

*NH<sub>3</sub> 25% water solution as starting materials. According to thermogravimetric data, the loss of water molecules from the oxalate precursor takes place before 200°C, the decomposition rate increases sharply after the loss of first of three oxalate groups at about 360°C and the loss of all oxalate groups is practically complete at 450°C. Thermogravimetry and XRD diffraction patterns of heat treated precursor samples confirm decomposition of oxalate groups before 450°C.*

*In the process of decomposition first crystallization of PbO together with 2PbO·PbCO<sub>3</sub> and 2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub> is observed and pseudocubic perovskite phase appears at 450°C.*

*Further increase in temperature of one-stage heat treatment leads to formation of well crystallized perovskite solid solution Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> in the range 500-600°C. Complete homogenization of synthesized perovskite is observed at 700°C and higher temperatures/*

**Keywords:** synthesis, lead zirconate titanate, oxalate precursor, nanocrystal, X-ray diffraction.

**Приседский Вадим Викторович** – д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: [prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua](mailto:prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua)

**Загоруйко Олег Валериевич** – научный сотрудник, Государственное учреждение Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» Национальной Академии Наук Украины, Донецк, Украина

**Погибко Владимир Михайлович** – кандидат химических наук, заместитель директора по научным вопросам, заведующий отделом наноструктурных функциональных материалов, Государственное учреждение Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» Национальной Академии Наук Украины, Донецк, Украина, e-mail: [V.Pogibko@nas.gov.ua](mailto:V.Pogibko@nas.gov.ua).

**Кисель Николай Григорьевич** – канд.хим.наук, ст.науч.сотр., Государственное учреждение Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» Национальной академии наук Украины, Донецк, Украина.

УДК 546.85+546.311+537.312.7

**В.М. Погибко** (Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАН Украины, г. Донецк, Украина)

## МЕХАНИЗМ ТЕКСТУРИРОВАНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА В СЛАБОМ ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

*Разработан метод формирования текстуры при спекании поликристаллической керамики в переменном электрическом поле. На основе легированного марганцем твердого раствора (K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>)NbO<sub>3</sub> получена текстурированная пьезокерамика с точкой Кюри 392°C и пьезочувствительностью g<sub>33</sub> на уровне 205 мВ·м/Н, что значительно выше по сравнению с лучшими образцами промышленной пьезокерамики на основе цирконата-титаната свинца.*

**Ключевые слова:** нанопорошок, внешнее переменное электрическое поле, спекание, диффузия, текстура, керамика, электрофизические свойства

### Введение

С восьмидесятых годов прошлого века в мире ведутся интенсивные исследования, направленные на разработку методов получения пьезокерамики с упорядоченной текстурой [1]. Упорядоченная текстура приводит к повышению электрофизических свойств, например, возрастает электрострикционный эффект. Это особенно важно для систем инжекции топлива в двигателях внутреннего сгорания или для актюаторов, используемых в качестве наноманипуляторов в силовых туннельных электронных микроскопах.

Можно выделить два основных типа текстуры – морфологическую и ориентационную. Первая связана с внешней формой зерна – габитусом, а вторая – с упорядоченной ориентацией зерен или кристаллической решетки кристаллитов зерен керамики относительно друг друга.

Текстурирование поликристаллического материала может происходить под действием упругих напряжений: при горячим прессованием, прокатке, экструзии [2]; в результате воздействия градиента температуры [3] или

магнитных полей [4]. Однако эти методы имеют ограниченные возможности и связаны, как правило, с формированием морфологической текстуры.

В последнее время нашел широкое применение template-метод [5-8]. Этот метод основан на том, что в исходную шихту перед спеканием добавляют предварительно полученные мелкие кристаллы с четко выраженной анизотрией – пластинчатые, волокнистые или игольчатые. При формировании такой шихты методами прессования, экструзии, шликерного литья при формировании материала в магнитных, механических или температурных полях, содержащиеся в ней template-кристаллы ориентируются в определенном направлении, вследствие чего в спеченной керамике обнаруживается текстура. Как правило, template-кристаллы представляют собой вещество иной природы, чем сам функциональный материал. Негативное влияние такой добавки на электрофизические свойства материала может нивелировать эффект текстурирования.

Текстурирование обеспечивает большое разнообразие диэлектрических и пьезоэлектрических параметров, делая в ряде случаев поиск оптимальных режимов получения текстуры более эффективным, по сравнению с поиском новых химических составов и лигатур.

Так, например, исследование текстурированной бессвинцовой пьезокерамики LF4Т –  $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,86}Ta_{0,1}Sb_{0,04})$  показало, что ее пьезомодуль  $d_{33}$  оказался в 1,5 раза выше, чем для стандартного образца LF4 [9].

