04,06

Влияние механоактивации на структуру, диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики твердого раствора $(1-x)BiFeO_3 - xBaTiO_3$ ($x = 0.29$), модифицированного висмутом

© Н.А. Болдырев[1], Л.А. Шилкина[1], А.В. Нагаенко[2], К.М. Жидель[1], Л.А. Резниченко[1]

[1] Научно-исследовательский институт физики ЮФУ,
Ростов-на-Дону, Россия
[2] НКТБ „Пьезоприбор“ ЮФУ,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: nboldyrev@sfedu.ru

Поступила в Редакцию 20 ноября 2025 г.
В окончательной редакции 1 декабря 2025 г.
Принята к публикации 1 декабря 2025 г.

Методом твердофазных реакций с последующим спеканием по обычной керамической технологии с использованием механической активации и без были получены образцы керамики твердых растворов бинарной системы $(1-x)BiFeO_3 - xBaTiO_3 + 2$ масс.% Bi_2O_3 ($x = 0.29$). При помощи рентгенографических исследований установлено, что при комнатной температуре объекты имеют псевдокубическую кристаллическую структуру. Исследование диэлектрических характеристик выявило поведение, характерное для сегнетоэлектриков-релаксоров. Размытый фазовый переход из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу происходил в диапазоне температур (650–800) K. Процессы релаксации были аппроксимированы с помощью соотношения Фогеля-Фулчера. Выявлено, что релаксороподобное поведение и размытие ФП в исследованной керамике могут быть связаны с наличием невзаимодействующих областей с повышенным содержанием Bi или Ba, отличающихся, симметрией кристаллической решетки и химическим составом. Максимальные значения пьезоэлектрического модуля наблюдались в механоактивированной исследуемой керамике и составили ~ 120 pC/N.

Ключевые слова: перовскитные мультиферроики, диэлектрические характеристики, пьезоэлектрические характеристики, твердые растворы.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62416.8805-25

1. Введение

Мультиферроики — это материалы, в которых сочетаются как минимум два из так называемых „ферроупорядочений“, таких как сегнетоэлектрическое, ферромагнитное, ферроэластическое и ферротороидное [1]. На протяжении многих лет мультиферроики являются объектом исследования в силу очень широкой области их возможного применения, включающей производство высокоточных датчиков переменного и постоянного магнитных полей (использующихся в системах навигации и электродвигателях [2]), элементов памяти (MRAM, Magnetoresistive Random Access Memory) [3], а также устройств спинтроники [4] и т. д. Феррит висмута ($BiFeO_3$, или BF) — представитель данного класса материалов. Он имеет температуры Кюри и Нееля 1123 и 643 K соответственно и рассматривается для использования в различных магнитоэлектрических структурах. Однако его применение ограничено из-за ряда факторов. К таким факторам относят сложность получения BF в однофазном состоянии, наличие ионов Fe^{2+}/Fe^{3+} и кислородных вакансий, вызывающих токи утечки, а также высокое электрическое коэрцитивное поле, необходимое для переполяризации доменов. Тем не менее, модификация BF редкоземельными элементами или создание твердых растворов (ТР) на основе BF может стабилизировать структуру и улучшить характеристики получаемых материалов [5–7]. Среди ТР на основе $BiFeO_3$ бессвинцовая система $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ (BF-BT) была предложена в качестве замены керамики на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС). Керамика ЦТС широко используется в пьезоэлектрических устройствах благодаря своим превосходным диэлектрическим и пьезоэлектрическим характеристикам вблизи области сосуществования ромбоэдрической (Рэ) и тетрагональной (Т) фаз (т.н. морфотропной области, МО) [8,9]. Температура Кюри (T_C) коммерческой ЦТС-керамики колеблется от 450 до 770 K, в зависимости от состава. Однако с развитием современной промышленности растет потребность в устройствах с более широким рабочим диапазоном. ТР BF-BT с низким содержанием BT демонстрируют значения T_C, превышающие 650 K, что указывает на их потенциал для высокотемпературных применений [10]. При этом дополнительно характеристики ТР могут быть улучшены при помощи модифицирования [11] и использования механической активации (МА) [12] в процессе производства керамики.

