06,07

Влияние способа модификации ионами Sm^{3+} на структуру и свойства $0.36(Bi_{1-x}Sm_x)ScO_3$-$0.64PbTiO_3$

© Е.Г. Гук[1], Е.П. Смирнова[1], В.Н. Климов[2], П.А. Панкратьев[1], Н.В. Зайцева[1], Е.Е. Мухин[1]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
[2] НИЦ „Курчатовский институт“ — ЦНИИ КМ „Прометей“,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: elgrguk@gmail.com

Поступила в Редакцию 8 июля 2025 г.
В окончательной редакции 8 июля 2025 г.
Принята к публикации 10 июля 2025 г.

Исследовано влияние способа введения ионов Sm^{3+} (стехиометрия, сверхстехиометрия, введение избытка после кальцинации) и режима синтеза (одностадийный, двустадийный) на параметры керамического твердого раствора $0.36(Bi_{1-x}Sm_x)ScO_3$-$0.64PbTiO_3$ (BSSPT), где $x = 0.022$, 0.038, 0.056. Проведено исследование кристаллической структуры, элементного состава и диэлектрических свойств, а также измерение пьезоэлектрического модуля d_{33}. Показано, что BSSPT является однофазным и имеет тетрагональную ($P4mm$) структуру перовскита. Исследование элементного состава всех вариантов синтезированных образцов керамики BSSPT демонстрирует практически одинаковое содержание самария, включая возможность введения ионов Sm^{3+} в подрешетку A керамики структуры перовскита ABO_3 после кальцинации. Величина диэлектрической проницаемости в максимуме ε_m и соответствующая ей температура T_m уменьшаются с увеличением концентрации ионов Sm^{3+}. Получено максимальное значение d_{33}, равное 536 pC/N, что превышает $d_{33} = 525$ pC/N для немодифицированного $0.36BiScO_3$-$0.64PbTiO_3$.

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, легирование, микроструктура, диэлектрические свойства, пьезоэлектрические свойства.

DOI: 10.61011/FTT.2025.08.61328.192-25

1. Введение

Высокотемпературная пьезоэлектрическая керамика востребована в различных областях науки и техники при эксплуатации в экстремальных температурных условиях. Одним из возможных применений является использование таких материалов при разработке пьезоэлектрических двигателей в рамках проекта ИТЭР (International Thermonuclear Experimental Reactor). В этом случае условия работы активных элементов включают присутствие термоядерной плазмы с флюенсом нейтронов, превышающим 10^{19} n/cm^2, и энергией выше 0.1 MeV при температуре 250−300 °C. Таким требованиям удовлетворяет высокотемпературная пьезокерамика $0.36BiScO_3$-$0.64PbTiO_3$ (BSPT), расположенная вблизи морфоторопной фазовой границы (МФГ). BSPT имеет одну из самых высоких температур Кюри (~ 450 °C), что определяет диапазон рабочих температур до ~ 300 °C [1,2]. Кроме того, эта керамика демонстрирует необходимое для эффективной работы пьезодвигателя высокое значения пьезоэлектрического модуля d_{33} вплоть до 525 pC/N [3]. Последние исследования пьезокерамики BSPT после воздействия радиации, моделирующей условия в ИТЭР, свидетельствуют о ее радиационной устойчивости [4,5].

К настоящему времени синтезированы и исследованы твердые растворы с замещением ионов, как в A-, так и в B-положении в решетке перовскита ABO_3. Вскоре после синтеза BSPT были осуществлены многочисленные исследования модификации этой пьезокерамики с заменой как Sc, так и Ti (B-положение в решетке перовскита), что нашло свое отражение в многочисленных публикациях. Были синтезированы различные составы керамики на основе твердых растворов как $Bi(Sc,Me)O_3$-$PbTiO_3$, так и $BiScO_3$-$PbMeO_3$: $Bi(Ga,Sc)O_3$-$PbTiO_3$ [6], $Bi(Mg,Sc)O_3$-$PbTiO_3$ [7], $Bi(Fe,Sc)O_3$-$PbTiO_3$ [8], BiSc-Pb(Bi,Ti,Zn) [9], $BiScO_3$-$Pb(Mn,Ti)O_3$ [10], $BiScO_3$-$Pb(Zn,Nb,Ti)O_3$ [11] и др.; были исследованы их пьезоэлектрические свойства. Полученные результаты показали, что большинство синтезированных составов демонстрируют величины пьезомодуля d_{33} и температуры Кюри T_C, значительно уступающие немодифицированному составу BSPT [12]. В частности, при замещении в B-положение пьезомодуль d_{33} и температура Кюри находятся в обратно пропорциональной зависимости, а именно, при увеличении температуры Кюри пьезомодуль снижается, а при увеличении пьезомодуля T_C падает [12]. Например, после введения ионов Zn^{2+} в керамику BSPT величина d_{33} увеличилась до 490 pC/N, а T_C уменьшилась до 328 °C [9]; в случае введения в эту керамику мультивалентных ионов Mn ($Mn^{4+} \to Mn^{3+} \to Mn^{2+}$) значение T_C увеличилось с 450 до 468 °C, а d_{33} уменьшилась до 270 pC/N [10].

