

СТРУКТУРА, МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ $(\text{Na},\text{Sr})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

© 2023 г. Г. М. Калева^{1,*}, Е. Д. Политова¹, А. В. Мосунов², С. Ю. Стефанович²,
Т. С. Ильина³, Д. А. Киселев³, Н. В. Садовская⁴

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

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

³Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

⁴Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: kaleva@nijfi.ru

Поступила в редакцию 26.12.2022 г.

После доработки 11.01.2023 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

Методом твердофазного синтеза получены однофазные керамические образцы новых составов $(\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x = 0-0.5$), в том числе модифицированные добавками оксидов SiO_2 и ZnO , и изучены их кристаллическая структура, микроструктура, диэлектрические, нелинейные оптические и локальные пьезоэлектрические свойства. Установлены формирование фазы со структурой перовскита с псевдокубической элементарной ячейкой во всех синтезированных образцах и увеличение объема ячейки в результате частичного замещения катионов структуры перовскита. Выявлено снижение температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов, подтвержденных методами диэлектрической спектроскопии и генерации второй гармоники лазерного излучения, в тетрагональную параэлектрическую фазу. Для синтезированных образцов в режиме переключения поляризации получены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса, подтверждающие переключение сегнетоэлектрической поляризации.

DOI: 10.31857/S002347612360043X, EDN: EDKICO

ВВЕДЕНИЕ

Обеспечение лидирующих позиций в электронной керамической индустрии предусматривает интенсификацию производства диэлектрических и пьезоэлектрических материалов. Однако широко используемая в таких материалах свинецсодержащая керамика на основе цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (ЦТС) и других сложных оксидов свинца представляет реальную угрозу окружающей среде ввиду высокой токсичности свинца. Глобальные проблемы экологии инициировали поиск и создание экологически безопасных не содержащих свинец пьезоэлектриков, функциональные параметры которых были бы сравнимы с характеристиками применяемых на протяжении нескольких десятилетий свинецсодержащих материалов. Бессвинцовые материалы призваны практически полностью заменить свинецсодержащую керамику в целом ряде ее применений: в авиа- и космической технике, в атомной и автомобильной промышленности, ме-

дицине и информационной сфере деятельности. Пьезоэлектрики нового поколения должны удовлетворять следующим требованиям: характеризоваться высокими значениями температуры Кюри ($T_C > 650$ К), остаточной поляризации и пьезоэлектрических характеристик, а также высокой стабильностью функциональных параметров [1–5].

В настоящее время к числу активно исследуемых бессвинцовых керамик относятся составы на основе титаната натрия-висмута $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, ниобата калия-натрия $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$, ниобата стронция-бария $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$, титаната бария BaTiO_3 , ниобата натрия NaNbO_3 , феррита висмута BiFeO_3 и другие [6–12]. Одним из наиболее перспективных кандидатов, способных заменить свинецсодержащую пьезоэлектрическую керамику, является титанат натрия-висмута $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT). Этот сложный оксид был открыт группой Г.А. Смоленского в 1960 г. [13]. Соединение NBT является сегнетоэлектриком с высокой спонтан-

ной поляризацией при комнатной температуре с относительно большим значением остаточной поляризации ($P_r \sim 38$ мкКл/см²) и высоким значением температуры Кюри $T_C \sim 600$ К. NBT характеризуется ромбоэдрической кристаллической структурой типа перовскита. При температуре 493 К сегнетоэлектрическая (СЭ) ромбоэдрическая кристаллическая структура трансформируется в антисегнетоэлектрическую (АСЭ) тетрагональную и при $T_C = 593$ К – в параэлектрическую тетрагональную фазу, затем при температуре 793 К – в кубическую. Однако практическое применение такой керамики затруднено ввиду больших величин коэрцитивного поля ($E_C \sim 73$ кВ/см) и электропроводности. Керамика состава NBT трудно поляризуется и характеризуется худшими пьезоэлектрическими свойствами в сравнении с керамикой ЦТС [14–16].

С целью улучшения пьезоэлектрических свойств керамики NBT использовали химическое модифицирование, заключающееся в формировании твердых растворов NBT с BaTiO_3 , $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ и NaNbO_3 [17–22]. Возможность улучшения пьезоэлектрических свойств бессвинцовых твердых растворов обусловлена наличием морфотропных фазовых границ (МФГ) ввиду того, что превосходящие пьезоэлектрические свойства, выражающиеся в наиболее высоких значениях пьезоэлектрического коэффициента d_{33} и коэффициента электромеханической связи k , присущи составам из области МФГ. Среди исследуемых бинарных систем следует выделить систему NBT– SrTiO_3 . В области МФГ керамика состава $0.75\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – 0.25SrTiO_3 отличается такими пьезоэлектрическими и электрокалорическими свойствами, которые позволяют ее рассматривать как перспективную в плане развития функциональных материалов. В частности, величина пьезоэлектрического коэффициента d_{33} значительно превышает d_{33} иных бинарных систем с NBT [23, 24]. Кроме того, керамика состава $0.7\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – 0.3SrTiO_3 характеризуется отличной температурной стабильностью энергосберегающих свойств в диапазоне от комнатной температуры до 400 К, что открывает широкие возможности ее применения в системах охлаждения и энергосбережения в указанном температурном интервале.

