

Комплексные электрофизические параметры бесвинцовых сегнетопъезокерамик на основе твердых растворов ниобата-натрия лития

А.Н. Рыбьянец*, М.А. Луговая, И.А. Швецов, Е.И. Петрова, Н.А. Швецова

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
пр. Стачки, 194, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

(Получено 19.08.2017; в отредактированной форме – 25.09.2017; опубликовано online 24.02.2018)

В работе проведены комплексные исследования свойств бесвинцовых сегнетопъезокерамик на основе твердых растворов системы $(\text{Na},\text{Li})\text{NbO}_3$. Экспериментальные образцы сегнетопъезокерамики изготовлены методом горячего прессования. Выполнены измерения комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров, а также микроструктурные исследования экспериментальных образцов. Получен полный набор комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров бесвинцовой сегнетопъезокерамики состава $\text{Na}_{0,86625}\text{Li}_{0,12375}\text{Sr}_{0,01}\text{Nb}_{0,988}\text{Al}_{0,01}\text{O}_{2,995}$. Исследованы частотные зависимости комплексных параметров экспериментальных образцов в частотном диапазоне до 100 МГц. Показано, что исследованные бесвинцовые сегнетопъезокерамики характеризуются низким затуханием ультразвуковых волн и отсутствием дисперсии в широком диапазоне частот и могут быть использованы в высокочастотных ультразвуковых преобразователях для медицинской техники и неразрушающего контроля.

Ключевые слова: Бесвинцовая сегнетопъезокерамика, Твердые растворы, Микроструктурные исследования, Комплексные параметры, Импедансный спектр, Дисперсия.

DOI: 10.21272/jnep.10(1).01012

PACS number: 62.23.Pq

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к бесвинцовым сегнетопъезокерамикам связан, главным образом, со все возрастающим вниманием к экологическим проблемам. Однако представляется весьма сомнительным, что какая-либо новая пьезокерамическая система, не содержащая свинца и обладающая пьезоэлектрическими свойствами близкими к свойствам системы ЦТС, будет найдена в ближайшее время. Поэтому интерес исследователей в настоящее время концентрируется на известных бесвинцовых композициях. Исследования по бесвинцовым пьезоэлектрикам [1, 2] позволили определить полезные пьезоэлектрические композиции в системе $(\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{TiO}_3$. Другими кандидатами среди бесвинцовых систем являются перовскиты на основе ниобатов щелочных металлов, слоистые висмутсодержащие соединения $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ и вольфрамовые бронзы $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ [3, 4]. Среди известных бесвинцовых керамик на основе ниобатов щелочных металлов [5] наибольший практический интерес представляют сегнетопъезокерамики на основе твердых растворов $(\text{Na},\text{Li})\text{NbO}_3$ [6, 7], демонстрирующие низкие значения диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{33}^T / \epsilon_0 \approx 150$) и плотности ($\rho \approx 4500 \text{ г/см}^3$) при высоких значениях механической добротности ($Q_m \approx 1000$) и пьезоэлектрических параметров ($d_{33} \approx 40 \text{ пКл/Н}$). Такой набор параметров делает ниобатные бесвинцовые сегнетопъезокерамики конкурентоспособными и перспективными для ряда высокочастотных ультразвуковых применений. Однако, несмотря на длительные исследования, высокочастотные свойства бесвинцовых сегнетопъезокерамик до настоящего времени

практически не исследовались. В литературе также отсутствуют данные о полных наборах упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров ниобатных сегнетопъезокерамик.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров твердых растворов системы $(\text{Na},\text{Li})\text{NbO}_3$, а также их частотных зависимостей в диапазоне частот до 100 МГц.

2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ

В качестве объекта исследования была выбрана бесвинцовая сегнетопъезокерамика на основе твердых растворов системы $(\text{Na},\text{Li})\text{NbO}_3$ состава $\text{Na}_{0,86625}\text{Li}_{0,12375}\text{Sr}_{0,01}\text{Nb}_{0,988}\text{Al}_{0,01}\text{O}_{2,995}$ (ПКР-35) [6]. Экспериментальные образцы сегнетопъезокерамики получались методом крупноблочного горячего прессования. В структурном отношении выбранный состав представляет собой двухфазную систему сосуществующих ромбической и ромбоэдрической фаз с преобладанием ромбической фазы. Параметры ячейки ромбоэдрической фазы: $a = 0.3906 \text{ нм}$; $a = 89^\circ 21'$. Параметры ячейки ромбической фазы: $a = c = 0.3912 \text{ нм}$; $b = 0.3870 \text{ нм}$; $\beta = 90^\circ 46'$. Плотность горячепрессованной керамики $\rho = 4.5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, средний размер кристаллитов 3-9 мкм.

