

**МЕЖГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ДАННЫХ
О ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТАХ И СВОЙСТВАХ
ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ**

УДК 669. /539.5 – 536.6/

ТАБЛИЦЫ СТАНДАРТНЫХ СПРАВОЧНЫХ ДАННЫХ

ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ $\text{Li}_a\text{K}_b\text{Na}_c\text{Nb}_d\text{Ta}_m\text{Sb}_n\text{O}_3+z[\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3]$. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ПЬЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И УПРУГИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 25 °С

ССД СНГ 323–2019 (ГСССД 323–2017)

(ОКОНЧАТЕЛЬНАЯ РЕДАКЦИЯ, ШИФР ТЕМЫ

АИС МГС: [RU.3.013-2019](#))

РАЗРАБОТАНЫ	Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК-180 «Межгосударственная служба стандартных справочных данных»
ВНЕСЕНЫ	Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии
Авторы:	Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, А.Г. Абубакаров, А.В. Павленко
СОГЛАСОВАНЫ	с национальными органами по стандартизации стран СНГ:
РЕКОМЕНДОВАНЫ	Научно-технической комиссией по метрологии Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации
ПРИНЯТЫ	Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протоколом от XX 2019 г. № XX-2019)

**МЕЖГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ДАННЫХ
О ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТАХ И СВОЙСТВАХ
ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ**

Таблицы стандартных справочных данных

Пьезокерамические материалы	ССД СНГ
$\text{Li}_a\text{K}_b\text{Na}_c\text{Nb}_d\text{Ta}_m\text{Sb}_n\text{O}_3+z[\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3]$. Диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие характеристики при комнатной температуре	323–2019 ГСССД 323–2017

Tables of Standard Reference Data

Piezokeramik on the $\text{Li}_a\text{K}_b\text{Na}_c\text{Nb}_d\text{Ta}_m\text{Sb}_n\text{O}_3+z[\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3]$. Dielectric and piezoelectric properties at the room temperature	SSD CNG 323–2019 GSSSD 323–2017
--	--

СОДЕРЖАНИЕ

1. Основная часть	5
Приложение А (<i>справочное</i>)	9
2. Методы получения образцов	11
3. Методы исследования образцов	13
4. Экспериментальные результаты. Обсуждение	17
5. Оценка достоверности данных	20
6. Оценка стандартного отклонения среднего значения	21
2. Список литературы	22

1. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Настоящие таблицы стандартных справочных данных (ССД) являются новыми и распространяются на диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие характеристики пьезокерамических материалов состава $\text{Li}_a\text{K}_b\text{Na}_c\text{Nb}_d\text{Ta}_m\text{Sb}_n\text{O}_3+z[\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3]$ при комнатной температуре.

Основой для составления таблиц явились данные, приведенные в таблицах А2-А3 приложения А.

Табличные данные рассчитаны согласно ОСТ 11 0444-87 [1] с применением методики ГСССД 183-2011 [2] и ГСССД 184-2011 [3] отображают значения следующих характеристик пьезокерамических материалов состава $\text{Li}_a\text{K}_b\text{Na}_c\text{Nb}_d\text{Ta}_m\text{Sb}_n\text{O}_3+z[\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3]$ при комнатной температуре:

1. Относительная диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon/\varepsilon_0$) – отношение индуцированного в электрическом поле заряда на обкладках конденсатора, заполненного диэлектриком, к заряду, индуцированному в том же поле на обкладках того же конденсатора с вакуумным промежутком. Расчеты проводили по формуле

$$\varepsilon/\varepsilon_0 = \frac{14.4 \cdot C_0 \cdot d}{t}, \quad (1)$$

где C_0 – емкость образца (Ф);

d – диаметр образца (м);

t – толщина образца (м);

ε_0 – диэлектрическая постоянная, равная $8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

2. Относительная диэлектрическая проницаемость, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, поляризованного образца в форме диска в направлении, параллельном его оси поляризации, в условиях постоянного давления.

3. Тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) – тангенс угла между векторами плотностей переменного тока проводимости и тока смещения диэлектрика на комплексной плоскости.

4. Коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний (K_p) – показатель эффективности преобразования электрической энергии в механическую энергию или преобразования механической в электрическую. Расчеты проводили по формуле

$$K_p = \sqrt{\frac{\eta^2 - 1 + \sigma^2}{2(1 + \sigma)}} \left(1 - \frac{f_{r1}^2}{f_{a1}^2}\right), \quad (2)$$

где f_{r1}, f_{a1} – частоты резонанса и антирезонанса для первой гармоники (Гц);

f_{r3} – частота резонанса для третьей гармонике (Гц);

σ и η – планарный коэффициент Пуассона и наименьший положительный корень частотного уравнения Бесселя, соответственно, выбирающиеся в соответствие с таблицей 9 ОСТ 11 0444-87 [1].

