DOI: 10.17117/na.2015.07.1006

Поступило в редакцию: 20.07.2015

<http://ucom.ru/doc/na.2015.07.1006.pdf>

**Бехтин М.А., Буш А.А., Каменцев К.Е., Сегалла А.Г.
Диэлектрические, пьезо- и пьезоэлектрические свойства
керамики системы $(1-2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$
($0,30 \leq x \leq 0,46$)**

**Bekhtin M.A., Bush A.A., Kamentsev K.E., Segalla A.G.
Dielectric, piezo- and pyroelectric properties of ceramic samples of
 $(1-2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($0,30 \leq x \leq 0,46$) system**

Проведены рентгенографические, диэлектрические, пьезо- и пьезоэлектрические исследования сегнетокерамики перовскитоподобных твердых растворов $(1-2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($0,30 \leq x \leq 0,46$). Изучены температурно-частотные зависимости диэлектрических проницаемости и потерь в области 100–700 К, 0,1–200 кГц, пьезоэлектрические и пьезоэлектрические характеристики керамики. Пьезомодули d_{33} и d_{31} керамики вблизи $x=0,40$ достигают 410 и 150 пКл/Н соответственно, а механическая добротность уменьшается до 22, что делает эти составы перспективными для применений

X-ray diffraction studies, dielectric, piezo – and pyroelectric researches were performed on ferroelectric ceramics of the perovskite-like solid solutions $(1-2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($0,30 \leq x \leq 0,46$). It was studied the temperature and frequency dependences of dielectric permittivity and losses in 100–700 K, 0,1–200 kHz ranges, the piezoelectric and pyroelectric characteristics of ceramics. Piezocoefficients d_{33} and d_{31} of ceramics near $x=0,40$ reach 410 and 150 pC/N respectively, and mechanical good quality decreases to 22 that does these compositions perspective for applications

Ключевые слова: сегнетокерамика, диэлектрические свойства, пьезоэлектрические свойства

Key words: ferroelectric ceramics, dielectric properties, piezoelectric properties

Бехтин Максим Андреевич

Аспирант

Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники электроники

г. Москва, пр. Вернадского, 78

Bekhtin Maxim Andreevich

Postgraduate

Moscow state university of information technologies, radioengineering and electronics

Moscow, Vernadskogo ave., 78

Буш Александр Андреевич

Доктор технических наук, профессор, директор НИИ

Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники электроники

г. Москва, пр. Вернадского, 78

Bush Alexandr Andreevich

Doctor of Engineering Sciences, Professor, Director of the Research Institute

Moscow State University of Information Technologies, Radioengineering and Electronics

Moscow, Vernadskogo ave., 78

Каменцев Константин Евгеньевич

Кандидат технических наук, начальник отдела
Московский государственный университет
информационных технологий, радиотехники
электроники
г. Москва, пр. Вернадского, 78

Kamentsev Konstantin Evgenievich

Candidate of Engineering Sciences, Head of
Department
Moscow State University of Information
Technologies, Radioengineering and Electronics
Moscow, Vernadskogo ave., 78

Сегалла Андрей Генрихович

Кандидат технических наук, заместитель
директора
НПК-З НИИ «ЭЛПА»
г. Москва, Зеленоград, Панфиловский проспект, 10

Segalla Andrey Genrihovich

Candidate of Engineering Sciences, Deputy Director
ELPA Research Institute
Moscow, Zelenograd, Panfilovskii ave., 10

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект №734 проектной части госзадания) и РФФИ (грант 15-02-04647)

Керамика твердых растворов $(1-x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$ (BS-PT) со структурой типа перовскита, составов близких к морфотропной фазовой границе (МФГ) между их тетрагональной и ромбоэдрической формами ($x = 0,64$), характеризуется большими значениями пьезоэлектрических модулей ($d_{33} \sim 400$ пКл/Н) и имеет сравнительно высокую точку Кюри ($T_c > 450^\circ\text{C}$) [1 – 21], превышающую на $\sim 100^\circ\text{C}$ соответствующую температуру широко используемой пьезокерамики ЦТС [22 – 24]. Это существенно расширяет температурный диапазон использования пьезоматериалов на основе системы BS-PT и делает их более термостабильными при комнатной температуре.

