

Раздел III. Электроника, нанотехнологии и приборостроение

УДК 666.655

DOI 10.18522/2311-3103-2024-4-152-157

М.А. Мараховский, Л.А. Дыкина, В.В. Филь, А.А. Панич

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСНЫХ ФАЗ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ НА СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ ЦТС

В процессе серийного изготовления сегнетоэлектрических материалов в исходном сырье периодически наблюдаются примеси различного типа и концентрации. Целью исследования было определение влияния примесных фаз присутствующих в исходном сырье на диэлектрические и электрофизические свойства сегнетоэлектрической керамики. В работе методом спектрального анализа исследованы базовые сырьевые компоненты входящие в систему цирконата - титаната свинца на наличие примесных составляющих. В результате была выявлена группа примесных фаз (Sb, Na, Bi, K, Fe) различной концентрации. Модельным объектом исследования был выбран промышленно выпускаемый сегнетоэлектрический материал со структурой перовскита и химической формулой $Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3 + 1\% Nb_2O_5$. Задача исследования состояла в дозированном введении примесных легирующих добавок в состав исходного сегнетоэлектрического материала с целью возможного изменения конечных свойств. В ходе исследования установлена актуальность дозированного введения примесей K и Na в концентрации 1–2 % в систему ЦТС с целью снижения значений относительной диэлектрической проницаемости на 40–45 %. Методом растровой электронной микроскопии установлены зависимости формируемой керамической структуры от введенных примесных легирующих фаз. Установлены закономерности «тип примесной добавки – микроструктура – свойства». В результате исследования подтверждена эффективность дозированного введения примесных легирующих добавок K и Na в целях модификации свойств сегнетоэлектрической керамики системы ЦТС. Такое примесное легирование приводит к повышению значений удельной чувствительности по напряжению (g_{33}) до 34–37 мВ·м/Н. Сегнетоэлектрические материалы такого формата представляют высокий практический интерес для создания акустических преобразователей работающих в режиме приёма.

Сегнетоэлектрический материал; исходное сырьё; примесная фаза; микроструктура; удельная чувствительность по напряжению.

M.A. Marakhovskiy, L.A. Dykina, V.V. Fil, A.A. Panich

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF IMPURITY PHASES OF THE FEEDSTOCK ON THE PROPERTIES OF FERROELECTRIC CERAMICS OF THE PZT SYSTEM

In the process of mass production of ferroelectric materials, impurities of various types and concentrations are periodically observed in the feedstock. The aim of the study was to determine the effect of impurity phases present in the feedstock on the dielectric and electrophysical properties of ferroelectric ceramics. In this work, the basic raw materials components included in the lead zirconate - titanate system for the presence of impurity components were studied by spectral analysis. The results revealed a group of impurity phases (Sb, Na, Bi, K, Fe) of different concentrations. The model object of the study was an industrially produced ferroelectric material with a perovskite structure and the chemical formula $Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3 + 1\% Nb_2O_5$. The objective of the study was the dosed introduction of impurity alloying additives into the composition of the initial ferroelectric material in order to possibly change the final properties. The study established the relevance of the dosed introduction of K and Na impurities at a concentration of 1-2 % into the PZT system in order to reduce the values of relative permittivity by 40-45 %.

The dependences of the formed ceramic structure on the introduced impurity alloying phases have been established by scanning electron microscopy. The regularities of the "type of impurity additive – microstructure – properties" have been established. As a result of the study, the effectiveness of dosed administration of impurity alloying additives K and Na in order to modify the properties of ferroelectric ceramics of the PZT system was confirmed. Such impurity alloying leads to an increase in the values of the specific voltage sensitivity (g_{33}) to 34-37 mV·m/N. Ferroelectric materials of this format are of high practical interest for the creation of acoustic transducers operating in reception mode.

Ferroelectric material; feedstock; impurity phase; microstructure; specific stress sensitivity.