5. Пьезоэлектрический модуль (d_{ij} , пКл/Н) – наведенная поляризация в направлении i на единицу механического давления, приложенного в направлении j , или величина деформации в направлении i на единицу напряженности электрического поля, приложенного в направлении j ; направление 3 – параллельно оси поляризации, 1 – перпендикулярно оси поляризации. Расчеты $|d_{31}|$ проводили по формуле

$$|d_{31}| = \frac{0.188 \cdot K_p \cdot 10^{-5}}{rf_{r1}} \sqrt{\frac{\epsilon_{33}^T / \epsilon_0}{\rho}}, \quad (3)$$

где ρ – измеренная плотность образца, определяемая методом гидростатического взвешивания в октане (г/м^3);

r – радиус образца (м).

d_{33} – измеряли квазистатическим методом с помощью YE2730A d_{33} METER.

6. Механическая добротность планарной моды колебаний (Q_m) – отношение реактивного сопротивления к сопротивлению последовательной электрической цепи эквивалентной пьезокерамическому элементу. Расчеты проводили по формуле

$$Q_m = \frac{f_{a1}^2 \cdot 10^{12}}{2\pi r \cdot R \cdot f_{r1}(f_{a1}^2 - f_{r1}^2)}, \quad (4)$$

где R – сопротивление образца (Ом), измеренное на частоте резонанса первой гармоники.

7. Скорость звука – V_t^E

В таблице 1 приводятся стандартные справочные данные диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик пьезокерамических материалов состава $\text{Li}_a\text{K}_b\text{Na}_c\text{Nb}_d\text{Ta}_m\text{Sb}_n\text{O}_3+z[\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3]$ при комнатной температуре.

Таблица 1 – Стандартные справочные данные диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик пьезокерамических материалов состава $\text{Li}_a\text{K}_b\text{Na}_c\text{Nb}_d\text{Ta}_m\text{Sb}_n\text{O}_3+z[\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3]$ при комнатной температуре.

	NKLT-1	NKLT-2	NKLT-3
Na₂O, масс %	8.70	8.66	8.61
K₂O, масс %	11.26	11.21	11.15
Nb₂O₅, масс %	62.19	61.88	61.59
Li₂O, масс %	0.49	0.49	0.49
Ta₂O₅, масс %	11.49	11.43	11.37
Sb₂O₅, масс %	5.37	5.34	5.31
Fe₂O₃, масс %	0.37	0.74	1.10
Bi₂O₃, масс %	0.13	0.25	0.38
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	602	603	603
K_p	0.50	0.51	0.50
$ d_{31} $, пКл/Н	61	63	62
d_{33} , пКл/Н	157	162	162

Окончание таблицы 1

	NKLT-1	NKLT-2	NKLT-3
$d_{33} / \sqrt{\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0}$, пм/В	6.4	6.6	6.6
Q_M	104	115	110
$V_1^E \cdot 10^{-3}$, м/с	4.671	4.745	4.750
g_{33} мВ·м/Н	29.5	30.4	30.3

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

Уже более 30 лет подавляющая часть пьезотехнической продукции базируются на композициях, содержащих в своей структуре токсичные элементы (в частности – Pb). Однако, в последние годы Евросоюзом были приняты ряд мер, направленных на защиту окружающей среды (Директива 2002/95/ЕС Европейского парламента с пересмотром от 27 января 2003 года об использовании опасных материалов в электронике и электронных приборах), приведших к тому, что огромное внимание в физическом материаловедении уделяется поиску нетоксичных пьезоэлектрических материалов, которые могут использоваться (в том числе и заменить используемые Pb-содержащие материалы) в различных сферах современной техники как в виде активных элементов (пьезоэлемент и пр.), так и в качестве основ для создания функциональных элементов (многослойники и пр.). При этом, заключения таких ведущих аналитических фирм как YOLA (Франция) говорят о том, что рынок данной продукции будет только расширяться, и потребность в таких структурах будет только увеличиваться. Одними из наиболее перспективных основ для создания подобных структур являются материалы на основе ниобата натрия, калия и лития.

Представленные таблицы являются обобщением работ, проводимых в отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологии научно-исследовательского института физики Южного федерального университета, по созданию и подготовке справочных данных диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик новых бессвинцовых керамик. Данные материалы обладают высокими значениями $K_p \sim 0.50$, $g_{33} \sim 30$ мВ·м/Н и низким значением $Q_m \sim 115$ в сочетании с низким значением относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 \sim 600$ и могут использоваться в высокочастотной технике, в частности, в ультразвуковых пьезокерамических преобразователях, предназначенных для работы в воздушной среде в качестве

излучателей и приемников в системах дистанционного управления, индикаторах близости препятствий, в устройствах для измерения скорости газового потока.

