

УДК 538.9

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$

© 2023 г. Е. В. Глазунова<sup>1, \*</sup>, Л. А. Шилкина<sup>1</sup>, А. В. Нагаенко<sup>2</sup>,  
И. А. Вербенко<sup>1</sup>, Л. А. Резниченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Южный федеральный университет”, Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Южный федеральный университет”, Институт высоких технологий и пьезотехники, Ростов-на-Дону, Россия

\*E-mail: kate93g@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Методом твердофазного синтеза и спекания по обычной керамической технологии получены беспримесные твердые растворы системы  $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  с  $0.05 \leq x \leq 0.50$ . В интервале  $0.25 < x < 0.35$  обнаружен морфотропный фазовый переход из ромбоэдрической фазы в кубическую. Показано различие в симметрии материала при “масштабировании” (увеличении массы синтезированного продукта). Установлено влияние  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  и  $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  на характер формирования зеренной структуры.

DOI: 10.31857/S0367676523702216, EDN: KETQSP

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее важных направлений в материаловедении является физика мультиферроиков. Однако синтез мультиферроиков сопряжен с рядом технологических проблем, а также кристаллографических и кристаллохимических особенностей. Например, при получении одного из наиболее известных сегнетомагнетиков —  $\text{BiFeO}_3$  возникают некоторые трудности. Его тяжело получить в виде чистого соединения (без примесей), так как он находится на границе устойчивости перовскитной структуры [1–3]. Кроме того, он имеет низкий уровень магнитоэлектрических взаимодействий, обусловленный, с одной стороны, особенностями магнитной и кристаллической структур, а с другой, — большой разницей между температурами антиферромагнитного и сегнетоэлектрического (СЭ) фазовых переходов. С этой точки зрения наиболее интересны такие мультиферроики, как  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (температура Кюри,  $T_C \sim 380$  К и температура Нееля,  $T_N \sim 150$  К) и  $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  ( $T_C \sim 180$  К и  $T_N \sim 350$  К), которые в сочетании с друг другом могут позволить сблизить температуры магнитного и сегнетоэлектрического упорядочений [4–7]. Данные соединения в настоящее время недостаточно изучены, имеются противоречия в литературных данных как по поводу кристаллической структуры этих ве-

ществ, так и по поводу их диэлектрических свойств [8, 9], что к тому же усугубляется критической зависимостью их фазового состава, структуры и свойств от термодинамической предыстории (условий получения) [10, 11].

В связи с этим, целью данной работы является установление закономерностей фазообразования твердых растворов (ТР) многокомпонентной системы  $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ .

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования стали ТР тройной системы  $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  с  $0.05 \leq x \leq 0.50$  с шагом  $\Delta x = 0.05$ . В качестве исходного сырья использовались:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99%),  $\text{PbO}$  (98%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99%),  $\text{WO}_3$  (99.9%),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (98%). Изготовление ТР осуществляли методом двухстадийного твердофазного синтеза, в рамках которого образцы подвергались ступенчатому обжигу (первый синтез,  $T_{\text{синт } 1}$ , и второй синтез,  $T_{\text{синт } 2}$ ) с промежуточным помолом и перемешиванием после каждого обжига. Выбор оптимальных режимов изготовления проводился на серии опытных (экспериментальных) образцов путем варьирования температур обжига и последующим рентгеновским контролем фазового состава, а также определением относительной

плотности ( $\rho_{\text{отн}}$ ) образцов. Оптимальными режимами синтеза были выбраны  $T_{\text{синт } 1} = 800^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{синт } 2} = 850^\circ\text{C}$ ;  $\tau_{\text{синт } 1} = \tau_{\text{синт } 2} = 10$  ч. Оптимальные температуры спекания составили  $T_{\text{сп}} = 870\text{--}890^\circ\text{C}$  (в зависимости от состава), время спекания  $\tau_{\text{сп}} = 2$  ч.