Введение. Процесс серийного изготовления сегнетоэлектрических материалов системы ЦТС зачастую сопряжен с непостоянством качества и квалификации исходного сырья. Такое непостоянство приводит к периодическим трудностям и требует анализа исходного сырья, отработки пробных партий сегнетоэлектрического материала, корректировки технологического процесса из-за присутствия различных примесных фаз в исходном сырье [1–6]. Происхождение примесей и их концентрация в исходном сырье чаще всего варьируются для фиксированного компонента от партии к партии. Наличие таких примесей способно существенно повлиять на конечные свойства сегнетоэлектрических материалов и керамик на их основе [7–11]. Кроме того, наличие примесных фаз зачастую приводит к повышению числа отбракованных керамических изделий при производстве, повышает трудовые-, временные- и энергозатраты.

Целью данной работы было исследование влияния примесных фаз ионов металлов в исходном сырье на электрофизические параметры сегнетоэлектрических материалов. Исследование проводилось с применением передового научного оборудования в условиях реального производства пьезокерамических материалов в «Институте высоких технологий и пьезотехники Южного федерального университета».

Основная часть. Спектральный анализ базового исходного сырья (PbO , ZrO_2 , TiO_2) сегнетоэлектрических материалов системы цирконата-титаната свинца (ЦТС), выполненного на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре (ARL OPTIM[®]X 200W), выявил группу примесных фаз (Sb, Cd, Co, Na, Bi, K, Fe) различной концентрации.

С целью исследования влияния на электрофизические параметры сегнетоэлектрических материалов ионов металлов примесных фаз исходного сырья, было проведено дозированное введение примесных добавок в состав исходного сегнетоэлектрического материала. Концентрация вводимых добавок составляла 0,5–2 %.

В качестве модельного объекта исследования был выбран сегнетоэлектрический материал системы ЦТС со структурой перовскита и номинальной химической формулой $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3 + 1\% \text{Nb}_2\text{O}_5$. Указанный состав характеризуется высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 \sim 1620$ –1980), относительно высокими значениями пьезоэлектрического модуля ($d_{33} \sim 310$ –460 пКл/Н), приемлемой температурной стабильностью ($T_c \sim 290^\circ\text{C}$), а также высокой воспроизводимостью свойств от партии к партии [12–17].

Сегнетоэлектрический материал указанного состава был изготовлен твердофазным синтезом с помолем в планетарной шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 6. Синтез сегнетоэлектрического материала и спекание керамических элементов на его основе проводились в камерной печи Nabertherm L5/13/P330.

Качество спекания керамических элементов оценивалось по результатам рентгенофазового анализа, снимкам микроструктуры, полученным на растровом электронном микроскопе (JEOL JSM-6390LA) и по значениям плотности полученными методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде (аналитические весы AND GH-300).

Микроструктура полученных керамических элементов представлена на рис. 1.

Дозированное введение примесей приводило к формированию пористой структуры керамики по сравнению с микроструктурой исходного состава. Такие изменения сопровождались модификацией комплекса свойств керамических элементов, представленных в табл. 1.

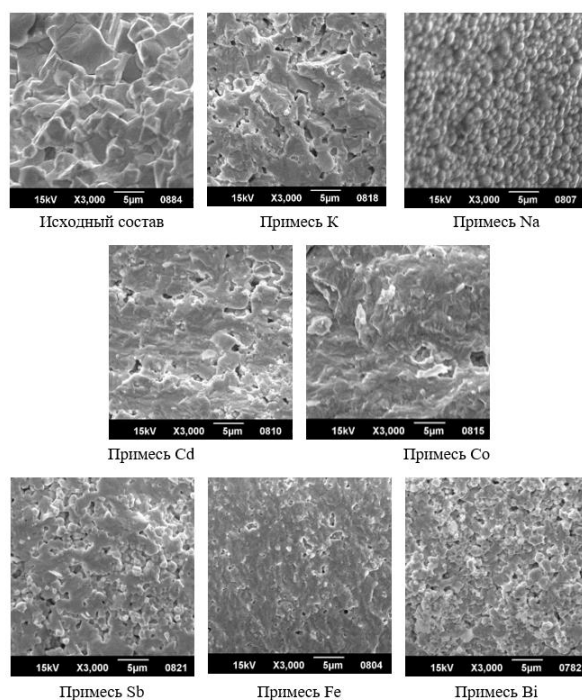


Рис. 1. Микроструктура керамических элементов полученных из исходного сегнетоэлектрического материала, а также с примесями

