

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕССВИНЦОВЫХ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА НАТРИЙ-ВИСМУТОВОГО ТИТАНАТА $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{A}_{(1-x)}\text{TiO}_3$

Акимов А. И., Савчук Г. К., Летко А. К., Степанова Л. И.*

ГНПО “Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению”,

г. Минск, Республика Беларусь, akimov@ifftp.bas-net.by

*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,

г. Минск, Республика Беларусь

Введение

В связи с ограничениями по использованию соединений свинца, которые приняты в США, Японии и ряде европейских стран, исследованию пьезоэлектрических керамических материалов, не содержащих свинца, в настоящее время уделяется повышенное внимание.

Согласно литературным данным [1-2], наиболее вероятной альтернативой свинец-содержащей пьезокерамике являются керамические материалы на основе твердого раствора $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT), которые с успехом могут быть использованы в качестве пир- и пьезоэлектрических датчиков.

NBT – сегнетоэлектрик-релаксатор, для которого характерно существование ниже $200\text{ }^\circ\text{C}$ ромбоэдрической фазы, выше $350\text{ }^\circ\text{C}$ и до $520\text{--}540\text{ }^\circ\text{C}$ тетрагональной и выше $540\text{ }^\circ\text{C}$ кубической. Переход из кубической в тетрагональную фазу не сопровождается аномалиями диэлектрической проницаемости. Фазовая природа области $200\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ до настоящего времени не ясна. Данные рентгеноструктурного и нейтронографического анализов свидетельствуют о возможности сосуществования в этой области температур ромбоэдрической и тетрагональной фаз.

Изменить диэлектрические свойства сегнетоэлектрика NBT, а, следовательно, и свойства керамик на его основе, степень размытия температурной зависимости его диэлектрической проницаемости (ϵ), избежать аномалий, связанных с переходом ромбоэдрической в тетрагональную фазу, возможно вводя добавки, в качестве которых могут быть использованы твердые растворы или соединения, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами.

Целью данной работы являлось изучение характера изменения физических свойств бессвинцовых керамик на основе модифицированного твердого раствора натрий-висмутитового титаната $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{A}_{(1-x)}\text{TiO}_3$, где А – Sr, Cd, Sb, Y.

Экспериментальная часть

Бессвинцовые керамические пьезоэлектрические материалы на основе $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{A}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ ($(\text{NB})_x\text{A}_{1-x}\text{T}$) были получены в ЛЭК НПО “НПЦ НАН Беларуси по материаловедению” г. Минск.

Для синтеза твердых растворов $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{A}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ в качестве исходных реактивов использовались высокочистые оксиды и карбонаты: Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , TiO_2 , SrCO_3 , CdO , Sb_2O_3 , Y_2O_3 . Для получения керамики состава $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ сначала производился синтез твердых растворов NBT и $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ (SBT), температуры синтеза которых составляли $800\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$ и $1050\text{--}1150\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Затем синтезированные порошки NBT и SBT взвешивались в определенных соотношениях ($x=0, 0.5, 0.6, 0.65, 0.7$), перетирались в среде изопропилового спирта, высушивались и прессовались при давлении 100 МПа в таблетки диаметром 8 или 12 мм. Спекание керамик системы $x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--}(1-x)\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ осуществлялось при температурах ($1180\text{--}1220$) $^\circ\text{C}$.

Легирование твердого раствора NBT ионами кадмия (Cd), иттрия (Y) и сурьмы (Sb) производилось на стадии спекания керамик. Фазовый состав получаемых образцов

после синтеза и спекания контролировался с помощью рентгенофазового анализа, который производился в $\text{CuK}\alpha$ излучении в диапазоне углов $10\text{--}70^\circ$. Наблюдение морфологии поверхности и определение размеров зерен керамик осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа марки LEO фирмы «Карл Цейсс». Диэлектрические измерения проводились по стандартной методике на частоте 1кГц с помощью моста E7-8.

Результаты и их обсуждение

Рентгеновские дифракционные исследования показали, что полученные керамики однофазные и представляют собой твердые растворы $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{A}_{(1-x)}\text{TiO}_3$, имеющие при комнатной температуре ромбоэдрическую структуру (рис. 1а).

