

06,07

Модификация технологии изготовления и основные характеристики пьезокерамики $\text{BiScO}_3\text{—PbTiO}_3$

© Е.Г. Гук¹, Е.П. Смирнова¹, В.Н. Климов², П.А. Панкратьев¹, Н.В. Зайцева¹, А.В. Сотников¹, Е.Е. Мухин¹¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² НИЦ „Курчатовский институт“ — ЦНИИ КМ „Прометей“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: elgrguk@gmail.com

Поступила в Редакцию: 14 мая 2024 г.

В окончательной редакции: 14 мая 2024 г.

Принята к публикации: 15 мая 2024 г.

Предложена модифицированная технология изготовления керамики методом двустадийного обжига, в которой охлаждение от высокотемпературной первой стадии до низкотемпературной второй происходит без принудительного охлаждения. Проведено исследование влияния режима охлаждения между двумя стадиями обжига на пьезоэлектрические модули керамики. С помощью модифицированной технологии синтезирована высокотемпературная керамика состава $0.36\text{BiScO}_3\text{—}0.64\text{PbTiO}_3$, и исследованы ее структурные и пьезоэлектрические параметры. Показано, что керамика имеет тетрагональную структуру ($P4mm$) с составом вблизи морфотропной фазовой границы, как и твердый раствор того же состава, синтезированный по традиционной одностадийной технологии. Синтезированная по новой технологии керамика характеризуется высокой плотностью, составляющей 97% от теоретически возможной. Средние размеры ее зерен находятся в пределах 0.8–1.0 μm . Полученная величина пьезоэлектрического модуля d_{33} в образцах, изготовленных с использованием модифицированной технологии, достигает 525 pC/N .

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, технология двустадийного отжига, оптимизация.

DOI: 10.61011/FTT.2024.08.58606.123

1. Введение

Процессы изготовления сегнетоэлектрической керамики существенным образом влияют на ее свойства и рассматриваются в многочисленных публикациях [1–5]. По этой же причине происходит постоянное развитие и модификация технологии изготовления таких материалов. Так, пьезоэлектрическая керамика со структурой типа перовскита к началу 2000-х гг. в основном изготавливалась методом твердофазного синтеза, который включает использование прокаленных высококислотных оксидов соответствующих элементов, первого обжига (кальцинации), прессования дисков и их заключительного одностадийного высокотемпературного обжига [6–8].

Однако в 2000 г. была опубликована статья [9], в которой предложен новый метод завершающего обжига керамики, а именно, двустадийное спекание, предполагающее нагрев исходных образцов на первой стадии обжига до высокой температуры T_1 на короткое время спекания t_1 , последующее быстрое охлаждение до более низкой температуры T_2 и длительную выдержку при температуре T_2 на второй стадии обжига в течение времени $t_2 \gg t_1$. Метод двустадийного обжига позволил контролировать рост зерен керамики, т.е. формировать высококачественную керамику с большой плотностью и улучшенными электрофизическими параметрами.

Был исследован и выяснен механизм, ответственный за улучшение параметров керамики, сформированной

новым способом. В случае традиционного одностадийного обжига при высокой температуре уплотнение керамики всегда сопровождается быстрым ростом зерен, обусловленным как миграцией границ зерен, так и диффузией границ зерен [9–11]. При двустадийном обжиге на первой стадии происходит рост зерен, и достигается достаточно высокая плотность керамического материала, обычно равная 75% от теоретической [9,10]. На второй стадии при низкой температуре T_2 происходит фиксация границ зерен, что останавливает их рост [10–12]. Двустадийный метод нашел широкое применение в технологии изготовления пьезоэлектрической керамики, одним из применений которой являются активные элементы пьезоэлектрических приводов (актюаторов) и пьезоэлектрических двигателей [13–15].

Типичным примером перехода от технологии одностадийного обжига к двустадийному процессу может служить синтез керамики $0.36\text{BiScO}_3\text{—}0.64\text{PbTiO}_3$ (BSPT). Впервые одностадийный синтез BSPT и свойства полученных образцов приведены в работе [6]. Показано, что твердый раствор BSPT расположен вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ), установлено, что состав обладает высокой температурой Кюри ($T_C \approx 450^\circ\text{C}$) и значительной величиной пьезоэлектрического модуля $d_{33} = 450 \text{ pC/N}$. Такое сочетание параметров открыло возможности использования BSPT для изготовления актюаторов и пьезоэлектрических двигателей, предназначенных для работы, в том числе и при высоких темпе-

ратурах, в качестве инструментов для бурения нефтяных и геотермальных скважин [16,17], а также в системах диагностики атомных и термоядерных реакторов [18].

