УЛК 544.22:537.9

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЕРАМИКАХ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА НАТРИЯ-ВИСМУТА [$(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1...x}La_x$]TiO₃ (x = 0-0.1)

© 2020 г. Е. Д. Политова^{1, *}, Д. А. Стребков², А. В. Мосунов¹, Н. В. Голубко¹, Г. М. Калева¹, С. Ю. Стефанович², А. Б. Логинов², Б. А. Логинов³, Р. К. Panda⁴

¹АО "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", ул. Воронцово поле, 10, Москва, 105064 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия ³Национальный исследовательский университет "МИЭТ", пл. Шокина, 1, Зеленоград, Москва, 124498 Россия ⁴National Aerospace Laboratories, Kodihalli, Bangalore-560017 India

*e-mail: politova@nifhi.ru
Поступила в редакцию 24.12.2018 г.
После доработки 29.04.2019 г.
Принята к публикации 31.05.2019 г.

Изучено влияние катионного замещения в подрешетке A титаната натрия-висмута на параметры кристаллической структуры, микроструктуру, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамик $[(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}A_x]TiO_3$ с $A=La^{3+}$ и x=0-0.1, а также керамик, модифицированных добавкой KCl. Образцы характеризуются фазовыми переходами, проявляющимися в виде аномалий диэлектрической проницаемости вблизи $\sim 400~{\rm K}$ и пиков при $\sim 600~{\rm K}$. Фазовые переходы вблизи $400~{\rm K}$ характеризуют выраженное релаксорное поведение, подтверждающее наличие полярных областей в неполярной матрице, согласующееся с результатами измерений методом генерации второй гармоники лазерного излучения.

Ключевые слова: структура перовскита, титанат натрия-висмута, диэлектрик, релаксор

DOI: 10.31857/S0002337X20010108

ВВЕДЕНИЕ

Последнее десятилетие характеризуется интенсивными исследованиями бессвинцовых материалов [1—5]. Среди наиболее перспективных — оксиды со структурой перовскита на основе ромбоэдрического сегнетоэлектрика-релаксора титаната натрия-висмута ($Na_{0.5}Bi_{0.5}$) TiO_3 (NBT) [6, 7]. Наличие полярных кластеров, определяющих высокую подвижность границ "доменные стенки/полярные кластеры", является преимуществом составов на основе NBT, которые характеризуются большой остаточной поляризацией $P_r = 38 \text{ мкK}\pi/\text{см}^2$ и высокой температурой Кюри $t_C = 320^{\circ}\text{C}$.

Неконтролируемые потери оксидов натрия и висмута при высокотемпературном спекании определяют плохую воспроизводимость результатов, особенностью NBT является выраженная зависимость функциональных свойств от стехиометрии, зависящей от условий получения [8—14].

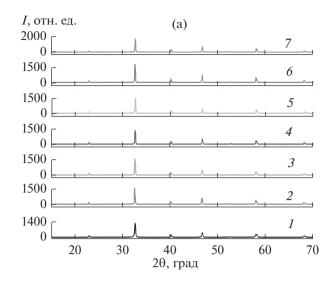
К недостаткам этого материала относится высокая электропроводность, определяющая проблемы поляризации. Более того, при дефиците катионов А для сохранения нейтральности заряда

решетки образуются вакансии кислорода, затрудняющие движение доменных границ при поляризации и способствующие значительному повышению ионной составляющей проводимости [15—18].

Цель данной работы — изучение влияния катионного замещения в подрешетке A на структуру, микроструктуру, диэлектрические и сегнетоэлектрические (СЭ) свойства керамик $[(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}A_x]TiO_3$ (A = La^{3+} , x=0-0.1). Предполагалось подавление эффекта формирования вакансий кислорода. Для улучшения спекания керамик вводили 10 мас. % хлорида калия КСІ, имеющего низкую температуру плавления $t_{пл}=776^{\circ}$ C [19—24].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы $[(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}A_x]TiO_3$ с $A = La^{3+}$ и x = 0-0.1, с добавкой 10 мас. % KCl получали методом твердофазного синтеза двукратным обжигом при температурах $T_1 = 1020-1070$ K (6 ч) и $T_2 = 1440-1470$ K (1-4 ч). В качестве исход-



