

УДК 54.165:539.24

СИНТЕЗ, МИКРОСТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $(\text{Na}, \text{Bi}, \text{K})\text{TiO}_3$

© 2020 г. Г. М. Калева^{а, *}, Е. Д. Политова^а, А. В. Мосунов^б, С. Ю. Стефанович^б, А. Б. Логинов^б, Д. Р. Кашапов^с, А. А. Ефремова^д, Т. А. Кокшарова^с, Ю. В. Хрипунов^д, Б. А. Логинов^е

^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, 119991 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^сОбразовательный центр “Сириус”, Сочи, 354003 Россия

^дОрловский государственный университет им. И.С. Тургенева, Орел, 302026 Россия

^еНациональный исследовательский университет “МИЭТ”, Москва, 124498 Россия

*e-mail: kaleva@nifhi.ru

Поступила в редакцию 23.11.2019 г.

После доработки 14.12.2019 г.

Принята к публикации 12.01.2020 г.

Методом твердофазного синтеза получены однофазные керамические образцы со структурой перовскита $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{K}_x]\text{TiO}_3$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$) и изучены их структура, микроструктура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства. Установлено, что повышение содержания катионов калия сопровождается увеличением параметра решетки перовскита в соответствии с отношением радиусов катионов в подрешетке А. Метод генерации второй гармоники показал, что введение катионов калия в А-позиции решетки перовскита способствует усилению сегнетоэлектрических свойств изученных образцов. Выявлены эффекты диэлектрической релаксации, указывающие на присутствие вакансий в подрешетке атомов кислорода.

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

DOI: 10.31857/S1028096020070109

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные ионные проводники находят широкое применение во множестве важнейших технологических приборов и устройств, таких как твердооксидные топливные элементы, кислородные сенсоры, насосы, кислородопроницаемые мембраны [1–5]. Последнее десятилетие ознаменовано необычайным прогрессом в исследовании новых оксидных ионных проводников, соответствующих требованиям создания экологически чистых источников энергии, сенсоров и других устройств. Перед учеными стоит задача поиска бессвинцовых технологических материалов в области создания экологически чистых керамических пьезоэлектрических материалов для применений в сенсорах, актюаторах и преобразователях ввиду существующей в настоящее время острой необходимости замены наиболее широко используемого в течение нескольких десятилетий цирконата-титаната свинца $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (ЦТС). Токсичность свинца как элемента, входящего в состав практически всех широко используемых пьезоэлектриков, наносящая существенный вред окружающей среде, в последнее десятилетие инициировала поиск и развитие бессвинцовых материалов. Поэтому новое семейство оксидных ион-

ных проводников на основе сегнетоэлектрика со структурой перовскита – титаната натрия-висмута $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) – является одним из наиболее перспективных кандидатов для замещения ЦТС и образования твердых растворов с другими сегнетоэлектрическими материалами, такими как BaTiO_3 и $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$, и пьезоэлектрических и высокотемпературных диэлектрических конденсаторных применений [6–8].

В нестехиометрическом соединении $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.49}\text{TiO}_{2.985}$ была обнаружена высокая ионная проводимость [9]. Слабые связи $\text{Bi}-\text{O}$ обеспечивают миграцию ионов кислорода через пути с низкими диффузионными барьерами (число переноса ионов $t_i > 0.9$ при температурах 600–700°C). Существуют два типа составов соединений 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 и являются превосходными диэлектриками. Другой тип – это Bi -дефицитные составы. Такие соединения NBT проявляют высокую ионную проводимость. В области температур ниже 600°C энергии активации

понижается до значений $E_a < 0.9$ эВ, и проводимость значительно повышается — более чем на три порядка величины. Эффект переключения между электронной и ионной проводимостью в NBT индуцируется нестехиометрией на уровне ≤ 2 ат. % в *A*-позициях структуры перовскита (катионов Na и/или Bi). Влияние нестехиометрии по катионам в *A*-позициях на электрические и пьезоэлектрические свойства NBT изучали в ряде работ [10–18]. Однако ввиду неконтролируемых потерь оксида висмута в процессе высокотемпературного синтеза сложной задачей остается воспроизводимое получение однофазных образцов. Кроме того, несмотря на интенсивное исследование керамик на основе NBT, представляется целесообразным более тщательно изучить и систематизировать эффекты донорного и акцепторного допирования в твердых растворах на основе NBT.

