

**ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ОБРАЗЦАХ СИСТЕМЫ
(1-x) BiScO₃·xPbTiO₃ (x ≈ 0,63) С ДОБАВКАМИ MnO₂ и Ni₂O₃**

© 2012 г. М.А. БЕХТИН, А.А. БУШ, А.Г. СЕГАЛЛА*

Московский государственный технический университет радиотехники,
электроники и автоматики,

*ОАО «НИИ «Элпа», г. Москва

e-mail: maxim_bekhtin@mail.ru, aabush@yandex.ru

Введение

В начале 2000-х годов американскими исследователями были выявлены высокие пьезоэлектрические свойства керамики твердых растворов BiScO₃-PbTiO₃ (BSPT) со структурой перовскита [1 - 4]. Установлено, что в этой системе, также как и у системы PbTiO₃ - PbZrO₃ (PZT - ЦТС) [5], наиболее ярко выраженные свойства проявляются у составов, лежащих вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ) между ромбоэдрической и тетрагональной формами твердых растворов (x ≈ 0,63). Данная система интересна тем, что по некоторым параметрам она превосходит наиболее широко используемую пьезоэлектрическую систему ЦТС. Так температура точки Кюри T_c для перспективных составов BSPT лежит выше 400°C, а пьезоэлектрический модуль d₃₃ превышает 400 пКл/Н. В этой связи система BSPT в последнее десятилетие привлекает повышенный интерес исследователей. В частности, с целью модифицирования диэлектрических, пьезоэлектрических и других свойств ведутся работы по синтезу и изучению свойств образцов BSPT с различными добавками. Их выбор обусловлен, в первую очередь, опытом, накопленным при изучении системы ЦТС [5].

Исходя из изложенного, нами были синтезированы образцы системы BSPT составов близких к МФГ с добавками MnO₂ и Ni₂O₃, на которых проведены рентгенографические, диэлектрические и пьезоэлектрические исследования. Результаты диэлектрических исследований рассматриваемых образцов представлены нами в [6]. Несмотря на то, что исследованию свойств образцов рассматриваемой системы посвящено множество работ, их пьезоэлектрические свойства остаются практически не изученными. Помимо чисто научного интереса и возможности выявления новых перспективных пьезоэлектрических материалов, знание пьезоэлектрических характеристик веществ, является весьма важным при их использовании в электронных устройствах, особенно в режимах работы, связанных с изменением температуры.

Получение образцов

Синтез образцов составов (1-x) BiScO₃·xPbTiO₃·yMO_y, M = Mn, Ni, близких по составу к МФГ (см. Табл. 1) осуществлен по обычной керамической технологии с использованием соответствующих оксидов металлов в качестве исходных реагентов. При помол использовали аттритор, обеспечивающий высокую дисперсность порошков и практически не загрязняющий продукта железом и другими элементами, поскольку помол ведется мелющими телами из стабилизированного иттрием оксида циркония, обладающего весьма высокой твердостью и малой истираемостью. Помол-смешивание шихт и помол синтезированных порошков составов проводились в течение 45 минут. Синтез проводили при 780°C в течение 6 часов. Синтезированные порошки имели внешние удельные поверхности S_{уд} от 1010 до 1280 м²/кг.

Для формования синтезированных порошков в таблетки в них вводили связку, представляющую собой водный раствор поливинилового спирта в количестве 5 масс.% с добавкой 1 масс.% глицерина. Прессование заготовок Ø14×10 мм осуществляли одноосным давлением 700 кг/см². Обжиг заготовок проводили в камерной печи в 30%-ной свинецсодержащей засыпке при температурах 1150°C и 1200°C с выдержкой 2 часа.

