

06,07

Влияние нейтронного и гамма-излучения на интерфейс электрод-пьезокерамика

© Е.П. Смирнова¹, В.Н. Климов², Е.Г. Гук¹, П.А. Панкратьев¹, Н.В. Зайцева¹, А.В. Сотников¹, Е.Е. Мухин¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² НИЦ „Курчатовский институт“ — ЦНИИ КМ „Прометей“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: esmirnoffa@gmail.com

Поступила в Редакцию 8 ноября 2023 г.

В окончательной редакции 8 ноября 2023 г.

Принята к публикации 10 ноября 2023 г.

Синтезированная керамика состава $0.64\text{BiScO}_3\text{-}0.36\text{PbTiO}_3$ с нанесенными золотыми электродами подвергалась облучению быстрыми нейтронами и гамма-квантами с флюенсом $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$ (γ/cm^2) при энергии $E > 0.1 \text{ MeV}$. Исследовался элементный состав электрода и интерфейса электрод-керамика, а также кристаллическая структура интерфейса после облучения. Результаты эксперимента указывают на значительное влияние облучения на золотой электрод и кристаллическую структуру интерфейса.

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, радиационная устойчивость, интерфейс электрод-пьезо-керамика.

DOI: 10.61011/FTT.2024.01.56944.249

1. Введение

Пьезоэлектрическая керамика является базовым материалом для изготовления пьезоэлектрических преобразователей, электромеханических приводов (актюаторов) и датчиков различных физических величин. Приборы, устройства и целые измерительно-диагностические комплексы на основе пьезокерамики широко используются в различных отраслях промышленности, таких как автомобилестроение, нефтехимия, металлургия, атомная энергетика и аэрокосмическая промышленность [1–4]. Абсолютно необходимым условием при использовании пьезоэлектрических элементов является их металлизация. Материал электрода зависит от химического состава пьезоэлектрического элемента, конструкции устройства и условий эксплуатации. Наряду с широко используемыми в промышленном производстве серебряными (Ag) электродами для объемных активных элементов [5,6], в случае толстых пленок и многослойных керамических актюаторов применяется платина (Pt), никель (Ni), медь (Cu), сплав серебра (Ag) с палладием (Pd) [7].

Для создания приборов, способных работать при повышенных температурах особый интерес представляет высокотемпературная пьезоэлектрическая керамика, к которой относится твердый раствор $0.64\text{BiScO}_3\text{-}0.36\text{PbTiO}_3$ (BSPT). Применение такой керамики позволяет расширить диапазон рабочих температур от 150°C , характерных для пьезоэлектрики цирконата-титаната свинца (ЦТС), до 300°C , принимая во внимание температуру Кюри для состава BSPT $T_c \approx 450^\circ\text{C}$ и достаточно большие величины пьезоэлектрических коэффициентов [8–12]. Эксплуатация силовых элементов пьезоэлектрических двига-

телей [13], разрабатываемых в рамках проекта международного термоядерного экспериментального реактора ИТЭР (International Thermonuclear Experimental Reactor), предусматривает рабочий диапазон температур до 300°C . Проект ИТЭР предназначен для демонстрации работы реактора на основе дейтериево-тритиевой (Д-Т) реакции синтеза, возможности коммерческого использования термоядерной реакции, а также решения возникающих многочисленных физических, физико-химических и технологических проблем. Пьезодвигатели, использующие в своей конструкции активные пьезоэлектрические элементы, должны функционировать в составе оптических диагностических систем при реализации проекта ИТЭР и сохранять основные характеристики при интенсивных потоках нейтронов и гамма-квантов (флюенс $\sim 10^{19} \text{ n/cm}^2$, энергия $E > 0.1 \text{ MeV}$) [13,14]. Кроме расширенного температурного диапазона и приемлемых величин пьезокоэффициентов, керамика BSPT, как показало наше исследование, проявляет радиационную устойчивость как элементного состава так и кристаллической структуры при флюенсе потока нейтронов $\sim 10^{19} \text{ n/cm}^2$, $E > 0.1 \text{ MeV}$ [15]. Следует отметить, что при эксплуатации изделий из пьезоэлектрической керамики в реакторе воздействию излучения подвергается не только керамика, но и материал электрода, необходимый для функционирования пьезоэлектрического активного элемента. Изменение свойств приэлектродного слоя (интерфейса электрод-керамика) после облучения приобретает особое значение, поскольку интерфейс может оказывать существенное влияние на диэлектрический и пьезоэлектрический отклики образца при приложении внешнего электрического поля.

