

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 534.232

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИОБАТНОЙ КЕРАМИКИ
ВБЛИЗИ МОРФОТРОПНОЙ ГРАНИЦЫ

А. А. Ананьева, М. А. Угрюмова

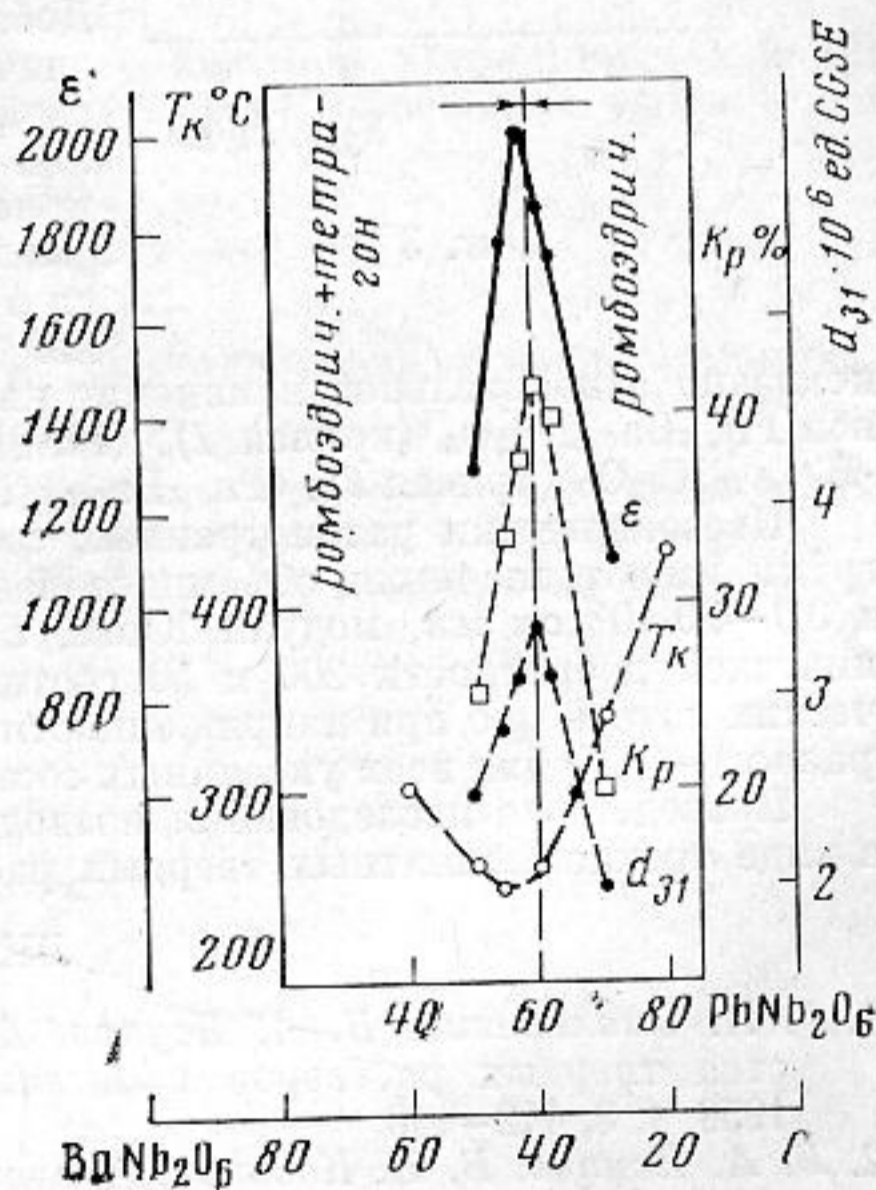
Создание высококачественных пьезоматериалов для акустических применений остается актуальной задачей. Наряду с составами на основе твердых растворов титаната — цирконата свинца с высокими пьезоэлектрическими свойствами обладают составы на основе твердых растворов ниобата бария свинца (НБС), изучавшиеся ранее в работах [1, 2].

В данной работе исследовались следующие трех- и четырехкомпонентные системы на основе НБС:

- $Pb_{1-x}Ba_xNb_2O_6 - A_2Nb_2O_6$, где $A - K^{1+}, Na^{1+}$
- $Pb_{1-x}Ba_xNb_2O_6 - A'_2Nb_2O_6$, где $A' - Bi^{3+}, La^{3+}$
- (1) $Pb_{1-x}Ba_xNb_2O_6 - (Pb_{1-x}Ba_x)_2V_2O_6$, где $V - Ti^{4+}, Zr^{4+}$
- $Pb_{1-x}Ba_xNb_2O_6 - (Pb_{1-x}Ba_x)V_2O_4$, где $V' - Cr^{3+}$.