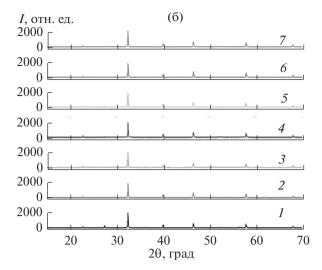


Рис. 1. Дифрактограммы образцов керамик $[(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}La_x]TiO_3$ (а) и образцов, модифицированных 10 мас. % KCl (б) с x=0 (I), 0.01 (2), 0.02 (3), 0.03 (4), 0.04 (5), 0.05 (6), 0.06 (7), полученных при $T_2=1470$ K (2 ч) (a) и $T_2=1420$ K (2 ч) (б).

ных реагентов использовали карбонат Na_2CO_3 ("ч. д. а."), оксиды Bi_2O_3 , La_2O_3 и TiO_2 ("ос. ч."), а также KCl ("ч.").

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки изучали при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа (**РФА**) (дифрактометр ДРОН-3M, CuK_{α} -излучение).

Микроструктуру образцов изучали методом атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе СММ-2000 (Завод ПРОТОН, Зеленоград, Россия) с применением зондов — кантилеверов типа MSNL из нитрида кремния фирмы Bruker (США) с радиусом закругления зонда 2 нм, определяющим разрешающую способность (1 нм по горизонтали и 0.2 нм по вертикали). Для вычисления средних горизонтальных размеров зерен изучаемых образцов, достигающих 2-3 мкм, были сняты кадры размером $8.632 \times 9.151 \times (1.153-1.786)$ мкм и вычислены средний размер зерен S и средняя шероховатость поверхности R_a по методикам международного стандарта ISO 4287.

Для оценки величины спонтанной поляризации P_s образцов использовали метод генерации второй гармоники (**ГВГ**) лазерного излучения (Nd:YAG-лазер, $\lambda=1.064$ мкм), измеряемый сигнал которого $q=I_{2\omega}/I_{2\omega}$ (SiO₂) пропорционален величине P_s : $q\sim P_s^2$. Диэлектрические свойства керамик изучали методом диэлектрической спектроскопии (измеритель Agilent 4284 A, 1 B) в интервале температур 300—1000 К и частот 100 Гц—1 МГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА, однофазные образцы $[(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1}$ _ $_xLa_x]TiO_3$ (x=0-0.1) и с добавкой KCl со структурой перовскита были получены при температурах $T_1=1020-1070$ K с последующим спеканием керамик при $T_2=1440-1470$ K (рис. 1).

При указанных значениях x параметры псевдокубической решетки практически не меняются в обеих системах.

Микроструктура образцов характеризуется изометричными зернами размером $\sim 1-5$ мкм (рис. 2). При увеличении x наблюдается небольшое увеличение среднего размера зерен керамик.

В результате проведенных измерений диэлектрических характеристик выявлены СЭ-фазовые переходы, проявляющиеся в виде аномалий диэлектрической проницаемости вблизи ~400 К и пиков при $T_{\rm max} \sim 600$ K (рис. 3—5). Фазовые переходы при 390-420 К демонстрируют выраженное релаксорное поведение, характерное для составов NBT, обусловленное присутствием полярных СЭ-областей в неполярной матрице [25, 26]. Результаты исследования образцов методом ГВГ подтверждают СЭ-свойства керамик. При этом понижение интенсивности сигнала ГВГ при x >> 0.01 согласуется с особенностью изученных керамик — усилением выраженных релаксорных свойств. Размещенные случайным образом в позициях A структуры перовскита катионы Bi³⁺ и Na⁺ определяют формирование случайных электрических полей, способствуя формированию релаксорных свойств образцов на основе NBT.