Рентгеновские исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3 на отфильтрованном  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении с фокусировкой по Брэггу–Брентано. Содержание примесных фаз оценивалось по относительной интенсивности их сильной линии  $(I/I_1) \cdot 100$ , где  $I$  – интенсивность сильной линии примесной фазы,  $I_1$  – интенсивность сильной линии фазы со структурой типа перовскита. Для расчета структурных параметров (линейных –  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , угловых –  $\alpha$ ,  $\beta$ , объема –  $V$  ячейки перовскита) использовались стандартные методики. Точность определения параметров перовскитной ячейки: линейных  $\Delta a = \Delta c = \pm 0.003 \text{ \AA}$ ; угловых  $\Delta \alpha = \Delta \beta = \pm 0.05^\circ$ ; объема  $\Delta V = \pm 0.05 \text{ \AA}^3$ .

Определение экспериментальной (кажущейся) плотности ( $\rho_{\text{эксп}}$ ) образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания, где в качестве жидкой среды использовали  $n$ -октан. Расчет рентгеновской (теоретической) плотности ( $\rho_{\text{рентг}}$ ) производили по формуле:  $\rho_{\text{рентг}} = 1.66 \frac{MZ}{V}$ , где  $Z$  – число формульных единиц в одной элементарной ячейке,  $M$  – молекулярная масса,  $V$  – объем перовскитной ячейки в  $\text{\AA}^3$ . Относительную плотность ( $\rho_{\text{отн}}$ ) рассчитывали по формуле

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{эксп}}}{\rho_{\text{рентг}}} \times 100\%.$$

Микроструктуру спеченных керамик оценивали на сколе образца с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390L с системой микроанализаторов фирмы Oxford Instruments.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При получении ТР системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ : опытных образцов (1 г) и серийных образцов (50 г) был проведен подбор оптимальных условий фазообразования (получение керамики с наименьшим содержанием примесной фазы, и наибольшей относительной плотностью), результат которого показан в табл. 1–3. Из табл. 1 видно, что при температурах первого синтеза ниже  $750^\circ\text{C}$  в ТР исследуемой системы формируются примесные фазы характерные для  $\text{BiFeO}_3$ :  $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  [12, 13]. При повышении температуры до  $800^\circ\text{C}$  и при увеличении концентрации компонентов  $x$  эти примесные фазы исчезают и формируется фаза пироклора, которая представляет

собой  $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$  и ТР на его основе. В табл. 2 представлен результат оптимизации условий второго синтеза ТР. Показано, что при  $T_2 = 850^\circ\text{C}$  примесная фаза исчезает практически во всех соединениях за исключением  $x = 0.30$  и  $x = 0.50$ . Выявлено, что после спекания примесные фазы  $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  формируются только в ТР близких к  $\text{BiFeO}_3$  ( $x = 0.05$ ). Интенсивность сильных линий этих фаз не превышает 5–7% от интенсивности основной линии перовскитной фазы. В ТР с  $x > 0.05$  после спекания примесные фазы отсутствуют.

Рентгеноструктурный анализ также показал, что в системе  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  происходит морфотропный фазовый переход из ромбоэдрической фазы (Рэ) в кубическую (К) в интервале  $0.25 < x < 0.35$ , характеризующийся сосуществованием Рэ и К фаз. Структура ТР с  $x = 0.35$  имеет слабое искажение элементарной ячейки относительно кубической и не приводит к трансформации уширенных одиночных дифракционных линий в мультиплеты, поэтому симметрия этого ТР обозначена нами как псевдокубическая (Пск). ТР с  $x > 0.35$  имеют кубическую симметрию.

На фрагментах рентгенограмм, включающих линии  $(111)_\text{к}$  и 200 (см. рис. 1а и 1б), видно, что при изготовлении серийных образцов (рис. 1б) наблюдается трансформация реальной структуры керамики по сравнению с опытными образцами (рис. 1а), вплоть до изменения симметрии усредненной элементарной ячейки. Так, например, в опытном образце с  $x = 0.10$  (рис. 1а) рентгеновские линии 111 и 200 просто уширены, а в серийном образце (рис. 1б) четко видна модуляция в направлении  $\langle 111 \rangle$  (симметричные диффузные максимумы) и раздвоение линии 200. В опытном образце при  $x = 0.20$  линия 111 двойная, а при  $x = 0.25$  она состоит из нескольких близко расположенных линий, при этом появляется модуляция в направлении  $\langle 100 \rangle$  (диффузные максимумы в основании линии 200). При спекании серийной партии образцов с  $x = 0.20, 0.25$  модуляция разрушается, и диффузное рассеяние вблизи рентгеновских линий 111 и 200 только свидетельствует о сегрегации атомов одного сорта.

