

2. Bulatov M. F. Rentgenostrukturnye issledovaniya poroshkov geksaferrita stroncija, sintetirovannyh po kriohimicheskoj tehnologii / M. F. Bulatov, A. V. Rybakov // *Izvestija vuzov. Fizika.* – 2011. – № 1/2. – S. 114–116.

3. Najden E. P. Magnitnye svojstva nanorazmernih poroshkov geksaferritov / E. P. Najden, V. A. Zhuravlev, V. I. Itin, O. G. Terehova, A. N. Tjukpiekov // *Zhurnal strukturnoj himii.* – 2004. – Т. 45. – S. 106 – 111.

4. Najden E. P. Spektry magnitnoj pronicaemosti nanorazmernih poroshkov geksaferritov / E. P. Najden, V. I. Susljaev, A. V. Bir, M. V. Politov // *Zhurnal strukturnoj himii.* – 2004. – Т. 45. – S. 102–105.

5. Smolenchuk S. V. Processy sinteza poroshkov magnitotverdyh ferritov geksagonal'noj struktury tipa W. / S. V. Smolenchuk, V. V. Pan'kov // *Vestnik BGTU.* – 2002. – S. 20–23.

УДК 53: 538.9; 537.333

### **МИКРОСТРУКТУРА ПЬЕЗОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА-ЦИРКОНАТА СВИНЦА**

*Галиярова Нина Михайловна, доктор физико-математических наук, профессор, Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет, 400074, Россия, г. Волгоград, ул. Академическая, 1, e-mail: galiyarova@mail.ru.*

*Стреляева Александра Борисовна, ассистент, Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет, 400074, Россия, г. Волгоград, ул. Академическая, 1, e-mail: beyab@mail.ru.*

*Микроструктура пьезокерамики ЦТСНВ-1 (твердых растворов титаната-цирконата свинца с примесями натрия и висмута) изучена в области морфотропной фазовой границы тетрагональной и ромбоэдрической фаз. Исследования выполнены методами оптической и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Оптическими методами изучены распределения зерен и пор по размерам и оценены параметры их формы. Выявленные корреляционные зависимости между площадями и периметрами свидетельствуют о статистическом подобии микроструктуры и позволяют определить фрактальные размерности элементов. Определены не только локальные размерности, но и глобальная фрактальная размерность границ зерен, равная  $1,58 \pm 0,02$ . Полученные значения значительно превышают топологическую размерность линии вследствие изломанности границ. Шероховатость поверхности зерен и дна пор, изломанность границ, доменная структура зерна визуализированы методами АСМ. Выявлены детали рельефа дна поры, глубина межзеренных границ. В частности, глубина пор 400 нм, ширина 10 мкм. Глубина межзеренной границы 500 нм. Дно поры не является плоским, а содержит выступы высотой 150–200 нм. Средняя ширина доменов порядка 100 нм. Отмечено, что локальная фрактальная размерность и параметры, характеризующие форму и асимметрию зерен, достигают максимума в области МФГ, коррелируя с макроскопическими свойствами.*

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрики, пьезокерамика, морфотропная фазовая граница, титанат-цирконат свинца (ЦТС), микроструктура, фракталы, зерна, домены, фрактальные размерности.

**MICROSTRUCTURE OF PIEZOCERAMICS  
BASED ON THE LEAD ZIRCONATE-TITANATE**

*Galiyarova Nina M., Sc.D. (Physics and Mathematics), Professor, Volgograd State Architectural and Building University, 400074, Russia, Volgograd, 1, Akademicheskaya st., tel. (8442)969865, e-mail: galiyarova@mail.ru.*

*Strelyaeva Aleksandra B., assistant, Volgograd State Architectural and Building University, 400074, Russia, Volgograd, 1, Akademicheskaya st., e-mail: beyab@mail.ru.*

