

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-4-22-27>

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОФИЛЬНОГО АНАЛИЗА ДИФРАКЦИОННЫХ ПИКОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗОВЫХ СООТНОШЕНИЙ В СИСТЕМЕ $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ВБЛИЗИ МОРФОТРОПНОЙ ГРАНИЦЫ

© Владимир Петрович Сиротинкин¹, Александр Андреевич Буш^{2*}, Александр Игоревич Спицин², Андрей Генрихович Сегалла³

¹ Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН, Москва, Россия; e-mail: sir@imet.ac.ru

² Московский технологический университет (МИРЭА), Москва, Россия; * e-mail: aabush@yandex.ru

³ НИИ «ЭЛПА», г. Зеленоград, Москва, Россия.

Статья поступила 18 апреля 2018 г. Поступила после доработки 21 января 2019 г. Принята к публикации 23 января 2019 г.

Представлены результаты определения фазовых соотношений в системе $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \times x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ вблизи морфотропной границы. Проведено рентгенодифракционное исследование керамических образцов для $x = 0,34$ и $x = 0,46$. Профили девяти участков рентгенодифракционных спектров обрабатывали с помощью программы WinFit. В обоих случаях лучшее совпадение с экспериментальными данными фиксировали при введении дополнительных фаз с кубической симметрией. Моделирование полных рентгенодифракционных спектров по методу Ле Бэйля показало, что в исследованных образцах присутствуют две фазы: основная — с кубической ($a = 4,0432 \text{ \AA}$) ($x = 0,34$) и тетрагональная ($a = 3,9963 \text{ \AA}$, $c = 4,0580 \text{ \AA}$) ($x = 0,46$) элементарными ячейками и дополнительная. При этом дополнительные фазы, имеющие широкие дифракционные пики, можно рассматривать как кубические (параметры элементарных ячеек: $a = 4,045$ и $a = 4,017 \text{ \AA}$ соответственно).

Ключевые слова: рентгенодифракционное исследование; профиль дифракционных пиков; тройная система $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$; фазовый состав; параметры элементарных ячеек.

THE USE OF THE PROFILE ANALYSIS OF DIFFRACTION PEAKS FOR DETERMINATION OF THE PHASE RELATIONSHIPS IN THE SYSTEM $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ NEAR THE MORPHOTROPIC BOUNDARY

© Vladimir P. Sirotinkin¹, Alexandr A. Bush^{2*}, Alexandr I. Spitsin², Andrei G. Segalla³

¹ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e-mail: sir@imet.ac.ru

² Moscow Technological University (MIREA), Moscow, 119454 Russia; * e-mail: aabush@yandex.ru

³ ELPA Research Institute, Zelenograd, Moscow, Russia.

Received April 18, 2018. Revised January 21, 2019. Accepted January 23, 2019.

To determine the phase relationships in the system $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ near the morphotropic boundary, the ceramic samples for $x = 0.34$ and $x = 0.46$ were studied by the XRD method. The profiles of nine regions of the XRD patterns were analyzed using WinFit software. In both cases, a much better agreement with the experimental data was observed with the introduction of additional phases with cubic symmetry. The simulation of the full x-ray diffraction patterns of the samples using the

Le Bail method was also carried out. The studied samples contain two phases: the main with a cubic ($a = 4.0432 \text{ \AA}$) ($x = 0.34$) and tetragonal ($a = 3.9963 \text{ \AA}$, $c = 4.0580 \text{ \AA}$) ($x = 0.46$) unit cells and additional one. The additional phases with broad diffraction peaks can be considered cubic (with the unit cell parameters $a = 4.045 \text{ \AA}$ and $a = 4.017 \text{ \AA}$, respectively).

Keywords: X-ray diffraction study; profile of diffraction peaks; $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ triple system; phase composition; parameters of the unit cells.

Введение

В настоящее время идет интенсивный поиск пьезоэлектрических материалов для замены и улучшения функциональных свойств широко применяемой в последние десятилетия керамики на основе цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$.

Исследования разнообразных многокомпонентных оксидных систем, содержащих соединения с перовскитной структурой, отвечающие общей формуле ABO_3 (A и B — элементы I – III и III – VI групп Периодической системы Д. И. Менделеева), и PbTiO_3 , показали, что керамика системы $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3$ отвечает необходимым требованиям: она имеет рекордные значения одновременно температуры Кюри ($450 \text{ }^\circ\text{C}$) и пьезоэлектрического коэффициента d_{33} (460 пКл/Н) [1]. Для уменьшения содержания дорогостоящего скандия при сохранении установленных характеристик предложена модификация — тройная система $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ [2, 3]. Отметим, что керамические образцы подобных систем, составы которых находятся вблизи границы морфотропного перехода, представляют наибольший интерес, поскольку относятся по своим электрофизическим и диэлектрическим свойствам к сегнетоэлектрикам-релаксорам.

