

Рисунок 4 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образцов состава  $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})\text{O}_3-0,8(\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$

Ионы ванадия  $\text{V}^{5+}$  имеют ионный радиус намного меньше радиусов ниобия, цинка и циркония. Наиболее вероятно, что ионы  $\text{V}^{5+}$  замещает ионы  $\text{Ti}^{4+}$  и также вносит дополнительный заряд  $+1$ . Поскольку радиус иона ванадия намного меньше, чем ионный радиус титана, то введения ионов  $\text{V}^{5+}$  приводит к возникновению локальных деформаций около него, поэтому, несмотря на дополнительный заряд, значения диэлектрической проницаемости ниже, чем у нелегированных образцов. Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что при получении пьезокерамических материалов на основе системы  $0,2\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})\text{O}_3-0,8(\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  использование метода механоактивации приводит к снижению температуры синтеза на  $100\dots 150^\circ\text{C}$  и улучшению пьезопараметров. Показано, что наиболее высокие параметры ( $\epsilon=2100$ ,  $d_{31}=180\cdot 10^{-12}$  Кл/Н,  $k_p=0,58$ ,  $T_K=305^\circ\text{C}$ ) можно получить на составах, легированных ионами галлия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ki Hyun Yoon, Jung Cho, and Dong Heon Kang / Ki Hyun Yoon // Materials Research Bulletin. – 1999. – Vol. 34. № 9. – P. 1451-1461.
2. Vittayakorn N., Rujijanagul G., Tunkasiri T. and al., / N. Vittayakorn // Materials Science and Engineering. – 2004. – Vol. 108, Issue 3, 15 May.
3. Vittayakorn N., Rujijanagul G., Tan X. and al., / N. Vittayakorn // J Electroceram. – 2006. – Vol. 16.

УДК 537.226

Акимов А.И.<sup>1</sup>, Савчук Г.К.<sup>2</sup>, Жуковец Д.А.<sup>1</sup>

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СПЕКАНИЯ

ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»  
Белорусский национальный технический университет, г. Минск,  
Республика Беларусь

It is established, that the piezoceramic materials on the basis of  $0,41\text{PNN}-0,23\text{PZ}-0,36\text{PT}$  solid solutions can be received on liquid-phase sintering procedure at temperatures  $960-1100^\circ\text{C}$ . It is received, that introduction of micro additives

leads to change of parameters of a crystal lattice and growth of temperature of phase transition. The perspective of use of 0,41PNN-0,23PZ-0,36PT ceramics for creation on its basis of functional elements of multilayered devices is shown

Для изготовления многослойных пьезоэлектрических устройств необходимы керамические материалы с высокими пьезопараметрами и низкими температурами спекания. Низкие температуры спекания позволят одновременно с процессом спекания материала производить вжигание электродов металлизации серебра, что сделает технологию их производства более эффективной.

Известно, что наиболее высокими пьезоэлектрическими параметрами по сравнению с другими системами обладают керамические материалы на основе твердых растворов  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$  (PNN-PZ-PT) [1]. Согласно фазовой диаграмме твердые растворы системы PNN-PZ-PT могут иметь псевдокубическую, тетрагональную и ромбоэдрическую кристаллические структуры. Как показали проведенные исследования [1-2], наилучшими пьезоэлектрическими свойствами обладают керамики с псевдокубической структурой, составы которых лежат вблизи морфотропной области. Недостатком при получении материалов с псевдокубической структурой являются высокие температуры спекания.

Целью данной работы являлось изучение физических свойств и особенностей кристаллической структуры пьезокерамических материалов на основе системы PNN-PZ-PT с псевдокубической структурой в зависимости от условий их получения.