*The microstructure of PZTNB-1 piezoceramics (the lead-zirconate-titanate solid solutions doped with sodium and bismuth) has been studied in the morphotropic phase boundary region of tetragonal and rhombohedral phases. The measurements have been provided by optic and atomic-force microscopy (AFM) methods. By optic methods the distributions of grain and pore sizes were studied and their shape parameters evaluated. The revealed correlation between squires and perimeters witness about statistic similarity of the microstructure and allowed to determine the fractal dimensionalities of elements. There are determined not only local but also the global fractal dimensionality of grain boundaries, equal  $1,58 \pm 0,02$ . The received values considerably exceed topological dimension of a line due to fracture of boundaries. Roughness of the surface of grains and the bottom of pores, fracture of rugged boundaries, domain structure of grains were visualized by AFM method. The details of relief of pore's bottom, the depth of grain interfaces are revealed. In particular, the depth of a pore is about 400 nanometers and width is 10 microns. The bottom of a pore isn't flat, it contains hills of 150–200 nm in height. The depth of grain interfaces is about 500 nm. Average width of domains is about 100 nm. It is noticed that local fractal dimension and the parameters, characterizing the form and asymmetry of grains, reach a maximum in the morphotropic phase boundary region, correlating with macroscopic properties.*

**Key words:** *ferroelectrics, piezoceramics, morphotropic phase boundary, lead zirconate-titanate (PZT), microstructure, fractals, grains, domains, fractal dimensionalities.*

Бинарная система  $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{PbTiO}_3$  представляет собой твердый раствор титаната-цирконата свинца (ЦТС), в котором были впервые открыты и исследованы концентрационные фазовые переходы (ФП). Область концентраций, в которой происходит ФП, называемая морфотропной фазовой границей (МФГ), до настоящего времени находится в центре внимания фундаментальной науки и материаловедения. Научный интерес вызывают механизмы ФП, относительно которых до настоящего времени существуют противоречивые мнения. Практический интерес обусловлен тем, что в области МФГ электрофизические свойства керамики достигают экстремальных значений, что широко востребовано современной электроникой [6, 14]. Для достижения необходимых свойств составы ЦТС модифицируются различными добавками. В частности, путем замещения в твердых растворах ЦТС небольшой доли атомов свинца атомами натрия и висмута была получена керамика ЦТСНВ-1 с максимальным пьезооткликом, что сделало ее незаменимым материалом для гидроакустических устройств [13].

Проблемы получения необходимых свойств пьезокерамики и их стабильности [2, 6, 13, 14] связаны с изменением фазового состава в области МФГ, являющегося предметом длительной дискуссии [2, 6–9, 13, 14]. Сложный состав, затруднения в расшифровке структуры и определении параметров стимулируют продолжение фундаментальных исследований систем ЦТС разными методами. Сложность проблемы состоит еще в том, что фазовый состав твердых растворов ЦТС зависит не только от концентрации компонентов и внешних условий, но и от локальных условий, ближнего порядка и наноразмерных эффектов [7–9],

создаваемых, например, аккумуляцией дефектов. Это обстоятельство выдвинуло в качестве актуальных задач исследование микро- и наноструктуры систем на основе ЦТС.

Для изучения свойств керамических материалов полезными оказались фрактальные подходы [12]. Исследования свойств пьезокерамики ЦТСНВ-1 выполнялись по мере развития методов анализа [1, 3, 4, 5, 10, 11, 12]. Причем, микроструктура изучалась при разных увеличениях. В настоящей работе сделан следующий шаг к изучению микроструктуры пьезокерамики ЦТСНВ-1 на более детальном уровне, что дополняет полученные ранее результаты и позволяет их обобщить.

#### МИКРОСТРУКТУРА (ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ)

Микроструктура пьезокерамики (размеры и форма зерен и пор на ее поверхности, функции распределения параметров) исследована на оптических микроскопах NeoPhot-21, MMR-2R, Olympus-DP-12 (увеличения от  $\times 950$  до  $\times 4000$ ). Обобщая эти исследования, можно констатировать следующее.

Для составов керамики ЦТСНВ-1 с вариацией соотношения титана и циркония в пределах области МФГ (мольная доля титана  $\Delta x$  изменялась от 0 до 0,03) по разным полям зрения и при разных увеличениях микроскопа выявлено статистическое подобие элементов микроструктуры. Подобие выражается степенной зависимостью между площадями  $S$  и периметрами  $P$  исследуемых объектов, удовлетворяя формуле Мандельброта

$$P = c\delta^{1-D} S^{D'/2}, \quad (1)$$

где  $\delta$  – масштаб эталона измерения,  $D'$  – локальная и  $D$  – глобальная фрактальные размерности,  $c$  – коэффициент пропорциональности. Периметры и площади зерен и пор выявлялись программными средствами (измерялись пикселями с заданным масштабным множителем) и зависимость  $S(P)$  сопоставлялась с формулой (1), по которой определялась фрактальная размерность  $D'$ . Результаты анализа представлены в табл.

