ШЕСТОЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ МОЛОДЕЖНЫЙ СИМПОЗИУМ

Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов

(Анализ современного состояния и перспективы развития)

Physics of lead-free piezoactive and related materials

(Analysis of current state and prospects of development)

LFPM 2017

02-06 СЕНТЯБРЯ

Сборник трудов

Том II

2017
ГОД ЭКОЛОГИИ
В РОССИИ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Научно-исследовательский институт физики

ЮЖНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН

Молодежный физико-технический научно-инновационный
центр ЮФУ–ЮНЦ РАН
Совместный студенческий научно-исследовательский институт
физического материаловедения ЮНЦ РАН – НИИ физики ЮФУ

Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов

Анализ современного состояния и перспективы развития

(LFPM-2017)

Выпуск 6

Труды
Шестого Международного междисциплинарного
молодежного симпозиума

(Ростов-на-Дону – Туапсе, 2–6 сентября 2017 г.)

Том 2

Ростов-на-Дону – Таганрог
2017

УДК 620.22:537.226.86(063)
ББК 32.843.4я43
Ф503

Подготовка и проведение симпозиума LFPM-2017, а также выпуск сборника трудов симпозиума осуществлены при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания (проекты № 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9) и группы компаний «Кордон»

Редакционная коллегия:
Резниченко Л. А. – доктор физико-математических наук, профессор, зав. отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону;
Вербенко И. А. – доктор физико-математических наук, директор НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону;
Павелко А. А. – кандидат физико-математических наук, директор молодежного физико-технического научно-инновационного центра ЮФУ – ЮНЦ РАН, зав. лабораторией диэлектрических и пьезоэлектрических измерений отдела активных материалов НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону;
Андрюшина И. Н. – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики Южного федерального университета

Ф503 **Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Анализ современного состояния и перспективы развития (LFPM-2017)** = Physics of Lead-Free Piezoactive and Related Materials (Analysis of Current State and Prospects of Development) (LFPM-2017). Вып. 6 : труды Шестого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума (Ростов-на-Дону – Туапсе, 2–6 сентября 2017г.) : в 2 т. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2017.
ISBN 978-5-9275-2471-6
Т.2.– 488 с.: ил.
ISBN 978-5-9275-2473-0 (Т. 2)

В сборнике представлены труды Шестого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Анализ современного состояния и перспективы развития», посвященного проблемам разработки, создания, исследования и перспективам практического применения бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов, проходившего в Туапсе 2–6 сентября 2017 г.

Сборник предназначен для научных работников, преподавателей, аспирантов, студентов и прочих интересующихся современной наукой людей.

Публикуется в авторской редакции.

ISBN 978-5-9275-2473-0 (Т. 2) УДК 620.22:537.226.86(063)
ISBN 978-5-9275-2471-6 ББК 32.843.4я43

© Южный федеральный университет, 2017
© Южный научный центр РАН, 2017

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТА В ОБЛАСТИ МОРФОТРОПНЫХ ГРАНИЦ В СИСТЕМЕ $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$–$(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ – $BiFeO_3$

Митрофанова А.В.[1], Фортальнова Е.А.[1, 2], Сафроненко М.Г.[1], Политова Е.Д.[2], Мосунов А.В.[2]
[1] *Российский университет дружбы народов, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6, chemistann@gmail.com*
[2] *Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Россия, 105064, Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12, стр. 6*

Исследовано фазообразование и физико-химические свойства перовскитоподобных твердых растворов в системах составов $(1\text{-}y)[(1\text{-}x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3 – x(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3] – yBiFeO_3$, где $x = 0.15$, $y = 0.0–0.6$, $\Delta y = 0.1$ (***NB1***) и $(1\text{-}y)[(1\text{-}x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3 – x(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3] – yBiFeO_3$, где $x = 0.25$, $y = 0.0–0.6$, $\Delta y = 0.1$ (***NB2***). Установлено увеличение объёма элементарной ячейки и температуры Кюри (T_C) с ростом y. Выявлен немонотонный характер концентрационных зависимостей диэлектрических характеристик твёрдых растворов в интервале $0.1 \le y \le 0.2$, что указывает на прохождение морфотропной границы внутри этого концентрационного интервала.

