

УДК 54.165539.24

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ КОБАЛЬТА НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ТИТАНАТА НАТРИЯ-ВИСМУТА

© 2021 г. Г. М. Калева^{1, *}, Е. Д. Политова¹, А. В. Мосунов²¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия
*e-mail: kaleva@nifhi.ru

Поступила в редакцию 05.08.2020 г.

После доработки 09.12.2020 г.

Принята к публикации 14.12.2020 г.

Методом твердофазного синтеза получены однофазные керамические образцы $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$ ($x = 0 - 0.1$, $\Delta x = 0.02$), изучены их структура, микроструктура и диэлектрические свойства. Во всех синтезированных образцах формируется фаза со структурой перовскита с псевдокубической элементарной ячейкой. В результате частичного замещения катионов титана катионами кобальта объем ячейки увеличивается. Изучены диэлектрические свойства образцов. Повышение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре может свидетельствовать о положительном влиянии акцепторного допирования на пьезоэлектрические свойства керамики титаната натрия-висмута.

Ключевые слова: титанат натрия-висмута, керамика, структура перовскита, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X21050031

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия производство пьезоэлектрических и диэлектрических материалов в электронной керамической индустрии значительно возросло. Однако широко используемая свинецсодержащая керамика на основе титаната-цирконата свинца $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (ЦТС), а также сложных оксидов свинца $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – PbTiO_3 , отличающаяся превосходными пьезоэлектрическими свойствами, является источником испарения токсичного свинца (PbO). В связи с этим возрастающие экологические проблемы инициировали поиск новых бессвинцовых керамических материалов [1–5].

В этом плане одним из наиболее перспективных кандидатов, способных заменить свинецсодержащую пьезоэлектрическую керамику в ее многочисленных применениях, является титанат натрия-висмута $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) [6]. NBT является сегнетоэлектриком с высокой спонтанной поляризацией при комнатной температуре с относительно большим значением остаточной поляризации ($P_r \sim 38$ мкКл/см²) и высокой температурой Кюри $T_C = 593$ К. NBT характеризуется ромбоэдрической кристаллической структурой типа перовскита. При температуре 493 К сегнетоэлектрическая ромбоэдрическая кристаллическая структура трансформируется в антисегнето-

электрическую тетрагональную, при $T_C = 593$ К – в параэлектрическую тетрагональную фазу и затем при температуре 793 К – в кубическую фазу. Однако практическое применение керамики NBT затруднено ввиду больших величин коэрцитивного поля ($E_c \sim 73$ кВ/см) и сравнительно высокой электропроводности. Керамика NBT трудно поляризуется, и ее пьезоэлектрические свойства хуже по сравнению с ЦТС-керамикой [7–9].

С целью улучшения функциональных свойств изучали твердые растворы NBT с BaTiO_3 , NaNbO_3 и $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (KNN) [10–15]. Возможность улучшения пьезоэлектрических свойств бессвинцовых твердых растворов обусловлена наличием морфотропных фазовых границ (МФГ), поскольку наиболее высокие значения коэффициентов d_{33} и k_p присущи составам из области МФГ. Значительное количество работ посвящено изучению твердых растворов в системе NBT–KNN, т. к. между ромбоэдрической и тетрагональной фазами в этой системе существует МФГ при содержании ~6–7.5 мол. % KNN. Твердые растворы $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ – $x\text{BaTiO}_3$ также показали значительное улучшение пьезоэлектрических характеристик образцов составов из области МФГ вблизи $x = 0.06$, значения которых достигли величин, сопоставимых с таковыми для свинецсодержащих образцов [10].

Несмотря на то что сегнетоэлектрик NBT известен уже несколько десятилетий, лишь недавно в нестехиометрическом соединении $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.49}\text{TiO}_{2.985}$ была обнаружена высокая ионная проводимость [16], что позволяет рассматривать его в качестве перспективного материала электролита для твердооксидных топливных элементов. Таким образом, существуют два типа составов NBT, кардинально различающихся характером электрических свойств. Первый тип включает составы, близкие к стехиометрическому $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. Соединения этих составов характеризуются электронной проводимостью с энергией активации $E_a \sim 1.7$ эВ. Другой тип – это Bi-дефицитные составы. Такие соединения NBT проявляют высокую ионную проводимость. В области температур ниже 600°C энергия активации понижается до $E_a < 0.9$ эВ, а проводимость значительно повышается – более чем на три порядка величины. Эффект переключения между электронной и ионной проводимостями в NBT индуцируется нестехиометрией на уровне ≤ 2 ат. % в А-позициях структуры перовскита (катионов Na и/или Bi). Влияние нестехиометрии по катионам в А-позициях на электрические и пьезоэлектрические свойства NBT изучали в ряде работ [17–22]. Однако ввиду неконтролируемых потерь оксида висмута в процессе высокотемпературного синтеза сложной задачей остается воспроизводимое получение однофазных образцов. Следует подчеркнуть, что даже незначительное количество примесных фаз, регистрируемых в керамике заданного состава, негативно образом отражается на качестве керамики и ее функциональных характеристиках.