В настоящее время информация о возможности коррозии серебра при ожидаемых условиях ИТЭР в доступных источниках отсутствует. Однако есть данные о коррозии серебра в газах (включая кислород), при наличии серы, при высоких температурах, а также о влиянии электрокоррозии, возникающей под действием тока от внешних источников [16,17]. Кроме того, моделирование и анализ возможных аварий при работе ИТЭР показал, что авария с потерей теплоносителя (воды) может привести к возникновению водяного пара в месте расположения пьезодвигателя (в диверторе ИТЭР) [18] и, соответственно, к изменению характеристик электрода. Известно, что по степени убывания коррозионной устойчивости остальные благородные металлы образуют следующий ряд: иридий, рутений, родий, золото, платина, палладий [16]. Таким образом, альтернативой Ag электродам могут служить, например, золотые (Au) электроды. Учитывая жесткие условия эксплуатации (нейтронные и гамма потоки высокой интенсивности, а также тепловые нагрузки) активных пьезоэлектрических элементов, целью данной работы является исследование влияния нейтронного и гамма-излучения на интерфейс Au электрод–BSPT пьезокерамика.

2. Эксперимент

Керамические образцы твердого раствора $0.64\text{BiScO}_3-0.36\text{PbTiO}_3$ были изготовлены по обычной керамической технологии. Полученная после предварительного обжига шихта прессовалась в виде дисков диаметром 10 mm и толщиной 1.5–2 mm при давлении 8 МПа. Окончательный обжиг образцов проводился при температуре 1100°C в течение 2 h. Потери оксида свинца PbO по весу составляли менее 1%. Детали синтеза керамики приведены в работе [15]. Было проведено исследование полученных образцов, которое включало в себя рентгено-дифракционное исследование (дифрактометр ДРОН-3, сканирование в интервале углов 2θ от 10 до 60° с шагом 0.1) и анализ элементного состава керамики (сканирующий электронный микроскоп с системой определения элементного состава TescanMira). Плотность образцов составляла 93–96% от теоретической рентгеновской плотности. Образцы были однофазными. Для формирования золотых электродов был выбран метод магнетронного распыления, при котором реализуется высокая скорость нанесения распыляемого материала. Напыление золотых электродов на керамику производилось на установке Cressington 108 AUTO. Предварительно на поверхность образцов наносился подслоу хрома. Измерения, проведенные с помощью профилометра БВ-7669, показали, что толщина полученного электрода с подслоем хрома составляла 1 μm . Образцы с нанесенными золотыми электродами подвергались воздействию излучения близкого к спектру, ожидаемому в ИТЭР. Полный флюенс облучения составил $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$).

Температура образцов в процессе облучения составляла около 200°C. Детали радиационного испытания керамики с электродами приведены в работе [15].

3. Результаты и обсуждение

После облучения исследовалась не только керамика BSPT [15], но и золотой электрод, а также интерфейс электрод-керамика. Измерения элементного состава электрода после облучения, как на площади электрода 0.96 mm² (рис. 1), так и локально, на участке площадью $6.4 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^2$, который соответствует среднему размеру зерна керамики $\sim 10 \mu\text{m}$ (рис. 2), показывают снижение содержания золота на поверхности электрода от исходных 100% до 54 и 59% соответственно.