В результате оптимизации условий спекания показано, что лучшей спекаемостью обладают ТР из интервала концентраций  $0.25 \leq x \leq 0.45$ . Это может быть обусловлено тем, что здесь происходит морфотропный фазовый переход, способствующий интенсификации диффузионных процессов и массопереносу. Также, на примере ТР с  $x = 0.05$  и  $x = 0.50$  показано, что применение механоактивации (МА) к пресс-порошку перед спеканием позволяет повысить относительную плотность керамики на 5–10% (табл. 3).

**Таблица 1.** Относительная интенсивность,  $I_{\text{отн}}$ , примесных фаз в ТР системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ , полученных после первого обжига (первый синтез)

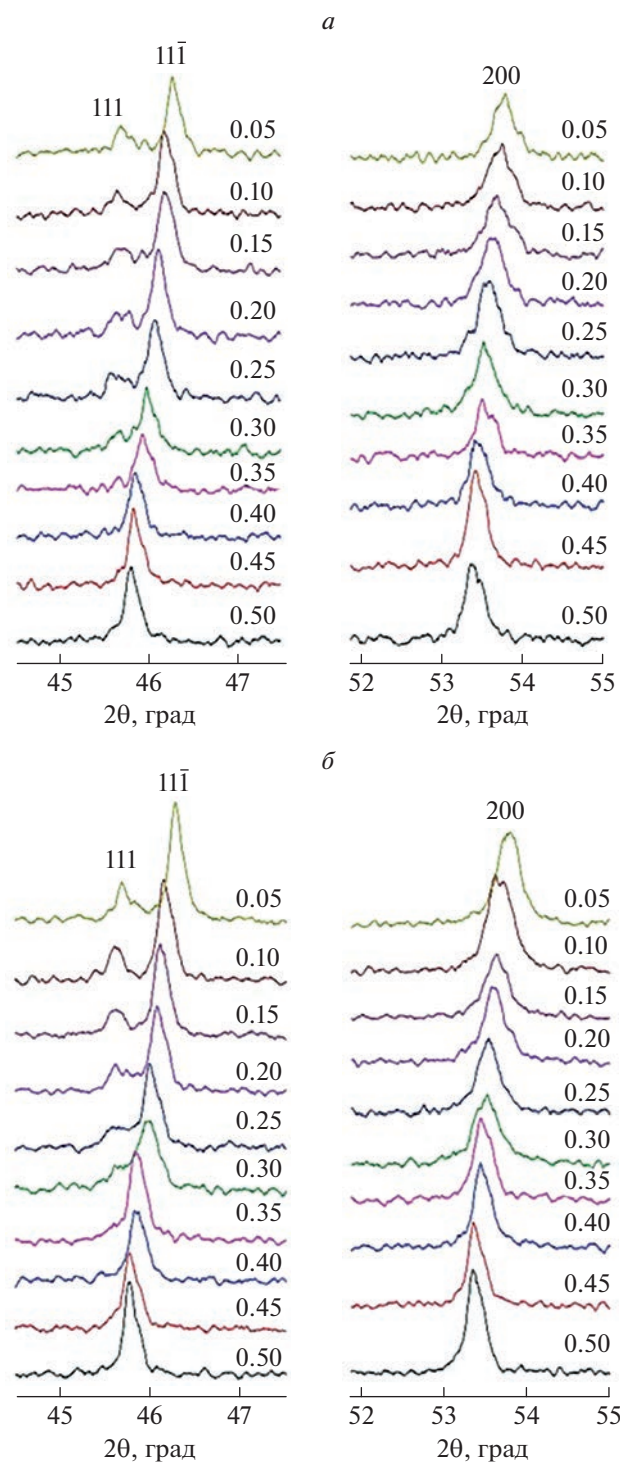
| Первый синтез | Опытные образцы                                                             |                                                  | Серийные образцы                          |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------|
|               | $T_{\text{синт } 1} = 750^\circ\text{C}$                                    | $T_{\text{синт } 1} = 800^\circ\text{C}$         | $T_{\text{синт } 1} = 800^\circ\text{C}$  |
|               | $I_{\text{отн}}, \%$ (примесной фазы)                                       |                                                  |                                           |
| $x = 0.05$    | 50 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$<br>26 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ | <1 пироклор*                                     | 4 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$      |
| $x = 0.10$    | 42 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$<br>22 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ | 7 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$                | 10 $\text{Bi}_2\text{O}_3$                |
| $x = 0.15$    | 20 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$<br>15 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ | 14 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$<br>8 пироклор | <1 пироклор                               |
| $x = 0.20$    | 17 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$<br>10 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ | 10 пироклор                                      | <1 $\text{Bi}_2\text{O}_3$<br><1 пироклор |
| $x = 0.25$    | 18 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$<br>15 пироклор                           | 9 пироклор                                       | 14 пироклор                               |
| $x = 0.30$    | 16 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$<br>14 пироклор                           | 10 $\text{Bi}_2\text{O}_3$<br>11 пироклор        | 8 пироклор                                |
| $x = 0.35$    | 12 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$<br>15 пироклор                           | 10 пироклор                                      | 9 пироклор                                |
| $x = 0.40$    | 15 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$<br>16 пироклор                           | 8 пироклор                                       | 5 $\text{Bi}_2\text{O}_3$<br>11 пироклор  |
| $x = 0.45$    | 12 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$<br>25 пироклор                           | 4 $\text{Bi}_2\text{O}_3$<br>8 пироклор          | <1 $\text{Bi}_2\text{O}_3$<br>7 пироклор  |
| $x = 0.50$    | 8 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$<br>25 пироклор                            | 11 пироклор                                      | 11 пироклор                               |