STRUCTURE AND FERROELECTRIC PROPERTIES OF LEAD-FREE CERAMICS NEAR MORPHOTROPIC PHASE BOUNDARY $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$–$(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ – $BiFeO_3$

A.V. Mitrofanova [1], E.A. Fortalnova [1, 2], M.G. Safronenko [1], E.D. Politova [2], A.V. Mosunov [2]
[1] *Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), 117198, Miklukho-Maklaya str. 6, 117198, Moscow, Russia, chemistann@gmail.com*
[2] *L.Ya.Karpov Institute of Physical Chemistry, Obukha s.-st., 3, Moscow, 105064, Moscow, Russia*

Phase formation and physical - chemical properties of $(1\text{-}y)[(1\text{-}x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3 – x(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3] – yBiFeO_3$, где $x = 0.15$, $y = 0.0–0.6$, $\Delta y = 0.1$ (***NB1***) and $(1\text{-}y)[(1\text{-}x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3 – x(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3] – yBiFeO_3$, где $x = 0.25$, $y = 0.0–0.6$, $\Delta y = 0.1$ (***NB2***) was studied. The $BiFeO_3$ addition stimulated increase in the unit cell volume and in the Curie temperature Tc. The region of the morphotropic phase transition is located in the composition range of $0.1 \le y \le 0.2$ according to the concentration dependences of the dielectric characteristics.

В настоящее время перовскиты и перовскитоподобные соединения обрели широкое применение и стали основой для создания многих функциональных материалов, вследствие простоты кристаллической структуры и большого разнообразия составов [1].

Особое внимание привлекают к себе висмут содержащие системы со структурой перовскита в связи с поиском сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических материалов, не содержащих экологически вредного свинца и удовлетворяющих современным техническим требованиям [2].

Выбор бессвинцовых титанатов натрия висмута (или NBT) и калия висмута (или KBT) в качестве базовых компонентов обусловлен тем, что они образуют непрерывный ряд твёрдых растворов, а составы NBT:KBT≈4:1 проявляют наилучшие пьезоэлектрические свойства [8]. Введение в состав твёрдых растворов на основе NBT–KBT известного сегнетоэлектрика – феррита висмута $BiFeO_3$, являющегося структурным аналогом NBT и KBT, и также обладающего высокой температурой Кюри (T_C=810°C), представляет интерес не только с точки зрения улучшения функциональных свойств керамик на основе NBT–KBT, но также с позиции исследования фазовых равновесий в такой системе и определения в ней областей морфотропных фазовых границ.

Синтез твёрдых растворов проводили по керамической технологии из карбонатов калия и натрия и оксидов висмута(III), железа(III) и титана(IV). Фазообразование и физико-химические свойства твёрдых растворов исследовали методами РФА (ДРОН-3 и ДРОН-7, $\lambda Cu_{K\alpha}$ = 1.54056 Å), ДТА (SDT Q–600, ΔT = 25–1000°C, υ = 5 град/мин), ИК-спектроскопии (Nicolet 6700, 4000–400 см$^{-1}$ в таблетках с KBr, НПВО (Pike), алмаз) и диэлектрической спектроскопии (HP 4284A, ΔT = 25–1000°, f = 100 Гц – 1 МГц (1 В), Ag-электроды).

Взаимодействие исходных компонентов в исходной шихте ***NB1***, ***NB2*** протекает в области температур ~ 550–700°C, независимо от состава (*x*, *y*). Потеря массы, связанная с удалением CO_2 из исходных карбонатов в результате взаимодействия компонентов начинается во всех смесях при температуре ~ 550°C. Данную температуру можно считать температурой начала реакции (рис.1). С учётом этого, для изучения процессов, протекающих при образовании твёрдых растворов ***NB1***и ***NB2*** были выбраны следующие условия: T_1=800°C (6 часов), T_2=980°C (6 часов) с промежуточной перешихтовкой. В дальнейшем, вторая стадия синтеза была проведена повторно при T_2= 1050°C (3 часа) для получения плотных керамик ***NB1***и ***NB2*** составов с *y*= 0.0–0.3.