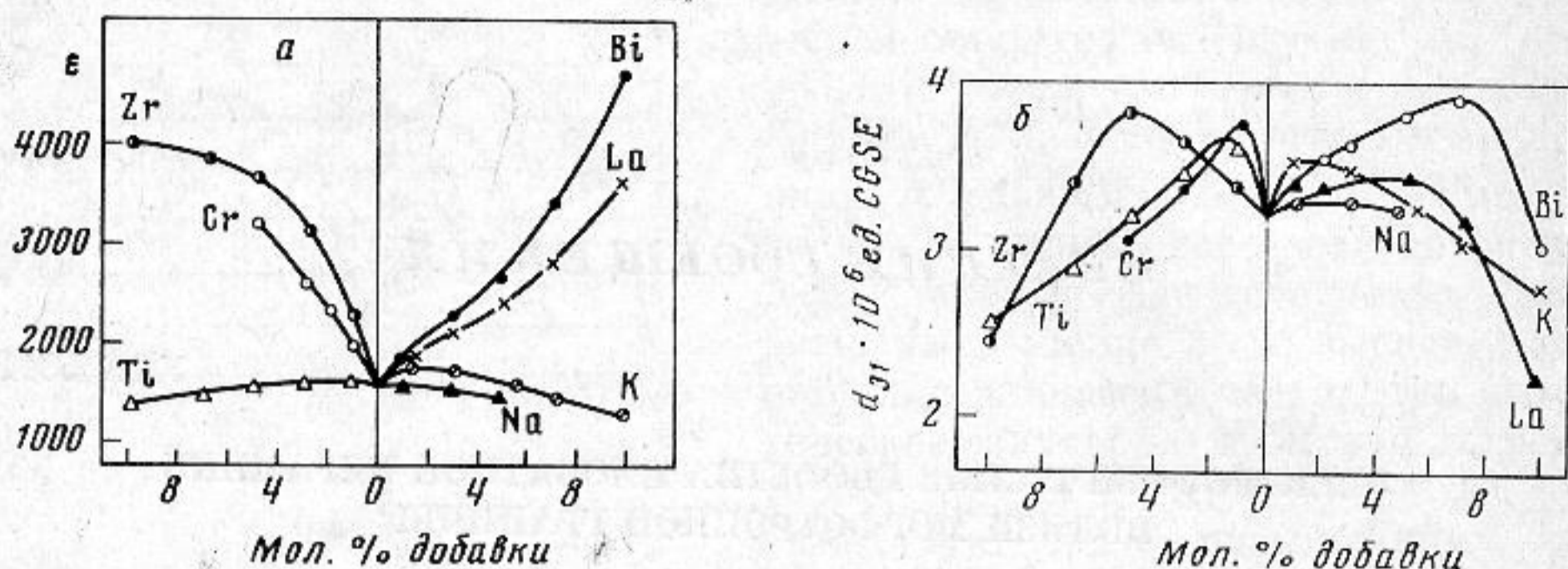
Рентгеновский фазовый анализ и анализ микроструктуры показали, что в этих системах при введении третьих компонентов вплоть до 15–20 мол. % образуется непрерывный ряд твердых растворов. В результате исследований установлено, что с введением указанных добавок в твердые растворы ниобата бария и свинца диэлектрические и пьезоэлектрические свойства последних меняются как в зависимости от соотношения основных компонентов, так и в зависимости от концентрации вводимых добавок.

Известно [3], что в системе твердых растворов ниобата бария и свинца с изменением концентрации происходит переход из ромбической фазы в тетрагональную. При этом в интервале концентраций ниобата бария от 38 до 50 мол. % наблюдается наличие двух фаз: ромбической и тетрагональной. Во всех случаях максимальное значение пьезомодуля имеют составы, состоящие из смеси двух фаз (т. е. находящиеся в двухфазной области). На фиг. 1 показано изменение диэлектрической проницаемости (ϵ), пьезоэлектрического модуля (d_{31}), коэффициента электромеханической связи (k_p), температуры Кюри (T_K) твердых растворов $(Pb, Ba)Nb_2O_6$ в зависимости от содержания $PbNb_2O_6$. При частичном замещении ионов свинца, бария ионами висмута или лантана максимальное значение пьезомодуля смещается в сторону увеличения содержания ниобата бария, а при частичном замещении ионов свинца, бария ионами калия или натрия, или ионов ниобия ионами титана, циркония, хрома максимум пьезомодуля смещается в сторону увеличения содержания ниобата свинца. (Значения по осям абсцисс даны в мол. %.)



