АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том X 1964 Вып. 3

ЖУРНАЛ ВЫХОДИТ ЧЕТЫРЕ РАЗА В ГОД

УДК 534.86:1537.226.33

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК ЭЛЕМЕНТОВ III И IV ГРУПП НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОКЕРАМИЧЕСКОГО МЕТАНИОБАТА БАРИЯ СВИНЦА

А. А. Ананьева, М. А. Угрюмова

Экспериментально установлено, что при введении 1 в % La_2O_3 в твердый раствор метаниобата бария свинца $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$ пьезоэлектрические свойства этого твердого раствора могут быть улучшены. Показано, что влияние добавок La^{+3} на свойства метаниобата бария свинца более эффективно, чем влияние других элементов III и IV групп периодической системы Менделеева.

Среди пьезоэлектрических материалов, открытых за последние годы, значительный интерес вызвали твердые растворы системы метаниобата бария свинца, отличающиеся высокими значениями пьезоэлектрических модулей и стабильностью свойств в широком диапазоне температур.

В этой системе твердых растворов, по данным Г. А. Смоленского с сотрудниками [1, 2, 3, 4], максимальные значения пьезомодуля d_{31} и радиального коэффициента связи k_p имеет состав, содержащий 60 *мол*% метаниобата свинца и 40 *мол*% метаниобата бария. К такому же выводу пришли Бакстер и Хелликар [5]. Нам представлялось интересным изучить влияние некоторых трех- и четырехвалентных добавок на свойства указанного соединения в целях возможного его улучшения по отдельным параметрам.

Добавки Sc^{+3}, Y^{+3}, La^{+3}, Nd^{+3}, Hf^{+4}, Ti^{+4} в виде окислов вводились в твердый раствор метаниобата бария свинца состава $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$ в количестве 1 в % сверх основного состава. Исследовалось влияние вводимых добавок на кажущуюся плотность ρ, диэлектрическую проницаемость ε, пьезоэлектрический модуль d_{31} и коэффициент связи k_p.

Химический состав метаниобата бария свинца $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$ можно выразить общей формулой AB_2O_6. При введении вышеуказанных примесей нами предполагалось, что большинство элементов III группы могут занимать положение A, а элементы IV группы — положение B в исследуемом соединении, т. е. примесные ионы в первом случае, вероятно, входят в подрешетку Pb или Ba, а во втором — в подрешетку Nb.

Следует отметить, что мы вводили примеси другой валентности, чем соответствующий компонент основной решетки, так, например La^{+3} вместо

Pb^{+2} или Zr^{+4} вместо Nb^{5+}. Введение этих добавок может вызывать образование дефектов в кристаллической решетке, способствующих возникновению кислородных вакансий в решетке, или привести к эффектам компенсации в случае образования нейтральных вакантных пар, о чем указывалось в работе [6]. Это, несомненно, может оказать в бо́льшей или меньшей степени влияние на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства исследуемого соединения. На основании литературных данных [9], можно считать, что в соединении $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$ существуют вакансии по кислороду. Поэтому при введении указанных выше примесей возможно образование электрически нейтральных пар вакантных узлов положительных и отрицательных ионов, которые могут влиять на электрические свойства состава.

Исследование изменения свойств в зависимости от вводимых добавок были проведены на образцах, приготовленных по обычной керамической технологии. Химический состав примесей, от содержания которых могут в значительной степени зависеть электрические свойства исследуемого соединения, был постоянен.

Синтез соединений осуществлялся путем реакции в твердой фазе при 1000° С. Синтезированные соединения после дробления и прессования подвергались окончательному обжигу. Известно, что в процессе нагревания (синтеза и обжига) при высоких температурах соединения свинца подвергаются термической диссоциации, в результате чего наблюдаются потери окиси свинца вследствие испарения. Это может приводить к нарушению стехиометрии и однородности основного состава, к ухудшению его диэлектрических и пьезоэлектрических свойств. Экспериментальная проверка показала, что малые добавки указанных окислов почти не влияют на потери окиси свинца, как правило, не превышающие одного процента. Результаты химического анализа показали, что во всех случаях стехиометрия данного соединения сохраняется.

