



УДК 538.975

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОЙ БЕССВИНЦОВОЙ КЕРАМИКИ $\text{BiZn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$

С.А. Гриднев, Н.А. Толстых

Воронежский государственный технический университет,
Московский пр-т, 14, Воронеж, 394026, Россия, e-mail: s_gridnev@mail.ru

Воронежский государственный технический университет,
Московский пр-т, 14, Воронеж, 394026, Россия, e-mail: mad_nik@bk.ru

Аннотация. По стандартной керамической технологии получена новая бессвинцовая керамика $\text{BiZn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$. В интервале температур от 300 до 800 К изучены особенности температурных зависимостей действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей диэлектрической проницаемости, а также удельного сопротивления, которые связываются с наличием в этом материале структурного фазового перехода. Методом дифференциального термического анализа установлено, что обнаруженный фазовый переход является переходом первого рода. Экспериментально изучен диэлектрический шум типа $1/f$; обнаружено увеличение спектральной плотности шума с ростом температуры, свидетельствующее об изменении динамической гетерогенности образцов.

Ключевые слова: бессвинцовая керамика, сегнетоэлектрики, диэлектрическая проницаемость, фазовый переход, диэлектрический шум, удельное сопротивление.

Введение

Последние годы характеризуются активным поиском новых пьезоэлектрических материалов, которые обладают свойствами, превосходящими свойства уже известных и используемых на практике аналогами и, прежде всего, пьезокерамики цирконата-титаната свинца (PZT) [1-3]. При этом немаловажной задачей является получение экологически чистых бессвинцовых материалов, не наносящих вреда окружающей среде и здоровью человека.

В настоящее время сложилось несколько направлений в области получения и исследования новых перспективных диэлектрических и пьезоэлектрических материалов, которые не содержат в своем составе свинца и в то же время обладают высокими пьезоэлектрическими и диэлектрическими свойствами, близкими к свойствам керамики PZT. К ним относятся такие направления как синтез новых химических соединений полярных диэлектриков и исследование их структуры и свойств [4]; получение и исследование твердых растворов на основе известных ранее химических соединений [5-9]; разработка способов получения наноструктурных объемных керамических и пленочных образцов диэлектриков, содержащих текстуры с выделенным направлением зерен [10]; выявление новых кристаллических фаз вблизи морфотропной фазовой границы в существующих бессвинцовых твердых растворах (таких же, например, как моноклинные



фазы в PZT), наличие которых по предположению [11] приводит к резкому увеличению пьезоэлектрических модулей и диэлектрической проницаемости материала.

Продолжается поиск и исследование новых висмутсодержащих бессвинцовых материалов, полученных заменой в оксидах со структурой сложного перовскита $AB'B''O_3$ ионов Pb^{2+} в позиции A на ионы Bi^{3+} [12-14]. Это направление может оказаться весьма перспективным, так как электронная конфигурация $(6s)^3$ иона Bi^{3+} почти такая же, как $(6s)^2$ у иона Pb^{2+} . Ранее авторами настоящей работы была синтезирована керамика $BiLi_{0.6}W_{0.4}O_3$ и изучены ее структурные фазовые переходы [12]. Кроме того, в низкосимметричной фазе была обнаружена диэлектрическая и механическая релаксация, по предположению, обусловленная взаимодействием дефектов кристаллической решетки. Однако конкретный механизм, ответственный за релаксационный процесс и особенности диэлектрической релаксации, изучен не был.

Целью данной работы являлось получение новой бессвинцовой керамики $BiZn_{2/3}Sb_{1/3}O_3$ и исследование ее диэлектрических и электрических свойств.

§1. Методика измерения и образцы

Исзуемое соединение с химической формулой $BiZn_{2/3}Sb_{1/3}O_3$, было приготовлено по стандартной двухстадийной керамической технологии [15]. Для синтеза в качестве исходных компонентов были использованы порошки Bi_2O_3 , ZnO и Sb_2O_3 , взятые в заданном стехиометрическом соотношении.

Помол производили вручную, время помола составляло 30 мин. Полученный продукт высушивали в сушильном шкафу при температуре $90\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов для удаления адсорбированной влаги. Температура твердофазного синтеза была определена методом дифференциального термического анализа (ДТА) и составила 810 К. Твердофазный синтез осуществляли в брикетах размером $40 \times 28 \times 5$ мм. Для проведения синтеза были сформованы заготовки по методу холодного прессования в виде таблеток толщиной ≈ 5 мм и диаметром 20 мм. В использованной технологии обжиг образцов производился в атмосфере воздуха. Параметры стадий технологического процесса представлены в табл. 1.

Таблица 1

Технологические режимы получения керамики с формулой $BiZn_{2/3}Sb_{1/3}O_3$

Формула синтезируемого соединения	Давление прессования брикетов, кгс/см ²	Температура синтеза, С	Время обжига, ч	Давление прессования образцов, кгс/см ²	Температура спекания брикетов, °С	Время обжига, ч
$BiZn_{2/3}Sb_{1/3}O_3$	70	810	1	120	1000	1

После синтеза полученные заготовки подвергались дроблению и помолу с помощью агатовой ступки и пестика. Затем производилось гранулирование синтезированного порошка, для чего его просеивали через сито с отверстиями размером 200 мкм. Синтез и

спекание производилось в печи СШОЛ с автоматическим регулированием температурного режима. Условия спекания тщательно контролировались, чтобы получить образцы с высокой плотностью. Плотность полученных образцов составила $6,92 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

Электроды на наибольшие поверхности образцов наносились методом вжигания серебряной пасты при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин.

§2. Результаты эксперимента и обсуждение

Рентгеноструктурный анализ (Fe K_α – излучение) исследуемого состава, полученный на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (рис. 1), показал, что полученный материал имеет псевдокубическую структуру с параметром элементарной ячейки $a = 10,4951 \text{ \AA}$. Для расшифровки рентгеновских спектров $I(2\theta)$ была использована компьютерная программа PCPDF WIN и издание [11]. Анализ дифракционного спектра подтвердил принадлежность соединения к перовскитоподобной структуре, причем сколь – либо заметного количества других фаз обнаружено не было.