В работе [10] описано применение двустадийного обжига для формирования керамики BSPT. В то время как при одностадийном обжиге [6] были получены образцы керамики с размерами зерен от 6 до $15\ \mu\text{m}$ (T обжига = $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ соответственно), переход к двустадийному обжигу обеспечил резкое снижение среднего размера зерна синтезированной керамики до $600\text{--}800\ \text{nm}$. Уменьшение размера зерна привело к значительному улучшению свойств исследуемой керамики. Так, при двустадийном синтезе была достигнута величина $d_{33} = 520\ \text{pC/N}$ [10], что на $\sim 15\%$ превысило значение $d_{33} = 450\ \text{pC/N}$, полученное в работе [6].

Оптимизация режима обжига керамики и сегодня остается актуальной задачей, о чем свидетельствуют посвященные этому вопросу новые работы [11,18,19], в которых ведется поиск подходящих температур T_1 и T_2 и, соответственно, времени t_1 и t_2 . Этот выбор прежде всего определяется тем, как и с какой целью используется керамика, т.е. какой из многих пьезоэлектрических параметров должен иметь максимальное значение. Минимальное значение T_1 определяется требованием достижения необходимой плотности керамики на первом этапе, а максимальная величина T_1 ограничивается необходимостью предотвратить значительные потери свинца и обычно не превышает 1200°C . Время выдержки (t_1) при максимальной температуре на первом этапе обычно стремятся минимизировать (т.е. охлаждение начинается немедленно по достижении T_1), однако в некоторых исследованиях оно составляет от 1 до 5 min. Снижение температуры обжига от T_1 до T_2 при переходе от первой стадии ко второй обычно производится в результате принудительного охлаждения со скоростью $20\text{--}30^\circ\text{C/min}$. Этот процесс требует достаточно сложного оборудования, что затрудняет его применение. Так, в работе [10] для резкого снижения температуры в рабочей зоне просто открывали печь и охлаждали образцы на воздухе, что недопустимо при работе со свинец-содержащей керамикой из-за возможности отравления парами свинца. Целью данной работы явилось исследование влияния режима охлаждения при двустадийном обжиге от T_1 до T_2 на характеристики керамики BSPT.

2. Эксперимент

Твердый раствор $0.36\text{BiScO}_3\text{--}0.64\text{PbTiO}_3$ был синтезирован из оксидов Bi_2O_3 , Sc_2O_3 , TiO_2 и PbO марки ОСЧ, смешанных в стехиометрическом соотношении. Предварительно эти реактивы были прокалены в течение 4 h — Sc_2O_3 и TiO_2 при 1000°C , а Bi_2O_3 и PbO — при 700°C . Затем спиртовую суспензию исходной смеси измельчали растиранием в течение 24 h. После сушки при 85°C ее прессовали под одноосным давлением $P = 12\ \text{MPa}$ в пресс-форме диаметром 25 mm, и прово-

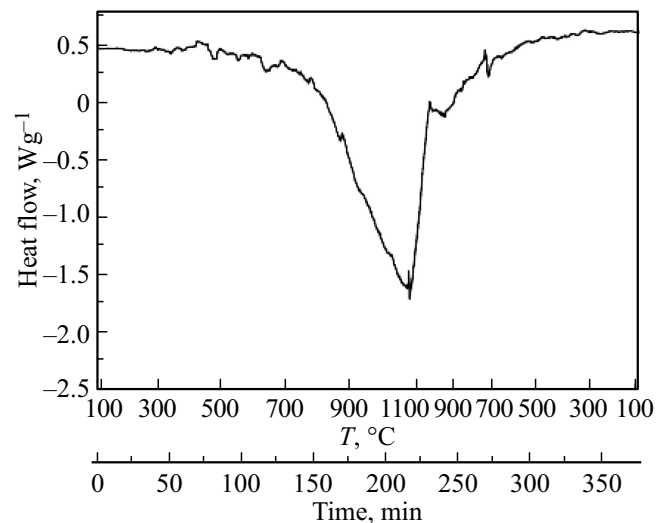


Рис. 1. Результаты дифференциального термического анализа, полученные при воспроизведении температурного и временного режимов модифицированного обжига BSPT.

