

## ФИЗИКА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

УДК 537.226

### ИССЛЕДОВАНИЕ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - ПЕРСПЕКТИВНОГО СОСТАВА ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВИБРОМЕТРИИ И УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ДЕФЕКТОСКОПИИ

А. В. Орлов<sup>1</sup>, А. Г. Сегалла<sup>2</sup>, Б. Б. Педько<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Тверской государственной университет

<sup>2</sup> ОАО «НИИ «Элла» г. Зеленоград

В работе разработана технология синтеза перспективных составов тройной системы  $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ . Определены комплексы электрофизических параметров ряда составов, изученной тройной системы сложных оксидов. Выделены составы перспективные для разработки на их основе новых пьезокерамических материалов для дефектоскопии, гидроакустики и других областей техники.

**Ключевые слова:** пьезокерамика, тройная система, скандат висмута, титанат свинца, дефектоскопия, гидроакустика

В начале 2000-ных годов появились данные [1–8] о материалах на основе твердых растворов скандата висмута – титаната свинца  $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$  (BSPT) с высокими пьезосвойствами и температурами Кюри ( $T_k \approx 450^\circ\text{C}$ ). Система BSPT позволяет создать пьезокерамические материалы с верхней границей интервала рабочих температур  $\approx 350^\circ\text{C}$  и низкой механической добротностью для высокотемпературной виброметрии, УЗ-дефектоскопии, диагностической медицинской аппаратуры и звуковидения. Как и ЦТС, система имеет морфотропную фазовую границу, вблизи которой аномально возрастают электрофизические параметры.

Отдельные соединения  $\text{BiScO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$  в виде пьезокерамики получить практически невозможно. Антисегнетоэлектрик  $\text{BiScO}_3$  образуется в условиях воздействия высокого давления ( $7 \times 10^5$  атм.) при температуре выше  $600^\circ\text{C}$  [9, 10].  $\text{PbTiO}_3$  легко синтезируется, но при спекании в процессе охлаждения при переходе через температуру Кюри ( $T_k \approx 490^\circ\text{C}$ ) образцы керамики «рассыпаются» или растрескиваются. Потеря сплошности обусловлена действием высоких механических напряжений при переходе из кубической параэлектрической фазы в тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу.

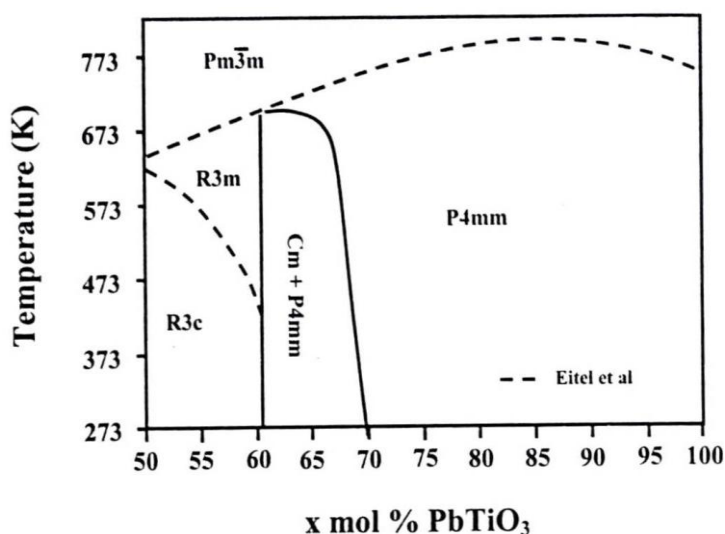


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы BSPT [11]

Поскольку наиболее высокими пьезосвойствами и минимальной механической добротностью обладают составы, отвечающие МФГ, то первой задачей было уточнение положения линии МФГ. Отметим, что в двойных системах МФГ при нормальных условиях отвечает некая точка, а в тройных системах МФГ является линия. В системе BSPT центру области МФГ соответствует состав  $0,365\text{BiScO}_3\text{-}0,635\text{PbTiO}_3$  [12]. В двухкомпонентной системе  $\text{BiNi}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3(\text{BNT})\text{-PbTiO}_3(\text{PT})$  МФГ отвечает состав  $0,51\text{BNT}\text{-}0,49\text{PT}$  [13]. Таким образом, две крайние точки линии МФГ системы BS-PT-BNT уже известны, они лежат на сторонах треугольника тройной системы.

