

Особенности структуры и диэлектрических свойств керамик на основе титаната натрия-висмута

© Е.Д. Политова¹, Н.В. Голубко¹, Г.М. Калева¹, А.В. Мосунов¹, Н.В. Садовская¹, Д.А. Белькова², С.Ю. Стефанович^{1,2}

¹ Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: politova@cc.nifhi.ac.ru

Изучены фазообразование, особенности структуры и диэлектрические свойства керамик составов из области морфотропной фазовой границы в системе $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$, модифицированных $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, а также легкоплавкими добавками KCl , NaCl--LiF , CuO и MnO_2 , способствующими регулированию стехиометрии и свойств керамик. Керамики характеризуются сегнетоэлектрическими фазовыми переходами, проявляющимися в виде скачков при температурах вблизи 400 К и максимумов при $T_m \sim 600$ К на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости. Фазовые переходы ~ 400 К демонстрируют релаксорное поведение, указывающее на присутствие полярных областей в неполярной матрице. Увеличение содержания $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ способствует понижению электропроводности и диэлектрических потерь образцов, а относительная диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре ϵ_{rt} остается на достаточно высоком уровне, достигая наибольших значений $\epsilon_{rt} = 1080\text{--}1350$ в керамиках, модифицированных KCl .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-03269).

DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45538.04D

1. Введение

В настоящее время актуальны исследования, направленные на разработку новых бессвинцовых материалов, функциональные свойства которых не уступают широко используемым материалам на основе цирконата-титаната свинца. Оксиды со структурой перовскита на основе сегнетоэлектрика-релаксора титаната натрия-висмута $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ (NBT) относятся к наиболее перспективным объектам, так как введением различных добавок можно изменять их свойства в широком диапазоне — от диэлектрических, сегнето- и пьезоэлектрических до ионопроводящих [1–3].

В данной работе изучены фазообразование, особенности структуры и диэлектрические свойства керамик составов из области морфотропной фазовой границы в системе $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$, модифицированных антисегнетоэлектриком $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, а также легкоплавкими добавками хлорида калия KCl , NaCl--LiF , CuO и MnO_2 с целью регулирования стехиометрии и диэлектрических свойств керамических образцов.

2. Экспериментальная часть

Керамические образцы $(1-y)[(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3] - y\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (NBT-BT-MBT) с $x, y = 0.0\text{--}0.2$ и образцы $(1-y)[0.8(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.2\text{BaTiO}_3] - y\text{KCl}$ (NBT-BT-KCl) с $y = 0\text{--}0.15$ и получали методом твердофазного синтеза двух- и/или трехкратным обжигом при температурах $T_{1,2} =$

$= 973\text{--}1173$ К (6 h), $T_3 = 1373\text{--}1473$ К (1–2 h). В качестве исходных реагентов использовали карбонаты BaCO_3 , MgCO_3 и Na_2CO_3 (analytical grade), оксиды Bi_2O_3 , TiO_2 , CuO и MnO_2 (special purity grade), хлориды KCl и NaCl (pure). После синтеза при $T_2 = 900$ (6 h) к образцам $0.8(0.9\text{NBT}0.1\text{BT})\text{--}0.2\text{BMT}$ добавляли по 2 w.% ($0.6\text{NaCl}\text{--}0.4\text{LiF}$) и по 1 w.% CuO и MnO_2 .

Фазовый состав и параметры кристаллической структуры исследовали при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ДРОН-3М, CuK_α -излучение), микроструктуру и элементный анализ образцов — с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп JEOL YSM-7401F), диэлектрические свойства керамик — методом диэлектрической спектроскопии (измеритель Agilent 4284 A, 1 V) в интервале температур 300–1000 К и частот 100 Hz–1 MHz. Величину спонтанной поляризации образцов оценивали, используя результаты измерений методом генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ) (Nd:YAG лазер, $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$).