Таблица 1

Составы синтезированных образцов

Номер образца	Состав образца
0	0,37BiScO ₃ -0,63PbTiO ₃
1	0,37BiScO ₃ -0,63PbTiO ₃ + 0,05 масс% MnO ₂
2	0,37BiScO ₃ -0,63PbTiO ₃ + 0,17 масс% MnO ₂
3	0,37BiScO ₃ -0,63PbTiO ₃ + 0,34 масс% MnO ₂
4	0,37BiScO ₃ -0,63PbTiO ₃ + 0,51 масс% MnO ₂
5	0,3625BiScO ₃ -0,6375PbTiO ₃
6	0,3625BiScO ₃ -0,6375PbTiO ₃ + 0,2 масс% Ni ₂ O ₃
7	0,3625BiScO ₃ -0,6375PbTiO ₃ + 0,4 масс% Ni ₂ O ₃

Обожженные заготовки шлифовали по диаметру, распиливали на диски толщиной 0,6 мм. Двусторонним доводочным шлифованием получали диски толщиной 0,5-0,02 мм, после чего их отмывали в дистиллированной воде в УЗ-ванне и просушивали при температуре 400°C. Металлизировали диски вжиганием серебросодержащей пасты. Полученные образцы представляли собой керамические диски диаметром 10 мм и толщиной 0,5 мм, с нанесёнными на них серебряными электродами диаметром 9 мм.

Поляризацию стандартных образцов проводили либо в сжатом воздухе, либо в полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-5 при температуре 100 – 120°C с выдержкой под полем 15-30 минут и охлаждением до 50-60°C под полем. Напряженность электрического поля составляла 4-6 кВ/мм. Режим поляризации подбирали таким образом, чтобы получить максимальные величины d_{33} и других пьезоэлектрических параметров.

Фазовый состав и структурные параметры образцов были изучены рентгенографически на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (фильтрованное $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Установлено, что образцы однофазны и состоят из перовскитоподобной фазы. Характер расщепления рефлексов свидетельствует о тетрагональном искажении исходной кубической перовскитной элементарной ячейки. По положению рефлексов (200) и (002) было найдено, что для образцов с добавками MnO₂ они равны $a=3,988(2)$ Å, $c = 4,082(2)$ Å и практически не зависят от концентрации добавки. Элементарная ячейка перовскитной фазы в образцах с добавкой 0,4 масс.% Ni₂O₃ имеет несколько меньшие размеры: $a=3,983(2)$ Å, $c=4,059(2)$ Å. Таким образом, рентгеновские исследования подтверждают принадлежность керамических образцов к перовскитной фазе с тетрагональным искажением кристаллической структуры. Введение в керамику до 0,5 масс.% добавок MnO₂ и Ni₂O₃ существенно не изменяют фазового состава образцов, тетрагонального характера искажения ее структуры и размеров элементарной ячейки перовскитной фазы.

Измерение пьезоэлектрического эффекта

Пьезоэлектрические свойства образцов изучали квазистатическим методом, путем измерения тока $I_p = U_p/R_g$ в цепи образец с электродами - электрометр при непрерывном изменении температуры со скоростью $dT/dt = 0,2 - 1,0$ °C/с. Измерения проводили с использованием вакуумируемой измерительной ячейки и электрометра В7-30. Условия измерений соответствовали малой постоянной времени $\tau \ll R_g C_g$ (R_g , C_g – общее сопротивление и емкость в измерительной цепи), что позволило рассчитывать пьезоэлектрический коэффициент по формуле: $p^{\square} = I_p/[S(dT/dt)]$, где S - площадь электрода образца [7], (в данной работе $S = 0,63$ см²).