Микроструктурные исследования проводились на полированных срезах и травленной поверхности образцов с использованием оптического микроскопа NeoPhot-21. Измерения комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров пьезоэлементов выполнялись на стандартных образцах с помощью анализатора импеданса Agilent

* arybyanets@gmail.com

4294А и программы анализа резонансных спектров PRAP [8]. Программа анализа пьезоэлектрического резонанса PRAP [8] анализирует импедансные спектры для определения комплексных свойств материала. Эта программа использует генерализованную форму метода Смита для определения свойств материала для любой стандартной резонансной моды и обобщенный метод отношений для радиальной моды, справедливый для материалов с произвольной добротностью [9].

Для исследования частотных зависимостей комплексных параметров экспериментальных образцов в диапазоне до 100 МГц использовался метод анализа резонансных спектров на основной частоте и резонансах высших порядков [9]. Для получения полного набора комплексных констант использовался стандартный для класса симметрии 6 mm набор одномерных мод колебаний и набор образцов различной формы и размеров.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены оптические микрофотографии полированной и травленной поверхности образцов пьезокерамики ПКР-35. Из микрофотографий видно, что горячепрессованная пьезокерамика ПКР-35 характеризуется низкой пористостью $P \approx 1\%$, хаотичной упаковкой кристаллитов с прямыми и искривленными границами кристаллитов и средним размером $R \approx 7$ мкм.

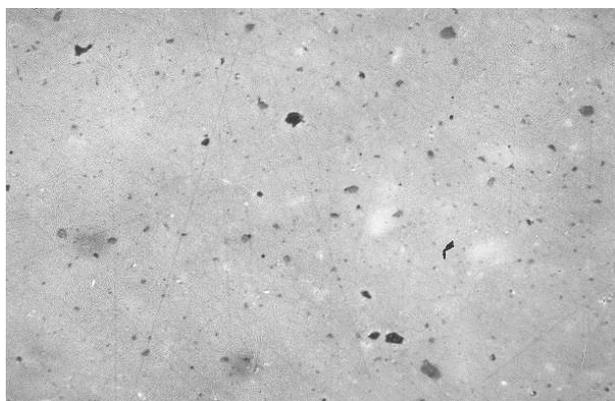


Рис. 1 – Полированная поверхность пьезокерамического элемента ПКР-35

Импедансные спектры и аппроксимации PRAP для стандартных мод колебаний (радиальная, толщинная, сдвиговая и продольная) и форм пьезоэлементов ПКР-35 (диск, стержень, сдвиговая пластина) приведены на рис. 3-6.

На рис. 7 и 8 показаны частотные зависимости действительных и мнимых частей модулей упругости, а также механической добротности пьезокерамики ПКР-35, полученные в результате анализа импедансных спектров гармоник толщинной моды колебаний высших порядков.

Как видно из рис. 7 модуль упругости C'_{33D} изменяется линейно и незначительно в исследованном диапазоне частот, в то время как механическая добротность Q_M^D толщинной моды

колебаний существенно снижается с ростом частоты, что объясняется существенным ростом затухания ультразвуковых волн.

Отличие в поведении действительных частей модулей упругости C'_{33D} и C'_{33E} (рис. 8) связано с частотной зависимостью коэффициента электромеханической связи толщинной моды колебаний, дающего вклад в модуль упругости $C'_{33E} = C'_{33D} (1 - k_t^2)$ [10, 11].