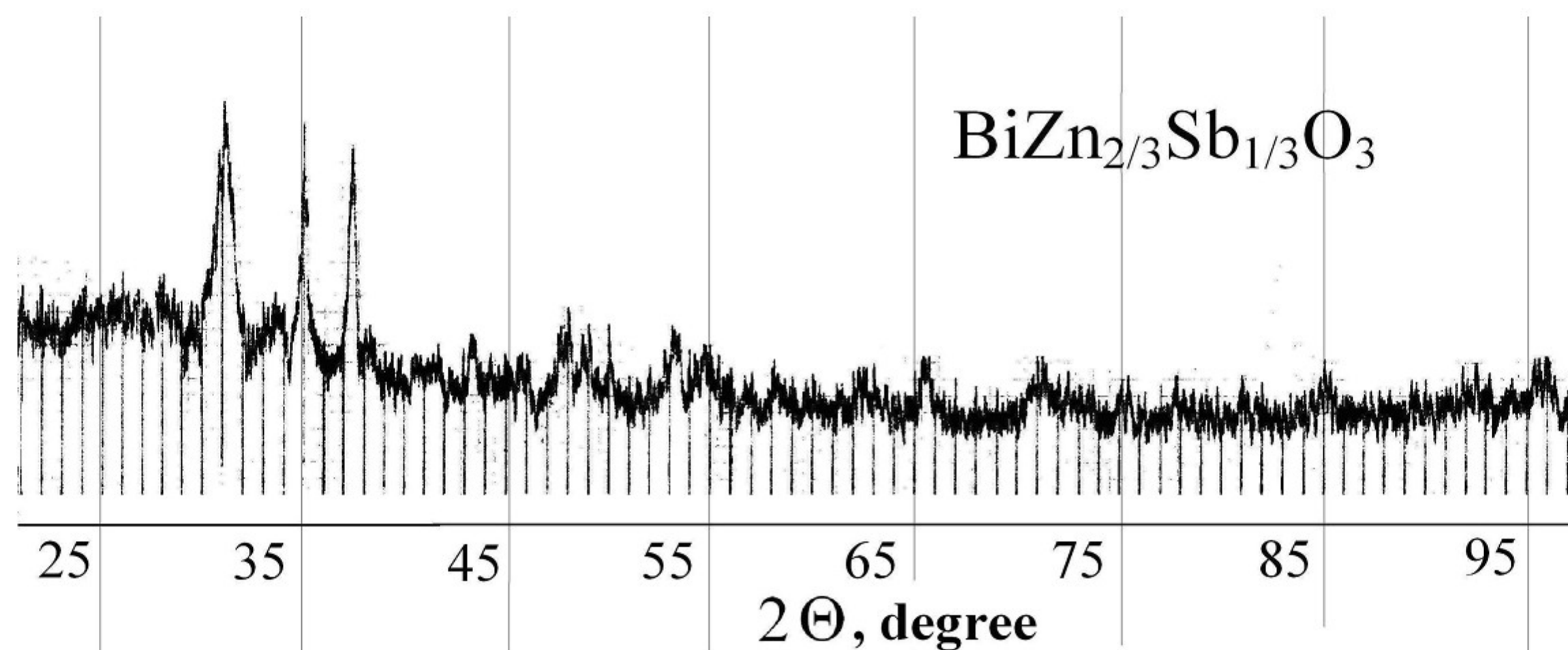


Рис. 1. Рентгенограмма керамики $\text{BiZn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$.

Структурную неустойчивость перовскитов принято характеризовать толеранц – фактором $t = (r_O + r_A) / \sqrt{2}(r_O + r_B)$, где r_O , r_A и r_B – ионные радиусы ионов O, A и B соответственно, которые можно найти в таблицах [16]. Толеранц – фактор для $\text{BiZn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$, оцененный по величинам ионных радиусов для координационных чисел, равных шести, имеет значение $t = 0,86$. Обычно перовскиты с $t < 1$ имеют несегнетоэлектрические структуры, как например в CaTiO_3 , однако существуют исключения. В материалах с $t < 1$, содержащих Pb и Bi, таких как PZT и BiFeO_3 , сегнетоэлектричество возникает благодаря гибридизации $6p$ –состояний Pb/Bi и $2p$ –состояний кислорода. В работе [17], используя расчеты на основе первых принципов, было показано, что при $t < 1$ возможно возникновение сегнетоэлектрического состояния в перовскитах с A – активными ионами, так как в них исходная кубическая структура является нестабильной относительно мод смятия кислородных октаэдров и относительно более слабых, но все еще существенных сегнетоэлектрических искажений. Поэтому можно полагать, что

сегнетоактивными ионами в $\text{BiZn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$ являются ионы Bi^{3+} в позициях А, которые могут смещаться в кристаллической решетке к ионам кислорода.

Были проведены измерения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости ϵ' и ϵ'' полученных образцов $\text{BiZn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$ в температурном диапазоне от 350 до 800 К на различных частотах. Температурные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости представлены на рис. 2 и 3 соответственно.