A-положение в составах со структурой перовскита обычно занято ионами с относительно большим ионным радиусом, в частности, ионами редкоземельных элементов (РЗЭ). Как показано в [13–15], РЗЭ могут вносить случайные поля или связи, изменяющие степень упорядоченности катионов. В результате легирование редкоземельными элементами свинец-содержащей пьезокерамики приводит к увеличению диэлектрической проницаемости ε, пьезомодуля d_{33}, коэффициента электромеханической связи kp, упругих констант S. Однако по той же причине для любой модифицированной РЗЭ свинец-содержащей пьезокерамики наблюдается снижение температуры Кюри [16–19]. Эйтель с сотрудниками впервые провели модификацию BSPT ионами лантана [20]. По мнению авторов, донорная примесь La^{3+} заменяла Pb^{2+} в *A*-положении, то есть была синтезирована керамика состава BSPLT. Результаты легирования BSPT лантаном в этой работе показали снижение температуры Кюри почти на 100 °C (до 365 °C) без значимого улучшения пьезоэлектрических свойств ($d_{33} = 465$ pC/N). В работе [21] описан синтез керамики состава $0.38(Bi_{1-x}La_x)ScO_3$-$0.62PbTiO_3$ (BLSPT), где ион La^{3+} замещает в *A*-положении, по утверждению авторов, не ион свинца Pb^{2+}, а ион висмута Bi^{3+}, что представляется более вероятным. И в этом случае модификация ионами La^{3+} приводит к смещению T_C у BLSPT в сторону низких температур (440 °C при $x = 0.02$ и 395 °C при $x = 0.06$), при этом максимальная величина пьезомодуля составляла 245 pC/N). Исследование модификации керамики BSPT редкоземельными элементами не ограничивалось ионами лантана. В работе [22] изучена возможность легирования этой керамики церием. Синтезированная керамика состава $0.36(Bi_{1-x}Ce_x)ScO_3$-$0.64PbTiO_3$ демонстрировала стабильность фазы перовскита модифицированной керамики лишь для низких значений $x = 0.01-0.02$. Частичная замена иона Bi^{3+} на ион Ce с валентностью от 2+ до 4+ [22] также сдвигает T_C в сторону более низких температур.

Значительный интерес вызвало легирование свинец-содержащей пьезокерамики самарием. В работе [16] было показано, что при легировании пьезокерамики состава $PbZrTiO_3$ (PZT) ион Sm^{3+} замещает Pb^{2+} в *A*-положении с образованием $Pb_{1-x}Sm_xZT$ (PSZT). При содержании самария $x = 0.06$ пьезомодуль увеличивался от 125 до 172 pC/N, при этом температура Кюри снижалась от 313 до 274 °C. Недавно интерес к модификации керамики самарием резко активизировался, т. к. в работах [17,23] было продемонстрировано увеличение пьезомодуля d_{33} в полтора-два раза в легированной самарием свинец-содержащей керамике PMN-PT. По мнению авторов, этот эффект обусловлен тем, что добавление иона Sm^{3+} в керамику PMN-PT создает в ней полярные области, гетерогенность и структурную нестабильность, приводящие к неизбежной деформации решетки. В результате более высокая степень локальной структурной гетерогенности может привести к улучшению пьезоэлектрических и диэлектрических характеристик.

В недавней работе [24] успешно проведено легирование керамики $0.36BiScO_3$-$0.64PbTiO_3$ самарием в *A*-положение с заменой иона Bi^{3+} на ион Sm^{+}. Были получены сравнительно высокие значения эффективного пьезомодуля (718 pC/N) для неполяризованной керамики, измеренные при приложенном поле 45 kV/cm. Однако полученный результат не соответствует требованиям Стандарта IEEE, предъявляемым к параметрам пьезокерамики [25]. В работе[26] исследовалось влияние на фазовый переход и электрофизические свойства текстурированной керамики $(1-x)(Bi_{0.97}Sm_{0.03})ScO_{3-x}PbTiO_3$. Однако все исследования в этой работе были проведены для одного и того содержания самария и были посвящены поиску оптимального соотношения компонентов твердого раствора x, который оказался равен 0.62.

Важным фактором, влияющим на свойства свинец- и висмут-содержащей керамики, является эффект потери $Bi2O_3$ и PbO во время высокотемпературного синтеза из-за их летучести. Испарение этих оксидов обуславливает появление дополнительных вакансий в *A*-положении на месте ионов Bi^{3+} и Pb^{2+} уже в процессе кальцинации [27], что, по нашему предположению, открывает возможность вводить ионы самария как на этапе исходной смеси оксидов, так и после кальцинации немодифицированного BSPT. Существующие публикации не учитывают эти особенности синтеза описанного твердого раствора. Кроме того, хорошо известно, что изготовление BSPT с использованием двустадийного метода спекания приводит к изменению размера зерна, что оказывает существенное влияние на температуру перехода, величины диэлектрической проницаемости ε, пьезомодуля d_{33} и других параметров [1–3].

Целью настоящей работы является исследование состава, кристаллической структуры, микроструктуры и диэлектрических свойств, а также пьезоэлектрического модуля d_{33} керамики BSPT при разных способах легирования самарием, а именно: 1) стехиометричная модификация (введение в исходную смесь оксидов по стехометрии состава, включая Sm_2O_3); 2) сверхстехиометричная модификация (добавление избытка Sm_2O_3 к стехиометрическому составу BSPT); а также 3) введение избытка Sm_2O_3 в прошедший кальцинацию немодифицированный BSPT. Варианты модификации исследуются в сочетании с режимами спекания: одностадийным (SSS — single step sintering) и двустадийным (TSS — two step sintering), как важными технологическими факторами, определяющими свойства материала.

2. Эксперимент

Исследовалась керамика состава $0.36(Bi_{1-x}Sm_x)ScO_3$-$0.64PbTiO_3$ (BSSPT), где $x = 0.022$, 0.038, 0.056. Для исследования влияния способа введения иона Sm^{+} на параметры BSSPT при $x = 0.022$ образцы для спекания были изготовлены тремя

различными способами. Партия № 1 была получена из смеси окислов Bi_2O_3, Sm_2O_3, Sc_2O_3, PbO и TiO_2, взятых в соотношении, соответствующем составу стехиометричной модификации BSSPT для $x = 0.022$. В партии № 2 исходная смесь состояла из окислов Bi_2O_3, Sc_2O_3, PbO и TiO_2, отвечающих стехиометрическому составу немодифицированного BSPT с добавлением в эту исходную смесь избытка Sm_2O_3. В партии № 3 состав исходной смеси для кальцинации соответствовал содержанию окислов Bi_2O_3, Sc_2O_3, PbO, TiO_2, смешанных в стехиометрическом соотношении для формирования керамики BSPT (для $x = 0$) с дальнейшим добавлением Sm_2O_3 после кальцинации.