Таблица 1

Основные свойства исходного сегнетоэлектрического материала, а также с введением примесей

Сегнето-электрич. материал	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	d_{33} , пКл/Н	d_{31} , пКл/Н	g_{33} , мВ·м/Н	V_1^E , м/с
Исходный состав	1620-1980	310-460	150-200	21,6-26,3	2950-3150
Примесь К	726-970	240-320	81-120	37,3-37,4	2820-2910
Примесь Na	956-998	288-308	108-111	34,5-34,8	2860-2900
Примесь Cd	1180-1540	330-380	140-180	24,6-26,9	2970-2980
Примесь Co	912-941	188-196	78-82	20,6-20,8	3260-3280
Примесь Sb	1650-1885	300-420	155-185	18,1-22,2	2790-3000
Примесь Fe	1070-1110	50-70	20-25	4,6-6,3	3420-3430
Примесь Bi	1140-1170	240-255	100-110	21,0-21,9	3290-3350

Дозированное введение примесных фаз приводило к снижению основных свойств сегнетоэлектрического материала на 20–60 %. Наименьший вклад в изменение свойств оказало введение примесной фазы Sb (на 5 %). Из целого ряда полученных свойств, наибольший практический интерес представляли керамические элементы из исходного сегнетоэлектрического материала с примесями К и Na. Примесная фаза К привела к образо-

ванию большого числа пор, формируя менее плотную композиционную структуру керамики, способствующую увеличению анизотропии. Такого рода структура способствовала комплексному изменению свойств сегнетоэлектрической керамики и повышению значений удельной чувствительности по напряжению (g_{33}).

В случае дозированного введения примесной фазы Na, микроструктура керамики обладала зёрнами округлой формы с размерами 1-2 мкм, что в 5-8 раз меньше размеров зёрен керамики исходного состава. Однако, сокращение размеров зёрен приводит к снижению значений относительной диэлектрической проницаемости, поскольку увеличивается концентрация межзёренных границ, не обладающих сегнетоэлектрическими свойствами (рисунок 1). Такое изменение свойств отражается на повышении значений удельной чувствительности по напряжению (g_{33}) (табл. 1).

Данные полученные в процессе исследования соответствуют концентрации вводимых примесей 2 %. Концентрация дозировок вводимых примесных фаз определялась из результатов спектрального анализа исходного сырья. Вероятно, что с повышением концентраций примесей возможно формирование иной керамической структуры и новых конечных свойств.

Выводы. В результате исследования установлены зависимости влияния примесных фаз на диэлектрические и электрофизические свойства сегнетоэлектрической керамики системы ЦТС. Анализ полученных результатов показал актуальность дозированного введения примесей K или Na в концентрации 2 % с целью снижения значений относительной диэлектрической проницаемости на 40-45 % (до значений $\epsilon/\epsilon_0 = 720 - 970$). Это сопровождается повышением значений удельной чувствительности по напряжению (g_{33}) в 1,4 раза. Такой модифицированный состав сегнетоэлектрического материала может быть успешно использован в электронно-акустических преобразователях, работающих в режиме приёма [18–23].