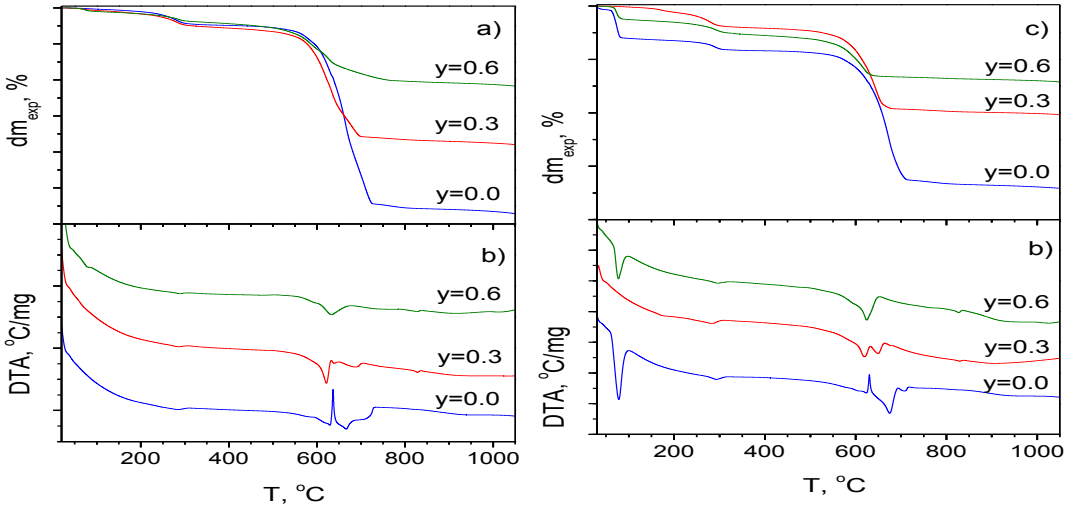

Рисунок 1. ДТА исходных смесей системы NB1(a, b) и NB2 (c, d).

Согласно результатам РФА на первой стадии синтеза в составе всех образцов преобладает фаза твердого раствора на основе титаната натрия висмута. Все образцы являются многофазными. Найденные на этой стадии фазы относятся к твердым растворам на основе NBT и феррита висмута и их слоистых производных (табл.1).

Таблица 1.

Фазовый состав образцов ***NB1*** и ***NB2*** на разных стадиях ситеза (* - присутствие фазы наиболее выражено на дифрактограммах)**.**

	Состав, *y*	Фазы
T_1 = 800°C (6 часов)	0.0	$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$*, $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$
	0.1	$Bi_5FeTi_3O_{15}$*, $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$
	0.2 – 0.6	$Bi_5FeTi_3O_{15}$, $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$*, $BiFeO_3$*, $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$
T_2 = 980°C (6 часов)	0.0 – 0.2	$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$*
	0.3 – 0.5	$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$*, $Bi_5FeTi_3O_{15}$ (следы)
	0.6	$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$*
T_2 = 1050°C (3 часа)	0.0 – 0.3	$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$*

Отжиг образцов ***NB1*** и ***NB2*** при T_2 = 980°C (6 часов) приводит к завершению фазообразования в последних образцах обеих систем (*y* = 0.5, 0.6). В середине рядов (*y* = 0.3, 0.4), кроме основной фазы перовскитоподобного твердого раствора на основе NBT, установлено присутствие фазы слоистого титаната железа висмута в следовых количествах (рис. 2).

В начальных составах обеих серий (*y* = 0.0 - 0.2) на этой стадии также образуются гомогенные твёрдые растворы. Однако керамики этих составов характеризовались низкой плотностью, поэтому был проведен дополнительный отжиг при 1050°C. Этот отжиг существенно увеличивает плотность керамик и не приводит к изменению фазового состава

первых образцов ряда, а в образце с y = 0.3 завершается фазообразование твёрдого раствора (табл.1).

Смещение рефлексов на дифрактограммах полученных твёрдых растворов ***NB1***, ***NB2*** в область меньших углов 2θ указывает на увеличение объёма элементарной ячейки с ростом y и косвенно подтверждает частичное замещение катионов Ti^{4+} ионами Fe^{3+} (рис.2).