Таким образом, создание эффективного метода текстурирования, без внесения в пьезокерамику посторонних веществ, является актуальной задачей.

**Цель работы** – разработка метода получения высокоэффективных текстурированных пьезокерамических материалов на основе изучения механизмов спекания поликристаллических сложных оксидных систем со структурой перовскита типа  $(A_{I}A_{II})(B_{I}B_{II})O_3$  в слабом внешнем переменном электрическом поле, установление закономерностей формирования текстуры и ее влияния на электрофизические свойства пьезокерамики.

Пьезоэлектрики относятся к подклассу диэлектрических материалов. При обычной температуре их удельное сопротивление составляет  $10^9 - 10^{14}$  Ом·м [10]. При нагревании вначале возрастает электронная проводимость, а при более высоких температурах возникает ионная проводимость, в результате чего материал проявляет свойства полупроводника.

Рост зерен и перестройка морфологической структуры поликристаллической керамики при относительно высоких температурах обусловлена возникновением потоков ионов и вакансий. Упорядочение этих потоков должно приводить к возникновению упорядоченной структуры – текстуры. Формировать потоки носителей зарядов можно с помощью внешних переменных электрических полей. Теория поведения полупроводников в слабых переменных электрических полях разработана достаточно детально [11]. Ряд положений этой теории можно применить к диэлектрическим веществам с ионной проводимостью при высоких температурах.

В [11] исходя из кинетического уравнения, получено выражения для проводности:

$$\sigma_i = \frac{N_i Z_i^2 e^2}{m_i} \cdot \frac{\tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (1)$$

где  $e$  – элементарный заряд;  $\omega$  – частота внешнего электрического поля;  $\tau_p$  – время релаксации свободных носителей заряда;  $Z_i$  – заряд  $i$ -го иона;

$N_i$  – объемная концентрация  $i$ -го иона проводимости или равная ему концентрация соответствующих вакансий;  $m_i$  – эффективная масса иона.

Из соотношения Эйнштейна следует, что коэффициент биполярной диффузии равен [12]:

$$D_i = \sigma_i \frac{kT}{N_i Z_i^2 e^2}, \quad (2)$$

Подставив уравнение (2) в (1), и сократив общие члены, получим:

$$D_{\omega i} = \frac{kT}{m_i} \cdot \frac{\tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2}, \quad (3)$$

здесь  $D_{\omega i}$  означает коэффициент диффузии  $i$ -го носителя заряда вдоль внешнего переменного электрического поля. Очевидно, что при отсутствии внешнего переменного электрического поля, т.е. при  $\omega = 0$ , выражение (3) принимает вид:

$$D_{i0} = \frac{kT \tau_p}{m_i} \quad (4)$$

и, по существу, является уравнением самодиффузии. С учетом полученного выражения уравнение (3) можно записать в виде:

$$D_{i\omega} = D_{i0} (1 + \omega^2 \tau_p^2)^{-1} \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует, что скорость диффузии носителей зарядов вдоль внешнего переменного электрического поля обратно пропорционально квадрату его частоты колебания, а поперек поля коэффициент диффузии не зависит от внешнего поля. Таким образом, вдоль внешнего переменного электрического поля диффузия замедляется, а поперек остается прежней.

Отношение коэффициентов диффузии поперек и вдоль электрического поля – фактор текстурирования, характеризует эффективность процессов формообразования протекающих в слабых переменных электрических полях:

$$f_{tex} = 100 \frac{D_0}{D_\omega}$$

В соответствии с распределением Больцмана, частицы могут приобрести энергию достаточную для перескока из одного стационарного состояния в другое, т.е. перейти в активированное состояние. Частота такого перескока описывается уравнением [13]:

$$P_i = \frac{1}{L_i} N v_{ij} \exp\left(-\frac{E_{vi}}{RT}\right), \quad (7)$$

где  $L_i$  – количество направлений выхода иона из элементарной кристаллической ячейки;  $v_{ij}$  – собственная частота колебания атомов в цепочке  $i$ - $j$  ионов в кристалле;  $E_{vi}$  – энергия образования вакансии  $i$ -го иона;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $N$  – число квантовых состояний электрона в элементарной ячейке кристалла.

В ионном кристалле электрон проводимости – полярон, двигаясь в кристаллической решетке, вызывает синхронное относительное смещение ионов. Поэтому, квантовое состояние иона самосогласовано с квантовым состоянием полярона. Учитывая, что фонон – единичное квантовое

возбуждение определенного нормального колебания, подчиняется статистике Бозе-Эйнштейна число фононов в одной ячейке фазового пространства равно:

$$\langle n_i \rangle = \frac{kT}{\hbar \nu_i},$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $\nu_i$  – частота  $i$ -го нормального колебания.

