

## Способ изготовления сегнетопьезокерамики на основе метаниобата лития

*Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, И.Н. Андрюшина, В.А. Чернышков,*

*К.П. Андрюшин*

*Южный федеральный университет, Ростов - на - Дону*

**Аннотация:** В работе изложены результаты исследования сегнетопьезокерамики метаниобата лития (МНЛ), полученной твердофазным синтезом (ТФС), с последующим спеканием по обычной керамической технологии (ОКТ), в сравнении с данными, известными для горячепрессованных образцов. Показана перспективность метода ТФС+ОКТ, а также модифицирования МНЛ различными оксидами.

**Ключевые слова:** сегнетопьезокерамика, метаниобат лития, твердофазный синтез, обычная керамическая технология, электрофизические свойства, высокотемпературная техника.

Ввиду того, что соединения свинца обладают значительной токсичностью, в последние годы ведутся интенсивные работы по поиску альтернативных материалов, инициированные, в огромной степени, вступлением в силу нового Положения о защите окружающей среды, принятого Евросоюзом [1]. Настоящий закон ограничивает использование свинца, кадмия, ртути, гексавалентного хлора и дубромзамещённых свободных радикалов. Особо оговорено исключение соединений свинца из состава специальной электротехнической керамики (пьезокерамики). Подобные ограничения в ближайшее время будут введены в США и Японии [2-4]. В связи с этим возникает острая необходимость перехода на использование несвинецсодержащих экологически чистых пьезокерамик, композитов [5], наноструктур [6].

Наибольший интерес вызывают материалы ПКР-35 и ПКР-61 [7], обладающие свойственными для всех ниобатов щелочных металлов низкими плотностью, диэлектрической проницаемостью, высокой скоростью звука и широким спектром механической добротности, что делает их незаменимыми

в СВЧ-технике. При этом, первый обладает высокой механической добротностью при достаточных пьезоэлектрических параметрах. Второй имеет экстремально высокую рабочую температуру ( $T_{раб.}$  950°C) и выраженную анизотропию свойств, что позволяет использовать его и в дефектоскопии. Но, несмотря на свою уникальность, описанные материалы не нашли широкого применения. Это обусловлено дорогостоящим методом их получения (горячее прессование, ГП, использующее технологическую оснастку высокой стоимости, изготавливаемую, к тому же, за рубежом) [8]. В связи с этим, целью настоящего исследования явилась разработка технологии изготовления данных материалов без применения ГП.

В работе изложены результаты исследования пьезокерамики на основе метаниобата лития (ПКР-61), содержащей  $Li_2O$ ,  $Nb_2O_5$  и  $CaO$  при следующем соотношении компонентов, масс. %  $Li_2O$  10,03-10,10;  $Nb_2O_5$  89,22-89,87;  $CaO$  0,03-0,75.

Термогравиметрически и рентгенографически исследовано взаимодействие карбоната лития и пятиоксида ниобия, смешанных в различных диспергирующих средах: воде (1), этиловом спирте (2), ацетоне (3), воздухе (4), изучена кинетика спекания шихт с различной химической предысторией. Установлено влияние диспергирующей среды на протекание реакции образования МНЛ: в шихтах (2,4) взаимодействие  $Li_2CO_3$  и  $Nb_2O_5$  происходит в одну стадию, в достаточно узком интервале температур, при переходе к (1) и (3) процесс становится многостадийным с образованием промежуточного продукта  $Li_2O \cdot 3Nb_2O_5$ . Такое усложнение процесса образования МНЛ явилось следствием различной реакционной способности соответствующих шихт за счёт взаимодействия карбоната лития с жидкой средой, вызывающей появление гидратов и сольватов лития [9]. Это же сказалось и на кинетике уплотнения: установлено уменьшение скорости уплотнения в ряду шихт 3→4→2→1. Наиболее эффективным оказалось

---

смешение компонентов в спирте и в воздушной средах, обеспечивающих достаточно высокую скорость их спекания, формирование на их основе высокоплотной керамики с наиболее совершенной кристаллической структурой и равновесной микроструктурой.

Далее, используя вышеприведенные результаты, материал был получен твердофазным одностадийным синтезом (ТФС) при  $T_{сум.л}=820^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=5\text{ч}$ . с последующим спеканием по обычной керамической технологии (ОКТ) (без приложения давления) при температуре  $T_{сн.}=1150^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=2\text{ч}$ . После мехобработки образцы подвергались поляризации («масляная» поляризация).