В работе Стрельца и Серовой [7] был описан технологический процесс получения твердых растворов метаниобата бария свинца. Ими указано, что значительное влияние на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства вещества оказывает температурный режим синтеза и обжига. Нами изучалось влияние перечисленных выше добавок на оптимальную температуру обжига твердого раствора метаниобата бария свинца. При этом, во всех случаях условия синтеза, скорость подъема температуры и время выдержки исследуемых образцов при максимальной температуре были одинаковы. Единственным переменным фактором, влияющим на свойства образцов, являлась температура окончательного обжига.

Как известно, максимальные значения кажущейся плотности ρ, малые значения диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$, минимальная пористость и водопоглощение, как известно, свидетельствуют о полной спеченности образцов. Поэтому температура обжига, при которой получались максимальные значения диэлектрической проницаемости и кажущейся плотности при малых диэлектрических потерях принималась нами за оптимальную. Результаты экспериментов приведены в табл. 1, откуда видно, что введение некоторых добавок несколько снижает оптимальную температуру обжига. Наиболее эффективное понижение температуры обжига наблюдается, например, при введении добавок ZrO_2. Можно предположить, что образующиеся при введении добавок дефекты способствуют протеканию диффузионных процессов и, следовательно реакции в твердой фазе, и лучшему спеканию [8].

В табл. 2 приведены диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики образцов твердого раствора метаниобата бария свинца, содержащих добавки элементов III и IV групп в количестве 1% по весу, полученных при оптимальной температуре обжига. Для сравнения приведены характеристики метаниобата бария свинца указанного состава без добавок.

При введении добавок элементов как III, так IV групп значения диэлектрической проницаемости возрастают. Особенно большие изменения в

Таблица 1

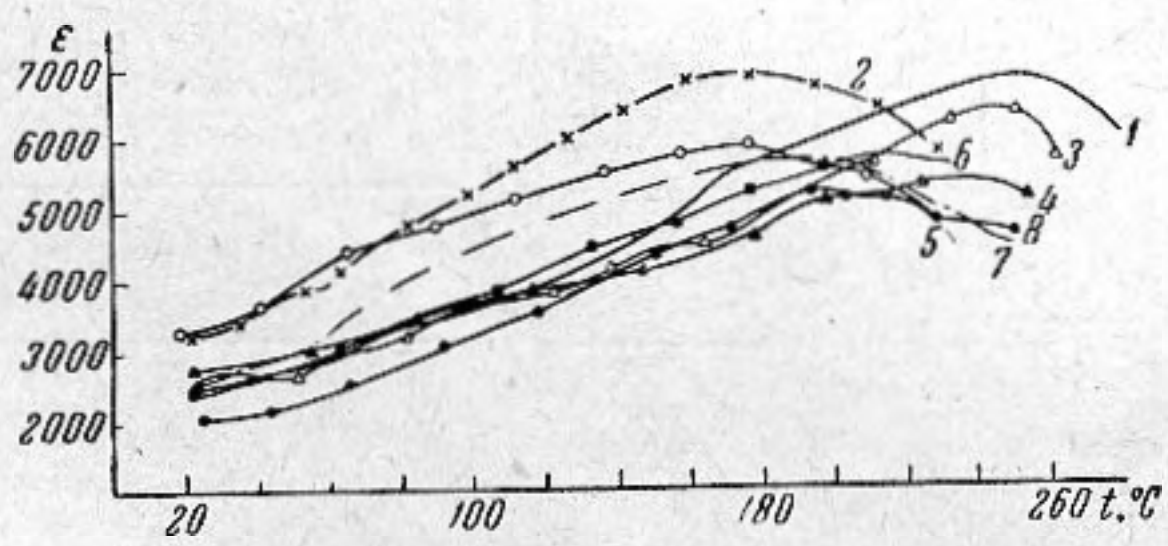
Температура обжига	$Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$					$Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$+1 в % Y_2O_3					$Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$+1 в % La_2O_3				
	ρ г/см³	B %	W %	ε	tg δ	ρ г/см³	B %	W %	ε	tg δ	ρ г/см³	B %	W %	ε	tg δ
1200	5,60	0,255	1,50	1900	0,015	5,65	0,210	1,65	2950	0,03	5,85	0,270	1,95	2410	0,035
1220	5,70	0,230	1,50	1910	0,015	5,70	0,200	1,55	2090	0,020	5,90	0,230	1,90	2730	0,020
1240	5,78	0,225	1,50	1990	0,015	5,80	0,200	1,60	2170	0,020	5,90	0,025	1,70	2780	0,025
1260	5,80	0,225	1,50	2380	0,015	5,85	0,180	1,60	2620	0,020	5,90	0,225	1,70	3410	0,020
1280	5,80	0,215	1,50	2450	0,015	5,90	0,160	1,55	2700	0,020	5,95	0,210	1,45	3505	0,015
1300	5,80	0,200	1,50	2630	0,015	5,90	0,150	1,55	2890	0,020	5,90	0,215	1,55	3480	0,020

