УДК 537. 226

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$

[1]Расторопов С.Б., [2]Панич А.Е., [3]Бородин В.З., [4]Снежков В.И.

[1,2]НКТБ «Пьезоприбор», ФГАОУ «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, e-mai: info@sfedu. ru;

[3]ФГБОУ ВПО «Российский гидрометеорологический университет», Ростов-на-Дону, e-mail: rggmurd@yandex. ru;

[4]ФГБОУ ВПО «Ростовский государственный строительный университет», Ростов-на-Дону, e-mail: rgsu@rgsu.ru

Пьезоэлектрические керамические материалы с высокой анизотропией пьезоэффекта широко изучаются в связи сих применением в ВЧ – приборах, неразрушающем контроле, гидроакустике, медицинской диагностике. Среди многих анизотропных сегнетоэлектрических материалов на основе титаната свинца очень важных свинцово-кальциевые керамики вследствие их наилучших пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических свойств. Замещение свинца в титанате свинца ионами кальция приводит к образованию системы непрерывных изовалентных твердых растворов катионного типа $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (PCT). В работе рассмотрена структура PCT на основе гибридизации Pb-O, Ti-O электронныхорбиталей. Замещение ионами кальция ионов свинца приводит к понижению эффективного заряда ионов Ti в октаэдрах TiO_6, сильно подверженных поляризации и смещению из центра кристаллической ячейки. При x = 0,3–0,4 (Ca^{2+}) растут сегнетоэлектрические свойства PCT. С помощью метода математического моделирования исследованы пьезоэлектрические свойства керамики PCT с x = 0; 0,1; 0,23; 0,25.

Ключевые слова:пьезоэлектрическая керамика, анизотропия, титанат свинца – кальция, кристаллическая структура, химическая связь

CRYSTALCHEMISTRYENDPIEZOELECTRICPROPERTIESOFCERAMIC $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$

[1]Rastoropov S.B., [2]Panich A.E., [3]Borodin V.Z., [4]Snezhkov V.I.

[1,2]SDTD «Piezopribor», Southern Federal University, Rostov-on-Don, e-mail: info@sfedu. ru;

[3]Russian State Hydrometeorological University, Rostov-on-Don, e-mail: rggmurd@yandex.ru;

[4]Rostov State University of Civil Engeneering, Rostov-on-Don, e-mail: rgsu@rgsu.ru

Piezoelectric ceramic materials with high anisotropy of piezoelectric effect widely investigated for their applications in high frequency devices, non – destructive testing, hydroacoustics, medical diagnostics and others. Among several anisotropic lead – based titanate are important materials because of their better piezoelectric and ferroelectric properties. Substitution of Ca for Pb in $PbTiO_3$ results in the isovalentcation solid solution in the $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ system (PCT). In this work the structure of PCT on the base of hybridization of Pb – O, Ti – O orbitals was consider. Replacemant of Ca^{2+} decreases of effective charge of Ti-ions in TiO_6 – octahedron, strong subject to polarization and displacement from the centre of crystal lattice cell. At x = 0,3–0,4 (Ca^{2+}) the ferroelectrical properties of PCT are grow. We were investigated (with mathematical modeling) piezoelectrical properties of cerami9c PCT with x = 0; 0,1; 0,23; 0,25.

Keywords: piezoelectric ceramics, anisotropy, lead – calcium titanate, crystal structure, chemical bond

Пьезоэлектрические материалы, обладающие высокой анизотропией пьезоэффекта $\frac{d_{33}}{|d_{31}|} \geq 3$, представляют большой интерес для различных областей современной техники (см. табл.) [1, 2]. К ним следует отнести твердые растворы на основе титаната свинца $PbTiO_3$, модифицированные кальцием, введение которого приводит к возрастанию $\frac{d_{33}}{|d_{31}|}$. В работе прослежено влияние изменения содержания кальция на структуру и пьезоэлектрические свойства керамики $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (PCT). В последнее время внимание многих авторов сосредоточено на исследовании тонких пленок и других нанообъектов PCT [3, 4].