Другим вариантом химического модифицирования является замещение катионов исходного состава. В ряде работ изучали влияние донорных и акцепторных замещений в *A*- и *B*-позициях структуры перовскита на свойства NBT [25–28]. Подтверждено, что акцепторные замещения в NBT индуцируют кислородные вакансии, что приводит к высоким значениям ионной проводимости [28]. При этом при повышении концентрации акцепторных катионов возрастает концентрация

подвижных кислородных вакансий, что находит свое отражение в существенном изменении ионной проводимости, зачастую в пределах нескольких порядков величины [26]. Более того, увеличение концентрации кислородных вакансий обеспечивает улучшение процесса диффузии атомов, способствуя уплотнению керамики [27], что имеет существенное значение в свете практического применения керамических материалов, поскольку высокоплотная керамика обусловлена максимальными значениями функциональных характеристик.

Отметим, что относительно недавно в нестехиометрическом соединении $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.49}\text{TiO}_{2.985}$ была обнаружена высокая ионная проводимость [29], что открывает широкие перспективы его использования в качестве перспективного материала электролита для твердооксидных топливных элементов. Подчеркнем, что существуют два типа составов соединений NBT, существенно различающихся характером электрических свойств. К первому типу относятся составы, близкие к стехиометрическому титанату натрия-висмута $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. Соединения этих составов характеризуются электронной проводимостью с энергией активации $E_a \sim 1.7$ эВ и являются диэлектриками. Ко второму типу следует отнести *Bi*-дефицитные составы, проявляющие высокую ионную проводимость. В области температур ниже 800 К энергия активации понижается до значений $E_a < 0.9$ эВ, и проводимость повышается более чем на 3 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*). Учитывая этот факт, влияние нестехиометрии по катионам в *A*-позициях на электропроводящие и пьезоэлектрические свойства керамики NBT исследовали в [30–33]. Изучено влияние частичного замещения катионов висмута на двухвалентные катионы $M^{2+} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} и Ba^{2+} как в стехиометрическом соединении титаната натрия-висмута $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, так и в нестехиометрическом $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.47}\text{M}_{0.02}\text{TiO}_{2.975}$ [34]. Установлено, что указанное акцепторное допирование приводит к увеличению проводимости на порядок величины вследствие повышения концентраций вакансий кислорода в нестехиометрическом соединении $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.47}\text{M}_{0.02}\text{TiO}_{2.975}$. Сделано заключение, что из изученных двухвалентных допантов катионы стронция наиболее эффективны в плане оптимизации функциональных свойств ввиду сочетания меньшего несоответствия величины ионного радиуса Sr^{2+} ионному радиусу катиона Bi^{3+} и меньшего значения длины связи с кислородом в структуре в сравнении с катионами Ca^{2+} и Ba^{2+} .

Цель настоящей работы – получение методом твердофазного синтеза керамических образцов новых перспективных составов $(\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x = 0-0.5$), в том числе модифицированных добавками оксидов SiO_2 и ZnO , и изучение влияния частичного замещения катионов натрия на катионы стронция, а также модифицирующих добавок на параметры кристаллической структуры, микроструктуру, нелинейные оптические, диэлектрические и локальные пьезоэлектрические свойства титаната натрия-висмута. Отметим, что введение оксидных добавок в небольшом количестве сверх стехиометрии является одним из наиболее эффективных подходов к оптимизации функциональных свойств оксидных материалов, в частности обеспечивает интенсификацию процесса фазообразования, сохранение стехиометрии состава, формирование оптимальной микроструктуры и улучшение свойств керамики [35–38]. Необходимо принимать во внимание и тот факт, что ввиду неконтролируемых потерь оксида висмута в процессе высокотемпературного синтеза сложной задачей остается воспроизводимое получение однофазных образцов. Подчеркнем, что даже незначительное количество примесных фаз, регистрируемых в керамике заданного состава, негативным образом отражается на качестве керамики и ее функциональных характеристиках, поэтому получение однофазных образцов новых составов имеет существенное значение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы в системе $(\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NSBT) ($x = 0-0.5$), в том числе модифицированные добавками оксидов SiO_2 и ZnO , получены методом твердофазного синтеза двукратным отжигом. В качестве исходных реактивов использовали карбонаты натрия Na_2CO_3 и стронция SrCO_3 квалификации “ч.д.а.” и оксиды висмута Bi_2O_3 и титана TiO_2 “ос.ч.”. Гомогенизированные стехиометрические смеси прессовали и отжигали в интервале температур 1073–1498 К с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Образцы базового состава $(\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x = 0-0.5$) синтезировали при $T_1 = 1073$ К (6 ч). Температура и длительность первого отжига соответствовали традиционной технологии получения оксидных керамических материалов. После первого отжига в шихту вводили сверхстехиометрические добавки оксидов SiO_2 и ZnO (“ос.ч.”) в количестве 1 и 1.5 мас. % соответственно, перетирали и прессовали в диски диаметром 10 мм и толщиной 1–1.5 мм. Температуру и длительность спекания на воздухе образцов варьировали в пределах $T_2 = 1423-1498$ К (2–4 ч) с целью определения оптимального режима получения однофазных высокоплотных образцов. Ввиду того что тем-

пература и длительность спекания на воздухе исследуемых керамических образцов определяются влиянием модифицирующих добавок оксидов SiO_2 и ZnO на процесс высокотемпературного отжига, температуру и длительность второго отжига ранее не синтезированных образцов также варьировали в диапазоне $T_2 = 1423-1498$ К (2–4 ч) с целью определения оптимального режима получения однофазных высокоплотных образцов.

Фазовый состав и структуру керамик изучали при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН-3М, Россия, CuK_α -излучение, режимы съемки дифрактограмм: шаг $0.02^\circ-0.05^\circ$, выдержка 1–10 с в интервале углов $5^\circ-80^\circ$). Инструментальные поправки были сделаны с помощью корундового стандарта.

Микроструктуру контролировали методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения (РЭМ ВР) с использованием микро-рентгеноспектрального анализатора (JEOL JSM-7401F, Analysis Station JED-2300, Япония).

