

Эта часть работы выложена в ознакомительных целях. Если вы хотите получить работу полностью, то приобретите ее воспользовавшись формой заказа на странице с готовой работой:

<https://stuservis.ru/diplomnaya-rabota/174414>

Тип работы: Дипломная работа

Предмет: Физика

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ 2

ГЛАВА 1. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТО- И ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ 4

1.1. Сегнетомягкие материалы среди систем твердых растворов на основе ЦТС 4

1.2. Пьезокерамические материалы системы ЦТС 8

1.3. Метаниобат свинца 9

1.4. Бессвинцовые сегнетоэлектрические материалы на основе ниобатов щелочных металлов 12

1.5. Композиционные материалы 14

1.6. Свойства композиционных материалов и их преимущества по сравнению с обычной керамикой 19

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 24

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....

2.1. Объекты исследований. Обоснование выбора.....

2.2. Методы получения сегнето- и пьезокерамических образцов.....

2.3. Требования, предъявляемые к порошковым материалам для получения сегнето- и пьезокерамики.....

2.4. Физико-химические методы исследований образцов.....

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ

ОБСУЖДЕНИЕ.....

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Пьезоэлектрические материалы обладают уникальной способностью индуцировать поверхностный электрический заряд посредством деформации (прямой пьезоэлектрический эффект) или деформироваться при воздействии внешнего электрического поля (обратный пьезоэлектрический эффект). Они обладают высокой экологической и химической стабильностью и позволяют работать при высоких температурах и частотах.

Пьезоэлектрики широко используются в современной технике. Сканирующие микроскопы включают пьезоэлектрические детонаторы, источники звука высокой мощности, миниатюрные трансформаторы, кварцевые резонаторы для высокостабильных генераторов частоты, пьезокерамические фильтры, ультразвуковые линии задержки, дизельные инжекторы, сонары, ультразвуковые устройства и нанопозиционеры. Наиболее широко для этих целей используется поляризованная пьезокерамика из цирконата-титаната свинца (ЦТС, $PbZr_xTi_{1-x}O_3$).

Недостатком этого материала является высокое содержание свинца, что опасно при обращении, ограничивает его использование и представляет потенциальную угрозу для окружающей среды при утилизации.

В последние годы регулирующие органы по всему миру ввели жесткие ограничения на использование свинца. Необходимость снизить загрязнение окружающей среды свинцом заставляет искать не содержащие свинца пьезоэлектрические материалы с электромеханическими свойствами, сопоставимыми с ЦТС. Следует отметить, что исследования еще не увенчались успехом и что ни один из бессвинцовых пьезоэлектрических материалов не демонстрирует свойств, сопоставимых с ЦТС.

Традиционно увеличение электромеханического отклика в пьезоэлектрических материалах достигается за счет оптимизации состава материала, чтобы приблизить его к области структурной нестабильности, такой как полиморфный фазовый переход (ПФП) или морфотропный интерфейс (МФР). Наиболее изученными и перспективными на сегодняшний день являются бессвинцовые пьезоэлектрические материалы со структурой перовскита [1-4].

Работа посвящена исследованию доменной структуры и фазового состава бессвинцовой керамики $MeNbO_3$ с помощью сканирующей зондовой микроскопии. Использование сканирующей зондовой микроскопии позволяет исследовать и охарактеризовать структуру доменов в отдельных зернах, при этом делается различие между полярными и антиполярными / неполярными фазами на основе их локальных

пьезоэлектрических свойств. В сочетании с интегральными методами эти результаты позволяют сделать выводы о влиянии доменной структуры и фазового состава на электромеханические свойства керамики и оптимизировать методы синтеза. Основная цель проекта - исследование возможности улучшения пьезоэлектрических и электромеханических свойств бессвинцовой пьезокерамики за счет оптимизации параметров сегнетоэлектрической доменной структуры и фазового состава.

Для достижения цели исследования решались следующие конкретные задачи:

1. Изготовление образцов пьезокерамики, легированных MeNbO_3 , с различным содержанием Me-компонента.
2. Разработка методики подготовки керамических образцов для исследований в зондовой сканирующей микроскопии.
3. Разработка методов измерения и анализа параметров исходной доменной структуры и локального переключения поляризации.