дили предварительный обжиг (кальцинирование) сформированного образца цилиндрической формы диаметром 2.5 mm и высотой 3–4 cm в открытом платиновом тигле при 850°C в течение 4 h. Затем кальцинированный образец вновь измельчали растиранием спиртовой суспензии в течение 12 h. Полученную шихту сушили и прессовали из нее под одноосным давлением $P = 8\ \text{MPa}$ диски диаметром 10 mm и толщиной 1 mm, которые сушили 2 h при 150°C . Изготовленные диски были разделены на 2 партии. Первая партия дисков подвергалась спеканию в стандартном одностадийном режиме при 1150°C в течение 2 h, а вторая партия обжигалась с использованием модифицированной двустадийной технологии.

Определение оптимального диапазона температур для модифицированного двустадийного синтеза керамики BSPT проводилось на приборе совмещенного термогравиметрического анализа TGA/DSC/1600HF. Было проведено исследование химических и физико-химических процессов, происходящих в дисках, изготовленных после кальцинации, перемешивания и прессования при воспроизведении температурного и временного режимов модифицированного спекания. Анализ полученных результатов показал, что на кривой дифференциального термического анализа (ДТА) при температуре 1050°C наблюдается значительный эндотермический эффект с острым экстремумом (рис. 1), который, очевидно, обусловлен полиморфным превращением материала диска с формированием окончательной структуры перовскита. На основании этого результата температура первой стадии высокотемпературного обжига T_1 была выбрана равной 1050°C .

При модифицированном двустадийном обжиге на первой стадии диски нагревались до $T_1 = 1050^\circ\text{C}$ со скоростью 5°C/min , через 1 min после достижения темпе-

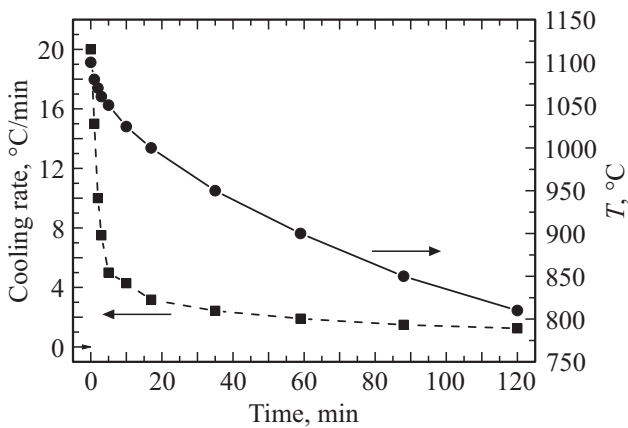


Рис. 2. Изменение температуры от T_1 до T_2 в отсутствие принудительного охлаждения.

ратуры T_1 печь выключалась, и образцы охлаждались вместе с остыванием печи до $T_2 = 800^\circ\text{C}$, после чего при этой температуре проводилась вторая стадия обжига в течение 4 h.

Охлаждение вместе с остыванием печи занимало 2 h, причем скорость охлаждения нелинейно падала со временем (рис. 2). Для всех образцов потери PbO были менее 1%.

Образцы, полученные как с помощью одностадийного, так и модифицированного двустадийного обжига, были однофазными и имели структуру перовскита. Измеренная плотность соответствовала 93 и 97 % от теоретической рентгеновской плотности для образцов после одностадийного обжига и модифицированной двустадийной технологии соответственно.

Анализ элементного состава и размеров зерен керамики осуществляли на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira с системой определения элементного состава. Измерение пьезомодуля d_{33} проводилось с помощью измерителя перемещений М-048 и высоковольтного источника PS350/5000V-25W при измерении перемещения, возникающего за счет обратного пьезоэлектрического эффекта при приложении внешнего электрического поля. Измерения проводились на образцах, полученных как с помощью одностадийного, так и двустадийного обжига. В качестве материала для электродов использовалось серебро, нанесенное на поверхность дисков с помощью магнетронного распыления, толщина электрода составляла $1\ \mu\text{m}$.

3. Результаты и обсуждение

Рентгенограммы образцов, полученных с использованием одностадийного (а) и двустадийного (б) обжига, представлены на рис. 3. Структура образцов и твердого раствора BSPT, расположенного на МФГ, идентифицируется как тетрагональная ($P4mm$). Обращает на себя внимание уменьшение степени тетрагональности решетки

от $c/a = 1.025$ (одностадийный обжиг) до $c/a = 1.017$ (двустадийный обжиг). Было проведено сравнение микроструктуры образцов BSPT, полученных двумя способами, и оценка эффективности предложенного режима обжига.