Для более глубокого понимания причин проявления особых физических свойств необходимо определить фазовый состав, для чего традиционно используют рентгенофазовый анализ. В случае $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ сложность состоит в том, что присутствующие твердые растворы имеют структуру перовскита с близкими параметрами элементарных ячеек и очень небольшим искажением идеальной кубической ячейки перовскита, что сопровождается перекрытием или даже полным наложением пиков на соответствующих рентгенодифракционных спектрах.

Точную форму и структуру пиков (одиночный или состоящий из нескольких налагающихся максимумов) определяют путем моделирования — профилевого анализа с использованием специальных программных средств. Профильный анализ позволяет установить такие характеристики пика, как положение максимума, площадь, ширина на половине высоты, интегральная ширина и др. По положениям максимумов (в предположении симметрии) можно рассчитать параметры элементарных ячеек присутствующ-

щих фаз, а по угловой зависимости ширины пиков на половине высоты — оценить микроструктурные характеристики фаз.

Для системы $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \times x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ предположили, что в области $x = 0,40$ проходит морфотропная фазовая граница между тетрагональной ($x > 0,40$) и ромбоэдрической ($x < 0,40$) формами твердых растворов [3]. Структуру керамического сегнетоэлектрика-релаксора данной системы ($x = 0,42$) определили методом Ритвельда [4]. Установили, что в поляризованном и деполяризованном состояниях он содержит две фазы, одна из которых обладает кубической симметрией, другая в поляризованном состоянии характеризуется полярной тетрагональной пр. гр. $P4mm$, а в деполяризованном — моноклинной нецентросимметричной пр.гр. Cm [5].

Цель работы — профилево-анализ дифракционных пиков на рентгенодифракционных спектрах образцов системы $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \times x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($x = 0,34$ и $0,46$) для определения фазового состава и параметров элементарных ячеек присутствующих фаз.

Материалы и методы

Керамические образцы $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \times x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{0,33}\text{Nb}_{0,67}\text{O}_3$ с $x = 0,34$ и $0,46$ (далее образцы 034 и 046 соответственно) получали из соответствующих оксидов, взятых в соотношениях, отвечающих указанным формулам [3]. При рентгенодифракционном исследовании использовали дифрактометр Ultima IV (Япония). Условия: рентгенооптическая схема по Брэггу – Brentano, диапазон углов по шкале 2θ — $19 - 125^\circ$, непрерывный режим съемки, скорость сканирования — 2 град/мин , шаг — $0,01^\circ$, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, никелевый фильтр, высокоскоростной детектор, напряжение на рентгеновской трубке — 40 кВ , ток — 30 мА .

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены рентгенодифракционные спектры образцов 034 и 046 (на вставках изображены в увеличенном масштабе участки рентгенодифракционных спектров, соответствующие отражениям (111) и (200) идеальной кубической структуры перовскита). Видно, что в обоих случаях наблюдается картина, типичная для соединений со структурой перовскита. Пики