Поэтому система BS-PT привлекает в последнее десятилетие повышенный интерес исследователей. В частности, ведутся интенсивные исследования влияния добавок различных атомов и компонент на электрофизические свойства керамики системы. Такие исследования представляют интерес для раскрытия механизмов возникновения высокой пьезоэлектрической активности, они также расширяют круг знаний и потенциальных возможностей создания новых пьезокерамических материалов с требуемыми комплексами электрофизических характеристик.

Настоящая работа посвящена получению и изучению керамики тройной системы $(1-2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ составов, лежащих вблизи МФГ. Интерес к данной системе вызван также и тем, что уменьшение в ней содержания дорогостоящего скандия, по сравнению с системой BS – PT, позволит снизить стоимость разрабатываемых новых пьезокерамических материалов.

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ

Получение образцов составов $(1-2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($((1-2x)\text{BS} \cdot x\text{PT} \cdot x\text{PNM})$, $0,30 \leq x \leq 0,46$ проводили по керамической технологии. Эти составы находятся на пересекающей линию МФГ сечении BS – $[0,5\text{PT} \cdot 0,5\text{PMN}]$ вблизи морфотропной границы $x=0,40$ между тетрагональной и ромбоэдрической формами твердых растворов [19]. Помол-смешивание исходных оксидов, взятых в отвечающей формуле твердых растворов пропорциях, и помол синтезированных продуктов проводили с использованием аппарата вихревого слоя, который обеспечивал дисперсность синтезированных порошков, соответствующую удельной поверхности S_{sp} , равной 4000 – 6000 $\text{см}^2/\text{г}$.

Синтез проводили при 780 – 800°C в течение 6 ч. Величина удельной поверхности S_{sp} синтезированных порошков составляла 6300 – 7200 см²/г. Прессование цилиндрических заготовок диаметром 14 мм и высотой 10 мм проводили под одноосным давлением 700 кг/см². При этом в синтезированные порошки вводили связку в виде 5 масс. % пятипроцентного водного раствора ПВС, плюс 1 масс. % глицерина. Спекание заготовок проводили в камерной печи в 30%-ной Pb-содержащей засыпке при 1200 -1240°C с выдержкой в течение 4 или 2 ч. Плотность спеченной керамики составляла >95% от рентгеновской. Из спеченных заготовок путем распиливания и шлифования были получены таблетки диаметром 10 мм и толщиной 0,5 мм.

На базисные поверхности таблеток путем вжигания серебросодержащей пасты были нанесены электроды диаметром 9 мм.

Поляризацию образцов проводили в полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-5 при 100°C с выдержкой 15 минут под электрическим полем напряженностью 2,5 кВ/см и охлаждением под этим полем до 50 – 60°C.

Рис. 1. Дифрактограммы образцов $(1-2x)BS \cdot xPT \cdot xPMN$ с $x=0,30$ – 1, $0,34$ – 2, $0,38$ – 3, $0,42$ – 4 и $0,46$ – 5 (а); фрагменты дифрактограмм с $x=0,38$ – 3, $0,42$ – 4 и $x=0,46$ – 5 (б), иллюстрирующие соответственно ромбоэдрический и тетрагональный тип расщепления рефлексов (200) и (210) (CuK-излучение)

РЕНТГЕНОВСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Рентгеновский фазовый анализ образцов выполнен на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с $\text{CuK}\alpha$ излучением.

Установлено, что образцы практически однофазны и состоят из твердых растворов со структурой перовскита. При $x \geq 0,42$ на дифрактограммах наблюдаются характерные для тетрагонального искажения перовскитной структуры расщепления рефлексов (100), (110), (200) и др., которое отсутствует в области $x \leq 0,38$ (рис. 1). Все рефлексы дифрактограмм при $x \geq 0,42$ индицируются на основе параметров тетрагональной элементарной ячейки $a_T \approx 4,00$, $c_T \approx 4,06$ Å, а при $x \leq 0,38$ – на основе ромбоэдрической (псевдокубической) элементарной ячейки с $a_R \approx 4,05$ Å, $\approx 90^\circ$ (рис. 1).