Одним из факторов, препятствующих получению беспримесных ТР на основе BF с высокими показателями, является летучесть оксида висмута Bi_2O_3, которая при температурах спекания объектов приводит к нарушению стехиометрического соотношения реагентов и образованию примесной фазы муллита $Bi_2Fe_4O_9$. Использование механической активации и добавление избытка Bi_2O_3 (как по отдельности, так и вместе) может устранить эти недостатки. В связи с этим установление закономерностей формирования структурных, диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик в механоактивированных ТР состава $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ со сверхстехиометрической добавкой Bi_2O_3 является актуальным, что и стало целью настоящей работы.

2. Объекты и методы исследования

Объектами исследования явились керамические образцы бинарной системы $(1-x)BiFeO_3 - xBaTiO_3 + 2$ wt.% Bi_2O_3 ($x = 0.29$), изготовленные при участии МА (BFBTm) и без (BFBT). Образцы были получены путем двукратного твердофазного синтеза при $T_1 = 1123$ K ($\tau_1 = 10$ h.), $T_2 = 1143$ K ($\tau_2 = 10$ h.) с последующим спеканием при температуре, $T_{\text{сп.}}$, равной 1323 K в течение $\tau_{\text{сп.}} = 2$ h. Исходными реагентами служили Bi_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, $BaCO_3$ с содержанием основного вещества не менее 99.95 %. Образцы спекались в виде дисков диаметром $Ø = 10$ mm и $h = 1$ mm.

Механическую активацию проводили на стадии изготовления пресс-порошков, подготовленных к спеканию. Для этого использовали высокоэнергетическую шаровую мельницу АГО-2 производства ОАО „НОВИЦ“ (Новосибирск, Россия). Подготовленный порошок загружали в барабаны с внутренним диаметром 63 mm вместе с шарами ZrO_2 диаметром 8 mm общей массой 200 g. Барабан со смесью помещали в планетарную мельницу АГО-2. Измельчение проводили в спиртовой среде в течение 15 min, скорость вращения барабана составляла 1800 revs/min.

После механической обработки на плоские поверхности дисков наносились электроды ступенчатым вжиганием серебросодержащей пасты: при 473 K в течение 20 min при 773 K в течение 30 min и при 1073 K в течение 20 min.

Рентгенографическое исследование выполнено методом порошковой дифракции на дифрактометре ДРОН-3 (фокусировка по Брэггу-Брентано) с использованием Co Kα излучения.

Микроструктуру спеченных керамик оценивали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390L.

Температурные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ (ε' и ε'' — действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости ε^* соответственно) были измерены при $T = (300-900)$ K в частотном диапазоне (10 Hz–100 kHz) при помощи LCR — метра Agilent 4980A. Образцы были наполяризованы при $T = 400$ K в полиэтиленсилоксановой жидкости при внешнем поле 3–6 kV. Пьезоэлектрические характеристики были измерены на частоте $f = 110$ Hz квазистатическим методом при помощи измерителя пьезомодуля d_{33} YE2730A (APC International Ltd, USA).

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены рентгенограммы исследованных керамик в диапазоне углов $20 \le 2\theta \le 85$ (°). На рентгенограммах немеханоактивированного BFBT видны слабые пики примесной фазы $Ba_5Fe_2O_8$. После МА пики примесной фазы исчезли. Искажений дифракционных отражений, соответствующих какой-либо одной симметрии, не обнаружено, поэтому все керамики имеют псевдокубическую симметрию.

На рис. 2 показаны дифракционные пики $\langle 111 \rangle$ и $\langle 200 \rangle$ для исследуемых образцов. В основании пиков дифракции $\langle 111 \rangle$ и $\langle 200 \rangle$ наблюдается диффузное рассеяние, что указывает на наличие атомной сегрегации. Это означает, что в кристаллической структуре есть области, химический состав которых отличается от состава основной матрицы. Диффузные максимумы размыты, что указывает на некоторый порядок в расположении этих сегрегированных областей. В механоактивированной керамике признаки атомной сегрегации исчезли, но в верхней части дифракционных пиков появилось расщепление. Это говорит о том, что после МА произошло более равномерное распределение BT в матрице BF, что привело к образованию двух ТР со схожими параметрами ячейки.