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ: государственное задание в области научной деятельности, проект № FENW-2022-0033.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Haun M.J., Furman E., Jang S.J. et al. Thermodynamic theory of PbTiO_3 // Journal of Applied Physics. – 1987. – 62 8. – P. 3331-3338.
2. Малыхин А.Ю., Дыкина Л.А., Опарина А.Э. [и др.]. Патент № 2024620147 Российская Федерация. 11.01.2024.
3. Bhatti H.S., Hussain S.T., Khan F.A., Hussain S. Synthesis and induced multiferroicity of perovskite PbTiO_3 ; a review // Appl. Surf. Sci. – 2016. – 367, 291.
4. Wight J. Cellular Ceramics—Structure Manufacturing, Properties and Applications. – Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
5. Pabst W., et al. Processing, microstructure, properties, applications and curvature-based classification schemes of porous ceramics / Alan Newton, ed. – NY, Nova Science Publishers Inc., 2017.
6. Lee S.H. et al. Fabrication of porous PZT-PZN piezoelectric ceramics with high hydrostatic figure of merits using camphene-based freeze casting // J. Am. Ceram. Soc. – 2007. – 90 (9). – 2807. – DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01834.x.
7. Zeng T. et al. Effects of pore shape and porosity on the properties of porous PZT 95/5 ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. – 2025 (2007). – 27 (4). – DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.102.
8. IEEE standard on piezoelectricity, in ANSI/IEEE Std. – NY: The Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 1988. – DOI: 10.1109/IEEESTD.1988.79638.
9. Shvetsova N.A. et al. Method of electromechanical characterization of ferroelectric materials, Ferroelectrics. – 2020. – 561 (1), 100. – DOI: 10.1080/00150193.2020.1736921.
10. Aleshin V.A. et al. Piezoelectric properties of layered bismuth-containing ferroelectric ceramics with a high degree of texture // J. Tech. Phys. – 1989. – 59, 152. – DOI: 10.1080/00150190211810.
11. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. – 360 с.
12. Материалы пьезокерамические. Технические условия (отраслевой стандарт) ОСТ 110444 – 87. – М., 1987.
13. Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростов. ун-та, 1983.

14. Панич А.А., Мараховский М.А., Мотин Д.В. Кристаллические и керамические пьезоэлектрики // Инженерный вестник Дона. – 2011. – № 1.
15. Yamada H. Pressureless sintering of PMN-PT ceramics // Journal of the european ceramic society. – 1999. – 19 (6-7). – P. 1053-1056.
16. Lente M.H., Zanin A.L., Assis S.B., Santos I.A., Garcia D., Eiras J.A. Ferroelectric domain dynamics in PMN-PT ceramics // Ferroelectrics. Gordon and Breach Science Publishers. – 2003. – 296. – P. 149-155.
17. Liou Y.C. Stoichiometric perovskite PMN-PT ceramics produced by reaction-sintering process // Materials science and engineering: B. – 2003. – 103 (3). – P. 281-284.
18. Шарапов В.М., Минаев В.Г., Сотула Ж.В., Куницкая Л.Г. Электроакустические преобразователи. – М.: Техносфера, 2013. – 296 с.
19. Бозуш М.В. Пьезоэлектрическое приборостроение. Т. III. Пьезоэлектрические датчики для экстремальных условий эксплуатации. – Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2006. – 335 с.
20. Белинкур Д., Керран Д., Жаффе Г. Пьезоэлектрические и пьезомагнитные материалы и их применение в ультразвуке // Физическая акустика. Т. 1. Ч. А. / под ред. У. Мэзона. – М.: Мир, 1966. – С. 204-324.
21. Ананьева А.А. Керамические приемники звука. – М., 1963.
22. Мараховский М.А., Мараховский В.А., Мирющенко Э.А., Панич Е.А. Исследование возможности создания новых полифазных пьезоматериалов для гидроакустических преобразователей. ГА-2018. – СПб., 2018. – 616 с.
23. Мараховский М.А., Нестеров А.А., Свирская С.Н., Панич А.Е. Изменение механизма спекания порошков пьезоматериалов, как способ снижения температуры формирования плотных керамических каркасов // Инженерный вестник Дона. – 2013. – № 2.