Температура обжига	$Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$+1 в % Nd_2O_3					$Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$+1 в % ZrO_2					$Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$+1 в % HfO_2				
	ρ г/см³	B %	W %	ε	tg δ	ρ г/см³	B %	W %	ε	tg δ	ρ г/см³	B %	W %	ε	tg δ
1200	5,85	0,270	1,90	2530	0,035	5,70	0,250	1,80	2760	0,02	5,80	0,285	2,1	2710	0,025
1220	5,85	0,260	1,85	3010	0,025	5,80	0,200	1,60	2800	0,02	5,80	0,260	1,9	2840	0,020
1240	5,90	0,225	1,80	3180	0,020	5,80	0,200	1,55	2840	0,020	5,85	0,200	1,6	2890	0,019
1260	5,90	0,200	1,70	3400	0,020	5,80	0,180	1,50	2875	0,020	5,90	0,200	1,55	2990	0,019
1280	5,90	0,200	1,60	3550	0,020	5,80	0,190	1,50	2790	0,020	5,90	0,190	1,6	2760	0,020
1300	5,90	0,200	1,60	3480	0,020	5,80	0,200	1,50	2600	0,020	5,90	0,195	1,7	2720	0,020

значениях диэлектрической проницаемости наблюдаются при введении элементов III группы. Так, например, введение 1% по весу La_2O_3 увеличивает диэлектрическую проницаемость до значения 3500. При этом следует отметить, что твердые растворы метаниобата бария свинца, состава $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$ с добавками элементов III группы имеют несколько бо́льшие значения кажущейся плотности (5,94 *г/см*³) по сравнению с немодифицированным составом (5,81 *г/см*³). Видимо, при введении добавок La_2O_3 улучшается спекаемость материала, способствующая уменьшению пористости. Введение добавок элементов IV группы практически не изменяет значения кажущейся плотности.