На рис. 3 представлены микрофотографии сколов исследуемой керамики. Микроструктура образца BFBT (рис. 3, *a*), в основном, состоит из двух типов зерен:

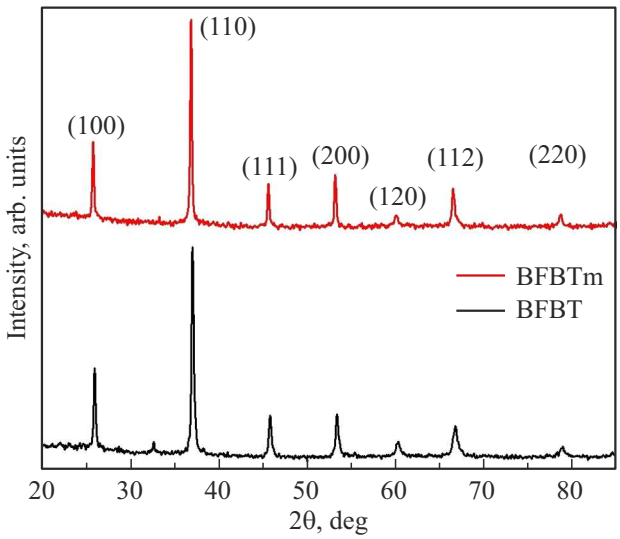


Рис. 1. Рентгенограмма ТР BFBT и BFBTm.

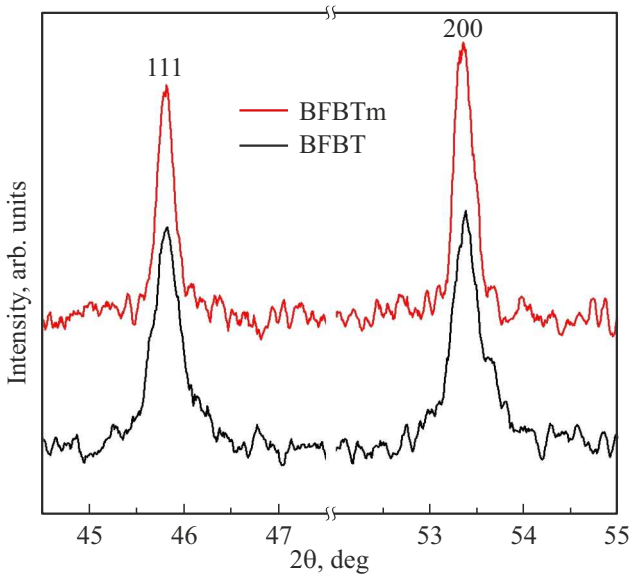


Рис. 2. Диффракционные пики 111 и 200 ТР BFBT и BFBTm.

мелких зерен диаметром менее $1.5\,\mu$m, которые образуют компактные сегрегации, и более крупных зерен размером более $3\,\mu$m, имеющих форму неправильных многогранников (рис. 3, *a*). Такое разделение характерно для микроструктуры составов, в которых произошло неполное растворение компонентов, что подтверждается данными исследований кристаллической структуры.

Микроструктура образца BFBTm является более однородной (рис. 3, *b*), скол в керамике проходит преимущественно по границам зерен, что указывает на большую прочность зерен по сравнению с межкристаллитными прослойками. МА привела к увеличению среднего размера зерна до $\sim 5\,\mu$m (рис. 4), что может свидетельствовать об изменении характера спекания от твердофазного — к спеканию с участием жидкой фазы (ЖФ). Ее источником могут являться легкоплавкие Bi-содержащие соединения эвтектического происхождения [13], способствующие массопереносу в процессе рекристаллизационного спекания и более равномерному росту кристаллитов.