ГЛАВА 1. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТО- И ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Сегнетомягкие материалы среди систем твердых растворов на основе ЦТС

Обзор работ по исследованию и изучению мягких железистых материалов среди твердых растворов многокомпонентных систем на основе ЦТС, которым в основном посвящен данный раздел, показал, что результаты таких исследований позволяют сделать гипотезу о возможных характеристиках.

электрофизических свойств СММ, выбранных для дальнейшего исследования. ФП многокомпонентных систем на основе ЦТС являются основой пьезокерамических материалов различного назначения. Среди них «ферро-твердые» и «ферро-мягкие» материалы, а также материалы средней «ферротвердости».

Ферро-твердые и средне-ферро-твердые материалы с различными наборами значений электрофизических свойств подробно описаны в нескольких [5-9] монографиях, где имеется мало информации о ферромягких материалах. Сверхгибкие системы твердых растворов отличаются от сегнетотвердых систем, прежде всего, малым значением коэрцитивного поля, которое по разным оценкам не превышает $E_c = (5 \dots 8)$ кВ/см.

Предельные значения для E_c выбираются в соответствии с конкретными техническими требованиями к материалам., где содержится мало сведений о сегнетомягких материалах.

Сегнетомягкие материалы, которые используются в качестве диэлектрической запоминающей среды, должны иметь достаточно прямоугольную петлю диэлектрического гистерезиса (рис. 1.1). Степень прямоугольности петли определяется значением коэффициента прямоугольности, который определяется по следующей формуле:

$$K_{\text{пр}} = P_{\text{ост}} / P_{\text{нас}} \quad (1.1)$$

где $P_{\text{ост}}$ - величина остаточной поляризованности,

$P_{\text{нас}}$ - величина поляризованности насыщения.

Ранее в отечественной промышленности для создания таких накопителей использовался серийный пьезокерамический материал ЦТС-19, который при достаточно высокой температуре Кюри $T_c = 290^\circ\text{C}$, коэффициенте электромеханической связи $k_p \geq 0,56$, пьезомодуле $d_{31} = -120 \text{ } 10\text{-}12 \text{ Кл / Н}$ и приемлемое значение диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33T} / \epsilon_0 = 1800$ два важных недостатка:

- большое значение коэрцитивного поля, $E_c \approx (10 \dots 12)$ кВ/см;
- малый коэффициент ортогональности цикла диэлектрического гистерезиса.

Эти недостатки материала ЦТС-19 не позволили создать надежные запоминающие устройства с большим объемом памяти и низким электрическим напряжением для записи и чтения информации на базу. Очень ограниченные наборы параметров пьезоэлектрических материалов, цитируемые в отечественных и зарубежных патентах, делают невозможным оценку их пригодности для таких устройств, а данные о пьезокерамических материалах для микросхем памяти в открытой печати отсутствуют.

Рисунок 1.1 -Типичная петля диэлектрического гистерезиса (к определению E_c и $k_{\text{пр}}$)

Сегнетомягкий материал как диэлектрическая запоминающая среда для запоминающих матриц должен иметь:

- 1) низкое значение коэрцитивного поля $E_c \leq 5,0 \text{ кВ / см}$;
- 2) высокое значение коэффициента ортогональности цикла диэлектрического гистерезиса $k_{\text{пр}} \geq 0,9$;
- 3) температурная стабильность E_c , в диапазоне $T = -60 \dots 125^\circ\text{C}$, не хуже, чем у ЦТС-19;
- 4) температура Кюри, $T_c \geq 250^\circ\text{C}$;

5) значения диэлектрических, электромеханических и электрических характеристик, отвечающие следующим требованиям:

- относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{33T} / \epsilon_0 \leq 1200$;
- Остаточная поляризация $P_{ост} > 30$ мкКл / см²;
- коэффициент электромеханической связи $K_p \geq 0,6$;
- диэлектрическая прочность $E_{пр} \geq 5E_c$;

6) технические характеристики:

- количество циклов переключения $n_p \geq 10^6$;
- время переключения $t_p \leq 10$ мс.