В работе созданы и исследованы шесть составов, лежащих на двух лучах, которые должны были пересекать гипотетическую (штриховую) линию МФГ (рис. 2). При изготовлении образцов керамики использовались методы одноосного полусухого прессования и изостатического полусухого прессования под давлением 200 МПа. Синтез составов проводился при температуре 800 °С в течении 6 часов. Синтезированные составы после помола и сушки прессовали в заготовки  $\text{Ø}14 \times 10$  мм. Обжиг проводился в камерной печи при температурах 1150 °С и 1100 °С в течение 2 часов. Для изготовления образцов заготовки шлифовали до диаметра  $\text{Ø}9$  или  $\text{Ø}10$  мм, алмазной пилой резали на диски толщиной 0,6 мм. Двусторонним доводочным шлифованием получали диски толщиной  $0,5 \pm 0,02$  мм. Металлизировали диски вжиганием серебряносодержащей пасты.

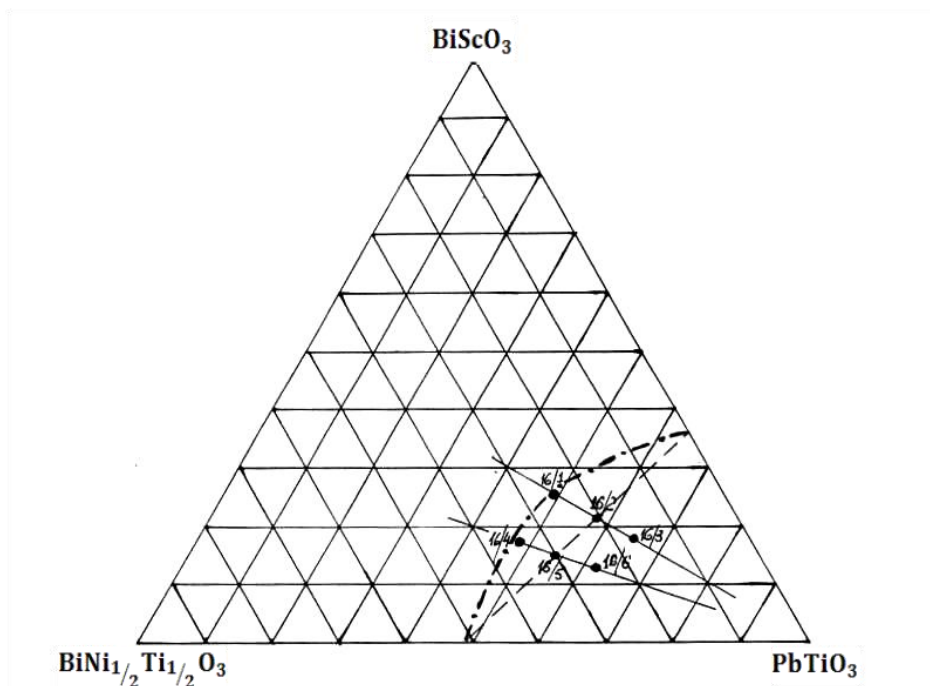


Рис. 2. Фазовая диаграмма тройной системы  $\text{BiScO}_3$ (BS)- $\text{PbTiO}_3$  (PT)- $\text{BiNi}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ (BNT) вблизи области МФГ