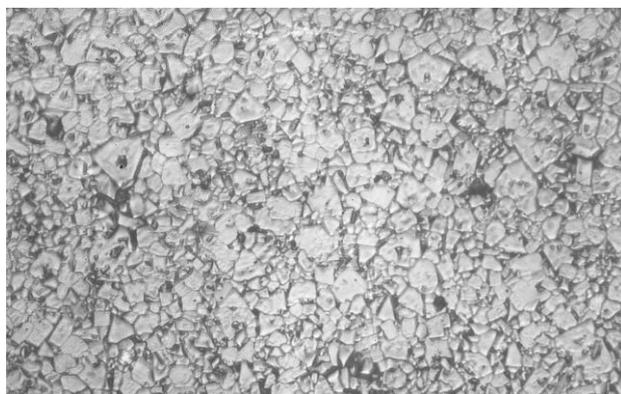


Рис. 2 – Микроструктура пьезокерамического элемента ПКР-35, выявленная термическим травлением

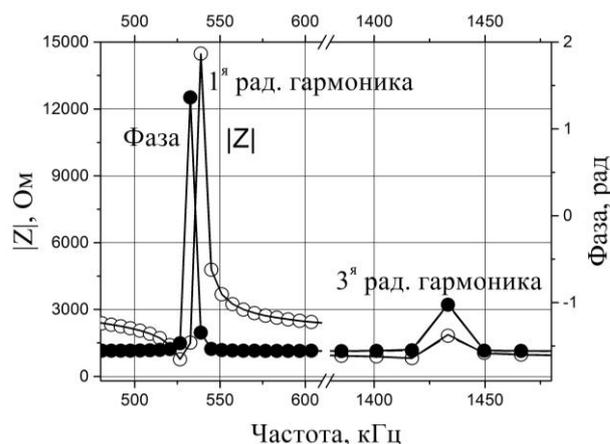


Рис. 3 – Радиальная мода колебаний диска диаметром 7 мм и толщиной 0.35 мм, поляризованного по толщине

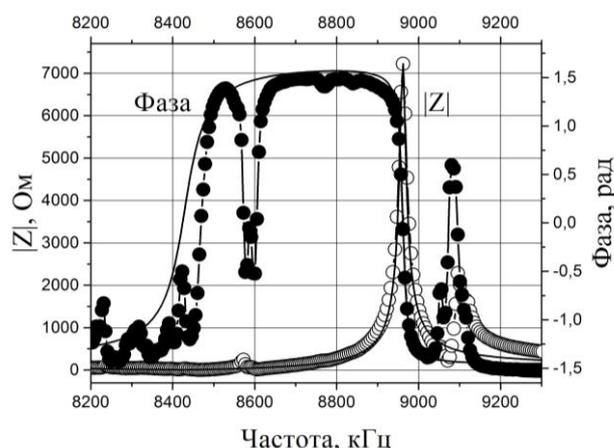


Рис. 4 – Толщинная мода колебаний диска диаметром 7 мм и толщиной 0.35 мм, поляризованного по толщине

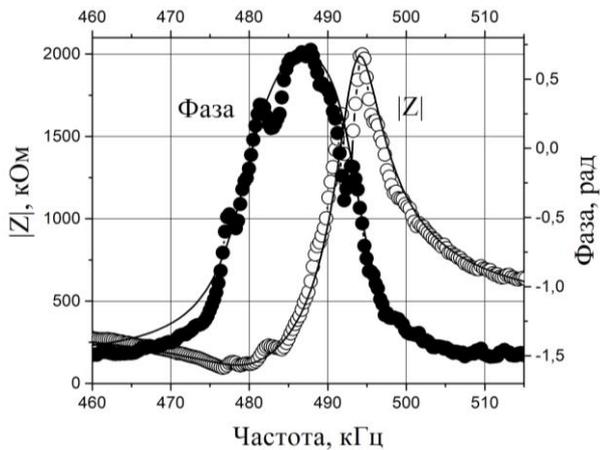


Рис. 5 – Сдвиговая мода колебаний пластины размером 7 x 6 x 0.6 мм, поляризованной по ширине

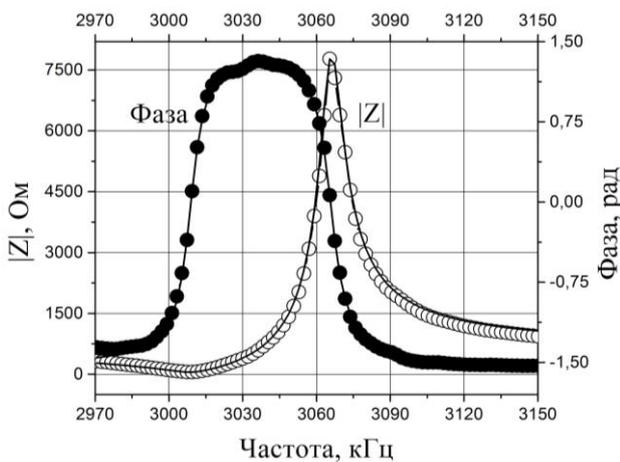


Рис. 6 – Продольная мода колебаний стержня 1.5 x 1.5 x 6 мм, поляризованного по длине