При введении катионов лантана отмечено подавление релаксорных свойств, проявляющихся

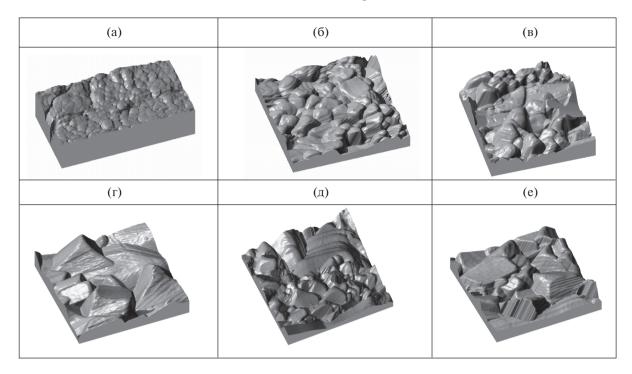


Рис. 2. Микроструктура керамик $[(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}La_x]TiO_3$ с x=0 (a), 0.03 (б), 0.06 (в) и керамик, модифицированных KCl, с x=0 (г), 0.03 (д) и 0.06 (е).

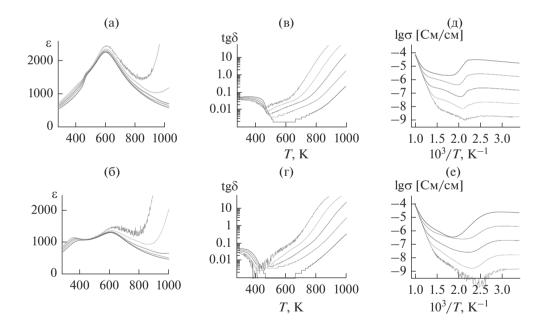


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε (a, б), тангенса угла диэлектрических потерь tgδ (в, г) и электропроводности lgσ (д, e) образцов [(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1 - x}La_x]TiO₃ c x = 0 (a, в, д), 0.06 (б, г, e), полученных при T_2 = 1470 K (2 ч) (кривые измерены на частотах f = 100 Γ ц, 1 к Γ ц, 10 к Γ ц, 100 к Γ ц и 1 М Γ ц).

при наличии вакансий в подрешетке кислорода в недопированных образцах, однако в образцах, дополнительно модифицированных KCl, эффекты диэлектрической релаксации при высоких температурах (>700 K), указывающие на присут-

ствие вакансий в подрешетке кислорода, все же выявлены (рис. 46, 4г, 4е).

На рис. 5 показаны концентрационные зависимости диэлектрических параметров для изученных образцов, измеренные при комнатной температу-

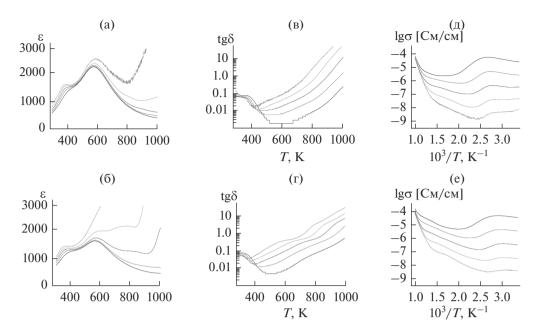


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε (a, б), тангенса угла диэлектрических потерь tgδ (в, г) и электропроводности lgσ (д, е) образцов $[(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}La_x]TiO_3$ с x=0 (a, в, д), 0.06 (б, г, е), модифицированных KCl, полученных при $T_2=1420$ K (2 ч) (кривые измерены на частотах f=100 Гц, 1 кГц, 10 кГц, 100 кГц и 1 МГц).

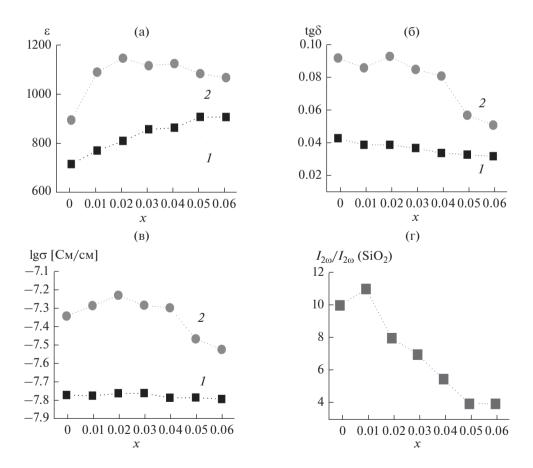


Рис. 5. Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости (а), тангенса угла диэлектрических потерь (б), электропроводности при комнатной температуре (в) и интенсивности сигнала ГВГ $I_{20}/I_{20}(SiO_2)$ (г) образцов $[(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}La_x]TiO_3$ (I) и образцов, модифицированных КСІ (I), полученных при I = 1470 K (I ч) (I) и 1420 K (I ч) (I).