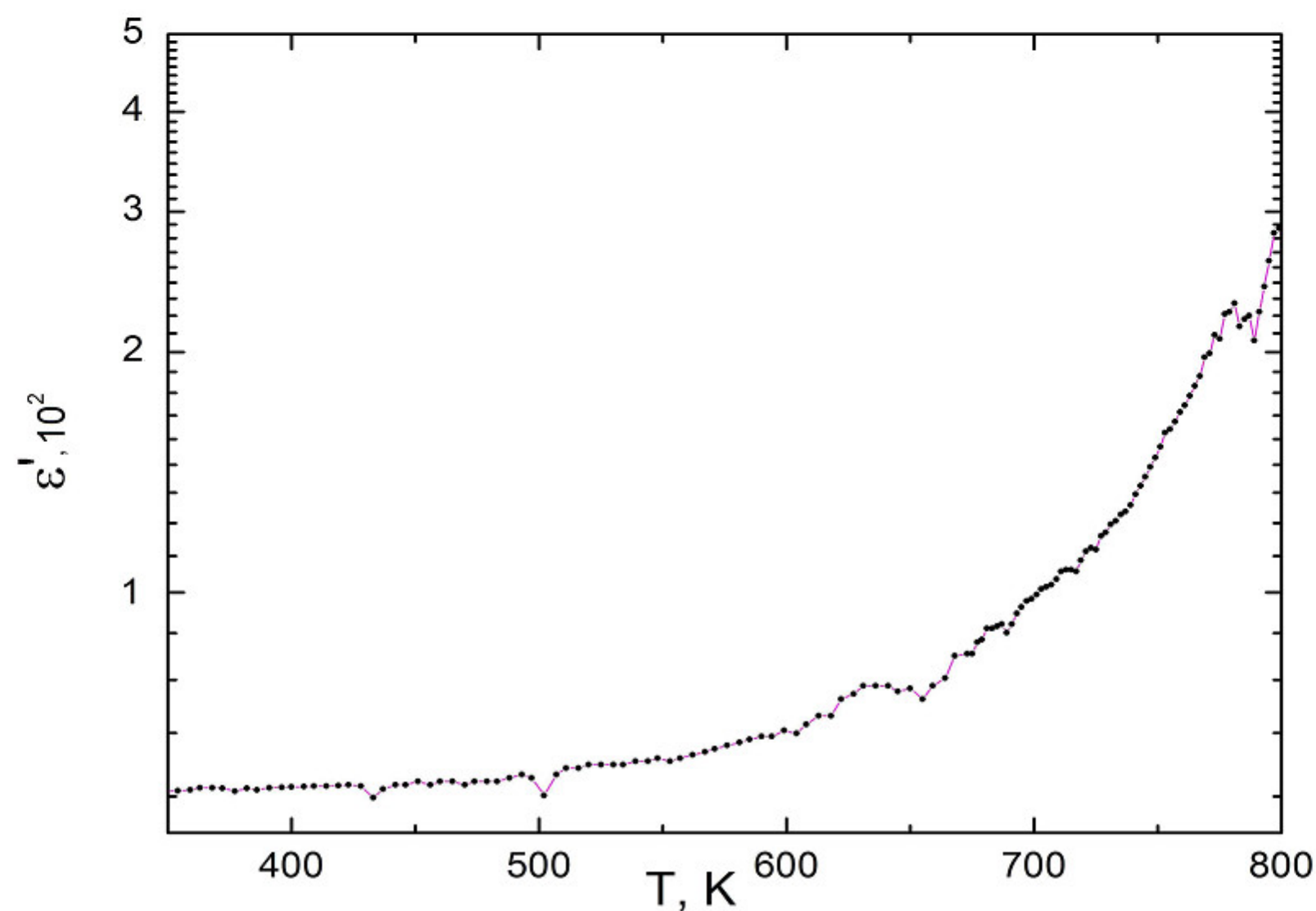


Рис. 2. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' от температуры для $\text{BiZn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$ на частоте 100 Гц.

Видно, что при 780 К происходит anomalous изменение ϵ' и ϵ'' . Наличие аномалий ϵ' и ϵ'' указывает на вероятное существование вблизи указанной температуры структурного фазового перехода. Для подтверждения этой гипотезы и определения рода фазового перехода в $\text{BiZn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$ был проведён дифференциальный термический анализ. Его результаты приведены на рис. 4. На температурной зависимости сигнала ДТА в окрестности температуры 780 К виден пик, обусловленный скрытой теплотой перехода, что свидетельствует о существовании фазового перехода первого рода.

Обнаруженная в эксперименте дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* , которая обусловлена Максвелл – Вагнеровской релаксационной поляризацией, обладает рядом особенностей, отражающих специфику структурного строения образцов [18 – 20]. Прежде всего, это смещение релаксационных пиков ϵ^* вверх по температурной шкале при увеличении частоты измерительного поля и расширение спектра времен релаксации при понижении температуры.

Диэлектрическая дисперсия в диэлектриках с размытым спектром обычно шире, чем дисперсия, определяемая релаксационным вкладом поляризации в ϵ^* по модели Дебая. Она может быть описана более общими эмпирическими закономерностями Коула–Коула, Фуосса–Кирквуда, Гаврилиака–Негами и другими. [18]. Экспериментально установлено, что диэлектрические потери в диэлектриках с размытым спектром можно

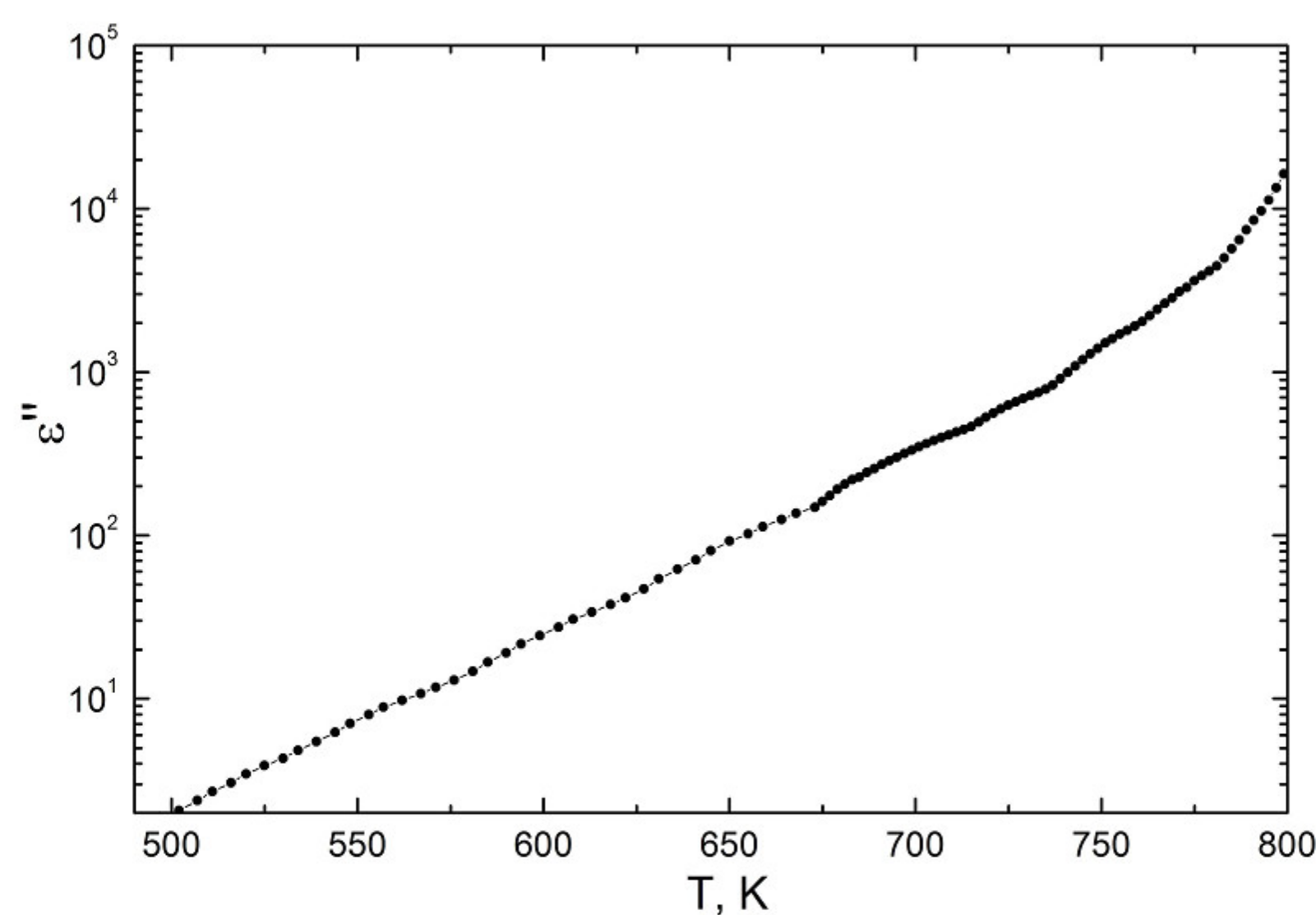


Рис. 3. Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости ε'' от температуры для $\text{BiZn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$ на частоте 100 Гц.