Рис. 2. Зависимость размеров элементарной ячейки перовскитной фазы в образцах $(1-2x)\text{BS} \cdot x\text{PT} \cdot x\text{PMN}$ от их состава

В результате индицирования дифрактограмм были определены размеры перовскитной элементарной ячейки. Вид их зависимости от состава (рис. 2) указывает на то, что в изучаемой системе $(1-2x)\text{BS} \cdot x\text{PMN} \cdot x\text{PT}$ при $x \approx 0,40$ проходит морфотропная фазовая граница между тетрагональной ($x > 0,40$) и ромбоэдрической ($x < 0,40$) формами твердых растворов.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Измерения диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ образцов выполнены с помощью автоматизированного LCR-измерителя МТ-4090 фирмы Motech в области температур 100 – 700 К на частотах 0,1, 1, 10, 100 и 200 кГц при амплитуде измерительного напряжения 1 В.

На зависимостях (T) в области 390 – 440 К наблюдаются выраженные максимумы, которым соответствуют максимумы tg , лежащие при несколько меньших температурах – T_{mtg} (рис. 3 – 5). Положение T_{m} максимума смещается с частотой в сторону высоких температур, при температурах, лежащих ниже T_{m} , наблюдается выраженная диэлектрическая дисперсия, что характерно для

сегнетоэлектриков –релаксоров типа PMN [25 – 26]. Величина смещения T_m при увеличении частоты от 0,1 до 200 кГц составляет ~ 26 К в области ромбоэдрических составов $x = 0,30 - 0,38$, ширина пиков на зависимости (T) при этом равна ~ 150 К. При повышении x от 0,42 до 0,46 величина смещения T_m с частотой снижается 18 до 4 К, при этом ширина пика на зависимости (T) уменьшается от 110 до 70 К, что свидетельствует об ослаблении при этих концентрациях релаксорных свойств.

Поскольку состав 0,5PMN·0,5PT релаксорные свойства не проявляет [27], то их возникновение в изучаемой системе вызвано, очевидно, дополнительным разупорядочением разновалентных катионов в позициях А и В перовскитной структуры, вызванном вхождением в эти позиции помимо Pb^{2+} и (Ti^{4+} , Mg^{2+} , Nb^{5+}), соответственно Bi^{3+} и Sc^{3+} .

Уменьшение x в области тетрагональной формы понижает температуру максимума диэлектрической проницаемости T_m (от 440 К при $x=0,46$ до 422 К при $x=0,42$, $f = 100$ кГц) и несколько повышает величину максимума диэлектрической проницаемости ϵ_m (от 10000 до 10540, рис. 3 – 5). В ромбоэдрической области T_m практически не изменяется с составом и лежит для $f = 100$ кГц вблизи 414 К, при этом величина ϵ_m снижается с 6620 ($x = 0,38$) до 3660 ($x = 0,30$) (рис. 3 – 5).

Рис. 3. Зависимости $\epsilon(T)$ и $tg\delta(T)$ керамических образцов $(1-2x)BS \cdot xPT \cdot xPMN$ с $x=0,30$ – кривые 1, 0,34 – 2, 0,48 – 3, 0,42 – 4 и 0,46 – 5, измеренные на частоте 100 кГц

Рис. 4. Зависимости $\epsilon(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ образцов с $x=0,34$ (а), $0,38$ (б), $0,42$ (в) и $0,46$ (г), измеренные на частотах 0,1 – кривые 1, 1 – 2, 10 – 3, 100 – 4 и 200 кГц – 5. На нижней панели приведены температурные зависимости нормированных на площадь и скорость нагрева ТТСД образцов, поляризованных при комнатной температуре – 6 и при 500 К – 7, и петли диэлектрического гистерезиса $P(E)$

На температурных зависимостях $\text{tg}(T)$ при температурах T_{mtg} , лежащих на 40 – 50 К ниже T_m , наблюдаются широкие платообразные максимумы, простирающиеся в область низких температур (рис. 3 – 5). Точные положения и величины этих максимумов зависят от частоты измерительного поля. С увели-

чением в образцах содержания BS величина максимума tg возрастает от 0,02 при 0,1 кГц и 0,04 при 200 кГц соответственно до 0,1 и 0,3. По видимому, эти максимумы связаны с динамикой полярных микро- и нанодоменов. На зависимостях $\text{tg}(T)$ образцов с низким содержанием BS ($x = 0,46$), кроме того, проявляется довольно острый максимум, лежащий примерно на 15 К ниже T_m .