Таблица 2

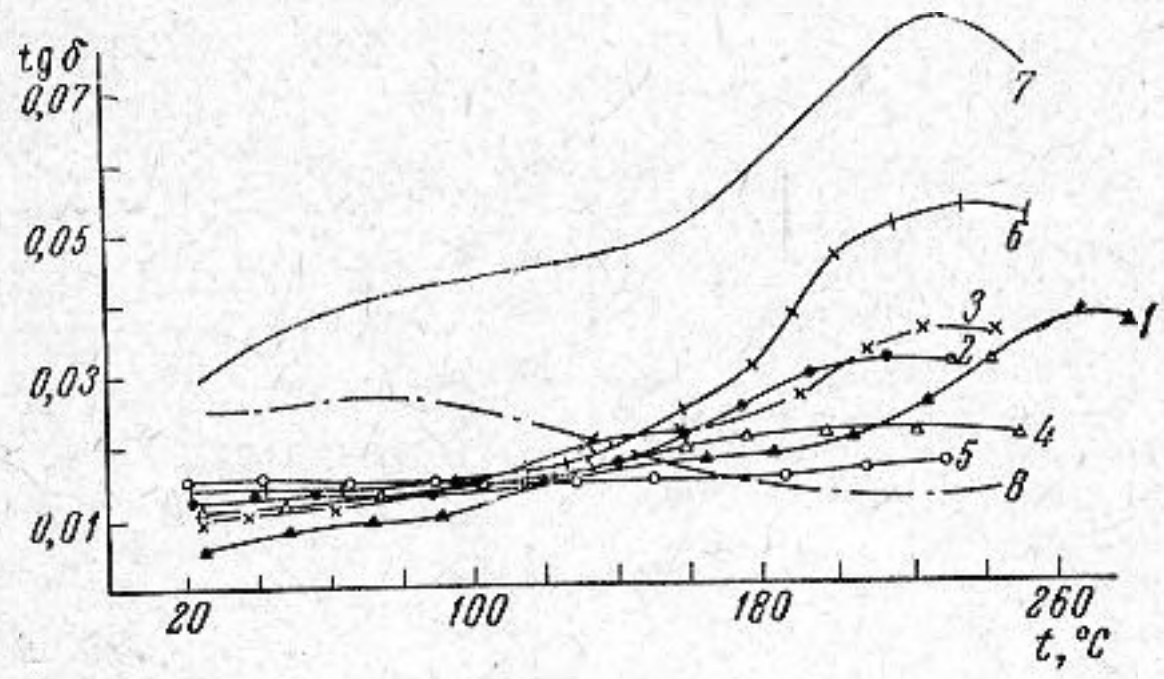
	Состав твердого раствора $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$							
	б/д	1 в % Sc_2O_3	1 в % Y_2O_3	1 в % La_2O_3	1 в % Nd_2O_3	1 в % TiO_2	1 в % ZrO_2	1 в % HfO_2
Кажущаяся плотность, ρ *г/см*³	5,80	5,85	5,90	5,95	5,90	5,75	5,80	5,90
Водопоглощ. %	0,20	0,20	0,15	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Пористость %	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Диэлектрическая проницаемость до поляризации ε	2630	2790	2890	3500	3550	2370	2875	2900
Тангенс угла потерь до поляризации tg δ	0,014	0,021	0,019	0,016	0,018	0,018	0,017	0,019
Диэлектрическая проницаемость после поляризации ε′	1780	2230	2450	2835	2965	1985	2090	2160
Тангенс угла потерь после поляризации tg δ′	0,006	0,009	0,008	0,005	0,005	0,007	0,007	0,009
Пьезоэлектрический модуль $d_{31}\times10^6$ ед. CGSE	2,6	2,5	2,6	3,1	2,80	2,1	2,7	2,7
Коэффициент электромехан. связи k_p %	35,0	29,0	30,0	35,0	31,0	31,0	33,5	34,0
Модуль Юнга $E\times10^{-12}$ *дин/см*²	0,84	0,93	0,940	0,88	0,88	0,78	0,88	0,86
Скорость звука $c\times10^{-5}$ *см/сек*	3,79	3,98	3,99	3,86	3,86	3,68	3,88	3,83
$d_{31}/\varepsilon\times10^9$ ед. CGSE	1,5	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,3	1,3
$(d_{31}\cdot E)^2\times10^{12}$ ед. CGSE	5,0	5,31	5,8	7,2	6,2	5,9	5,5	5,5
Температура Кюри °C	256	262	240	190	192	202	233	244



Фиг. 1

Нами изучалось также влияние добавок на характер температурной зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь твердого раствора метаниобата бария свинца. Результаты приведены на фиг. 1 и 2. На фиг. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости для немодифицированного состава $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$ (*1*) и для состава модифицированного добавками La_2O_3 (*2*), Sc_2O_3 (*3*), Y_2O_3 (*4*), Nd_2O_3 (*5*), HfO_2 (*6*), ZrO_2 (*7*), TiO_2 (*8*). На фиг. 2 представлены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь tg δ для состава $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$ без добавок (*1*) и с добавками HfO_2 (*2*), ZrO_2 (*3*), La_2O_3 (*4*), Nd_2O_3 (*5*), TiO_2 (*6*), Sc_2O_3 (*7*), Y_2O_3 (*8*).

