

УДК 666.655:666.3/.7

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, ПРЕДНАЗНАЧЕННАЯ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

© 2023 г. М. А. Мараховский^{1, *}, М. В. Таланов², А. А. Панич¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южный федеральный университет”, Институт высоких технологий и пьезотехники, Ростов-на-Дону, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южный федеральный университет”, Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: marmisha@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Выполнено сравнительное исследование керамики на основе высокотемпературного сегнетоэлектрика $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, которая изготовлена путем применения трех различных методов спекания. Установлены зависимости относительной плотности, микроструктуры, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств керамики от метода спекания. Показано, что оптимальным сочетанием функциональных характеристик обладают керамики, спеченные методом горячего прессования.

DOI: 10.31857/S0367676523702253, EDN: KCVYUQ

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе высокотемпературного сегнетоэлектрика $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [1–5] представляют значительный интерес для практических применений в энергонезависимой памяти [6, 7], микроволновой технике [7, 8], ультразвуковых преобразователях [9], фотокатализаторах [10] и акустических пьезокерамических преобразователях [11], работающих в экстремальных условиях. Существенным недостатком керамических материалов на основе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ являются высокие диэлектрические потери, которые в значительной степени обусловлены появлением кислородных вакансий [12–14], компенсирующих потери висмута в процессе спекания при высоких температурах. Одним из распространенных методов снижения диэлектрических потерь является модифицирование $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ различными катионами: La^{3+} , Nb^{5+} , W^{6+} и др. [6, 11–15]. Однако химическое модифицирование зачастую приводит к понижению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода (T_c) и, как следствие, к понижению температурного диапазона использования функционального материала. В связи с этим актуальными являются исследования путей регулирования физических свойств керамики на основе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ без изменения химического состава.

Использование методов спекания, основанных на комбинации температурного воздействия

с приложением одноосного механического давления, позволяет понизить температуру спекания и, как следствие, снизить потери оксида висмута и уменьшить диэлектрические потери. К таким методам относятся горячее прессование (ГП) и искровое плазменное спекание (ИПС), снижающие финальную температуру спекания и формирующие плотную однородную керамическую структуру. Ранее авторами были получены положительные результаты использования таких методов при спекании керамики на основе систем: $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$, $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ – PbTiO_3 и других составов [16–20]. Кроме того, в работе Кана с соавторами [21] было показано, что использование ИПС позволяет существенно повысить плотность керамики $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и уменьшить диэлектрические потери. Однако интерес представляют подобные исследования химически модифицированных твердых растворов на основе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, которые используются в современной электронной промышленности, в частности, коммерческий высокотемпературный пьезокерамический материал НТВ-1 [22].

Таким образом, целью настоящей работы является установление взаимосвязей методов и технологических параметров спекания с функциональными характеристиками промышленно выпускаемой керамики на основе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, предназначенной для работы в экстремальных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модельным объектом исследования был выбран коммерческий керамический материал НТВ-1 на основе высокотемпературного сегнетоэлектрика $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, модифицированного оксидами натрия, хрома, бора, кальция. Материал обладает относительно высокими значениями пьезомодуля d_{33} , устойчив к воздействию высоких температур (до 500°C) и одноосному механическому сжатию (до $1500 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2}$) [22]. Материал был получен твердофазным синтезом с использованием следующих исходных реагентов: Bi_2O_3 (чистота 99.5%), TiO_2 (чистота 99.5%), Na_2O (чистота 99.7%), Cr_2O_3 (чистота 99.5%), B_2O_3 (чистота 99.5%), CaO (чистота 99.7%). Перемешивание исходных реагентов осуществлялось с помощью планетарной мельницы Fritsch Pulverisette 6. Синтез проводился при температуре 850°C в камерной печи Nabertherm L5/13/P330.

В данной работе были использованы три метода спекания:

1. Традиционный метод спекания (АТМ) в камерной печи “Nabertherm L5/13/P330” при атмосферном давлении с температурой спекания $T_{\text{сп}} = 1160^\circ\text{C}$;

2. Спекание методом ГП с одноосным давлением в установке УССК-1 (НКТБ “Пьезоприбор”, Россия) при температуре спекания $T_{\text{сп}} = 1060^\circ\text{C}$;

3. ИПС в вакууме с одноосным давлением и импульсами тока на установке SPS515S (Япония) при температуре спекания $T_{\text{сп}} = 1000^\circ\text{C}$.