Исследованию влияния донорных и акцепторных замещений в В-позициях структуры на диэлектрические, сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства посвящено значительное количество работ, что отражено в обзоре [23]. К их числу относятся работы по изучению влияния акцепторного допирования (Mg^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{3+}) В-позиций структуры перовскита на свойства керамики $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ [23–26]. Подтверждено, что акцепторные замещения в титанате натрия-висмута индуцируют кислородные вакансии, что приводит к высоким значениям ионной проводимости [26]. Более того, увеличение концентрации кислородных вакансий обеспечивает улучшение процесса диффузии атомов, что способствует уплотнению керамики [25].

Целью настоящей работы было получение плотных керамических образцов новых перспективных составов и изучение влияния акцепторного допирования, а именно, влияния частичного гетероэлектронного замещения катионов титана катионами кобальта в В-позиции структуры перовскита на структуру, микроструктуру и диэлек-

трические свойства керамики титаната натрия-висмута.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$ ($x = 0 - 0.1$, $\Delta x = 0.02$) получены методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реактивов использовали оксиды висмута Bi_2O_3 (“ос. ч.”), титана TiO_2 (“ос. ч.”), кобальта Co_2O_3 (“ос. ч.”) и карбонат натрия Na_2CO_3 (“ч. д. а.”). Гомогенизированные стехиометрические смеси прессовали и отжигали в интервале температур 1073–1423 К с промежуточным перетиранием в среде этилового спирта. Температура первого отжига составляла $T_1 = 1073$ К (6 ч). Спекание керамик осуществляли двухступенчатым отжигом с целью получения высокоплотной керамики при температурах $T_2 = 1423$ К (10 мин) – 1173 К (4 ч). Оптимальный режим синтеза был определен путем варьирования температуры и длительности термообработки.

Фазовый состав и структуру керамик изучали методом рентгенофазового анализа (ДРОН-3М, CuK_α -излучение, режимы съемки дифрактограмм: шаг $0.02^\circ - 0.05^\circ$, выдержка 1–10 с в точке, $2\theta = 5^\circ - 80^\circ$). Диэлектрические свойства изучали методом диэлектрической спектроскопии (мост переменного тока LCR-meter Agilent 4284 А (Япония), 1 В) на воздухе в интервале температур 300–1000 К на переменном токе в диапазоне частот 100 Гц–1 МГц. В качестве электродов на образцы толщиной 1–1.4 мм и диаметром 8–9 мм наносили содержащую серебро пасту, Leitsilber 200 (Hans Wolbring GmbH). Микроструктуру контролировали методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения с использованием микрорентгеноспектрального анализатора (JEOL JSM-7401F, Analysis Station JED-2300, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа, процесс фазообразования в изученных образцах протекал однотипно с формированием основной фазы со структурой перовскита в процессе первого отжига при $T_1 = 1073$ К (6 ч). В результате спекания при температурах $T_2 = 1423$ К (10 мин) – 1173 К (4 ч) получены однофазные твердые растворы, характеризующиеся псевдокубической структурой (рис. 1). На рис. 2 представлены фрагменты дифрактограмм образцов, демонстрирующие последовательное смещение дифракционных пиков 220 в область меньших углов, что свидетельствует об увеличении объема псевдокубической ячейки перовскита в соответствии с соотношением радиусов катионов в подрешетке В в резуль-

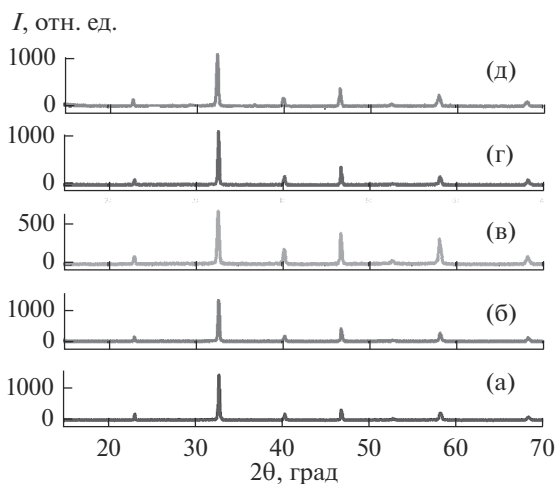


Рис. 1. Дифрактограммы поверхности керамических образцов $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$ с $x = 0.02$ (а), 0.04 (б), 0.06 (в), 0.08 (г), 0.10 (д), полученных при $T_1 = 1073$ К (6 ч) и $T_2 = 1423$ (10 мин) – 1173 К (4 ч).