Модификация золотого электрода подтверждается и его потемнением после облучения.

Наличие алюминия и кремния в спектрах электрода (рис. 1,2) может быть объяснено влиянием материала алюминиевой колбы, в которой керамические образцы погружались в бассейн атомного реактора [15]. Например, возможна реакция $^{27}\text{Al} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{28}\text{Al}$ (захват нейтрона) с последующим распадом $^{28}\text{Al} \rightarrow ^{28}\text{Si} + \beta$ (β -распад, время полураспада 2.24 min), которая приводит к появлению ядер отдачи кремния с энергией $\sim 500 \text{ eV}$. Такие атомы кремния, вылетая с внутренней поверхности алюминиевой ампулы могут поглощаться в верхнем слое золотых электродов, стимулируя дополнительную диффузию атомов Au с поверхности электродов в приэлектродный слой.

Полученные спектры показывают, что происходит радиационно-стимулированная диффузия золота в керамику и свинца к поверхности образца. Возможность радиационно-стимулированной диффузии в результате формирования при облучении дефектов (вакансий и междоузельных атомов) была предсказана первоначально для полупроводников [19]. Процессам, стимулированным радиационным облучением гетерогенных систем, к которым относится интерфейс металлический контакт-материал, уделяется в настоящее время особое внимание в связи с активным использованием радиации для модификации свойств материалов. В таких системах при облучении наряду с диффузией атомов металла в материал может наблюдаться и внедрение атомов материала в электрод. Эти процессы получили единое название „ионно-лучевое перемешивание“ („ion-beam mixing“) [20]. Возможным механизмом при таких процессах является формирование в материале дефектов-вакансий и междоузельных атомов. В результате происходит радиационное понижение энергии активации тепловой диффузии, как в объеме керамики, так и на границе раздела керамика-металл, приводящее к появлению встречной диффузии [21].

В нашем случае можно предположить, что возникают встречные процессы: диффузия золота внутрь керамики и диффузия элементов из состава пьезокерамики

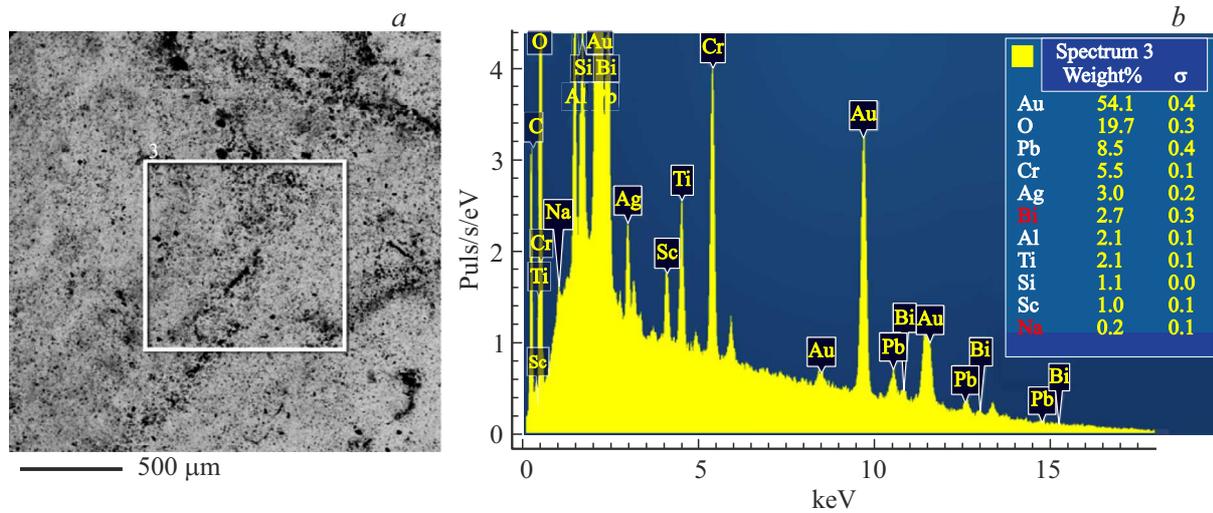


Рис. 1. Электронное изображение участка поверхности золотого электрода после облучения (а) и спектр, отражающий элементный состав электрода (b).