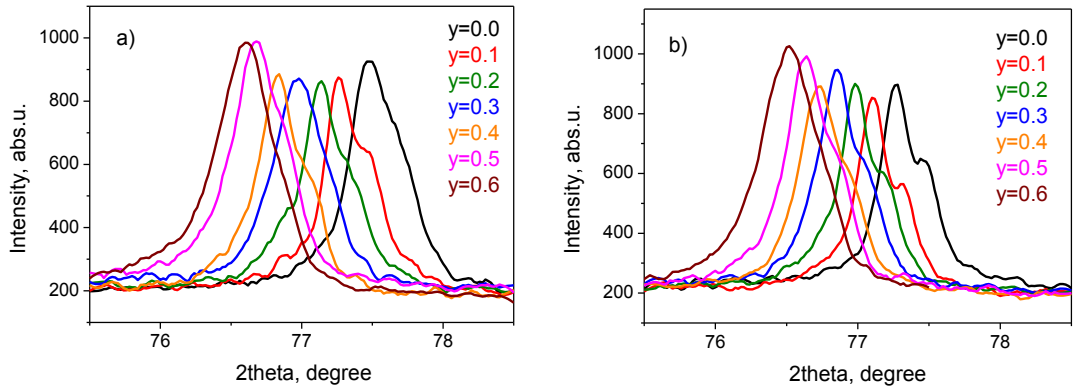

Рисунок 2. Профиль рефлекса с *hkl* = 310 на дифрактограммах твёрдых растворов систем ***NB1***(a) и ***NB2***(b) после отжига при T_2 = 980оС (6 часов).

Профиль характеристического рефлекса с *hkl* = 310 на дифрактограммах образцов систем ***NB1***, ***NB2*** позволяет предположить, что полученные твердые растворы характеризуются ромбоэдрическим искажением элементарной ячейки [3]. С увеличением значения y средний параметр перовскитной ячейки ($\bar{a} = V^{1/3}$, Å) в обеих системах возрастает, что связано с введением в подрешетку титана катионов железа(III) с большим ионным радиусом. В системе ***NB2*** средний параметр перовскитной ячейки характеризуется более высокими значениями по сравнению с аналогичным средним параметром системы ***NB1,*** вследствие большей концентрации катионов K^+ в подрешетке А перовскитной структуры (ABO_3) (рис. 3).

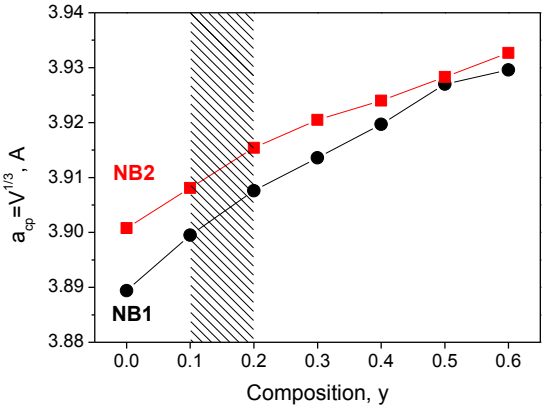

Рисунок 3. Концентрационная зависимость среднего параметра элементарной ячейки (a = V1/3,Å) твердых растворов ***NB1*** и ***NB2.***

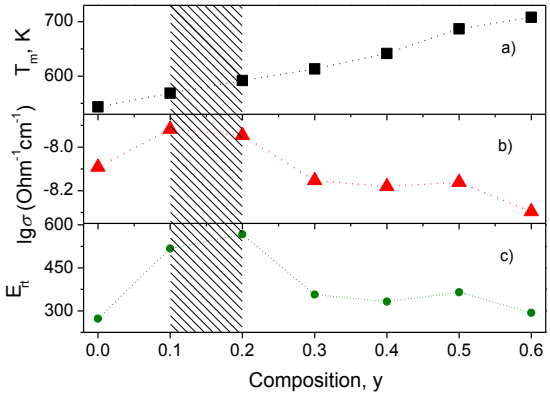

Рисунок 4. Концентрационные зависимости значений Tm (a), lgσ(b) и ε_{rt}(c) для образцов системы NB1, полученных при T_1 = 980°C (6 часов), T_2 = 1050°C (3 часа), измеренных при f= 1 кГц.

Результаты ИК-спектроскопического анализа подтверждают данные РФА об образовании перовскитоподобного твёрдого раствора в образцах систем ***NB1***, ***NB2***. Все полученные спектры характеризуются одинаковым набором полос поглощения, что указывает на их изоструктурность. Проявляющиеся в ИК-спектрах всех исследованных образцов широкие полосы поглощения в диапазоне волновых чисел ~ 980–780 см$^{-1}$ и ~ 780–445 см$^{-1}$ характеризуют валентные колебания связей Ме–О в октаэдрах BO_6 структуры перовскита с тетрагональным искажением. Однако, в спектрах образцов начала ряда с y = 0.0 – 0.3 наблюдается расщепление полос поглощения, указывающее на более низкий тип симметрии кристаллической решётки.