Анализ приведенных кривых показывает, что добавки элементов III и IV групп вызывают смещение температуры фазового перехода вниз; при этом значение диэлектрической проницаемости при температуре фазового перехода понижается. Наиболее резкое смещение температуры фазового перехода наблюдается при введении 1% La_2O_3 по весу. С введением элементов III и IV групп изменяется и характер температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (фиг. 2) твердого раствора метаниобата бария свинца состава $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$. Тангенс угла диэлектрических



Фиг. 2

потерь, измеренный при комнатной температуре, для всех исследуемых составов был одинаков и имел значения 0,007—0,010. Однако рост тангенса угла диэлектрических потерь с увеличением температуры при введении, например, добавок La_2O_3, существенно уменьшается, значение тангенса угла диэлектрических потерь в точке Кюри становится меньше, чем у немодифицированного состава и, что особенно важно, это значение уже мало отличается от получаемого при комнатной температуре. Добавки элементов IV группы в отличие от добавок III группы не изменяют характера температурной зависимости и значения тангенса угла диэлектрических потерь в точке Кюри.

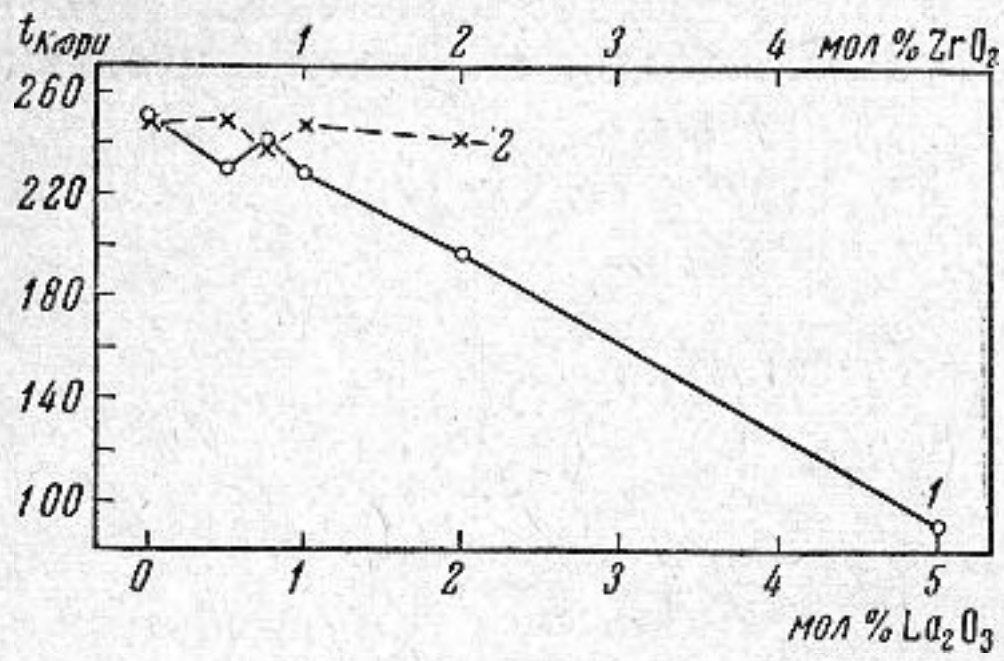
Измерения диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик образцов исследуемых составов, указанных в табл. 2, проводились через 24 часа после поляризации. В результате было установлено, что диэлектрическая проницаемость образцов твердого раствора метаниобата бария свинца состава $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$ как с введенными добавками так и без добавок, после поляризации существенно уменьшается. Наиболее высокие значения диэлектрической проницаемости наблюдаются у поляризованных образцов, содержащих добавки элементов III группы. Значения пьезоэлектрического модуля d_{31} зависят от вводимых в твердый раствор метаниобата бария свинца добавок как элементов III, так и элементов IV групп. Наилучшие значения пьезоэлектрического модуля d_{31}, как видно из таблицы 2, были обнаружены у состава, содержащего 1% по весу La_2O_3. Они выше, чем у немодифицированного состава приблизительно на 15%. Элементы IV группы не вызывают заметного увеличения пьезоэлектрического модуля d_{31}.

Наиболее эффективное влияние лантана на свойства метаниобата бария свинца, видимо, можно объяснить большей близостью ионных радиусов лантана и свинца, чем у всех остальных добавок элементов III группы, которые могут входить в решетку указанного соединения. Значения ионных радиусов [9] приведены в таблице 3.