Все окислы были предварительно прокалены в течение 4 h: Sc_2O_3 и TiO_2 при 1000 °C, а Bi_2O_3 и PbO — при 700 °C из-за их летучести. Все 3 варианта исходной смеси оксидов измельчали растиранием суспензии в течение 24 h, полученный порошок прессовали под одноосным давлением в пресс-форме диаметром 2.5 cm при $P = 12$ MPa для проведения кальцинации в открытом платиновом тигле при 850 °C в течение 4 h. Из образцов партий № 1 и 2 традиционным способом в результате 12-часового растирания их спиртовой суспензии формировалась шихта для спекания. Перед аналогичным растиранием образцов из партии № 3 в состав шихты BSPT для заключительного обжига был добавлен оксид самария Sm_2O_3 в количестве x, равном 2.2 mol.%. Во всех случаях сформированную шихту сушили и прессовали из нее под одноосным давлением $P = 8$ MPa диски диаметром 10 mm и толщиной 1 mm, после чего диски из каждой партии делили на 2 группы: 1a, 2a, 3a, в которых спекание проводилось в одностадийном режиме, и 1b, 2b, 3b, в которых режим спекания был двустадийным. Одностадийный режим предусматривал спекание при $T_1 = 1200$ °C в течение 2 h. Двустадийное спекание проводилось по разработанной нами модифицированной технологии [3], на первой стадии, включающей нагрев до $T_1 = 1150$ °C, выключение печи через 1 min после достижения этой температуры, и охлаждение вместе с печью до $T_2 = 800$ °C. Вторая стадия обжига проводилась при этой температуре в течение 4 h. Во всех случаях при спекании рядом с образцом располагалась „атмосферная“ таблетка цирконата свинца, предназначенная для компенсации потерь свинца. Исследование зависимости параметров синтезированной керамики BSSPT от концентрации самария проводилось в режиме, соответствующем варианту 1b (стехиометричная модификация, двустадийное спекание) на дисках состава $0.36(Bi_{1-x}Sm_x)ScO_3$-$0.64PbTiO_3$ при $x = 0$, 0.022, 0.038, 0.056. Во всех случаях потери $PbO + Bi_2O_3$ не превышали 1 mass.%. В качестве материала для электродов использовалось серебро. Электроды вжигались при температуре 500 °C.

Исследование полученных образцов проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием излучения линии CuK_α, $\lambda = 1.54178$ Å, Ni-фильтра и источника напряжения (38 kV, 18 mA). Сканирование осуществлялось в интервале углов 2θ от 10 до 60° с шагом 0.1°. Для измерения параметров решетки в качестве эталона использовался германий. Все полученные образцы были однофазными и имели структуру перовскита. Измеренная плотность образцов соответствовала 93–96 % от теоретической рентгеновской плотности.

Анализ элементного состава и размеров зерен керамики осуществляли на сканирующем электронном микроскопе TescanMira с системой определения элементного состава. Диэлектрические свойства измерялись мостом переменного тока P5079 (частота 1 kHz, амплитуда 1 V). Поляризация образцов проводилась при $T = 115$ °C в течение 30 min в силиконовом масле в поле $E = 40$ kV/cm, приложенном по толщине диска. Измерение пьезоэлектрического модуля d_{33} проводилось на поляризованных образцах с помощью измерителя перемещений Модель M-048 и высоковольтного источника Stanford Research Systems. Inc. Model PS350/5000V-25W. Измерялась деформация, возникающая при приложении электрического поля за счет обратного пьезоэлектрического эффекта.

3. Результаты и обсуждение

Рентгенограммы образцов состава $0.36(Bi_{1-x}Sm_x)ScO_3$-$0.64PbTiO_3$ ($x = 0$, 0.022, 0.038, 0.056), синтезированных с использованием различных способов введения иона Sm^{3+}, демонстрируют, как и в случае немодифицированного состава BSPT, тетрагональную ($P4mm$) структуру. Параметры решетки, приведенные в таблице 1, измерялись с помощью рентгеновской дифрактометрии (XRD) и сканирующей электронной микроскопии (SEM) и зависят от способа модификации.

В случае варианта № 1 (стехиометричная модификация) параметры решетки a и c различаются при разных способах введения иона Sm^+ и режимах синтеза, но величины тетрагональности решетки для всех случаев близки (c/a лежит в пределах от 1.021 до 1.025). Этот результат отличается от данных для немодифицированной керамики BSPT, где степень тетрагональности решетки при переходе от одностадийного к двустадийному обжигу снижается от $c/a = 1.025$ до $c/a = 1.017$ соответственно. Сверхстехиометричная модификация (вариант № 2) демонстрирует уменьшение тетрагональности решетки по сравнению со стехиометричной модификацией. Для варианта модификации № 3 наблюдается рост тетрагональности при синтезе в режиме SSS и равные степени тетрагональности для вариантов № 2 и № 3 при режиме TSS. Вариации степени тетрагональности указывают на некоторые различия положения состава вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ) при сохранении тетрагональной структуры.

Исследование элементного состава образцов керамики BSSPT, синтезированных с использованием различных способов и режимов введения иона Sm^+, приведенных в таблице 1, демонстрирует практически одинаковое

Таблица 1. Влияние режима и способа введения 2.2 mol.% иона Sm^{3+} в состав BSPT