В НИИ физики ЮФУ были проведены обширные исследования свойств керамик на основе ниобата натрия, калия и лития в соответствии с ОСТ 11 0444-87 [1] с использованием аттестованных методик ГСССД МЭ 183-2011 [2] и ГСССД МЭ 184-2011 [3]. Для разработки ССД были отобраны результаты исследований характеристик семи керамических образцов каждого из аттестуемых составов, полученных с использованием одинаковых регламентов синтеза и спекания (температура, T , время, τ) (таблица А1).

Таблица А1 – Концентрации компонентов, регламенты синтеза и спекания аттестуемых керамик

	NKLT-1	NKLT-2	NKLT-3
Na₂O, масс %	8.70	8.66	8.61
K₂O, масс %	11.26	11.21	11.15
Nb₂O₅, масс %	62.19	61.88	61.59
Li₂O, масс %	0.49	0.49	0.49
Ta₂O₅, масс %	11.49	11.43	11.37
Sb₂O₅, масс %	5.37	5.34	5.31
Fe₂O₃, масс %	0.37	0.74	1.10
Bi₂O₃, масс %	0.13	0.25	0.38
T_{синт.1}, К	1123	1123	1123
$\tau_{\text{синт.1}}$, с.	1	1	1
T_{синт.2}, К	1143	1143	1143
$\tau_{\text{синт.2}}$, с.	6	6	6
T_{спек1.}, К	1473	1473	1473
$\tau_{\text{спек1.}}$, с	2	2	2

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Регламенты синтеза и спекания

1. Пример изготовления пьезоэлектрического материала NKLT-1.

Материал изготавливался по обычной керамической технологии следующим образом. В качестве исходных реагентов использовались гидрокарбонаты, карбонаты и оксиды следующих квалификаций: NaHCO_3 – «чда», KHCO_3 – «ч», Nb_2O_5 – «NbO-PT», Li_2CO_3 – «хч», Ta_2O_5 – «TaO-1», Sb_2O_5 – «хч», Fe_2O_3 – «ч», Bi_2O_3 – «ч». Синтез осуществлялся путем однократного обжига смесей сырьевых компонентов: NaHCO_3 , KHCO_3 , Nb_2O_5 , Li_2CO_3 , Ta_2O_5 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 взятых в количествах (масс %, в случае NaHCO_3 , KHCO_3 , Li_2CO_3 в пересчёте на соответствующие оксиды): $\text{Na}_2\text{O} = 8.70$; $\text{K}_2\text{O} = 11.26$; $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 62.19$; $\text{Li}_2\text{O} = 0.49$; $\text{Ta}_2\text{O}_5 = 11.49$; $\text{Sb}_2\text{O}_5 = 5.37$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 0.37$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.13$ с промежуточным помолом синтезированного продукта. Синтез осуществляли в две стадии при температурах: $T_{\text{синт.1}} = 1123 \text{ K}$, $T_{\text{синт.2}} = 1143 \text{ K}$ в течение $\tau_{\text{синт.1}} = \tau_{\text{синт.2}} = 6$ часов. Спекание образцов в виде столбиков $\varnothing 12 \text{ мм}$, высотой 15-18 мм осуществлялось при $T_{\text{сп.}} = 1473 \text{ K}$, длительность изотермической выдержки, $\tau_{\text{сп.}} = 2$ ч. Металлизация (нанесение электродов) производилась путем нанесения на плоские поверхности предварительно сошлифованных до толщины 1 мм образцов серебряносодержащей пасты и последующего ее вжигания при температуре $T_{\text{вжиг.}} = 1073 \text{ K}$ в течение 0.5 ч. Образцы поляризовали в полиэтиленсилоксановой жидкости при температуре 410 K в течение 40 мин. в постоянном электрическом поле напряженностью 4 кВ/см.

2. Пример изготовления пьезоэлектрического материала NKLT-2.

Материал изготавливался по обычной керамической технологии следующим образом. В качестве исходных реагентов использовались гидрокарбонаты, карбонаты и оксиды следующих квалификаций: NaHCO_3 – «чда», KHCO_3 – «ч», Nb_2O_5 – «NbO-PT», Li_2CO_3 – «хч», Ta_2O_5 – «TaO-1», Sb_2O_5 – «хч», Fe_2O_3 – «ч», Bi_2O_3 – «ч». Синтез осуществлялся путем однократного