Метод генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ) применяли для констатации нецентросимметричности строения получаемой при синтезе керамики, а также для обнаружения возможных переходов из нецентросимметричного состояния в центросимметричное, где сигнал второй гармоники либо отсутствует, либо значительно ослаблен. Исследования ГВГ проводили по классическому “порошковому” методу Курца и Перри [39], в котором, однако, регистрация излучения второй гармоники осуществлялась по схеме “на отражение”, а не “на просвет” как в [39]. Эта схема имеет преимущество, так как позволяет исследовать непрозрачные керамические образцы, а в случае порошкообразных объектов устраняет зависимость сигнала от толщины образца, который здесь считается полубесконечным [40]. В качестве источника излучения использовали ИАГ: Nd-лазер Minilite-1 с длиной волны $\lambda_\omega = 1.064$ мкм, работающий в режиме модуляции добротности с частотой повторения 10 Гц, мощностью импульса ~ 0.1 МВт и длительностью ~ 3 нс. Оксидный состав образцов и отсутствие в нем переходных элементов обеспечили бесцветность керамики и исключили необходимость вводить поправку на поглощение света на длине волны излучения второй гармоники $\lambda_\omega = 0.53$ мкм. Микронный размер зерен керамики делал целесообразным использовать в качестве эталона сравнения порошок $\alpha\text{-SiO}_2$ с дисперсностью 3–5 мкм. Изучены температурные зависимости второй гармоники лазерного излучения, измеряемый сигнал которого $q = I_{2\omega}/I_\omega(\text{SiO}_2)$, где $I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ – интенсивность второй гармоники лазерного излучения мелкого порошка кварца

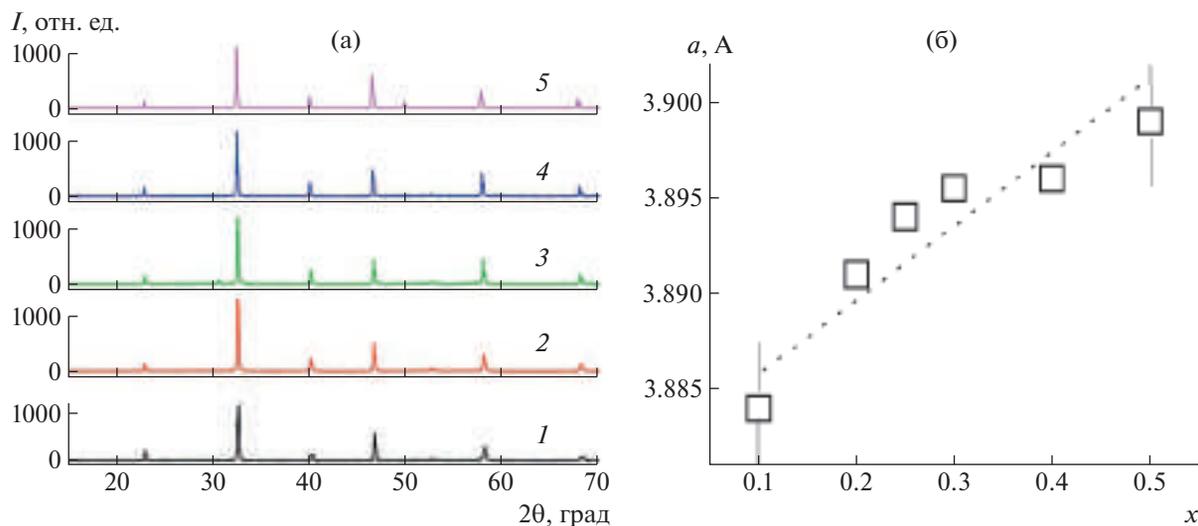


Рис. 1. Дифрактограммы образцов NSBT с $x = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5) (а) и изменение параметра псевдокубической ячейки образцов NSBT с $x = 0.1–0.5$ (б).

(α - SiO_2), пропорционален величине спонтанной поляризации P_s : $q \sim P_s^2$ [39].

Диэлектрические свойства керамик изучали методом диэлектрической спектроскопии (мост переменного тока LCR-meter Agilent 4284 A (Япония), 1 В) в атмосфере воздуха в интервале температур 300–1000 К на переменном токе в диапазоне частот 100 Гц–1 МГц. В качестве электродов на образцы керамик толщиной 1–1.4 мм и диаметром 8–9 мм наносили содержащую серебро пасту Leitsilber 200 (Hans Wolbring GmbH).

Доменную структуру и процессы переключения “макроскопической” поляризации полированных образцов керамики NSBT исследовали методом силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) на многофункциональном сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D Stand Alone (Asylum Research, США) в режиме СМП с использованием кантилевера Asytec-02 (Oxford Instruments Asylum Research, США). Изображения доменной структуры в локальном режиме получены при приложении к кантилеверу переменного напряжения с амплитудой 5 В и частотой 27 кГц. Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса получены в режиме DART-PFM вблизи контактного резонанса системы “кантилевер–образец” (~1.1 МГц), после чего были скорректированы с помощью модели простого гармонического осциллятора [41, 42]. Длительность импульса “записи” и “считывания” сигнала пьезоотклика составляли 25 мс, переменное напряжение – 3–5 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА 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 образцов базового состава, а также модифицированных добавками оксидов SiO_2 и ZnO при температурах $T_2 = 1473$ (3 ч), 1423 (3 ч) и 1448 К (3 ч) соответственно получены однофазные твердые растворы, характеризующиеся псевдокубической структурой (рис. 1а). Следует отметить снижение температуры спекания образцов керамики, модифицированных добавками оксидов SiO_2 и ZnO , а также более высокие значения плотности таких образцов в сравнении с образцами базового состава, о чем свидетельствуют более высокие значения усадки образцов. На рис. 1б представлена зависимость параметра псевдокубической ячейки перовскита образцов керамики NSBT с $x = 0.1–0.5$, демонстрирующая увеличение объема ячейки в соответствии с соотношением радиусов катионов в подрешетках A и B структуры перовскита при замещении части катионов в подрешетках A (Na^+ , Bi^{3+}) катионами с большим ионным радиусом (Sr^{2+}).