Рис. 5. Концентрационные зависимости в системе $(1-2x)\text{BS} \cdot x\text{PT}$: $T_m(f=0,1 \text{ кГц})$ – кривая 1, $T_m(f=200 \text{ кГц})$ – 2, $T_m \text{tg} f=100 \text{ кГц}$ – 3, $T_m \text{ТТСД}$ поляризованных при 296 К образцов – 4; $m(T_m, f=100 \text{ кГц})$ – 5, $(296 \text{ К}, f=100 \text{ кГц})$ – 6, максимума tg вблизи T_m при $f=100 \text{ кГц}$ – 7, $\text{tg}(296 \text{ К}, f=100 \text{ кГц})$ – 8, $d_{33}(296 \text{ К})$ – 9, $-d_{31}(296 \text{ К})$ – 10, остаточной поляризации P_r – 11 и коэрцитивного поля E_c – 12

Наблюдаемые резкие нарастания величин tg при $T > 550 \text{ К}$ с максимумами и перегибами связаны, по всей видимости, с ростом проводимости и релаксационными механизмами поляризации кислородных вакансиях [28].

Петли диэлектрического гистерезиса образцов были измерены методом Сойера-Тауэра в электрическом поле частотой 50 Гц. Тетрагональные образцы проявляют характерные для обычных сегнетоэлектриков петли диэлектрического гистерезиса с остаточной поляризацией P_r , равной 25,0 – 28,0 мкКл/см² и коэрцитивным полем E_c , равным 10 – 17 кВ/см (рис. 4г, 5, 6). Твердые растворы ромбоэдрической симметрии с $x=0,30$ – 0,38 имеют характерные для сегнетоэлектриков-релаксоров узкие, вытянутые в вертикальном направлении петли с плохо выраженным насыщением, их амплитуда возрастает с ростом амплитуды поляризующего поля, для них $P_r=3,5$ – 11,5 мкКл/см², $E_c=7,0$ – 9,0 кВ/см (рис. 4а-в, 5, 6).

Петли гистерезиса поляризованных образцов с $x = 0,42$ имеют необычный униполярный вид, отличный от вида петель однородных сегнетоэлектриков. Они существенно асимметричны в вертикальном направлении, остаточная поляризация в двух взаимно противоположных направлениях равна соответственно $P^+ = 40,0$ мкКл/см² и $P^- = 4,0$ мкКл/см² (рис. 4в).

Рис. 6. Петли диэлектрического гистерезиса образцов (1-2х)BS·хРТ·хРМН на частоте 50 Гц и производные поляризации по электрическому полю: $x=0,30$ – 1, $0,34$ – 2, $0,38$ – 3, $0,42$ – 4, $0,46$ – 5

Такого типа несимметричные петли гистерезиса наблюдались на сверхнизких частотах ($4,4 \cdot 10^{-5}$ Гц) на кристаллах сегнетоэлектрика-релаксора РМН [29]. Их происхождение связывается авторами [29] с наличием в кристаллах случайных внутренних локальных электрических полей E_i , возникающих в объеме релаксора вследствие флуктуаций состава и понижения локальной симметрии. Поле E_i искажает форму зависимости локальной свободной энергии от поляризации $F(P)$, которая становится ассимметричной двухминимумной функцией. Одна часть образца может находиться в метастабильном состоянии с мелким минимумом F , а другая – в стабильном с глубоким минимумом F . Эти две части определяют две составляющие поляризации P_1 и P_2 , при этом вторая часть, из-за высокого энергетического барьера, практически не принимает участия в процессе реполяризации.

По всей видимости, такое объяснение относится и к нашему случаю, при этом $P_1 = 22$, а $P_2 = 18$ мкКл/см², $P_+ = P_1 + P_2 = 40,0$ мкКл/см², $P_- = P_1 - P_2 = 4,0$ мкКл/см².