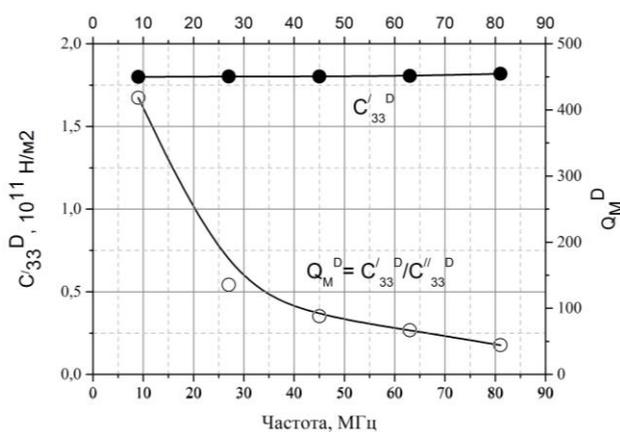


Рис. 7 – Частотные зависимости действительной части модуля упругости C'_{33^D} и механической добротности $Q_M^D = C'_{33^D}/C''_{33^D}$ пьезокерамики ПКР-35

Полный набор комплексных констант для сегнетопьезокерамики ПКР-35 приведен в таблице 1. Полученная пьезоэлектрическая матрица 6 мм может быть использована при конечно-элементном моделировании и расчете пьезоэлектрических и ультразвуковых устройств.

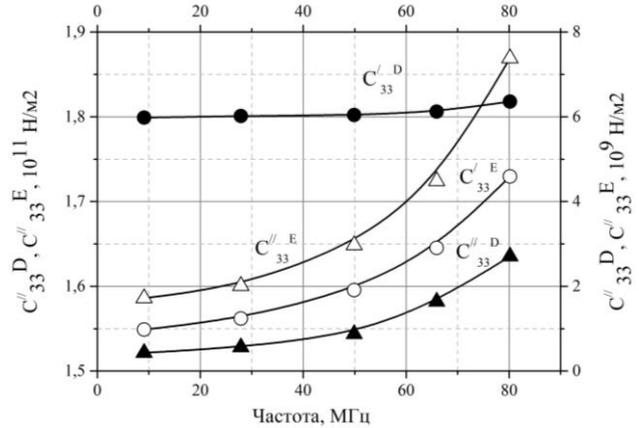


Рис. 8 – Частотные зависимости действительных C'_{33^D} и C'_{33^E} и мнимых C''_{33^D} и C''_{33^E} частей модулей упругости пьезокерамики ПКР-35

Таблица 1 – Полная пьезоэлектрическая матрица 6 мм для бессвинцовой пьезокерамики ПКР-35 на основе LiNbO₃

Параметр	Действительная часть	Мнимая часть
$S_{11}^E (м^2/Н)$	$6.81 \cdot 10^{-12}$	$-1.34 \cdot 10^{-14}$
$S_{12}^E (м^2/Н)$	$-1.38 \cdot 10^{-12}$	$3.49 \cdot 10^{-15}$
$S_{13}^E (м^2/Н)$	$-1.04 \cdot 10^{-12}$	–
$S_{33}^E (м^2/Н)$	$7.02 \cdot 10^{-12}$	$-9.73 \cdot 10^{-14}$
$S_{55}^E (м^2/Н)$	$1.58 \cdot 10^{-11}$	$-6.56 \cdot 10^{-14}$
$S_{66}^E (м^2/Н)$	$1.64 \cdot 10^{-11}$	$-3.37 \cdot 10^{-14}$
$d_{15} (Кл/Н)$	$3.04 \cdot 10^{-11}$	$-1.98 \cdot 10^{-14}$
$d_{31} (Кл/Н)$	$-1.01 \cdot 10^{-11}$	$1.1 \cdot 10^{-13}$
$d_{33} (Кл/Н)$	$3.19 \cdot 10^{-11}$	$-2.02 \cdot 10^{-12}$
$\varepsilon_{11}^T (Ф/м)$	$1.32 \cdot 10^{-9}$	$-1.18 \cdot 10^{-10}$
$\varepsilon_{33}^T (Ф/м)$	$1.12 \cdot 10^{-9}$	$-1.94 \cdot 10^{-11}$