Ниже приведены параметры полученных образцов в сравнении с горячепрессованными, изготовленными под давлением  $600\text{ кг/см}^2$ : ТФС+ГП -  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0=48$ ;  $K_p=0,015$ ;  $K_t=0,29$ ;  $K_t/K_p=19,33$ ;  $d_{33}=12\text{ пКл/Н}$ ;  $|d_{31}|=0,51\text{ пКл/Н}$ ;  $d_{33}/|d_{31}|=23,53$ ;  $Q_m<100$ ; ТФС+ОКТ -  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0=45$ ;  $K_p=0,068$ ;  $K_t=0,31$ ;  $K_t/K_p=4,56$ ;  $d_{33}=9\text{ пКл/Н}$ ;  $|d_{31}|=1,5\text{ пКл/Н}$ ;  $d_{33}/|d_{31}|=6$ ;  $Q_m=20$ . ( $\varepsilon_{ij}/\varepsilon_0$ -относительные диэлектрические проницаемости,  $K_{ij}$ -коэффициенты электромеханической связи,  $d_{ij}$ -пьезомодули,  $Q_m$ -механическая добротность).

Кроме того, проведено исследование влияния гетеровалентного модифицирования на структуру, микроструктуру и диэлектрические свойства керамики МНЛ. Выбраны следующие группы модификаторов (М):

1. Двухвалентные  $\text{Ca}(0,02\div 2,0)$  ат.%,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mg} - (0,5\div 5,0)$  ат.%,
2. Трехвалентные  $\text{La}(0,2\div 2,0)$  ат.%,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Al} - (0,5\div 5,0)$  ат.%,
3. Четырехвалентные  $\text{Zr}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ti} - (0,5\div 2,0)$  ат.%,
4. Шестивалентные  $\text{U} - (0,2\div 2,0)$  ат.%,  $\text{W} - (0,5\div 5,0)$  ат.%

Модифицирующие элементы вводились в виде оксидов сверхстехиометрического состава.

По характеру воздействия на электрофизические свойства выделено 3 группы М: доноры -  $\text{La}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$  - увеличивающие  $\rho_v$  и  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ , уменьшающие  $\text{tg}\delta$  (при этом степень увеличения  $\rho_v$  убывает в

последовательности  $La \rightarrow Ca \rightarrow Mg \rightarrow Zn$ ); акцепторы –  $Sc, Fe, Cr, U$  – уменьшающие  $\rho_v$ , увеличивающие  $tg\delta$  и  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  (при этом усиление акцепторных свойств происходит при переходе от  $Sc (Fe)$  к  $Cr$ , т.е. при уменьшении поляризуемости). Характер изменения параметров при введении указанных  $M$  подтверждает  $p$  – тип проводимости в МНЛ. В третью группу входят,  $Zr, Sn, Ti, Al, W$ , приводящие к сложному поведению  $\rho_v$  за счёт изменения валентности  $M (W^{6+ \rightarrow 4+})$ , их ограниченной растворимости ( $Ti, Zr$ ), особенностей микроструктуры ( $Zr, Ti, Sn, W$ ).

В модифицированной керамике МНЛ выделено 4 области (I-IV) температур с энергиями проводимости I- $w_1=0,65$ эВ при  $400 K < T < 560 K$ ; II- $w_2=0,92$ эВ при  $560 K < T < 680 K$ ; III-  $w_3=0,96$ эВ при  $680 K < T < 860 K$ ; IV- $w_4=0,79$ эВ при  $860 K < T < 1110 K$ , различающиеся типами электропроводности: I- обусловлена атомными дефектами (вакансиями Li и O), II- примесная ионная за счёт M-ионов; III- примесная ионная за счёт примесей в сырье; IV- обусловлена электронными дефектами возникающими дополнительно в решётке при введении гетеровалентных M. Установлен немонотонный характер  $w_i$  и температур изломов  $T_i$  (на кривых  $lg\delta=f(1/T)$ ) от содержания M. По-видимому, это объясняется тем, что атомный механизм компенсации оказывается доминирующим лишь, начиная с некоторой концентрации M, а до этой концентрации имеет место электронная компенсация.

Как видно из приведенных данных, материал на основе пьезокерамики метаниобата лития (ПКР 61), полученный по ТФС+ОКТ, приближается по параметрам к ГП образцам и может быть использован в электротехнических устройствах, находящихся под воздействием ультравысоких температур [10].

Показана также эффективность гетеровалентного модифицирования как метода направленного изменения свойств МНЛ.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части гос. задания, темы №№1927 (213.01-11/2014-21), 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К; ФЦП (Соглашение N 14.575.21.0007).

