

Структурное состояние и морфология композитов $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$

Д. В. Карпинский¹, С. И. Латушко^{1*}, С. А. Гурецкий¹, Т. В. Латушко²

¹ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,
ул. П. Бровки, д.19, 220072 г. Минск, Беларусь

²Белорусский государственный медицинский университет,
пр. Дзержинского, 83-15, 220083 г. Минск, Беларусь

* e-mail: latushkasi@physics.by

Аннотация

Получены композиты $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ с $x = 0.1 - 0.4$ и изучена их кристаллическая структура методом дифракционного рентгеновского анализа. Результаты указывают на то, что композиты $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ характеризуются однородной структурой перовскита, в диапазоне концентраций $0.15 \leq x \leq 0.30$ наблюдается фазовый переход из ромбоэдрической структуры в структуру с тетрагональным типом искажений элементарной ячейки. Увеличение концентрации ионов свинца и титана приводит к снятию ромбоэдрических искажений элементарной ячейки, при этом уменьшается объем решетки, что обусловлено разностью ионных радиусов ионов Bi и Pb.

Ключевые слова: композиты, титанат свинца, структурные фазовые переходы, морфотропная фазовая граница.

Введение

С момента разработки цирконат-титанат свинца (ЦТС, англ. PZT, химическая формула - $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) – основного пьезоэлектрического материала электронной промышленности прошло около 70-ти лет, однако активно разрабатываемые в последние десятилетия новые пьезоэлектрические материалы так и не смогли заменить его в полной мере. Следует отметить, что высокие параметры пьезо- и диэлектрических свойств электрокерамики на основе PZT обусловлены химическим составом твердых растворов, который соответствует морфотропной фазовой границе (МФГ) между тетрагональной и ромбоэдрической фазами [1, 2]. Известно, что составы в области морфотропных фазовых границ проявляют аномально высокие параметры диэлектрических и пьезоэлектрических свойств в результате повышенной поляризуемости, возникающей в результате тесной взаимосвязи между двумя эквивалентными энергетическими состояниями, что способствует переориентации поляризации в сегнетоэлектрических доменах. Анализ химического состава сложных оксидных систем указывает на наличие альтернативных твердых растворов с химическими составами вблизи МФГ, а именно систем перовскитов с общей формулой $\text{Pb}(\text{B}_1\text{B}_2)\text{O}_3$, где $\text{B}_1 = \text{Mg}^{+2}, \text{Zn}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Sc}^{+3}$, $\text{B}_2 = \text{Nb}^{+5}, \text{Ta}^{+5}, \text{W}^{+6}$. Достичь еще более высоких показателей пьезо- и диэлектрических свойств можно химическим замещением, при котором температура Кюри становится близка к комнатной температуре, однако при этом значительно увеличивается термозависимость функциональных параметров, уменьшается стабильность поляризации. Анализ литературных источников позволяет сделать вывод о том, что структурный параметр Гольдшмидта (коэффициент толерантности, t) является важным критерием оценки стабильности не только перовскитной структуры, но и устойчивости структурного состояния твердых растворов в области МФГ [1]. Известно, что перовскитные системы $\text{Bi}(\text{Sc}, \text{In}, \text{Yb})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ будут характеризоваться параметром Гольдшмидта менее единицы, иметь метастабильное структурное состояние в области МФГ и обладать температурами перехода в неполярное структурное состояние выше температуры Кюри для исходного PZT ($T_c = 386^\circ\text{C}$) [3,4]. Так, система $(1-x)\text{BiScO}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ характеризуется

морфотропной фазовой границей «тетрагонал-ромбоэдр» при $x \sim 0.64$. В системе $(1-x)\text{BiInO}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ составы в области МФГ ($x \sim 0.7$) характеризуются температурами перехода в неполярное структурное состояние $T_c \geq 570$ °С.

Экспериментальная часть

Система твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ с $x = 0.1 - 0.4$ была получена методом твердофазных реакций. Для получения твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ с $x = 0.1 - 0.4$ использовались простые оксиды Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO и TiO_2 . Реагенты были смешаны в стехиометрических количествах в агатовой ступке путем измельчения в течение 1 часа в среде ацетона, спрессованы в цилиндрической формы таблетки под давлением 5 т/см^2 с последующим помещением в печь при 800 °С в течение 2 часов на платиновой пластине. Далее образцы были повторно измельчены и смешаны с несколькими мл. водного поливинилового спирта (ПВА) с концентрацией 6 %, а затем повторно спрессованы в таблетки диаметром 10 мм с приложением давления 6 т/см^2 . Затем таблетки выдерживали при температуре 600 °С в течение 1 ч для выжигания связующего ПВА. После чего таблетки синтезировали при температуре ≥ 1000 °С в зависимости от концентрации x . Исследования составов методом дифракции рентгеновского излучения проводились при помощи дифрактометра Adani PowDiX 600 с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ излучения. Анализ дифракционных данных проводился методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью программного комплекса FullProf.

Результаты и обсуждение

Оценка фазовой чистоты твердых растворов на основании данных рентгеноструктурной дифракции подтвердило отсутствие примесных фаз с точностью до стандартной погрешности метода (~ 3 %). Отсутствие примесных фаз подтверждено для всех исследуемых составов независимо от схемы химического замещения, используемой на этапах синтеза Bi -содержащей пьезоэлектрической керамики со структурой перовскита (рисунок 1).