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

С использованием метода колеблющейся механической нагрузки было установлено, что поляризованные образцы тройных твердых растворов (1-2x)BS xPT·xPMN проявляют выраженный пьезоэлектрический эффект при этом были определены значения пьезомодулей d₃₃. Пьезомодули d₃₁, коэффициенты электромеханической связи планарной k_p и толщинной k_t мод колебаний, а также механическая добротность радиальной моды колебаний QM_{rad} были определены с применением метода резонанса-антирезонанса. Зависимость величин пьезомодулей d₃₃ и d₃₁ исследуемых образцов от их состава представлена на рис. 5.

Ромбоэдрические образцы с высоким содержанием BS (x= 0,30 и 0,34) проявляют низкую пьезоэлектрическую активность. Величина их модуля d₃₃ составляет примерно 10 пКл/Н, величину модуля d₃₁ определить не удалось. Пьезомодули d₃₃ и d₃₁ образцов со средним содержанием скандата висмута (x = 0,38) имеют величины порядка 50 пКл/Н. Тетрагональные образцы проявляют пьезоэлектрические свойства, сравнимые со свойствами промышленных марок PZT. При этом по мере приближения составов образцов к МФГ x = 0,40 происходит значительное повышение пьезоэлектрических параметров. Лучший по пьезоэлектрическим свойствам состав с x = 0,42 имеет d₃₃=410·пКл/Н, d₃₁=-150 пКл/Н, k_p=0,43, k_t=0,48 при T_m(f=0,1-200 кГц)=390-420 К.

Интересным и важным результатом проведенных исследований является обнаружение возможности получения вблизи МФГ системы (1-2x)BS· xPT·xPMN керамики с достаточно высокими пьезосвойствами при весьма низкой механической добротности радиальной моды колебаний QM_{rad} = 22. Это значение QM_{rad} в 2 – 3 раза ниже, чем у высокоэффективных сегнетомягких широко используемых материалов системы ЦТС типа PZT-5A, PZT-5H (США, Великобритания) [24] и отечественных ЦТС-19, ЦТС-36 [23]. Снижение механической добротности толщинных колебаний пьезокерамических материалов, используемых в УЗ-дефектоскопии, толщинометрии, медицинской УЗ- диагностической аппаратуре, звуковидении (гидроакустике) и т.п. повышает чувствительность подобной УЗ-аппаратуры и её разрешающую способность.

ИЗУЧЕНИЕ ТОКОВ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ

Изучение токов термостимулированной деполяризации (ТТСД) образцов проведены электрометром В7-30 с использованием двух разных режимов их поляризации: а) приложением к ним в течение 10 минут постоянного электрического поля напряженностью 20 кВ/см при комнатной температуре; б) приложением к нагретым до 500 К образцам постоянного электрического поля 5 кВ/см и охлаждением их под полем до комнатной температуры за ~1 час. Температурные зависимости ТТСД измеряли в режиме нагрева образца с постоянной скоростью, равной ~0,2 град/с.

ТТСД образца с x = 0,46 имеют заметные значения при T < T_m, они резко убывают до низких значений, при этом при T_mТТСД ≈T_m ТТСД имеет выра-

женный максимум (рис. 4г). Такое поведение характерно для однородных сегнетоэлектриков, в которых ниже T_m возникает результирующая отличная от нуля спонтанная поляризации, для этого образца T_m соответствует его температуре точки Кюри T_c , ниже $T_m = T_c$ основной вклад в ТТСД дает пирозлектрический эффект, нормированный на площадь электродов и скорость нагрева образца ТТСД соответствует пирозлектрическому коэффициенту образца.

В образцах с $x < 0,46$ высокие значения ТТСД и максимумы на их температурных зависимостях (рис. 4а-в) наблюдаются при температурах $T_{m\text{ТТСД}}$, лежащих заметно ниже T_m (на 60 К и ~ 80 К ниже T_m , определенной соответственно при 0,1 кГц и 200 кГц).

Такое поведение соответствует тому, что эти составы являются сегнетоэлектриками-релаксорами. В отличие от обычных однородных сегнетоэлектриков из-за флуктуаций состава у них имеются структурные разупорядочения в результате чего фазовый переход в полярное состояние размыт в широкой области температур (области Кюри) [25, 26]. При охлаждении релаксора ниже так называемой температуры Бернса параэлектрическая фаза переходит вначале в эргодическую релаксорную (ER) фазу, в которой макроскопическая структура представляет собой неполярную матрицу, содержащую более мелкие полярные области размерами 2 – 10 нм (polar nanoregions – PNRs). Поляризация этих нанодоменов имеет динамический характер, т.е. направление их дипольного момента может изменяться из-за теплового движения, порождая диэлектрическую релаксацию. Релаксация PNRs объясняет специфичные свойства релаксоров в ER состоянии, такие как наличие размытого и весьма высокого пика диэлектрической проницаемости на ее температурной зависимости, проявление необычной диэлектрической дисперсии, плохо выраженное насыщение петель диэлектрического гистерезиса.