На рис. 5 приведены температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости исследуемой керамики. Во всех образцах при $T < 600\,$K наблюдается увеличение проницаемости с ростом температуры, заканчивающееся размытым частотно-зависимым максимумом (T_m), соответствующим фазовому переходу (ФП) из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую. С увеличением частоты измерительного поля максимум смещается в высокотемпературную область. В образце BFBT ФП происходит в диапазоне температур (700–800) K, а в BFBTm — в диапазоне (650–750) K.

При аппроксимации зависимостей $T_m(f)$ во всем диапазоне частот мы использовали соотношение Фогеля-Фулчера (1):

$$f = f_0 \exp \frac{E_a}{k(T_m - T_{VF})}, \qquad (1)$$

где f_0 — частота попыток преодоления потенциального барьера E_a, k — постоянная Больцмана, а T_{VF} — температура Фогеля-Фулчера, интерпретируемая как температура „статического замораживания“ электрических диполей или перехода в состояние дипольного стекла. Наилучший результат был достигнут при параметрах $f_0 \sim 9.16 \cdot 10^9\,$Hz и $f_0 \sim 1.96 \cdot 10^{11}\,$Hz, $E_a \approx 0.04\,$eV и $E_a \approx 0.08\,$eV, и температурах Фогеля-Фулчера $T_{VF} \approx 692\,$K и $T_{VF} \approx 636\,$K для BFBT и BFBTm соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследуемые ТР демонстрируют релаксорное поведение, которое может быть связано с наличием в кристаллической структуре керамики областей, богатых ионами Bi^{+2} или Ba^{+2}.

Чтобы описать природу размытого фазового перехода (РФП) в исследуемых материалах, мы дополнительно проанализировали поведение диэлектрической проницаемости при помощи закона Кюри-Вейсса. Обычно

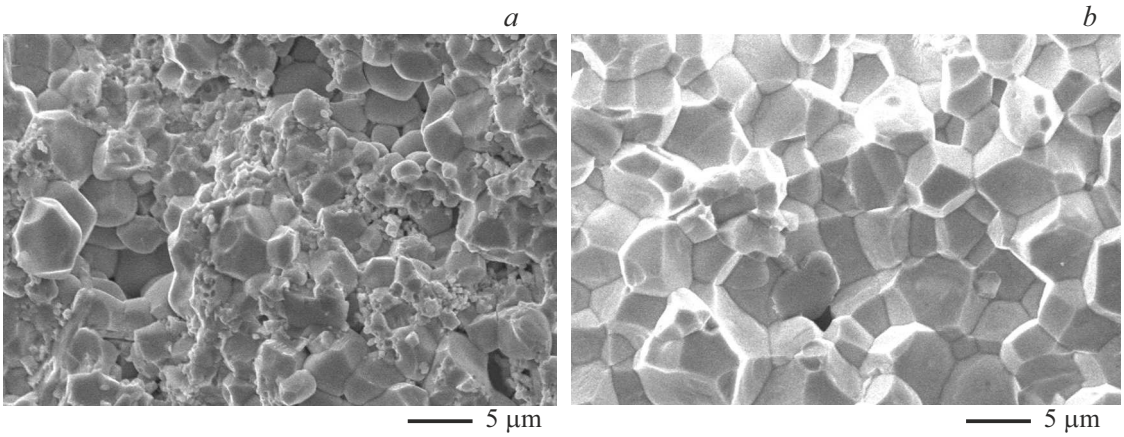


Рис. 3. Микрофотографии сколов керамик BFBT (*a*) и BFBTm (*b*).