На металлизированных дисках измеряли электрическую емкость,  $C_0$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$ , по значениям  $C_0$  рассчитывали относительную диэлектрическую проницаемость неполяризованной сегнетокерамики,  $\epsilon/\epsilon_0$ . На неполяризованных стандартных образцах определяли температуру Кюри. Поляризацию полученных стандартных образцов проводили либо в сжатом воздухе (в установках ПСВ), либо в полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-5. Режим поляризации подбирали таким образом, чтобы получить максимальные пьезоэлектрические параметры. В ПЭС-5 поляризовали при  $100^\circ\text{C}$  с выдержкой под полем 15 минут и охлаждением до  $50-60^\circ\text{C}$  под полем, напряженностью 2, 2,5 и 2,4 кВ/мм. Поляризацию в сжатом воздухе проводили при комнатной температуре с напряжённостью электрического поля 2,5 кВ/мм в течение 15 минут. Измерения параметров поляризованных образцов исследуемых составов проводили не ранее, чем через 24 часа после их поляризации. Полученные результаты представлены в табл.1 и 2.

Пьезомодуль  $d_{33}$  измерялся квазистатическим методом Берлинкура, при котором на пьезоэлемент подается калиброванное знакопеременное низкочастотное механическое воздействие, а с пьезоэлемента снимается электрический сигнал, пропорциональный пьезомодулю  $d_{33}$ .

Таблица 1. Основные электрофизические характеристики полученных образцов

Параметры	№№ составов, способ прессования, температура обжига, °С											
	16/1 1150	16/2 1150	16/3 1150	16/4 1150	16/5 1150	16/6 1150	16/1 изост. 1150	16/2 изост. 1150	16/3 изост. 1150	16/4 изост. 1150	16/5 изост. 1150	16/6 изост. 1150
<b>До поляризации</b>												
$\epsilon/\epsilon_0$	840	1175	493	972	802	508	959	949	519	1016	769	492
$tg\delta, \times 10^{-4}$	587	237	99	617	179	146	564	186	96	428	212	203
<b>После поляризации</b>												
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	876	1331	496	1044	864	519	998	982	521	1057	810	502
$tg\delta, \times 10^{-4}$	581	228	106	642	156	139	597	200	102	451	212	207
$d_{33}, \text{пКл/Н}$	253	214	5	275	135	44	229	99	13	282	97	36
$-d_{31}, \text{пКл/Н}$	64	77	-	78	44	16	64	40	-	71	34	-
$ d_{33}/d_{31} $	3,95	2,78	-	3,53	3,07	2,75	3,58	2,48	-	3,97	2,85	-
$k_t$	0,54	0,42	-	0,52	0,48	0,29	0,43	0,33	-	0,49	0,34	-
$V_t^D, \text{м/с}$	3704	3850	-	3599	3571	3744	3627	3670	-	2933	3461	-
$Q_M^{\text{рад}}$	31	37	-	25	76	162	22	53	-	23	66	-
$T_k, \text{°С}$	350	380	-	350	380	420	-	-	-	-	-	-
$\rho, \text{г/см}^3$	7,29	7,67	7,29	7,52	7,39	7,65	7,48	7,61	7,72	7,02	7,47	7,48
$Z_a, \text{Mrayl}$	27,0	29,5	-	27,1	26,4	28,6	27,1	27,9	-	20,4	25,9	-
$S_{\text{уд}}, \text{см}^2/\text{г}$	10347	9548	10347	10538	10255	10155	10347	9548	9159	10538	10225	10347
$V_t^D, \text{м/с}$	3704	3850	-	3599	3571	3744	3627	3670	-	2933	3461	-

Таблица 2. Основные электрофизические характеристики полученных образцов

Параметры	№№ составов, способ прессования, температура обжига, °С					
	16/1 1100	16/2 1100	16/3 1100	16/4 1100	16/5 1100	16/6 1100
<b>До поляризации</b>						
$\epsilon/\epsilon_0$	1098	1395	602	1314	1054	614
$tg\delta, \times 10^{-4}$	620	268	124	586	184	147
<b>После поляризации</b>						
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	1149	1595	603	1399	1192	606
$tg\delta, \times 10^{-4}$	641	258	133	650	176	132
$d_{33}, \text{пКл/Н}$	226	242	29	225	145	110
$-d_{31}, \text{пКл/Н}$	72	96	-	81	60	30
$ d_{33}/d_{31} $	3,14	2,52	-	2,78	2,42	3,67
$k_t$	0,48	0,42	-	0,44	0,43	0,41
$k_p$	0,34	0,39	-	0,35	0,28	0,20
$V_t^D, \text{м/с}$	4,232	4,394	-	4,067	4,153	4,156
$Q_M^{\text{рад}}$	20	23	-	17	52	94
$\rho, \text{г/см}^3$	7,45	7,50	7,62	7,70	7,55	7,45
$Z_a, \text{Mrayl}$	31,5	33	-	31,3	31,4	31,3
$S_{\text{уд}}, \text{см}^2/\text{г}$	10347	9548	9159	10538	10225	10347
$k_t$	0,48	0,42	-	0,44	0,43	0,41