Поляризованные образцы проявляли довольно ярко выраженный пьезоэлектрический эффект, измеряемый пироток составлял $\sim 10^{-7}$ А, его знак изменялся при переходе от нагрева к охлаждению образца и наоборот. На полученных температурных за-

висимостях пироэлектрического коэффициента $\rho^{\sigma}(T)$ (рис. 1) при $T \leq T_c$ наблюдаются три локальных максимума, лежащих соответственно в областях: 1) 500 – 520 К, 2) 600 – 630 К и 3) 650 – 700 К. Последний, высокотемпературный максимум связан, очевидно, с сегнетоэлектрическим фазовым переходом, происходящим в образцах по данным

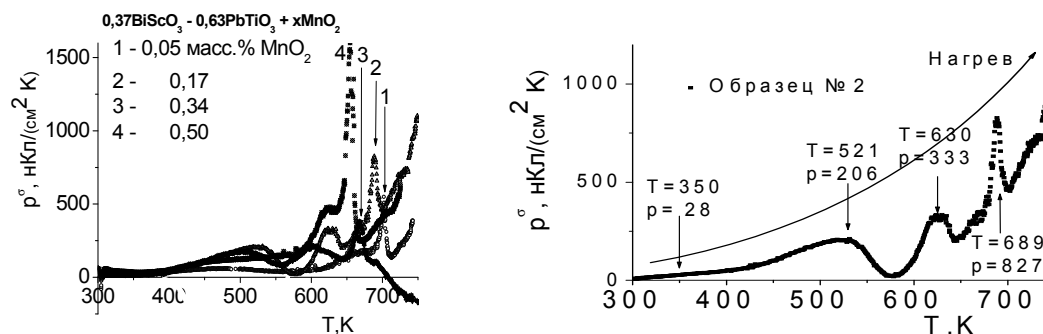


Рис. 1. Температурные зависимости пироэлектрического коэффициента ρ образцов №1 - 4 с разным содержанием добавок MnO_2 (измерения выполнены в режиме нагрева образца).

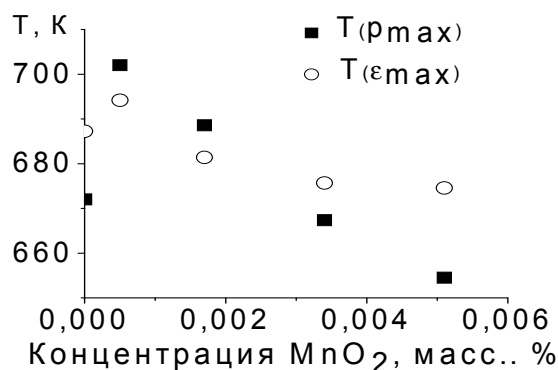


Рис. 2. Зависимость температур максимумов эффективного пироэлектрического коэффициента ($T_{\rho_{max}}$) и диэлектрической проницаемости ($T_{\epsilon_{max}}$) от концентрации примеси MnO_2 .

диэлектрических измерений [6] в области 675 – 695 К. Этот максимум смещается в сторону низких температур с ростом содержания в образцах добавки MnO_2 (рис. 2). Изменение положений максимумов пирокоэффициента и диэлектрической постоянной относительно друг друга вызваны, возможно, изменением релаксорных свойств твердых растворов с их концентрацией.

Локальные максимумы пирокоэффициента 1) и 2) вызваны, по всей видимости, разрядом электретных зарядов, закрепившихся на дефектных центрах при высокотемпературной поляризации образцов. В пользу этого заключения свидетельствуют данные об отсутствии рассматриваемых максимумов после нагрева образца выше температуры каждого из максимумов и последующих циклических измерениях в режимах охлаждение – нагрев образца в области $T < T_c$.

Пироэлектрические свойства образцов с добавками Ni_2O_3 №5 - 7 сходны с описанными выше свойствами образцов №1 - 4. Рост концентрации добавки Ni_2O_3 в образцах вызывает уменьшение значения их пироэлектрического коэффициента.

Заключение

Пьезоэлектрическая керамика системы BSPT с добавками MnO_2 и Ni_2O_3 проявляет существенный пироэлектрический эффект, максимальные значения для пироэлектрического коэффициента достигаются у состава №4. По величинам пироэлектри-

ческого коэффициента ρ^p и параметра пьезоэлектрической добротности $M_I = \rho^p/c_v$ (c_v – удельная теплоемкость), характеризующем чувствительность пьезоэлектрического элемента при работе в режиме «короткого замыкания» и эффективность преобразования пьезоприёмника излучения при импульсных измерениях, когда требуется высокое временное разрешение изученная керамика сопоставима с лучшими пьезоэлектрическими материалами на основе ТГС [7] (см. Табл. 2).