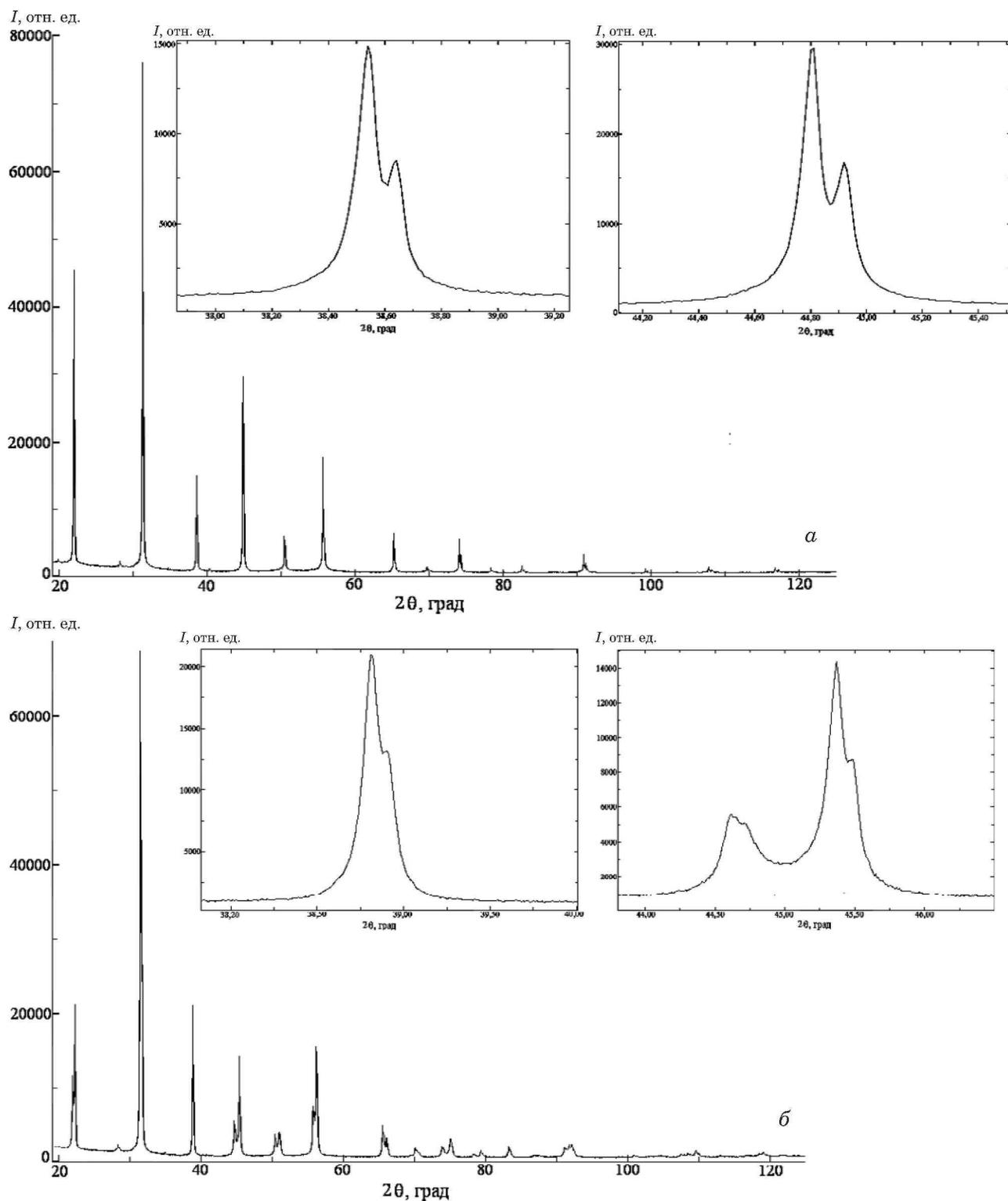


Рис. 1. Рентгенодифракционные спектры образцов 034 (а) и 046 (б)

на рентгенодифракционном спектре образца 034 не имеют характерных расщеплений, которые свидетельствовали бы об искажении идеальной кубической решетки перовскита. В случае образца 046 фиксировали характерное для тетраго-

нального искажения расщепление определенных дифракционных пиков.

Можно предположить, что образцы 034 и 046 имеют кубическую и тетрагональную структуры соответственно [3]. Проверку предположения