Анализ данных табл. 1 и 2 показывает, что составы 16/1 и 16/4 имеют наиболее высокие диэлектрические проницаемости и пьезосвойства, их механические добротности, скорости звука и температуры точки Кюри минимальны по сравнению с составами, лежащими на тех же лучах, что и составы 16/1 и 16/4. Отсюда можно сделать предварительный вывод о том, что линия МФГ системы BS-PT-BNT не совпадают с гипотетической линией МФГ (штриховая линия). Вероятно, она проходит так, как расположена штрих-пунктирная линия на рис.2. Это предположение было экспериментально подтверждено рентгеновским исследованием керамических образцов составов 16/1, 16/2 и 16/3, которое показало, что состав 16/1 имеет кристаллическую решетку, близкую к ромбоэдрической, а для решеток составов 16/2 и 16/3 характерно тетрагональное искажение, величина которого у состава 16/3 выше, чем у состава 16/2. Отношение  $d_{33}$  к  $|d_{31}|$  у образцов морфотропных составов 16/1 и 16/4 (обычное одноосное полусухое прессование) равны 3,95 и 3,52 соответственно. Это весьма высокие значения, свидетельствующие о повышенной анизотропии пьезосвойств исследованных составов по сравнению с материалами систем ЦТС и BSPT, расположенными вблизи их МФГ.

Видно, что только тангенс угла диэлектрических потерь составов 16/1 и 16/4 не соответствует требованиям УЗ-дефектоскопии, а все остальные параметры отвечают этим требованиям. Экспериментально показано, что тангенс угла диэлектрических потерь можно понизить введением модификатора оксида марганца. При добавлении  $MnO_2$  диэлектрические потери снижаются в несколько раз, но при этом на несколько процентов снижаются пьезопараметры. Модифицирование введением  $Cr_2O_3$  позволяет заметно повысить удельное омическое сопротивление керамики и существенно снизить её диэлектрические потери ( $tg\delta$ ). В [12] показано, что модифицирование оксидом хрома пьезокерамики BSPT повышает температурную стабильность её пьезомодуля  $d_{33}$  в интервале температур 20-300°C, но не приводит к снижению пьезомодуля  $d_{33}$ . Это может быть эффективно использовано при отработке состава высокотемпературного пьезокерамического материала для виброметрии. Добавление Mn или Cr в качестве модификатора в исследуемую тройную систему, возможно, приведет к получению требуемых параметров.

В составах 16/1 и 16/4 системы  $BiScO_3-Bi_{1/2}Ni_{1/2}TiO_3-PbTiO_3$  получены низкие значения механической добротности, что необходимо для УЗ-дефектоскопии, толщинометрии, медицинской УЗ-диагностической аппаратуры, звуковидения (гидроакустики). Снижение механической добротности позволяет повысить разрешающую способность УЗ-аппаратуры. Для приемных гидроакустических антенн

снижение механической добротности пьезокерамического материала повышает широкополосность антенн и способствует повышению качества полученной информации. Заметим, что полученные составы тройной системы  $\text{BiScO}_3\text{-Bi}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$  не отвечают требованиям высокотемпературной виброметрии по  $d_{33}$ .

Таким образом в работе синтезирован ряд перспективных составов, обладающих высокими пьезоэлектрическими свойствами и анизотропией пьезосвойств, перспективных для разработки новых пьезокерамических материалов для дефектоскопии, гидроакустики и других областей техники. Отработана методика их получения, уточнена область МФГ тройной системы  $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ .