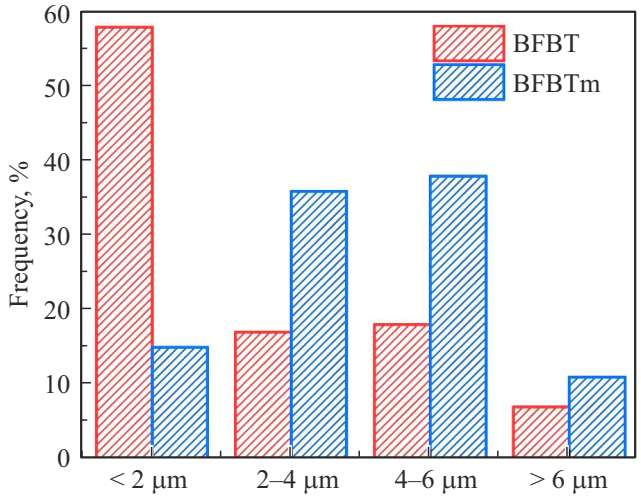


Рис. 4. Распределение размеров зерен в исследуемой керамике.

выше температуры Кюри диэлектрическая проницаемость классического сегнетоэлектрика подчиняется закону Кюри-Вейсса и определяется как:

$$\varepsilon' = \frac{C}{(T - T_{CW})}, \quad (T > T_{CW}), \tag{2}$$

где T_{CW} и C — температура и постоянная Кюри-Вейсса, соответственно. На рис. 6 показано поведение обратной величины диэлектрической проницаемости $(1/\varepsilon')$ в зависимости от температуры на частоте 100 kHz и соответствующие вставки, иллюстрирующие выполнение закона Кюри-Вейсса. Из графика ясно видно, что выше температуры Бернса (T_B) все образцы следуют линейному закону Кюри-Вейсса. Температура Бернса — это температура, при которой $1/\varepsilon'$ начинает отклоняться от линейного закона. Полученные значения T_B после линейной аппроксимации приведены внутри каждого графика на рис. 6 и свидетельствуют о том, что механическая активация смещает T_B в низкотемпературный диапазон. Для более точного анализа релаксорного поведения керамик была проведена аппроксимация с помощью модифицированного закона Кюри-Вейсса и рассчитано значение критического индекса (γ) для ФП из СЭ фазы в ПЭ фазу. Модифицированный закон Кюри-Вейсса может быть выражен как:

$$\frac{1}{\varepsilon'} - \frac{1}{\varepsilon'_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C}, \tag{3}$$

где ε'_m, γ и C — диэлектрическая проницаемость при T_m, критический индекс и постоянная Кюри-Вейсса, соответственно. Значение γ находится в диапазоне от 1 до 2, и если оно равно 1, то это случай идеального классического сегнетоэлектрика, а значение $\gamma \sim 2$ характерно либо для материала с неупорядоченной кристаллической структурой, либо для идеального сегнетоэлектрика-редаксора. На вставке каждого графика на рис. 6 показан график зависимости $\ln(1/\varepsilon' - 1/\varepsilon'_m)$ от $\ln(T - T_m)$ и расчетные значения γ после линейной аппроксимации. Полученные значения γ составляют 1.93 и 1.65 для BFBT и BFBTm, соответственно. Для всех образцов значения γ больше, чем 1.5, что свидетельствует о том, что материалы имеют релаксорную природу. Таким образом, механическая активация привела к более равномерному растворению компонентов ТР и упорядочению его структуры.

Немеханоактивированный образец демонстрирует чрезвычайно высокую проводимость, что выражается в резком увеличении тангенса угла диэлектрических потерь после 400 K (рис. 7, *a*). В отличие от BFBT в BFBTm тангенс угла диэлектрических потерь на порядки ниже. Причиной наблюдаемых эффектов может быть окисление Fe-ионов и улетучивание Bi_2O_3,