Помимо низкого значения коэрцитивного поля E_c , высокого значения коэффициента $k_{пр}$ для ЗУ, важно иметь малое время переключения солнечного элемента t_p , которое зависит [3, 6] от величины коэрцитивного поля E_c в виде следует:

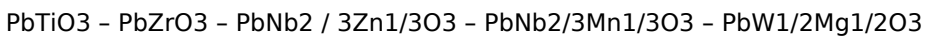
$$\tau_p = d / [\mu(E - E_c)] \quad (1.2)$$

где E - напряженность электрического поля, приложенного перпендикулярно плоскости образца,

μ - величина, определяющая подвижность доменов

d - толщина образца, из чего следует, что снижение E_c и увеличение подвижности доменов способствует уменьшению времени переключения СЭ t_p , а, следовательно, увеличению быстродействия ЗУ. Отсутствие же у СЭ истинного порога переключения ведет к чувствительности ячеек матрицы памяти к импульсам полувыворки [3, 4].

Поиск СММ проводился между разными n -компонентными системами. На первом этапе поиска ранее изученных систем на ПД были найдены области с оптимальным сочетанием свойств, наиболее приближенных к требуемым. В качестве примера рассмотрены зависимости E_c , K_p и $\beta_{ч}$ для перовскитовой ячейки ромбоэдрической фазы от содержания $PbTiO_3$ [10 -12] (рис. 1.2, а) в следующей пятикомпонентной системе:



Твердые растворы этой системы находятся в МО и прилегающих областях ромбоэдрической (Рэ) и тетрагональной (Т) фаз. Область оптимального состава на рисунке заштрихована и включает МО-часть и прилегающую к ней область фазы Рэ. Некоторые из них слегка легированы Т-фазой и имеют относительно низкие значения E_c , что связано с минимальными значениями $\beta_{ч}$, при которых подвижность доменных границ, отличная от 180 градусов, увеличивается, что приводит к релаксации механических напряжений между керамическими кристаллитами. Состав заштрихованной области состоит в основном из Рэ и характеризуется довольно высокими значениями K_p .

Второй этап поиска новых ТММ заключался в выборе элементов V_j в составе тройных компонентов, обеспечивающих снижение E_c , т.е. в выборе «сегнетомягких» катионов. Ранее уже отмечалось, что сегнетоэлектрическая мягкость каждого атома V или V' обратно пропорциональна значениям их электроотрицательности (EO) в соответствующей степени окисления и, следовательно, степени ковалентности межатомных связей $V-O$.

1. Фесенко, Е.Г. Новые пьезокерамические материалы / Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская. -Ростов-на-Дону: Изд-во Ростов. ун-та, 1983. - 156 с.
2. Данцигер, А.Я. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна пьезоэлектрических материалов / А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, В.П. Сахненко, А.Н. Клевцов, С.И. Дудкина, Л.А. Шилкина, Н.В. Дергунова, А.Н. Рыбьянец. - Ростов н/Д: Новая книга, 2002. - 365 с.
3. Барфут, Дж. Полярные диэлектрики и их применение / Барфут Дж., Тейлор Дж. -М.: Мир, 1981. - 526 с.
4. Ерофеев, А.А. Пьезоэлектроника / А.А. Ерофеев, А.И. Проклин, В.Н. Уланов, Т.А. Поплевкин, А.А. Ушаков, С.Н. Киселев -М.: Радио и связь, 1994. - 840 с.
5. Желудев, И.С. Физика кристаллических диэлектриков / И.С. Желудев - М.: Наука, 1968. -463 с.
6. Иона, Ф. Сегнетоэлектрические кристаллы / Ф. Иона, Д. Ширане - М.: «Мир», 1965. -556 с.
7. Веневцев, Ю.Н. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария / Ю.Н. Веневцев, Е.Д. Политова, С.А. Иванов // М.: Химия, 1985. - 256 с.
8. Сахненко, В.П. Энергетическая кристаллохимия твердых растворов соединений кислородно-октаэдрического типа и моделирование пьезокерамических материалов / Сахненко В.П., Дергунова Н.В.,