### Литература

1. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment. // Official Journal of the European Union. 2003. № 37. P. 19 – 23.
2. Резниченко Л.А., Вербенко И.А. Развитие бессвинцового сегнетопъезоматериаловедения на рубеже тысячелетий // Сб-к трудов Первого Международного междисциплинарного симпозиума «Бессвинцовая сегнетопъезокерамика и родственные материалы: получение, свойства, применения (ретроспектива- современность- прогнозы)» («LFFC-2012»). 3-7 сентября 2012, г. Ростов-на-Дону – п. Лоо. 2012. г. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ. С. 9-19.
3. Вербенко И.А., Резниченко Л.А. Бессвинцовая сегнетоэлектрическая керамика на основе ниобатов щелочных металлов: история, технология, перспективы// Сб-к трудов Второго Международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Анализ современного состояния и перспективы развития» («LFPM-2013»). 2-6 сентября 2013, г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе. 2013. г. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ. Т.1. С.52-64.
4. Вербенко И.А. Бессвинцовая керамика. Развитие направления в 2013-2014 годах // Сб-к трудов Третьего Международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Анализ современного состояния и перспективы развития»

(«LFPM-2014»). 2-6 сентября 2014, г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе. 2014. г. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ. Т. 1. С. 1-12.

5. Кабиров Ю.В., Гавриляченко В.Г., Богатин А.С., Чупахина Т.И., Русакова Е.Б., Чебанова Е.В. Стеклокомпозиты на основе магнитного полупроводника  $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$  как функциональные материалы // Инженерный вестник Дона, 2014, №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2605.

6. Фиговский О. Новейшие нанотехнологии // Инженерный вестник Дона, 2012, №1 URL: ivdon.ru/magazine/archive/nly2012/725.

7. Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Сахненко В.П., Клевцов А.Н., Дудкина С.И., Шилкина Л.А., Дергунова Н.В., Рыбнянец А.Н. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна сегнетопъезоэлектрических материалов // Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ.: 2001. Т.1. -408с. Т.2. -365с.

8. Naertling G. H. Properties of Hot-Pressing Ferroelectric Alkali Niobate Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1967. V.50. №6. P 329-330.

9. Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Алёшин В.А. Жидкая фаза в ниобатах щелочных металлов //Сб-к Матер. 7-го Международного семинара по физике сегнетоэлектриков-полупроводников. 24-27 сентября 1996.г. Ростов-на-Дону: Изд-во МП «Книга». В. 6. С. 149-151.

10. Трубников А.И., Чернышков В.А., Резниченко Л.А. Неохлаждаемые датчики давления газов на основе ниобатной пьезокерамики для работы при температурах до 900 °С // Измерительная техника. 1993. №2. С.44-45.

### References

1. Official Journal of the European Union. 2003. № 37. pp. 19 – 23.
2. Reznitchenko L.A., Verbenko I.A. Sb-k trudov «LFFC-2012». pp.9-19.



3. Verbenko I.A., Reznitchenko L.A. Sb-k trudov «LFPM-2013». V. 1. pp.52-64.
4. Verbenko I.A. Sb-k trudov «LFPM-2014». V. 1. pp.1-12.
5. Kabirov Yu.V., Gavrilyachenko V.G., Bogatin A.S., Chupakhina T.I., Rusakova E.B., Chebanova E.V. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2014, №4 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2605](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2605).
6. Figovskii O. Inženernyj vestnik Dona (Rus), №1 URL: [ivdon.ru/magazine/archive/nly2012/725](http://ivdon.ru/magazine/archive/nly2012/725).
7. Dantsiger A.Ya., Razumovskaya O.N., Reznitchenko L.A., Sakhnenko V.P., Klevtsov A.N., Dudkina S.I., Shilkina L.A., Dergunova N.V., Rybjanets A.N. Rostov-na-Donu: Izd-vo RGU.: 2001. V.1. V.2. 365p.
8. Haertling G. H. J. Am. Ceram. Soc. 1967. V.50. №6. Pp.329-330.
9. Reznitchenko L.A., Razumovskaya O.N., Shilkina L.A., Alyoshin V.A. Sb-k Mater. 7-go Mezhdunarodnogo seminaru po fizike segnetoelektrikov-poluprovodnikov. pp. 149-151.
10. Trubnikov A.I., Chernishkov V.A., Reznitchenko L.A. Izmeritelnaya texnika. 1993. №2. PP.44-45.