Полнота процесса спекания оценивалась по результатам рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ARL X'TRA), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (JEOL JSM-6390LA) и значениям экспериментальной плотности ($\rho_{\text{эксп}}$) спеченных образцов (гидростатическое взвешивание в дистиллированной воде на аналитических весах AND 330).

Для измерений электрофизических параметров керамические образцы изготавливались в форме дисков диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Токопроводящие электроды наносились на торцы экспериментальных образцов путем вжигания серебряносодержащей пасты при $T = 850^\circ\text{C}$. Поляризация измерительных образцов проводилась при охлаждении в постоянном электрическом поле при $E = 30 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ при температуре $T = 150^\circ\text{C}$.

Электрофизические характеристики: относительная диэлектрическая проницаемость поляризованных ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) и неполяризованных (ϵ/ϵ_0) образцов, а также тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) измерялись на установке “Цензурка-Ма” (НКТБ “Пьезоприбор”, Россия) в широком диапазоне температур ($25\text{--}800^\circ\text{C}$) при частоте и напряженности измерительного электрического

поля 1 кГц и $10 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, соответственно. Значения пьезоэлектрического модуля d_{33} определялись квазистатическим методом на установке D33-meter APC (США) при комнатной температуре с силой воздействия 0.25 Н при частоте изменения 110 Гц . Петли диэлектрического гистерезиса регистрировались с использованием модифицированной схемы Сойера–Тауэра на установке “Петля” (НКТБ “Пьезоприбор”, Россия). Для регистрации петель диэлектрического гистерезиса специально подготавливались неполяризованные керамические образцы в форме дисков с уменьшенной толщиной 0.4 мм , что обусловлено высокими коэрцитивными полями исследуемых образцов. Эксперимент проводился как при комнатной температуре, так и в процессе нагрева образца до температуры 200°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Керамические образцы, полученные методами АТМ и ГП, обладали структурой перовскитоподобной фазы Ауривиллиуса (рис. 1). На дифрактограммах образцов, спеченных методом ИПС, обнаружены ярко выраженные рефлексы, указывающие на содержание значительного количества фазы $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора, которая близка к $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ на фазовой диаграмме системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ [23, 24]. Согласно работе Эскивель–Элизондо с соавторами [23], $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ термодинамически неустойчив в интервале температур $670\text{--}1200^\circ\text{C}$.

Микроструктура керамических образцов, полученных методами АТМ и ГП, характеризовалась кристаллитами с протяженной пластинчатой формой, типичной для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [21, 25] (рис. 2а и 2б). В отличие от метода АТМ, метод ГП способствовал уменьшению размеров кристаллитов, их более плотной упаковке без ярко выраженных пор, что характеризовалось высокой экспериментальной плотностью образцов (табл. 1). Использование ИПС позволило получить керамические образцы с наибольшими значениями экспериментальной плотности и микроструктурой (рис. 2в) без четко выраженных кристаллитов. Вероятно, такая структура — следствие локальных перегревов низкотемпературных эвтектик в очагах образования искровой плазмы, а также значительного количества фазы $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

На рис. 3 представлены температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь исследуемых керамических образцов, спеченных различными методами. Видно, что выбор метода спекания не оказывает существенного влияния на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода (АТМ: $T_c = 650^\circ\text{C}$; ГП: $T_c \approx 656^\circ\text{C}$; АТМ: $T_c \approx 648^\circ\text{C}$), которая несколько ниже, чем в слу-