\* Пироклор состава  $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$  и ТР на его основе.

**Таблица 2.** Относительная интенсивность,  $I_{\text{отн}}$ , примесных фаз в ТР системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ , полученных после второго обжига (второй синтез)

| Второй синтез | Опытные образцы                                                                      |                                                                                      | Серийные образцы                                                                     |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|               | $T_{\text{синт } 1} = 750^\circ\text{C}$<br>$T_{\text{синт } 2} = 800^\circ\text{C}$ | $T_{\text{синт } 1} = 800^\circ\text{C}$<br>$T_{\text{синт } 2} = 850^\circ\text{C}$ | $T_{\text{синт } 1} = 800^\circ\text{C}$<br>$T_{\text{синт } 2} = 850^\circ\text{C}$ |
|               | $I_{\text{отн}}, \%$ (примесной фазы)                                                |                                                                                      |                                                                                      |
| $x = 0.05$    | 8 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$<br>2 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$            | 0                                                                                    | 0                                                                                    |
| $x = 0.10$    | 16 $\text{Bi}_2\text{O}_3$                                                           | 0                                                                                    | 0                                                                                    |
| $x = 0.15$    | 7 $\text{Bi}_2\text{O}_3$<br>3 пироклор*                                             | 4 пироклор                                                                           | 0                                                                                    |
| $x = 0.20$    | 0                                                                                    | 0                                                                                    | 0                                                                                    |
| $x = 0.25$    | 10 пироклор                                                                          | 4 пироклор                                                                           | 0                                                                                    |
| $x = 0.30$    | 9 пироклор                                                                           | 7 пироклор                                                                           | 5 пироклор                                                                           |
| $x = 0.35$    | 6 пироклор                                                                           | 0                                                                                    | 0                                                                                    |
| $x = 0.40$    | 5 пироклор                                                                           | 5 пироклор                                                                           | 0                                                                                    |
| $x = 0.45$    | 5 пироклор                                                                           | 5 пироклор                                                                           | 0                                                                                    |
| $x = 0.50$    | 6 пироклор                                                                           | 5 пироклор                                                                           | 4 пироклор                                                                           |

\* Пироклор состава  $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$  и ТР на его основе.