Целью настоящего исследования было комплексное изучение влияния акцепторной добавки, а именно катионов калия, в позиции *A* структуры перовскита на структурные параметры, микроструктуру и функциональные свойства керамик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы составов $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{K}_x]\cdot\text{TiO}_3$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ и 0.06) получены методом твердофазного синтеза в процессе двукратного отжига. Гомогенизированные стехиометрические смеси прессовали и отжигали при температурах $T_1 = 1073$ К (8 ч) и $T_2 = 1423$ К (2 ч) с промежуточным перетирированием в среде этилового спирта. Оптимальный режим синтеза был определен путем варьирования температуры и длительности термообработки. В качестве исходных реактивов использовали оксиды висмута Bi_2O_3 (ОСЧ) и титана TiO_2 (ОСЧ) и карбонаты натрия Na_2CO_3 (ЧДА) и калия K_2CO_3 (ЧДА). Фазовый состав и параметры кристаллической структуры изучали при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3М, CuK_α -излучение).

Микроструктуру образцов исследовали 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 $8.632 \times 9.151 \times (1.153\text{--}1.786)$ 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), учитывая, что измеряемый сигнал $q = I_{2\omega}/I_{\omega}(\text{SiO}_2)$ пропорционален величине спонтанной поляризации P_s : $q \sim P_s^2$. Диэлектрические свойства керамик изучали методом диэлектрической спектроскопии (измеритель Agilent 4284 А, 1 В) в интервале температур 300–1000 К и частот 100 Гц–1 МГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа, фаза со структурой перовскита формируется в процессе отжига при температуре $T_1 = 1073$ К (8 ч). В результате спекания при $T_2 = 1423$ К (2 ч) получены однофазные образцы во всей изученной области частичного замещения катионов натрия и висмута катионами калия. Образцы характеризуются псевдокубической структурой (рис. 1). На рис. 2 представлены фрагменты дифрактограмм образцов с замещением части катионов натрия и висмута катионами калия, демонстрирующие последовательное смещение дифракционных пиков с $h^2 + k^2 + l^2 = 14$ в область меньших углов, что указывает на увеличение параметра элементарной ячейки в результате замещения катионов Na^+ и Bi^{3+} катионами K^+ в соответствии с отношением радиусов катионов в подрешетке *A* ($\text{Na}^+ - 1.39$, $\text{Bi}^{3+} - 1.17$, $\text{K}^+ - 1.64$ Å).

Микроструктуру модифицированной керамики изучали методом атомно-силовой микроскопии. Поверхность образцов характеризуется однородной микроструктурой с изометричными зернами размером $\sim 2\text{--}5$ мкм (рис. 3). Следует отметить эффект подплавления границ зерен, что отражает факт жидкофазного механизма спекания в процессе высокотемпературной обработки. Микроструктура такой керамики характеризуется плотной упа-

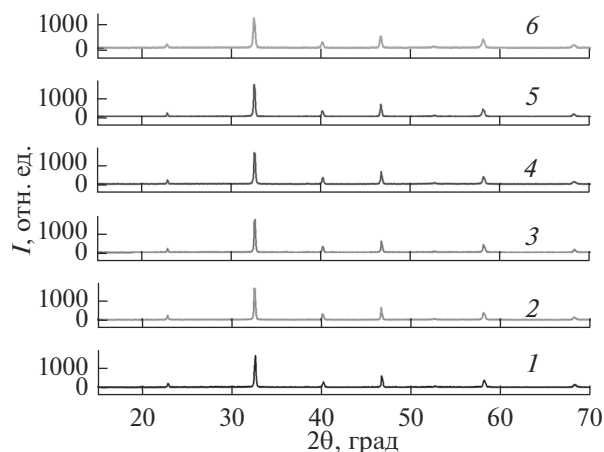


Рис. 1. Дифрактограммы поверхности образцов керамик $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{K}_x]\text{TiO}_3$ с $x = 0$ (1), 0.01 (2), 0.02 (3), 0.03 (4), 0.04 (5), 0.05 (6), 0.06 (7), полученных при $T_1 = 1073$ К (6 ч), $T_2 = 1423$ К (2 ч).

