

М. А. УГРЮМОВА, А. А. АНАНЬЕВА

СЕГНЕТО- И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
В СИСТЕМЕ $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{Pb}(\text{Zn}^{1/3}\text{Nb}^{2/3})\text{O}_3$

(Представлено академиком Л. М. Брезовским 28 I 1971)

В 1954 г. Яффе, Рос и др. впервые обнаружили существование морфотропной фазовой границы в системе твердых растворов титаната — цирконата свинца и показали, что составы, находящиеся в этой области, отличаются оптимальными диэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами ⁽¹⁾. Позднее ⁽²⁾ было показано, что свойства составов в этой области могут быть существенно улучшены путем введения модифицирующих добавок.

В Акустическом институте АН СССР были в последние годы синтезированы составы системы твердых растворов $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{Pb}(\text{Nb}^{2/3}\text{Zn}^{1/3})\text{O}_3$ и изучены диэлектрические и пьезоэлектрические свойства составов этой тройной системы ⁽⁴⁾. Соединение $\text{Pb}(\text{Nb}^{2/3}\text{Zn}^{1/3})\text{O}_3$ — сегнетоэлектрик типа перовскита — впервые изучен в ⁽⁵⁾.

В результате проведенных исследований установлено, что в данной системе образуются твердые растворы при введении $\text{Pb}(\text{Zn}^{1/3}\text{Nb}^{2/3})\text{O}_3$ в систему твердых растворов $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ вплоть до 30 мол. %. При этом содержание PbTiO_3 может изменяться от 15 до 75 мол. %. На рис. 1 приведена фазовая диаграмма тройной системы твердых растворов.

В системе $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{Pb}(\text{Zn}^{1/3}\text{Nb}^{2/3})\text{O}_3$ обнаружена морфотропная фазовая граница в области содержания PbTiO_3 47—50 мол. %. При содержании PbTiO_3 больше 50 мол. % имеет место тетрагональная фаза, а при содержании PbTiO_3 меньше 47 мол. % — ромбическая.

На рис. 2 показаны изменения диэлектрической проницаемости ϵ , пьезомодуля d_{31} , скорости звука $c_{\text{зв}}$ составов системы $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{Pb}(\text{Nb}^{2/3}\text{Zn}^{1/3})\text{O}_3$ в зависимости от концентрации при различном содержании $\text{Pb}(\text{Nb}^{2/3}\text{Zn}^{1/3})\text{O}_3$.

Как видно из рисунков, составы тройной системы вблизи морфотропной фазовой границы отличаются существенно более высокими значениями диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрического модуля, чем составы, находящиеся в ромбоэдрической или тетрагональной области. В то же время составы вблизи морфотропной фазовой границы характеризуются минимальной скоростью продольной звуковой волны.

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что диэлектрические, пьезоэлектрические характеристики с введением $\text{PbNb}^{2/3}\text{Zn}^{1/3}\text{O}_3$ заметно улучшаются по сравнению с соответствующими характеристиками исходных твердых растворов $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$.

При введении $\text{PbZn}^{1/3}\text{Nb}^{2/3}\text{O}_3$ в твердый раствор $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ происходит существенное увеличение значения диэлектрической проницаемости ϵ . Этот параметр может быть увеличен в 2 раза.

Изучение зависимости изменения диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ от амплитуды переменного

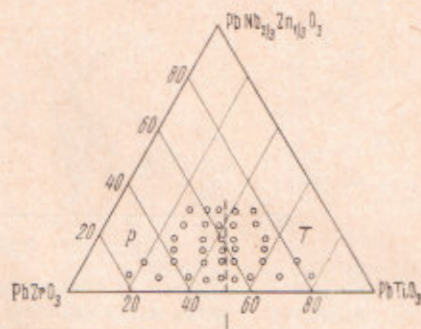


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{Pb}(\text{Nb}^{2/3}\text{Zn}^{1/3})\text{O}_3$ (точками отмечены все изученные составы)