обжига смесей сырьевых компонентов: NaHCO_3 , KHCO_3 , Nb_2O_5 , Li_2CO_3 , Ta_2O_5 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 взятых в количествах (масс %, в случае NaHCO_3 , KHCO_3 , Li_2CO_3 в пересчёте на соответствующие оксиды): $\text{Na}_2\text{O} = 8.66$; $\text{K}_2\text{O} = 11.21$; $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 61.88$; $\text{Li}_2\text{O} = 0.49$; $\text{Ta}_2\text{O}_5 = 11.43$; $\text{Sb}_2\text{O}_5 = 5.34$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 0.74$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.25$ с промежуточным помолом синтезированного продукта. Синтез осуществляли в две стадии при температурах: $T_{\text{синт.1}} = 1123 \text{ K}$, $T_{\text{синт.2}} = 1143 \text{ K}$ в течение $\tau_{\text{синт.1}} = \tau_{\text{синт.2}} = 6$ часов. Спекание образцов в виде столбиков $\varnothing 12 \text{ мм}$, высотой 15-18 мм осуществлялось при $T_{\text{сп.}} = 1473 \text{ K}$, длительность изотермической выдержки, $\tau_{\text{сп.}} = 2 \text{ ч}$. Металлизация (нанесение электродов) производилась путем нанесения на плоские поверхности предварительно сошлифованных до толщины 1 мм образцов серебряносодержащей пасты и последующего ее вжигания при температуре $T_{\text{вжиг.}} = 1070 \text{ K}$ в течение 0.5 ч. Образцы поляризовали в полиэтиленсилоксановой жидкости при температуре 410 K в течение 40 мин. в постоянном электрическом поле напряженностью 4 кВ/см.

3. Пример изготовления пьезоэлектрического материала NKLT-3.

Материал изготавливался по обычной керамической технологии следующим образом. В качестве исходных реагентов использовались гидрокарбонаты, карбонаты и оксиды следующих квалификаций: NaHCO_3 – «чда», KHCO_3 – «ч», Nb_2O_5 – «NbO-PT», Li_2CO_3 – «хч», Ta_2O_5 – «TaO-1», Sb_2O_5 – «хч», Fe_2O_3 – «ч», Bi_2O_3 – «ч». Синтез осуществлялся путем однократного обжига смесей сырьевых компонентов: NaHCO_3 , KHCO_3 , Nb_2O_5 , Li_2CO_3 , Ta_2O_5 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 взятых в количествах (масс %, в случае NaHCO_3 , KHCO_3 , Li_2CO_3 в пересчёте на соответствующие оксиды): $\text{Na}_2\text{O} = 8.61$; $\text{K}_2\text{O} = 11.15$; $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 61.59$; $\text{Li}_2\text{O} = 0.49$; $\text{Ta}_2\text{O}_5 = 11.37$; $\text{Sb}_2\text{O}_5 = 5.31$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 1.10$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.38$ с промежуточным помолом синтезированного продукта. Синтез осуществляли в две стадии при температурах: $T_{\text{синт.1}} = 1123 \text{ K}$, $T_{\text{синт.2}} = 1143 \text{ K}$ в течение $\tau_{\text{синт.1}} = \tau_{\text{синт.2}} = 6$ часов. Спекание образцов в виде столбиков $\varnothing 12 \text{ мм}$, высотой 15-18 мм осуществлялось при $T_{\text{сп.}} = 1473 \text{ K}$, длительность изотермической выдержки, $\tau_{\text{сп.}} =$

2 ч. Металлизация (нанесение электродов) производилась путем нанесения на плоские поверхности предварительно сошлифованных до толщины 1 мм образцов серебросодержащей пасты и последующего ее вжигания при температуре $T_{\text{вжиг.}} = 1070 \text{ К}$ в течение 0.5 ч. Образцы поляризовали в полиэтиленсилоксановой жидкости при температуре 410 К в течение 40 мин. в постоянном электрическом поле напряженностью 4 кВ/см.

3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы

Рентгенографические исследования проводили в отделе активных материалов НИИ физики ЮФУ (старший научный сотрудник Шилкина Л. А.) методом порошковой дифракции (ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$, геометрия Брэгга - Brentano). Исследовали синтезированные порошки и измельченные керамические объекты, что позволило исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе получения керамик. Расчет структурных параметров производили по стандартным методикам. Точность определения параметров перовскитной ячейки: линейных $\delta a = \delta c = \delta b = \pm 0,05 \%$; угловых $\delta \alpha = \delta \beta = \pm 5 \%$; объема $\delta V = \pm 0,07 \%$.

Определение плотностей (измеренной, рентгеновской, относительной)

Определение измеренной ($\rho_{\text{изм.}}$) плотности образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания, где в качестве жидкой среды использовали октан. Плотность рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\text{изм.}} = (\rho_{\text{окт}} \cdot m_1) / (m_2 - m_3 + m_4),$$

где $\rho_{\text{окт}}$ – плотность октана, m_1 – масса сухой заготовки, m_2 – масса заготовки, насыщенной октаном, m_3 – масса насыщенной заготовки, взвешенной в октане с подвесом, m_4 – масса подвеса без заготовки.