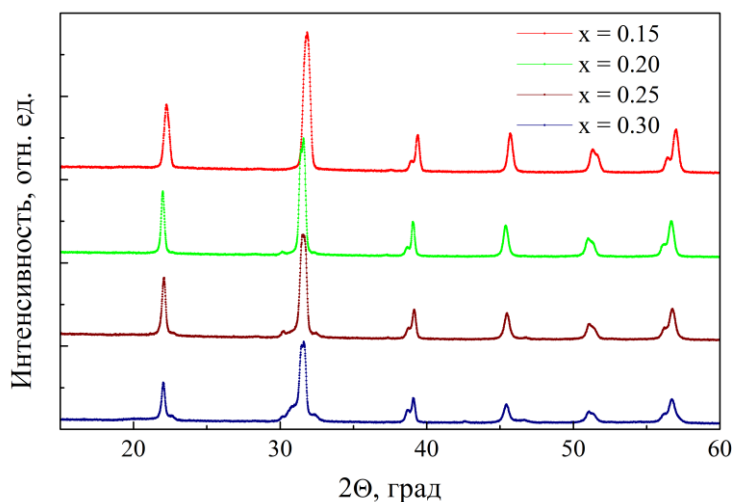


Рисунок 1. Спектры рентгеновской дифракции составов $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ ($0.15 \leq x \leq 0.30$)

Составы $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ ($0.15 \leq x \leq 0.30$) характеризуются структурным переходом из фазы с ромбоэдрическим типом искажения элементарной ячейки в фазу с тетрагональным типом искажений элементарной ячейки. Анализ дифракционных спектров позволил установить, что увеличение концентрации ионов свинца и титана приводит к снятию ромбоэдрических искажений элементарной ячейки, при этом уменьшается объем решетки, что обусловлено разностью ионных радиусов ионов Bi и Pb . Указанный структурный фазовый переход сопровождается переходом из состояния с дальним сегнетоэлектрическим порядком

в состояние с ближним порядком полярно-активной фазы, т.н. релаксорное состояние, так как ромбоэдрическая фаза является полярно активной, ввиду характера смещения ионов в А- и В-подрешетках перовскита.

На рисунке 2 представлена уточненная дифрактограмма однофазного состава $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ с $x = 0.25$. Увеличение концентрации PbTiO_3 приводит к уменьшению ромбоэдрических искажений, структура составов с содержанием ионов свинца и титана от 20 до 30 мол. % успешно описывается в модели, предполагающей сосуществование ромбоэдрической и тетрагональной фаз. Химическое замещение приводит к постепенному уменьшению ромбоэдрических искажений, о чем можно судить по эволюции рефлексов, характерных для ромбоэдрических искажений.

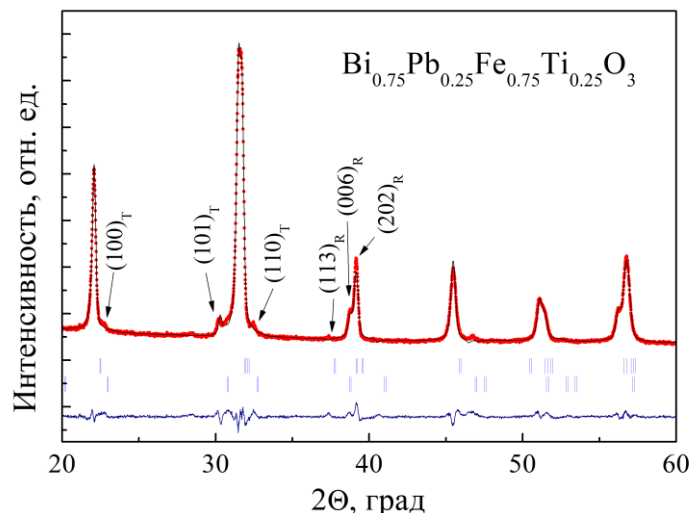


Рисунок 2. Уточненный спектр рентгеновской дифракции состава $\text{Bi}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$

Заключение

Композиты $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ характеризуются однородной структурой перовскита, в диапазоне концентраций $0.15 \leq x \leq 0.30$ наблюдается фазовый переход из ромбоэдрической структуры в структуру с тетрагональным типом искажений элементарной ячейки. Увеличение концентрации ионов свинца и титана приводит к снятию ромбоэдрических искажений элементарной ячейки, при этом уменьшается объем решетки, что обусловлено разностью ионных радиусов ионов Bi и Pb.

Благодарность (финансирование)

Работа поддержана Белорусским Республиканским Фондом Фундаментальных Исследований (грант № Ф24КИТГ-007).

Список использованных источников:

- [1] R.E. Eitel [и др.] Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 5999.
- [2] S. Yasuyoshi [и др.] Nature 432 (7013) (2004) 84.
- [3] S. Alp [и др.] J. Appl. Phys. 106(1) (2009) 014102.
- [4] R. Duan [и др.] J. Mater. Res. 19(7) (2004) 2185.

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ
«НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ
НАУК БЕЛАРУСИ ПО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ»
(Институт Физики Твердого Тела и Полупроводников)



АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

СБОРНИК ДОКЛАДОВ
XI Международной научной конференции

19 – 23 мая 2025 г.

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
Минск • 2025