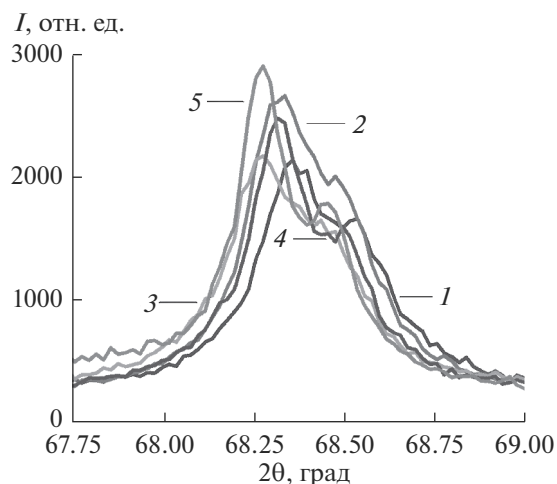


Рис. 2. Участки дифрактограмм поверхности керамических образцов $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$ с $x = 0.02$ (1), 0.04 (2), 0.06 (3), 0.08 (4) и 0.10 (5).

тате частичного замещения катионов титана катионами кобальта.

На рис. 3 представлены микрофотографии поверхности образцов. Керамика характеризуется однородной микроструктурой с изометричными зернами размерами $\sim 2\text{--}4$ мкм в образцах исходного состава и $\sim 10\text{--}30$ мкм в допированных кобальтом образцах (рис. 3). Микрофотографии демонстрируют значительное увеличение размеров зерен керамики при допировании кобальтом в сравнении с недопированными образцами. Ука-

занный эффект обусловлен тем, что акцепторное допирование приводит к образованию кислородных вакансий, требуемых для сохранения электронейтральности кристаллической решетки. При этом рост зерен не блокируется в отличие от донорного допирования, инициирующего формирование вакансий катионов в А-позициях решетки перовскита для сохранения электронейтральности кристаллической решетки. В таком случае катионные вакансии выстраиваются преимущественно вдоль границ зерен, а не внутри зерен, что

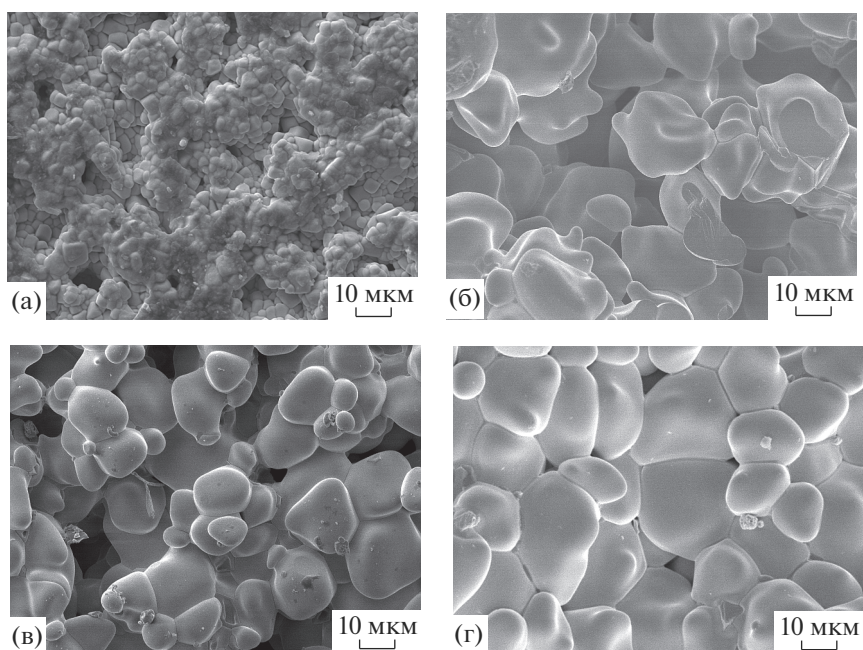


Рис. 3. Микрофотографии поверхности образцов $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$ с $x = 0$ (а), 0.02 (б), 0.04 (в), 0.08 (г).

