

УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ СИСТЕМЫ $\text{Pb}_{0.98}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 - \text{Cd}_{0.02}(\text{Bi}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_3$

А.И. Акимов, А.К. Летко, Г.К. Савчук

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, г. Минск
akimov@ifftp.bas-net.by

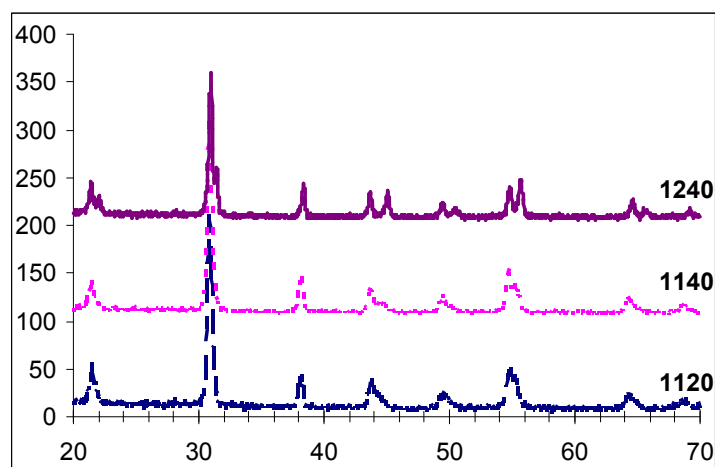
Пьезоэлектрическая керамика на основе твердых растворов цирконата - титаната свинца (ЦТС) среди существующих современных материалов является материалом с самым большим коэффициентом электромеханической связи. Из керамики на основе ЦТС можно получать изделия желаемой формы с определенными пьезоэлектрическими свойствами, что обуславливает широкое использование керамики в науке и технике.

При изготовлении из ЦТС - керамики устройств с большим энерговыделением под воздействием ударных напряжений пьезокерамика на основе ЦТС должна обладать высокими значениями коэффициента электромеханической связи и температуры Кюри при высокой температурной стабильности резонансной частоты. При этом диэлектрические и механические потери, вызывающие нагрев пьезокерамики при длительной работе в электрических полях с высокими значениями напряженностей, должны быть как можно ниже.

Целью настоящей работы является исследование условий получения пьезокерамического материала на основе твердого раствора цирконата-титаната свинца с низкими диэлектрическими потерями при сохранении высоких пьезоэлектрических свойств и стабильности параметров при внешних воздействиях.

ЦТС - композиции с высокими свойствами находятся на морфотропной фазовой границе (МФГ), которая является переходной между сегнетоэлектрической тетрагональной фазой и сегнетоэлектрической ромбоэдрической фазой. Изменить пьезоэлектрические свойства ЦТС керамики в широком диапазоне можно с помощью замещений катионов в А- и В-положениях перовскитной структуры.

Для достижения поставленной цели в данной работе в состав $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$, находящийся вблизи МФГ, с целью уменьшения температуры спекания, в позиции катионов А вводились атомы кадмия. Для снижения диэлектрических потерь и повышения коэффициента электромеханической связи при сохранении высокой температурной стабильности резонансной частоты в качестве добавки использовался MnCO_3 . Повышение пьезоэлектрического эффекта при сохранении высокого значения температуры Кюри



обеспечивало введение ионов висмута. В результате был синтезирован материал на основе системы $\text{Pb}_{0.98}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 - \text{Cd}_{0.02}(\text{Bi}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_3$, обладающий необходимыми пьезо- и электрофизическими свойствами. Керамические образцы на основе системы $\text{Pb}_{0.98}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 - \text{Cd}_{0.02}(\text{Bi}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_3$ впервые получены по обычной двухстадийной технологии без использования горячего прессования.

Рис. 1. Вид рентгеновских дифрактограмм керамических образцов системы $\text{Pb}_{0.98}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 - \text{Cd}_{0.02}(\text{Bi}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_3$ в зависимости от температуры спекания

1120 - 1290⁰С в течение 2 - 6 часов.

На рис.1 представлен вид рентгенограмм керамических образцов системы $Pb_{0.98}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3 - Cd_{0.02}(Bi_{2/3}Mn_{1/3})O_3$ в зависимости от температуры их спекания.