**Рис. 1.** Отдельные дифракционные линии 111 и 200 ТР системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  для опытных (а) и серийных (б) образцов.

В табл. 4 показано сравнение параметра ( $a$ ), элементарной ячейки, полуширины линии 200 ( $b_{200}$ ) и относительной плотности керамик,  $\rho_{\text{отн}}$

для опытных и серийных образцов. В интервале  $0.30 \leq x \leq 0.35$  по значениям  $b_{200}(x)$  для опытных образцов замечен инвариантный эффект, обычно сопровождающий структурную перестройку, при этом увеличение  $b_{200}$ , не наблюдается. В серийных образцах, наоборот,  $b_{200}(x)$  при  $x = 0.3$  имеет локальный максимум, соответствующий сосуществованию двух фаз. Параметр  $a$  в серийных образцах имеет два участка поведения: близкого инвариантного эффекта в интервалах  $x: 0.25 \leq x \leq 0.30$  и  $0.35 \leq x \leq 0.40$ . Разный характер изменения  $a$  и  $b_{200}$  в опытных и серийных образцах свидетельствует о неоднородности ТР, связанной с образованием сегрегаций атомов одного сорта, которые происходят вблизи дефектов структуры [14].

Изменение  $\rho_{\text{отн}}$  (табл. 4) свидетельствует о том, что ТР с  $x = 0.20$  является смесью двух Рэ фаз с разными параметрами ячейки, что, по-видимому, и приводит к заметному снижению плотности керамики.

На рис. 2 представлены фрагменты микроструктуры керамик системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ . Для всех микроструктур ТР системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  характерна неоднородная картина с хаотической упаковкой кристаллитов (рис. 2). Габитус зерен — неправильные многогранники. По мере увеличения  $x$  появляются зерна в виде параллелепипедов ( $x = 0.50$ , выделены штриховыми линиями). Указанная форма зерен свидетельствует о том, что спекание происходит в присутствии жидкой фазы (ЖФ), количество которой увеличивается по мере насыщения системы компонентами, дающими легкоплавкие эвтектики ( $\text{PbO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) в различных соотношениях друг с другом [15–17]. По мере увеличения  $x$  до 0.30 (рис. 3) средний размер зерен меняется немонотонно с максимумом при  $x = 0.15$ . Наиболее рыхлая, дефектная структура наблюдается при  $x = 0.20$ , что объясняет снижение плотности этих ТР и может быть связано, как указано выше, с формированием двух Рэ фаз с разными параметрами ячейки. Увеличение  $x$  до 0.35 приводит к уплотнению зеренной структуры, что, по-видимому, связано как с ростом разнообразия катионов, положительно влияющим на кинетику спекания [18], так и с увеличением количества ЖФ в системе, которая способствует интенсификации усадки и позволяет получить керамику с высокой плотностью и малой остаточной пористостью. Немонотонное изменение размера зерен ТР системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  в интервале  $0.05 \leq x \leq 0.30$  свидетельствует о возможных структурных перестройках. При переходе в кубическую фазу размер зерен выравнивается, а микроструктура становится более однородной.