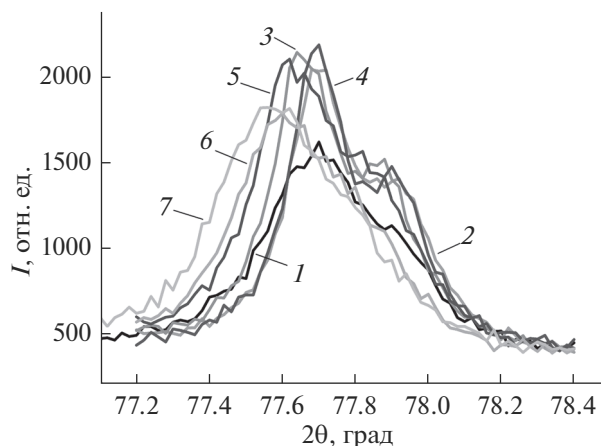


Рис. 2. Участки дифрактограмм поверхности образцов керамик $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{K}_x]\text{TiO}_3$ с $x = 0$ (1), 0.01 (2), 0.02 (3), 0.03 (4), 0.04 (5), 0.05 (6), 0.06 (7), полученных при $T_1 = 1073$ К (6 ч), $T_2 = 1423$ К (2 ч).

ковкой зерен. Средний размер зерен составляет ~ 3 мкм в образцах с низким содержанием катионов калия ($x = 0.01$ – 0.02) и ~ 2.5 мкм в образцах с их более высоким содержанием ($x = 0.04$ – 0.06).

С целью подтверждения сегнетоэлектрических свойств образцов применяли метод ГВГ лазерного излучения. Как и предполагалось, все синтезированные образцы принадлежат полярному классу веществ. Полученные результаты

свидетельствуют об усилении сегнетоэлектрических свойств керамики NBT при введении катионов калия в A-позиции решетки перовскита (рис. 4). При повышении содержания катионов калия в образцах (значения x) наблюдается увеличение сигнала ГВГ $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$, пропорционального величине спонтанной поляризации, от $q = 10$ до $q = 50$ в образцах с $x = 0.0$ и 0.06 соответственно.

В результате диэлектрических измерений выявлены сегнетоэлектрические фазовые переходы первого рода: наблюдаются выраженные максимумы на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости ϵ вблизи 600 К и соответствующие минимумы на температурных зависимостях диэлектрических потерь (рис. 5). Значения диэлектрической проницаемости модифицированных калием образцов при комнатной температуре понижаются по мере увеличения содержания катионов калия в керамиках. Вблизи T_C они также снижаются с ростом x , причем более чем в два раза при удвоении содержания катионов калия в образцах. В модифицированных калием керамиках наблюдается понижение полной электропроводности σ вблизи температуры фазового перехода (рис. 5). В области высоких температур при ~ 1000 К для синтезированных образцов характерно повышение электропроводности до значений $\sigma \sim 10^{-4}$ См/см.