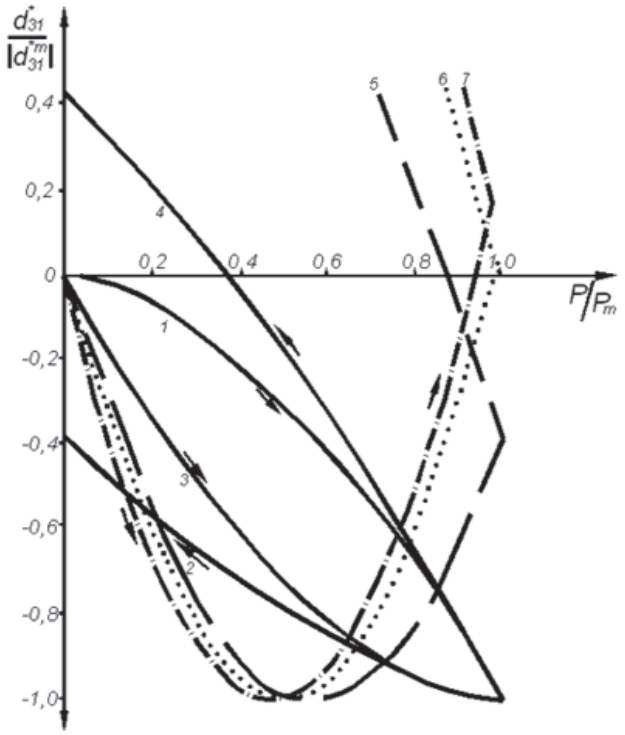
Керамика PCT – твердые растворы катионного замещения изовалентного типа с непрерывным переходом химического состава от $PbTiO_3$тетрагонального типа структуры к ромбическому $CaTiO_3$. Внедрение кальция в решетку $PbTiO_3$ уменьшает степень тетрагональности c/a в ряду: 1,075 ($PbTiO_3$); 1,049 (x = 0,1); 1,025 (x = 0,25); 1,000 (x = 0,75) [5]. Пьезоэлектрические свойства $PbTiO_3$ определяются ковалентным характером свинца, что не свойственно бессвинцовым перовскитам, например, $BaTiO_3$ и другим [6]. С помощью расчетов показана сильная гибридизация 6s – орбиталей свинца и 2p – орбиталей кислорода в $PbTiO_3$, по сравнению с $BaTiO_3$, что связано с меньшим ионным радиусом $r(Pb^{2+})$ = 0,126 нм, чем $r(Ba^{2+})$ = 0,138 нм. Гибридизация связи Pb–O вызывает косвенно деформацию связи Ti – Oи гибридизацию 3d – орбиталей титана и 2p – орбиталей кислорода. Сегнетоэлектрические характеристики PCT возрастают вследствие наличия в элементарной ячейке его кристаллов окта-

эдра TiO_6, сильно подверженного поляризации. К тому же титан не полностью ионизирован до Ti^{4+}, его зарядовая плотность $Ti^{+2,89}$, а у кислорода $O^{-1,63}$. Гибридизация орбиталей свинца и кислорода стабилизирует тетрагональную фазу $PbTiO_3$. Так как Ca^{2+} менее электроотрицателен, чем ионы Pb^{2+} и титана (1,00; 2,33; 1,54 соответственно), то зарядовая плотность электронов $PbTiO_3$ перетянута к свинцу и титану, что понижает положительный эффективный заряд последних. Это повышает энергию их орбиталей и понижает гибридизацию Pb (6s) – O (2p), Ti (3d) – O (2p).

Пьезокерамические материалы на основе $PbTiO_3$ [1]

Материал / Параметр	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	tgδ, 10^{-3}	T_c, °C	K_p	K_t	K_t/K_p	d_{33}, 10^{-12}, Кл/Н	$-d_{31}$, 10^{-12}, Кл/Н	$d_{33}/\lvert d_{31}\rvert$	Q_M^T
ТС-1(Россия)	360	20	200	–	–	–	75	9	8,3	–
P_z-32 (Дания)	280	6	400	0,07	0,45	6,4	60	5	12	500
PT-2 (Великобритания)	210	20	255	–	–	–	68	3	22,7	1100
BM-300 (Канада)	200	2	225	0,05	–	–	70	3	23,3	800
Vibrit 372 (Германия)	300	–	> 400	0,02	–	–	85	5	17	20
T-16 (Франция)	190	7	250	0,02	0,52	26	62	–	–	–
M-6 (Япония)	215	20	250	0,04	0,51	12,8	71	3,7	19,2	850
C-24 (Япония)	209	–	255	0,04	0,52	13	68,2	3,2	21,3	920
Type 700 Евростандарт CENELEC	150–300	30	230	0,1	0,35–0,45	3,5–4,5	40	–	–	500
Nova3B(США)	–	–	350	< 0,01	0,515	> 51,5	70	0	→∞	300
ПКР-40 (Россия)	180	10	440	0,07	0,44	6,3	52	5,0	10,4	2000
ПКР-72 (Россия)	150	2	277	0	0,63	→∞	100	0	→∞	6

Примечание. ТС-1, ПКР-40, –72 разработаны в НКТБ «Пьезоприбор» и НИИ Физики ЮФУ.