Способ измерения и параметры	SSS			TSS		
	Способ введения Sm			Способ введения Sm		
	Немодифицированная керамика BSPT $c/a = 1.025$ Pb: 42.8 wt.% Bi: 22.5 % $\varepsilon_m = 33092$ $T_m = 450\,^\circ$C $d_{33} = 350$ pCN			Немодифицированная керамика BSPT $c/a = 1.017$ Pb: 43.5 wt.% Bi: 23.7 wt.% $\varepsilon_m = 16115$ $T_m = 433\,^\circ$C $d_{33} = 525$ pC/N		
	Стехиометричная модификация	Сверхстехиометричная модификация	Избыток в BSPT после кальцинации	Стехиометричная модификация	Сверхстехиометричная модификация	Избыток в BSPT после кальцинации
XRD	$a = 3.987\pm0.002$ Å $c = 4.078\pm0.002$ Å $\bar{a} = 4.017$ Å $c/a = 1.023$	$a = 4.001\pm0.003$ Å $c = 4.080\pm0.003$ $\bar{a} = 4.027$ Å $c/a = 1.0207$	$a = 3.969\pm0.002$ Å $c = 4.073\pm0.003$ $\bar{a} = 4.003$ Å $c/a = 1.025$	$a = 3.979\pm0.002$ $c = 4.070\pm0.003$ $\bar{a} = 4.009$ Å $c/a = 1.023$	$a = 3.9900\pm0.00$ $c = 4.075\pm0.002$Å $\bar{a} = 4.019$ Å $c/a = 1.021$	$a = 3.99\pm0.002$ Å $c = 4.075\pm0.002$Å $\bar{a} = 4.018$ Å $c/a = 1.021$
SEM	Pb: 40.2 wt.% Bi: 21.2 wt.% Sm: 0.4 wt.%	Pb: 38.0 wt.% Bi: 22.4 wt.% Sm: 0.3 wt.%	Pb: 41.6 wt.% Bi: 23.0 wt.% Sm: 0.4 wt.%	Pb: 40.5 wt.% Bi: 21.7 wt.% Sm: 0.4 wt.%	Pb: 43.1 % Bi: 24.1 wt.% Sm: 0.4 wt.%	Pb: 44.2 % Bi: 24.2 wt Sm: 0.45 wt.%
ε_m	35644	33222	28268	19385	22530	18100
T_m, C°	417.24	415.92	424	407	416	425
d_{33}, pC/N	240	270	250	536	240	400

содержание самария в синтезированной керамике независимо, как от способа его введения, так и от режимов синтеза (одностадийного и двустадийного). Этот результат (~ 0.4 wt.%), полученный SEM в весовых %, близок к величине содержания самария в шихте, выраженного в тех же единицах: для варианта стехиометричной модификации 0.4618 wt.%, а для сверхстехиометричной модификации и добавления избытка Sm_2O_3 после кальцинации — 0.4609 wt.%.

Учитывая отсутствие признаков второй фазы в полученных рентгенограммах, можно сделать вывод, что легирование керамики BSPT ионами самария произошло полностью. Описанные результаты свидетельствуют также о возможности встраивания ионов Sm^+ в решетку BSPT после кальцинации. Этот эффект, очевидно, обусловлен образованием в керамике вакансий в *A*-положении из-за высокой летучести как Bi_2O_3, так и PbO при температурах выше 800 °C аналогично, например, процессу, наблюдавшемуся в керамике $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ (BNT) [28]. Таким образом, как рентгенограммы, так и результаты SEM образцов состава $0.36(Bi_{1-x}Sm_x)ScO_3$-$0.64PbTiO_3$ при $x = 0.022$ свидетельствуют о том, что добавление Sm_2O_3 после стадии кальцинации позволяет вводить ионы Sm^+ в сформировавшиеся в подрешетке *A* вакансии керамики BSSPT.

На основе полученных электронных изображений были построены гистограммы распределения зерен по размерам и их огибающие для всех синтезированных образцов керамики. На рис. 1 приведены такие гистограммы для стехиометричной модификации способа введения самария ($x = 0.022$), сформированные в результате одностадийного (рис. 1, *a*) и двустадийного (рис. 1, *b*) режима спекания. Как видно из рис. 1, легирование ионами самария, даже при его небольшой концентрации ($x = 0.022$), оказывает значительное влияние на средний размер зерна, равный 6 μm для одностадийного и 3.5 μm для двустадийного режимов синтеза, соответственно. Таким образом, сохраняется тенденция снижения среднего размера зерен, продемонстрированная при переходе от одностадийного к двустадийному спеканию при синтезе немодифицированной керамики BSPT [2,3].

Уменьшение среднего размера зерна при модификации свинец-содержащей керамики РЗЭ наблюдалось в работах [16,29], где исследовалось легирование самарием керамики PLZT с образованием твердого раствора $[Pb_{0.925-x}Sm_xLa_{0.075}(Zr_{0.2}Ti_{0.8})_{0.981}O_3$ и PZT с образованием твердого раствора $[Pb_{1-x}Sm_x(Zr_{0.55}Ti_{0.45})_{1-x/4}O_3]$, проведенное в обоих случаях в одностадийном режиме спекания. Аналогичный результат был получен для керамики BSPLT в работе [20], где спекание также проводилось в одностадийном режиме. Было показано, что замена, предположительно, иона Pb^{2+} на ион La^{3+} приводит к снижению среднего размера зерна от 7.5 μm до величины $\leq 1\,\mu$m. В работе [12] была сделана попытка

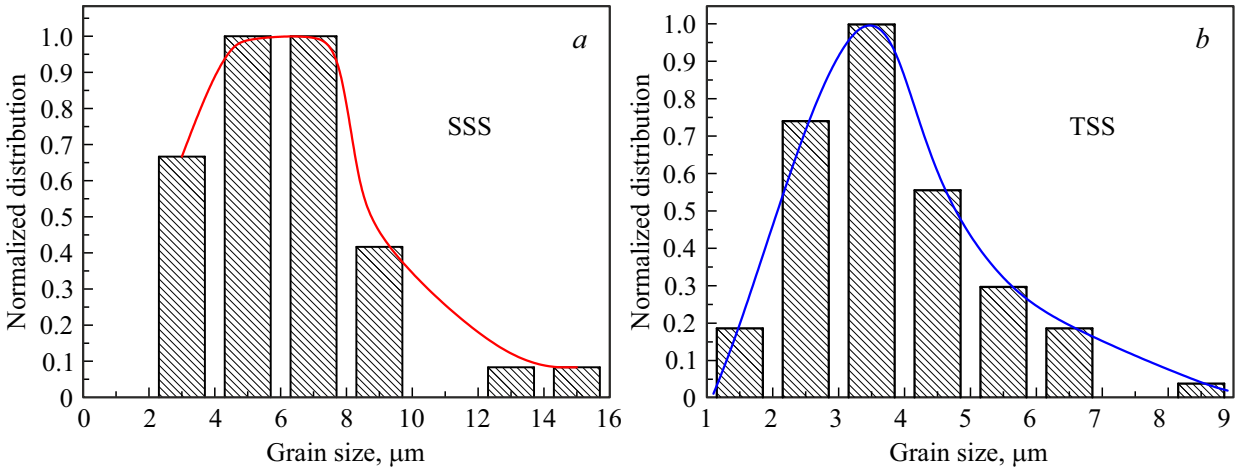

Рис. 1. Гистограммы и функции распределения зерен керамики $0.36(Bi_{1-x}Sm_x)ScO_3$-$0.64PbTiO_3$, $x = 0.022$, для *a*) одностадийного и *b*) двустадийного режимов спекания.