Из приведенных на рис.1 рентгеновских дифрактограмм следует, что спекание керамических образцов при температурах 1240⁰С приводит к образованию твердого раствора $Pb_{0.98}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3 - Cd_{0.02}(Bi_{2/3}Mn_{1/3})O_3$ со структурой типа перовскита с тетрагональной кристаллической решеткой пространственной группы $P4mm$ и параметрами a и c равными соответственно 4,04811 Å и 4,11839 Å.

С использованием энергодисперсионного SiLi-полупроводникового детектора фирмы "Rontec" (Германия) проведен рентгеноспектральный микроанализ керамических образцов, полученных при различных температурах спекания. Количественный анализ осуществлялся с использованием программного обсчета спектров, проводимого на основе сравнения с эталонными образцами. Для анализа распределения анализируемых элементов осуществлялось сканирование по заданной линии. Исследования показали, что наименьшие колебания концентраций свинца зернам и по образцу в целом наблюдаются для керамики, полученной при температурах спекания 1240⁰С.

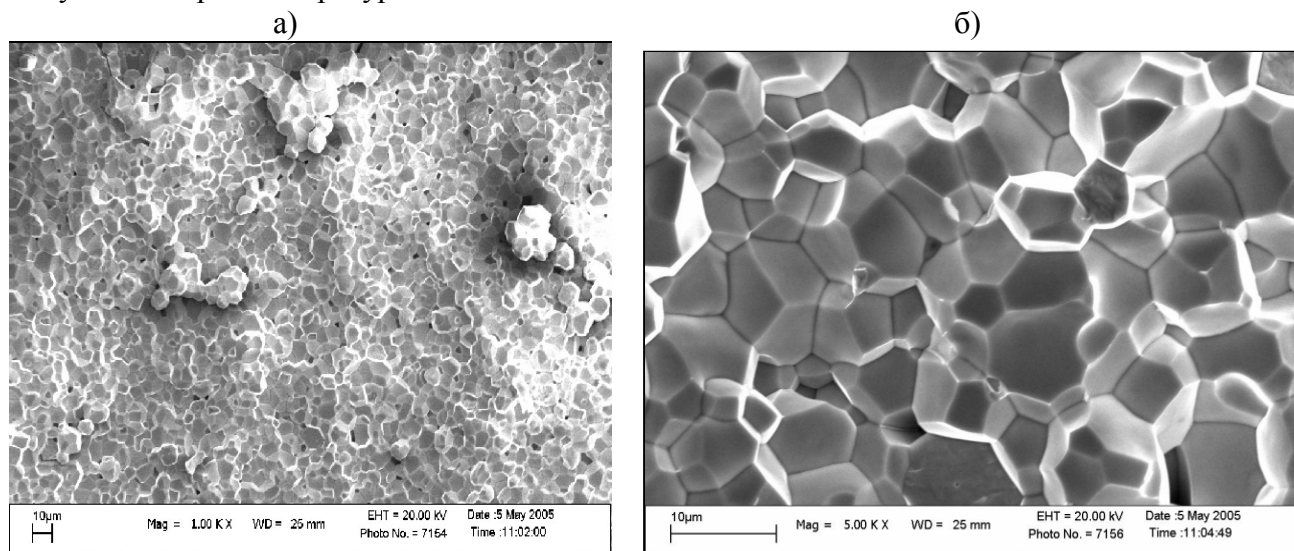


Рис.2. Микрофотографии поверхности излома керамики, полученной при температуре спекания 1240⁰С, с увеличением 1000х (а) и 5000х (б).

Из представленных на рис.2 микрофотографий поверхностей излома пьезоэлектрических образцов, спеченных при 1240⁰С, видно, что полученная пьезокерамика состоит из плотноупакованных зерен правильной геометрической формы, размеры которых варьируются в пределах от 6 до 8 мкм.

Изучено влияние температуры спекания керамических образцов на их электрофизические и пьезоэлектрические свойства. В результате проведенных измерений по температурным зависимостям относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь установлено, что температура фазового перехода (рис.3), имеет наибольшее значение для образцов, спекаемых при температурах 1240⁰С и составляет 370⁰С.

Высокая температура Кюри исследуемой керамики обеспечивает стабильность ее пьезоэлектрических свойств в широком интервале температур, вплоть до 200 - 220⁰С.