3. Результаты и обсуждение

Согласно данным РФА, образцы с псевдокубической структурой перовскита формируются при температурах $T_1 = 973\text{--}1173$ К. Плотные однофазные образцы были получены после обжига модифицированных образцов при $T_3 = 1373\text{--}1473$ К. Смещение положения дифракционных пиков в область меньших углов (рис. 1) свидетельствует об увеличении объема псевдокубической

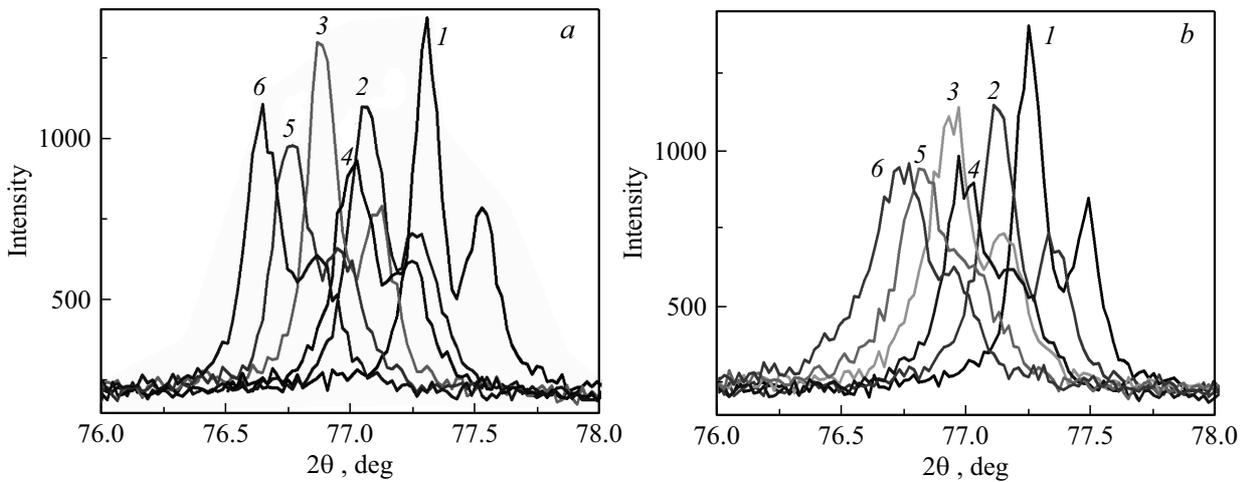


Рис. 1. Участки дифрактограмм, соответствующие дифракционным пикам с $h^2 + k^2 + l^2 = 10$, модифицированных образцов системы $(1 - y)[(1 - x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3] - y\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ с $x = 0.05$ (1–3) и 0.10 (4–6), $y = 0$ (1, 4), 0.1 (2, 5), 0.2 (3, 6) (a), модифицированных образцов $(1 - y)[(1 - x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3] - y\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ с $x = 0.05$ (1–3) и 0.10 (4–6), $y = 0$ (1, 4), 0.1 (2, 5), 0.2 (3) (b).