объяснить этот факт тем, что разница зарядов лантана и свинца в положении *A* компенсировалась за счет образования вакансий (V_B) в положении *B*, что затрудняло движение границ зерен, снижая размер зерен. В тоже время, предположение о преимущественном замещении иона Pb^{2+} на ион La^{3+} с образованием вакансий является, на наш взгляд, необоснованным, учитывая возможность замещения ионов Bi^{3+} ионами La^{3+}. В работе [19] описан синтез и характеристики керамики BLSPT, полученной легированием BSPT лантаном, в результате которого ион La^{3+}, как считают авторы, заменяет равный по заряду и близкий по ионному радиусу Bi^{3+} в *A*-положении, т.е. необходимости в образовании вакансии в *B*-положении нет. Для керамики состава BLSPT, в которой La^{3+} замещает в *A*-положении Bi^{3+}, в [21] показано, что модификация лантаном приводила не к уменьшению, а к значительному росту зерен, несмотря на то, что синтез BLSPT также проводился по традиционной технологии с одностадийным спеканием. В работе, посвященной исследованию легирования керамики BSPT самарием [24], где синтез керамики $0.36(Bi_{1-x}Sm_x)ScO_3$-$0.64PbTiO_3$ ($x = 0.1$, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) также проводился по традиционной технологии, результаты свидетельствуют об увеличении размера зерен вследствие замены ионов Bi^{3+} ионами Sm^{+} при проведении спекания в режиме SSS.

На рис. 2 и 3 для образцов керамики BSSPT ($x = 0.022$), синтезированных с помощью различных способов введения самария, приведены огибающие нормированной функции распределения зерен по размерам для одностадийного (рис. 2) и двустадийного (рис. 3) режимов. Для сравнения приводятся огибающие для немодифицированной керамики BSPT.

Огибающие на рис. 2 (одностадийное спекание) демонстрирует увеличение размеров зерен по сравнению с огибающими, приведенным на рис. 3 (двустадийное спекание), что соответствует закономерности снижения

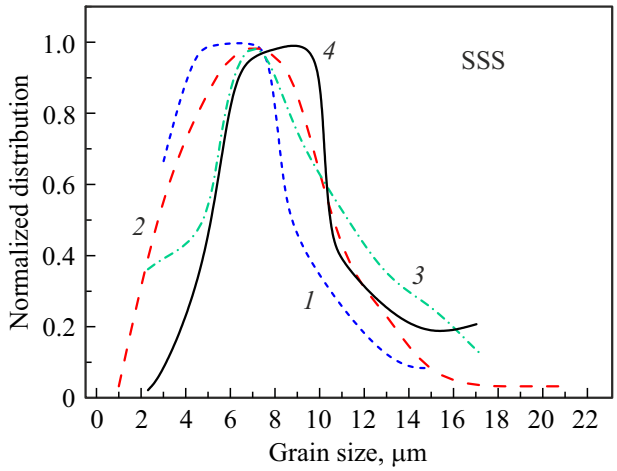

Рис. 2. Огибающие нормированной функции распределения зерен по размерам для образцов BSSPT ($x = 0.022$), полученных различными способами при одностадийном режиме обжига. Кривая *1* — BSSPT, стехиометричная модификация; *2* — BSSPT, сверхстехиометричная модификация; *3* — BSSPT, избыток Sm_2O_3 добавлен к BSPT, прошедшему кальцинацию, *4* — немодифицированный BSPT.

размеров зерен при переходе от режима SSS к TSS для немодифицированной керамики BSPT [2,3]. Как известно, это снижение размера зерен обусловлено замораживанием точек соприкосновения границ зерен, что препятствует миграции этих границ [2].

Однако введение ионов Sm^{+} в BSPT оказывает дополнительное влияние на процессы миграции границ зерен, и тем самым на размер зерен керамики, как в случае одностадийного, так и двустадийного режимов обжига. Как следует из рис. 2, в случае одностадийного режима синтеза $0.36(Bi_{1-x}Sm_x)ScO_3$-$0.64PbTiO_3$ все огибающие для этой керамики при $x = 0.022$ демонстрируют снижение среднего размера зерен в 1.5–2 раза (т.е. 5–7 μm

по сравнению с $10\,\mu$m для нелегированной керамики BSPT). Добавка самария в керамику вызывает появление локальных напряжений из-за разницы радиусов иона Bi^{3+} и замещающего его иона Sm^{3+}, что приводит к изменению степени упорядоченности катионов [13–15], снижает миграцию границ зерен и, соответственно, средний размер зерна. В случае перехода к двустадийному режиму введении в BSPT ионов Sm^{+} (рис. 3) наблюдается не столь сильное уменьшение размеров зерен по сравнению с немодифицированной керамикой ($3.5-4.5\,\mu$m по сравнению с $0.88\,\mu$m). Увеличение концентрации иона Sm^{+} в модифицированной керамике $0.36(Bi_{1-x}Sm_x)ScO_3$-$0.64PbTiO_3$ демонстрирует дальнейшее снижение размера зерен (рис. 4) вследствие дальнейшего ослабления процесса ограничения подвижности и торможения движения границ зерен [12].