Микроструктуру синтезированных керамических образцов изучали методом РЭМ ВР. На рис. 2 представлены микрофотографии образцов керамики базового состава NSBT и керамики, модифицированной добавкой оксида ZnO . Отметим, что синтезированной керамике свойственна однородная микроструктура с зернами кубической формы размерами ~3–5 и ~8–10 мкм в образцах базового состава с $x = 0.1$ и в допированных ZnO образцах с $x = 0.1$ соответственно (рис. 2а, 2б). По мере увеличения содержания катионов стронция в допированных ZnO образцах размер зерен уменьшается до значений ~4–6 и ~2–4 мкм в допированных образцах с $x = 0.2$ и 0.4

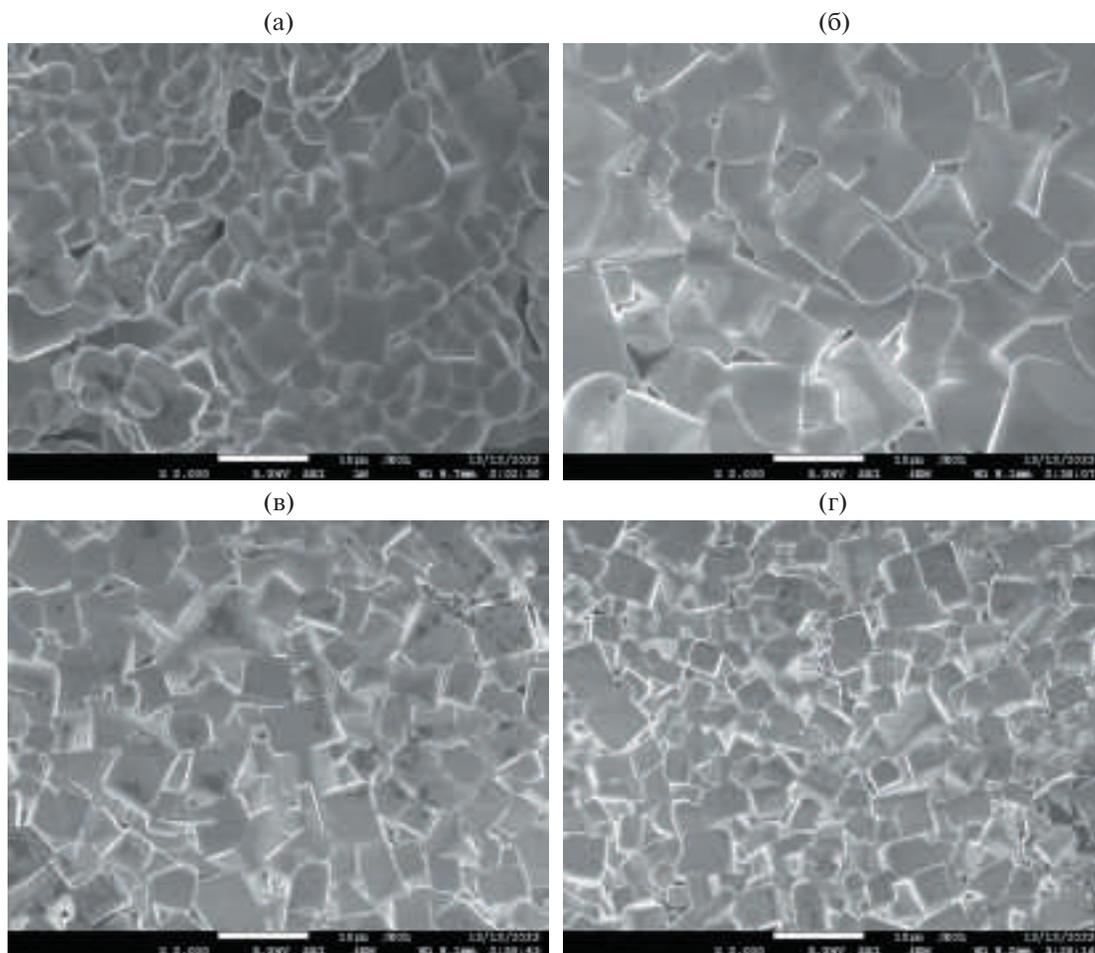


Рис. 2. Микроструктура образцов NSBT с $x = 0.1$ (а) и NSBT, допированных ZnO, с $x = 0.1$ (б), 0.2 (в), 0.4 (г).

соответственно (рис. 2б–2г). Сравнительный анализ снимков подтверждает формирование оптимальной микроструктуры в допированных образцах, что выражается в более плотной упаковке зерен и мелкозернистой микроструктуре.