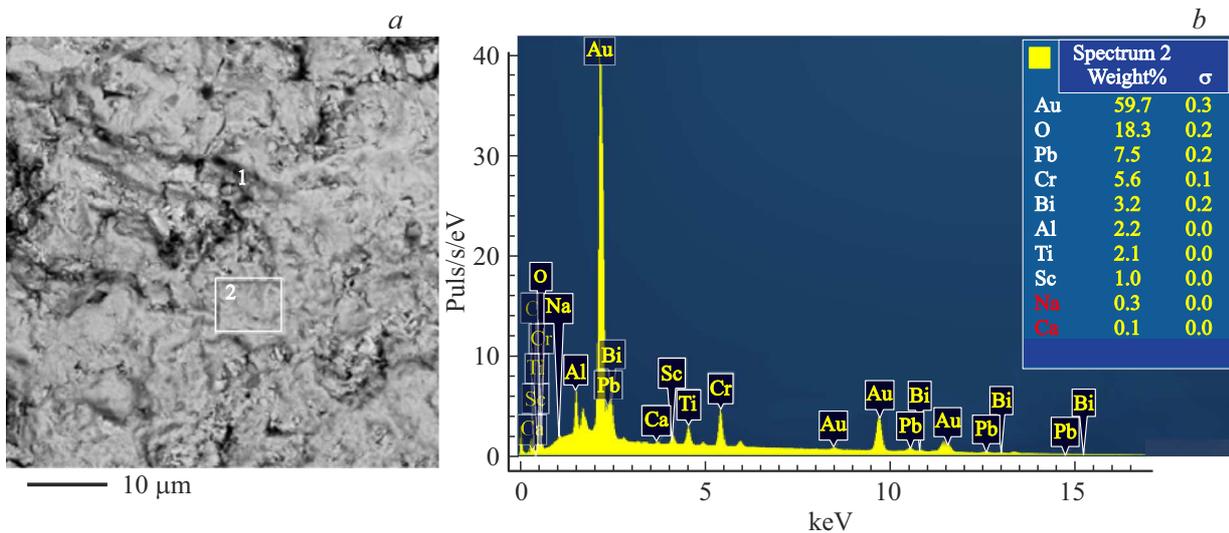


Рис. 2. Детальное электронное изображение участка (2) поверхности электрода после облучения (а) и спектр, отражающий элементный состав электрода на этом участке (b).

к золотому электроду, стимулированные облучением нейтронами и гамма-квантами. В эксперименте наблюдается модификация электрода, которая проявляется, как отмечено выше, в уменьшении содержания золота в электроде и в появлении в составе электрода элементов состава керамики, а именно Pb, Bi, Ti, Sc и O. Увеличение содержания этих элементов после облучения в приповерхностном слое керамики по сравнению с содержанием в объеме регистрировалось нами в работе [15]. Динамика процесса определяется, в первую очередь, выходом оксида свинца и висмута из объема на поверхность после облучения, аналогично процессам испарения этих оксидов при синтезе керамики и при высоких температурах [22], и менее выраженной диффузии в материал электрода элементов Ti и Sc. Детальное

описание процессов радиационно-стимулированной диффузии в данной системе нуждается в дополнительном исследовании.