При температурах более 700 К в образцах, модифицированных катионами калия, выявлены

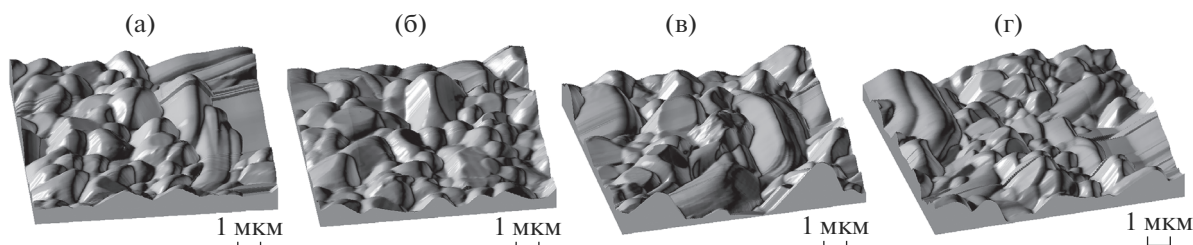


Рис. 3. Микроструктура поверхности керамик $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{K}_x]\text{TiO}_3$ с $x = 0.01$ (а), 0.02 (б), 0.04 (в), 0.06 (г).

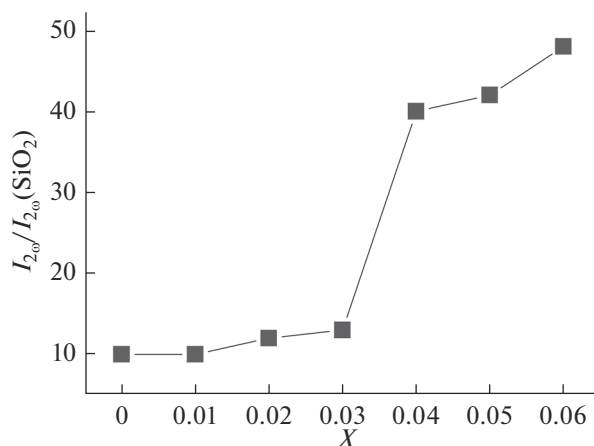


Рис. 4. Концентрационная зависимость интенсивности сигнала ГВГ $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ образцов $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{K}_x]\text{TiO}_3$, полученных при $T_1 = 1073$ К (6 ч), $T_2 = 1423$ К (2 ч).