Таблица

**Параметры микроструктуры ЦТСНВ-1 ( $\times 950$ )**

Параметры микроструктуры	PZTNB-1			
	$\Delta x = 0$	$\Delta x = 0,01$	$\Delta x = 0,02$	$\Delta x = 0,03$
Поверхностная пористость $p$ , %	17,7	10,4	11,4	16,1
Средний размер зерна $d$ , мкм	4,05	3,80	3,9	4,2
Фрактальная размерность $D'$	1,344	1,396	1,351	1,376
Параметр асимметрии $F = d_{max}/d_{min}$	3,257	3,742	3,062	3,191
Параметр формы $FF = P_c^2/4\pi S_c$	1,396	1,497	1,265	1,244

Фрактальной геометрии отвечают значения  $D'$  и  $D$ , превышающие топологическую размерность (в данном случае линии), равную единице. Локальная размерность зерен ЦТСНВ-1, равная  $D' = 1,344$  при увеличении  $\times 950$ , достигает значений  $D' = 1,560$  и  $D' = 1,601$  при увеличениях  $\times 1250$  и  $\times 4000$  (см. пример на рис. 1). Наблюдаемый в диапазоне от  $\times 950$  до  $\times 1250$  рост фрактальной размерности  $D'$  от 1,344 до 1,560 связан с выявлением деталей формы границ зерен и пор, а именно, их изрезанности.

В диапазоне увеличений от  $\times 1250$  до  $\times 4000$  величина  $D'$  возрастает незначительно: от 1,560 до 1,601, так что различия фрактальных размерностей  $D'$  находятся в пределах статистического разброса  $D' = 1,58 \pm 0,02$ . Это означает, что главные детали микроструктуры в этом диапазоне увеличений выявлены, и полученное значение  $D' = 1,58$  можно считать глобальной фрактальной размерностью  $D_f$  исследованной микроструктуры.

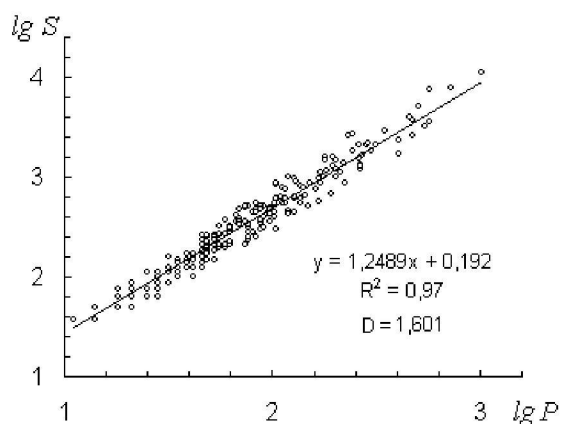
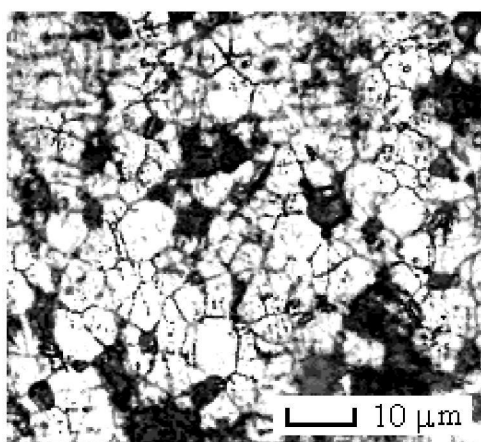


Рис. 1. К анализу фрагмента поверхности ( $\times 4000$ ) пьезокерамики ЦТСНВ-1

Оказалось, что глобальная фрактальная размерность слабо зависит от состава твердого раствора, тогда как локальные характеристики формы и асимметрии зерен достигают максимума вблизи МФГ в составах с увеличенной на 0,01 мольной доли концентрацией титана по сравнению со стехиометрическим составом (см. табл.). Здесь же имеют место максимумы диэлектрической проницаемости и электропроводности, а также показателей дробно-степенных зависимостей этих величин от частоты электрического поля [11, 12, 13]. Таким образом, можно говорить о корреляции макроскопических и микроскопических свойств.