Нелинейные оптические свойства образцов были измерены методом ГВГ. Как и предполагалось, установлено, что все синтезированные образцы принадлежат к полярному классу веществ. Изученные образцы характеризуются наличием сигнала ГВГ, пропорционального величине спонтанной поляризации, в широком температурном интервале, при этом интенсивность сигнала ГВГ $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ образцов керамики базового состава NSBT при комнатной температуре варьируется в пределах 5–12 в зависимости от условий получения, а следовательно, плотности и микроструктуры керамики (рис. 3). В образцах NSBT, допированных SiO_2 , интенсивность сигнала ГВГ $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ повышается до значений 20–30 в интервале значений $x = 0–0.1$, в то время

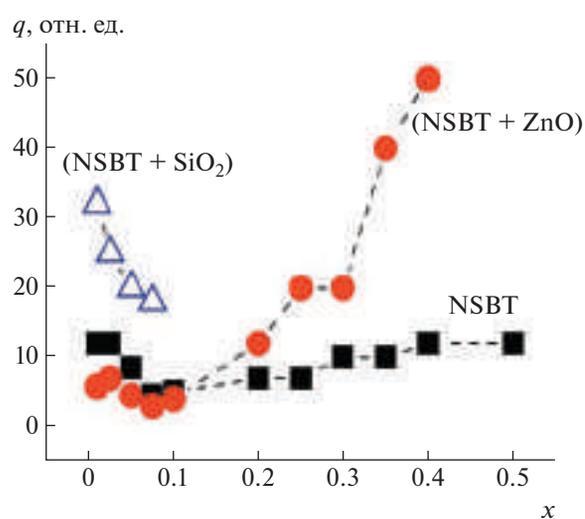


Рис. 3. Концентрационные зависимости интенсивности сигналов ГВГ $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ образцов NSBT и NSBT, модифицированных добавками оксидов SiO_2 и ZnO.

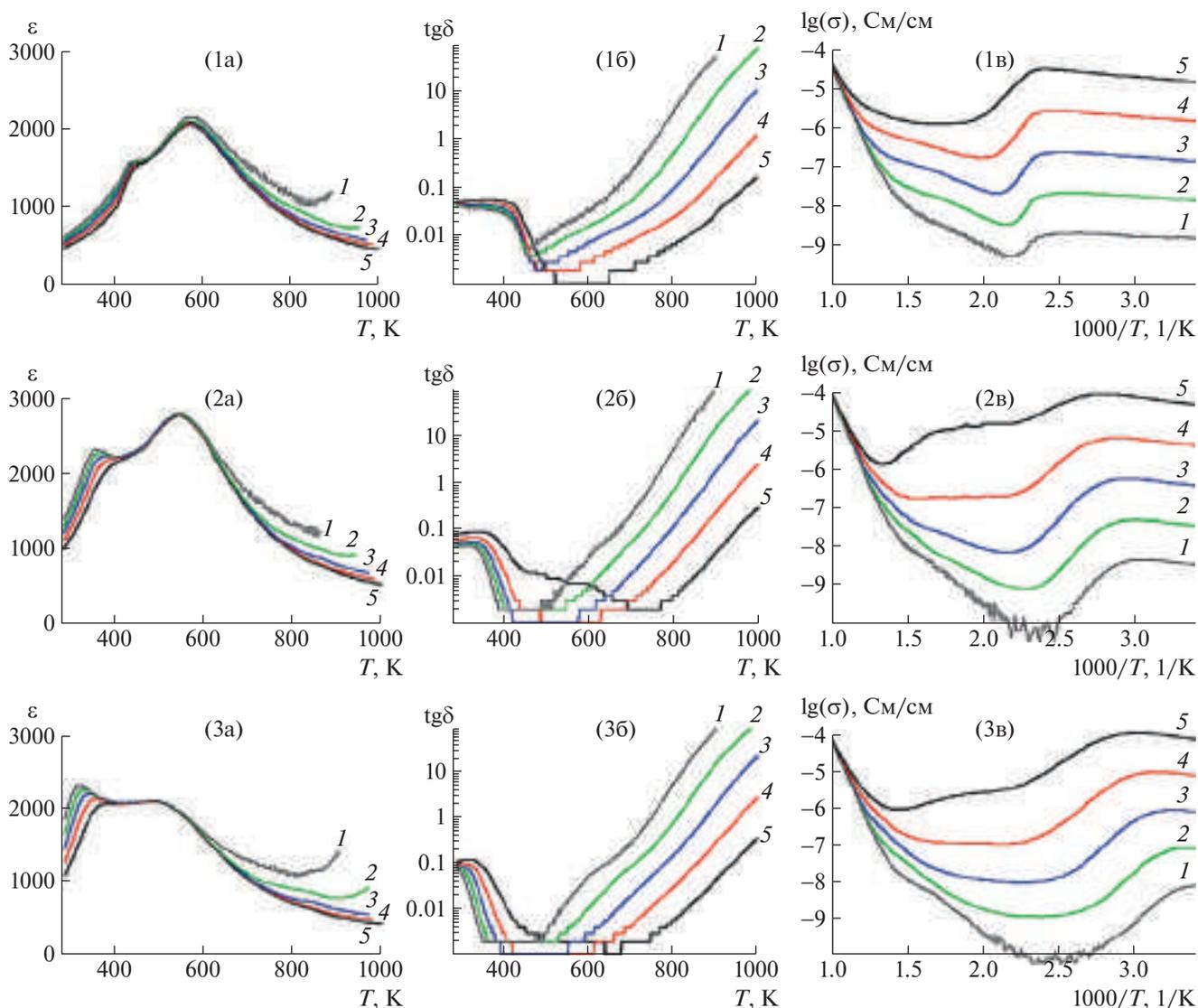


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ (а), диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ (б) и электропроводности $\lg(\sigma)$ (в) образцов NSBT с $x = 0.1$ (1), 0.3 (2), 0.5 (3), измеренные на частотах $f = 1$ (1), 10 (2), 100 (3), 300 кГц (4), 1 МГц (5).