Образцы керамических пьезоэлектрических материалов для исследований были получены в лаборатории электронной керамики НПЦ НАН Беларуси по материаловедению г. Минска по двухстадийной керамической технологии. Первой стадией является процесс синтеза твердых растворов, который осуществлялся методом твердофазных реакций при температурах (950...1000)°C в закрытых тиглях в течение 2...8 часов. На второй стадии процесс спекания производился по двум механизмам: твердофазному без легирования и жидкофазному с легированием твердых растворов оксидами меди и цинка. При твердофазном спекании температура спекания составляла 1200...1220°C. При жидкофазном механизме для снижения температуры спекания в порошки синтезированных твердых растворов PNN-PZ-PT перед спеканием вместе со связкой вводились от 1 до 5 масс. % оксидов ZnO и SiO. Процесс спекания производился в течение 2...6 часов, при этом температура спекания варьировалась от 940 °C до 1100 °C. Проводились рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы получаемых керамических образцов; исследование электрофизических свойств материалов с псевдокубической структурой, полученных по двум механизмам спекания, проводилось на керамических образцах двух типов: поляризованных (PNNZT-П) и неполяризованных (PNNZT-НП).

Проведенные нами исследования для составов твердых растворов 0,5PNN-0,5(PZ-PT), 0,5PNN – 0,345PT – 0,155PZ, 0,41PNN – 0,36PT – 0,23PZ системы  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$  показали, что твердые растворы с

псевдокубической решеткой, обладают наиболее высокими пьезоэлектрическими характеристиками при соотношении  $0,41\text{PNN} - 0,36\text{PT} - 0,23\text{PZ}$ . В результате исследований керамических образцов, спекаемых по твердофазному механизму, получено, что наибольшую плотность ( $\rho = 8,15 \text{ г/см}^3$ , что составляет 93% от теоретической плотности) имеют пьезоэлектрические материалы, спекание которых производилось в течение 2...4 ч при температурах 1200...1220 °С.

Рентгенофазовый анализ (рис. 1) и микроструктурные исследования (рис.2) керамик, получаемых по жидкофазному механизму спекания, позволили определить условия, при которых образцы были однофазными и не содержали пироклорной фазы. Такими условиями являются: введение на стадии спекания 3 мас.% ZnO и 1 мас.% CuO и спекание при температуре 960...1080°С в течение 2...4 ч (рис. 1).

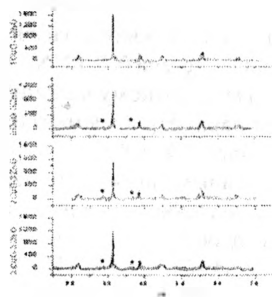


Рисунок 1 – Рентгенограммы пьезо-керамических образцов состава  $0,41\text{PNN}-0,23\text{PZ} - 0,36\text{PT}$ , спекаемых при температуре 960 С в течение 4 ч, в зависимости от массового соотношения вводимых добавок CuO и ZnO (■ - фаза пироклора).

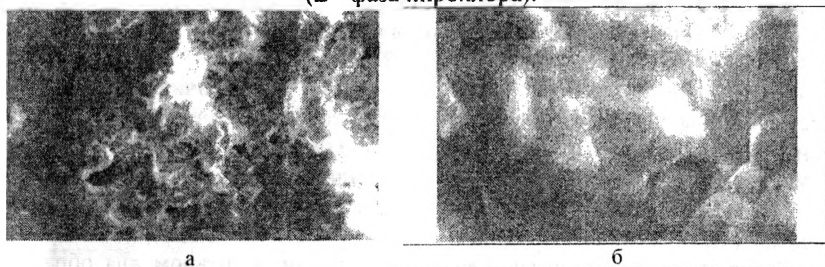


Рисунок 2 – Микрофотографии зернистой структуры керамики  $0,41\text{PNN}-0,36\text{PT}-0,23\text{PZ}$ , легированной 3 мас.% ZnO и 1% CuO, полученные при увеличении а)  $\times 5000$ ; б)  $\times 20000$ .