- Резниченко Л.А. // Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовск. гос. ун-та. – 1999. – 322 с.
9. Яффе, Б. Пьезоэлектрическая керамика / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе // Перевод с англ. под ред. Л.А. Шувалова. – М.: «Мир», 1974. – 288 с.
10. Parashar, S.K.S. Finite element model in nanoindentation to study nonlinear behavior of nanoceramic PLZT / S.K.S. Parashar, P. Padhi, A.K. Thakur et al. // Materials Manufacturing Processes. – 2007. – V.22, N3. – P.337 – 340.
11. Фесенко, Е.Г. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства твердых растворов многокомпонентных систем сложных окислов / Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская // Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. матер. – 1978. – Т. 14, No 5. – С. 928 – 931.
12. Фесенко, Е.Г., Однородный параметр, характеризующий деформацию перовскитовой ячейки // Е.Г. Фесенко, В.С. Филиппов, М.Ф. Куприянов // ФТТ. – 1969. – Т.11, No 2. – С. 466–471.
13. Jaffe B. Piezoelectric properties of lead zirconate – lead titanate solid-solution ceramics / B. Jaffe, R.S. Roth, and S. Marzullo // J. Appl. Phys. – 1954. – Vol. 25, No. 6. – P. 809-810.
14. Приседский В.В. Нестехиометрические сегнетоэлектрики AlIBiVO_3 / В.В. Приседский – Донецк: Ноулидж, 2011. – 267 с.
15. Глинчук М.Д. Наноферроитики / М.Д. Глинчук, А.В. Рагуля. – Киев: Наука, 2009. – 275с.
16. Praveenkumar B. Size effect studies on nanocrystalline $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ synthesized by mechanical / B. Praveenkumar, G. Sreenivasalu, H.H. Kumar, D.K. Kharat, M. Balasubramanian, B.S. Murty // Mater. Chem. Phys. – 2009. – Vol. 117. – P. 338-342.
17. Banerjee A. Free-standing lead zirconate titanate nanoparticles: low-temperature synthesis and densification / A. Banerjee, S. Bose // Chem. Mater. – 2004. – Vol. 16. – P. 5610-5615.
18. Zhu W. Low temperature processing of nanocrystalline lead zirconate titanate (PZT) thick films and ceramics by a modified sol-gel route / W. Zhu, Z. Wang, C.Zhao, O.K. Tan, H.H. Hng // Jpn. J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 41. – P. 6969-6975.
19. Han H. Nanostructured Ferroelectrics: Fabrication and structure-property relations / H. Han, Y. Kim, M. Alexe, D. Hesse, W. Lee // Adv. Mater. – 2011. – Vol. 23. – P. 4599-4613.
20. Surowiak Z. Properties of nanocrystalline ferroelectric PZT ceramics / Z. Surowiak, M.F. Kupriyanov, D. Czekaj // J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. – Vol.21. – P. 1377-1481.
21. Рагуля А.В. Синтез и спекание нанокристаллического порошка титаната бария в неизотермических условиях. / А.В. Рагуля, О.О. Василькив, В.В. Скороход, Н.В.Даниленко // Порошковая металлургия. – 1998. – № 3/4. – С. 12-20.
22. Masatako Kato, Toshio Kimura. Effects of La_2O_3 on the microstructure and piezoelectric properties of PbNb_2O_6 . Ferroelectrics, 2001, Vol. 263, pp. 353–358.
23. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика, М.: Мир, 1974. 288 с.
24. Franckmble M. H., Lewis B. Acta Cryst, 1958, v. 11, p. 696–703.
25. Roht R. S. Acta Cryst, 1957, v. 10, p. 437.
26. Roht R. S. J. Res. Nat. Bur. Std., 1959, v. 62, p. 27–38.
27. Jaffe B., Cook W. R., Mattiat O., Lungo A., Curran D. R. WADC Tech. Rep., 57–569, Wright Development Center, Dayton, Ohio, 1957.
28. Ho Sung Lee and Toshio Kimura. Effects of Microstructure on the Dielectric and Piezoelectric Properties of Lead Metaniobate. J. Am. Ceram. Soc., 81 [12], 1998, pp. 3228-36.
29. Goodman G. Am. Ceram. Soc. Bull., 1952, v. 31, p. 113.
30. Mason W. P. Physical Acoustics and the Properties of Solids, Princeton, New Jersey, Van Norstrand, 1958.
31. Goodman G. Am. Ceram. Soc. Bull., 1983, v. 36, p. 368–372.
32. Патент США № 2805165, 1957.
33. Goodman G. Am. Ceram. Soc. Bull., 1955, v. 34, № 4, p. 11.
34. Subbarao E. C., Shirane G., Jona F. Acta Cryst, 1960, v. 13, p. 226.
35. Нестеров А. А. Автореферат на соискание ученой степени доктора технических наук, Новочеркасск, 1998. 32 с.
36. Смажевская Е. Г., Подольнер Н. А. Авт. свид. СССР № 138968, 1960.
37. Смажевская Е. Г. и др. Изв. АН СССР, сер. неорганич. мат-лы, 1966, т. 2 № 10, с. 1850.
38. Cross E. Lead-free at last// NATURE. 2004. V. 432. № 4. P. 24–25.
39. Фесенко Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. — М.: Атомиздат, 1972. — 248 с.
40. Вербенко И. А., Резниченко Л. А., Разумовская О. Н., Шилкина Л. А., Сахненко В. П. Бесвинцовая пьезоэлектрическая керамика и экологически безопасная технология ее получения// Экология промышленного производства. 2007. № 4. С. 45–47.