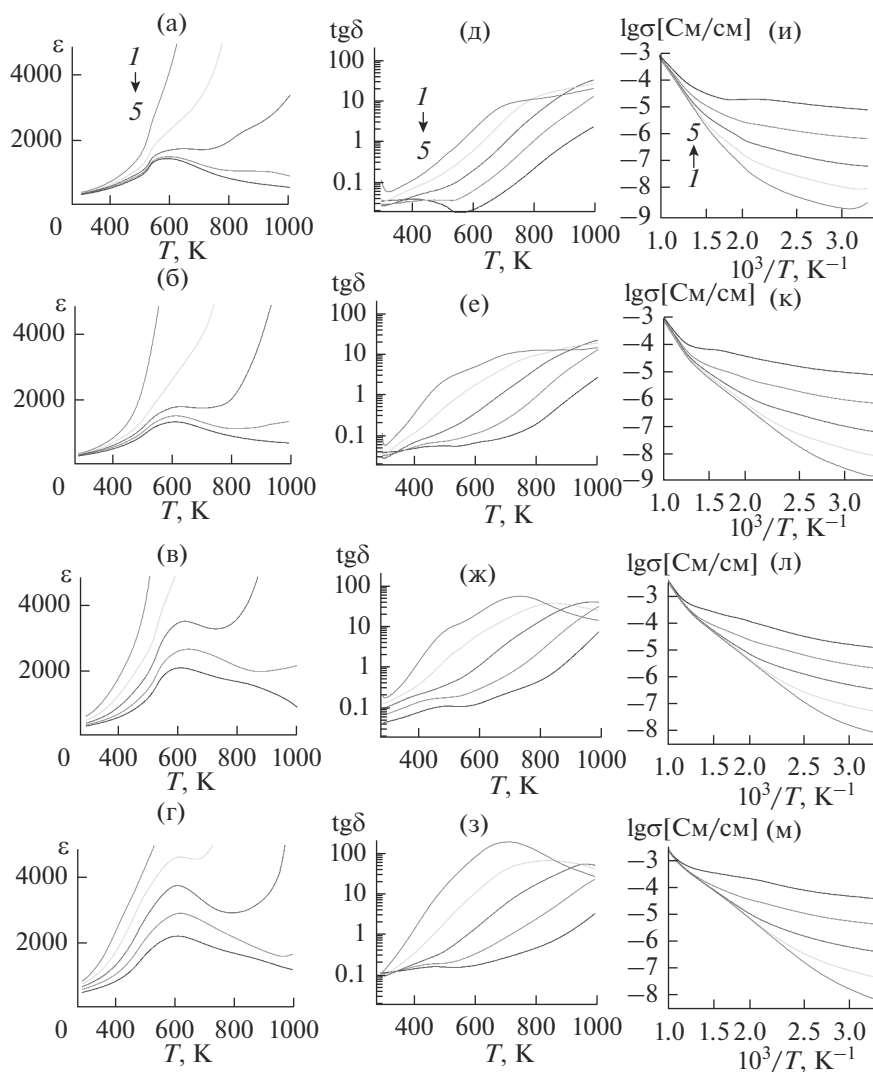


Рис. 4. Зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ (а–г), диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ (д–з) и электропроводности $\lg\sigma(1/T)$ (и–м) образцов $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$ с $x = 0.02$ (а, д, и), 0.06 (б, е, к), 0.08 (в, ж, л) и 0.10 (г, з, м), измеренных на частотах $f = 1$ (1), 10 (2), 100 (3), 300 кГц (4), 1 МГц (5).

термодинамически более выгодно [23]. Соответственно, границы зерен закрепляются на таких дефектах кристаллической решетки, блокируя рост зерен. Согласно данным количественного микрорентгеноспектрального анализа отдельных зерен керамики, катионы кобальта входят в решетку фазы перовскита.

В результате диэлектрических измерений выявлены типичные для NBT сегнетоэлектрические фазовые переходы, подтвержденные в ряде работ [7, 8, 17–19]: наблюдаются выраженные максимумы на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ вблизи температуры ~ 600 К и соответствующие минимумы на температурных зависимостях диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ (рис. 4). Фазовые переходы демонстрируют выраженное релаксорное поведение, характерное

для NBT, обусловленное присутствием полярных сегнетоэлектрических областей в неполярной матрице [26].