Для исследования свойств интерфейса после облучения нейтронами, с поверхности образцов были удалены золотые электроды травлением в „царской водке“. Для сравнения травлению подвергался аналогичный девственный образец керамики. В отличие от необлученного образца, на котором золотые электроды растворились в царской водке в течение 2 min, для облученных образцов этот процесс занял 2 h, что объясняется диффузией золота в поверхностный слой материала пьезокерамики. Отметим, что после травления на поверхности образцов образуется налет белого цвета. Изучение элементного состава белого налета образца с помощью электронного

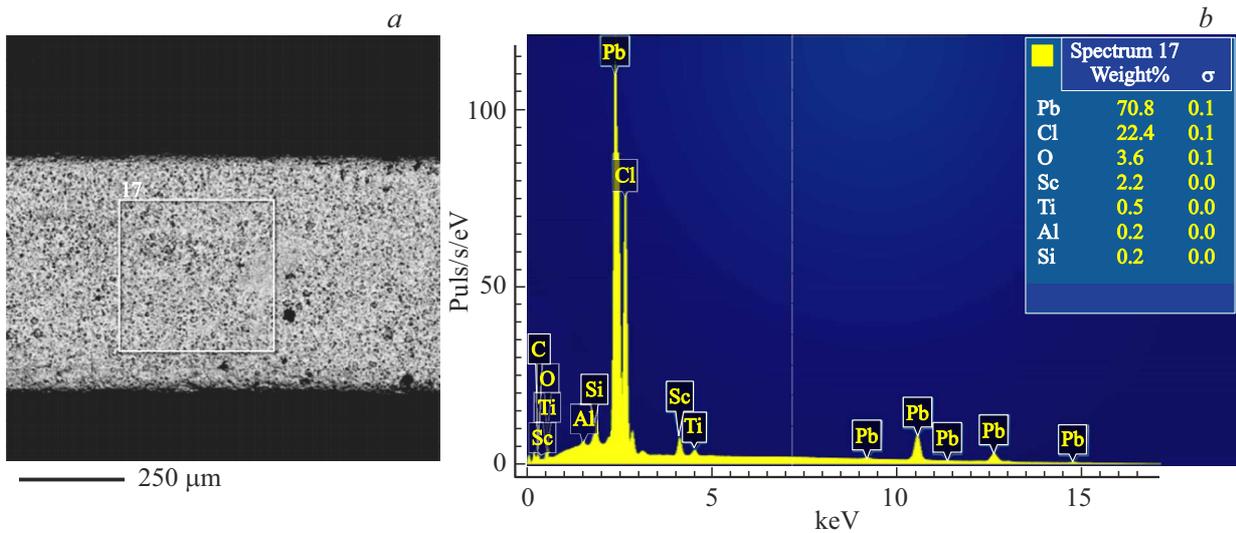


Рис. 3. Электронное изображение участка поверхности облученного образца после травления (а) и спектр, отражающий элементный состав на поверхности после травления (b).