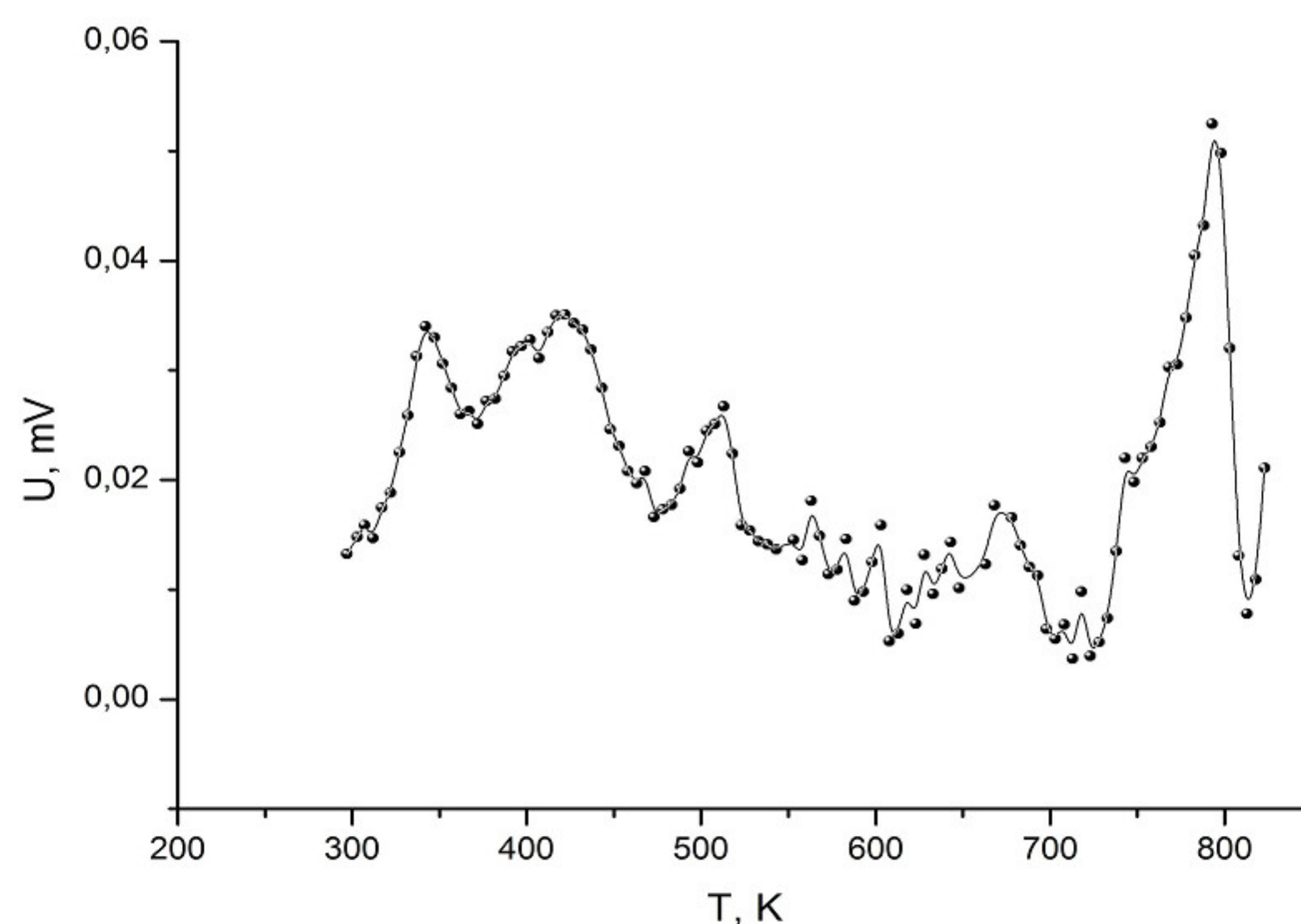


Рис. 4. Результаты дифференциального термического анализа для $\text{BiZn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$.

анализировать по поведению шума $1/f$ [21], что является проявлением универсального закона диэлектрического поведения неупорядоченных диэлектриков [22].

Вполне естественной представляется идея – связать низкочастотный шум $1/f$ с релаксационными явлениями в новых материалах. Причиной релаксационных процессов и диэлектрических потерь в неупорядоченных диэлектриках может быть кинетика различных дефектов (ионов, доменных и фазовых границ) [21], наложение и взаимодействие неравновесных фазовых переходов и т.п.

Несмотря на то, что основные свойства шума $1/f$ известны, проблема все еще далека



от удовлетворительного решения, так как многие эффекты, связанные с этим шумом, не поняты, а микроскопические модели тех релаксационных процессов, которые вызывают шум $1/f$, практически отсутствуют. Это стимулирует получение новых экспериментальных данных. Поэтому среди изучаемых физических свойств проводились исследования диэлектрической релаксации (шума $1/f$) в соединении $\text{BiZn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$.

Температурные зависимости диэлектрических потерь $\varepsilon''(T)$ с изменением частоты показаны на рис. 3. Исходя из флуктуационно-диссипативной теоремы [21], спектральная плотность шума описывается уравнением:

$$S(\omega) = \frac{\varepsilon''}{\omega} \sim \frac{1}{f^\alpha} \tag{1}$$

где коэффициент α характеризует спонтанно флуктуирующий дипольный момент $p(t)$ в гетерогенных системах. Для многих систем $\alpha = 1$.

Найдем величину α в нашем случае и убедимся в том, что α не равно 1. Для этого построим график зависимости спектральной плотности шума от $1/\omega$ (рис. 5)