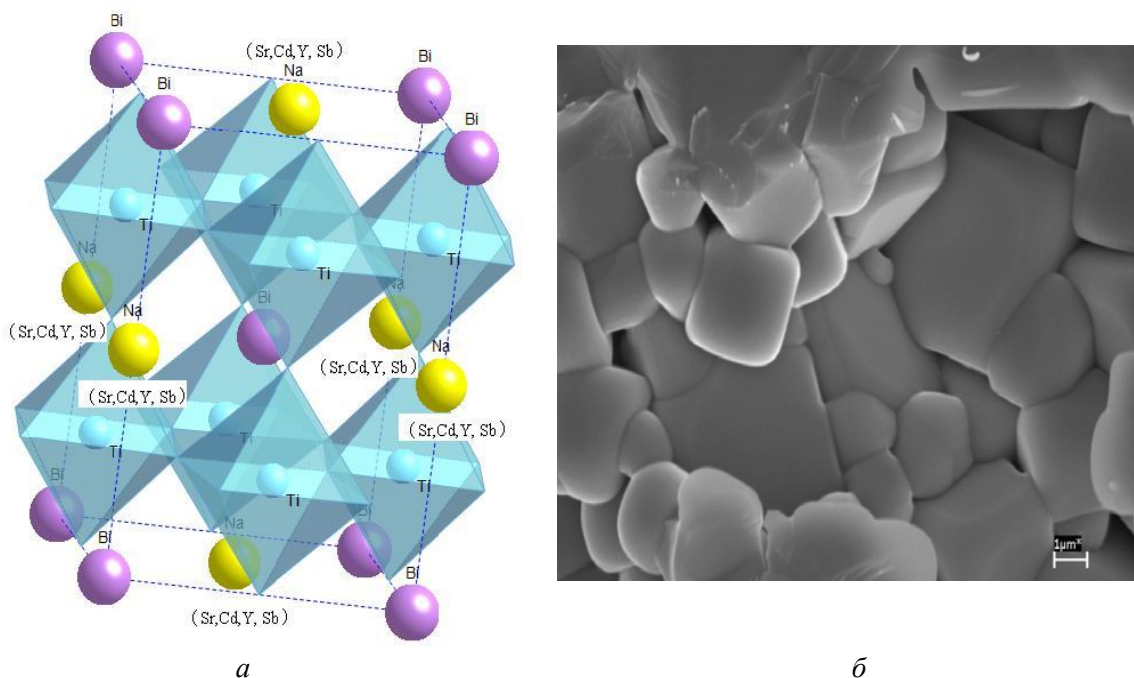


Рис. 1. Вид кристаллической (а) и микроструктур (б) керамик системы $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{A}_{(1-x)}\text{TiO}_3$

С помощью электронной микроскопии (рис.1б) установлено, что керамические образцы $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{A}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ имеют плотную упаковку зерен с размерами $1\text{--}5\ \mu\text{м}$ и плотностью, составляющей $97\text{--}98\%$ от теоретической. Результаты температурных исследований диэлектрических свойств керамик состава $x\text{NBT} - (1-x)\text{SBT}$ приведены на рис.2, а керамики состава $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{A}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ ($\text{A} = \text{Cd}, \text{Sb}, \text{Y}$) – на рис.3.

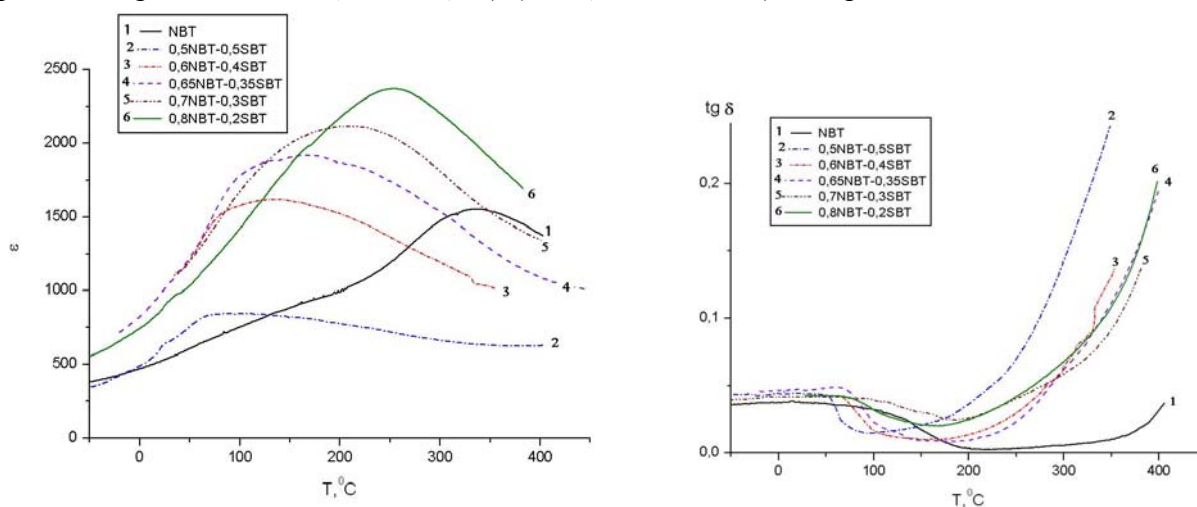


Рис. 2. Температурные зависимости ϵ и $\text{tg}\delta$ керамик системы $x\text{NBT} - (1-x)\text{SBT}$