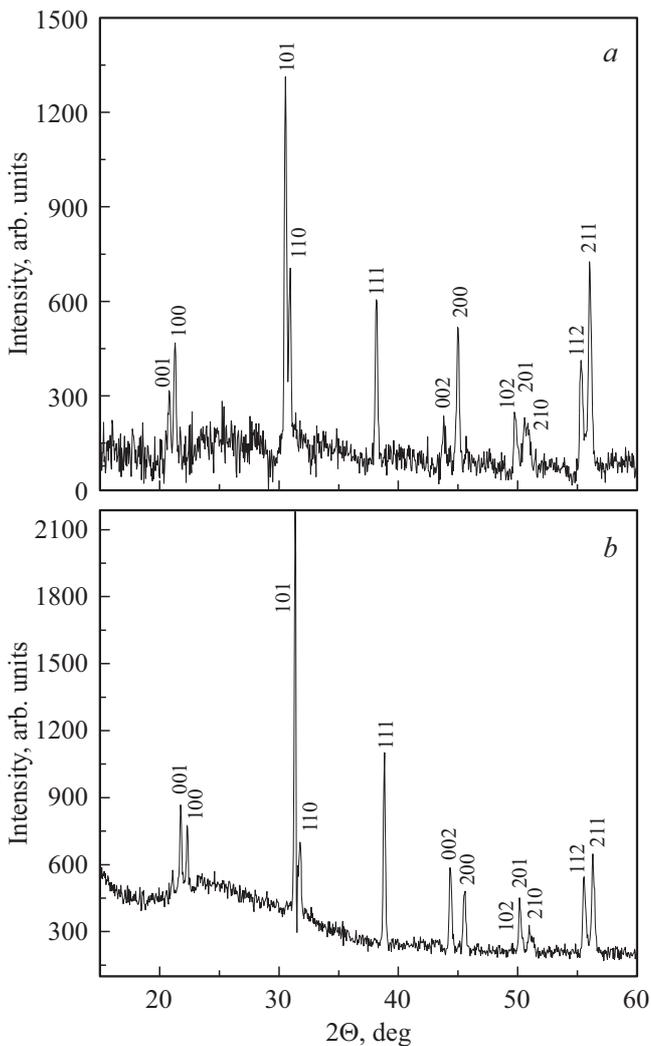


Рис. 4. Рентгенограммы приэлектродного слоя облученного образца керамики $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ после удаления золотого электрода (а) и объема образца после облучения (b).

микроскопа (глубина проникновения около $1\ \mu\text{m}$) показало, что он состоит в основном из хлорида свинца PbCl_2 . Хлорид свинца получен в результате взаимодействия ионов свинца, входящего в состав керамики, с активным окислителем, хлором, образующимся при взаимодействии азотной и соляной кислот, входящих в состав „дарской водки“ (рис. 3).

На заключительном этапе белый налет (PbCl_2) был полностью удален при обработке образца в ультразвуковой ванне в течение 5 min. Рентгенофазовый анализ приэлектродного слоя облученного образца после удаления электрода и белого налета (глубина проникновения излучения около $10\ \mu\text{m}$) показал, что кристаллическая структура слоя, присущая объемному образцу после облучения, сохранилась (рис. 4, а). Как показывает сравнение рис. 4, а и b, рентгеновские спектры качественно схожи. Однако если в объеме происходит анизотропное радиационное изменение решетки с увеличением тетрагональности (отношения $c/a = 1.026$) на 0.47% по сравнению с необлученным образцом, то в приэлектродном слое происходит радиационное расширение кристаллической решетки с анизотропным увеличением параметров и уменьшением тетрагональности до $c/a = 1.024$. Так параметр $a = 4.012 \pm 0.003\ \text{\AA}$ (параметр a облученного образца без электродов равен $3.982 \pm 0.001\ \text{\AA}$), в то же время $c = 4.11 \pm 0.003$ — (параметр c облученного образца без электродов равен $4.085 \pm 0.001\ \text{\AA}$).

Следует отметить, что уменьшение тетрагональности решетки наблюдалось в случае BaTiO_3 (порошки), у которого при флюенсе быстрых нейтронов $10^{18}\ \text{n/cm}^2$ происходило анизотропное расширение решетки, но уже при интегральном потоке $10^{20}\ \text{n/cm}^2$ решетка стала кубической [23]. В работе [23] также было показано, что облучение порошков PbTiO_3 до флюенса $9 \cdot 10^{19}\ \text{n/cm}^2$ приводит к уменьшению тетрагональности,

а радиационно-индуцированный переход в кубическую фазу происходит при флюенсе $\sim 10^{20}$ н/см². Приведенные примеры ВаТiО₃ и РbТiО₃ относятся к воздействию быстрых реакторных нейтронов ($E > 0.1$ MeV), когда нейтронное облучение может вызывать смещения атомов или каскад смещений в решетке в зависимости от энергии, передаваемой нейтронами атомам кристалла. В случае пьезокерамики BSPT, воздействие с флюенсом $\sim 5 \cdot 10^{19}$ н/см² ($E > 0.1$ MeV) привело лишь к увеличению тетрагональности в объеме на 0.47% [15]. Для интерфейса Au электрод-BSPT керамика, возможно, наблюдаемый экспериментальный результат соответствует начальной стадии радиационной деградации решетки, возникающей при увеличении концентрации дефектов в приэлектродном слое по сравнению с объемом. Такими дефектами могут быть, например, дефекты по Френкелю или примесные дефекты [24], которые могут формироваться атомами Au, проникающими в приэлектродный слой за счет процесса радиационно-стимулированной диффузии. При увеличении флюенса этот процесс может завершиться трансформацией тетрагональной структуры приэлектродного слоя в кубическую с последующей аморфизацией, обнаруженной при облучении ВаТiО₃ и РbТiО₃ [23,24].