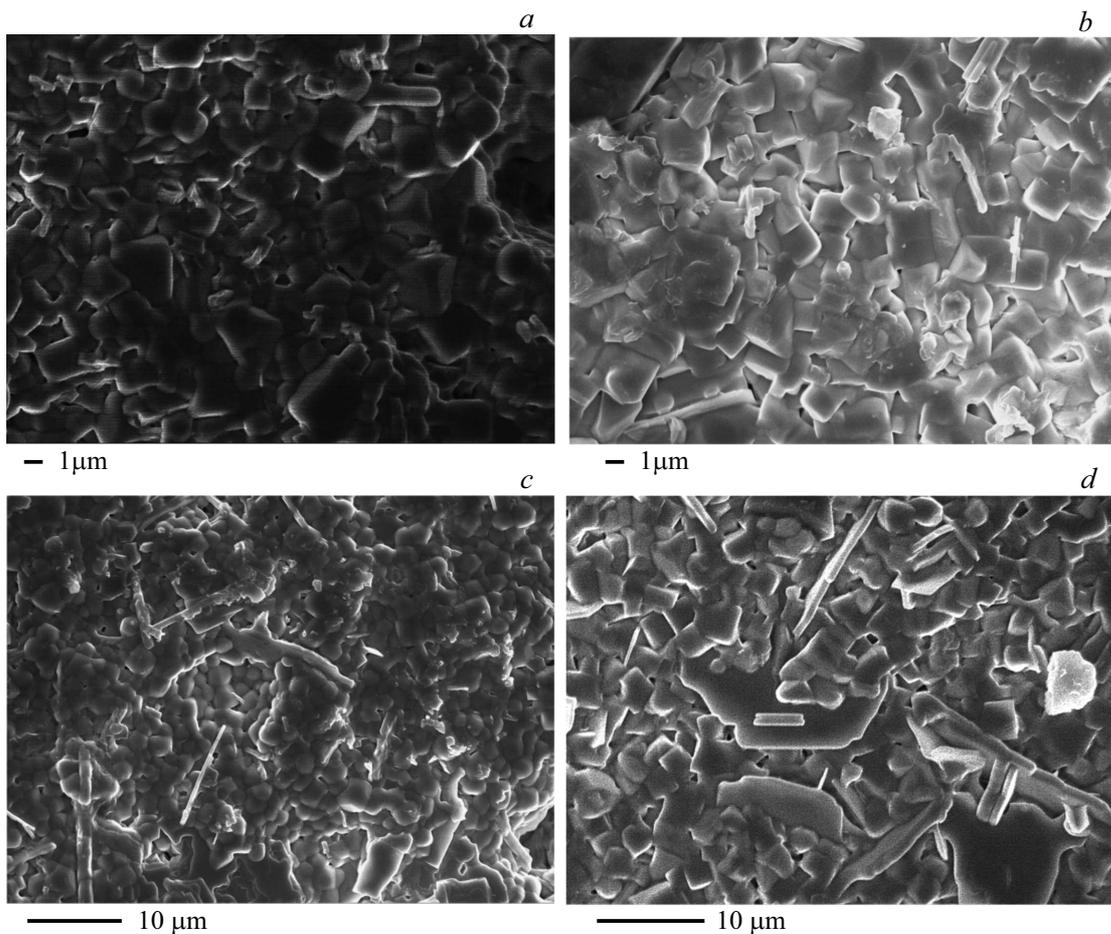


Рис. 2. Микрофотографии поверхности модифицированных образцов керамик $(1 - y)[(1 - x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3] - y\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ с $x = 0.05$, $y = 0$ (a), $x = 0.05$, $y = 0.2$ (b), $x = 0.1$, $y = 0.1$ (c), $x = 0.1$, $y = 0.2$ (d). Масштабные полоски: $1 \mu\text{m}$ (a, b) и $10 \mu\text{m}$ (c, d). Образцы получены при $T_1 = 973 \text{ K}$, $T_2 = 1173 \text{ K}$ (6 h), $T_3 = 1373 \text{ K}$ (1 h).