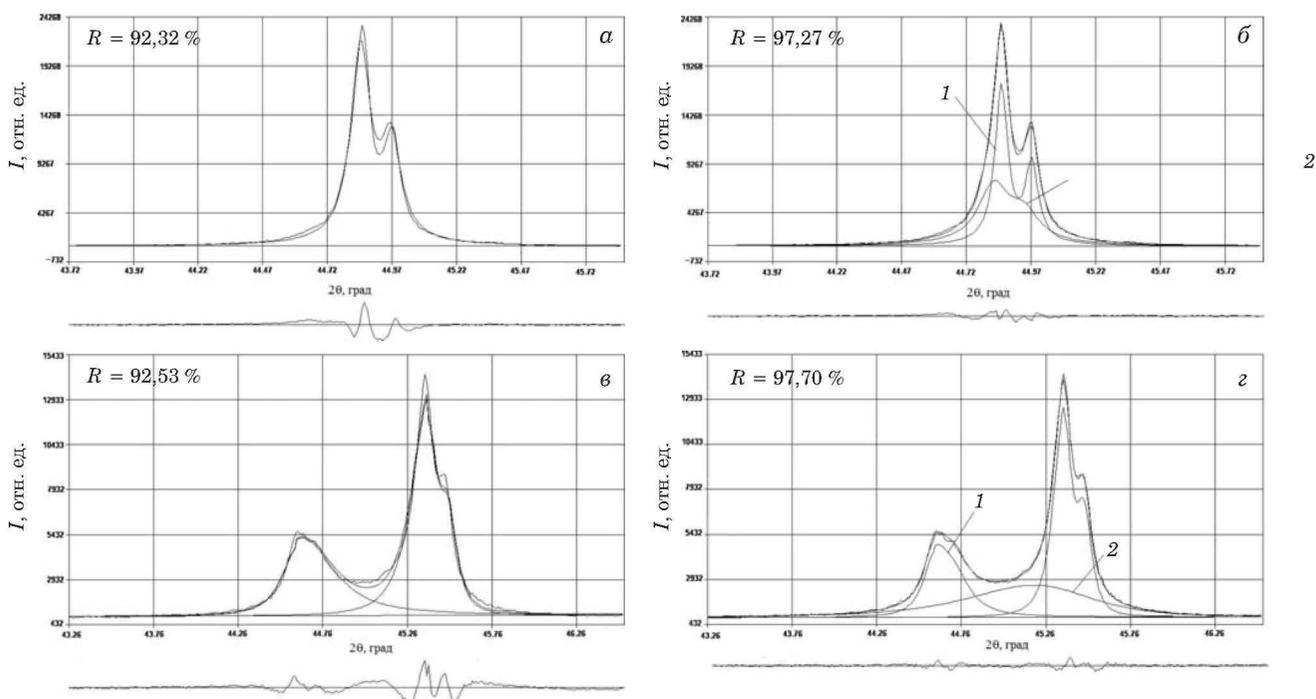


Рис. 2. Результаты моделирования участков дифракционных спектров 43,9 – 45,7° и 43,3 – 46,3° для образцов 034 (*а, б* — модели с одной и двумя кубическими фазами, 1 — основная, 2 — дополнительная) и 046 (*в, г* — модели с тетрагональной и тетрагональной и кубической фазами, 1 — основная, 2 — дополнительная) соответственно (в нижней части — разностные спектры)

Результаты моделирования дифракционных пиков

		Образец 034				Образец 046					
Угловой диапазон, град.	R, %	Кубическая фаза 1 (осн.)		Кубическая фаза 2 (доп.)		Угловой диапазон, град.	R, %	Тетрагональная фаза (осн.)		Кубическая фаза (доп.)	
		hkl	FWHM, град.	hkl	FWHM, град.			hkl	FWHM, град.	hkl	FWHM, град.
21,1 – 22,5	96,00	100	0,069	100	0,180	21,1 – 22,9	97,02	001	0,121	100	0,311
								100	0,106		
30,6 – 31,9	98,45	110	0,063	110	0,171	30,6 – 32,2	98,21	101	0,090	110	0,312
								110	0,095		
37,7 – 39,4	96,76	111	0,075	111	0,139	38,0 – 39,5	98,13	111	0,086	111	0,128
43,9 – 45,7	97,27	200	0,061	200	0,146	43,3 – 46,3	97,70	002	0,190	200	0,834
								200	0,126		
49,8 – 51,2	96,35	210	0,080	210	0,577	49,5 – 51,6	98,22	102	0,132	210	0,860
								201	0,130		
								210	0,126		
54,5 – 56,7	96,76	211	0,070	211	0,344	54,8 – 56,9	98,80	112	0,139	211	0,617
								211	0,123		
63,5 – 66,9	97,32	220	0,077	220	0,473	64,2 – 67,2	97,49	202	0,158	220	0,766
								220	0,148		
72,6 – 75,5	96,97	310	0,081	310	0,743	72,2 – 76,7	97,09	103	0,262	310	1,305
								301	0,200		
								310	0,159		
89,2 – 92,7	97,16	321	0,094	321	1,120	89,0 – 94,5	97,24	213	0,272	321	1,143
								312	0,265		
								321	0,240		