Расчетные зависимости $d^*_{31}/|d^*_{31}| = f(P/P_m)$:
1–2 – керамика $BaTiO_3$; 3–4 – керамика $PbTiO_3$; 5–6–7 – керамика $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$
для x = 0,1; 0,23; 0,25 соответственно

Рентгеноструктурные исследования показали, что внедрение Са в РСТ от $x = 0$ до 1 вызывает структурный фазовый переход изтетрагональной в кубическую фазу при $x = 0{,}4–0{,}7$ и далее в ромбическую при $x > 0{,}7$ [7]. В керамике РСТ отмечается возрастание сегнетоэлектрических свойств при $x = 0{,}3–0{,}4$.

Нами исследованы пьезосвойства керамики РСТ с $x = 0$; 0,1; 0,23; 0,25 (рисунок).

Проведено моделирование зависимости пьезомодулей d^*_{33} и d^*_{31} от величины поляризации при увеличении P/P_m (поляризация) и последующем уменьшении (деполяризация). Применена схема прямого усреднения с использованием данных для соответствующих монокристаллов [8]. Аналогичные зависимости для $BaTiO_3$и $PbTiO_3$ качественно согласуются с полученными при использовании более строгих схем усреднения и экспериментальными данными. У керамики РСТ пьезомодуль $\left|d^*_{31}\right|$ увеличением P/P_m проходит через максимум (рисунок). При достижении максимума поляризации с ростом x величина $-d^*_{31}$ – вначале стремится к нулю, меняет знак, затем при $x > 0{,}25$ убывает со сменой знака на обратный. Обращение в нуль и смена знака $\left|d^*_{31}\right|$ у керамик с $x < 0{,}23$ возможны при частичной деполяризации после снятия поляризующего поля ($x = 0{,}1$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Расторопов С.Б., Панич А.Е., Дробашева Т.И. Высокоанизотропные пьезокерамические материалы на основе титаната свинца для современной техники // Строительство – 2011: матер. Междун. науч.-практич. конф. (Ростов н/Д/, апрель 2011 г.). – Ростов н/Д/, 2011. – С. 243–245.

2. Damjanovic D. Lead based piezoelectric materials // Piezoelectric and acoustic materials for transducer applications. – New York etc.: Springer, 2008. – P. 59–80.

3. Nanoscale imaging of elastic and piezoelectric properties of nanocrystalline lead calcium titanate // Surface Science. – 2003. – Vol. 532–535. – P. 450–455.

4. Negi N.S., Sharma D.R., Rastogi C. Ferroelectric properties and fatigue behavior of (Pb0,5Ca0,5)TiO3 thin film // Integr. Ferroelectrics. – 2009. – Vol. 107. – P. 69–82.

5. Pb1-xCaxTiO3 solid solution (x = 0. 0,25, 0.50 and 0.75): a theoretical and experimental approach // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 75. – P. 144111-1–144111-9.

6. Cohen R.E. Origin of ferroelectricityin perovskite oxides // Nature. – 1992. – Vol. 358. – P. 136–138.

7. Tan T.C., Krishna K.K.P., Chiou T.W., Tsai M.H., Shih H.M., Shih H.L., Hsueh H.C., Ray S.C. Asokan K., Pong W.F., Tsai M.H., Kuo S.Y., Hsieh W.F. Effect of Ca content on the electronic structure of Pb1-xCaxTiO3 perovskites // Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 83, № 16. – P. 3311–3313.

8. Turik A.V., TopolovV.Yu., Chernobabov A.N., Domain-switching degree and field dependences of piezoelectric constants in ferroelectric ceramics // Electroceramics V: Proc. Intern. Conf.Electronic Ceramics and & Applications (Aveiro. Portugal, Sept. 2–4, 1996). – Aveiro, 1996, Book I. – P. 157–160.