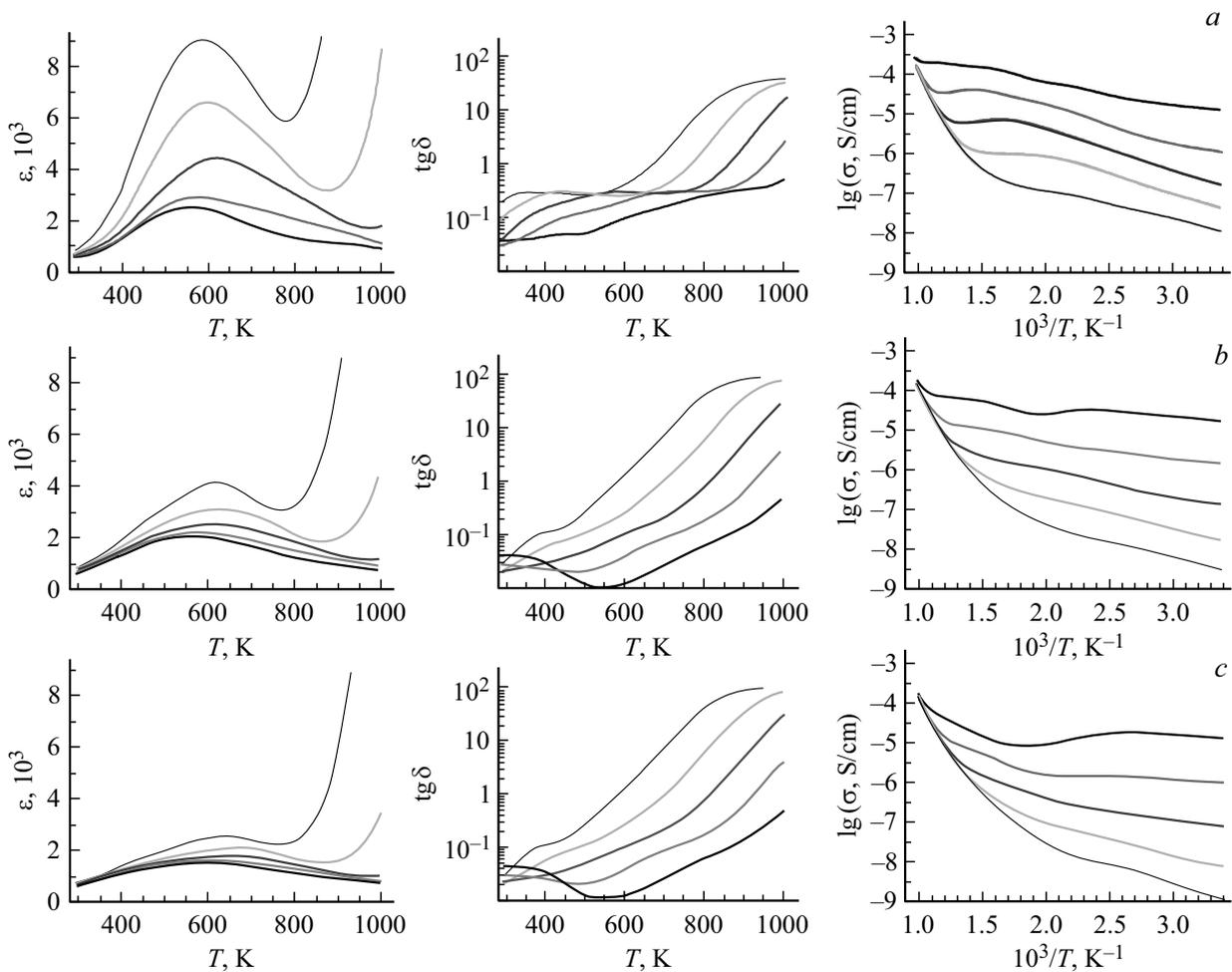


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$, тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta(T)$ и логарифма электропроводности $1/1000 \lg \sigma(1/T)$ модифицированных керамик $(1-y)[(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3] - y\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ с $x = 0.05$ (a–c), 0.10 (d–f), $y = 0$ (a, d), 0.1 (d, e) и 0.2 (c, f), измеренных на частотах $f = 100 \text{ Hz}$, 1 , 10 , 100 kHz , 1 MHz . Образцы получены при $T_1 = 973$, $T_2 = 1173$ (6 h), $T_3 = 1373 \text{ K}$ (1 h).

ячейки перовскита в результате замещения катионов А- (Na^{1+} и Bi^{3+}) и В- (Ti^{4+}) катионами с большими ионными радиусами (Ba^{2+} , K^{1+} и Mg^{2+} соответственно). Наблюдаемое уширение пиков на дифрактограммах образцов с $x = 0.2$ свидетельствует о формировании тетрагональной симметрии решетки образцов NBT-VT с $x = 0.2$, $y = 0$ в соответствии с данными работ [4–6]. Добавление оксида ВМТ и хлорида КС1 стимулируют формирование псевдокубической решетки.