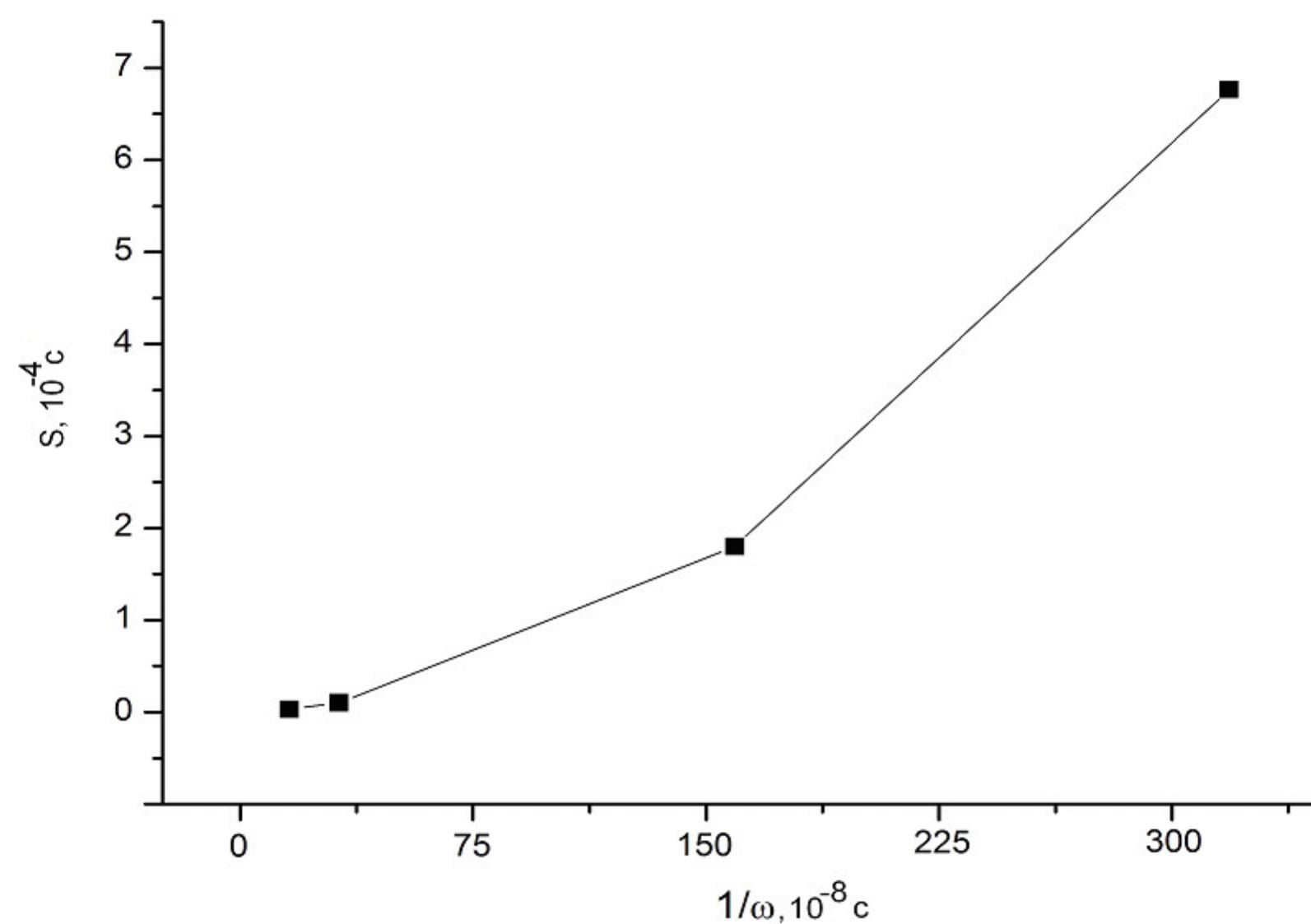


Рис. 5. Зависимость спектральной плотности шума от $1/\omega$ при температуре 660 К.

Видно, что зависимость имеет нелинейный характер. В связи с этим можно говорить об отличии α от 1. Величина коэффициента α в выражении (1) для шума $1/f^\alpha$ в экспериментах определялась из зависимости логарифма спектральной плотности шума $S(\omega) = \varepsilon''/\omega$, построенной в функции от $\ln(\omega) = \ln(2\pi f)$ (рис. 6). Нетрудно убедиться, что α увеличивается от 1,66 до 1,87 при изменении температуры от 510 до 670 К, рис. 7.

Отметим, что аналогичная зависимость $\alpha(T)$ была обнаружена для различных классов стекол и релаксоров. Однако полученная экспериментальная зависимость пока не нашла объяснения с позиций какой-либо модельной теории. В настоящее время можно лишь в принципе указать некоторые оценочные предельные значения α для систем с различной шириной спектра времен релаксации [23]. В частности, упорядоченные материалы, в которых релаксация близка к монодисперсионной дебаевской релаксации,

имеют очень малую ширину распределения времен релаксации τ , поэтому α имеет величину, превышающую 1,6 ($\alpha = 2$ для монорелаксационной системы). В отличие от них стеклоподобные системы имеют $\alpha = 1$, что соответствует шуму $1/f$, и $\alpha = 0$ для случая белого шума.

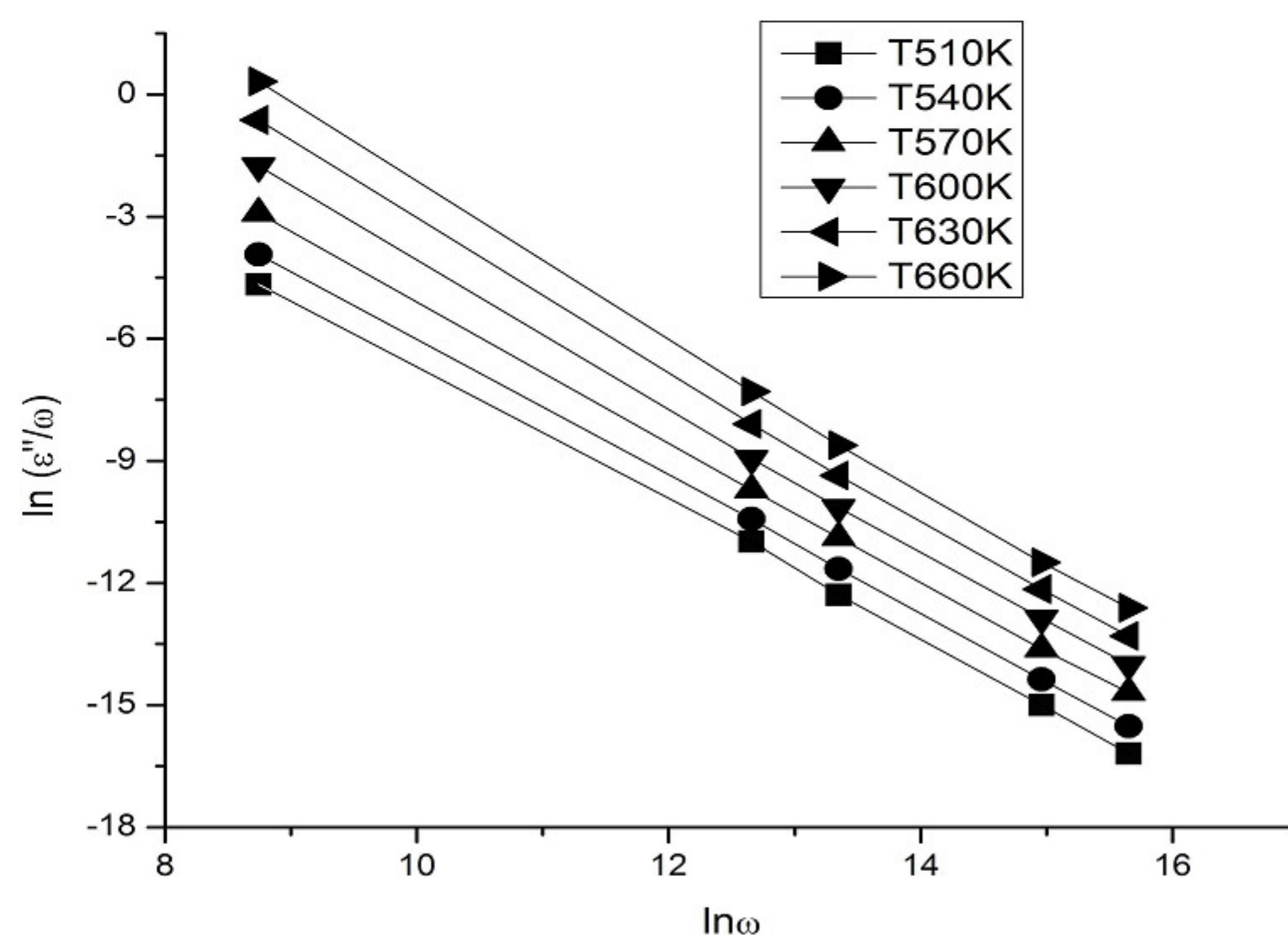


Рис.6. Зависимости спектральной плотности шума ε''/ω от частоты для $\text{BiZn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$ при разных температурах.