4. Заключение

Проведено исследование влияния интенсивных потоков (флюенс $\sim 5 \cdot 10^{19}$ н/см², $E > 0.1$ MeV) быстрых нейтронов и гамма-квантов на интерфейс золотой электрод — пьезокерамика BiScO₃–РbТiО₃, а также непосредственно на золотой электрод. Определен элементный состав электрода и интерфейса, а также кристаллическая структура интерфейса после облучения. Полученные результаты указывают на наличие радиационно-стимулированной диффузии золота в керамику, а также Рb, и в меньшей мере Bi, Sc, Ti, к поверхности. Процесс можно характеризовать как „радиационно-стимулированное перемешивание“. Влияние излучения на кристаллическую структуру интерфейса приводит к радиационному расширению кристаллической решетки с анизотропным увеличением параметров и уменьшением тетрагональности до $c/a = 1.024$. Этот факт может свидетельствовать о начальной стадии деградации структуры. Совокупность полученных результатов указывает на существенное влияние излучения на интерфейс электрод-керамика, что может повлиять на электрофизические свойства керамики.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Госзадания РАН РФ 0034-2019-0001 и поддержана контрактом Росатома № Н.4а.241.19.23.1014 от 18.01.2023 в счет работ для организации ИТЭР. Взгляды и мнения, выраженные здесь, не обязательно отражают взгляды и мнения Организации ИТЭР.