Так, как число квантовых состояний в элементарной ячейке зоны Бриллюэна для кристалла кубической сингонии [12] равно:  $N = N_x N_y N_z$ , то:

$$N = \prod_{k=1}^3 \langle n_i \rangle$$

Подставив полученное выражение в (7) получим уравнение аналогичное уравнению, приведенному в [14]:

$$P_i = \frac{1}{L_i} \left( \frac{kT}{h} \right)^3 \frac{1}{\nu_{ij}^2} \exp\left(-\frac{E_{\nu_i}}{RT}\right) \quad (8)$$

В силу стохастичности процесса перескока, часть ионов вернется в исходное состояние, а другая часть займет соседнее стационарное состояние передав избыточную энергию соседнему одноименному иону, то есть элементарный акт переноса осуществляется по эстафетному механизму. Доля результативных перескоков от общего количества активных состояний характеризуется фактор Хейвена –  $f$ .

В отличие от аморфного состояния кристаллическая структура является анизотропной, поэтому ион может совершить перескок только в направлениях наименьшей электронной плотности в кристаллической ячейки.

Рассмотрим кристаллографическую структуру твердого раствора  $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$  KNN кубической сингонии (параэлектрическое состояние) пространственной группы  $Pm3m$ , рисунок 1.

В кристаллической ячейке перовскита длина связи между ионами –  $r_{ij}$ :

$$r_{BO} = a/2 \quad r_{AO} = a\sqrt{2}/2,$$

где  $a$  – параметр решетки.

Из рис.1 видно, что количество направлений выхода иона  $B$  из элементарной кристаллической ячейки  $L_B = 8$ , а плоскость выхода иона

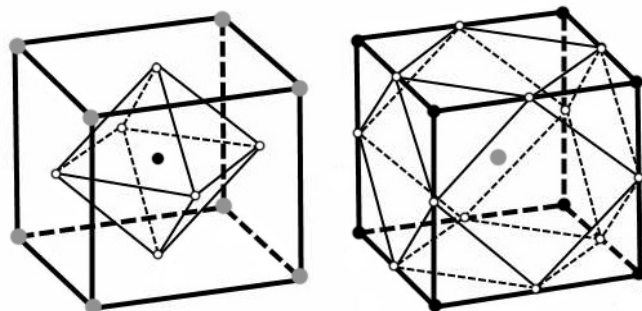


Рис.1. Кристаллическая структура перовскита  $ABO_3$

● – ион A, ● – ион B, ○ – ион  $O^{2-}$

представляет собой равносторонний треугольник площадью  $S_B = 0,12247a^2$ . Аналогично для иона O:  $L_O = 8$ , а плоскость выхода иона – равнобедренный треугольник,  $S_B = 0,125a^2$ . Для иона A:  $L_A = 14$  плоскостей выхода иона, шесть из которых представляют собой квадраты и имеют площадь  $S_{A6} = 0,5a^2$ , а восемь – равносторонние

треугольники с  $S_{A8} = 0,12247a^2$ .

Произведение частоты перескока ионов на площадь выхода иона из элементарной кристаллической ячейки –  $S_i$  характеризует интенсивность переноса ионов из элементарной кристаллической ячейки, то есть по определению является коэффициентом диффузии:

$$D_{i0} = fP_i S_i \quad (9)$$

Если площадь плоскости выхода иона из элементарной кристаллической ячейки представить в виде  $S_i = \beta_i a^2$ , где  $\beta_i$  – коэффициент формы поверхности, то с учетом полученных выше выражений уравнение (9) можно записать в виде:

$$D_{i0} = f \frac{a^2}{k_i} \left( \frac{kT}{h} \right)^3 \frac{1}{v_{ij}^2} \exp\left(-\frac{E_{vi}}{RT}\right), \quad (10)$$

$$k_i = \beta_i / L_i$$

$k_{Nb} = 65,32$ ,  $k_{K,Na} = 77,32$ ,  $k_O = 64,0$ . Собственная частота колебания атомов в цепочке  $i$ - $j$  ионов в кристалле можно определить по данным ИК-спектроскопии:

$$v_{ij} = \omega_{ij} c, \quad (11)$$

где  $c$  – скорость света в вакууме.

Электронная плотность равновесной поверхности сферы иона равна:

$$\rho_i = z_{i^*} / n_{ie},$$

где  $n_{ie}$  – количество электронов на внешнем уровне;  $z_{i^*}$  – эффективный заряд иона в кристаллической решетке. Энергия связи  $i$ -го иона в окружении  $j$ -х ионов равна:

$$E_i = \frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\rho_i^2}{r_{ij}} = \frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{(z_{i^*}/n_{ie})^2}{r_{ij}} \quad (12)$$

где  $\epsilon_0$  – абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума.