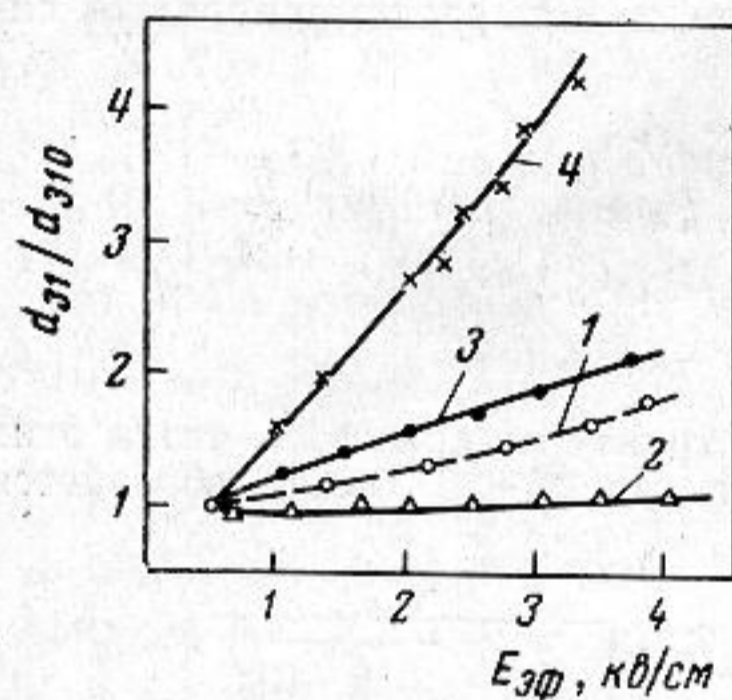
Фиг. 1

Используя полученные экспериментальные данные, можно разделить все рассматриваемые добавки по влиянию на свойства твердых растворов $(Pb, Ba)Nb_2O_6$ на две группы. К первой группе относятся ионы Bi, La, Zr, Cr, ко второй — K, Na, Ti. Из анализа температурных изменений ϵ в твердых растворах $(Pb, Ba)Nb_2O_6$ в зависимости от указанных добавок следует, что с ростом концентрации ионов первой груп-



Фиг. 2

пы происходит значительное понижение ϵ и размытие фазового перехода, с ростом концентрации ионов второй группы значение ϵ при комнатной температуре, в точке Кюри и само значение T_K мало изменяются. При этом не происходит размытия фазового перехода. На фиг. 2 представлено изменение ϵ и d_{31} твердых растворов в зависимости от концентрации добавок, причем вправо от пунктирной линии отложено содержание добавок типа A и A', а влево — типа B и B' (см. (1)).



Фиг. 3

Анализ свойств синтезированных пьезокерамик на основе твердых растворов $(Pb, Ba)Nb_2O_6$ показывает, что при введении ионов первой группы повышаются значения d_{31} от $3 \cdot 10^{-6}$ до $3,9 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSE, а ϵ — от 1500 до 5500. При этом нелинейная зависимость d_{31} и ϵ от эффективного значения переменного поля $E_{эф}$ увеличивается. В частности, с введением ионов Cr^{3+} в состав $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$ при $E_{эф} = 5$ кВ/см, значение d_{31} увеличивается в 2,5 раза.

Добавки ионов второй группы меньше изменяют значение d_{31} , k_p . При этом повышается устойчивость свойств к воздействию больших электрических полей и механических напряжений. Так, с введением ионов Na^+ в состав $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$ в количестве 5 мол. % значение $tg \delta$ при $E_{эф} = 5$ кВ/см уменьшается в 2 раза по сравнению со значением этой величины для немодифицированного состава. На фиг. 3

показано относительное изменение пьезомодуля d_{31} в зависимости от $E_{эф}$ для составов $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$ (кривая 1), $(Pb_{0,6}Ba_{0,4})_{0,98}K_{2 \cdot 0,02}Nb_2O_6$ (кривая 2), $(Pb_{0,6}Ba_{0,4})_{0,95} \cdot Bi_{2/30,05}Nb_2O_6$ (кривая 3), $(Pb_{0,6}Ba_{0,4})(Nb_{0,99}Cr_{0,01})_2O_6$ (кривая 4).

Пьезокерамики рассмотренных составов при введении добавок первой и второй групп имеют значения объемного веса 5,8 и 5,9 г/см³, скорости звука, $c_{зв} - 3,8 \cdot 10^5$ и $3,9 - 4,0 \cdot 10^5$ см/сек, модуля Юнга, $E_{Ю} - 0,85 \cdot 10^{12}$ и $0,90 - 0,95 \cdot 10^{12}$ дин/см², механической добротности 200 и 50 соответственно. Значение тангенса угла диэлектрических потерь $tg \delta$ при напряженности переменного электрического поля $E_{эф} = 5$ кВ/см равно 1–1,5% для всех указанных составов.

Проведенные исследования позволили разработать целый ряд новых материалов в виде трехкомпонентных твердых растворов на основе состава $(Pb, Ba)Nb_2O_6$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Смоленский, В. А. Исупов, А. И. Аграновская. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов в системе $PbNb_2O_6 - BaNb_2O_6 - SrNb_2O_6$. Физ. тв. тела, 1959, 1, 3, 442–449.
2. В. А. Исупов, В. И. Косяков. Диэлектрическая поляризация и пьезоэлектрические свойства твердых растворов метаниобата кальция, стронция и бария в метаниобате свинца. ЖТФ, 1958, 28, 10, 2175–2185.
3. M. H. Francombe, V. Lewis. Структурные, диэлектрические и оптические свойства сегнетоэлектрического ниобата свинца. Acta cryst., 1958, 11, 696–703.