Микроструктура модифицированных образцов NBT-VT-MBT и NBT-VT-KCl характеризуется изометричными зернами размером $\sim 1\text{--}5 \mu\text{m}$ (рис. 2). Согласно данным элементного анализа, катионы меди входят в решетку основной фазы.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости характеризуются слабо выраженными аномалиями при температурах $\sim 400 \text{ K}$ и выраженными максимумами при $T_m \sim 580\text{--}610 \text{ K}$ (рис. 3, 4). При температурах выше $\sim 700 \text{ K}$ выявлены эффекты диэлектрической релаксации, указывающие на присутствие вакансий в подрешетке кислорода.

Фазовые переходы вблизи 400 K демонстрируют выраженное релаксорное поведение, указывающее на присутствие полярных областей в неполярной матрице. Это подтверждается данными ГВГ и согласуется с рассмотрением составов NBT–BaTiO₃ из области МФГ как состоящих из сегнетоэлектрических кластеров, внедренных в неполярную матрицу [7,8]. Нами установлено, что при комнатной температуре интенсивность сигнала ГВГ q образцов NBT-VT изменяется от $q \approx 6$ ($x = 0.05$) до $q \approx 50$ ($x = 0.2$) [9]. Эти значения существенно выше значений $I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ для стандартного порошка $\alpha\text{-SiO}_2$ и подтверждают, таким образом, нецентросимметричную структуру оксидов. С другой стороны, эти значения q на 2 порядка ниже сигнала ГВГ, типичного для сегнетоэлектриков, что соответствует природе МФГ составов NBT–VT, рассматриваемых как состоящих из сегнетоэлектрических ромбоэдрических кластеров, внедренных в неполярную тетрагональную матрицу, существующую в широком интервале температур вплоть до $\sim 800 \text{ K}$ [7,8]. Зарядовый беспорядок в А-позициях, занимаемых случайным образом распределенными раз-