Энергия образования вакансий, с учетом равномерного распределения энергии между противоположными ионами, равна:

$$E_{vi} = \frac{1}{2} E_i \quad (13)$$

Стопором диффундирующих ионов служат соответствующие им вакансии. Время релаксации равно отношению длины свободного пробега иона –  $l_i$  к тепловой скорости движения иона –  $v_i$ :

$$\tau_{pi} = l_i / v_i \quad (14)$$

В первом приближении можно принять, что диффундирующие ионы подчиняются статистике Больцмана. Тогда тепловая скорость ионов равна:

$$v_i = \sqrt{\frac{6kT}{M_i m_0}}, \quad (15)$$

где  $m_0$  – атомная единица массы;  $M_i$  – молекулярная масса. Длина свободного пробега обратно пропорциональна площади поверхности выхода иона из элементарной кристаллической ячейки:

$$l_i = \frac{1}{\sqrt{2}N_iB_i a^2}, \quad (16)$$

Объемную концентрацию  $i$ -х ионов –  $N_i$  можно найти по уравнению:

$$N_i = \tau_{pi} D_i n_i N_A / V_m S_i, \quad (17)$$

где  $V_m$  – мольный объем;  $n_i$  – стехиометрический коэффициент  $i$ -го иона.

Скорость перестройки кристаллической структуры определяется диффузией наименее подвижного иона ( $B$ ). Подставив выражения (15-17) в уравнение (14) получим:

$$\tau_{pB} = \left( \frac{V_m}{n_B D_B N_A} \right)^{1/2} \left( \frac{M_B m_0}{6kT} \right)^{1/4} \quad (18)$$

Уравнения (5,18) позволяют исследовать процессы текстурирования при спекании во внешнем переменном электрическом поле, например методом импедансной спектроскопии.

### Результаты экспериментальных исследований

В качестве объекта исследований была выбрана пьезокерамика на основе ниобата калия-натрия –  $(K,Na)NbO_3$  (KNN). Повышенный интерес к пьезокерамике на основе KNN обусловлен комплексом проявляемых ею ценных свойств, к которым, прежде всего, относится высокая точка Кюри  $400^\circ\text{C}$  и сочетание низкого значения диэлектрической проницаемости со сравнительно высокими значениями пьезомодулей и коэффициентов электромеханической связи. Кроме того, твердые растворы  $(K,Na)NbO_3$  представляют исключительно научный интерес, являясь сложными многофазными системами с многочисленными фазовыми переходами, включая морфотропные. Это открывает дополнительный путь для создания новых высокоэффективных бессвинцовых материалов с прогнозируемыми и управляемыми свойствами.

На материалах на основе твердого раствора цирконата-титаната свинца (ЦТС) было показано, что добавка Mn проявляет интересную особенность, она увеличивает пьезомодуль  $d_{33}$ , как сегнетомягкая добавка, но при этом уменьшает  $\epsilon$  и тангенс диэлектрических потерь как сегнетожесткая добавка. Кроме того, Mn является очень эффективной добавкой, позволяющей существенно повысить пьезочувствительность  $g_{33}$  [16]. Поэтому материал KNN был допирован оксидом марганца.

Текстурирование керамики в переменном электрическом поле проводили по разработанному нами способу [17].

Для системы KNN:  $M = 0,171948$  кг/моль;  $\rho = 4511$  кг/м<sup>3</sup>;  $a = 3,967 \cdot 10^{-10}$  м;  $r_{NbO} = 1,9835 \cdot 10^{-10}$  м;  $r_{K,NaO} = 2,8051 \cdot 10^{-10}$  м [15];  $\omega_{NbO} = 1198$  см<sup>-1</sup>. Результаты расчетов по уравнениям (12, 13):  $E_{Nb} = 243215$  кДж/моль.

Расчетные значения коэффициентов диффузии ионов в керамике KNN при  $T = 980^\circ\text{C}$  по уравнению (10):

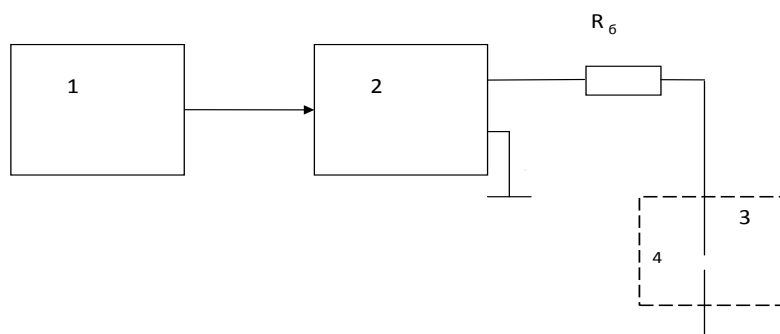
$$D_{Nb^{+5}} = 2,004 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с},$$