ре. Повышение концентрации катионов лантана способствует росту диэлектрической проницаемости при существенном понижении электропроводности и, соответственно, диэлектрических потерь (рис. 5a, 56, кривые I). При x > 0.01 в образцах $[(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}La_x]TiO_3$ снижается спонтанная поляризация, согласно результатам измерений методом Γ B Γ , что указывает на ухудшение СЭсвойств изученных керамик (усиление релаксорных свойств) вследствие возможного уменьшения размера полярных областей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено влияние катионных замещений в подрешетке А на свойства керамик со структурой перовскита [$(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}A_x$]TiO₃ с A = La³⁺ и x = 0-0.1, в том числе модифицированных 10 мас. % КСІ. Изменение диэлектрических свойств изученных керамик подтверждает влияние стехиометрии катионной подрешетки А на их функциональные свойства. При x > 0.01 в образцах $[(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}La_x]TiO_3$ наблюдается понижение спонтанной поляризации, указывающее на усиление релаксорных свойств изученных керамик вследствие возможного уменьшения размеров полярных областей. В то же время повышение диэлектрической проницаемости при понижении диэлектрических потерь с увеличением х подтверждает перспективы улучшения пьезоэлектрических свойств керамик в изученной системе.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 16-53-48009 и 17-03-00542).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang S.J., Xia R., Shrout R.T. Lead-Free Piezoelectric Ceramics: Alternatives for PZT? // J. Electroceram. 2007. V. 19. P. 251–257.
- Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y. Current Developments and Prospective of Lead-Free Piezoelectric Ceramics // Jpn. J. Appl. Phys. 2008. V. 47. P. 3787–3801.
- Panda P.K. Review: Environmental Friendly Lead-Free Piezoelectric Materials // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. P. 5049–5062.
- Rödel J., Webber K.G., Dittmer R., Wook Jo, Kimura M., Damjanovic D. Transferring Lead-Free Piezoelectric Ceramics into Application // J. Euro. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 1659–1681.
- Gupta V., Sharma M., Thakur N. Optimization Criteria for Optimal Placement of Piezoelectric Sensors and Actuators on a Smart Structure: A Technical Review // J. Intel. Mater. Syst. Struct. 2010. V. 21. P. 1227–1243.
- 6. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И., Крайник Н.Н. Новые сегнетоэлектрики сложного