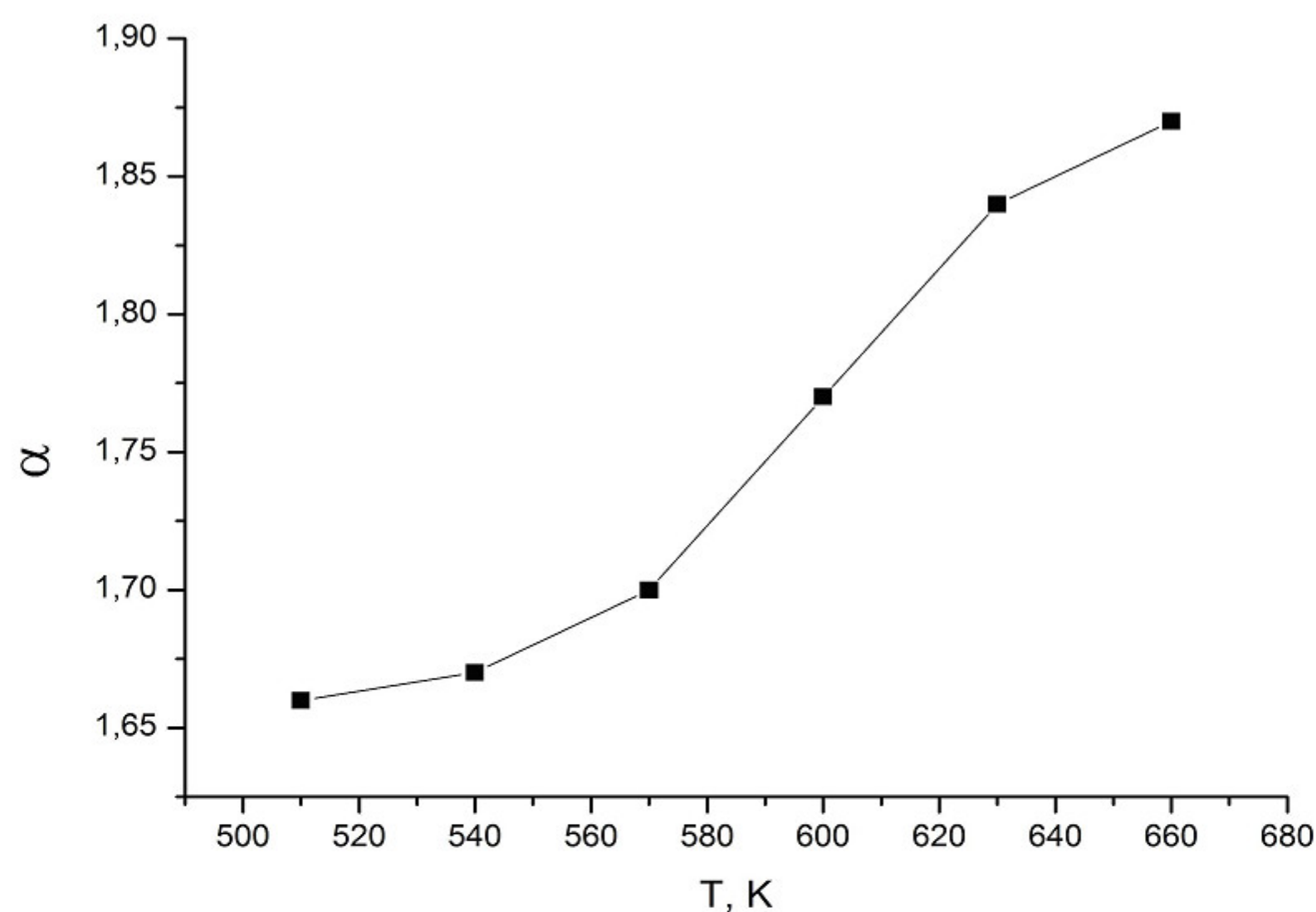


Рис. 7. Зависимость параметра α от температуры.

Вклад в шум $1/f$ может давать не только движение доменных и межфазных границ в потенциальном рельефе, содержащем сложную иерархию состояний, но также и

флуктуации температуры, электропроводности, концентрации носителей заряда. Однако времена релаксации, обусловленные взаимодействием ионов с доменными и фазовыми границами, обычно на много порядков превосходят как время свободного пробега электронов, так и время релаксации температуры в тонком образце. Поэтому шум $1/f$, обусловленный перемещениями дефектов кристаллической решетки, может на низких частотах $\omega < 1/\tau$ быть определяющим и превосходить шумы, вызванные флуктуациями температуры и числа носителей заряда [23].

Поскольку преодоление потенциальных барьеров в дебаевской модели является термически активированным процессом, то параметры низкочастотного шума $1/f$ должны зависеть от температуры. Эксперименты (рис. 7) показали, что это действительно так. Значение коэффициента α в уравнении (1) увеличивается с ростом температуры от 1,66 до 1,87. Согласно [22], значения $\alpha < 1$ относятся к явно выраженным гетерогенным системам, таким, например, как островковые пленки, инверсионные слои, примесные зоны в кристаллах и т.п.

Таким образом, из результатов выполненной работы следует, что в исследуемом материале возникает шум $1/f$, который обусловлен процессами Максвелл–Вагнеровской релаксации и кинетикой дефектов, приводящими к характерной дисперсии ϵ^* . Лункенхеймер и другие [24] показали, что наблюдаемая колоссальная диэлектрическая проницаемость в большинстве керамических материалов обусловлена явлениями Максвелл – Вагнеровского типа, описывающими главные особенности диэлектрического отклика почти всех легированных полупроводников.