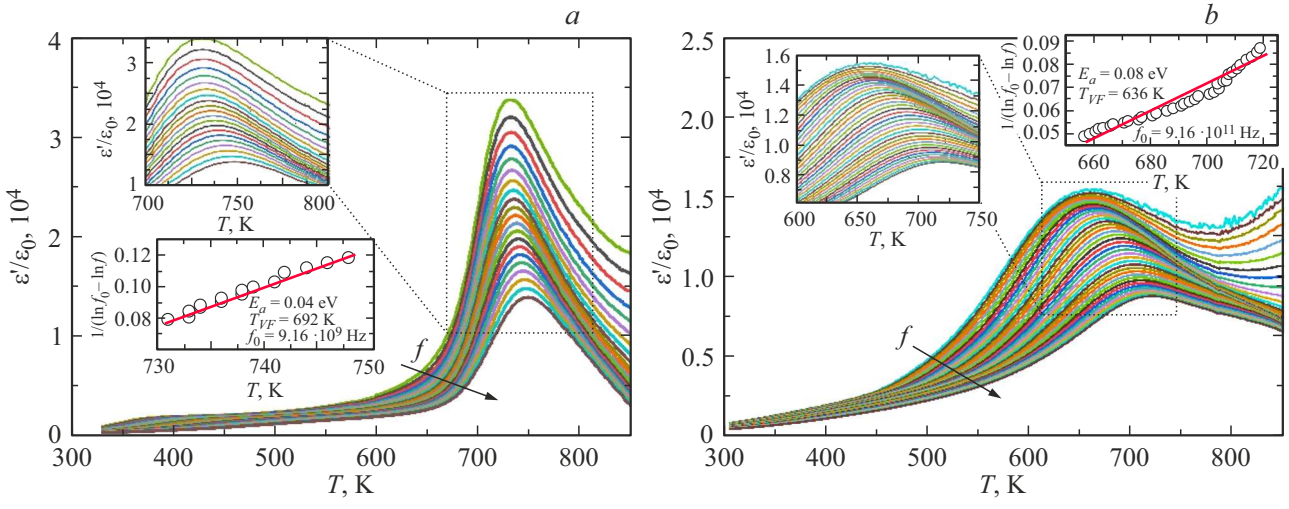


Рис. 5. Температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости для составов BFBT (слева)и BFBTm (справа). Вставки — выполнение соотношения Фогеля-Фулчера.

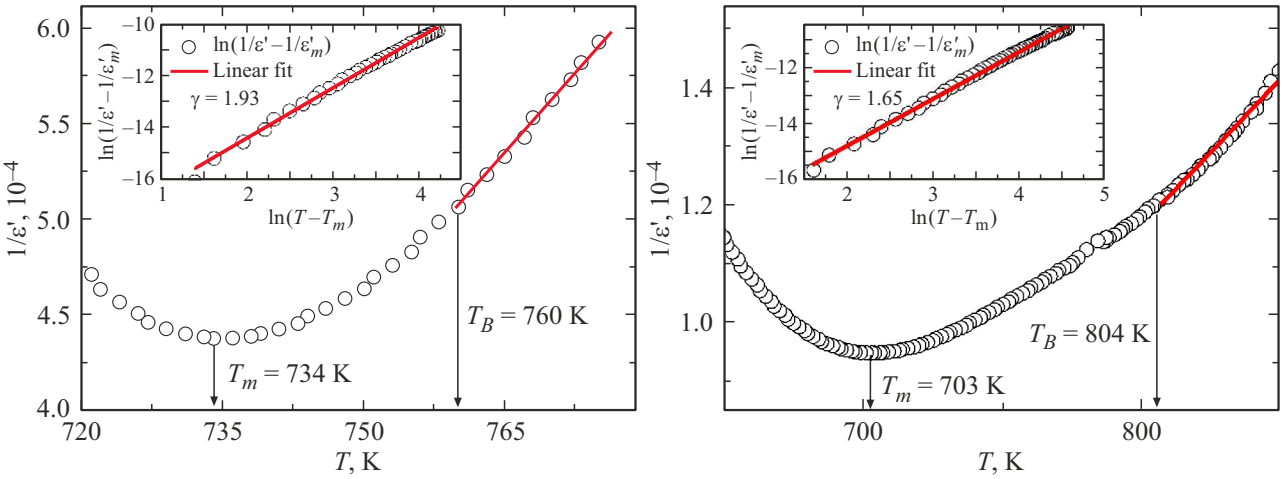


Рис. 6. Температурные зависимости обратной действительной части комплексной диэлектрической проницаемости для керамики BFBT (слева) и BFBTm (справа). Вставки — выполнение закона Кюри-Вейсса.