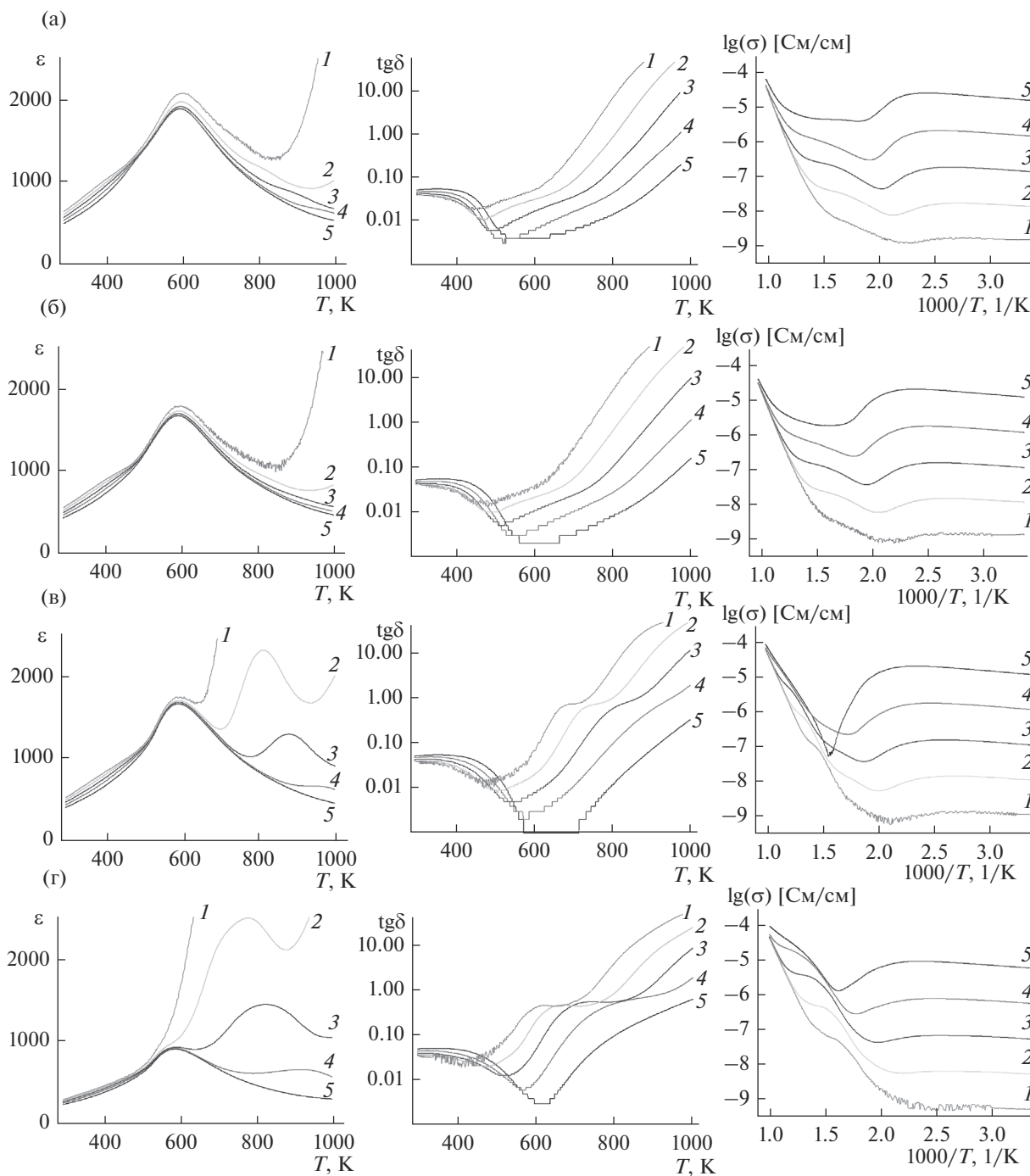


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и электропроводности $\lg\sigma$ образцов керамик $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{K}_x]\text{TiO}_3$ с $x = 0.03$ (а), 0.04 (б), 0.05 (в), 0.06 (г), измеренные на частотах f : 100 Гц (1); 1 (2); 10 (3); 100 кГц (4); 1 МГц (5).

также эффекты диэлектрической релаксации, указывающие на присутствие вакансий в подрешетке кислорода, обусловленных, в том числе, потерями оксида висмута в процессе высокотемпературного синтеза (рис. 5в, 5г). В процессе транспорта ионов кислорода в сегнетоэлектрических керамиках формируются диполи, релаксирующие в переменном электрическом поле [19–21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы однофазные керамические образцы новых составов на основе титаната натрия-висмута $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, модифицированного катионами калия, и изучены их структура, микроструктура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства. Установлен эффект расширения

элементарной ячейки образцов, модифицированных катионами калия, при частичном замещении катионов подрешетки *A* структуры перовскита катионами с большим ионным радиусом.

Сегнетоэлектрические фазовые переходы первого рода вблизи 600 К подтверждены методами диэлектрической спектроскопии и генерации второй гармоники лазерного излучения. Результаты измерения образцов методом ГВГ свидетельствуют об усилении сегнетоэлектрических свойств керамики NBT при введении катионов калия в *A*-позиции решетки перовскита. Выявлены эффекты диэлектрической релаксации, указывающие на присутствие вакансий в подрешетке кислорода.