Электронные изображения и графики распределения зерен керамики по размерам, приведенные на рис. 4 и 5, демонстрируют снижение размеров зерен на порядок. Средние размеры зерен, сформированных в результате модифицированного двустадийного обжига, лежат в интервале $0.8\text{--}1.0\ \mu\text{m}$, а размеры зерен, синтезированных при одностадийном обжиге — в интервале $8\text{--}10\ \mu\text{m}$. Заметим, что модель [20–23], предполагающая, что на втором этапе спекания происходит замораживание тройных точек соприкосновения границ зерен, применима и к режиму модифицированного обжига без принудительного охлаждения от температуры T_1 до T_2 .

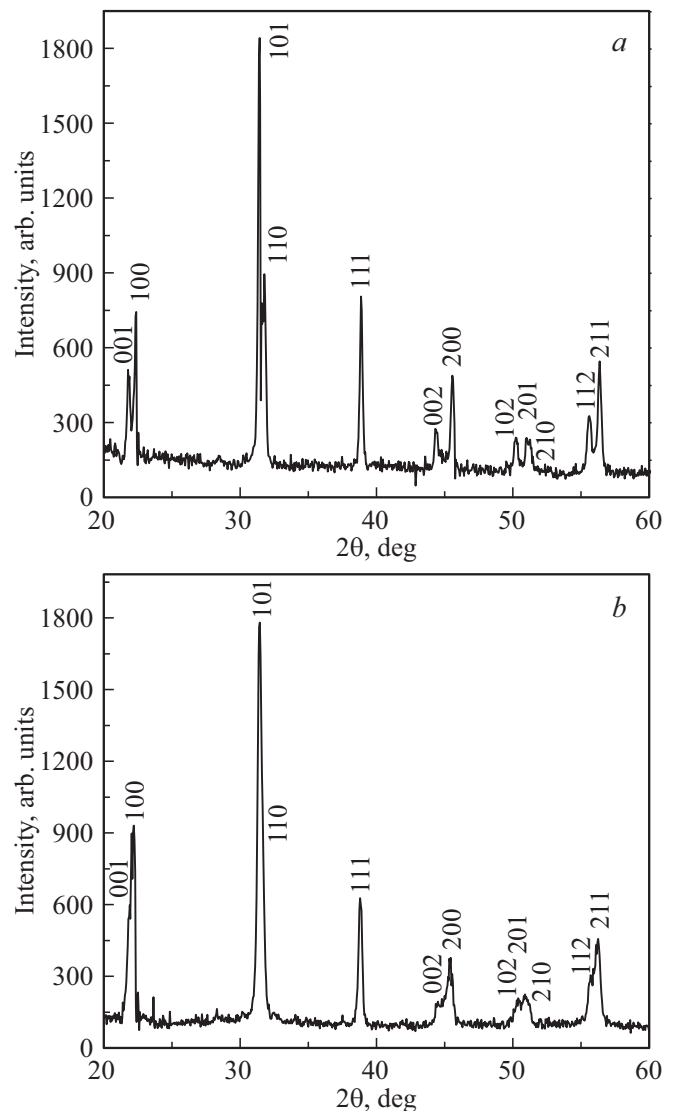


Рис. 3. Рентгенограммы образцов, полученных с использованием одностадийного (а) и модифицированного (б) двустадийного обжига.