**Таблица 3.** Относительная плотность,  $\rho_{\text{отн}}$ , ТР системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  после спекания

| Спекание                                      |        |                         |       |       |       |                  |       |
|-----------------------------------------------|--------|-------------------------|-------|-------|-------|------------------|-------|
|                                               |        | Опытные образцы         |       |       |       | Серийные образцы |       |
| $T_{\text{сп}}, \tau_{\text{сп}} - 2\text{ч}$ |        | 870°C                   | 880°C | 890°C | 900°C | 870°C            | 890°C |
|                                               |        | $\rho_{\text{отн}}, \%$ |       |       |       |                  |       |
| $x = 0.05$                                    | Без МА | 91.4                    | 91.2  | 90.3  | —     | 90.0             | —     |
|                                               | МА     | 92.2                    | —     | 93.7  | —     | 94.1             | —     |
| $x = 0.10$                                    |        | 82.5                    | 83.6  | 92.3  |       | —                | 92.3  |
| $x = 0.15$                                    |        | 76.0                    | 75.8  | 89.7  | 89.4  | —                | 90.3  |
| $x = 0.20$                                    |        | 80.2                    | 80.8  | 82.6  | 82.3  | —                | 82.1  |
| $x = 0.25$                                    |        | 86.4                    | —     | 93.6  | —     | —                | 94.2  |
| $x = 0.30$                                    |        | 93.1                    | —     | 95.3  | 96.6  | —                | 94.2  |
| $x = 0.35$                                    |        | 91.6                    | —     | 94.2  | 94.0  | —                | 94.2  |
| $x = 0.40$                                    |        | 89.7                    | —     | 93.1  | 93.0  | —                | 92.6  |
| $x = 0.45$                                    |        | 89.3                    | —     | 93.0  | 93.5  | —                | 93.8  |
| $x = 0.50$                                    | Без МА | 81.7                    | —     | 87.7  | 87.8  | —                | 87.0  |
|                                               | МА     | —                       | —     | 94.4  | —     | —                | 95.4  |

МА — механоактивация.

**Таблица 4.** Параметр,  $a$ , элементарной ячейки, полуширина линии 200,  $b_{200}$ , и относительная плотность керамик,  $\rho_{\text{отн}}$ , ТР системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  для опытных (оп.) и серийных (сер.) образцов

| $x$  | Симметрия |        | $a, \text{\AA}$ |       | $b_{200}, (^{\circ})$ |      | $\rho_{\text{отн}}, \%$ |      |
|------|-----------|--------|-----------------|-------|-----------------------|------|-------------------------|------|
|      | оп.       | сер.   | оп.             | сер.  | оп.                   | сер. | оп.                     | сер. |
| 0.05 | Рэ        | Рэ     | 3.967           | 3.966 | 0.28                  | 0.31 | 90.3                    | 89.8 |
| 0.10 | Рэ        | Рэ     | 3.970           | 3.973 | 0.33                  | 0.34 | 92.3                    | 92.3 |
| 0.15 | Рэ        | Рэ     | 3.970           | 3.976 | 0.34                  | 0.32 | 89.7                    | 90.3 |
| 0.20 | Рэ        | Рэ     | 3.976           | 3.978 | 0.31                  | 0.30 | 82.6                    | 82.1 |
| 0.25 | Рэ + К    | Рэ + К | 3.979           | 3.983 | 0.31                  | 0.29 | 93.6                    | 94.2 |
| 0.30 | Рэ + К    | Рэ + К | 3.983           | 3.984 | 0.31                  | 0.31 | 95.3                    | 94.2 |
| 0.35 | Пск       | Пск    | 3.983           | 3.988 | 0.28                  | 0.25 | 94.2                    | 94.2 |
| 0.40 | К         | К      | 3.988           | 3.988 | 0.27                  | 0.24 | 92.9                    | 92.6 |
| 0.45 | К         | К      | 3.989           | 3.994 | 0.23                  | 0.22 | 94.0                    | 93.8 |
| 0.50 | К         | К      | 3.992           | 3.994 | 0.27                  | 0.23 | 87.7                    | 87.0 |