При понижении температуры из-за взаимодействия между PNRs характерное время переориентации PNRs (а, следовательно, и характерное время диэлектрической релаксации) увеличивается и, наконец, при некоторой температуре T_F расходится. Происходит замораживание динамики PNRs, при $T < T_F$ они становятся статическими [25, 26], т.е. направления дипольных моментов отдельных PNRs случайным образом фиксируются в разных направлениях. Ниже T_F возникает неэргодическое релаксорное NR стеклоподобное состояние. Так как направления PNRs в NR состоянии остаются случайными, макроскопическая симметрия NR остается неполярной. Обычно NR фаза может быть необратимо переведена в сегнетоэлектрическое состояние приложением достаточно большого внешнего электрического поля. Температура перехода из сегнетоэлектрического состояния в эргодическую релаксорную фазу проявляется в виде острого пика на температурной зависимости ТТСД.

ТТСД образцов поляризованных при 500 К имеют более высокие значения, чем ТТСД образцов, поляризованных при комнатной температуре, максимумы на температурных зависимостях ТТСД таких образцов, проявляются при более высоких температурах, для состава $x = 0,38$ они существенно уширены (рис. 4б). Такие особенности связаны, по-видимому, с неравновесным перераспределением зарядов при поляризации образцов с нагревом, приводящему к

образованию электреретных состояний, которые вносят дополнительный вклад в поляризацию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы керамические образцы тройной системы $(1-2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, составы которых $x = 0,30 - 0,46$ выбраны таким образом, чтобы они пересекали линию МФГ тройной системы между тетрагональной и ромбоэдрической формами твердых растворов.

2. Выполненный рентгенофазовый анализ указывает на принадлежность образцов к перовскитным твердым. Определены концентрационные зависимости симметрии и размеров элементарной ячейки твердых растворов, найдено, что линия МФГ между их тетрагональной ($x > 0,40$) и ромбоэдрической ($x < 0,40$) формами проходит вблизи $x = 0,40$.

3. В области температур $100 - 800 \text{ K}$ и частот $0,1 - 200 \text{ кГц}$ изучены температурно-частотные зависимости диэлектрических проницаемости и потерь tg твердых растворов. Установлено, что на зависимостях (T, f) в области $390 - 430 \text{ K}$ проявляются выраженные максимумы сегнетоэлектрического типа. С ростом в образцах содержания BS в поведении этих максимумов возникают и усиливаются особенности, характерные для сегнетоэлектриков-релаксоров: уширение максимумов и смещение их положения в сторону высоких температур с ростом частоты.

4. Методом Сойера-Тауэра на частоте 50 Гц изучены петли диэлектрического гистерезиса при комнатной температуре. Петли тетрагональных твердых растворов при $x = 0,46 - 0,42$ имеют типичный для сегнетоэлектриков вид с остаточной поляризацией $P_r = 25 - 28 \text{ мкКл/см}^2$ и коэрцитивным полем $E_c = 10 - 17 \text{ кВ/см}$. Ромбоэдрические составы $x = 0,30 - 0,38$ проявляют характерные для сегнетоэлектриков-релаксоров узкие вытянутые в вертикальном направлении петли с $P_r = 3,5 - 11,5 \text{ мкКл/см}^2$ и $E_c = 7,0 - 9,0 \text{ кВ/см}$. Найдено, что поляризованные образцы с $x = 0,42$ проявляют выраженные униполярные петли диэлектрического гистерезиса, их происхождение связывается с наличием в кристаллах случайных внутренних локальных электрических полей E_i , искажающих форму зависимости локальной свободной энергии от поляризации $F(P)$, которая становится ассиметричной двухминимумной функцией.

