

Диэлектрические и акустические свойства семейства новых бессвинцовых материалов с общей формулой $\text{BiMe}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$)

© Н.А. Толстых, С.А. Гриднев

Воронежский государственный технический университет,
Воронеж, Россия

E-mail: mad_nik@bk.ru

По стандартной керамической технологии синтезировано семейство новых бессвинцовых материалов с общей формулой $\text{BiMe}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$, где $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$. Изучены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' в области температур от 300 до 800 К на частотах от 0.5 до 1000 кГц. Для Ni-, Mg-, Co- и Zn-содержащих материалов при высоких температурах (соответственно при 765, 768, 748 и 780 К) обнаружены максимумы ϵ' , связанные со структурными фазовыми переходами, что подтверждается измерениями упругих, неупругих и тепловых свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-02-97500-р_центр_а).

В настоящее время значительную долю рынка устройств на основе пьезоэлектрических материалов занимают устройства, созданные с использованием хорошо изученной керамики цирконата-титаната свинца (PZT) [1–3]. Получение PZT связано с обработкой свинецсодержащих соединений, что наносит значительный ущерб окружающей среде и здоровью человека. Исходя из этого множество научных центров ведет поиск новых пьезоэлектрических материалов, которые обладали бы свойствами, превосходящими свойства используемых на практике аналогов (прежде всего PZT), а также не содержали в своем составе свинца и являлись бы экологически чистыми материалами.

Поиск перспективных бессвинцовых диэлектрических и пьезоэлектрических материалов проводится в настоящее время по нескольким основным направлениям.

1. Синтез новых химических соединений полярных диэлектриков и исследование их структуры и свойств [4].

2. Получение и исследование твердых растворов на основе известных ранее химических соединений в окрестности морфотропной фазовой границы [5].

3. Разработка способов получения наноструктурных объемных керамических и пленочных образцов диэлектриков, содержащих текстуры с выделенным направлением зерен [6].

4. Выявление новых кристаллических фаз вблизи морфотропной фазовой границы в существующих бессвинцовых твердых растворах (таких, например, как обнаруженные недавно моноклинные фазы в PZT), наличие которых приводит к резкому увеличению пьезоэлектрических модулей и диэлектрической проницаемости материала [7].

Одной из возможностей изменения свойств перовскитов является замена катиона B в структуре ABO_3 на два различных катиона B' и B'' . При определенных соотношениях между ионными радиусами и зарядами может происходить катионное упорядочение, приводящее к реализации структуры упорядоченного перовскита $\text{AB}'\text{B}''\text{O}_3$. Степень упорядочения катионов B' и B'' существенно влияет как на физические свойства соединения,

так и на природу происходящих в нем структурных превращений. Частично или полностью композиционно разупорядоченные соединения могут проявлять релаксорные свойства, т.е. могут претерпевать размытые фазовые переходы и обнаруживать характерную для стекол дисперсию диэлектрической проницаемости.

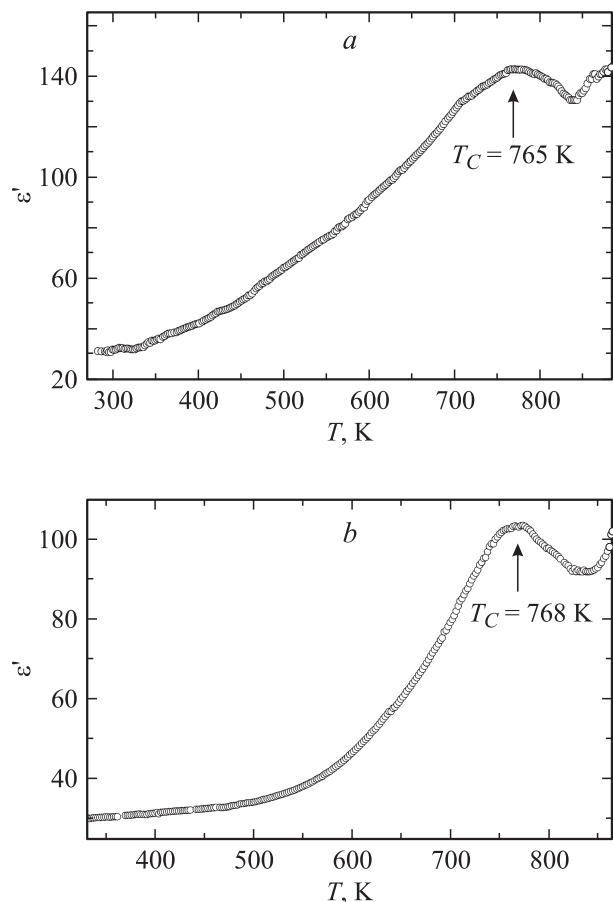


Рис. 1. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' от температуры для $\text{BiNi}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$ (a) и $\text{BiMg}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$ (b) на частоте 1 МГц.