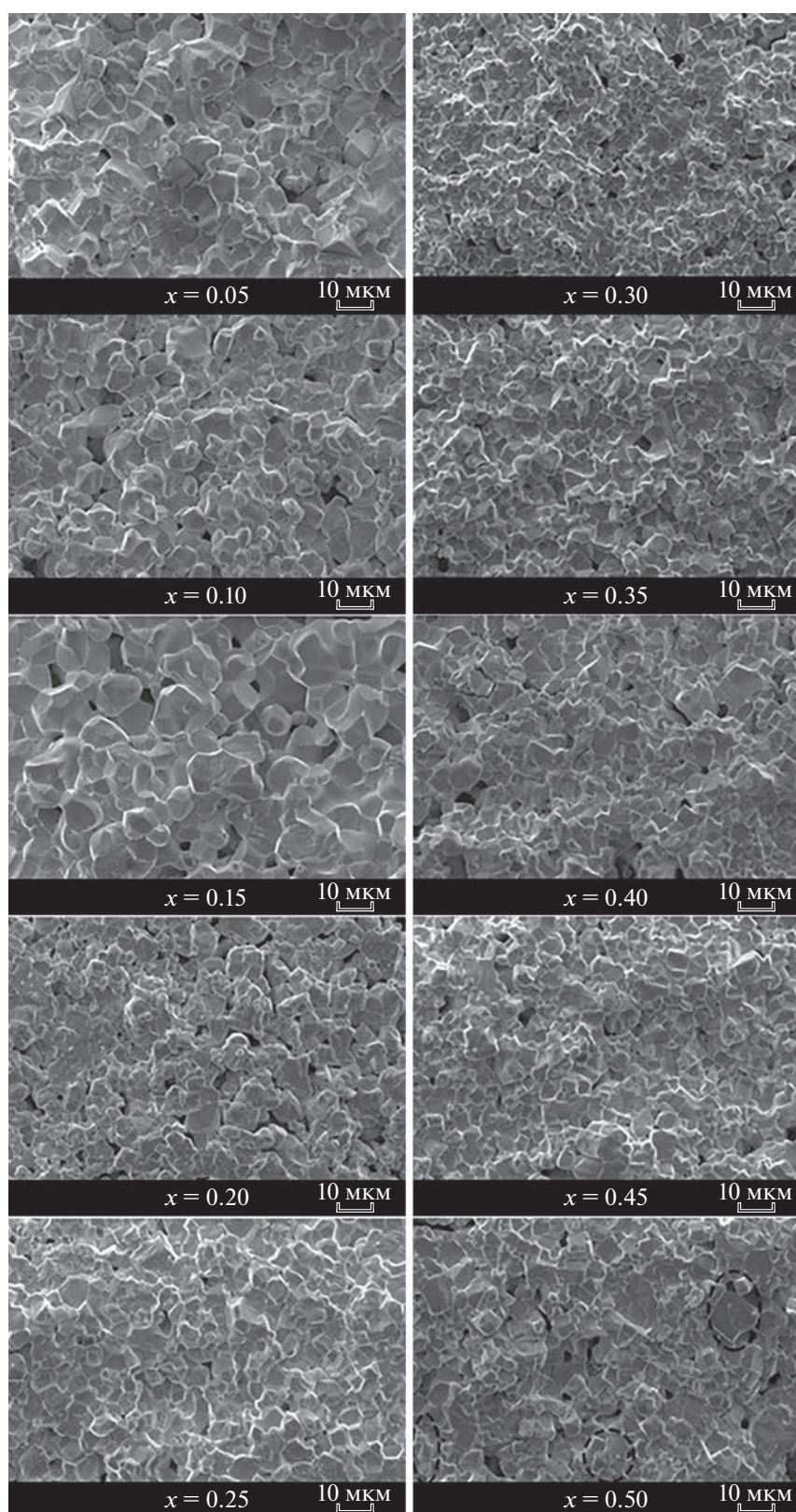
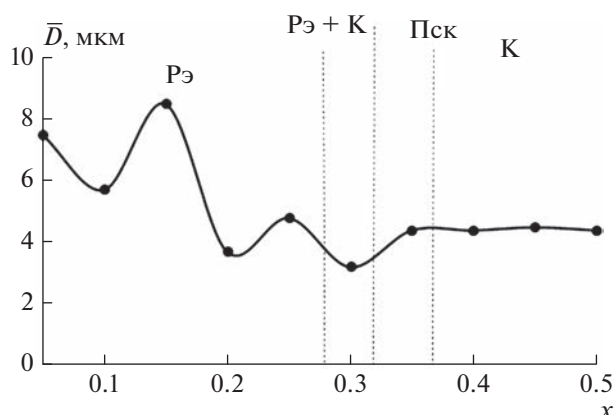


Рис. 2. Фрагменты микроструктур ТР системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ .



**Рис. 3.** Зависимость среднего размера зерна ТР системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  от концентрации  $x$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в системе  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  происходит морфотропный фазовый переход из ромбоэдрической фазы в кубическую в интервале  $0.25 < x < 0.35$ . При введении в систему  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  и  $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  образуется жидкая фаза, способствующая интенсификации процесса усадки и получению керамики с высокой плотностью.

Установлено также, что при «масштабировании» технологии получения ТР системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  наблюдается трансформация реальной структуры керамики, сопровождающаяся изменением симметрии усредненной элементарной ячейки, что важно учитывать при внедрении материалов на его основе в производство.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание в сфере на-

учной деятельности, проект № 0852-2020-0032)/(БАЗ0110/20-3-07ИФ), ЦКП НИИ физики ЮФУ).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.
2. Phapale S., Mishra R., Das D. // J. Nucl. Mater. 2008. V. 373. P. 137.
3. Carvalho T.T., Tavares P.B. // Mater. Lett. 2008. V. 62. P. 3984.
4. Matteppenevar Sh., Rayaprol S., Angadi B., Sahoo B. // J. Alloys Compounds. 2016. V. 677. No. 8. P. 27.
5. Matteppanavar S., Shivaraja I., Rayaprol S. et al. // J. Supercond. Nov. Magn. 2017. V. 30. No. 5. Art. No. 1317.
6. Nagaraja T., Dadami S. T., Matteppanavar S. et al. // AIP Conf. Proc. 2018. V. 1942. Art. No. 140041.
7. Nagaraja T., Dadami S.T., Basavaraj Angadi // AIP Conf. Proc. 2018. V. 1953. Art. No. 070013.
8. Li H., Zhuang J., Bokov A.A. et al. // J. Eur. Ceram. 2021. V. 41. P. 310.
9. Shivaraja I., Matteppanavar S., Deshpande S.K. et al. // J. Alloys Compounds. 2019. V. 800. P. 334.
10. Zhu W.M., Ye Z.-G. // Ceram. Int. 2004. V. 30. P. 1435.
11. Садыков Х.А., Вербенко И.А., Резниченко Л.А. и др. // Констр. композ. матер. 2013. № 2. С. 50.
12. Powder diffraction file. Data card. Inorganic section. Set 42, card 181. Swarthmore: JCPDS, 1948.
13. Powder diffraction file. Data card. Inorganic section. Set 20, card 836. Swarthmore: JCPDS, 1948.
14. Вест А. Химия твердого тела теория и приложения. Часть 1. М.: Мир, 1988. 558 с.
15. Галахов Ф.Н. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Вып. 5. Ч. 4. Л.: Наука, 1988. 348 с.
16. Галахов Ф.Н. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Вып. 5. Ч. 2. Л.: Наука, 1986. 359 с.
17. Ma J., Ma W., Li Q. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2014. V. 25. P. 3695.
18. Shi J., Chen X., Sun C. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 25731.

## Phase formation and structure in the solid solutions of the $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ system

E. V. Glazunova<sup>a,\*</sup>, L. A. Shilkina<sup>a</sup>, A. V. Nagaenko<sup>b</sup>, I. A. Verbenko<sup>a</sup>, L. A. Reznichenko<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

<sup>b</sup>Institute of High Technologies and Piezotechnics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

\*e-mail: kate93g@mail.ru

The solid solutions of the  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  system in the concentration range  $0.05 \leq x \leq 0.50$  were produced by solid state method and sintering using conventional ceramic technology. In the range  $0.25 < x < 0.35$ , a morphotropic phase transition from the rhombohedral phase to the cubic phase was found. The difference in symmetry when “scaling” the material is shown. The influence of  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  and  $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  on the grain structure formation was established.