#### ВИЗУАЛИЗАЦИЯ АСМ

На рис. 2 представлен снимок участка стыка пяти зерен керамики около поры ЦТСНВ-1, сделанный на АСМ NanoEducator с пьезооткликом.

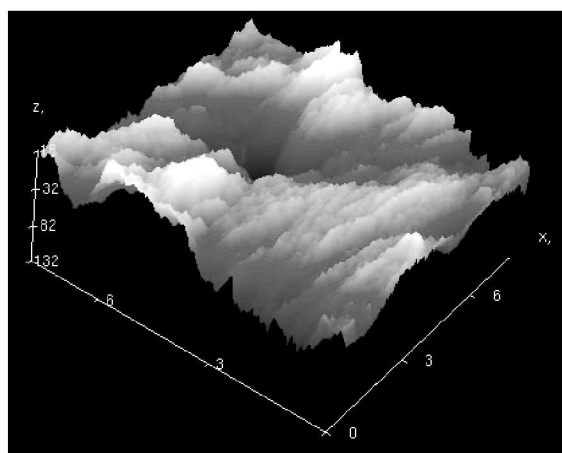


Рис. 2. АСМ изображение поверхности зерен ЦТСНВ-1 вблизи поры

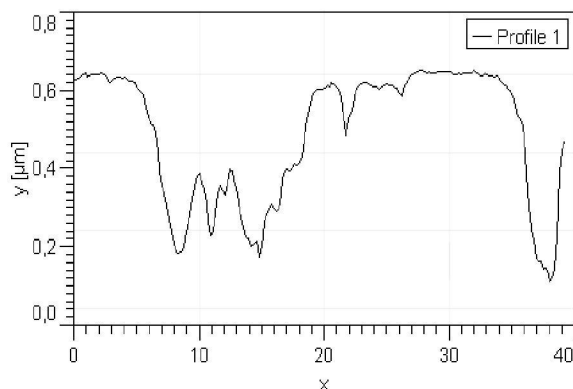


Рис. 3. Глубина рельефа в области поры и межзеренной границы

На поверхности зерен, казавшейся при оптическом разрешении слегка шероховатой, выявлена доменная структура. Параллельные ряды доменов проходят через зерна, иногда переходя в доменную структуру соседнего зерна. Средняя ширина домена порядка 100 нм.

Были также исследованы детали рельефа поверхности. Так на АСМ изображении на рис. 3 детализирован рельеф структуры в области поры. Глубина поры 400 нм, ширина порядка 10 мкм. Видны мелкие шероховатости поверхности зерна, а также узкая межзеренная граница глубиной 500 нм. Дно поры не является плоским, здесь имеются выступы порядка 150–200 нм. Эти выступы относятся к поверхностной структуре ниже расположенных зерен. Их высота соответствует глубине пространственного рельефа, выявленного на рис. 2.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Методами оптической микроскопии в широком диапазоне разрешений выявлено статистическое подобие элементов микроструктуры (зерен и пор) пьезокерамики ЦТСНВ-1. Определены локальные и глобальные фрактальные размерности. Отмечено, что локальная фрактальная размерность и параметры, характеризующие форму и асимметрию зерна, достигают максимума в области МФГ, коррелируя с макроскопическими свойствами.

Фрактальные размерности границ зерен и пор значительно превышают топологическую размерность линии, что свидетельствует об изрезанности границ. Изрезанность границ зерен, равно как и дна пор, визуализирована методами АСМ. Выявлена доменная структура зерна и такие детали, как рельеф дна поры, глубина межзеренных границ.