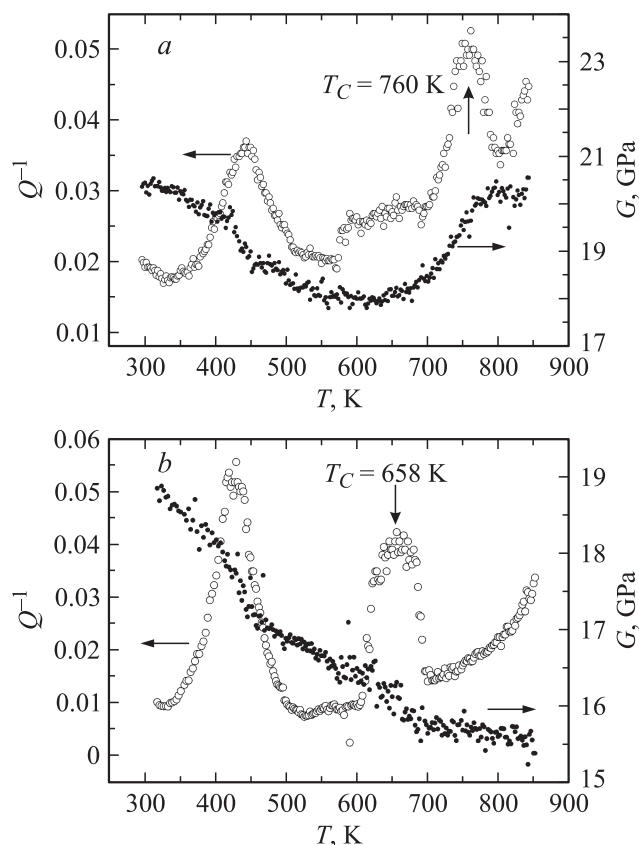


Рис. 2. Зависимости внутреннего трения Q^{-1} и модуля сдвига G от температуры для $\text{BiNi}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$ (a) и $\text{BiMg}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$ (b).

По двухстадийной керамической технологии [1] были получены образцы новых бесвинцовых материалов семейства $\text{BiMe}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$. Для измерений были изготовлены плоские прямоугольные образцы с геометрическими размерами $4 \times 7 \times 2$ mm. На больших поверхностях образцов методом вжигания серебряной пасты при температуре 500°C были сформированы электроды.

Измерения диэлектрических свойств проводились в области температур от 300 до 800 K на частотах от 0.5 до 1000 kHz с помощью цифрового прибора E7-20 в слабом поле ~ 10 V/cm. Для примера на рис. 1, a и b приведены измеренные зависимости ϵ' от температуры на частоте 1 MHz для двух соединений: $\text{BiNi}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$ и $\text{BiMg}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$. Видно, что при температуре ~ 765 K для первого соединения и при ~ 768 K для второго соединения наблюдаются ярко выраженные пики ϵ' . Аналогичные аномалии диэлектрической проницаемости были обнаружены и для других соединений семейства $\text{BiMe}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$. Присутствие диэлектрических аномалий указывает на возможные структурные фазовые переходы.

Чтобы подтвердить наличие фазовых переходов в области высоких температур, были проведены измерения низкочастотного внутреннего трения Q^{-1} и модуля сдвига G [8] в синтезированных керамических материалах.

На температурных зависимостях внутреннего трения и модуля сдвига для $\text{BiNi}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$ и $\text{BiMg}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_3$ (рис. 2, a, b) наблюдаются пики Q^{-1} и характерные для фазовых переходов скачкообразные изменения G приблизительно при тех же температурах, что и пики ϵ' . Отметим, что аналогичные аномалии ϵ' и механических свойств (Q^{-1} и G) наблюдались у всей группы изучаемых составов. Таким образом, измерения упругих и неупругих свойств подтверждают идею о возможных структурных фазовых переходах в синтезированных соединениях. Этот вывод согласуется с результатами тепловых и дилатометрических исследований.

На основе анализа экспериментальных данных установлено, что температура фазового перехода T_C в изученных соединениях типа $AB'B''\text{O}_3$ подчиняется определенному эмпирическому правилу. Оно устанавливает зависимость между ионным радиусом катиона в позиции B' и температурой T_C . Если расположить катионы B' в последовательный ряд по мере увеличения ионного радиуса, т. е. Co (0.64 Å) \rightarrow Ni (0.70 Å) \rightarrow Mg (0.7 Å) \rightarrow (0.83 Å), то видно, что в такой же последовательности увеличивается T_C синтезированных соединений: $748 \rightarrow 765 \rightarrow 768 \rightarrow 780$ K.

Список литературы

- [1] И.А. Глозман. Пьезокерамика. Энергия, М. (1972). 288 с.
- [2] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. Мир, М. (1974). 288 с.
- [3] K. Uchino. Piezoelectric actuators and ultrasonic motors. Kluwer, Dordrecht (1971). 356 p.
- [4] Y. Wang, J. Wu, D. Xiao, B. Zhang, W. Wu, W. Shi, J. Zhu. J. Phys. D **41**, 245 401 (2008).
- [5] R.-J. Xie, Y. Akimune. J. Mater. Chem. **12**, 3156 (2002).
- [6] W. Zhao, J. Ya, Y. Xin, Z. Liu, D. Zhao. Recent Patents Mater. Sci. **1**, 241 (2008).
- [7] Y. Iskawa, Y. Akiyama, T. Hayashi. Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 09KD03 (2009).
- [8] S.A. Gridnev. Ferroelectrics **360**, 1 (2007).