как в образцах, модифицированных добавкой ZnO, интенсивность сигнала ГВГ монотонно повышается до значения $q = 50$ по мере увеличения содержания катионов стронция в образцах (рис. 3). Таким образом, в модифицированных добавками SiO₂ и ZnO образцах спонтанная поляризация повышается, по-видимому, вследствие возможного увеличения размера полярных областей.

Температурные зависимости сигнала ГВГ в широком интервале температур от 300 до 700 К, измеренные как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения, подтверждают факт существования двух фазовых переходов. В изученных образцах в зависимости от состава при температурах ~380–450 К СЭ ромбоэдрическая кристаллическая структура трансформируется в АСЭ тетрагональ-

ную и при температурах ~520–600 К АСЭ тетрагональная фаза трансформируется в параэлектрическую тетрагональную, что соответствует занулению сигнала ГВГ.

В результате диэлектрических измерений в интервале температур ~400–450 К на температурных зависимостях $\varepsilon(T)$ выявлены ступенькообразные аномалии, соответствующие фазовому переходу между СЭ ромбоэдрической и АСЭ тетрагональной фазами, выраженные максимумы вблизи температуры ~600 К (температуры Кюри T_C) и соответствующие минимумы на температурных зависимостях диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$, соответствующие СЭ фазовому переходу в параэлектрическую тетрагональную фазу (рис. 4). По мере увеличения содержания катионов строн-

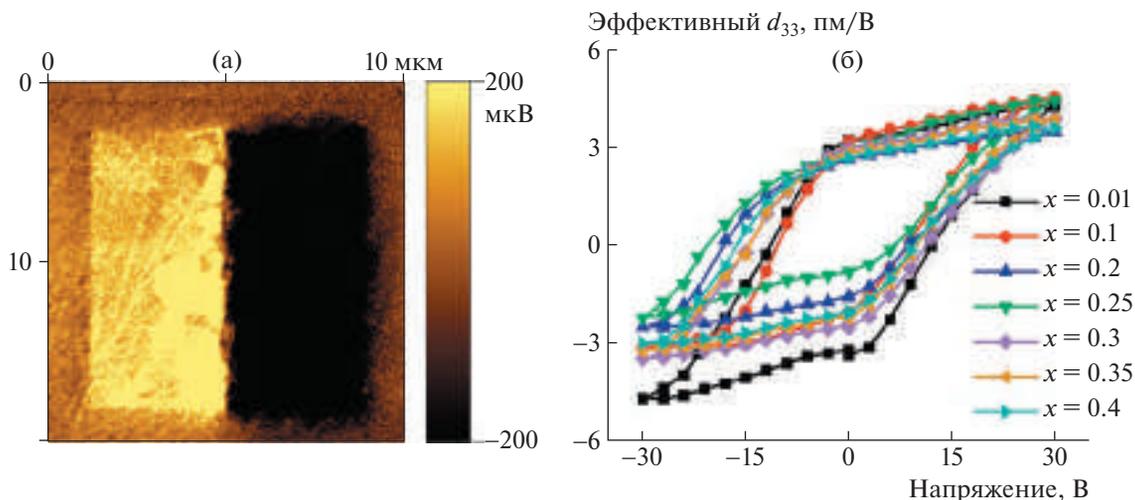


Рис. 5. Сигнал пьезоэлектрического отклика керамики NSBT с $x = 0.4$ после поляризации положительным $+30$ В (светлая область) и отрицательным -30 В (темная область) напряжением (а), локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса керамики NSBT (б).

ция в образцах наблюдается снижение температуры фазового перехода из СЭ ромбоэдрической фазы в АСЭ тетрагональную и температуры фазового перехода из тетрагональной АСЭ в тетрагональную параэлектрическую фазу (температуры Кюри T_C) в диапазонах $\sim 450\text{--}380$ и $\sim 600\text{--}520$ К соответственно. Низкотемпературный фазовый переход демонстрирует выраженное релаксорное поведение, характерное для составов NBT, обусловленное присутствием полярных СЭ-областей в неполярной матрице [43]. Аналогичная тенденция прослеживается в сериях образцов NSBT, модифицированных добавками оксидов SiO_2 и ZnO .

Результаты измерения диэлектрических параметров при комнатной температуре демонстрируют повышение значений диэлектрической проницаемости ϵ образцов керамики NSBT. В этой связи отметим, что повышение значений ϵ при комнатной температуре может свидетельствовать о положительном эффекте осуществленного в данной работе модифицирования состава на пьезоэлектрические свойства керамики NSBT, принимая во внимание существующую известную корреляцию величин диэлектрической проницаемости при комнатной температуре и пьезоэлектрического коэффициента d_{33} [44].

Для изучения процессов переключения поляризации была создана индуцированная доменная структура путем приложения постоянного напряжения на кантилевер сканирующего зондового микроскопа, который выполняет роль верхнего подвижного электрода. Отметим, что керамика хорошо поляризуется постоянным напряжением ± 30 В, о чем свидетельствует выявленная практически полная и однородная заполяризованность по площади (рис. 5а), что имеет существен-

ное значение для ее практического применения. Остаточный пьезоотклик сохраняется в течение более чем 2 ч, однако интенсивность сигнала поляризованных областей уменьшается более чем на 50%, что можно связать с релаксорной природой керамики NSBT [45].