Расчет рентгеновской плотности ($\rho_{\text{рентг.}}$) производили по формуле: $\rho_{\text{рентг.}} = 1.66 \cdot M / V$, где M – вес формульной единицы в граммах, V – объем

перовскитной ячейки в Å. Относительную плотность ($\rho_{\text{отн.}}$) рассчитывали по формуле $(\rho_{\text{изм.}} / \rho_{\text{рентг.}}) \cdot 100\%$.

Измерения диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик при комнатной температуре

Измерения диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик проводили в соответствии с методическим подходом, представленном в ГСССД МЭ 183-2011 [3]. На рис. А1 представлена Блок- схема измерительного комплекса на базе прецизионного анализатора импеданса Wayne Kerr 6500 В, с помощью которого осуществлялись измерения.

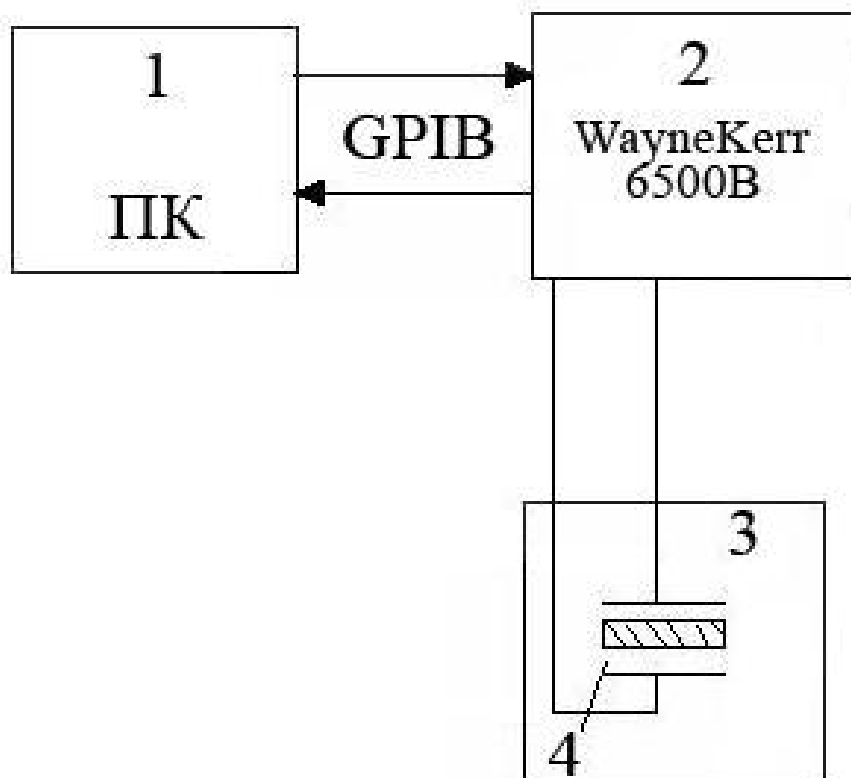


Рисунок А1 – Схема измерительного комплекса для измерения диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик различных пьезокерамических материалов

- 1 – блок управления (персональный компьютер с программным обеспечением);
- 2 - прецизионный анализатор импеданса Wayne Kerr 6500 В;
- 3 – измерительная камера;

4 – измерительный образец.

Измерительный образец (4), закрепленный в образец-держателе, помещали в измерительную камеру (3). Далее на него подавали переменное электрическое измерительное поле амплитудой 40 мВ заданной частоты f и производили автоматическое измерение диэлектрических параметров. При этом данные с (2) передаются в (1), где происходит их дальнейшая обработка и запись. Далее в (1) происходит изменение f и процедура измерения повторяется через заданный частотный шаг, минимальное значение которого составляет 1 Гц. Из частотных зависимостей адмитанса ($Y(f)$), согласно [3], определяли частоты резонанса выбранной гармоники (первой, третьей или пятой). Частоте резонанса (f_r) соответствует максимум действительной части частотной зависимости $Y(f)$, при последовательной схеме замещения. Частоте антирезонанса (f_a) соответствует минимум $Y(f)$, при параллельной схеме замещения. При частоте резонанса также производится измерение сопротивления образца R , а на частоте 1 кГц производили измерения емкости (C) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$).

Для обработки и расчета необходимых диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик аттестуемых керамических образцов использовалась специализированная программа «Kalipso 2.0.0.27», рабочее окно которой представлено на рис. А2.

В соответствующие ячейки рабочего окна вводятся номер экспериментального образца, его геометрические размеры (толщина, t , и диаметр, d , в сантиметрах, соответственно), значения диэлектрических параметров до и после поляризации (емкость, C в пФ и тангенса угла диэлектрических потерь, $\tan \delta$), f_r (для первой и третьей гармоник), f_a (для первой гармоники), а также R и значения $\rho_{\text{изм.}}$. Для запуска процесса расчета необходимо нажать на кнопку «compute». Для сохранения полученных результатов в формате Microsoft Office Excel 2007 «xlsx» необходимо зайти в основное меню программы «Файл», выбрать опцию «Сохранить как»,

директорию и имя файла, в котором будут сохранены рассчитанные данные.