REFERENCES

1. Haun M.J., Furman E., Jang S.J. et al. Thermodynamic theory of PbTiO_3 , *Journal of Applied Physics*, 1987, 62 8, pp. 3331-3338.
2. Malykhin A.Yu., Dykina L.A., Oparina A.E. [i dr.]. Patent № 2024620147 Rossiyskaya Federatsiya. 11.01.2024 [Patent No. 2024620147 Russian Federation. 11.01.2024].
3. Bharti H.S., Hussain S.T., Khan F.A., Hussain S. Synthesis and induced multiferroicity of perovskite PbTiO_3 ; a review, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, 367, 291.
4. Wight J. Cellular Ceramics—Structure Manufacturing, Properties and Applications. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
5. Pabst W., et al. Processing, microstructure, properties, applications and curvature-based classification schemes of porous ceramics, Alan Newton, ed. NY, Nova Science Publishers Inc., 2017.
6. Lee S.H. et al. Fabrication of porous PZT-PZN piezoelectric ceramics with high hydrostatic figure of merits using camphene-based freeze casting, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, 90 (9), 2807. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01834.x.
7. Zeng T. et al. Effects of pore shape and porosity on the properties of porous PZT 95/5 ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2025 (2007), 27 (4). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.102.
8. IEEE standard on piezoelectricity, in ANSI/IEEE Std. NY: The Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 1988. DOI: 10.1109/IEEESTD.1988.79638.
9. Shvetsova N.A. et al. Method of electromechanical characterization of ferroelectric materials, *Ferroelectrics*, 2020, 561 (1), 100. DOI: 10.1080/00150193.2020.1736921.
10. Aleshin V.A. et al. Piezoelectric properties of layered bismuth-containing ferroelectric ceramics with a high degree of texture, *J. Tech. Phys.*, 1989, 59, 152. DOI: 10.1080/00150190211810.
11. Tret'yakov Yu.D. Tverdogaznye reaktsii [Solid-phase reactions]. Moscow: Khimiya, 1978, 360 p.
12. Materialy p'ezokeramicheskie. Tekhnicheskie usloviya (otraslevoy standart) OST 110444 – 87 [Piezoceramic materials. Technical conditions (industry standard) OST 110444 – 87]. Moscow, 1987.
13. Fesenko E.G., Dantsiger A.Ya., Razumovskaya O.N. Novye p'ezokeramicheskie materialy [New piezoceramic materials]. Rostov-on-Don: Izd-vo Rostov. un-ta, 1983.
14. Panich A.A., Marakhovskiy M.A., Motin D.V. Kristallicheskie i keramicheskie p'ezoelektriки [Crystal-line and ceramic piezoelectrics], *Inzhenernyy vestnik Dona* [Engineering Bulletin of the Don], 2011, No. 1.
15. Yamada H. Pressureless sintering of PMN-PT ceramics, *Journal of the european ceramic society*, 1999, 19 (6-7), pp. 1053-1056.
16. Lente M.H., Zanin A.L., Assis S.B., Santos I.A., Garcia D., Eiras J.A. Ferroelectric domain dynamics in PMN-PT ceramics, *Ferroelectrics. Gordon and Breach Science Publishers*, 2003, 296, pp. 149-155.