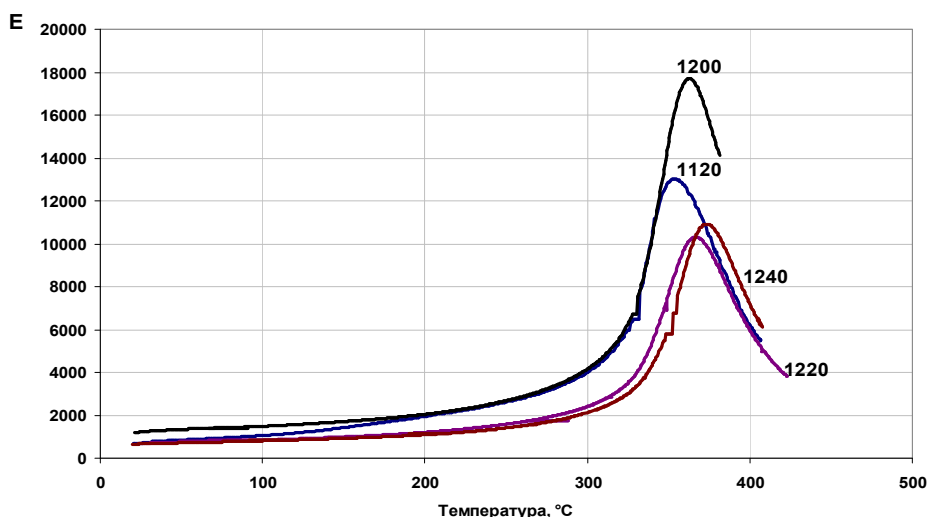


Рис.3. Температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости керамических образцов системы $Pb_{0.98}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3 - Cd_{0.02}(Bi_{2/3}Mn_{1/3})O_3$, полученных при различных температурах спекания

Полученный керамический материал состава $Pb_{0.98}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3 - Cd_{0.02}(Bi_{2/3}Mn_{1/3})O_3$, имеет высокие значения пьезомодулей и малые диэлектрические потери при высокой температурной стабильности: $\epsilon_{33}^t/\epsilon_0 = 980$; $k_p = 0,58$; $tg\delta = 0,006$ (рис.4).

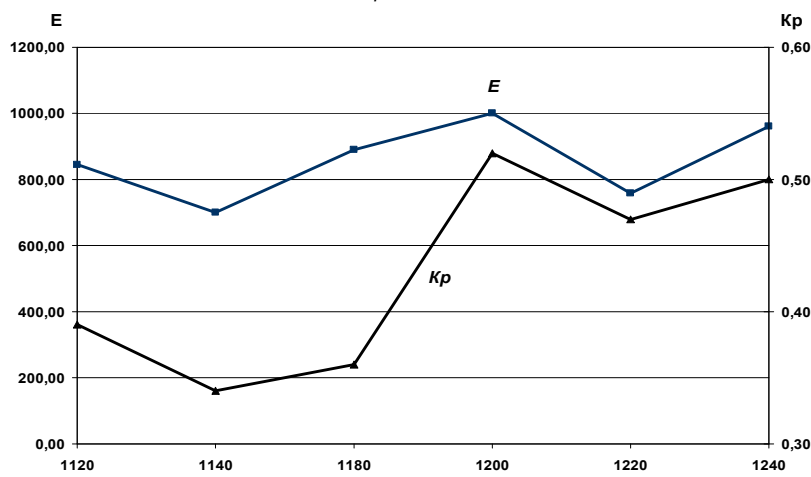


Рис.4. Зависимость диэлектрической проницаемости (ϵ) и коэффициента электромеханической связи (k_p) от температуры спекания

Таким образом, в результате проведенных исследований, впервые синтезированы керамические материалы на основе системы $Pb_{0.98}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3 - Cd_{0.02}(Bi_{2/3}Mn_{1/3})O_3$ с однородной микроструктурой. Установлено, что внутри зерен, составляющих керамику, не наблюдается флуктуаций свинца и соотношения Zr/Ti . Определены оптимальные условия получения керамических материалов данной системы с низкими диэлектрическими потерями и высокими значениями пьезоэлектрических параметров. Показано, что полученные материалы имеют перовскитную структуру и находятся в тетрагональной фазе. Установлено, что температура фазового перехода для образцов составляет порядка $370^{\circ}C$, что обеспечивает стабильность пьезоэлектрических свойств керамики в широком интервале температур, вплоть до $200 - 220^{\circ}C$.