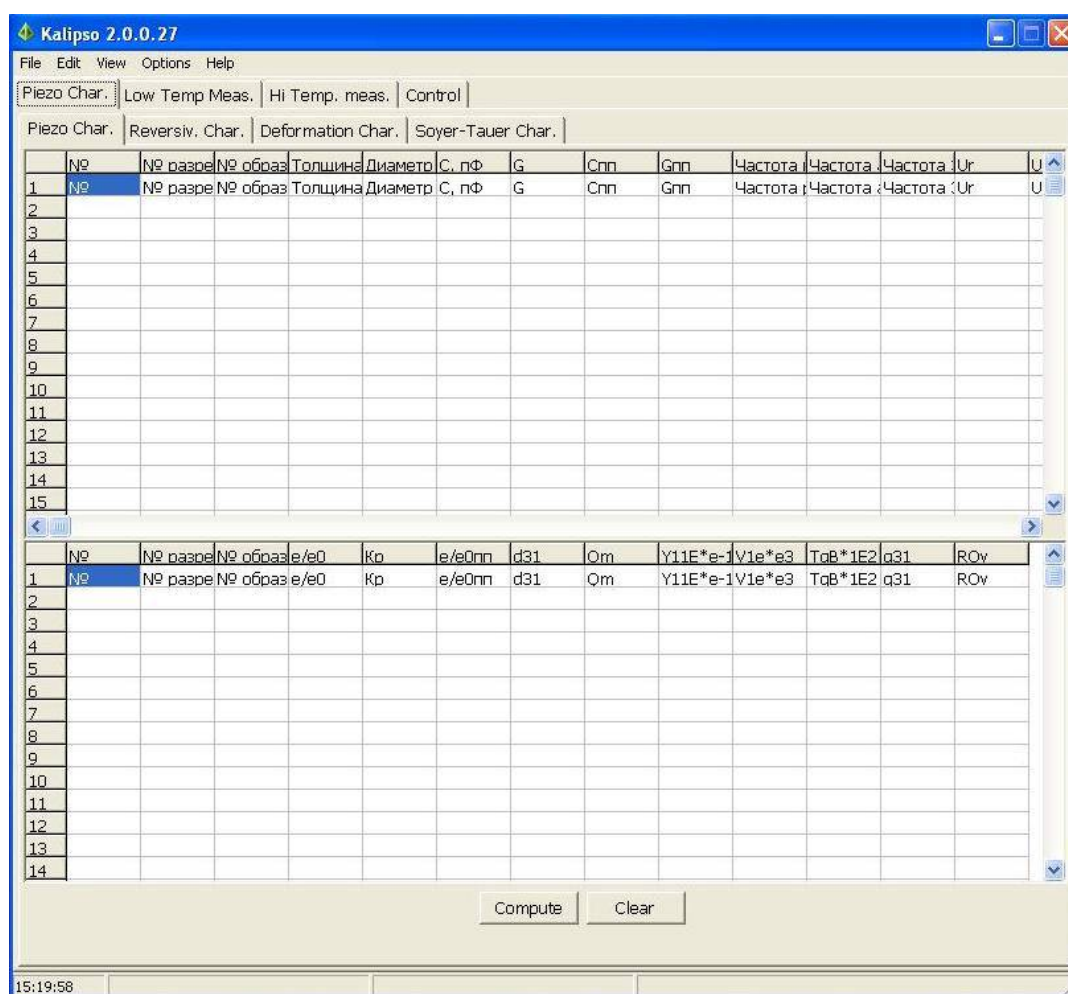


Рисунок А2 – Рабочее окно программы «Kalipso 2.0.0.27»

Последовательность операций продемонстрирована на рис. А3.



Рисунок А3 – Последовательность операций для сохранения данных.

Применение рентгенофазового контроля на всех стадиях получения аттестуемых объектов и определение плотностей в совокупности с измерением диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик позволили

выбрать оптимальные регламенты синтеза и спекания аттестуемых объектов.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ. ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенофазового анализа установлено, что получены беспримесные керамические образцы пьезокерамик NKLT-1, NKLT-2 и NKLT-3, которым свойственны достаточно высокие значения $\rho_{\text{отн}}$ (92÷94 %), что приемлемо для материалов, полученных по обычной керамической технологии [4]. Результаты измерения диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик аттестуемых составов NKLT-1, NKLT-2 и NKLT-3 при комнатной температуре приведены в таблицах А2-А4.