полученные данные позволяют предположить присутствие в образцах обеих исследованных систем твёрдых растворов с различными типами искажений элементарной перовскитной ячейки - тетрагональным и ромбоэдрическим, что является характерным признаком морфотропной границы.

На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости (ε) и логарифма проводимости (lg σ), которые имеют одинаковый общий вид для всех образцов обеих систем, проявляются частотно зависимые и частотно независимые аномалии. Частотно зависимые относятся к релаксационным процессам, а частотно независимые – к морфотропному фазовому переходу. Температура этого перехода значительно возрастает с ростом y (рис. 4(а)).

Анализ зависимостей диэлектрических характеристик твёрдых растворов ***NB1***, ***NB2*** выявил немонотонный характер их концентрационной зависимости в интервале $0.1 \leq y \leq 0.2$. Отклонения от монотонности указывают на прохождение морфотропной границы внутри этого концентрационного интервала (рис. 4).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 15-03-03269).

Литература.

1. Акбашев А.Р., Кауль А.Р. Структурные и химические аспекты создания материалов со свойствами мультиферроиков // Успехи химии. 2011. Т. 80. Вып. 12. С. 1211-1230.
2. Олехнович Н.М., Пушкарев А.В., Радюш Ю.В. Диэлектрические характеристики релаксорного состояния перовскитной керамики $0.9(Na_{1-x}K_xBi)_{1/2}TiO_3{-}0.1Bi(ZnTi)_{1/2}O_3$ вблизи морфотропной фазовой границы // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. Вып. 10.
3. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричества. // М.: Атомиздат, 1972. –248с.
4. Anjali K., Ajithkumar T. G., Joy P. A. Correlations between structure, microstructure, density and dielectric properties of the lead-free ferroelectrics $Bi_{0,5}(Na,K)_{0,5}TiO_3$ // Journal of Advanced Dielectrics. 2015. V. 5. №4.
5. Zhou C., Liu X., Li W.Z., Yuan C. Structure and piezoelectric properties of $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$-$K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$-$BiFeO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. // Materials Chemistry and Physics. 2009. V. 114(2-3), PP. 832-836.
6. Choi J. H., Yoshimura T., Fujimura N. Effects of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ on the electrical properties of $BiFeO_3$-based thin films // Japanese Journal of Applied Physics. 2016. V.55.
7. Hussain A., Maqbool A., Malik1 R. A., Kim M. H., Song T. K., Kim W. J. Structural and electromechanical properties of $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ ceramics produced by different synthesis routes // Indian Journal of Physics. 2016. V. 90(2), PP. 131-138.
8. Isupov V. A. Ferroelectric $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ and $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ Perovskites and Their Solid Solutions // Ferroelectrics. –2005. V. 315(1).
9. Krad I., Bidault O., Geoffroy N., Maaoui M. EL Preparation and characterization of $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ particles synthesized by a stirring hydrothermal method // Ceramics International. 2016. V. 42, PP. 3751-3756.
10. Scott J. F. Applications of modern ferroelectrics // Science. 2007. №315, P. 954.

Научное издание

Физика бессвинцовых
пьезоактивных и родственных материалов

Анализ современного состояния и перспективы развития

(LFPM-2017)

Выпуск 6

Труды
Шестого Международного междисциплинарного
молодежного симпозиума

(Ростов-на-Дону – Туапсе, 2–6 сентября 2017 г.)

Том 2

Научное редактирование – проф. Резниченко Л. А.
Техническое редактирование – Андрюшина И. Н.

Подписано в печать 28.08.2017.
Формат 60×84 1/8. Усл. печ. л. 56,73. Уч.-изд. л. 52,46.
Бумага офсетная. Тираж 100 экз. Заказ № 5905.

Отпечатано в отделе полиграфической, корпоративной и сувенирной продукции
Издательско-полиграфического комплекса КИБИ МЕДИА ЦЕНТРА ЮФУ
344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 200/1. Тел. (863) 247-80-51.