Изучение зернистой структуры керамик, спекаемых по жидкофазному механизму, показало, что размер зерен варьируется от 1 мкм до 3 мкм (по

твердофазному механизму 4...6 мкм). При этом введенные микродобавки в виде стеклофазы распределены в межзеренном пространстве.

Для керамики, полученных при твердофазном спекании, методом Ривельда проведено уточнение параметров элементарной кристаллической ячейки в рамках пространственной группы  $Pm-3m$ . (рис. 3).

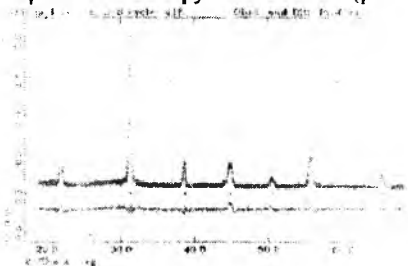


Рисунок 3 – Экспериментальная и рассчитанная рентгеновские дифрактограммы для образцов состава 0,41PNN - 0,36PT - 0,23PZ, спеченных по твердофазному механизму

В результате уточнения параметр  $a$  элементарной кристаллической ячейки составляет 4,04136, ее объем –  $V=66,0^3$ .

Вычисленные, по уточненным значениям параметров псевдокубической кристаллической структуры, значения основных межатомных расстояний для керамических образцов с твердофазным механизмом спекания составили: Pb-(Ti, Zr, Ni, Nb) – 3,49992(6), Pb-O - 2,85767(1), Ti-O - 2,02068(4). Уточнение параметров структуры для образцов, спекаемых по жидкофазному механизму, показало, что наблюдается уменьшение параметра  $a$  элементарной кристаллической ячейки. Так как введение добавок ZnO и CuO приводит к изменению параметров кристаллической структуры, то это говорит о том, что микродобавки частично растворяются в исходном твердом растворе, а частично присутствуют в виде второй фазы и распределены в межзеренном пространстве.

Для образцов, содержащих 3 масс. % ZnO и 1 масс. % CuO ( $T_{сн}=1060^{\circ}C$ ), значение параметров  $a=4,03396$  и  $V=65,644^3$ . Величины межатомных расстояний для образцов, получаемых по жидкофазному механизму спекания, равны: Pb-(Ti, Zr, Ni, Nb) – 3,49351(3), Pb-O - 2,85244(7), Ti-O - 2,01698(2).

Увеличение температур спекания при жидкофазном механизме от  $960^{\circ}C$  до  $1100^{\circ}C$  приводит к изменению параметра кристаллической решетки в пределах (4,03394 - 4,03398).

Сокращение длины связи между кислородом и титаном для образцов, полученных по жидкофазному механизму, должно приводить к уменьшению дипольного момента элементарной кристаллической ячейки, что в свою очередь должно снижать температуру Кюри.

Однако, по результатам эксперимента (рис. 4), наблюдается рост значений температуры фазового перехода  $T_c$  сегнетоэлектрик-параэлектрик для керамики, содержащих микродобавки, на 23...49  $^{\circ}C$  по сравнению с керамикой, получен-

ной по твердофазному механизму спекания. При этом с увеличением количества  $\text{CuO}$  растет и значение диэлектрической проницаемости в точке Кюри.



Рисунок 4 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образцов, спеченных по твердофазному и жидкофазному механизмам

Это объясняется наличием стеклофазы в межзеренном пространстве, что приводит к росту локальных напряжений, то есть к увеличению жесткости доменной структуры относительно трансляционных смещений границ. А это говорит о том, что процесс разрушения доменной структуры энергетически затруднен и требует больших затрат энергии, что и является причиной смещения температуры фазового перехода в сторону более высоких температур.