Расчет коэффициентов диффузии по уравнению, полученному для модели уплотнения за счет объемной диффузии частиц к контактному перешейку [18]:

$$D_{эф} = A_{(T,r)}^{1/k} \left( \frac{2Tr^3}{5\gamma V_m} \right),$$

где  $\gamma$  – свободная энергия поверхности частиц;  $r$  – радиус зерна керамики, дал величину  $D_{эф} = 1,242 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$ , что хорошо согласуется со значением, полученным по уравнению (10). Расчетное время релаксации –  $\tau_{рNb} = 1,962 \cdot 10^{-7} \text{ с}$ .

Исходную наноструктурную керамику получали по способу [19]. Для исследования процесса спекания керамики в электрическом поле (анизотропные условия) нами была разработана и создана специальная установка, блок-схема которой представлена на рисунке 2.



- 1 - Генератор сигналов низкочастотный ГЗ – 109.**  
**2 - Усилитель мощности У7 – 5.]**  
**3 - Трубчатая печь**  
**4 - Спексаемый образец.**  
**R<sub>б</sub> - балластное сопротивление.**

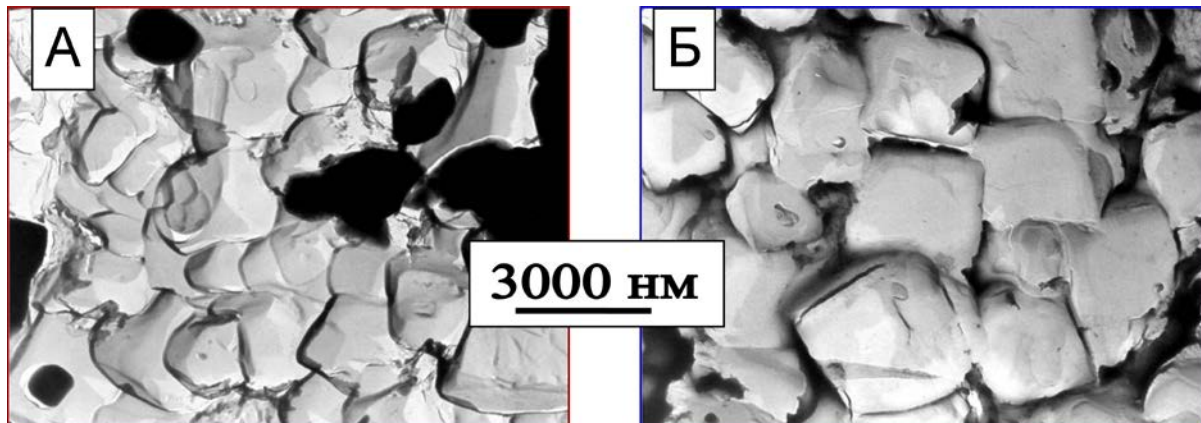
**Рис. 2.** Блок-схема установки для получения текстурированной керамики в переменном электрическом поле

Установка включает в себя: трубчатую печь с нихромовым нагревателем ( $T_{max} = 1000^\circ\text{C}$ ); ЛАТР LSS010 ( $U_{max} = 250\text{В}$ ,  $I = 10\text{А}$ ), подающий напряжение на нихромовый нагреватель; вольтметр В7-22А; хромель-алюмелевую термопару; вольтметр универсальный цифровой В7-23, снимающий напряжение с термопары; генератор сигналов низкочастотный ГЗ-109 ( $U_{max} = 15\text{В}$ ,  $f_{max} = 210 \text{ кГц}$ ), подающий переменное напряжение через усилитель мощности У7-5 на спекаемый образец; вольтметр В7-38, снимающий напряжение с балластного сопротивления ( $R_{бал} \approx 1-10 \text{ Ом}$ ), включенного последовательно с образцом.

Для спекания образцов керамики KNN в электрическом поле использовали стандартные образцы диаметром 10 мм и толщиной от 1 до 5 мм, которые размещался между двумя металлическими электродами, помещенными в трубчатую вертикальную печь. Контакт образца с металлическими электродами осуществляется через платиновые пластинки. Спекание проводили в переменном электрическом поле  $f = 120-170 \text{ кГц}$ ,  $U = 15\text{В}$

при температуре 900-980°C, позволившие получить достаточно плотную ( $\rho = 92-95\%$ ) текстурированную керамику.

Микроструктура образцов, спеченных при 980°C в изотропных условиях и в переменном электрическом поле (анизотропные условия) частотой 170 кГц и напряжением 15 В, представлена на рисунке 3, фотографии а и б, соответственно.