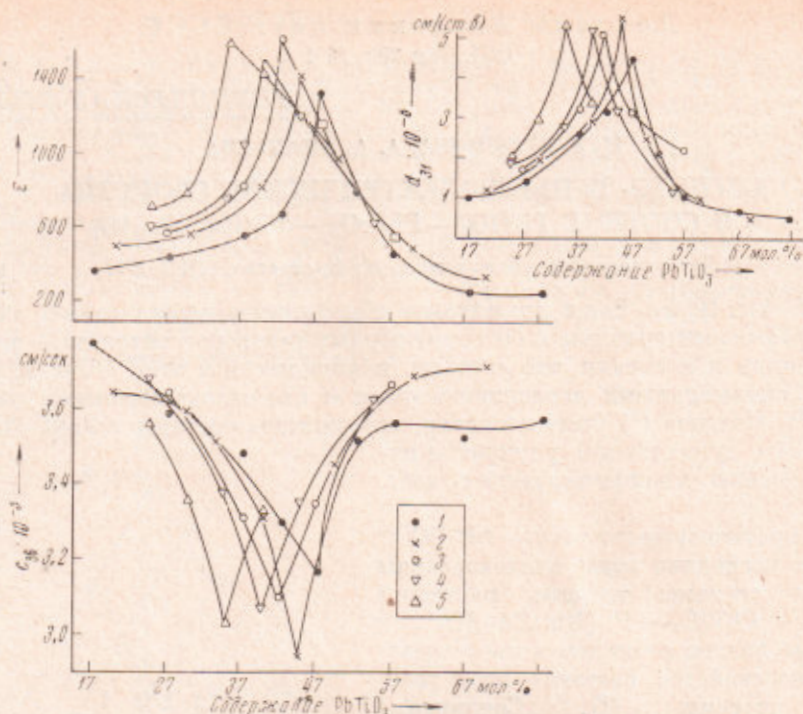


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ , пьезомодуля d_{31} и скорости звука c_{33} в системе $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_5$ от содержания PbTiO_3 при различных концентрациях $\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_5$ (в мол. %): 1 — 5, 2 — 10, 3 — 15, 4 — 20, 5 — 25

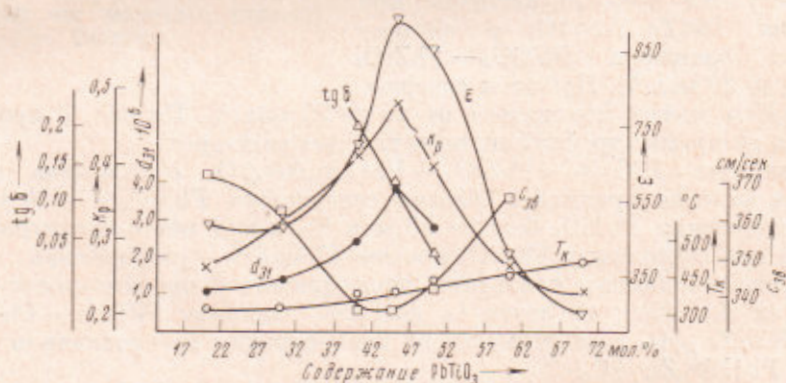


Рис. 3

электрического поля показало, что с ростом напряженности переменного электрического поля значения ϵ и $\text{tg } \delta$ возрастают; причем изменение этих параметров под воздействием больших электрических полей составов, находящихся в области тетрагональной фазы, значительно меньше, чем составов в области ромбической фазы.

Степень изменения ϵ и $\text{tg } \delta$ составов, находящихся вблизи морфотропной фазовой границы, с ростом напряженности переменного электрического поля имеет промежуточное значение, т. е. больше, чем у составов, содержащих тетрагональную фазу, и меньше, чем у составов, содержащих ромбическую фазу. Таким образом, составы с тетрагональной фазой являются более «сегнетожесткими», а с ромбической фазой — более «сегнетомягкими», чем составы вблизи морфотропной фазовой границы.