17. Liou Y.C. Stoichiometric perovskite PMN-PT ceramics produced by reaction-sintering process, *Materials science and engineering: B*, 2003, 103 (3), pp. 281-284.
18. Sharapov V.M., Minaev V.G., Sotula Zh.V., Kunitskaya L.G. Elektroakusticheskie preobrazovateli [Electroacoustic transducers]. Moscow: Tekhnosfera, 2013, 296 p.
19. Bogush M.V. P'ezoelektricheskoe priborostroenie. T. III. P'ezoelektricheskie datchiki dlya ekstremal'nykh usloviy ekspluatatsii [Piezoelectric instrument making. Vol. III. Piezoelectric sensors for extreme operating conditions]. Rostov-on-Don: Izd-vo SKNTS VSh, 2006, 335 p.
20. Belinkur D., Kerran D., Zhaffe G. P'ezoelektricheskie i p'ezomagnitnye materialy i ikh primeneniye v ul'trazvuke [Piezoelectric and piezomagnetic materials and their application in ultrasound], *Fizicheskaya akustika* [Physical acoustics], Vol. 1, Part A., ed. by U. Mezona. Moscow: Mir, 1966, pp. 204-324.
21. Anan'eva A.A. Keramicheskie priemniki zvuka [Ceramic sound receivers]. Moscow, 1963.
22. Marakhovskiy M.A., Marakhovskiy V.A., Miryushchenko E.A., Panich E.A. Issledovanie vozmozhnosti sozdaniya novykh polifaznykh p'ezomaterialov dlya gidroakusticheskikh preobrazovateley. GA-2018 [Study of the possibility of creating new polyphase piezoelectric materials for hydroacoustic transducers. GA-2018]. Saint Petersburg, 2018, 616 p.
23. Marakhovskiy M.A., Nesterov A.A., Svirskaya S.N., Panich A.E. Izmeneniye mekhanizma spevaniya poroshkov p'ezomaterialov, kak sposob snizheniya temperatury formirovaniya plotnykh keramicheskikh karkasov [Changing the sintering mechanism of piezoelectric material powders as a way to reduce the formation temperature of dense ceramic frameworks], *Inzhenernyy vestnik Dona* [Engineering Bulletin of the Don], 2013, No. 2.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор Б.Г. Коноплев.

Мараховский Михаил Алексеевич – Южный федеральный университет; e-mail: marmisha@mail.ru; г. Ростов-на-Дону; Россия; тел.: +79045015431; к.т.н.; начальник сектора.

Дыкина Любовь Александровна – e-mail: diykina@mail.ru; тел.: +79043415495; начальник лаборатории.

Филь Вадим Владимирович – e-mail: vfil@sfedu.ru; тел.: +79889968173; м.н.с.

Панич Александр Анатольевич – e-mail: rctt.rctt@mail.ru; тел.: +79034888887; д.т.н.; директор Института высоких технологий и пьезотехники.

Marakhovskiy Mikhail Alekseevich – Southern Federal University; e-mail: marmisha@mail.ru; Rostov-on-Don, Russia; phone: +79045015431; cand. of eng. sc.; head of the sector.

Dykina Lyubov Alexandrovna – e-mail: diykina@mail.ru; phone: +79043415495; head of the laboratory.

Fil Vadim Vladimirovich – e-mail: vfil@sfedu.ru; phone: +79889968173; junior researcher.

Panich Alexander Anatolievich – e-mail: rctt.rctt@mail.ru; phone: +79034888887; dr. of eng. sc.; director of Institute of High Technologies and Piezotechnics.

УДК 53.088.7

DOI 10.18522/2311-3103-2024-4-157-169

В.В. Сердюков, К.С. Коротков, А.В. Голан, А.Т. Маньшина, С.Е. Калужная

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗНОСТИ ФАЗ В ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ И СВЧ ИНТЕРФЕЙСНЫХ МОДУЛЯХ СИСТЕМ СВЯЗИ С МНОГОУРОВНЕВЫМИ ФОРМАТАМИ МОДУЛЯЦИИ

Целью исследования является расчет и проектирование устройства, измеряющего разности фаз сигналов, с возможностью приема команд управления и передачи результатов через высокоскоростной Ethernet интерфейс. Любой современный измерительный прибор оптического или сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона имеет в своей конструкции важный элемент, без которого невозможно ни одно измерение, а именно – векторный вольтметр, измеряющий сдвиг фаз и отношение амплитуд сигналов. Реализацией таких приборов практически не занимаются и такие разработки в основном являются интеллектуальной собственностью крупных компаний, поэтому проектирование и создание такого устройства в широкодоступном исполнении крайне необходимо и актуально. Рассмотрены современные форматы модуляции и реализация транспондеров по