**Рис. 3.** Микроструктура керамики на основе  $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$  Изотропные условия спекания – а и анизотропные условия спекания в переменном электрическом поле – б, при температуре спекания 980°C.

Исследование влияния текстуры на электрофизические свойства пьезокерамики проводили следующим образом. Диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь в слабых электрических полях измеряли при частоте 1кГц на приборе Е7-8. Пьезоэлектрические параметры измеряли резонансным методом по ОСТ 110444-87. Для измерений использовали генератор Г4-102, частотомер ЧЗ-54 и два милливольтметра переменного тока ВЗ-38. При измерении пьезоэлемент устанавливали в специально изготовленную измерительную ячейку.

Поляризацию образцов проводили в полисилоксановой жидкости ПЭС-5 при 140°C в течение одного часа в постоянном электрическом поле напряженностью 3-4 кВ/мм. Охлаждение образцов до комнатной температуры осуществляли в электрическом поле. Поляризованные образцы отмывали в четыреххлористом углероде, высушивали, а затем заворачивали в алюминиевую фольгу. Пьезоэлектрические свойства измеряли спустя трое суток после поляризации.

Петли гистерезиса  $P(E)$  записывали на двухкоординатном самопишущем приборе Н307/3. Схема измерений является модификацией установки Соьера-Тауэра. Установка позволяет плавно регулировать выходное напряжение от 0,1 до 4 кВ. Интегратор собран на основе электрометрического усилителя У5-11 с выходным сопротивлением не ниже  $10^{14}$  Ом.

Пьезомодуль  $d_{33}$  определяли статическим методом в соответствии с ОСТ 11044 – 87 «Материалы пьезокерамические. Технические условия».

Электрофизические характеристики чистой и легированной пьезокерамики на основе твердого раствора  $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$  в зависимости от способа спекания представлены в таблице 1 [20].



В конце таблицы приведены для сравнения основные электрофизические характеристики распространенных промышленных марок сегнетомягкой и сегнетожесткой керамики на основе ЦТС.

**Таблица 1.** Электрофизические характеристики пьезокерамики на основе  $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$

Состав	$\epsilon_{33}/\epsilon_0$ 1 кГц	$tg\delta$ , % 1 кГц	$d_{31}$ , пКл/Н	$K_r$	$d_{33}$ , пКл/Н	$g_{33}$ , мВ*м/Н	$V_{зв.}$ , м/с	$T_c$ , °С	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
<i>Традиционное спекание</i>									
KNN	250	5,66	27	0,31	160	72	3890	405	4,14
KNN+Mn	182	2,13	13	0,15	300	186	3488	410	4,29
<i>Спекание в переменном электрическом поле (<math>f=120</math>кГц, <math>U=15</math>В)</i>									
KNN+Mn текстурирован	186	2,37	12	0,16	340	205	3400	392	4,23
<i>Свинцоводержащая керамика (традиционное спекание)</i>									
ЦТСст - 9 сегнетомягкий	2000± 200	≤2	≥200	≥0,65	≥600	35-50	2200	≥265	≥7,5
ЦТСст - 3 сегнетожесткий	1400± 140	≤0,55	≥140	≥0,55	270- 350	35 -50	2900	290	≥7,5

### Обсуждение результатов

Как показали проведенные исследования, керамика  $(K,Na)NbO_3$  имеет сложную многоуровневую структуру. Размер зерен керамики, а также направление их ориентации, зависит от внешних условий и структуры скомпактированного материала (наличия каркасной структуры, величины начальной пористости) и находится в пределах 400 – 4000 нм. Зерна состоят из кристаллитов с размером от 20 до 50 нм, разделенных дислокационными стенками. Средний размер кристаллитов, по данным ОКР, в текстурированной керамике составляет 36 нм.

Несмотря на то, что фактор текстурирования при частоте 170 кГц составляет 0,17%, морфологическая структура поликристаллической керамики, полученная при спекании в переменном электрическом поле и при его отсутствии, значительно отличается рис.3. В керамике, спеченной в электрическом поле, наблюдается упорядочение зерен относительно друг друга.

Наблюдаемый эффект можно объяснить диффузионно-аккомодационным механизмом ползучести поликристаллических структур при спекании. В [18] показано, что в первые моменты спекания макроскопическая деформация зерен происходит благодаря двум процессам – взаимному скольжению соприкасающихся зерен и диффузионной подстройкой их формы к форме зерен непосредственного окружения. В пористой прессовке, за счет пластического скольжения, может происходить аккомодация кристаллических решеток наночастиц [21]. Это обусловлено тем, что исходные частицы слабо связаны друг с другом, а перешейки спекания только формируются.