- состава // Физика твердого тела. 1961. Т. 2. С. 2651-2654.
- 7. Vakhrushev S.B., Isupov V.A., Kvyatkovsky B.E., Okuneva N.M., Pronin I.P., Smolensky G.A., Syrnikov P.P. Phase Transitions and Soft Modes in Sodium Bismuth Titanate // Ferroelectrics. 1985. V. 63. P. 153–160.
- 8. *Jones G.O., Thomas P.A.* Investigation of the Structure and Phase Transitions in the Novel A-Site Substituted Distorted Perovskite Compound Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ // Acta Crystallogr., Sect. B. 2002. V. 58. P. 168–178.
- Dorcet V., Trolliard G., Boullay P. Reinvestigation of Phase Transitions in Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ by TEM. Part I: Frist Order Rhombohedral to Orthorhombic Phase Transition // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 5061–5073.
- Xiaoli Tan, Cheng Ma, Joshua Frederick, Sarah Beckman, Kyle G. Webber. The Antiferroelectric-Ferroelectric Phase Transition in Lead-Containing and Lead-Free Perovskite Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. P. 4091–4107.
- Sung Y.S., Kim J.M., Cho J.H., Song T.K., Kim M.N., Chong H.H., Park T.G., Do D., Kim S.S. Effects of Na nonstoichiometry in Bi_{0.5}Na_{0.5 + x}TiO₃ Ceramics // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 022901.
- Li Ming, Zhang H., Cook S.N., Li Linhao, Kilner J.A., Reaney J.M., Sinclair D.C. The Dramatic Influence of A-Site Non-Stoichiometry on the Electrical Conductivity and Conduction Mechanisms in the Perovskite Oxide Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 629–634.
- 13. Политова Е.Д., Стребков Д.А., Мосунов А.В., Голубко Н.В., Калева Г.М., Садовская Н.В., Стефанович С.Ю. Сегнетоэлектрические фазовые переходы в нестехиометричных керамиках титаната натрия-висмута // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. С. 312—315.
- Политова Е.Д., Мосунов А.В., Стребков В.А., Голубко Н.В., Калева Г.М., Логинов Б.А., Логинов А.Б., Стефанович С.Ю. Особенности фазообразования и фазовые переходы в нестехиометричных керамиках титаната натрия-висмута // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. С. 784—788.
- Li M., Pietrowski M.J., De Souza R.A., Zhang Y., Reaney I.M., Cook S.N., Kilner J.A., Sinclair D.C. A Family of Oxide Ion Conductors Based on the Ferroelectric Perovskite Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ // Nat. Mater. 2014. V. 13. P. 31–35.
- He X., Mo Y. Accelerated Materials Design of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ Oxygen Ionic Conductors Based on First Principles Calculations // Phys.Chem. 2015. V. 17. P. 18035.
- Li L., Li M., Zhang H., Reaney I.M., Sinclair D.C., Controlling Mixed Conductivity in Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃ Using A-Site Non-Stoichiometry and Nb-Donor Doping // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 5779–5786.
- Yang F., Wu P., Sinclair D.C. Enhanced Bulk Conductivity of A-Site Divalent Acceptor-Doped Non-Stoichiometric Sodium Bismuth Titanate // Solid State Ionics. 2017. V. 299. P. 38–45.
- 19. Политова Е.Д., Голубко Н.В., Калева Г.М., Мосунов А.В., Садовская Н.В., Белькова Д.А., Стефанович С.Ю. Особенности структуры и диэлектрических свойств керамик на основе титаната натрия-

- висмута // Матер. XIV Междунар. конф. "Физика диэлектриков" (Диэлектрики-2017). Санкт-Петербург (29 мая—2 июня). 2017. С. 354—356.
- 20. Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Sadovskaya N.V., Belkova D.A., Stefanovich S. Yu. Influence of KCl Additives on Ferroelectric Peroperties of NBT-Based Ceramics // Proc. of the 2017 Joint IEEE-Int. Symp. on the Applications of Ferroelectric (ISAF 2017)/Int. Workshop on Acoustic Transduction Materials and Devices (IWATMD 2017)/Piezoresponse Force Microscopy (PFM 2017) Atlanta, 2017. P. 75–78.
- Политова Е.Д., Голубко Н.В., Калева Г.М., Мосунов А.В., Садовская Н.В., Белькова Д.А., Стефанович С.Ю. Особенности структуры и диэлектрических свойств керамик на основе титаната натриявисмута // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. С. 426–430.
- 22. Politova E.D., Golubko N.V., Mosunov A.V., Sadovskaya N.V., Kaleva G.M., Kiselev D.A., Kislyuk A.M. Influence of Additives on Structure and Ferroelectric Prop-

- erties of NBT-BT-BMT Ceramics // Ferroelectrics. 2018, V. 531, P. 22–30.
- 23. Политова Е.Д., Калева Г.М., Голубко Н.В., Мосунов А.В., Садовская Н.В., Белькова Д.А., Стефанович С.Ю. Особенности структуры и свойств высокотемпературных оксидных материалов на основе титаната натрия-висмута // Кристаллография. 2018. Т. 63. С. 288–292.
- 24. Политова Е.Д., Калева Г.М., Голубко Н.В., Мосунов А.В., Садовская Н.В., Белькова Д.А., Стефанович С., Киселев Д.А., Кислюк А.М. Физико-химические основы создания новых бессвинцовых материалов на основе титанатов со структурой перовскита // Журн. физ., химии. 2018. Т. 92. С. 947—952.
- 25. *Kleemann W.* Random-Field Induced Antiferromagnetic, Ferroelectric and Structural Domain States // Int. J. Mod. Phys. B. 1993. V. 7. P. 2469–2507.
- 26. Shvartsman V.V., Lupascu D.C. Lead-Free Relaxor Ferroelectrics // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. P. 1–26.