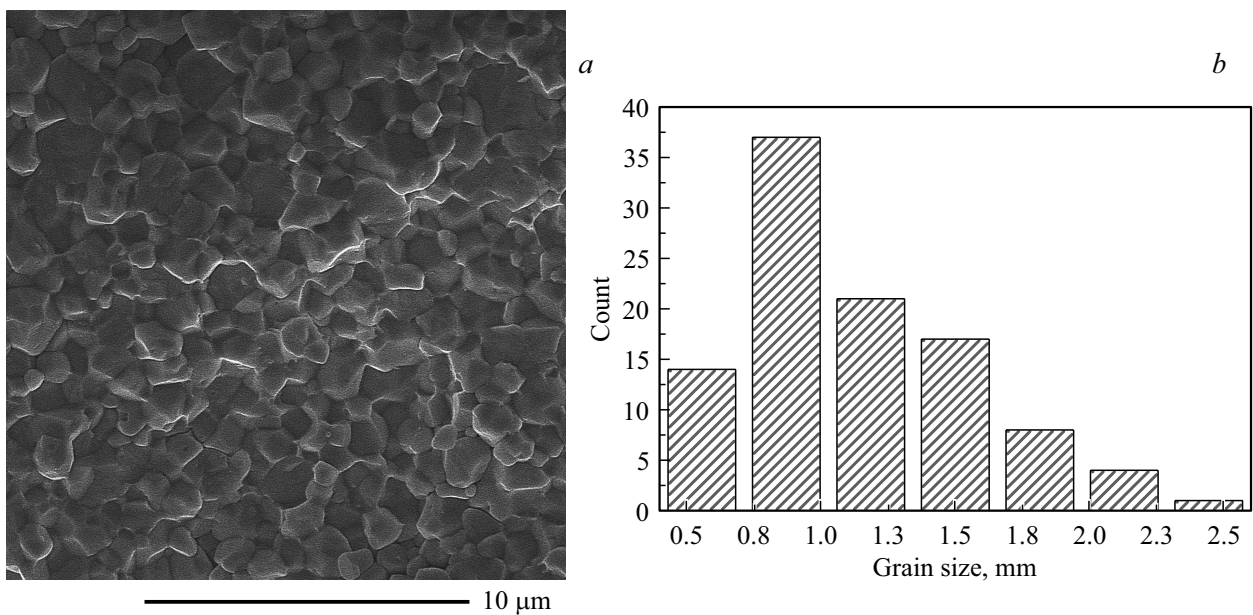


Рис. 4. *a* — электронное изображение торца керамики, полученной в результате модифицированного двухстадийного обжига, и *b* — гистограмма распределения зерен по размерам.

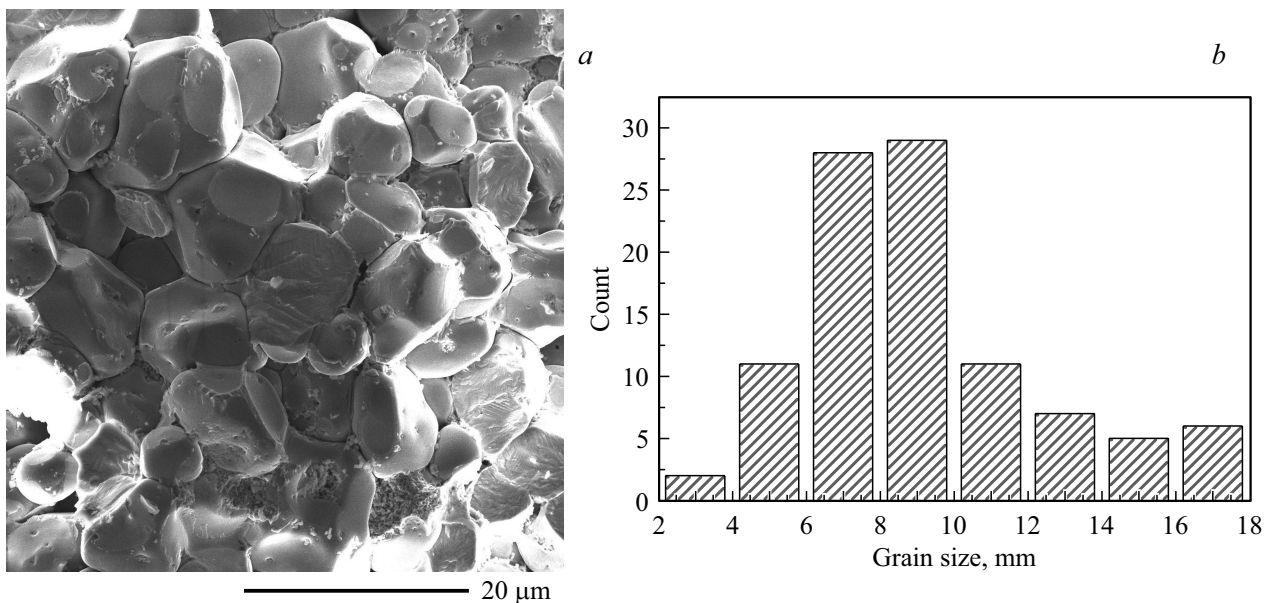


Рис. 5. *a* — электронное изображение торца керамики, полученной в результате одностадийного обжига, и *b* — гистограмма распределения зерен по размерам.