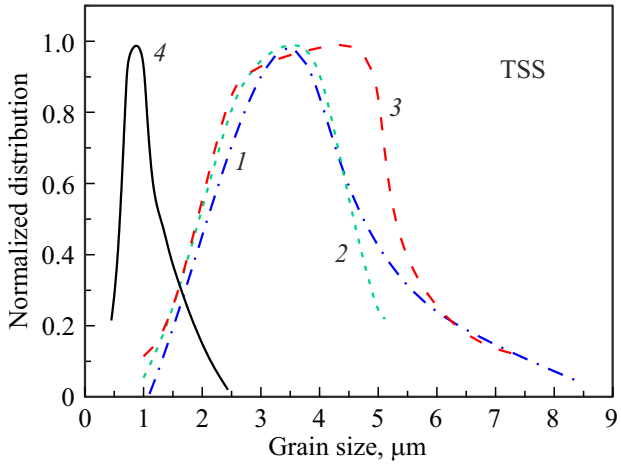

Рис. 3. Огибающие нормированной функции распределения зерен по размерам для образцов BSSPT ($x = 0.022$), полученных различными способами при двустадийном режиме обжига. Кривая *1* — BSSPT, стехиометричная модификация; *2* — BSSPT, сверхстехиометричная модификация; *3* — BSSPT, избыток Sm_2O_3 добавлен к BSPT, прошедшему кальцинацию, *4* — немодифицированный BSPT.

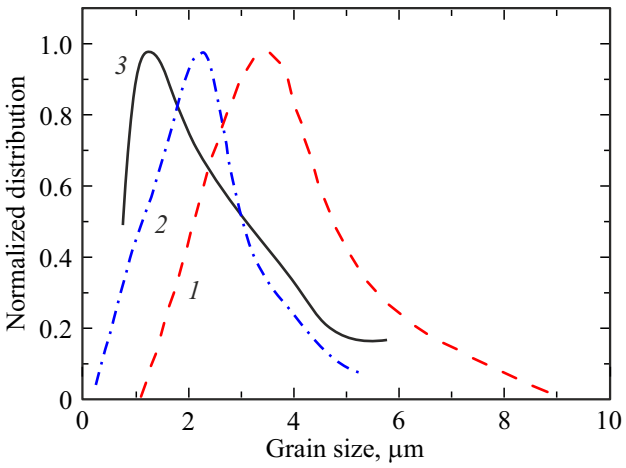

Рис. 4. Огибающие нормированной функции распределения зерен по размерам в керамике $0.36(Bi_{1-x}Sm_x)ScO_3$-$0.64PbTiO_3$ для различных концентраций: кривая *1* — $x = 0.022$; *2* — $x = 0.038$; *3* — $x = 0.056$.

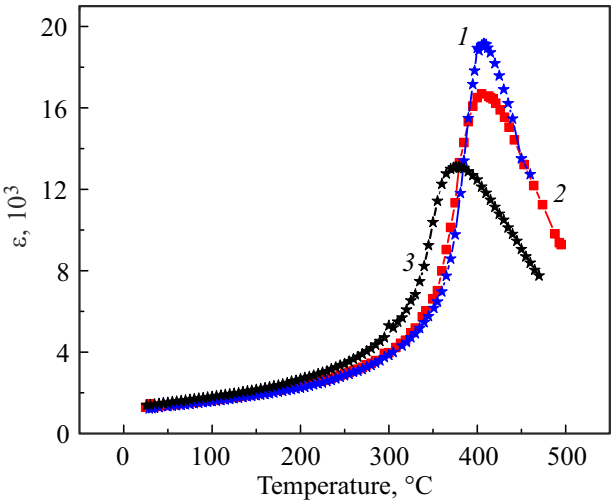

Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости ε от температуры для керамики $0.36(Bi_{1-x}Sm_x)ScO_3$-$0.64PbTiO_3$ с различной концентрацией Sm: кривая *1* — $x = 0.022$, *2* — $x = 0.038$, *3* — $x = 0.056$.

Таким образом, в каждом конкретном случае размер зерен определяется балансом процессов миграции границ зерен и торможения движения этих границ, а также ограничения подвижности. В результате при переходе от одностадийного режима спекания к двустадийному наблюдается традиционное снижение размера зерен, но это снижение ослаблено. Противоречивые данные о микроструктуре керамики BSPT при легировании самарием, полученные в настоящей работе и в публикации [24], указывают на необходимость дальнейшего исследования механизмов, определяющих рост зерен и их распределение.

В таблице 1 приведены результаты измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости ε на частоте 1 kHz для различных режимов и способов введения 2.2 mol.% Sm в состав BSPT. Как и в случае немодифицированной керамики BSPT [30], у образцов, синтезированных в одностадийном режиме обжига, величины действительной части диэлектрической проницаемости ε_m в максимуме в 1.5–2 раза превышают эти параметры, полученные в двустадийном режиме, что, очевидно, в первую очередь обусловлено меньшим размером зерен в керамике, сформированной в режиме TSS. Например, для случая стехиометричной модификации BSSPT самарием с $x = 2.2$ mol.% в режиме SSS величина диэлектрической проницаемости в максимуме $\varepsilon_m = 35644$, а в режиме TSS при сохранении остальных условий $\varepsilon_m = 19385$. Изучению влияния размера зерна на диэлектрическую проницаемость пьезокерамики посвящено много работ. Этот вопрос подробно рассмотрен на примере титаната бария в обзоре [31], где обсуждают-

Таблица 2. Влияние величины концентрации Sm на параметры керамики BSSPT

Параметр	TSS, стехиометричная модификация			
	Концентрация Sm (x), mol.%/wt.%			
	0/0	2.2/0.4618	3.8/0.797	5.6/1.1521
XRD	$a = 3.995 \pm 0.004$ Å $c = 4.064 \pm 0.004$ Å $c/a = 1.017$	$a = 3.979 \pm 0.002$ Å $c = 4.070 \pm 0.003$ Å $\bar{a} = 4.009$ Å $c/a = 1.023$	$a = 3.988 \pm 0.002$ Å $c = 4.076 \pm 0.002$; $\bar{a} = 4.009$ Å $c/a = 1.022$	$a = 3.992 \pm 0.002$ Å $c = 4.070 \pm 0.003$ Å $\bar{a} = 4.018$ Å $c/a = 1.019$
SEM	Pb: 43.5 Bi: 23.7	Pb: 40.5 Bi: 21.7 Sm: 0.4	Pb: 40.0 Bi: 22.4 Sm: 0.9	Pb: 43.5 Bi: 23.4 Sm: 1.6
ε_m	16000	19385	18776.3	13078.87
T_m, °C	433	407	400.17	377.78
d_{33}, pC/N	525	536	275	270