Результаты исследований пьезоэлектрических свойств изучаемых керамик представлены в табл. 1

Образцы, полученные по жидкофазному механизму спекания, имеют наиболее высокие пьезоэлектрические параметры ( $d_{31}=610$  пКл/Н;  $k_p=0,86$ ,  $\mu_{11}=7,86 \cdot 10^{-3}$  Вм/Н) при температуре спекания  $1000^\circ\text{C}$ . Значения пьезоэлектрических параметров для керамики с твердофазным процессом спекания согласуются с данными, представленными в [3]. Пьезоэлектрическая керамика, спекаемая по жидкофазному механизму при температуре  $960^\circ\text{C}$ , имеет пьезочувствительность и коэффициент электромеханической связи такого же порядка, что и образцы, полученные твердофазным спеканием при температуре  $1200^\circ\text{C}$ . При этом значение пьезомодуля  $d_{31}$  у керамики при жидкофазном механизме спекания при температуре  $960^\circ\text{C}$  выше, чем у керамики с твердофазным механизмом спекания.

Таблица 1 – Пьезоэлектрические параметры керамики состава 0,41PNN – 0,36PT – 0,23PZ в зависимости от температуры спекания и величины микродобавок

Состав 0,41PNN-0,36PT-0,23PZ, температура спекания	Пьезомодуль $d_{33}$ , пКл/Н	Пьезомодуль $d_{31}$ , пКл/Н	Коэффициент электромеханической связи, $k_p$	Пьезочувствительность $\mu_{31} \cdot 10^3$ , Вм/Н
10%CuO-0%ZnO, $1200^\circ\text{C}$	790	380	0,69	6,8
1%CuO-3%ZnO, $1100^\circ\text{C}$	1380	660	0,58	2,03
1%CuO-3%ZnO, $1060^\circ\text{C}$	1200	520	0,70	5,17

1%CuO-3%ZnO, 1000°C	1400	610	0,86	7,86
1%CuO-3%ZnO, 960 °C	1020	440	0,66	6,45

Таким образом, однофазные керамические материалы с псевдокубической кристаллической структурой, полученные при самой низкой температуре 960°C, сохраняют высокие значения пьезопараметров, поэтому могут быть эффективно использованы для изготовления многослойных устройств с одновременным нанесением серебряных электродов, у которых температура спекания порядка 970°C.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zhu X., Meng Z. // J. Mater. Sci. 1996, vol.31, P.2171-2179.
2. Буянова, Е.А., Стрелец, П.Л., Серова, И.А. Исупов, В.А. // Известия академии наук СССР. Серия физическая. – 1965. – Т. XXIX, №11. – С.2042-2044.
3. Edward F. Alberta, Aram S. Bhalla // Inter. J. of Inorg. Materials. –2001. vol.3. – P.987-995.

УДК 666.655:548.75

Акимов А.И.<sup>1</sup>, Савчук Т.К

#### УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЧ-МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МАЛОГАБАРИТНЫХ АНТЕНН

<sup>1</sup>ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»  
<sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет,  
 г. Минск, Республика Беларусь

Dielectric properties of ceramic materials of the  $Zn_2TiO_4 - TiO_2$  binary system are studied. The influence of the  $Sn^{+2}$ ,  $Sb^{+3}$ ,  $Bi^{+3}$  doping ions on dielectric properties of ceramic samples of the  $Zn_2TiO_4 - TiO_2$  system is investigated. It is found that the SHF materials with  $\epsilon < 30$  and  $tg\delta$  of about 0.0001 can be prepared by modifying the  $Zn_2TiO_4 - TiO_2$  ceramics. It is shown that the modified ceramics of the  $Zn_2TiO_4 - TiO_2$  system have great potential for development of microwave devices, including compact ceramic-based antennas

Антенна – один из важнейших компонентов подсистемы беспроводной связи. Современные антенны обычно представляют собой малогабаритные устройства. Возможность широкого применения малогабаритных керамических антенн обеспечивается их уникальными свойствами (малые габариты и масса, высокая добротность, устойчивость к различным дестабилизирующим воздействиям и т.д.).

При выборе керамических материалов для изготовления малогабаритных антенн наряду с достижением миниатюризации следует обеспечить необхо-