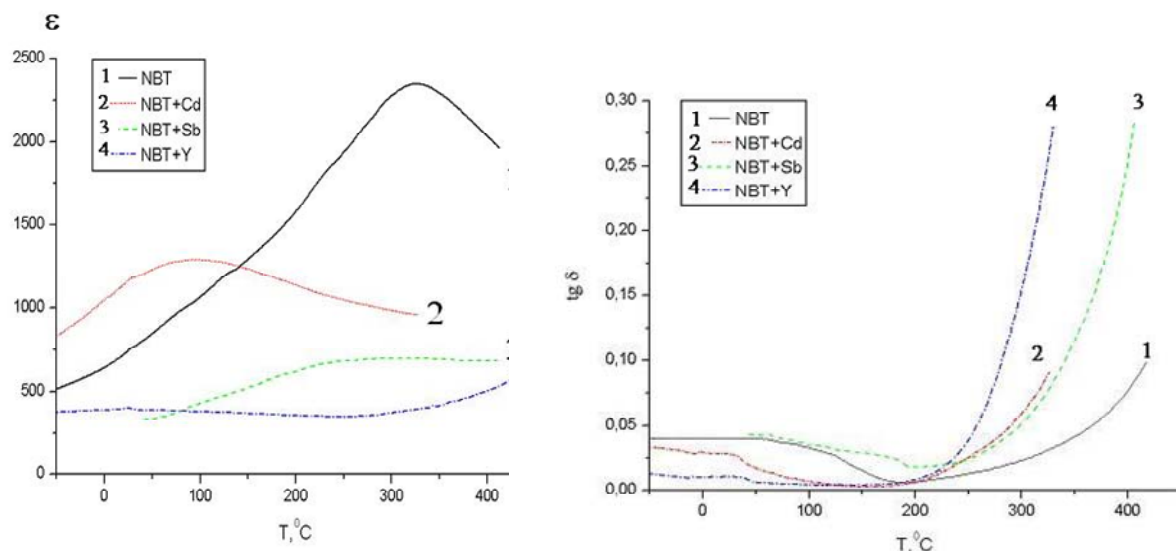


Рис. 3. Температурные зависимости ϵ (а) и $\text{tg}\delta$ (б) керамик $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{A}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ ($\text{A}=\text{Cd}, \text{Sb}, \text{Y}$)

Из анализа зависимостей $\epsilon(T)$ (рис.2) следует, что для керамик состава $x\text{NBT} - (1-x)\text{SBT}$ наибольшую степень размытости ϵ_{max} имеют составы с $x=0.5$. Согласно дан-

Состав	$T_k, ^\circ\text{C}$	$\epsilon_{\text{при } T=20^\circ\text{C}}$	$\epsilon_{\text{при } T_k}$
BNT	337	530	1553
0.8BNT-0.2BST	253	900	2370
0.7BNT-0.3BST	210	1070	2117
0.65BNT-0.35BST	167	1000	1917
0.6 BNT-0.4 BST	133	1060	1620
0.5 BNT-0.5BST	107	630	842

ными, приведенным в таблице, концентрационная зависимость температуры T_k максимума $\epsilon(T)$ для керамик $x\text{NBT}-(1-x)\text{SBT}$ с увеличением содержания SBT носит линейно спадающий характер, что говорит о композиционной упорядоченности ионов Sr и Bi.

Для керамик состава $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{A}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ ($\text{A} = \text{Cd}, \text{Sb}, \text{Y}$) характерно сильное размытие максимумов $\epsilon(T)$, при этом при наличии ионов Cd и Y эта размытость наблюдается в области комнатных температур, что представляет большой интерес с точки зрения практического применения.

Выводы

Проведенные исследования показали, что наличие в твердом растворе NBT ионов стронция Sr^{+2} изменяет характер упорядочения в расположении ионов Na^+ и Bi^{+3} , что в свою очередь приводит к сужению областей существования ромбоэдрической, тетрагональной и кубической фаз системы $x\text{NBT}-(1-x)\text{SBT}$. Установлено, что керамики состава $(0.63-0.66)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-(0.37-0.34)\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$ имеют наиболее высокие значения диэлектрических и пьезоэлектрических параметров, которые составляют: $\text{tg}\delta=0.013 - 0.009$, $\epsilon_{\text{при } T=20^\circ\text{C}}=1200-1500$, $d_{31}=(370-400)\cdot 10^{-12}$ Кл/Н, $k_p=0.4-0.58$. Показано, что наличие ионов Y в твердом растворе NBT приводит к одновременному снижению как ϵ , так и $\text{tg}\delta$. При легировании керамик NBT ионами Cd наблюдается рост значения $\epsilon_{\text{при } T=20^\circ\text{C}}$ и снижение тангенса диэлектрических потерь, в то время как ионы Sb ϵ снижают, а $\text{tg}\delta$ увеличивают.

Список литературы

1. Suchanicz J., Gavchin M.G., Kudzin A.Yu. et. al. J. Materials Science. 2001. V.36. P 1981-1985.
2. Chune Peng, Jing-Feng Li, Wen Gong. Materials Letters. 2005. V.59, P 1576-1580.