ся основные механизмы этого влияния: внутреннее напряжение [32], вклад 90° доменов [33] и вклад областей межфазных границ зерен [34]. Показано, что, в зависимости от размера зерна, керамику можно разделить на 3 группы: 1) группа с размером зерна от 10 до 50 μm, в которой возникающее при фазовом переходе внутреннее напряжение снижается в результате двойникования 90° доменов; 2) группа с размером зерен $< 10\,\mu$м, где ширина 90° доменов уменьшается пропорционально квадратному корню из диаметра зерна [35], что можно объяснить равновесием энергии упругого поля и энергии доменной стенки. Чем меньше размер зерна, тем больше вклад 90° доменных стенок в диэлектрические и упругие постоянные. Когда размер зерна превышает $1\,\mu$м, ширина 90° домена уменьшается с уменьшением размера зерна, что приводит к большей активности 90° доменных стенок и к улучшению пьезоэлектрических свойств [36]. В третьей группе — в керамике с ультрамелким зерном ($< 1\,\mu$m) — наблюдается увеличение вклада областей межфазных границ зерен с низкой величиной диэлектрической проницаемости до значительного процента [37]. В результате граница зерна увеличивается по мере уменьшения размера зерна, поэтому движение доменной стенки сильно ограничено, и внешний эффект снижается. Таким образом, по мнению авторов, оптимальные диэлектрические параметры должны наблюдаться в пьезокерамике со средним размером зерна ($> 1\,\mu$м, но $< 10\,\mu$м), однако для конкретных составов пьезокерамики, при сохранении описанной тенденции, эти границы имеют конкретные значения, зависящие от состава керамики и ее структуры.

Величина диэлектрической проницаемости в максимуме ε_m и соответствующая ей температура T_m уменьшаются с увеличением концентрации ионов Sm^+ в составе керамики. На рис. 5 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε керамики, синтезированной при стехиометричной модификации в двустадийном режиме, для различных концентраций иона Sm^+.

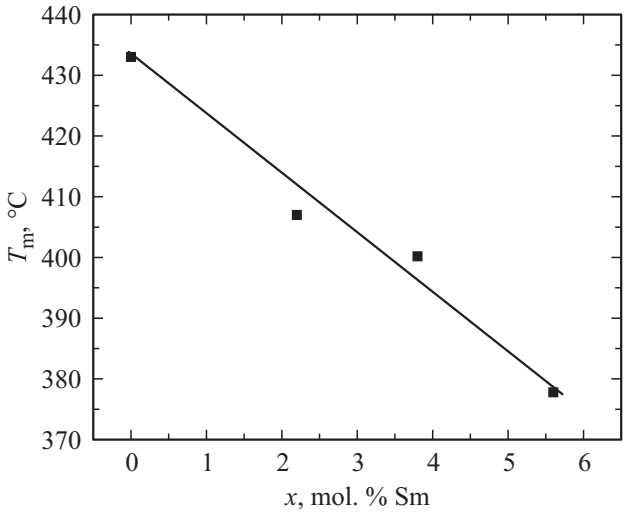

Рис. 6. Зависимость температуры, соответствующей максимальному значению величины диэлектрической проницаемости ε_m, от концентрации ионов Sm^{3+}.

Из рис. 6, на котором представлена зависимость температуры T_m от концентрации иона Sm^+, следует, что величина T_m практически линейно уменьшается с увеличением концентрации Sm^+.

Из данных таблиц 1 и 2 следует, что пьезомодуль d_{33} имеет величину ~ 400 pC/N для керамики BSSPT, полученной в результате двустадийного режима спекания при стехиометричной модификации и при введении избытка самария после кальцинации.

Для варианта стехиометричной модификации максимальное значение d_{33} достигает 536 pC/N, что превышает величину 525 pC/N для немодифицированного BSPT.

4. Выводы

Исследованы варианты модификации керамики $0.36BiScO_3$-$0.64PbTiO_3$ (BSPT) ионами Sm^+: 1) стехиометричная модификация, 2) сверхстехиометричная, 3) введение избытка Sm_2O_3 в немодифицированную BSPT, прошедшую кальцинацию, в сочетании с двумя режимами спекания (одностадийный, двустадийный). Синтезирована керамика состава $0.36(Bi_{1-x}Sm_x)ScO_3$-$0.64PbTiO_3$ (BSSPT), где $x = 0.022$, 0.038, 0.056. Рентгенограммы синтезированных образцов BSSPT демонстрируют тетрагональную ($P4mm$) структуру.

Исследование элементного состава всех вариантов синтезированных образцов керамики BSSPT показывает практически одинаковое содержание самария. Полученные в данной работе результаты свидетельствуют о возможности встраивания ионов Sm^+ в решетку BSPT как при сверхстехиометричном введении, так и при введении после кальцинации.

Гистограммы распределения зерен по размерам, построенные на основе полученных электронных изображений, подтверждают, что легирование ионами самария, даже при его небольшой концентрации ($x = 0.022$), оказывает значительное влияние на размер зерен. При переходе от одностадийного режима спекания к двустадийному наблюдается традиционное снижение размера зерен, но это снижение ослаблено введением ионов самария — в результате в случае одностадийного синтеза модификация ионами Sm^{3+} ведет к снижению размера зерен в 1.5–2 раза (от 10 до 5–7 μm), а в случае двустадийного синтеза наблюдается увеличение размера зерна от 0.88 до 3.5–4.5 μm, что соответствует зависимости, полученной для немодифицированной керамики BSPT [3].