4. ВЫВОДЫ

В результате выполненных комплексных исследований бессвинцовых сегнетопьезокерамик на основе твердых растворов системы (Na,Li)NbO₃ получен полный набор комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров бессвинцовой сегнетопьезокерамики ПКР-35. Исследование частотных зависимостей электрофизических параметров в частотном диапазоне до 100 МГц показало, что сегнетопьезокерамика ПКР-35, наряду с низкой диэлектрической проницаемостью, низкой плотностью и высокой скоростью звука, характеризуется отсутствием заметной упругой дисперсии и относительно низким, по сравнению с пьезокерамиками системы ЦТС, затуханием ультразвуковых волн в высокочастотном диапазоне, и может быть использована в высокочастотных ультразвуковых преобразователях для медицинской техники и неразрушающего контроля.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть

госзадания, тема №БЧ0110-11/2017-44, тема №3.8863.2017/ИТР) и Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 16-58-48009-Инд-Оми).

Complex Elastic, Dielectric and Piezoelectric Parameters of Lead-free Ferroelectric Ceramics

A.N. Rybyanets, M.A. Lugovaya, I.A. Shvetsov, E.I. Petrova, N.A. Shvetsova

Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090, 194 Stachky Ave., Rostov-on-Don, Russia

Complex studies of the properties of lead-free ferroelectric ceramics based on solid solutions of the (Na,Li)NbO₃ system have been carried out. Experimental samples of ferroelectric piezoceramics were fabricated by the hot-pressing method. Measurements of complex elastic, dielectric and piezoelectric parameters, as well as microstructural studies of experimental samples were performed. A complete set of complex elastic, dielectric, and piezoelectric parameters of lead-free ferroelectric ceramics Na_{0,86625}Li_{0,12375}Sr_{0,01}Nb_{0,988}Al_{0,01}O_{2,995} was obtained. The frequency dependences of complex parameters of experimental samples in the frequency range up to 100 MHz were studied. It was shown that the Na_{0,86625}Li_{0,12375}Sr_{0,01}Nb_{0,988}Al_{0,01}O_{2,995} lead-free ferroelectric piezoceramics are characterized by a low attenuation of ultrasonic waves and the absence of dispersion over a wide frequency range and can be used in high-frequency ultrasonic transducers for medical equipment and non-destructive testing.

Keywords: Lead-free ferroelectric ceramics, Solid solutions, Microstructural studies, Complex parameters, Impedance spectrum, Dispersion.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. T.R. Shrout, S.J. Zhang, *J. Electr.* **19**, 113 (2007).
2. P.K. Panda, *J. Mater. Sci.* **44**, 5049 (2009).
3. J. Rodel, W. Jo, K.T.P. Seifert, E.M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic, *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 1153 (2009).
4. J. Rodel, K.G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, D. Damjanovic, *J. Eur. Ceram. Soc.* **35**, 1659 (2015).
5. J.G. Wu, D.Q. Xiao, J.G. Zhu, *Chem. Rev.* **115**, 2559 (2015).
6. L.A. Reznitchenko, A.V. Turik, E.M. Kuznetsova, V.P. Sakhnenko, *J. Phys. Condens. Matter.* **13**, 3875 (2001).
7. Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, *Nature* **432** (2004).
8. PRAP (Piezoelectric Resonance Analysis Programme). TASI Technical Software Inc. (www.tasitechnical.com).
9. A.N. Rybyanets, R. Tasker, *Ferroelectrics.* **360**, 90 (2007).
10. А.Н. Рыбьянец, А.А. Науменко, Г.М. Константинов, Н.А. Швецова, М.А. Луговая, *ФТТ* **57** No 3, 545 (2015).
11. K. Uchino, S. Hirose, *IEEE UFFC* **48**, 307 (2001).