{Pb}(\text{B}'_{0,5}\text{B}''_{0,5})\text{O}_3$  // Физика твердого тела. 2007. Т. 49, № 3. С. 484–487.
5. Акимов А. И., Савчук Г. К. Керамические материалы (диэлектрические, пьезоэлектрические, сверхпроводящие): условия получения, структура, свойства. Минск: БГУ, 2012. 256 с.
6. Акимов А. И., Савчук Г. К., Летко А. К. Физические свойства пьезокерамики твердых растворов натрий-висмутового титаната  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{A}_x\text{TiO}_3$ , (A = Sr, Cd) // Вести Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. 2011. № 3. С. 94–99.
7. Верещагин В. И., Плетнев П. М., Суржиков А. П., Федоров В. Е. Функциональная керамика. Новосибирск: Наука, 2004. 348 с.
8. Wang X., Murakami K., Kaneko S. High-performance  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbNi}_{1/2}\text{Te}_{1/2}\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$  ceramics sintered at a low temperature with the aid of complex additives  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CdCO}_3$  // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. Vol. 39. P. 5556–5559.
9. Ngamjarurojana Athipong, Khamman Orawan, Ananta Supon. Synthesis, phase formation and characterization of lead zinc niobate-lead zirconate titanate powders via a rapid vibromilling method // 3 st. Congress on Science and Technology of Thailand at Suranaree University of Technology, 18–20 October. 2005. P. 523–526.
10. Aksel E., Jones J. L. Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials for Sensors and Actuators // Sensors. 2010. Vol. 10. P. 1935–1954.
11. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in Halides and Chalcogenide // Acta Crystal. 1976. Vol. A32. P. 751–767.
12. Khesro A., Wang D., Hussain F., Sinclair D., Feteira A., Reaney I. M. Temperature Stable and Fatigue Resistant Lead-free Ceramics for actuators // Appl. Phys. Lett. 109. 142907. 2016. DOI: 10.1063/1.4964411.

### References

1. Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials / ed. by Zuo-Guang Ye. Cambridge (England). *Woodhead Publishing Limited*. 2008. 1091 p.
2. Bardin V. A., Vasil'yev V. A. Engines for nano- and micro movements. *Dvigateli dlya nano- i mikroperemeshcheniy: sbornik statey Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [Problems of automation and control in technical systems: collection of articles of the International Scientific and Technical Conference], Penza, 2013, pp. 259–263 (In Russian).
3. Rödel J., Wook Jo., Klaus T. P. Seifert, Anton E-M., Granzow T., Damjanovic D. Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, vol. 92, pp. 1153–1177.
4. Isupov V. A. Ion ordering and ferroelectricity in  $\text{Pb}(\text{B}'_{0,5}\text{B}''_{0,5})\text{O}_3$  perovskites. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State], 2007, vol. 49, no. 3, pp. 505–509 (In Russian).
5. Akimov A. I., Savchuk G. K. *Keramicheskiye materialy (dielektricheskiye, p'yezoelektricheskiye, sverkhprovodyashchiye): usloviya polucheniya, struktura, svoystva* [Ceramic materials (dielectric, piezoelectric, superconducting): conditions of production, structure, properties]. Minsk, BGU Publ., 2012. 256 p. (In Russian).
6. Akimov A. I., Savchuk G. K., Letko A. K. Physical properties of Piezoelectric ceramics Based on Sodium-Bismuth Titanate solid solutions  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{A}_x\text{TiO}_3$ , (A = Sr, Cd). *Vesti Natsional'noy akademii nauk Belarusi* [Lead the National Academy of Sciences of Belarus], series of Physical and Mathematical science, 2011, no. 3, pp. 99–104 (In Russian).
7. Vereshchagin V. I., Pletnev P. M., Surzhikov A. P., Fedorov V. E. *Funktsional'naya keramika* [Functional Ceramics]. Novosibirsk, Nauka Publ., 2004. 348 p. (In Russian).
8. Wang X., Murakami K., Kaneko S. High-performance  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbNi}_{1/2}\text{Te}_{1/2}\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$  ceramics sintered at a low temperature with the aid of complex additives  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CdCO}_3$ . *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 39, pp. 5556–5559.
9. Ngamjarurojana Athipong, Khamman Orawan, Ananta Supon. Synthesis, phase formation and characterization of lead zinc niobate-lead zirconate titanate powders via a rapid vibromilling method. *3st. Congress on Science and Technology of Thailand at Suranaree University of Technology*, 18–20 October. 2005, pp. 523–526.
10. Aksel E., Jones J. L. Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials for Sensors and Actuators. *Sensors*, 2010, vol. 10, pp. 1935–1954.
11. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in Halides and Chalcogenide. *Acta Crystal*, 1976, vol. A32, pp. 751–767.
12. Khesro A., Wang D., Hussain F., Sinclair D., Feteira A., Reaney I. M. Temperature Stable and Fatigue Resistant Lead-free Ceramics for actuators. *Applied Physics Letters*, 109, 142907, 2016. DOI: 10.1063/1.4964411.

### Информация об авторах

**Савчук Галина Казимировна** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики. Белорусский национальный технический университет (220013, г. Минск, пр-т Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: galya159@rambler.ru

**Летко Анжелика Константиновна** – научный сотрудник лаборатории “Электронная керамика”. Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, Республика Беларусь). E-mail: letko@physics.by

**Шичкова Татьяна Александровна** – кандидат химических наук, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shi17@list.ru

### Information about the authors

**Savchuk Galina Kazimirovna** – PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: galya159@rambler.ru

**Letko Anzhelika Konstantinovna** – Researcher, the Laboratory of Electronical Ceramics, Scientific and Practical Materials. Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovki str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: letko@physics.by

**Shichkova Tat'yana Aleksandrovna** – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Physical, Colloid and Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shi17@list.ru

Поступила 08.04.2022