Результаты измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости демонстрируют снижение как величины диэлектрической проницаемости в максимуме ε_m, так и значения соответствующей ей температуры T_m при переходе от одностадийного к двустадийному спеканию для различных способов введения ионов Sm^+ в состав BSPT. Величина температуры T_m линейно уменьшается с увеличением концентрации ионов Sm^+. Полученная в данной работе величина d_{33} достигает 536 pC/N, что превышает $d_{33} = 525$ pC/N для немодифицированного BSPT.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] R.E. Eitel, C.A. Randall, T.R. Shrout, S.-E. Park. Jpn. J. Appl. Phys. **41**, *4R*, 2099 (2002).

[2] T. Zou, X. Wang, W. Zhao, L. Li. J. Am. Ceram. Soc. **9**, *1*, 121 (2008).

[3] Е.Г. Гук, Е.П. Смирнова, В.Н. Климов, П.А. Панкратьев, Н.В. Зайцева, А.В. Сотников, Е.Е. Мухин. ФТТ **66**, *8*, 1397 (2024).

[4] 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).

[5] Е.П. Смирнова, В.Н. Климов, Е.Г. Гук, П.А. Панкратьев, Н.В. Зайцева, А.В. Сотников, Е.Е. Мухин. ФТТ **66**, *1*, 103 (2024).

[6] J. Cheng, R. Eitel, N. Li, L.E. Cross. J. Appl. Phys. **94**, *1*, 605 (2003).

[7] Q. Zhang, Z. Li, F. Li, Z. Xu, X. Yao. J. Am. Ceram. Soc. **93**, *10*, 3330 (2010).

[8] I. Sterianou, D.C. Sinclair, I.M. Reaney, T.P. Comyn, A.J. Bell. J. Appl. Phys. **106**, *8*, 084107 (2009).

[9] Y. Dong, K. Zhao, Z. Zhou, R. Wang. J. Am. Ceram. Soc. **105**, *11*, 6898 (2022).

[10] S.J. Zhang, R.E. Eitel, C.A. Randall, T.R. Shrout, E.F. Alberta. Appl. Phys. Lett. **86**, *26*, 262904 (2005).

[11] Z. Yao, H. Liu, M. Cao, H. Hao, Z. Yu. Mater. Res. Bull. **46**, *8*, 1257 (2011).

[12] Y. Dong, K. Zou, R. Liang, Z. Zhou. Prog. Mater. Sci. **132**, 101026 (2023).

[13] J. Chen, H.M. Chan, M.P. Harmer. J. Am. Ceram. Soc. **72**, *4*, 593 (1989).

[14] G.A. Samara. J. Phys. Condens. Matter **15**, *9*, R367 (2003).

[15] W. Kleemann. Physica Status Solidi B **251**, *10*, 1993 (2014).

[16] S.K. Pandey, O.P. Thakur, D.K. Bhattacharya, C. Prakash, R. Chatterjee. J. Alloys. Compd, **468**, *12*, 356 (2009).

[17] C. Li, B. Xu, D. Lin, S. Zhang, L. Bellaiche, T.R. Shrout, F. Li. Phys. Rev. B **101**, *14*, 140102(R) (2020).

[18] H. Zhou, S. Yang, Z. Xi, S. Dong, F. Guo, W. Long, X. Li, P. Fang, Z. Dai. J. Mater. Sci. **56**, *21*, 12121 (2021).

[19] Z. Fang, X. Tian, F. Zheng, X. Jiang, W. Ye, Y. Qin, X. Wang, Y. Zhang. Ceram. Int. **48**, *6*, 7550 (2022).

[20] R.E. Eitel, T.R. Shrout, C.A. Randall. Jpn. J. Appl. Phys. **43**, *12*, 8146 (2004).

[21] Y. Chen, D. Lan, Q. Chen, Z. Xu, X. Yue, D. Xiao, J. Zhu. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **888**, *1*, _ (2006).

[22] Y. Chen, Y. Ma, D. Xue, J. Zhu. „Piezoelectric Ceramics“ Int. Conf. on Materials Engineering and Information Technology Applications (MEITA), 853 (2015).

[23] F. Li, D. Lin, Z. Chen, Z. Cheng, J. Wang, C. Li, Z. Xu, Q. Huang, X. Liao, L.-Q. Chen, T.R. Shrout, S. Zhang. Nature Mater. **17**, *4*, 349 (2018).

[24] S.W. Cho, J.M. Baik, Y.H. Jeong. Ceram. Int. **49**, *2*, 1865 (2023).

[25] IEEE Standard on Piezoelectricity. ANSI/IEEE Std 176–1987. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., New York (1987).

[26] M.-S. Lee, Y.H. Jeong. Ceram. Int. **49**, *23*, 37936 (2023).

[27] J.-H. Ji, D.-J. Shin, J. Kim, J.-H. Koh. Ceram. Int. **46**, *4*, 4104 (2020).

[28] X.X. Wang, X.G. Tang, K.W. Kwok, H.L.W. Chan, C.L. Choy. Appl. Phys. A **80**, *5*, 1071 (2005).

[29] P. Singh, S. Singh, J.K. Juneja, K.K. Raina, R.P. Pant, C. Prakash. Integrated Ferroelectrics **122**, *1*, 23 (2010).

[30] П.А. Панкратьев, Е.П. Смирнова, В.Н. Климов, Е.Г. Гук, Н.В. Зайцева, А.В. Сотников, Е.Е. Мухин. ФТТ **67**, *3*, 514 (2025).

[31] H. Ghayour, M. Abdellahi. Powder Technol. **292**, 84 (2016). https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.01.030
[32] W.R. Buessem, L.E. Cross, A.K. Goswami. J. Am. Ceram. Soc. **49**, *1*, 34 (1966).
[33] G. Arlt, D. Hennings, G. de With. J. Appl. Phys. **58**, *4*, 1619 (1985).
[34] M.H. Frey, Z. Xu, P. Han, D.A. Payne. USA Ferroelectrics **206**, *1*, 337 (1998).
[35] W. Cao, C.A. Randall. J. Phys. Chem. Solids **57**, *10*, 1499 (1996).
[36] M. Demartin, D. Damjanovic. Appl. Phys. Lett. **68**, *21*, 3046 (1996).
[37] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, P. Nanni. Phys. Rev. B **70**, *2*, 024107 (2004).

Редактор Е.В. Толстякова