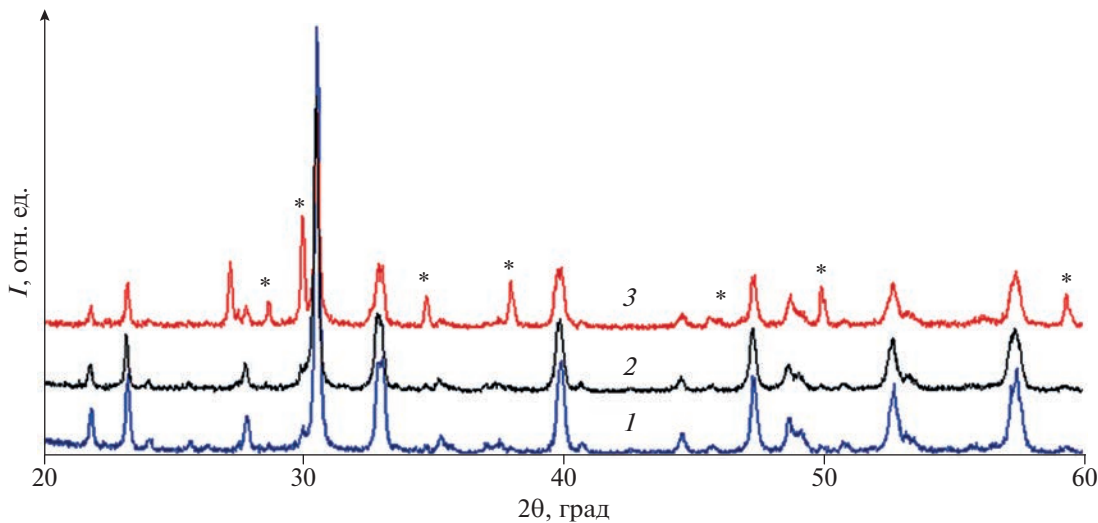


Рис. 1. Порошковые рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов, полученных различными методами спекания: АТМ (1), ГП (2) и ИПС (3). Символом * отмечены рефлексы фазы $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. I – интенсивность.

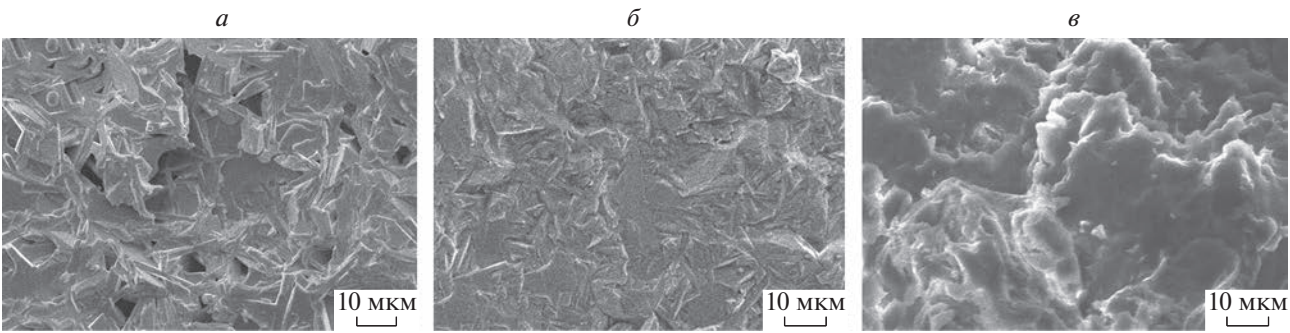


Рис. 2. Микроструктура керамики, полученной различными методами спекания: АТМ (а), ГП (б) и ИПС (в).

чае немодифицированной керамики $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($T_c \approx 667^\circ\text{C}$) [26]. Отметим, что на кривых $\text{tg}\delta(T)$, кроме характерного высокотемпературного максимума, связанного с сегнетоэлектрическим фазовым переходом, наблюдается и низкотемпературная ($T \approx 500^\circ\text{C}$) аномалия, которая наиболее отчетливо проявляется в ГП керамике (рис. 3б). Появление подобных диэлектрических аномалий было обнаружено ранее при исследовании других химически модифицированных керамических твердых растворов на основе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и свя-

зывается с формированием дефектных комплексов (“дефектных диполей”) вида $(V_B''' - V_O^\bullet)'$ и др. [26–28].

На рис. 4а представлены петли диэлектрического гистерезиса исследуемых керамических образцов, спеченных различными методами. Видно, что только АТМ-керамики характеризуются петлями диэлектрического гистерезиса, близкими к насыщению. Это позволяет определить основные параметры: величину коэрцитивного поля ($E_K =$

Таблица 1. Относительная плотность, диэлектрические и пьезоэлектрические параметры керамических образцов полученных различными методами спекания

Метод спекания	$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	$\text{tg}\delta$	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$d_{33}, \text{пКл} \cdot \text{Н}^{-1}$	$\rho_{\text{эксп}}, \text{Г} \cdot \text{см}^{-3}$
АТМ	1160	0.4	99	24	6.13
ГП	1060	0.7	114	25	7.13
ИПС	1000	0.6	102	21	7.37