41. Ивлиев М. П., Раевский И. П., Резниченко Л. А., Раевская С. И., Сахненко В. П. Фазовые состояния и особенности диэлектрических свойств твердых растворов ниобатов натрия-калия// Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 10. С. 1886— 1891.
42. Раевский И. П., Ивлиев М. П., Резниченко Л. А., Палатников М. П., Балюнис Л. Е., Малицкая М. А. Кристаллохимические аспекты влияния термодинамической предыстории на вид фазовых диаграмм температура—состав твердых растворов ниобата натрия-лития и ниобата натрия-калия// Журнал "Техническая физика" (ЖТФ). 2002. Т. 72. № 6. С. 120—124.
43. Haertling G. E. Ferroelectric ceramics: History and technology// J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. P. 797—818.
44. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. — М.: Энергия, 1976. — 336 с.
45. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. — М.: Мир, 1974. — 288 с.
46. Dunmin Lin, Kwok K. W., Lam K. H., Chan H. L. W. Structure, piezoelectric and ferroelectric properties of Li- and Sb modified $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ lead-free ceramics// J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. P. 3500—3505.
47. Zupai Yang, Yunfei Chang, Lingling Wei. Phase transitional behavior and electrical properties of lead-free $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,96-x}Ta_xSb_{0,04})O_3$ piezoelectric ceramics// Applied Physics Letters. 2007. V. 90. P. 042911-1-3.
48. Yiping Guo, Ken-ichi Kakimoto, Hitoshi Ohsato. $(Na_{0,5}K_{0,5})NbO_3$ — $LiNbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics// Materials Letters. 2005. V. 59. P. 241—244.
49. Батаев А.А., Батаев В.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение: Учебник. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с.
50. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: уч. пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.; под ред. А.А. Берлина. – СПб: Профессия, 2008 – 560 с.
51. Технология полимерных материалов: учеб. пособие / А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов и др.; под ред. В.К. Крыжановского. – СПб: Профессия, 2008 – 544 с.
52. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. – СПб: Научные основы и технологии, 2008 – 822 с.
53. Принципы создания композиционных полимерных материалов / Ал.Ал. Берлин и др. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
54. Барашков Н.Н. Полимерные композиты: получение, свойства, применение. – М.: Наука, 1984. – 128 с.
55. Промышленные полимерные композиционные материалы / Под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1980. – 472 с.
56. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочник / Под ред. Д.В. Милевски, Г.С. Каца; Пер. с англ. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
57. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М.. Добавки к полимерам. Справочник – СПб: ЦОП «Профессия», 2010. – 1144 с.
58. Солнцев Ю. П. Материаловедение: Учебник / Ю.П. Солнцев, Е. И. Пряхин; Под ред. Ю. П. Солнцева. – СПб.: Химиздат, 2004. – 735 с.

Эта часть работы выложена в ознакомительных целях. Если вы хотите получить работу полностью, то приобретите ее воспользовавшись формой заказа на странице с готовой работой:

<https://stuservis.ru/diplomnaya-rabota/174414>