На рис. 5б показаны локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса, подтверждающие переключение поляризации на наномасштабе. Из полученных петель гистерезиса рассчитаны следующие параметры: напряжение переключения (V_C) (рис. 6а, кривая 1), напряжение смещения (build-in или внутреннее электрическое поле, V_B) (рис. 6а, кривая 2), пьезоотклик при максимальном (PR_{+30V}) и минимальном напряжении (PR_{-30V}), из которых определена величина суммарного пьезоотклика $\Delta PR = PR_{+30V} - PR_{-30V}$ (рис. 6а, кривая 3). Первые два параметра рассчитывали по формулам, представленным в [46]. В [47] параметр ΔPR интерпретируется как максимальная переключаемая поляризация. Отметим, что петли пьезоэлектрического гистерезиса ассиметричны по оси напряжения (кроме $x = 0.01$), что говорит о наличии внутренних полей смещения.

На рис. 6а представлены концентрационные зависимости параметров, рассчитанных из петель остаточного пьезоэлектрического гистерезиса. Напряжение переключения варьируется от 9.5 до 13.5 В (кривая 1) с минимумом для $x = 0.01$ и наибольшим значением для $x = 0.25$. Максимальное напряжение смещения (V_B , кривая 2) монотонно уменьшается от концентрации с $x = 0.01$ до $x = 0.25$, при которой принимает значение, равное -7.1 В, и далее наблюдается небольшое увеличение значений. Анализ зависимостей парамет-

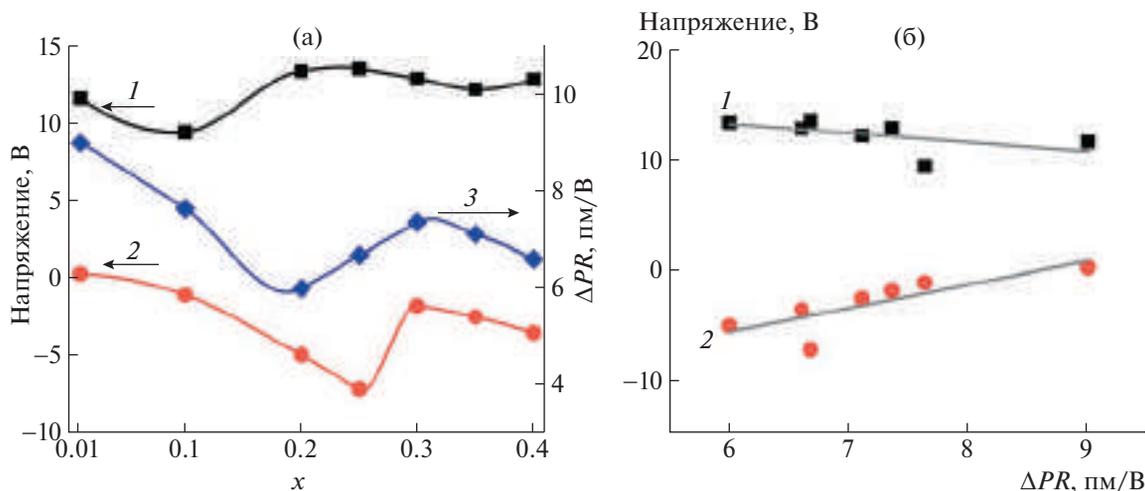


Рис. 6. Концентрационные зависимости, рассчитанные из петель гистерезиса: а – напряжение переключения (1), напряжение смещения (2) и суммарный пьезоотклик (3); б – корреляция между напряжением переключения (1) и напряжением смещения (2) от величины суммарного пьезоотклика. Сплошные линии – аппроксимация линейной функций.

ров V_C , V_B и ΔPR от состава керамики позволяет заключить, что они качественно согласуются с результатами исследования образцов методом ГВГ (рис. 4). Кроме того, в исследуемой керамике наблюдается практически линейное уменьшение напряжения переключения и напряжения смещения с увеличением величины суммарного пьезоотклика (рис. 6б), что можно связать с неосевой ориентацией зерен, в которых были проведены эксперименты по локальному переключению поляризации (петли пьезоэлектрического гистерезиса). Фактически данные зависимости описывают ассиметричный вид петель гистерезиса относительно осей напряжения и эффективного пьезоотклика соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы однофазные керамические образцы новых составов $(\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x = 0-0.5$), в том числе модифицированные добавками оксидов SiO_2 и ZnO , со структурой перовскита. Установлено, что частичное замещение катионов натрия на катионы стронция приводит к увеличению объема псевдокубической элементарной ячейки в соответствии с соотношением радиусов катионов в подрешетках A и B структуры перовскита при замещении части катионов в подрешетках A (Na^+ , Bi^{3+}) катионами с большим ионным радиусом (Sr^{2+}). Выявлено, что введение сверхстехиометрических добавок оксидов SiO_2 и ZnO интенсифицирует процесс фазообразования, способствует уплотнению керамики и снижению температуры спекания.