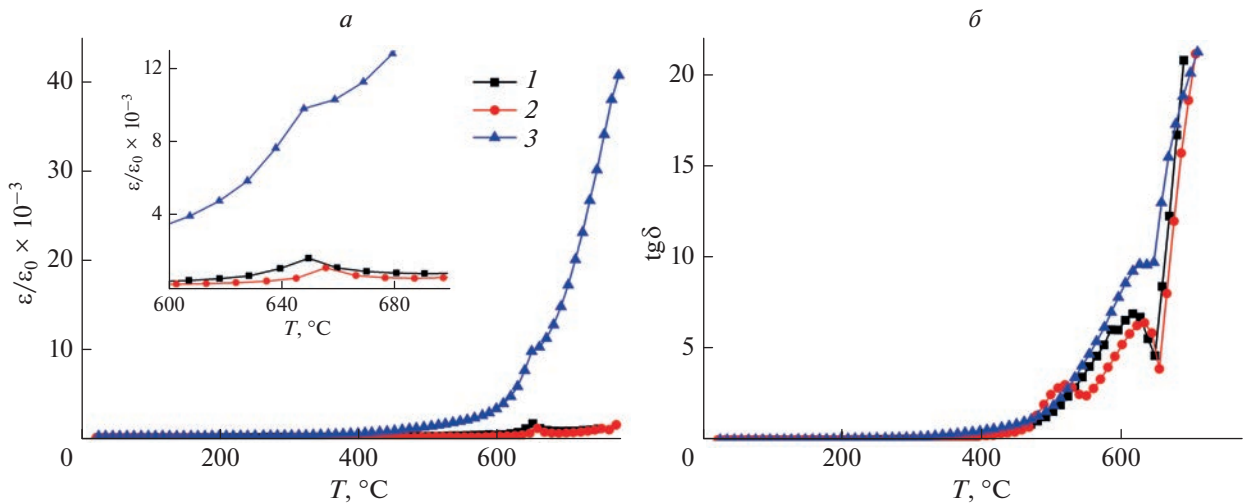


Рис. 3. Температурные зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ (а) и $\text{tg } \delta$ (б) исследуемой керамики, полученной различными методами спекания: АТМ (1), ГП (2) и ИПС (3).

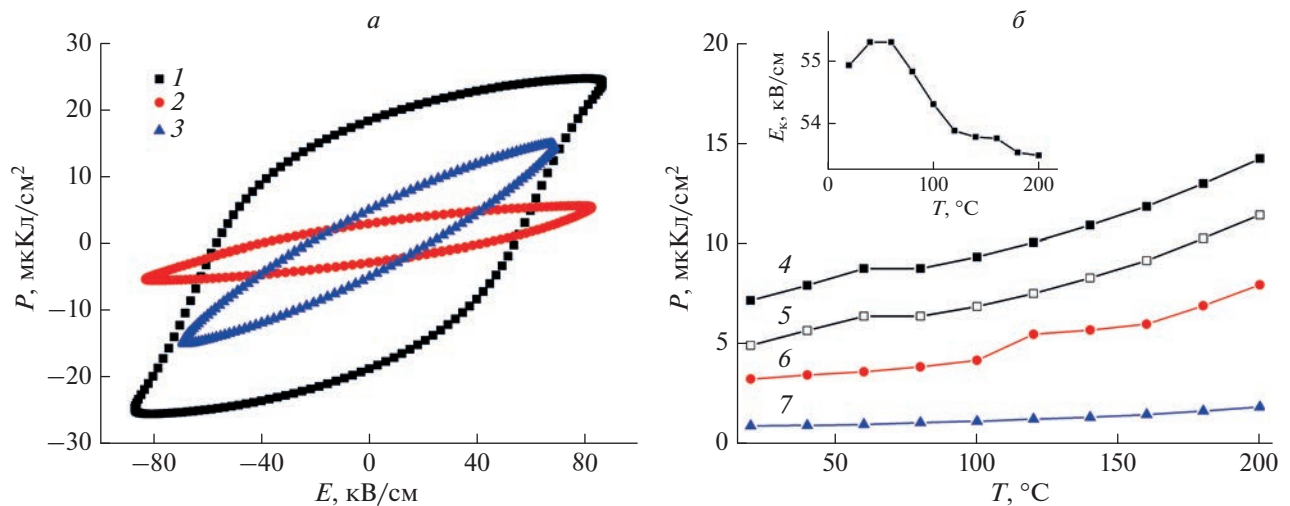


Рис. 4. Петли диэлектрического гистерезиса керамики, полученной различными методами спекания (а): АТМ (1), ГП (2) и ИПС (3). Температурные зависимости поляризационных параметров (б): P_M – АТМ (4), P_r – АТМ (5), P_M – ГП (6), P_M – ИПС (7). На вставке показана температурная зависимость E_x керамики, спеченной методом АТМ.