Текстурированная пьезокерамика обладает более высокими электрофизическими свойствами. Пьезочувствительность –  $g_{33}$  текстурированных в переменном электрическом поле образцов выше, чем у нетекстурированных, и составляет 205 и 186 мВ·м/Н соответственно, тогда как для лучших образцов ЦТС-материалов этот параметр не превышает 50 мВ·м/Н.

При одинаковом химическом и фазовом составе различие значений электрофизических свойств можно объяснить различием морфологического строения керамики.

### Выводы

Разработан метод формирования текстуры при спекании поликристаллической керамики в переменном электрическом поле. Создана установка и впервые разработан способ, позволяющий в процессе спекания во внешнем переменном электрическом поле формировать в керамике текстуру, структурные элементы (зерна, кристаллиты) которой ориентированы в направлении, перпендикулярном направлению внешнего электрического поля.

Изменяя условия синтеза порошка, его компактирования и спекания во внешних слабых переменных электрических полях, можно управлять как размерами элементов керамической структуры, так и изменять направление их ориентации, воздействуя, таким образом, на уровень электрофизических свойств функциональной керамики.

На основе легированного марганцем твердого раствора  $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$  впервые получена текстурированная пьезокерамика с точкой Кюри около  $400^\circ C$  и пьезочувствительностью  $g_{33}$  на уровне  $205 \text{ мВ}\cdot\text{м/Н}$ , это более чем в 4 раза выше по сравнению с лучшими образцами ЦТС-материалов.

### Список использованной литературы

1. Yilmaz H. Textured sodium bismuth titanate  $(Na_{0,5}Bi_{0,5})_{0,945}Ba_{0,055}TiO_3$  ceramics by templated grain growth. / H.Yilmaz, G.L. Messiby, H.Trolier-Mckinstry // IEEE. — 2001. — P. 405–408.
2. Исследование характера текстуры в горячепрессованной керамике  $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$  / В.С. Филиппев, В.П. Завьялов, О.А.Бунина [и др.] // ЖТФ. — 1984. — Т. 54, № 3. — С. 633–638.
3. Градиентный метод спекания пьезокерамики / О.П. Крамаров, Ю.А. Вусевкр, Б.П. Морданов [и др.] // Труды 1-й Всесоюз. конф. «Физ.-хим. основы технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов». — Звенигород, 1980. — С. 15.
4. Saito Y. High Performans Lead-free Piezoelectric Material / Y. Saito, H. Takao, T. Tani // R and D Review of Toyota CRDL. — 2004. — Vol. 41, № 2. — P. 22–26.
5. Takao E. Microstructural Evolution of Crystalline-Oriented  $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$  Piezoelectric Ceramics with a Sintering Aid of CuO / E. Takao // J. Am. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 6. — P. 1951–1956.
6. Saito Y. Synthesis of Platelike {100}  $SrTiO_3$  Particles by Topochemical Microcrystal Conversion and Fabrication of Grain-Oriented Ceramic / Y. Saito, H. Takao // Jap. Appl. Physics. — 2006. — Vol. 45, № 9B. — P. 7377–7381.
7. Kaori Fuse. Effect of Particle Size of Starting Materials on Microstructure Development in Tetured  $Bi_{0,5}(Na_{0,5}K_{0,5})_{0,5}TiO_3$  / Kaori Fuse, K. Toshio // J. Am. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 6. — P. 1957–1964.
8. Dae-Su Zu. Characteristic of grain oriented  $(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO_3 - Ba TiO_3$  ceramic / Dae-Su Zu, Soon-Joug Jeong, Eon-Cheol Park, Jea-Sung Song // J.Electroceram. — 2006. — Vol. 17. — P. 505–508.
9. Haertling G.E. Ferroelectric Ceramics: History and Technology / G.E. Haertling // J. Am. Ceram. Soc. — 1999. — P. 797–818.
10. Приседский В.В. Нестехиометрические сегнетоэлектрики  $A^II B^IV O_3$  / В.В. Приседский. — Донецк: Ноулидж, 2011. — 268 с.
11. Бонч-Бруевич В.Л. Физика полупроводников / В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. — М.: Наука, 1977. — 672 с.
12. Шалимова К.В. Физика полупроводников / К.В. Шалимова. — М.: Энергия, 1976. — 416 с.
13. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела / Ч. Уэрт, Р. Томсон. — М.: Мир, 1969. — 558 с.
14. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков / И.С. Желудев. — М.: Наука, 1968. — 464 с.
15. Веневцев Ю.Н. Сегнето и антисегнето-электрики семейства титаната бария. / Ю.Н. Веневцев, Е.Д. Политова, С.А. Иванов. — М: Химия, 1985. — 256 с.
16. Спиридонов Н.А. Пьезокерамические материалы на основе ЦТС для высокочувствительных датчиков в системах контроля и диагностики ядерных объектов. / Н.А.