Таблица 3

Элементы	Pb^{+2}	Ba^{+2}	Sc^{+3}	Y^{+3}	La^{+3}	Nd^{+3}	Nb^{+5}	Ti^{+4}	Zr^{+4}	Hf^{+4}
Радиус иона	1,24	1,38	0,83	0,97	1,04	0,99	0,66	0,64	0,82	0,28

О том, что вводимые добавки входят в решетку, можно косвенно судить по сдвигу точки Кюри при изменении процентного содержания добавки. На фиг. 3 показаны изменения точки Кюри с увеличением содержания La_2O_3 (кривая *1*) и ZrO_2 (кривая *2*). Из фигуры видно, что с увеличением процентного содержания как окиси лантана, так и двуокиси циркония, происходит понижение точки Кюри. Однако понижение более существенно в случае введения окиси лантана.



Фиг. 3

Таким образом, в результате проведенной работы было установлено, что с введением добавок элементов как III, так и IV групп в твердый раствор метаниобата бария свинца, пьезоэлектрические свойства его улучшаются. Увеличивается значение пьезоэлектрического модуля d_{31}, диэлектрической проницаемости, значение параметра $(d_{31}E)^2$. Так, если у состава $Pb_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$ значение параметра $(d_{31} \cdot E)^2$ равно $2,41 \times 10^{12}$, то с введением 1% по весу La_2O_3 оно повышается до $3,67 \times 10^{12}$, т. е. приблизительно в 1,5 раза.

При существенном изменении диэлектрических и пьезоэлектрических свойств исследуемого состава ниобата бария свинца в результате введения добавок, заметных изменений упругих параметров обнаружено не было.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Goodman. Ferroelectric properties of lead metaniobate. J. Amer. Ceram. Soc., **36**, № 11, 1953, 368.
2. R. S. Roth. Phase equilibrium relations in the binary system lead oxide-niobium pentoxide J. Research of the Bureau of Standards, **62**, № 1, 27, 1959.
3. Е. Т. Смажевская, Н. А. Подольнер. Некоторые результаты исследования системы. Изв. АН СССР. Сер. физ. 1960, № 11, 1394—1997.
4. Г. А. Смоленский, В. А. Исупов, А. И. Аграновская. Высокая диэлектрическая проницаемость ниобатов и танталатов двухвалентных металлов. Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 2, 232—235.
5. Г. А. Смоленский. Новые сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Усп. физ. наук, 1957, **62**, вып. 1, 41—69.
6. Г. А. Смоленский, В. А. Исупов. Сегнетоэлектрики. Изд. АН СССР, 1957.
7. M. H. Francombe, B. Lewis. Structure and phase transitions of ferroelectric sodium — lead niobates and of other sodium niobate tyre ceramics. J. Electronics, 1957, **2**, № 4, 387.
8. В. А. Исупов, В. И. Косяков. Диэлектрическая поляризация и пьезоэлектрические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов метаниобатов кальция, стронция и бария в метаниобате свинца. ЖТФ, 1958, **28**, вып. 10, 2175—2185.
9. Г. А. Смоленский, В. А. Исупов. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов в системе. ФТТ, 1959, **I**, вып. 3, 443—449.
10. В. А. Исупов. Диэлектрическая проницаемость ниобатов и танталатов двухвалентных металлов. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, **XXI**, № 3, 402—410.
11. P. Baxter, N. J. Hellicar. Electrical properties of lead — barium niobates and assiciated materials. J. Amer. Ceram. Soc., 1960, **43**, № 11, 578.
12. R. J. Gerson. Variation in ferroelectric caracteristics of lead zirconate titanate ceramics due to minor chemical modifications. J. Appl. Phys., 1960, **31**, № 1, 188.
13. П. Л. Стрелец, И. А. Серова. Особенности технологии и свойства некоторых керамических сегнетоэлектриков. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1960, **24**, 10, 1296—1299.
14. П. П. Будников, А. А. Гистлинг. Реакция в смесях твердых веществ, 1961.
15. Г. Б. Бокий. Введение в кристаллохимию. М. Изд-во Моск. гос. ун-та, 1954.

Акустический институт АН СССР
Москва

Поступила в редакцию
3 августа 1963 г.