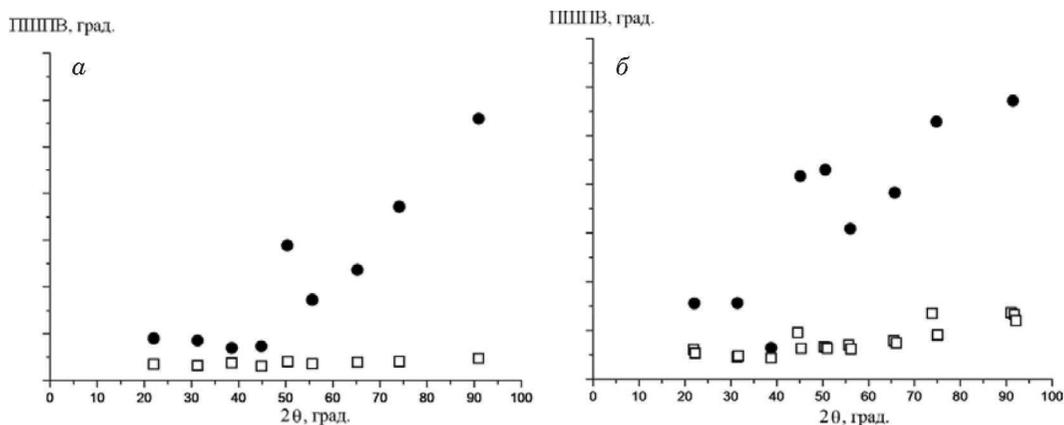


Рис. 3. Зависимости ПШПВ для дифракционных пиков от их углового положения для образцов 034 (а) и 046 (б) (□ и ● — основная и дополнительная кубические фазы)

осуществляли путем моделирования отдельных участков рентгенодифракционных спектров с помощью программы WinFit V. 1.2 (1996) (ранее программу успешно применяли при уточнении структуры керамических образцов системы $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3$ с добавками оксида марганца [6], для чего использовали функцию Пирсона. Фон описывали линейной функцией, совпадение с экспериментальными данными оценивали по фактору сходимости R .

Поскольку пики на рентгенодифракционном спектре образца 034 имеют некоторое уширение в нижней части, гораздо лучшее соответствие достигается при выборе модели с наложением двух максимумов (рис. 2). В этом случае в образце присутствуют две фазы с кубическими элементарными ячейками. При этом дополнительная фаза характеризуется широкими дифракционными пиками.

Для образца 046 модель, содержащая дополнительную фазу с кубической симметрией и широкими дифракционными пиками, в отличие от модели с одной фазой с тетрагональной симметрией, также обеспечивает хорошее совпадение с экспериментальными профилями.

Результаты моделирования для девяти участков рентгенодифракционных спектров с наиболее интенсивными пиками представлены в таблице (FWHM — полная ширина на половине высоты). По установленным значениям максимумов дифракционных пиков определяли параметры элементарных ячеек с помощью программы Celref V. 3 (2003). Получили, что параметр a кубической элементарной ячейки основной фазы в образце 034 составил 4,0447(2), дополнительной (второй кубической фазы) — 4,043(4) Å. Для основной фазы образца 046 параметры тетрагональной элементарной ячейки следующие: $a = 3,9962(3)$, $c = 4,0599(3)$ Å. Значение параметра

a кубической элементарной ячейки дополнительной фазы — 4,018(9) Å.

На рис. 3 представлены зависимости полной ширины на половине высоты (ПШПВ) для дифракционных пиков предполагаемых фаз. Видно, что для обоих образцов наблюдается большое отличие уже на малых углах. С ростом величин угловых положений дифракционных пиков эта разница резко возрастает, что может быть связано с малым размером кристаллитов дополнительных фаз (областей когерентного рассеяния) и значительными микродеформациями. Возможно также, что истинная симметрия этих фаз более низкая, чем кубическая.

Далее принятые модели уточняли по методу Ле Бэйля [7], который предполагает использование не отдельных участков, а всего профиля рентгенодифракционного спектра. При этом необходимо допустить симметрию для составляющих фаз и знать ориентировочные значения параметров элементарных ячеек. В результате определяют точные значения параметров элементарных ячеек фаз, сдвиг нулевой точки спектра, функция, описывающая фон, профильные параметры пиков (в дальнейшем эти данные могут быть использованы при окончательном определении кристаллической структуры образцов методом Ритвельда).