БЛАГОДАРНОСТИ

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 электрическими и магнитными свойствами” (АААА-А18-118012390045-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ishihara T., Honda M., Shibayama T., Minami H., Nishiguchi H., Takita Y. // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. P. 3177.
2. Huang K., Tichy R.S., Goodenough J.B. // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. P. 2576.
3. Badwal S.P.S., Giddey S., Munnings C., Kulkarni A. // J. Australian Ceram. Soc. 2014. V. 50. P. 23.
4. Biswal R., Biswas K. // Int. J. Hydrogen En. 2015. V. 40. P. 509.
5. Majewski P., Rozumek M., Tas C.A., Aldinger F. // J. Electroceramics. 2002. V. 8. P. 65.
6. Panda P.K. // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. P. 5049.
7. Shvartsman V.V., Lupascu D.C. // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. P. 1.
8. Rödel J., Webber K.G., Dittmer R., Wook Jo, Kimura M., Damjanovic D. // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 1659.
9. Ming L., Zhang H., Cook S.N., Linhao L., Kilner J.A., Reaney J.M., Sinclair D.C. // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 629.
10. Vakhrushev S.B., Isupov V.A., Kyatkovsky B.E., Okuneva N.M., Pronin I.P., Smolensky G.A., Syrnikov P.P. // Ferroelectrics. 1985. V. 63. P. 153.
11. Jones G.O., Thomas P.A. // Acta Crystallogr. B. 2002. V. 58. P. 168.
12. Dorcet V., Trolliard G., Boullay P. // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 5061.
13. Tan X., Cheng M., Frederick J., Beckman S., Webber K. // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. P. 4091.
14. Политова Е.Д., Стребков Д.А., Мосунов А.В., Голубко Н.В., Калева Г.М., Садовская Н.В., Стефанович С.Ю. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. С. 312.
15. Политова Е.Д., Мосунов А.В., Стребков В.А., Голубко Н.В., Калева Г.М., Логинов Б.А., Логинов А.Б., Стефанович С.Ю. // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. С. 784.
16. Политова Е.Д., Голубко Н.В., Калева Г.М., Мосунов А.В., Садовская Н.В., Белькова Д.А., Стефанович С.Ю. // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. С. 426.
17. Politova E.D., Golubko N.V., Mosunov A.V., Sadvovskaya N.V., Kaleva G.M., Kiselev D.A., Kislyuk A.M. // Ferroelectrics. 2018. V. 531. P. 22.
18. Политова Е.Д., Калева Г.М., Голубко Н.В., Мосунов А.В., Садовская Н.В., Белькова Д.А., Стефанович С.Ю. // Кристаллография. 2018. Т. 63. С. 288.
19. Mosunov A.V., Venskovskii N.U., Kaleva G.M. // Ferroelectrics. 2004. V. 299. P. 149.
20. Li W., Wang C., Zhu J., Wang Y. // J. Phys.: Condens. Matt. 2004. V. 16. P. 9201.
21. Politova E.D., Fortalnova E.A., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Safronenko M.G., Venskovskii N.U., Shvartsman V.V., Kleemann W. // Ferroelectrics. 2009. V. 391. P. 3.

Synthesis, Microstructure, Dielectric and Ferroelectric Properties of (Na,Bi,K)TiO₃ Ceramics

G. M. Kaleva^{1,*}, E. D. Politova¹, A. V. Mosunov², S. Yu. Stefanovich², A. B. Loginov², D. R. Kashapov³, A. A. Efremova⁴, T. A. Koksharova³, Yu. V. Khripunov⁴, B. A. Loginov⁵

¹Federal Research Centre N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Moscow, 119991 Russia

²Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

³Educational center “Sirius”, Sochi, 354003 Russia

⁴Turgenev Orel State University, Orel, 302026 Russia

⁵National Research University “MIET”, Moscow, 124498 Russia

*e-mail: kaleva@nifhi.ru

Single phase ceramic samples with perovskite structure $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{K}_x]\text{TiO}_3$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$) have been prepared by solid-state reaction and their structure, microstructure and dielectric and ferroelectric properties have been studied. The increase in unit cell parameters of perovskite lattice as a result of increase in K-cations content in accordance with the ratio of the radii of cations in *A*-sublattice of perovskite structure is proved. The second harmonic generation method has confirmed that the introduction of potassium cations in the *A* positions of the perovskite lattice promotes enhancing of the ferroelectric properties of studied samples. Dielectric relaxation effects are revealed, which indicate the presence of vacancies in the oxygen sublattice.

Keywords: sodium bismuth titanate, ceramics, perovskite structure, microstructure, ferroelectrics, dielectric properties.