То есть, и при нелинейном двухчасовом снижении температуры печи происходит ограничение подвижности и торможение движения границ зерен. На электронном изображении керамики, полученной при двухстадийном режиме охлаждения, видны тройные точки соприкосновения границ зерен, которые могут также служить каналами повышения мобильности для диффузии границ зерен (рис. 6).

Таким образом, модифицированная двухстадийная технология охлаждения дает возможность „выращивать“ зерна нужного размера подбором температур T_1 и T_2 и

временем выдержки при этих температурах. Сравнение одностадийного и модифицированного двухстадийного режимов указывает на то, что для традиционного и модифицированного двухстадийного режимов этапом формирования керамики, определяющим средний размер зерна, является не стадия снижения температуры от T_1 до T_2 , а второй этап двухстадийного процесса, т.е. длительный низкотемпературный обжиг.

В литературе описано влияние микроструктуры на пьезоэлектрические характеристики керамики [10,11]. В первую очередь снижение размера зерна увеличи-

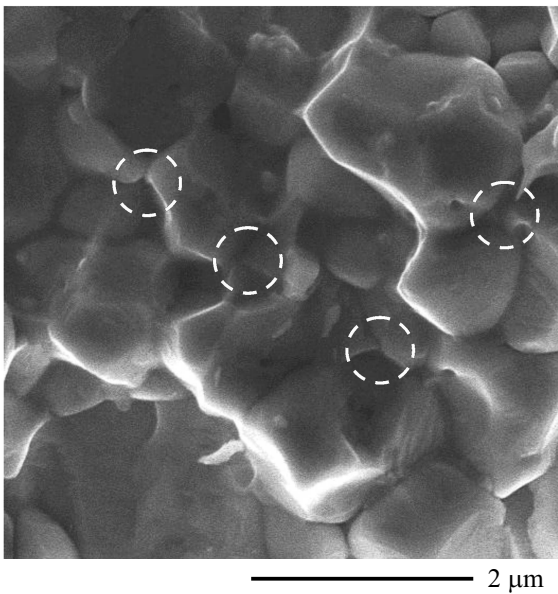


Рис. 6. Электронное изображение керамики, синтезированной с применением модифицированной двустадийной технологии. Типичные тройные точки соприкосновения границ зерен отмечены штриховыми окружностями.

вает плотность керамики. Как показано в настоящей работе, применение модифицированного двустадийного обжига приводит к увеличению плотности от 95 до 97% от теоретической. В работе [8] получено, что BSPT имеет максимальное значение параметра $d_{33} = 520 \text{ pC/N}$ в керамике с размером зерен в пределах $0.8\text{--}1.5 \mu\text{m}$. Проведенные нами измерения пьезоэлектрического отклика поляризованной керамики со средним размером зерна около 800 nm (рис. 4, *b*), синтезированной предложенным модифицированным двустадийным методом, продемонстрировали высокое значение пьезомодуля $d_{33} = 525 \text{ pC/N}$. В то же время, в результате двустадийного обжига с режимом принудительным охлаждением от температуры T_1 до T_2 полученный пьезомодуль d_{33} равнялся 520 pC/N [10]. Величина пьезомодуля $d_{33} = 525 \text{ pC/N}$ является одной из максимальных, достигнутых для пьезокерамики BSPT, и указывает на улучшенные пьезоэлектрические свойства этого состава при изготовлении с помощью модифицированной двустадийной технологии.

4. Заключение

С помощью предложенной модифицированной технологии двустадийного обжига без принудительного охлаждения между первой и второй стадиями спекания проведен синтез высокотемпературной керамики состава $0.36\text{BiScO}_3\text{--}0.64\text{PbTiO}_3$ (BSPT). Сформированная керамика характеризуется средним размером зерна $\sim 800 \text{ nm}$, что обеспечивает высокую плотность, достигающую 97% от теоретической. Таким образом, модель,