Расчеты методом Ле Бэйля проводили с помощью программы FullProf 1.0 (2007). Сначала для моделей с одной фазой (для 034 — кубической, для 046 — тетрагональной), а затем — с двумя. При переходе к двухфазным моделям взвешенный профильный фактор расходимости R_{wp} значительно снижался: с 11,8 до 8,02 (для 034) и с 8,46 до 7,82 % (для 046). Окончательные значения параметров элементарных ячеек составили: для основной кубической фазы образца 034 — 4,04325(3), для дополнительной — $a = 4,0458(3)$ Å; для основной тетрагональной

фазы образца 046 — $a = 3,99636(6)$, $c = 4,05804(7)$ Å, для дополнительной кубической фазы — $a = 4,0170(1)$ Å.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что керамические образцы системы $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ с $x = 0,34$ и $x = 0,46$ — двухфазные. В первом случае ($x = 0,34$) основная — фаза с кубической элементарной ячейкой ($a = 4,0432$ Å), во втором ($x = 0,46$) — фаза с тетрагональной элементарной ячейкой ($a = 3,9963$ Å, $c = 4,0580$ Å). Дополнительные фазы, которые характеризуются широкими дифракционными пиками, могут быть представлены как кубические с параметрами элементарных ячеек $a = 4,045$ и $a = 4,017$ Å соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eitel R. E., Randall C. A., Shrout T. R., et al. New High Temperature Morphotropic Phase Boundary Piezoelectrics Based on $\text{Bi}(\text{Me})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ Ceramics / *Jpn. J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 40. N 10. P 5999 – 6002.
2. Stringer C. J., Donnelly N. J., Shrout T. R., et al. Dielectric Characteristics of Perovskite-Structured High-Temperature Relaxor Ferroelectrics: The $\text{BiScO}_3 - \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ Ternary System / *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. P 1781 – 1787.
3. Буш А. А., Каменцев К. Е., Лаврентьев А. М. и др. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства твердых растворов $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot \text{PbTiO}_3 \cdot \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($0,30 \leq x \leq 0,46$) / *Неорганические материалы*. 2011. Т. 47. № 7. С. 865 – 871.
4. Сиротинкин В. П., Буш А. А., Спицин А. И. и др. Структура сегнетоэлектрика-релаксора $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot \text{PbTiO}_3 \times \text{PbMg}_{0,33}\text{Nb}_{0,67}\text{O}_3$ с $x = 0,42$ в поляризованном и деполаризованном состояниях / *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 1. С. 93 – 98.

5. Talanov M. V., Bush A. A., Kamentsev K. E., et al. Structure-property relationships in $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics near the morphotropic phase boundary / *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 101. P 683 – 693.
6. Сиротинкин В. П., Буш А. А., Каменцев К. Е. и др. Структура и свойства керамических сегнетоэлектриков-релаксоров системы $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3$ с добавками MnO_2 в области морфотропного перехода / *Российский технологический журнал*. 2017. Т. 5. № 1. С. 15 – 22.
7. Le Bail A., Duroy H., Fourquet J. L. Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction / *Mat. Res. Bull.* 1988. Vol. 23. P 447 – 452.

REFERENCES

1. Eitel R. E., Randall C. A., Shrout T. R., et al. New High Temperature Morphotropic Phase Boundary Piezoelectrics Based on $\text{Bi}(\text{Me})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ Ceramics / *Jpn. J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 40. N 10. P 5999 – 6002.
2. Stringer C. J., Donnelly N. J., Shrout T. R., et al. Dielectric Characteristics of Perovskite-Structured High-Temperature Relaxor Ferroelectrics: The $\text{BiScO}_3 - \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ Ternary System / *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. P 1781 – 1787.
3. Bush A. A., Kamentsev K. E., Lavrentev A. M., et al. Dielectric and Piezoelectric Properties of $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot \text{PbTiO}_3 \times \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($0.30 \leq x \leq 0.46$) Solid Solutions / *Inorganic Materials*. 2011. Vol. 47. P 779 – 785.
4. Sirovinkin V. P., Bush A. A., Spitsin A. I., et al. Structure of Relaxor Ferroelectric $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot \text{PbTiO}_3 \times \text{PbMg}_{0,33}\text{Nb}_{0,67}\text{O}_3$ with $x = 0.42$ in the Polarized and Depolarized States / *Crystallography Reports*. 2018. Vol. 63. N 1. P 84 – 89.
5. Talanov M. V., Bush A. A., Kamentsev K. E., et al. Structure-property relationships in $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics near the morphotropic phase boundary / *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 101. P 683 – 693.
6. Sirovinkin V. P., Bush A. A., Kamentsev K. E., et al. Structure and properties of ceramic relaxor ferroelectrics of the system $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3$ with MnO_2 additives in the field of the morphotropic transition / *Russ. Tekhnol. Zh.* 2017. Vol. 5. N 1. P 15 – 22 [in Russian].
7. Le Bail A., Duroy H., Fourquet J. L. Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction / *Mat. Res. Bull.* 1988. Vol. 23. P 447 – 452.