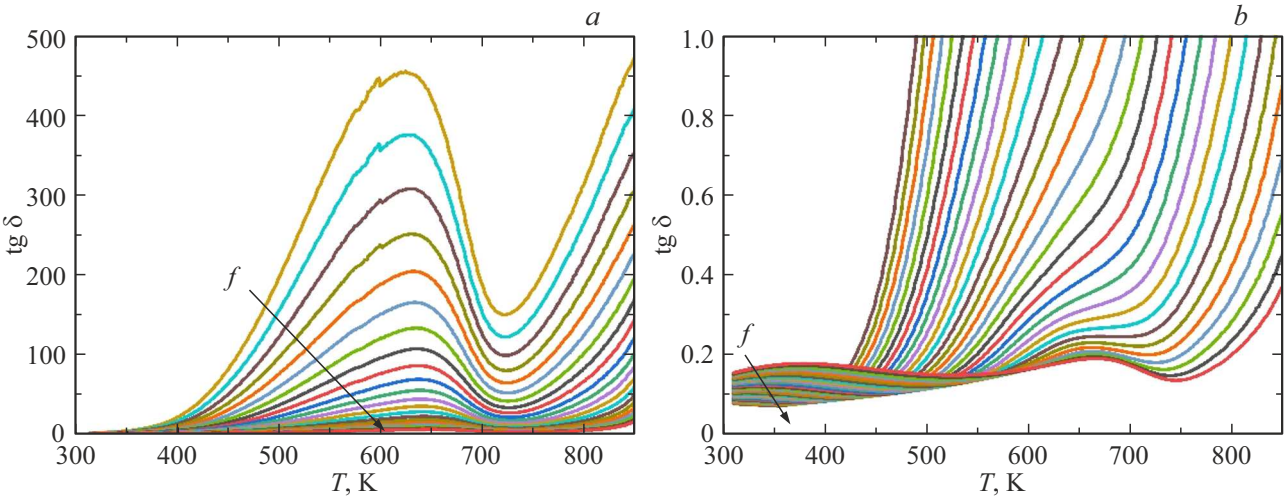


Рис. 7. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в ТР BFBT (*a*) и BFBTm (*b*).

либо Максвелл-Вагнеровская релаксация, возникающая вследствие накопления свободных зарядов на границах раздела областей, богатых Bi или Ba.

Размытие ФП в исследуемой керамике может быть связано с усилением кристаллохимического беспорядка из-за присутствия в структуре исследуемой керамики ионов переходных металлов (Fe, Ti). Вызванные этим локальные флуктуации химического состава по объему приводят к тому, что свойства материала меняются от одного участка к другому, тем самым вызывая размытие ФП.

В рамках исследования также были проведены работы по созданию в исследуемых образцах поляризованного состояния с использованием метода „горячей“ поляризации. Из-за высокой проводимости добиться стабильного пьезоотклика в образцах BFBT не удалось. Величина пьезомодуля d_{33} в керамике BFBTm составила 120 pC/N, что значительно выше, чем у керамик бинарной системы $(1-x)$BF$-x$BT, изготовленных по обычной керамической технологии [14].

4. Заключение

Методом твердофазных реакций с последующим спеканием по обычной керамической технологии с использованием механической активаиии и без были получены образцы керамики ТР бинарной системы $(1-x)BiFeO_3 - xBaTiO_3 + 2\,\text{wt.\%}\ Bi_2O_3$ ($x = 0.29$). При помощи рентгенографических исследований установлено, что при комнатной температуре объекты имеют псевдокубическую кристаллическую структуру. Анализ дифракционных пиков показал наличие диффузного рассеяния в немеханоактивированных образцах, что указывает на наличие атомной сегрегации (присутствие в кристаллической структуре областей, химический состав которых отличается от состава основной матрицы).

В механоактивированных образцах признаки сегрегации исчезли, наблюдалось более равномерное распределение $BaTiO_3$ в матрице $BiFeO_3$ что привело к образованию двух твердыхрастворов со схожими параметрами ячейки. Механическая активация также повлияла на зеренную структуру, увеличив средний размер зерен до $\sim 5\,\mu$m.