**Список литературы**

1. Галиярова Н. М. Наноразмерные процессы в сегнетоэлектрической пьезокерамике на основе титаната-цирконата свинца / Н. М. Галиярова, А. Б. Стреляева, А. Тимирязев // Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области : мат-лы Всерос. науч.-техн. конф. (г. Волгоград, 10–11 декабря 2008 г.). – Волгоград : ВолГУ, 2008. – С. 10–25.
2. Галиярова Н. М. Особенности температурных зависимостей диэлектрической проницаемости пьезокерамики ЦТСНВ-1 в области морфотропного фазового перехода / Н. М. Галиярова, С. В. Горин, Я. В. Гришин, Л. Д. Гришина, А. В. Шильников // Известия АН СССР. – 1992. – Т. 28, № 9. – С. 1943–1947. – (Сер. неорганич. материалы).
3. Галиярова Н. М. Фликкер-шум в области морфотропной фазовой границы пьезокерамики PZTNB-1 / Н. М. Галиярова, А. Б. Стреляева // Нанотехнологии – производству-2008 : тр. Междунар. науч.-практ. конф. – М. : Янус-К, 2009. – 479 с. – С. 283–287.
4. Галиярова Н. М. Фрактальные свойства и диэлектрический гистерезис пьезокерамики ЦТСНВ-1 / Н. М. Галиярова, А. Б. Бей\* // Известия РАН. – 2003. – Т. 67, № 8. – С. 1182–1184. – (Сер. физич.).
5. Галиярова Н. М. Фрактальные свойства микроструктуры пьезокерамики ЦТСНВ-1 / Н. М. Галиярова, А. Б. Бей // Вестник ВолГАСА. – 2004. – № 3 (10). – С. 68–73. – (Сер. естеств. науки).
6. Куприянов М. Ф. Сегнетоэлектрические морфотропные переходы / М. Ф. Куприянов, Г. М. Константинов, А. Е. Панич. – Ростов-н/Д. : РГУ, 1992. – 246 с.
7. Петрович Э. В. Фазовые переходы в системе твердых растворов на основе ЦТС / Э. В. Петрович, Ю. В. Кабиров, Н. Б. Кофанова, Б. М. Редичкин, М. Ф. Куприянов // Нано- и микро-системная техника. – 2007. – № 12. – С. 29–34.
8. Редичкина Н. Б. Проблема порядка – беспорядка в сегнетоэлектрических твердых растворах на основе системы  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  / Н. Б. Редичкина, М. Ф. Куприянов, Ю. Дудек, К. Г. Абдулвахидов // Известия АН. – 1995. – Т. 59, № 9. – С. 85–88. – (Сер. физич.).
9. Резниченко Л. А. Фазовая  $x$ - $T$  диаграмма реальных твердых растворов  $(1-x)PbZrO_3 - x PbTiO_3$  ( $0.37 \leq x \leq 0.57$ ) / Л. А. Резниченко, Л. А. Шилкина, О. Н. Разумовская, Е. А. Ярославцева, С. И. Дудкина, О. А. Демченко, Ю. И. Юрасов, А. А. Есис, И. Н. Андрюшина // ФТТ. – 2009. – Т. 50, вып. 8. – С. 1469–1475.
10. Galiyarova N. M. Fractal Dimensionalities and Microstructural Parameters of Piezoceramic PZTNB-1 / N. M. Galiyarova, A. B. Bey, E. A. Kuznetsov, Y. I. Korchmariyuk // Ferroelectrics. – 2004. – Vol. 307. – P. 205–211.
11. Galiyarova N. M. Fractal microstructure, dielectric & conductivity spectra of PZT piezoceramics / N. M. Galiyarova, A. B. Bey // Physics of Electronic Materials : 2<sup>nd</sup> Internat. Conf. Proceedings (Kaluga, Russia, May 24–27, 2005). – 2005. – Vol. 2. – P. 80–83.
12. Galiyarova N. M. Fractality and dielectric spectra of ferroic materials / N. M. Galiyarova, S. V. Gorin, L. I. Dontsova // Mat. Res. Inn. – 1999. – Vol. 3, № 1. – P. 30–41.
13. Guo R. Origin of the high piezoelectric response in  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  / R. Guo, L. E. Cross, S.-E. Park, B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane // Phys. Rev. Letters – 2000. – Vol. 84, № 23. – P. 5423–5426.

---

\* в последствии *Стреляева А.Б.*

14. Topolov V. Yu. *Electromechanical Properties in Composites Based on Ferroelectrics* / V. Yu. Topolov, Ch. R. Bowen. – London : Springer series, 2008. – 189 p.