Таблица А2 – Основные электрофизические характеристики керамики NKLT-1

	1	2	3	4	5	6	7
Na₂O, масс %	8.70	8.70	8.70	8.70	8.70	8.70	8.70
K₂O, масс %	11.26	11.26	11.26	11.26	11.26	11.26	11.26
Nb₂O₅, масс %	62.19	62.19	62.19	62.19	62.19	62.19	62.19
Li₂O, масс %	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49
Ta₂O₅, масс %	11.49	11.49	11.49	11.49	11.49	11.49	11.49
Sb₂O₅, масс %	5.37	5.37	5.37	5.37	5.37	5.37	5.37
Fe₂O₃, масс %	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37
Bi₂O₃, масс %	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	602	601	600	608	602	603	602
K_p	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
d_{31}, пКл/Н	61	61	60	61	60	61	61
d_{33}, пКл/Н	157	156	157	155	157	155	156
$d_{33}/\sqrt{\epsilon_{33}^T/\epsilon_0}$, пм/В	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
Q_M	104	102	104	102	103	103	104
$V_I^E \cdot 10^{-3}$, м/с	4.67	4.67	4.67	4.67	4.67	4.67	
g_{33} мВ·м/Н	29.5	29.5	29.4	29.5	29.6	29.5	29.5

Таблица А3 – Основные электрофизические характеристики керамики NKLT-2

	1	2	3	4	5	6	7
Na₂O, масс %	8.66	8.66	8.66	8.66	8.66	8.66	8.66
K₂O, масс %	11.21	11.21	11.21	11.21	11.21	11.21	11.21
Nb₂O₅, масс %	61.88	61.88	61.88	61.88	61.88	61.88	61.88
Li₂O, масс %	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49
Ta₂O₅, масс %	11.43	11.43	11.43	11.43	11.43	11.43	11.43
Sb₂O₅, масс %	5.34	5.34	5.34	5.34	5.34	5.34	5.34
Fe₂O₃, масс %	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
Bi₂O₃, масс %	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	600	602	603	603	603	601	601
K_p	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51
d_{31}, пКл/Н	61	62	63	63	63	62	61
d_{33}, пКл/Н	160	160	162	163	162	162	161
$d_{33}/\sqrt{\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0}$, пм/В	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
Q_M	110	112	115	115	114	115	110
$v_H^E \cdot 10^{-3}$, м/с	4.745	4.745	4.745	4.745	4.745	4.745	4.745
g_{33} мВ·м/Н	30.3	30.3	30.4	30.4	30.4	30.4	30.3

Таблица А4 – Основные электрофизические характеристики керамики NKLT-3

	1	2	3	4	5	6	7
Na₂O, масс %	8.61	8.61	8.61	8.61	8.61	8.61	8.61
K₂O, масс %	11.15	11.15	11.15	11.15	11.15	11.15	11.15
Nb₂O₅, масс %	61.59	61.59	61.59	61.59	61.59	61.59	61.59
Li₂O, масс %	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49
Ta₂O₅, масс %	11.37	11.37	11.37	11.37	11.37	11.37	11.37
Sb₂O₅, масс %	5.31	5.31	5.31	5.31	5.31	5.31	5.31
Fe₂O₃, масс %	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10

Окончание таблицы А4

	1	2	3	4	5	6	7
Bi₂O₃, масс %	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	602	603	603	603	602	603	603
K_p	0.50	0.50	0.51	0.50	0.50	0.50	0.51
d_{31}, пКл/Н	62	61	62	61	62	63	62
d_{33}, пКл/Н	162	162	161	162	162	164	162
$d_{33}/\sqrt{\epsilon_{33}^T/\epsilon_0}$, пм/В	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
Q_m	97	105	110	109	110	107	108
$V_1^E \cdot 10^{-3}$, м/с	4.750	4.750	4.750	4.750	4.750	4.750	4.750
g_{33} мВ·м/Н	30.2	30.3	30.3	30.3	30.3	30.3	30.3

Указанные параметры материалов NKLT-1, NKLT-2 и NKLT-3 превышают таковые в сравнении с аналогами [5, 6]. Низкое значение относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 \sim 600$ данных материалов определяет их основное назначение – использование в высокочастотных преобразователях, работающих в диапазоне частот 4.5 - 5.4 МГц. Это следует, прежде всего, из того, твердые растворы на основе ниобатов щелочных металлов могут использоваться в качестве резонансных элементов пьезоэлектрических преобразователей в высокочастотных и очень высокочастотных диапазонах. Высокие значения $K_p \sim 0.50$, $g_{33} \sim 30$ мВ·м/Н и низкие значения $Q_m \sim 115$ в сочетании с низким значением относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 \sim 600$ данных материалов позволяет использовать их в высокочастотной технике, в частности, в ультразвуковых пьезокерамических преобразователях, предназначенных для работы в воздушной среде в качестве излучателей и приемников в системах дистанционного управления, индикаторах близости препятствий, в устройствах для измерения скорости газового потока.