Исследование диэлектрических характеристик выявило поведение, характерное для сегнетоэлектриков-релаксоров. Размытый фазовый СЭ $\rightarrow$ ПЭ переход происходил в диапазоне температур $(700-800)$ K в немеханоактивированных образцах и $(650-750)$ K в механоактивированных. Процессы релаксации были аппроксимированы с помощью соотношения Фогеля-Фулчера с параметрами $f_0 \sim 9.16 \cdot 10^9$ Hz и $f_0 \sim 1.96 \cdot 10^{11}$ Hz, $E_a \approx 0.04$ eV и $E_a \approx 0.08$ eV, и температурах Фогеля-Фулчера $T_{VF} \approx 692$ K и $T_{VF} \approx 636$ K в образцах, изготовленных с участием механоактивации и без, соответственно. Мы предполагаем, что релаксороподобное поведение и размытие фазового перехода в исследованной керамике могут быть связаны с наличием невзаимодействующих областей с повышенным содержанием Bi или Ba, отличающихся, симметрией кристаллической решетки и химическим составом. Максимальные значения пьезоэлектрического модуля наблюдались у механоактивированной керамики (~ 120 pC/N). Результаты показывают, что механически активированная керамика BF-BT со сверхстехиометрическим добавлением висмута может быть перспективным материалом для будущих применений.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-22-00415) с использованием оборудования Центра коллективного пользования НИИ физики Южного федерального университета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. УФН **182**, *6*, 593 (2012).
[2] J. Zhai, Z. Xing, S. Dong, J. Li, D. Viehland. Appl. Phys. Lett. **88**, 062510 (2006).
[3] S. Tehrani, J.M. Slaughter, M. Deherrera, B.N. Engel, N.D. Rizzo, J. John Salter, M. Durlam, R.W. Dave, J. Janesky, B. Butcher, K. Smith, G. Grynkewich. Proceedings of the IEEE **91**, *5*, 703 (2003).
[4] W.A. Borders, H. Akima, S. Fukami, S. Moriya, S. Kurihara, Y. Horio, S. Sato, H. Ohno. Applied Physics Express **10**, *1*, 013007 (2008).
[5] J. Chen, J. Cheng. J. Am. Ceram. Soc. **99**, 536 (2016).
[6] N.A. Boldyrev, E.I. Sitalo, L.A. Shilkina, A.V. Nazarenko, A.D. Ushakov, V.Y. Shur, L.A. Reznichenko, E.V. Glazunova. Ceramics, **6**, 1735 (2023).
[7] Y. Tian, F. Xue, Q. Fu, L. Zhou, C. Wang, H. Gou, M. Zhang. Ceram. Int. **44**, 4287 (2018).
[8] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир (1974). 288 с.
[9] M. Ahart, M. Somayazulu, R.E. Cohen, P. Ganesh, P. Dera, H. Mao, R.J. Hemley, Y. Ren, P. Liermann, Z. Wu. Nature **451**, 545 (2008).
[10] M.M. Kumar, A. Srinivas, S.V. Suryanarayana. J. Appl. Phys. **87**, 855 (2000).
[11] K. Tong, C. Zhou, J. Wang, Q. Li, L. Yang, J. Xu, W. Zeng, G. Chen, C. Yuan, G. Rao. Ceram. Int. **43**, 3734 (2017).
[12] N.A. Boldyrev, E.S. Esin, L.A. Shilkina, S.I. Dudkina, A.V. Nagaenko, L.A. Reznichenko. Ceramics **8**, 7 (2025).
[13] N.A. Boldyrev, A.V. Pavlenko, L.A. Shilkina, A.V. Nazarenko, A.A. Bokov, L.A. Reznichenko, A.G. Rudskaya, E.I. Panchenko. Ceramics International **45**, *12*, 14768 (2019).
[14] Н.А. Болдырев, А.В. Павленко, Л.А. Шилкина и др. Известия Российской академии наук. Серия физическая **80**, *11*, 1469 (2016).

Редактор Т.Н. Василевская