Концентрационные зависимости диэлектрических параметров при комнатной температуре демонстрируют повышение значений ε (рис. 5а) и $\text{tg}\delta$ (рис. 5б) по мере увеличения содержания катионов кобальта в образцах. Принимая во внимание установленную ранее корреляцию между диэлектрической проницаемостью и пьезоэлектрическим коэффициентом d_{33} , в соответствии с которой с увеличением ε при комнатной температуре d_{33} повышается [27, 28], можно сделать вывод о положительном эффекте осуществленного акцепторного допирования на пьезоэлектрические свойства керамики титаната натрия-висмута.

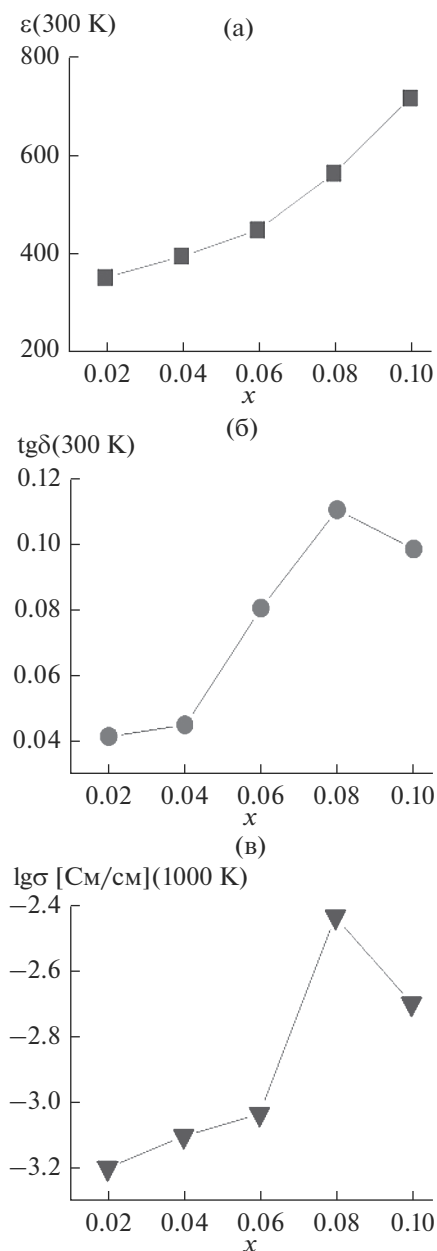


Рис. 5. Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости ε (а), диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (б) и электропроводности $\lg\sigma$ (в) образцов $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$.

Данные измерений электропроводности образцов на переменном токе указывают на типичное активационное поведение аррениусовского типа. В области высоких температур зависимости электропроводности, снятые на различных частотах, сливаются (рис. 4). В области низких температур электропроводность характеризуется сильной частотной дисперсией. Следует отметить, что все кобальтсодержащие образцы в области высоких температур проявляют более высокую электро-

проводность: σ (1000 K) $\approx 10^{-3}$ – 10^{-2} См/см – в сравнении с образцами базового состава, у которых значение электропроводности составляет σ (1000 K) $\approx 10^{-4}$ См/см (рис. 5в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы однофазные керамические образцы новых составов на основе $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, модифицированные кобальт-акцепторным замещением катионов титана, и изучены их структура, микроструктура, диэлектрические и электропроводящие свойства. Установлено формирование фазы со структурой перовскита с псевдокубической элементарной ячейкой, объем псевдокубической ячейки перовскита в результате частичного замещения катионов титана катионами кобальта увеличивается в соответствии с соотношением ионных радиусов катионов.

В результате диэлектрических измерений выявлены сегнетоэлектрические фазовые переходы вблизи ~ 600 К. Повышение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре может свидетельствовать о положительном эффекте осуществленного акцепторного допирования на пьезоэлектрические свойства керамики NBT.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Н.В. Садовскую (ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН) за проведение электронно-микроскопических исследований образцов.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме № 45.22 “Фундаментальные основы создания наноструктурированных систем нового поколения с уникальными эксплуатационными свойствами” (AAAA-A18-118012390045-2) и при поддержке РФФИ (проект № 21-53-12005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T., Nakamura M. Lead-Free Piezoceramics // Nature. 2004. V. 432. P. 84–87.
2. Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y., Yoshii Y., Matumoto K. Lead-Free Piezoelectric Ceramics Based on Perovskite Structure // J. Electroceram. 2007. V. 19. P. 259–265.
3. Zhang S.J., Xia R., Shrout R.T. Lead-Free Piezoelectric Ceramics: Alternatives for PZT? // J. Electroceram. 2007. V. 19. P. 251–257.
4. 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.
5. Rodel J., Jo W., Seifert K., Anton E.M., Granzow T., Damjanovic D. Perspective on the Development of Lead-Free Piezoceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. P. 1153–1177.