Благодарности

Авторы выражают благодарность НИЦ „Курчатовский институт“ — ЦНИИ КМ „Прометей“ (Санкт-Петербург) за предоставленную возможность использования высокопроизводительного научного оборудования центра „Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов“ для проведенных исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Uchino. *Advanced piezoelectric materials: Science and technology*. Elsevier Science, Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi (2017). 848 p.
- [2] X. Gao, J. Yang, J. Wu, X. Xin, Z. Li, X. Yuan, X. Shen, S. Dong. *Adv. Mater. Technol.* **5**, 1, 1900716 (2019).
- [3] Q. Xu, X. Gao, S. Zhao, Y.N. Liu, D. Zhang, K. Zhou, H. Khanbareh, W. Chen, Zhang, C. Bowen. *Adv. Mater.* **33**, 27, 2008452 (2021).
- [4] S.D. Mahapatra, P.C. Mohapatra, A.I. Aria, G. Christie, Y.K. Mishra, S. Hofmann, V.K. Thakur. *Adv. Science* **8**, 17, 2100864 (2021).
- [5] Н.П. Богородицкий, Н.В. Кальмене, М.И. Нейман, Н.Л. Полякова, Б.А. Ротенберг, Д.Б. Салитра, М.А. Афанасьева, И.Д. Фридберг. *Радиокерамика*. Госэнергоиздат, М.Л. (1963). 533 с.
- [6] И.А. Глозман. *Пьезокерамика*. Энергия. М. (1967). 270 с.
- [7] Z. Liu, H. Wu, Y. Yuan, H. Wan, Z. Luo, P. Gao, J. Zhuang, J. Zhang, N. Zhang, J. Li, Y. Zhan, W. Ren, Z.-G. Ye. *Current Opinion Solid State Mater. Sci.* **26**, 5, 101015 (2022).
- [8] R.E. Eitel, C.A. Randall, T.R. Shrout, P.W. Rehrig, W. Hackenberger, S.E. Park. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 10R, 55999 (2022).
- [9] K. Shahzad, Hui Li, Zhenrong Li, M. Nasir Khan. *J. Alloys Comp.* **762**, 780 (2018).
- [10] J.G. Chen, Z.Q. Hu, H.D. Shi, M.Y. Li, S.X. Dong. *J. Phys. D* **45**, 46, 465303 (2012).
- [11] Z. Liu, C.L. Zhao, J.F. Li, K. Wang, J.G. Wu. *J. Mater. Chem. C* **6**, 3, 456e63 (2018).
- [12] H.Y. Zhao, Y.D. Hou, X.L. Yu, M.P. Zheng, M.K. Zhu. *Acta Mater.* **181**, 238 (2019).
- [13] E.E. Mukhin, V.M. Nelyubov, V.A. Yukish, E.P. Smirnova, V.A. Solovei, N.K. Kalinina, V.G. Nagaitsev, M.F. Valishin, A.R. Belozeroва, S.A. Enin, A.A. Borisov, N.A. Deryabina, V.I. Khripunov, D.V. Portnov, N.A. Babinov, D.V. Dokhtarenko, I.A. Khodunov, V.N. Klimov, A.G. Razdobarin, S.E. Alexandrov, D.I. Elets, A.N. Bazhenov, I.M. Bukreev, An.P. Chernakov, A.M. Dmitriev, Y.G. Ibragimova, A.N. Koval, G.S. Kurskiev, A.E. Litvinov, K.O. Nikolaenko, D.S. Samsonov, V.A. Senichenkov, R.S. Smirnov, S.Yu. Tolstyakov, I.B. Tereschenko, L.A. Varshavchik, N.S. Zhiltsov, A.N. Mokeev, P.V. Chernakov, P. Andrew, M. Kempenaars. *Fusion Eng. Des.* **176**, 9, 113017 (2022).
- [14] C. Vorpahl, A. Alekseev, S. Arshad, T. Hatae, A. Khodakhi, J. Klabachahi, F. Le Guern, E. Mukhin, S. Pak, C. Seon, M. Smith, E. Yatsuka, A. Zvonkov. *Fusion Eng. Des.* **123**, 11, 712 (2017).

- [15] Е.П. Смирнова, В.Н. Климов, Е.Г. Гук, П.А. Панкратьев, Н.В. Зайцева, А.В. Сотников, Е.Е. Мухин. *ФТТ* **65**, *11*, 1971 (2023).
- [16] Х.Д. Рачев, С.Т. Стефанова. Справочник по коррозии. Мир, М. (1982) 520 с.
- [17] L. Andrejs, H. OSSmer, G. Friedbacher, J. Bernardi, A. Limbeck, J. Fleig. *Solid State Ionics*. **244**, 5 (2013).
- [18] L. Tong, Y. Li, J. Yu, X. Cao. *J. Fusion Energ.* **34**, *1*, 29 (2015).
- [19] W. Shokley. Dislocation and mechanical properties of crystals. N.Y. (1957) 581 p.
- [20] В.В. Козловский. Модифицирование полупроводников пучками протонов. Наука, Спб (2003). 268 с.
- [21] R. Kelly, A. Miotello. *Surface Coatings Technol.* **83**, *1–3*, 134 (1996).
- [22] К. Окадзаки. Технология керамических диэлектриков. Энергия, М. (1976). 336 с. [К. Okazaki. *Ceramic engineering for dielectrics*. Gakken-sha Publishing Co. Ltd, Tokyo (1969). 532 p.].
- [23] Е.В. Пешиков. Радиационные эффекты в сегнетоэлектриках. Фан, Ташкент (1986) 135 с.
- [24] С.А. Иванов, А.И. Сташ. *Журн. неорган. химии* **65**, *12*, 1581 (2020).

Редактор К.В. Емцев