$= 60 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$) и остаточную поляризацию ($P_r = 18 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$). Отметим, что по величине P_r исследуемая керамика превосходит все нам известные материалы на основе титаната висмута: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($P_r \sim 8\text{--}10 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$ [26, 26]), $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_{12.05} + 0.2 \text{ вес. \% Cr}_2\text{O}_3$ ($P_r \sim 17 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$ [28]), $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.97}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_{12.015}$ ($P_{\text{ост}} \sim 12.5 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$ [27]) и многие другие. Температурные зависимости E_k и P_r АТМ-керамики, а также значение максимальной поляризации (P_M) всех образцов (рис. 4б) были получены при пониженных значениях напряженности электрического поля с целью снижения вероятности пробоя образца. По этой причине зна-

чения параметров на рис. 4а и 4б различаются. Видно, что с ростом температуры АТМ и ГП керамики демонстрируют постепенное возрастание P_M и P_r , что объясняется снижением коэрцитивных электрических полей (рис. 4б, вставка), и, следовательно, вовлечением большего количества доменов в процесс переключения. В случае ИПС керамики, P_M слабо зависит от температуры, что объясняется высокой концентрацией фазы линейного диэлектрика $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (рис. 1) [23].

В табл. 1 представлены значения относительной плотности, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров керамических образцов, полученных различными методами спекания. Несмотря на

высокие значения $\rho_{\text{эксп}}$ керамики, полученные методом ИПС, характеризовались пониженными значениями пьезоэлектрического модуля d_{33} в сравнении с керамиками АТМ и ГП. Это объясняется присутствием значительного количества несегнетоэлектрической фазы $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Однако ее наличие практически не отражается на величине $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ исследуемой керамики (в сравнении с АТМ), что связано с близкими значениями диэлектрической проницаемости $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\epsilon/\epsilon_0 \sim 115$) [23, 29].

Использование метода ГП позволило получить керамику с относительно высокой плотностью и с сохранением величины d_{33} при сниженной на 100°C (в сравнении с АТМ) температурой спекания, а также повышенной на 6°C температурой сегнетоэлектрического перехода (рис. 3а). Отметим, что использование одноосного механического давления в процессе спекания не привело к понижению диэлектрических потерь и даже наоборот, усилило их, что противоречит результатам работы [21], в которой ИПС использовалось в широком диапазоне температур спекания $800\text{--}1100^\circ\text{C}$ ¹.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена керамика на основе высокотемпературного сегнетоэлектрика $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (коммерческий материал НТВ-1), спеченная тремя различными методами. Установлено, что спекание керамики методами ГП и ИПС приводило к существенному повышению $\rho_{\text{эксп}}$ на 13 и 16% соответственно, при одновременном снижении температуры спекания на 100 и 160°C . Однако повышение плотности никак не способствовало повышению значений пьезоэлектрического модуля (d_{33}) в сравнении с керамикой, спеченной методом АТМ. Напротив, керамика, полученная методом ИПС, характеризовалась пониженными значениями пьезоэлектрического модуля (d_{33}) в сравнении с керамиками АТМ и ГП, несмотря на высокие показатели относительной плотности, что связано с существенной концентрацией несегнетоэлектрической фазы $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. При использовании метода ГП удавалось достичь высокой относительной плотности керамики с минимальной концентрацией фазы $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и с сохранением величины d_{33} при сниженной на 100°C (в сравнении с АТМ) температуре спекания. Однако из-за высоких величин коэрцитивных полей и относительно высоких диэлектрических потерь получить насыщенную петлю диэлектрического гистерезиса не удалось. Отметим, что АТМ керамики характеризовались

наибольшими значениями P_r ($18 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$) в сравнении с известными литературными данными, что обуславливает высокий потенциал практического применения этого материала.

Таким образом, в качестве перспективного метода получения керамики на основе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ может быть использовано ГП, позволяющее воспроизводить свойства керамики при температуре спекания, сниженной на 100°C в сравнении с АТМ. Такое решение позволит сократить энергозатраты при изготовлении высокоплотных керамических элементов.