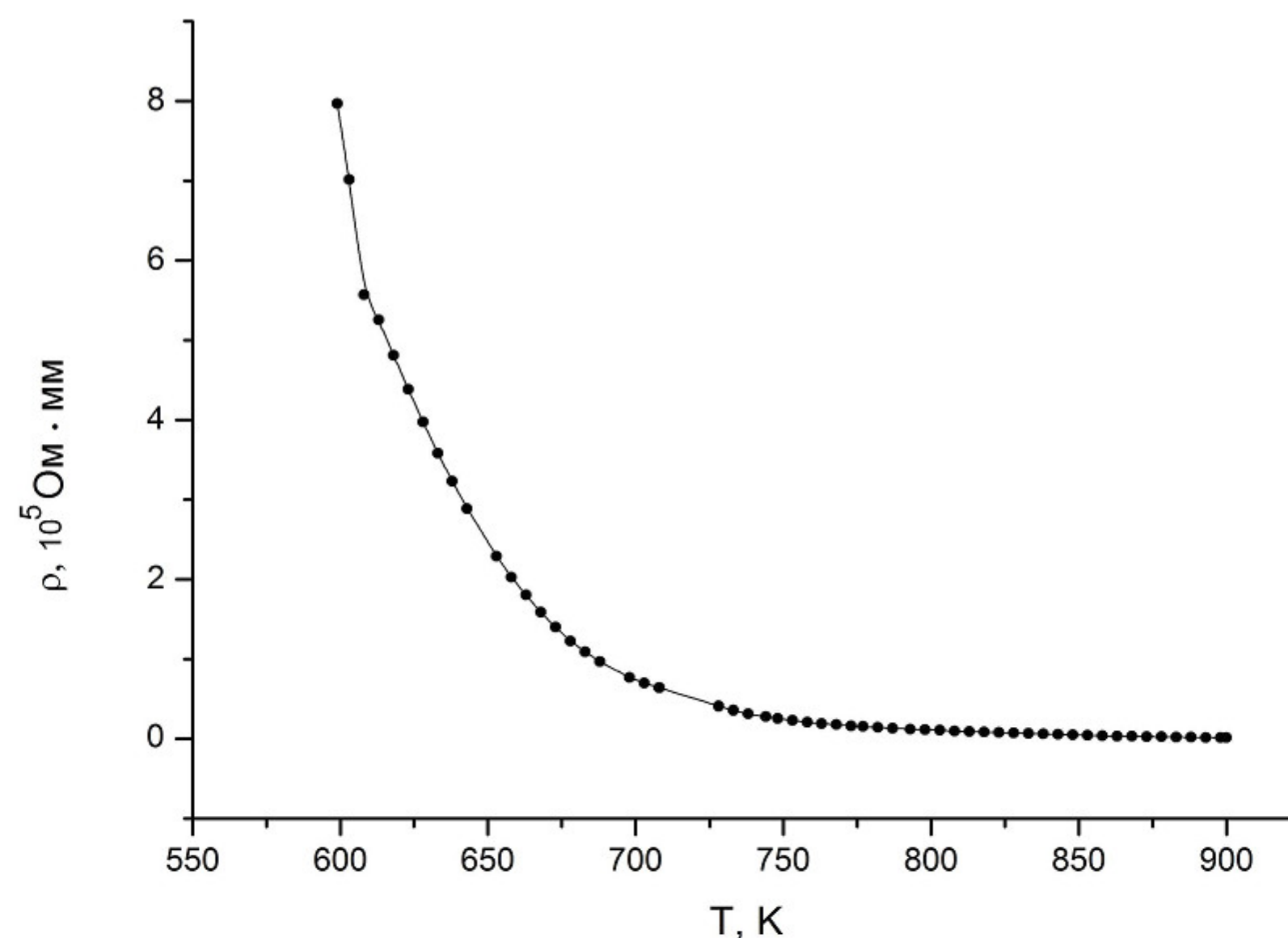


Рис. 8. Зависимость удельного сопротивления ρ от температуры для $\text{BiZn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$.

Наличие полупроводниковых свойств в области температур, где наблюдается дисперсия ϵ' , подтверждается порядком величины удельного сопротивления ρ , измеренного на постоянном токе в изучаемом температурном диапазоне, рис. 8. Перестроив этот график в полулогарифмических координатах, мы получили значение энергии активации

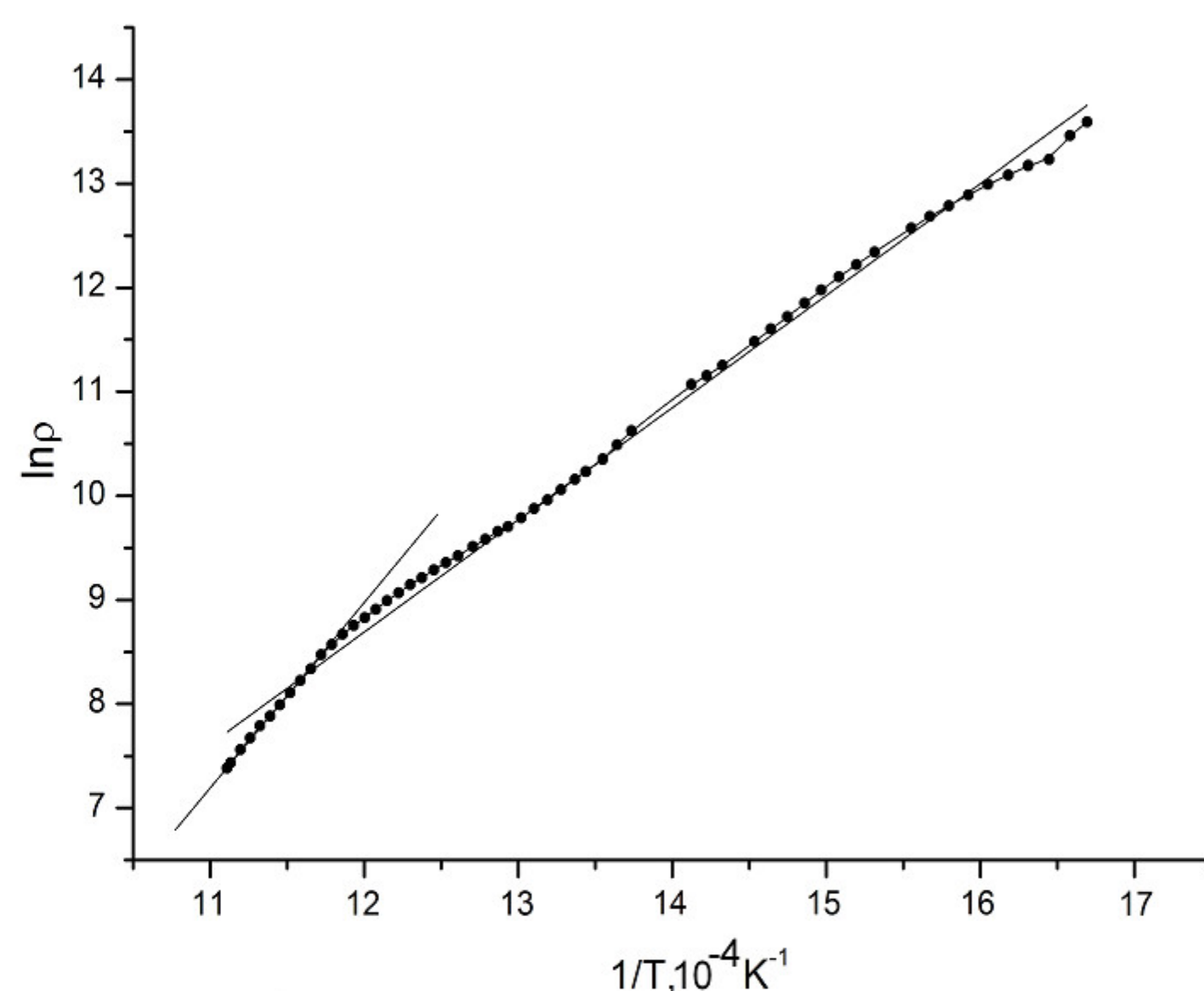


Рис. 9. Зависимость $\ln \rho$ от обратной температуры для $\text{BiZn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$.