5. Установлено, что поляризованные образцы рассматриваемой системы проявляют пьезоэлектрический эффект. Методом резонанса-анитирезонанса определены пьезоэлектрические характеристики образцов, установлено, что они возрастают при приближении состава к МФГ. Максимальные пьезоэлектрические модули обнаружены у состава с $x = 0,42$: $d_{33} = 410 \text{ пКл/Н}$, $d_{31} = 150 \text{ пКл/Н}$, $k_p = 0,40$, $k_t = 0,40$. Этот же состав имеет весьма низкую добротность $Q_{\text{Мгд}} = 22$, что делает его перспективным для ряда применений.

6. На температурных зависимостях токов термостимулированной деполяризации образцов в области $320 - 430 \text{ K}$ наблюдаются выраженные максимумы. Для тетрагонального твердого раствора с $x = 0,46$ температура этого максимума близка к температуре максимума диэлектрической проницаемости T_m , что характерно для обычных сегнетоэлектриков. Для составов с $x \leq 0,42$ температура максимумов ТТСД лежит на $60 - 80 \text{ K}$ ниже T_m , что обусловлено их ре-

ласорными свойствами. При температурах этих максимумов происходит переход из индуцированного при поляризации образцов электрическим полем сегнетоэлектрического состояния в эргодическое релаксорное состояние.

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 Bi(Me)O₃-PbTiO₃ Ceramics. *Jpn.J. Appl. Phys.* 2001. V. 40. Pp. 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) BiScO₃-xPbTiO₃. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2002. Part 1. V.41. No4A. Pp. 2099-2104.
3. Shimojo Y., Wang R., Sekiya T. et al. MPB phase diagram and properties in the PbTiO₃-BiScO₃ system. *Ferroelectrics*. 2003. V. 284. Pp. 121-128.
4. Zhang S.J., Randall C.A., Shrout T.R. High Curie temperature piezocrystals in the BiScO₃ - PbTiO₃ perovskite system. *Appl. Phys. Lett.* 2003. V.83. Pp. 3150-3052.
5. Iniguez J., D. Vandebilt, L. Bellaiche. First-principles study of (BiScO₃) 1-x- (PbTiO₃) x piezoelectric alloys. *Phys. Rev.* 2003. V. B67. 224107.
6. 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. Pp. 8146-8150.
7. Inaguma Y., Miyaguchi A., Yoshida M. et. al. High-pressure synthesis and ferroelectric properties in perovskite-type BiScO₃ - PbTiO₃. *J. Appl. Phys.* 2004. V.95. No1. Pp. 231-235.
8. Eitel R.E., Zhang S.J., Shrout T.R. et al. Phase diagram of the perovskite system (1-x)BiScO₃-xPbTiO₃. *J. Appl. Phys.* 2004. V. 96. No5. Pp. 2828-2831.
9. Zhang S., Randall C.A., Shrout T.R. Dielectric and piezoelectric properties of BiScO₃- PbTiO₃ crystals with morphotropic phase boundary composition. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2004. V.43. Pp. 6199-6203.
10. Zhang S.J., Eitel R.E., Randall C.A., Shrout T.R., Alberta E.F. Manganese-modified BiScO₃-PbTiO₃ piezoelectric ceramic for high temperature shear mode sensor. *Appl. Phys. Lett.* 2005. V.86. 262904.
11. Chen S., Dong X., Mao C., Cao F. Thermal Stability of (1-x)BiScO₃- xPbTiO₃ piezoelectric ceramics for high-temperature sensor applications. *J. American Ceramic Soc.* 2006. V.89. No10. Pp. 3270-3272.
12. Chaigneau J., Kiat J.M., Malibert C., Bogicevic C. Morphotropic phase boundaries in (BiScO₃)(1-x)(PbTiO₃)x (0.60<x<0.75) and their relation to chemical composition and polar order. *Phys. Rev.* 2007. V.B 76. No9. 094111.
13. Stringer C.J., Donnelly N.J., Shrout T.R., Randall C.A. Dielectric characteristics of perovskite-structured high-temperature relaxor ferroelectrics: the BiScO₃ -PbMg_{1/3}Nb_{2/3} O₃-PbTiO₃ ternary system. *J. Amer. Ceramic. Soc.* 2008. V.91. No6. Pp. 1781-1787.
14. Zou T.T., Wang X.H., Wang H., Zhong C.F., Li L.T., Chen I.W. Bulk dense fine-grain (1-x)BiScO₃ - xPbTiO₃ ceramics with high piezoelectric coefficient. *Appl. Phys. Lett.* 2008. V.93. 192913.
15. Zou T., Wang X., Zhao W., Li L. Preparation and properties of fine-grain (1-x)BiScO₃-xPbTiO₃ ceramics by two-step sintering. *J. American Ceramic Society.* 2008. V.91. No1. Pp. 121-126.
16. Sehrioglu A., Sayir A., Dynys F. High temperature properties of BiScO₃ -PbTiO₃ piezoelectric ceramics. *J. Appl. Phys.* 2009. V.106. 014102.
17. Sehrioglu A., Sayir A., Dynys F. Doping of BiScO₃- PbTiO₃ ceramics for enhanced properties. *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. V.93. No6. P.1718-1724.
18. Hungría T., Houdellier F., Alguero M., Castro A. Monoclinic symmetry of twin-free nanocrystals in the BiScO₃ - PbTiO₃ solid solution as revealed by aberration-corrected TEM. *Phys. Rev.* 2010. V.B81. 100102.
19. Буш А.А., Каменцев К.Е., Лаврентьев А.М., Сегалла А.Г., Фетисов Ю.К. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамических образцов твердых растворов (1-2x)BiScO₃-xPbTiO₃-xPbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (0,30≤x≤0,46) // Неорганические материалы. 2011. Т.47. №7. С. 865-871.
20. Chen J., Shi H., Liu G., Cheng J., Dong S. Temperature dependence of dielectric, piezoelectric and elastic properties of BiScO₃-PbTiO₃ high temperature ceramics with morphotropic phase boundary (MPB) composition. *J. Alloys and Compounds.* 2012. V.537. Pp. 280-285.
21. Chen J., Cheng J., Dong S. Review on high temperature piezoelectric ceramics and actuators based on BiScO₃-PbTiO₃ solid solutions. *J. Advance Dielectrics.* 2014. V.4. No1. 1430002.
22. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир. 1974. 288 с.
23. ОСТ 11 0444-87 Материалы пьезокерамические. Технические условия. Введены 01.01.88. Группа Э-10. 41 с.

24. Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А. и др. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология // Аспекты дизайна пьезоэлектрических материалов. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского у-та, 2001–2002. Т. 1. 2. 800 с.
25. Bokov A.A., Rodriguez B.J., Zhao X. et al. Compositional disorder, polar nanoregions and dipole dynamics in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -based relaxor ferroelectrics. *Z. Kristallogr.* 2011. V. 226. Pp. 99–107.
26. Bokov A.A., Ye Z.-G. Dielectric relaxation in relaxor ferroelectrics. *J. Adv. Dielectrics.* 2012. V.2. No2. 1241010.
27. Skulski R., Warwzala P., Cwikiel K., Bochenek D. Dielectric and electromechanical behaviors of PNB-PT ceramic samples. *J. Intelligent Material System and Structures.* 2007. V.18. No919. Pp. 1049-1056.
28. Kang B.S., Choi S.K., Park C.H. Diffuse dielectric anomaly in perovskite-type ferroelectric oxides in the temperature range of 400-700°C. *J. Appl. Phys.* 2003. V.94. No3. Pp. 1904-1911.
29. Гладкий В.В., Кириков В.А., Пронина Е.В. О кинетике медленной поляризации сегнетоэлектрического релаксора магнитонобата свинца. *ФТТ.* 2003. Т.45. №7. С.1238-1244.

© 2015, Бехтин М.А., Буш А.А., Каменцев К.Е., Сегалла А.Г.

Диэлектрические, пьезо- и пьезоэлектрические свойства керамики системы $(1-2x)BiScO_3 \cdot xPbTiO_3 \cdot xPbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ($0,30 \leq x \leq 0,46$)

© 2015, Bekhtin M.A., Bush A.A., Kamentsev K.E., Segalla A.G.

Dielectric, piezo- and pyroelectric properties of ceramic samples of $(1-2x)BiScO_3 \cdot xPbTiO_3 \cdot xPbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ($0,30 \leq x \leq 0,46$) system