Однако по параметрам пьезоэлектрической добротности $M_V = \rho^p/c_v \epsilon_0$ и $M_D = \rho^p/[c_v(\epsilon_0 \text{tg} \delta)^{1/2}]$ (ϵ_0 – электрическая постоянная, $\text{tg} \delta$ - тангенс угла диэлектрических потерь), характеризующими чувствительность пьезоэлектрического приёмника в режиме «холостого хода» при подаче напряжения с объёмного образца на высокоимпедансный усилитель, собственные шумы которого выше (M_V) или ниже (M_D) шумов самого пьезоэлектрического элемента, керамика существенно уступает материалам на основе ТГС, что связано, в основном, с ее высокой диэлектрической проницаемостью.

Таблица 2

Характеристики некоторых пьезоэлектрических материалов

Материал	$ \rho^p $, нКл.(см ² К)	ϵ_0	$\text{tg} \delta$	$M_I = \rho^p/c_v$, нКл·см/Дж	$M_V = \rho^p/c_v \epsilon_0$, м ² /Кл	$M_D = \rho^p/c_v \{ \epsilon_0 \text{tg} \delta \}^{1/2}$, 1/Па ^{1/2}
ТГС	28	35	0,01	11,2	0,36	6,6
PVDF	2,7	6,2	0,01	1,1	0,10	0,9
BaTiO ₃ (керамика)	19	560	0,005	6,3	0,013	1,3
0.37BiScO ₃ - 0.63PbTiO ₃ + 0.51 масс% MnO ₂ , (состав №4)	35	1100	0.006	11,7	0,012	1,5

Важным результатом исследований является также обнаружение заметного вклада в поляризацию керамики электрретной составляющей, которую следует также учитывать и при оценке пьезоэлектрических характеристик керамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eitel R.E., Randall C.A., Shrout Th.R., Rehrig P.W., Hackenberger W., Park S.-E. New High Temperature Morphotropic Phase Boundary Piezoelectrics Based on Bi(Me)O₃-PbTiO₃ Ceramics. // Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, 2001, v. 40, p. 5999-6002.
2. Eitel R.E., Randall C.A., Shrout Th.R., Park S.-E. Preparation and Characterization of High Temperature Perovskite Ferroelectrics in the Solid-Solution (1-x)BiScO₃-xPbTiO₃. Jpn. J. Appl. Phys. 2002, v. 41, p. 2099-2104.
3. Eitel R.E., Zhang S.J., Shrout T.R., Randall C.A., Levin I. Phase Diagram of the Perovskite System (1-x)BiScO₃-xPbTiO₃. J. Appl. Phys. 2004, v. 96, p. 2828-2831.
4. Eitel R.E., Shrout Th.R., Randall C.A. Tailoring Properties and Performance of (1-x)BiScO₃-xPbTiO₃ Based Piezoceramics by Lanthanum Substitution. Jpn. J. Appl. Phys. 2004, v. 43, p. 8146-8150.
5. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. – М.: Мир, 1974. – 288 с.
6. Буш А.А., Каменцев К.Е., Бехтин М.А., Сегалла А.Г. Диэлектрические, пьезоэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамических образцов системы (1-x)BiScO₃-xPbTiO₃ с добавками Ni₂O₃ и MnO₂. Материалы Межд. Научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (INTERMATIC - 2010). 23-27 ноября 2010 г. – М.: Энергоатомиздат, ч. 2, с. 37-39.
7. Буш А.А. Пьезоэлектрический эффект и его применения. – М.: МИРЭА, 2005. – 212 с.