Из проведенных исследований следует, что синтезированные новые составы тройной системы $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{Pb}(\text{Nb}_{1/3}\text{Zn}_{1/3})\text{O}_3$ имеют пьезоэлектрические свойства значительно выше соответствующих свойств составов исходной системы $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$. Составы тройной системы могут явиться основой для синтеза новых высокоэффективных пьезоэлектрических материалов.

Таким образом, установлено, что пьезоэлектрический модуль d_{31} при увеличении концентрации $\text{PbNb}_{1/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$ до 10 мол. % возрастает от $2,8 \cdot 10^{-6}$ до $5,4 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSE, коэффициент связи k_p 47 % до 53 %. В то же время введение указанной добавки приводит к понижению значения скорости звука c_{33} от $3,3 \cdot 10^{-5}$ см/сек до $2,9 \cdot 10^{-5}$ см/сек.

Получены составы, имеющие при напряженности переменного электрического поля 3 кв/см значения тангенса угла диэлектрических потерь 5 %, а относительное изменение диэлектрической проницаемости около 10 %. При этом диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики сохраняются достаточно высокими.

Аналогичные результаты были получены при изучении диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих свойств ряда составов в тройной системе твердых растворов $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbNb}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\text{O}_3$.

На рис. 3 представлена зависимость некоторых диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик в системе твердых растворов $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbNb}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\text{O}_3$ от концентрации PbTiO_3 при содержании $\text{PbNb}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\text{O}_3$ 10 мол. %. Установлено, что при таком содержании добавки $\text{PbNb}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\text{O}_3$ получают оптимальные значения указанных характеристик. Изменения диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ от амплитуды переменного электрического поля E у составов, содержащих тетрагональную фазу, значительно меньше, чем у составов, содержащих ромбическую фазу (рис. 4). Составы с тетрагональной фазой более «сегнетожесткие», а с ромбической фазой более «сегнетомягкие», чем составы вблизи морфотропной фазовой границы.

В результате проведенных исследований установлено, что с увеличением концентрации $\text{PbNb}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\text{O}_3$ до 10 мол. % в системе твердых растворов $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbNb}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\text{O}_3$ пьезомодуль d_{31} возрастает от $2,8 \cdot 10^{-6}$ до $3,85 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSE, значение диэлектрической проницаемости ϵ увеличивается от 800 до 1200. Другие параметры (коэффициент электро-механической связи k_p , скорость звука c_{33}) мало изменяются.

Получены составы, имеющие при напряженности переменного электрического поля 3 кв/см значения тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = 3 - 5$ %, а относительное изменение диэлектрической проницаемости около 10 %. У таких составов диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики достаточно высокие.

Акустический институт
Москва

Поступило
29 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. Jaffe, R. S. Roth, J. Appl. Phys., 6, 809 (1954). ² F. Kulcsar, J. Am. Geriatr. Soc., 42, 1, 49 (1959); 48, 1, 54 (1965). ³ В. А. Боков, И. Е. Мыльников, ФТТ, 3, 613 (1961). ⁴ Л. Г. Горелик, А. А. Апаньева и др., Сборн. докл. VII науч. конф. 1970, в печати.

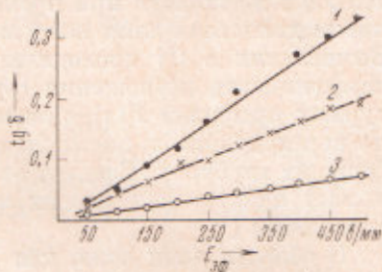


Рис. 4. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) от напряженности переменного электрического поля (E) для следующих составов: 1 — $\text{PbTi}_{0,40}\text{Zr}_{0,50}\text{Nb}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\text{O}_3$, 2 — $\text{PbTi}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{Nb}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\text{O}_3$, 3 — $\text{PbTi}_{0,50}\text{Zr}_{0,40}\text{Nb}_{1/3}\text{Cd}_{1/3}\text{O}_3$