Спиридонов, Л.Г. Гусакова, В.М. Погибко и др. // IV Международная конференция «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследование, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации» 18–22 сентября, 2006 г. — Жуковка, АР Крым, Украина. — С. 128.

17. Патент на винахід UA 98384, C04B 35/495 (2006.01), H01L 41/187 (2006.01), 10.05.2012. Спосіб отримання безсвинцевої текстурованої кераміки на основі ніобіту калію-натрію. / Погибко В.М., Гусакова Л.Г., Кузенко В.Д., Раков В.Ф.

18. Гегузин Я.Е. Физика спекания. / Я.Е. Гегузин. — М.: Наука, 1984. — 310 с.

19. Патент на винахід UA 98385, C04B 35/495(2006.01), H01L 41/187(2006.01), 10.05.2012. Спосіб отримання безсвинцевого керамічного матеріалу на основі ніобату калію-натрію. / Гусакова Л.Г., Погибко В.М., Спиридонов М.А., та ін.

20. Pogibko V.M. Piezoceramic ordered crystallite texture forming in an electric field. / V.M. Pogibko, L.G. Gusakova, D.V. Kuzenko, I.L. Sidak // Тр. 5 Междунар. Конф. «Functional Materials ICFM 2009», Крым, Украина, 2009. — Р.13.

21. Гегузин Я.Е. Начальная стадия «активного» спекания - сверхпластичность пористой структуры. / Я.Е. Гегузин // Доклады АН СССР. — 1976. — Т. 229, № 3. — С. 601–603.

Надійшла до редколегії 07.12.2013.

### **V.M. Погибко МЕХАНІЗМ ТЕКСТУВАННЯ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ СКЛАДНИХ ОКСИДНИХ СИСТЕМ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСЬКІТУ В СЛАБКОМУ ЗМІННОМУ ЕЛЕКТРИЧНОМУ ПОЛІ**

*Розроблено метод текстування функціональних компактних матеріалів при спіканні без внесення до п'єзокераміки сторонніх template-речовин.*

*На основі зонної теорії напівпровідників і їх електропровідності в зовнішніх слабких електричних полях і рівняння дифузії розроблено теоретичні основи процесу формування кристалітної текстури при спіканні полікристалічної кераміки в змінному електричному полі.*

*На основі легованого марганцем твердого розчину  $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$  вперше отримано текстуровану п'єзокераміку з точкою Кюрі  $392^\circ\text{C}$  і п'єзочутливістю  $g_{33}$  на рівні  $205\text{ мВ}\cdot\text{м}/\text{Н}$ , що більш ніж в 4 рази вище в порівнянні з кращими зразками промислової п'єзокераміки на основі цирконату-титанату свинцю.*

*В результаті проведених досліджень показано, що створення текстур в полікристалічній сегнето- і п'єзокераміці дозволяє суттєво підвищити її електрофізичні властивості.*

**Ключові слова:** нанопорошок, зовнішнє змінне електричне поле, спікання, дифузія, текстура, кераміка, електрофізичні властивості.

### **V.Pogibko POLYCRYSTAL COMPOUND OXIDE SYSTEMS TEXTURIZING MECHANISM WITH THE PEROVSKITE STRUCTURE IN A WEAK EXTERNAL ALTERNATING ELECTRIC FIELD**

*A method of the functional compact materials texturizing during the sintering without addition of extraneous template substances to piezoceramics has been developed.*

*A theoretical foundation of the crystallite texture forming process during the sintering of polycrystalline ceramics in an alternating electric field has been developed based on the band theory of semiconductors and their electroconductivity in external weak alternating electric fields and on the diffusion equation.*

*A textured piezoceramics with the Curie point of  $392^\circ\text{C}$  and  $g_{33}$  piezosensitivity at the level of  $205\text{ мВ}\cdot\text{м}/\text{Н}$  was made for the first time based on  $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$  solid solution doped with manganese. It's more than 4 times higher in comparison with the best patterns of the industrial PZT piezoceramics.*

*It was shown as a result of conducted research that the creation of textures in polycrystalline ferro- and piezoceramics makes it possible to raise substantially its electrophysical properties.*

**Keywords:** nanopowder, external alternating electric field, sintering, diffusion, texture, ceramics, electrophysical properties.

**Погибко Владимир Михайлович** – кандидат химических наук, заместитель директора по научным вопросам, заведующий отделом наноструктурных функциональных материалов, Государственное учреждение Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» Национальной Академии Наук Украины. e-mail: office.re@nas.gov.ua