6. *Smolenskii G.A., Isupov V.A., Agranovskaya A.I., Krainik N.N.* New Ferroelectrics of Complex Composition IV // *Sov. Phys. Solid State*. 1961. V. 2. P. 2651–2654.
7. *Vakhrushev S.B., Isupov V.A., Kyatkovsky 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 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ // *Acta Crystallogr., Sect. B*. 2002. V. 58. P. 168–178.
9. *Hiruma Y., Nagata H., Takenaka T.* Thermal Depoling Process and Piezoelectric Properties of Bismuth Sodium Titanate Ceramics // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 084112-9.
10. *Chu B.-J., Chen D.-R., Li G.-R., Jin Q.-R.* Electrical Properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. V. 22. P. 2115–2121.
11. *Nagata H., Yoshida M., Makiuchi Y., Takenaka T.* Large Piezoelectric Constant and High Curie Temperature of Lead-Free Piezoelectric Ceramic Ternary System Based on Bismuth Sodium Titanate-Bismuth Potassium Titanate-Barium Titanate near the Morphotropic Phase Boundary // *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1*. 2003. V. 42. P. 7401–7403.
12. *Ringgaard M.E., Wurlitzer T.* Lead-free piezoceramics based on alkali niobates // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. V. 25. P. 2701–2706.
13. *Zuo R., Fang X., Ye C.* Phase Structures and Electrical Properties of New Lead-Free $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ Ceramics // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 092904.
14. *Kounga A.B., Zhang S.T., Jo W., Granzow T., Rodel J.* Morphotropic Phase Boundary in $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – $x\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ Lead-Free Piezoceramics // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 222902.
15. *Xiao D.Q., Lin D.M., Zhu J.G., Yu P.* Studies on New Systems of BNT-Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics // *J. Electroceram.* 2008. V. 21. P. 34–38.
16. *Ming L., Zhang H., Cook S.N., Linhao L., 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 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. P. 629–634.
17. *Jones G.O., Thomas P.A.* Investigation of the Structure and Phase Transitions in the Novel A-Site Substituted Distorted Perovskite Compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ // *Acta Crystallogr., Sect. B*. 2002. V. 58. P. 168–178.
18. *Dorcet V., Trolliard G., Boullay P.* Reinvestigation of Phase Transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ by TEM. Part I: First Order Rhombohedral to Orthorhombic Phase Transition // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 5061–5073.
19. *Tan X., Cheng M., Frederick J., Beckman S., Webber K.* The Antiferroelectric-Ferroelectric Phase Transition in Lead-Containing and Lead-Free Perovskite Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. P. 4091–4107.
20. *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.
21. *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.
22. *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.
23. Coondoo Indrani. *Ferroelectrics*. Shanghai: In Tech China, 2010. 450 p.
24. *Politova E.D., Strebkov D.A., Belkova D.A., Kaleva G.M., Golubko N.V., Mosunov A.V., Sadovskaya N.V., Panda P.K.* Relaxation Effects in Nonstoichiometric NBT-Based Ceramics // *Defect Diffusion Forum*. 2019. V. 391. P. 95–100.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.391.95>
25. *Aksel E., Erdem E., Jakes P., Jones J.L., Eichel R.-A.* Defect Structure and Materials “Hardening” in Fe_2O_3 -Doped $[\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}]\text{TiO}_3$ Ferroelectrics // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. P. 012903.
<https://doi.org/10.1063/1.3455888>
26. *Shvartsman V.V., Lupascu D.C.* Lead-Free Relaxor Ferroelectrics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. V. 95. P. 1–26.
27. *Hyeong Jae Lee, Shujun Zhang.* Lead-Free Piezoelectrics. *Sh. Priya & S. Nahm* (eds.), N.Y.: Springer, 2012. P. 291–309.
28. *Сегалла А.Г., Нерсесов С.С., Калева Г.М., Политова Е.Д.* Пути повышения функциональных параметров высокотемпературных сегнето-пъезоокерамик на основе твердых растворов BiScO_3 – PbTiO_3 // *Неорган. материалы*. 2014. Т. 50. С. 655–660.