которая предполагает замораживание точек соприкосновения зерен на втором этапе обжига, что препятствует миграции границ при продолжающейся диффузии по границам зерен, описывает и результаты, полученные в режиме естественного охлаждения (вместе с остыванием печи) от T_1 до T_2 . Полученные образцы керамики BSPT, синтезированные с использованием модифицированной технологии, демонстрируют максимальное значение параметра $d_{33} = 525 \text{ pC/N}$, что несколько превышает $d_{33} = 520 \text{ pC/N}$, полученного для образцов, синтезированных методом двустадийного обжига с режимом принудительным охлаждением. Предложенный метод демонстрирует возможность и преимущество изготовления высококачественной пьезокерамики BSPT по упрощенной технологии без этапа принудительного охлаждения за счет естественного нелинейного охлаждения от температуры T_1 до T_2 . Представляется, что предложенный модифицированный метод двустадийного обжига может успешно применяться и для синтеза пьезоэлектрической керамики других составов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] К. Окадзак. Технология керамических диэлектриков. Энергия, М. (1976). 336 с. [K. Okazaki. Ceramic Engineering for Dielectrics. Gakken-sha Publishing, Tokyo (1969)].
- [2] A.J. Bell. J. Eur. Ceram. Soc. **28**, 7, 1307 (2008).
- [3] X.-H. Wang, I.-W. Chen, X.-Y. Deng, Y.-D. Wang, L.-T. Li. J. Adv Ceram. **4**, 1, 1 (2015).
- [4] D. Bochenek, A. Chrobak, G. Dercz. Materials **15**, 23, 8461 (2022).
- [5] М.А. Мараховский, А.А. Панич. В сб. тр. конф. „Компьютерные и информационные технологии в науке, инженерии и управлении „КОМТЕХ-2022“ Таганрог, 8–10 июня (2022).
- [6] R.E. Eitel, C.A. Randall, T.R. Shrout, Seung-Eekpark. Jpn. J. Appl. Phys. **41**, Part 1, 4A, 2099 (2002).
- [7] J. Chaigneau, J.M. Kiat, C. Malibert, C. Bogicevic. Phys. Rev. B **76**, 9, 094111 (2007).
- [8] Y. Dong, Z. Zhou, R. Liang, X. Dong. J. Am. Ceram. Soc. **103**, 9, 4785 (2020).
- [9] I.W. Chen, X.H. Wang. Nature **404**, 6774, 168 (2000).
- [10] T.T. Zou, X.H. Wang, W. Zhao, L.T. Li. J. Am. Ceram. Soc. **91**, 1, 121 (2008).
- [11] H. Amorín, R. Jiménez, J. Ricote, T. Hungria, A. Castro, M. Algueró. J. Phys. D **43**, 28, 285401 (2010).
- [12] I. Favero, K. Karrai. Nature Photon. **3**, 4, 201 (2009).
- [13] X. Gao, J. Yang, J. Wu, X. Xin, Z. Li, X. Yuan, X. Shen, S. Dong. Adv. Matter. Technol. **5**, 1, 1900716 (2019).
- [14] N. Savage. Nature Photon. **2**, 10, 636 (2008).
- [15] T. Bifano. Nature Photon. **5**, 1, 21 (2009).
- [16] S. Chen, X. Dong, C. Mao, F. Cao. J. Am. Ceram. Soc. **89**, 10, 3270 (2006).

- [17] Е.П. Смирнова, В.Н. Климов, Е.Г. Гук, П.А. Панкратьев, Н.В. Зайцева, А.В. Сотников, Е.Е. Мухин. *ФТТ* **65**, 11, 1971 (2023).
- [18] U. Sutharsini, M. Thanishaichelvan, R. Sing. (2018). <https://doi.org/10.5772/68083>
- [19] Z. Dai, J. Xie, W. Liu, S. Ge, M. Fang, D. Lin, L. Pang, H. Ji, S. Zhou, X. Ren. *Mater. Lett.* **241**, 8, 55 (2019).
- [20] А.А. Панич, С.Н. Свирская, Е.В. Карюков, А.В. Скрылев, А.Ю. Малыхин, Т.В. Вотинова. *Современные проблемы науки и образования* 3 (2014). <https://science-education.ru/ru/article/view?id=13149>
- [21] U. Czubayko, V. Sursaeva, G. Gottstein, L. Shvindlerman. *Acta Mater.* **46**, 16, 5863 (1998).
- [22] G. Gottstein, A. King, L. Shvindlerman. *Acta Mater.* **48**, 2, 397 (2000).
- [23] M. Wegner, J. Leuthold, M. Peterlechner, X. Song, S.V. Divinski, G. Wilde. *J. Appl. Phys.* **116**, 9, 093514 (2014).

Редактор Е.В. Толстякова