### References

1. Galijarova N. M. Nanorazmernye processy v segnetoelektricheskoj p'ezokeramike na osnove titanata-cirkonata svinca / N. M. Galijarova, A. B. Streljaeva, A. Timirjazev // *Nanotehnologii i nanomaterialy: sovremennoe sostojanie i perspektivy razvitiya v uslovijah Volgogradskoj oblasti : mat-ly Vseros. nauch.-tehn. konf. (g. Volgograd, 10–11 dekabnja 2008 g.)*. – Volgograd : VolGU, 2008. – S. 10–25.
2. Galijarova N. M. Osobennosti temperaturnyh zavisimostej dijelektricheskoj pronicaemosti p'ezokeramiki CTSNV-1 v oblasti morfotropnogo fazovogo perehoda / N. M. Galijarova, S. V. Gorin, Ja. V. Grishin, L. D. Grishina, A. V. Shil'nikov // *Izvestija AN SSSR*. – 1992. – T. 28, № 9. – S. 1943–1947. – (Ser. neorganich. materialy).
3. Galijarova N. M. Flikker-shum v oblasti morfotropnoj fazovoj granicy p'ezokeramiki PZTNB-1 / N. M. Galijarova, A. B. Streljaeva // *Nanotehnologii – proizvodstvu-2008 : tr. Mezhdunar. nauch.-praktich. konf.* – M. : Janus-K, 2009. – 479 s. – S. 283–287.
4. Galijarova N. M. Fraktal'nye svojstva i dijelektricheskij gisterezis p'ezokeramiki CTSNV-1 / N. M. Galijarova, A. B. Bej\* // *Izvestija RAN*. – 2003. – T. 67, № 8. – S. 1182–1184. – (Ser. fizich.).
5. Galijarova N. M. Fraktal'nye svojstva mikrostruktury p'ezokeramiki CTSNV-1 / N. M. Galijarova, A. B. Bej // *Vestnik VolgGASA*. – 2004. – № 3 (10). – S. 68–73. – (Ser. estestv. nauki).
6. Kuprijanov M. F. Segnetoelektricheskie morfotropnye perehody / M. F. Kuprijanov, G. M. Konstantinov, A. E. Panich. – Rostov-n/D. : RGU, 1992. – 246 s.
7. Petpovich Je. V. Fazovye perehody v sisteme tverdyh rastvorov na osnove CTS / Je. V. Petpovich, Ju. V. Kabipov, N. B. Kofanova, B. M. Pedichkin, M. F. Kuprijanov // *Nano- i mikrosistemnaja tehnika*. – 2007. – № 12. – S. 29–34.
8. Redichkina N. B. Problema porjadka – besporjadka v segnetoelektricheskikh tverdyh rastvorah na osnove sistemy  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  / N. B. Redichkina, M. F. Kuprijanov, Ju. Dudek, K. G. Abdulvahidov // *Izvestija AN*. – 1995. – T. 59, № 9. – S. 85–88. – (Ser. fizich.).
9. Reznichenko L. A. Fazovaja  $x$ - $T$  diagramma real'nyh tverdyh rastvorov  $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{PbTiO}_3$  ( $0.37 \leq x \leq 0.57$ ) / L. A. Reznichenko, L. A. Shilkina, O. N. Razumovskaja, E. A. Jaroslavceva, S. I. Dudkina, O. A. Demchenko, Ju. I. Jurasov, A. A. Esis, I. N. Andrijushina // *FTT*. – 2009. – T. 50, vyp. 8. – S. 1469–1475.
10. Galiyarova N. M. Fractal Dimensionalities and Microstructural Parameters of Piezoceramic PZTNB-1 / N. M. Galiyarova, A. B. Bey, E. A. Kuznetsov, Y. I. Korchmariyuk // *Ferroelectrics*. – 2004. – Vol. 307. – P. 205–211.
11. Galiyarova N. M. Fractal microstructure, dielectric & conductivity spectra of PZT piezoceramics / N. M. Galiyarova, A. B. Bey // *Physics of Electronic Materials : 2nd Internat. Conf. Proceedings (Kaluga, Russia, May 24–27, 2005)*. – 2005. – Vol. 2. – P. 80–83.
12. Galiyarova N. M. Fractality and dielectric spectra of ferroic materials / N. M. Galiyarova, S. V. Gorin, L. I. Dontsova // *Mat. Res. Inn*. – 1999. – Vol. 3, № 1. – P. 30–41.
13. Guo R. Origin of the high piezoelectric response in  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  / R. Guo, L. E. Cross, S.-E. Park, B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane // *Phys. Rev. Letters* – 2000. – Vol. 84, № 23. – P. 5423–5426.
14. Topolov V. Yu. *Electromechanical Properties in Composites Based on Ferroelectrics* / V. Yu. Topolov, Ch. R. Bowen. – London : Springer series, 2008. – 189 p.

---

\*later *Streljaeva A.B.*