E_a , составившее 0,93 эВ для $\text{BiZn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$ (рис. 9). Это говорит о том, что температурная зависимость удельного сопротивления ρ хорошо описывается экспоненциальным уравнением:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (2)$$

где ρ_0 – предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры; k – постоянная Больцмана, Дж·К⁻¹; E_a – энергия активации, эВ; T – температура, К;

Полученное значение E_a соответствует глубине залегания примесного уровня и является типичным для перовскитоподобных материалов [18, 21].

Заключение

В результате проведенных работ была получена новая бессвинцовая керамика $\text{BiZn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$. Анализ дифракционного спектра подтвердил принадлежность соединения к перовскитоподобной структуре. В окрестности температуры 780 К обнаружена аномалия диэлектрической проницаемости, связанная со структурным вазовым переходом. В результате проведения дифференциального термического анализа было установлено, что фазовый переход в полученном материале является фазовым переходом первого рода. В образцах нового керамического материала экспериментально изучен диэлектрический шум типа $1/f^\alpha$, обусловленный процессами Максвелл–Вагнеровской релаксации и кинетикой дефектов, приводящими к характерной дисперсии ε^* . Обнаружено увеличение интенсивности шума с ростом температуры, что свидетельствует об изменении динамической гетерогенности образцов. Проведено измерение изменения удельного сопротивления материала от температуры. Из полученной зависимости была найдена



энергия активации проводимости E_a , составившая 0,93 эВ. Полученное значение E_a соответствует глубине залегания примесного уровня и явлениям типичным для перовскитоподобных материалов.

Работа выполнена в рамках ГК № 14.740.12.0855 «Изучение влияния особенностей структуры на физические свойства перспективных функциональных и конструкционных материалов (наноматериалов)» на оборудовании Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ «БелГУ»

Литература

1. Zhang N., Ke W., Schneider T. and Srinivasan G. // J. Phys: Condens. Matter. – 2006. – 18. – P.11013-11019.
2. Zhai J., Cai N., Shi Z., Lin Y., and Nan C-W. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2004. – 37. – P.823-827.
3. Pan D. A., Bai Y., Chu W. Y., and Qiao L. J. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – V.20. – 025203(4pp).
4. Wang Y., Wu. J., Xiao D., Zhang B., Wu W., Shi W and Zhu J // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2008. – 41. – P.245401(6pp).
5. Xie R-J. and Akimune Y. // J. Mater. Chem. – 2002. – 12. – P.3156-3161.
6. Yasuda N., Hashimoto S., Ohwa H., Sakurada O., Fujita K., Yamashita Y., Iwata M., and Ishibashi Y. // Jap. J. Appl. Phys. – 2009. – 48. – P.09KC06(5pp).
7. Олехнович Н.М., Салак А.Н., Пушкарев А.В., Радюш Ю.В., Вышатко Н.Р., Халявин Д.Д. // ФТТ. – 2009. – 51;3. – С.547-553.
8. Gao D., Kwok K.W., Lin D., and Chan H.L.W. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – 42. – P.035411(6pp).
9. Juan D.U., Wang J. F., Zheng L. M., Wang C. M., Peng Q.I. // Chin. Phys. Lett. – 2009. – 26;2. – P.027701(4pp).
10. Zhao W., Ya J., Xin Y., Liu Z., and Zhao D. // Recent Patents of Materials Science. – 2008. – 1. – P.241-248.
11. Isikawa Y., Akiyama Y., and Hayashi T. // Jap. J. Appl. Phys. – 2009. – 48. – P.09KD03.



12. Гриднев С.А., Толстых Н.А., Володин Н.В. // Изв. РАН. Сер. физ. – 2010. – 74;9. – С.1315-1318.
13. Inaguma Y. and Katsumata T. // *Ferroelectrics*. – 2003. – 286. – P.111-117.
14. Gridnev S.A., Kalgin A.V., and Lisitsky D.A. // *Integrated Ferroelectrics*. – 2009. – 109. – P.61-69.
15. Глозман И.А. Пьезокерамика / И.А. Глозман. – М.: Энергия, 1972. – 288 с.
16. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. в 4 т. / Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Инденбом. – М.: Наука, 1979. – Т.2. Структура кристаллов. – 432 с.
17. Kagimura R. (Ba,K,La)ZrO₃ as a possible lead-free ferroelectric: Density functional calculations / R. Kagimura, M. Suewattana, D. Singh. // *Phys. Rev. B*. – 2008. – 78. – P.12-13.
18. Усманов С.М. Релаксационная поляризация диэлектриков. Расчет спектров времен диэлектрической релаксации / С.М. Усманов. – М.: Наука, 1996. – 472 с.
19. Цоцорин А.Н., С.А. Гриднев, С.П. Рогова, А.Г. Лучанинов // Известия РАН. Сер. физ. – 1998. – 62;8. – С.1579.
20. Гриднев С.А., Е.С. Ефимов, А.Н. Цоцорин // Известия РАН. Сер. физ. – 2001. – 65;8. – С.1122.
21. Коган Ш.М. Электронный шум и флуктуации в твёрдых телах / Ш.М. Коган. – М.: Физматлит, 2009. – 366 с.
22. Jonscher A.K. *Universal Relaxation Law* / A.K. Jonscher. – London: Chelsea Dielectrics, 1996. – 214 p.
23. Гриднев С.А., А.Н. Цоцорин, А.В. Калгин // Известия РАН. Сер. физ. – 2007. – 64;4. – С.1342-1347.
24. Lunkenheimer P.V., Bobnar A.V., Pronin et al. // *Phys. Rev. B*. – 2002. – 66;5. – P.052105.



**DIELECTRIC AND ELECTRICAL PROPERTIES OF NEW
LEAD-FREE CERAMIC $\text{BiZn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$**

S.A. Gridnev, N.A. Tolstykh

Voronezh State Technical University,
Moskovskii pr., 14, Voronezh, 394026, Russia, e-mail: Russia_s_gridnev@mail.ru

Voronezh State Technical University,
Moskovskii pr., 14, Voronezh, 394026, Russia, e-mail: mad_nik@bk.ru

Abstract. A new lead-free composition $\text{BiZn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$ has been prepared using a standard ceramic technology. In the temperature range from 300 to 800 K the features of temperature dependences of the real and imaginary parts of dielectric constant ϵ' and ϵ'' as well as electric resistivity were studied. They are related to the presence of the structural phase transition in this material. Data of the differential thermal analysis have shown that the phase transition observed in the studied material is the first order phase transition. In samples of the new ceramic material the dielectric noise of 1/f type was revealed. An increase in noise intensity with temperature increasing indicates a change in the dynamic heterogeneity of samples.

Keywords: lead-free ceramics, ferroelectrics, dielectric constant, phase transition, dielectric noise, resistivity.