### **Список литературы**

1. Eitel R.E., Randall C.A., ShROUT T.R., Rehrig P.W., Hackenberger W., Park S.E. New High Temperature Morphotropic Phase Boundary Piezoelectrics Based on  $\text{Bi}(\text{Me})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  Ceramics // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 40. P. 5999–6002.
2. Eitel R.E., Randall C.A., ShROUT T.R., Park S.-E. Preparation and Characterization of High Temperature Perovskite Ferroelectrics in the Solid-Solution  $(1-x)\text{BiScO}_3x\text{PbTiO}_3$  // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2002. Part 1. V. 41. № 4. P. 2099–2104.
3. Zhang S., Randall C., ShROUT T.R. High Curie temperature piezocrystals in the  $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$  perovskite system // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83 № 15. P. 3150–3153.
4. Iniguez J., Vanderbilt D., Bellaiche L. First-principles study of  $(\text{BiScO}_3)_{1-x}\text{-(PbTiO}_3)_x$  piezoelectric alloys // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. 224107.
5. Song T.H., Eitel R.E., ShROUT T.R., Randall C.A., Hackenberger W. Piezoelectric Properties in the Perovskite  $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-(Ba,Sr)TiO}_3$  Ternary System // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2003. V. 42. P. 5181–5184.
6. Eitel R.E., Zhang S.J., ShROUT T.R., Randall C.A., Levin I. Phase Diagram of the Perovskite System  $(1-x)\text{BiScO}_3\text{-xPbTiO}_3$  // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 96. P. 8146–8150.
7. Eitel R.E. et. al., Патент США №6.685.849, 2004.
8. Zhang S., Eitel R.E., Randall C.A., ShROUT T.R., Alberta E.F. Manganese-modified  $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$  piezoelectric ceramic for high-temperature shear mode sensor // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 62904–262904.
9. Веневцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. «Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария», изд-во «Химия», М., 1985, 256 стр.

10. Томашпольский Ю.Я., Зубова Е.В., Бурдина К.П., Веневцев Ю.Н. Рентгенографическое исследование новых перовскитов, полученных при высоких давлениях // Кристаллография. 1968. Т. 13. № 6. С. 987–990.
11. Chaigneau J., Kiat J.M., Malibert C., Bogicevic C. Morphotropic phase boundaries in  $(\text{BiScO}_3)_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$  ( $0.60 < x < 0.75$ ) and their relation to chemical composition and polar order // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. 094111.
12. Научно-технический отчёт по НИР «Подъём» ОАО «НИИ «Элпа», (2010) (на правах рукописи).

**INVESTIGATION OF A TRIPLE ( $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ) SYSTEM OF THE PROMISING COMPOSITION FOR HIGH-TEMPERATURE VIBROMETRY AND ULTRASONIC FLAW DETECTION**

**A. V. Orlov<sup>1</sup>, A. G. Segalla<sup>2</sup>, B. B. Pedko<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Tver State University

<sup>2</sup> Research Institute «ELPA», JSC, Zelenograd

In this article it is described the technology of synthesis of promising compounds ternary ( $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ) system. The complex of electrophysical parameters of a number of compounds is defined in the process of investigating of ternary complex oxides. It has been found the promising compounds for development new piezoelectric materials for destructive testing, hydroacoustics and other areas of technology based on it.

**Keywords:** *piezoceramics, a triple system, skandat bismuth, titanate, destructive testing, hydroacoustics*

*Об авторах:*

ОРЛОВ Андрей Викторович – студент 2-го курса магистратуры физико-технического факультета ТвГУ, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33;

СЕГАЛЛА Андрей Генрихович – кандидат физико-математических наук, зам. директора по научной работе научно-производственного комплекса ОАО «НИИ «Элпа»;

ПЕДЬКО Борис Борисович – профессор кафедры физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков, кандидат физико-математических наук, декан физико-технического факультета ТвГУ.