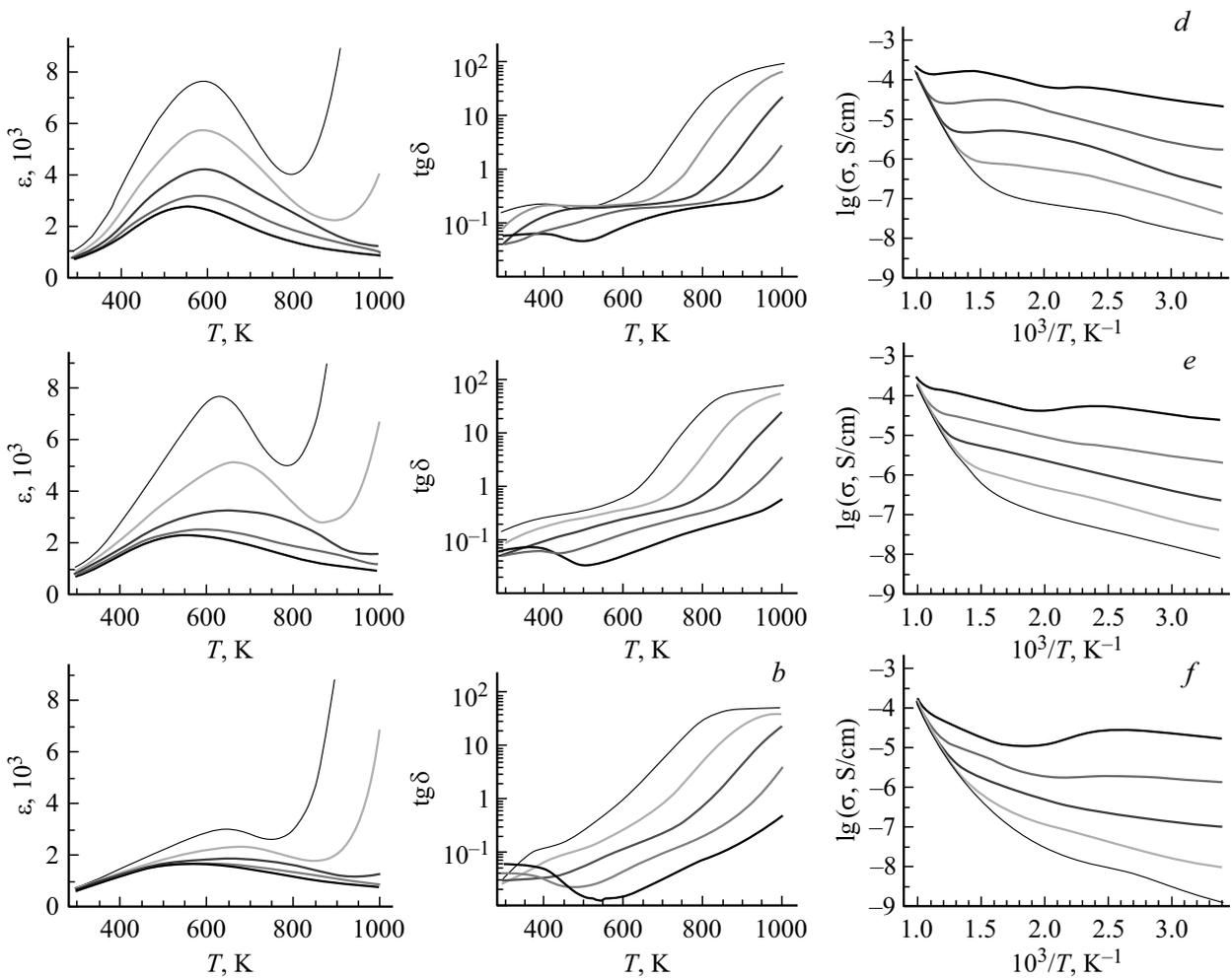


Рис. 3 (продолжение).

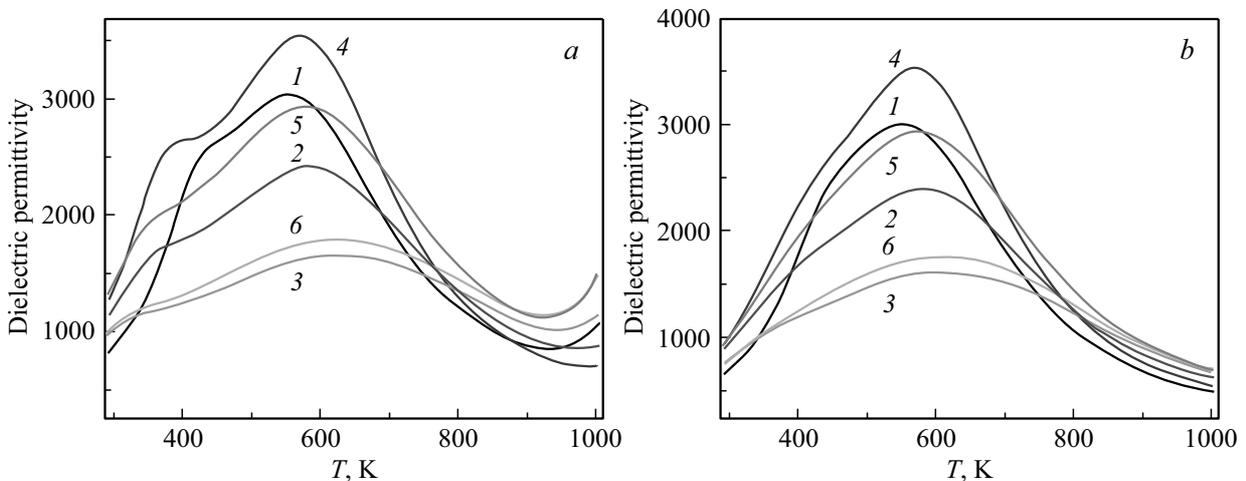


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ модифицированных образцов $(1-y)[(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3]-y\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ с $x = 0.05$ (1–3) и 0.10 (4–6), $y = 0$ (1, 4), 0.1 (2, 5) и 0.2 (3, 6), измеренных на частотах $f = 1 \text{ kHz}$ (a) и 1 MHz (b).