5. ОЦЕНКА ДОСТОВЕРНОСТИ ДАННЫХ

Суммарные погрешности измерений диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик аттестуемых объектов представлены в таблице А5.

Таблица А5 – Суммарные погрешности измерений электрофизических параметров

Параметры		$\Delta A/A, \%$
Наименование	Значение А	
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	250÷5000	1.0
K_p	0.2÷0.3	5.0
	0.3÷0.4	2.0
	0.4÷0.5	1.5
	0.5÷0.7	1.0
$ d_{31} $, пКл/Н	20÷30	5.0
	30÷40	2.0
d_{33} , пКл/Н	40÷100	3.0
	100÷700	2.0
g_{33} , мВ·м/Н	16÷40	2.0
Q_M	50÷60	10
	600÷5000	20
$\text{tg}\delta \cdot 10^2$	0.3÷20.0	5.0
$V_1^E \cdot 10^{-3}$, м/с	2.6÷4.0	0.3

6. ОЦЕНКА СТАНДАРТНОГО ОТКЛОНЕНИЯ СРЕДНЕГО ЗНАЧЕНИЯ

В связи с тем, что все аттестуемые характеристики являются рассчитываемые величинами (погрешности определения приведены в таблице А5), для каждой из них была проведена оценка экспериментального стандартного отклонения от среднего значения по формулам (5–6) в соответствии с [7], приведенные в таблице А6

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n q_k, \quad (5)$$

$$S(q_k) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2}, \quad (6)$$

где q_k – измеряемая величина;

k – номер измерения,

\bar{q} – среднее арифметическое,

q_k – экспериментальное стандартное отклонение среднего значения величины

Таблица А6 – Экспериментальное стандартное отклонение среднего значения величины электрофизических параметров

	NKLT-1	NKLT-2	NKLT-3
$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$	2,57	1,214	0,49
K_p	0,001	0,001	0,0049
$ d_{31} $, пКл/Н	0,49	0,89	0,69
d_{33} , пКл/Н	0,89	1,13	0,89
$d_{33} / \sqrt{\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0}$, пм/В	0,008	0,009	0,0069
Q_M	0,89	2,31	4,577
$v_1^E \cdot 10^{-3}$, м/с	0,0002	0,004	0,0034
g_{33} мВ·м/Н	0,058	0,053	0,048

7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] ОСТ 11 0444-87. Материалы пьезокерамические. Технические условия. Группа Э10. Введен 01.01.88. -140с.
- [2] Резниченко Л.А., Андрюшин К.П., Андрюшина И.Н., Вербенко И.А., Кубрин С.П., Павелко А.А., Павленко А.В., Юрасов Ю.И. Методика экспериментального определения комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, температуры Кюри диэлектрических материалов в широком диапазоне температур ($10 \div 1000$) К, частот ($10^{-3} \div 15 \cdot 10^6$) Гц электрического измерительного поля // Аттестат № 184 от 03.05. 2011. Методика ГСССД (зарегистрирована в Рос. н.-т. центре информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия под № ГСССД МЭ 184-2011 ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ». Гос. служба стандартных справочных данных (ГСССД). Главный научный метрологический центр «Стандартные справочные данные о физических константах и свойствах веществ и материалов» (ГНМЦ «ССД»).
- [3] Резниченко Л.А., Андрюшин К.П., Павленко А.В., Дудкина С.И., Вербенко И.А., Павелко А.А., Андрюшина И.Н., Кубрин С.П., Юрасов Ю.И. Методика экспериментального определения пьезоэлектрических и упругих характеристик: пьезомодулей, коэффициентов электромеханической связи, механической добротности, модуля Юнга, скорости звука. пьезоэлектрического коэффициента (пьезочувствительности) – различных сегнетопьезоэлектрических материалов в широком диапазоне температур ($10 \div 1000$) К // Аттестат № 183 от 03.05. 2011. Методика ГСССД (зарегистрирована в Рос. н.-т. центре информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия под № ГСССД МЭ 183-2011 ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ». Гос. служба стандартных справочных данных (ГСССД). Главный научный метрологический центр «Стандартные

справочные данные о физических константах и свойствах веществ и материалов» (ГНМЦ «ССД»).

- [4] Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество М.: Атомиздат, 1972. – 248с.
- [5] Tact Lee, K.W. Kwok, H.L. Li, H.L.W. Chan. Lead-free alkaline niobate-based transducer for ultrasonic wirebonding applications. // Sensor and Actuators A. 2009. №150. P. 267-271.
- [6] Seock N. S., Jeong H. C., Byung I. K., Eung S. K.. Relationships between crystal structure and electrical properties of $\text{Li}_{0.055}[\text{Ag}_x(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}]_{0.945}(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$ ceramics // Ceramics International 2012. №38. P. 327–330.
- [7] ГОСТ Р 54500.3-2011/Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. Группа Т80. Введен 01.10.2012.