Измерения выполнены на оборудовании ЦКП “Высокие технологии”. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-72-10022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dorrian J.F., Newnham R.E., Smith D.K. et al. // Ferroelectrics. 1972. V. 3. P. 17.
2. Hervoches C.H., Lightfoot P. // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 3359.
3. Rae A.D., Thompson J.G., Withers R.L. et al. // Acta Cryst. 1990. V. B46. P. 474.
4. Ломанова Н.А. // ЖНХ. 2022. Т. 67. № 6. С. 665; Lomanova N.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 741.
5. Shirokov V.B., Talanov M.V. // Acta Cryst. 2019. V. B75. P. 978.
6. Park B.H., Kang B.S., Bu S.D. et al. // Nature. 1999. V. 401. P. 682.
7. Kalinkin A.N., Kozhvakhteev E.M., Polyakov A.E., Skorikov V.M. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. P. 1031.
8. Slavov S.S., Soreto Teixeira S., Graca M.P.F. et al. // Int. J. Appl. Glass Sci. 2019. V. 10. P. 202.
9. Searfass C.T., Pheil C., Sinding K. et al. // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2016. V. 63. P. 139.
10. Cheng T., Ma Q., Gao H. et al. // Mater. Today Chem. 2022. V. 23. Art. No. 100750.
11. Megrich A., Lebrun L., Troccaz M. // Sens. Actuators. A. 1999. V. 78. P. 88.
12. Jiang A.Q., Hu Z.X., Zhang L.D. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. P. 114.
13. Jovalekic C., Pavlovic M., Osmokrovic P. et al. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. P. 1051.
14. Xie X., Zhou Z., Liang R. et al. // Adv. Electron. Mater. 2022. V. 8. Art. No. 2101266.
15. Shulman H. S., Damjanovic D., Setter N. // J. Amer. Ceram. Soc. 2000. V. 83. P. 528.
16. Мараховский М.А., Панич А.А., Таланов М.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 11. С. 1667; Marakhovsky M.A., Panich A.A., Talanov M.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 11. P. 1419.
17. Marakhovsky M.A., Panich A.A., Talanov M.V. et al. // Ferroelectrics. 2020. V. 560. No. 1. P. 1.
18. Мараховский М.А., Панич А.А., Мараховский В.А. // Фунд. пробл. радиоэлектрон. приборостр. 2018. Т. 18. № 2. С. 430.

¹В данной работе не приведены результаты рентгенофазового анализа керамики $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, полученной различными методами спекания.

19. *Мараховский М.А., Панич А.А.* // Изв. ЮФУ. Техн. науки. 2017. Т. 191. № 6. С. 242.
20. *Marakhovsky M.A., Panich A.A., Talanov M.V. et al.* // *Ferroelectrics*. 2021. V. 575. No. 1. P. 43.
21. *Kan Y., Wang P., Xu W.T. et al.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. No. 6. P. 1631.
22. *Вусевкер Ю.А., Файнридер Д.Э., Панич А.Е. и др.* Пьезоэлектрический керамический материал. Патент РФ № 2139840, кл. C04B 35/00. 1999.
23. *Esquivel-Elizondo J.R., Hinojosa B.B., Nino J.C.J.* // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. No. 22. P. 4965.
24. *Kargin Yu.F., Ivicheva S.N., Volkov V.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. No. 5. P. 619.
25. *Patri T., Rao T.D., Chandra Sekhar K.S.K.R. et al.* // *Phys. Stat. Sol. B*. 2022. Art. No. 2200223.
26. *Long C., Fan H., Ren W. et al.* // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. P. 4103.
27. *Xie X., Wang T., Zhou Z. et al.* // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. P. 957.
28. *Chen Y., Xie S., Wang H. et al.* // *J. Alloys Compounds*. 2017. V. 696. P. 746.
29. *Bush A.A., Talanov M.V., Stash A.I. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2020. V. 20. No. 2. P. 824.

Ferroelectric ceramics based on $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ designed for extreme conditions

М. А. Marakhovskiy^{a, *}, М. V. Talanov^b, А. А. Panich^a

^a*Institute of High Technologies and Piezotechnics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

^b*Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

*e-mail: marmisha@mail.ru

A comparative study of ceramics based on high-temperature ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, made by using three different sintering methods was carried out. The dependences of the microstructure, dielectric and piezoelectric properties of ceramics on the sintering method are established. It is shown that ceramics sintered by hot pressing have an optimal combination of functional characteristics.