По мере увеличения содержания катионов стронция в образцах наблюдается снижение температур фазовых переходов из сегнетоэлектрической ромбоэдрической фазы в антисегнетоэлектрическую тетрагональную, затем в тетрагональную параэлектрическую фазу. Полученные результаты в сочетании с повышением значений диэлектрической проницаемости и выявленной полной и однородной поляризуемостью керамики новых составов подтверждают перспективы использования таких модифицированных материалов на основе титаната натрия-висмута для разработки новых эффективных бессвинцовых материалов с пьезоэлектрическими и электрокалорическими свойствами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект № 21-53-12005) и за счет субсидии Минобрнауки, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме “Наноструктурированные системы нового поколения с уникальными функциональными свойствами” (№ 122040500071-0) и госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Исследования методами сканирующей зондовой микроскопии выполнены на оборудовании ЦКП “Материаловедение и металлургия” НИТУ “МИСиС” при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-696), а также в рамках государственного задания (фундаментальные исследования, проект FSME-2020-0031 (0718-2020-0031)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gupta V., Sharma M., Thakur N. // J. Intel. Mat. Sys. Str. 2010. V. 21. P. 1227.
<https://doi.org/10.1177/1045389X10381659>
2. Sodano H.A., Henry A., Inman D.J., Park G. // J. Intel. Mat. Sys. Str. 2005. V. 16. P. 799.
3. Sodano H.A., Park G., Inman D.J. // Strain. 2004. V. 40. P. 49.
4. Вевцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985, 256 с.
5. Zhang Sh.J., Eitel R.E., Randall C.A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 262904.
6. Viola G., Tian Y., Yu C. et al. // Prog. Mater. Sci. 2021. V. 122. P. 100837.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100>
7. Zheng T., Wu J., Xiao D., Zhu J. // Prog. Mater. Sci. 2018. V. 98. P. 552.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.06.002>
8. Saito Y., Takao H., Tani I. et al. // Nature. 2004. V. 432. P. 84.
<https://doi.org/10.1038/nature03028>
9. Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 2008. V. 47. P. 3787.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.47.3787>
10. Rödel J., Jo W., Seifert T.P. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. P. 1153.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x>
11. Panda P.K. // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. P. 5049.
<https://doi.org/10.1007/s10853-009-3643-0>
12. Bernard J., Bencan A., Rojac T. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. P. 2409.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02447.x>
13. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И., Крайник Н.Н. // ФТТ. 1961. Т. 2. С. 2982.
14. Vakhrushev S.B., Isupov V.A., Kyatkovsky B.E. et al. // Ferroelectrics. 1985. V. 63. P. 153.
<https://doi.org/10.1080/00150198508221396>
15. Залеский В.Г., Полушина А.Д., Обозова Е.Д. и др. // Письма ЖЭТФ. 2017. Т. 105. № 3. С. 175.
<https://doi.org/10.7868/S0370274X17030092>
16. Hiruma Y., Nagata H., Takenaka T. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 084112.
<https://doi.org/10.1063/1.3115409>
17. Chu B.-J., Chen D.-R., Li G.-R., Jin Q.-R. // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. P. 2115.
18. Nagata H., Yoshida M., Makiuchi Y., Takenaka T. // Jpn. J. Appl. Phys. 2003. V. 42. Pt. 1. P. 7401.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.42.7401>
19. Ringgaard M.E., Wurlitzer T. // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. P. 2701.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.126>
20. Zuo R., Fang X., Ye C. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 092904.
<https://doi.org/10.1063/1.2710768>
21. Kounga A.B., Zhang S.T., Jo W. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 222902.
<https://doi.org/10.1063/1.2938064>
22. Xiao D.Q., Lin D.M., Zhu J.G., Yu P. // J. Electroceram. 2008. V. 21. P. 34.
<https://doi.org/10.1007/s10832-007-9087-5>
23. Li H., Liu Q., Zhou J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. P. 2849.
24. Acosta M., Schmitt L., Molina-Luna L. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2015. V. 98. P. 3405.
25. Политова Е.Д., Калева Г.М., Голубко Н.В. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. С. 288.
<https://doi.org/10.7868/S0023476118020212>
26. Coondoo Indrani Ferroelectrics. Shanghai: In Tech China, 2010. 450 p.
27. Aksel E., Erdem E., Jakes P. et al. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 012903.
<https://doi.org/10.1063/1.3455888>
28. Steiner S., Seo I.-T., Ren P. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. P. 5295.
29. Ming L., Zhang H., Cook S.N. et al. // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 629.
30. Jones G.O., Thomas P.A. // Acta Cryst. B. 2002. V. 58. P. 168.
<https://doi.org/10.1107/S0108768101020845>
31. Tan X., Cheng M., Frederick J. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. P. 4091.
32. Политова Е.Д., Мосунов А.В., Стребков В.А. и др. // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. С. 784.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18070205>
33. Politova E.D., Kaleva G.M., Mosunov A.V. et al. // Ferroelectrics. 2020. V. 560. P. 48.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1722882>
34. Yang F., Wu P., Sinclair D. // Solid State Ionics. 2017. V. 299. P. 38.
35. Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M. et al. // J. Adv. Dielectrics. 2018. V. 8. P. 1850004.
<https://doi.org/10.1142/S2010135X18500042>
36. Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M. et al. // Ferroelectrics. 2019. V. 538. P. 45.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1569984>
37. Бельшьева Т.В., Гатин А.К., Гришин М.В. и др. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 9. С. 56.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X15090046>
38. Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Бельшьева Т.В. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 76.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X18010065>
39. Kurtz S.K., Perry T.T. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 3798.
40. Stefanovich S.Yu. // Europ. Conf. on Lasers and Electro-Optics (CLEO-Europe'94). Amsterdam. Abstracts. 1994. P. 249.
41. Gannepalli A., Yablun D.G., Tsou A.H., Proksch R. // Nanotechnology. 2013. V. 24. P. 159501.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/35/355705>
42. Bian J., Xue P., Zhu R. et al. // Appl. Mater. Today. 2020. V. 21. P. 100789.
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100789>
43. Shvartsman V.V., Lupascu D.C. // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. P. 1.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04952.x>
44. Lee H.J., Zhang S.H. // Lead-Free Piezoelectrics. N.Y.: Springer, 2012. P. 291.
https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9598-8_9
45. Li X., Dong X., Wang F. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. P. 2221.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.028>
46. Li Q., Liu Y., Withers R.L. et al. // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. P. 052006.
<https://doi.org/10.1063/1.4745979>
47. Kalinin S.V., Gruverman A., Bonnell D.A. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 795.
<https://doi.org/10.1063/1.1775881>