нозарядовыми катионами (Bi^{3+} , Na^+ , Ba^{2+} , K^+ и Li^+), приводит к формированию случайных электрических полей, влияющих на локальный баланс между смещениями из центральных позиций катионов в позициях В и А решетки перовскита, способствуя локальным корреляциям диполей и формированию релаксационных свойств образцов [8].

Электропроводимость и диэлектрические потери образцов, измеренные при комнатной температуре, уменьшаются при увеличении содержания МВТ, тогда как относительная диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре ϵ_{rt} остается на достаточно высоком уровне ($\epsilon_{rt} = 700\text{--}1200$ при $f = 1\text{ kHz}$) для образцов NBT-VT-VMT с $x = 0.05$, $y = 0\text{--}0.2$; $x = 0.1$, $y = 0.1$ и 0.2 , $x = 0.2$, $y = 0.2$. Эти образцы имеют сравнительно низкие диэлектрические потери (3.6–5%). Керамики NBT-VT, модифицированные KCl, характеризуются наибольшими значениями $\epsilon_{rt} = 1080\text{--}1350$ при значениях $\text{tg } \delta = 7.4\text{--}8\%$ при $x = 0.0\text{--}0.075$. Их электропроводимость изменяется немонотонным образом: немного повышается при $y = 0\text{--}0.075$, затем понижается при $y > 0.075$, указывая на уменьшение количества вакансий в позициях А и в подрешетке кислорода.

4. Заключение

Изучены особенности фазообразования, параметры структуры, микроструктура и диэлектрические свойства керамик составов из области морфотропной фазовой границы в системе $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$, модифицированных $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, а также легкоплавкими добавками KCl, NaCl–LiF, CuO и MnO_2 . Полученные результаты свидетельствуют об улучшении диэлектрических характеристик изученных керамик, модифицированных гетеровалентными добавками по катионным подрешеткам А и В.

Список литературы

- [1] S.V. Vakhrushev, V.A. Isupov, B.E. Kvyatkovsky, N.M. Okuneva, I.P. Pronin, G.A. Smolensky, P.P. Syrnikov. *Ferroelectrics* **63**, 153 (1985).
- [2] P.K. Panda. *J. Mater. Sci.* **44**, 5049 (2009).
- [3] J. Rodel, K.G. Webber, R. Dittmer, Wook Jo, M. Kimura, D. Damjanovic. *J. Euro. Ceram. Soc.* **35**, 1659 (2015).
- [4] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 2236 (1991).
- [5] C. Ma, X. Tan, E. Dul'kin, M. Roth. *J. Appl. Phys.* **108**, 104105 (2010).
- [6] F. Cordero, F. Craciun, F. Trequattrini, E. Mercadelli, C. Galassi. *Phys. Rev. B* **81**, 144124 (2010).
- [7] V.V. Shvartsman, D.C. Lupascu. *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 1 (2012).
- [8] W. Kleemann. *Int. J. Mod. Phys. B* **7**, 2469 (1993).
- [9] E.D. Politova, N.V. Golubko, G.M. Kaleva, A.V. Mosunov, N.V. Sadovskaya, D.A. Belkova, S.Yu. Stefanovich. *Proceedings of the 2017 Joint IEEE/ISAF/IWATMD/PFM Symposium, Atlanta, Georgia, USA, 7-11 May 2017*, p. 75.