

А. И. Клындюк, доц., канд. хим. наук;
 А. В. Скриганова, студ.; Г. И. Минаков, студ.;
 Е. А. Чижова, доц., канд. хим. наук
 (БГТУ, г. Минск)

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ

$\text{Bi}_{3.85}\text{Ln}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} - \text{Pr}, \text{Nd}$)

Титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ со структурой типа фазы Ауривиллиуса является сегнетоэлектриком с высокой температурой Кюри ($T_C = 948 \text{ K}$ [1]). Способность сохранять сегнетоэлектрические свойства в широком интервале температур позволяет рассматривать его как перспективный материал для радио-, акусто- и оптоэлектроники, пригодный для изготовления оптических дисплеев, пьезоэлектрических преобразователей, фильтров, радиотехнических конденсаторов, а также запоминающих устройств различных типов. Улучшения функциональных свойств $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ может быть достигнуто путем частичного замещения в нем ионов висмута ионами редкоземельных элементов, что обуславливает интерес к твердым растворам не его основе как перспективным как перспективным функциональным материалам различного назначения.

В данной работе твердофазным методом получена керамика на основе твердых растворов $\text{Bi}_{3.85}\text{Ln}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} - \text{Pr}, \text{Nd}$), изучены ее кристаллическая структура, микроструктура, тепловое расширение, электропроводность, термо-ЭДС и диэлектрические свойства.

Согласно результатам ЭЗМА и РФА, керамика $\text{Bi}_{3.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{3.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ имела заданный катионный состав и была однофазной, а ее структура соответствовала структуре базового титаната висмута, а параметры кристаллической структуры, с учетом погрешности, практически не отличались от таковых для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Найдено, что частичное замещение висмута празеодимом в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ приводит к увеличению размера зерен керамики и ее частичному текстурированию, а замещение висмута неодимом – к уменьшению размера зерен керамики.

Установлено, что материалы $\text{Bi}_{3.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{3.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ являются полупроводниками p -типа, величина температуры Кюри, температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), электропроводности и диэлектрических потерь которых ниже, а диэлектрическая проницаемость – выше, а коэффициент термо-ЭДС имеет, с учетом погрешности эксперимента, такие же значения, как и для незамещенного слоистого титаната висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Найдено, что при фазовом переходе сегнетоэлектрик \rightarrow параэлектрик ТКЛР керамики скачкообразно возрастает (для твердого раствора $\text{Bi}_{3.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ от $9.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $13.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), а энергия активации электропроводности

на постоянном токе (E_A) уменьшается (для $\text{Bi}_{3.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ от 1.56 эВ до 0.49 эВ), причем частичное замещение в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ висмута празеодимом или неодимом приводит к снижению E_A керамики как в сегнетоэлектрической, так и в параэлектрической области.

Температура Кюри керамики $\text{Bi}_{3.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{3.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ была частотно независимой, из чего следует, что эти материалы являются нормальными сегнетоэлектриками. Увеличение частоты переменного электрического тока приводило к существенному снижению диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь керамики вследствие уменьшения числа вкладов в ее поляризацию при высоких частотах. Значения констант (C , Θ) в уравнении Кюри–Вейсса ($\epsilon = C/(T - \Theta)$) для образца $\text{Bi}_{3.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ составили $C = 1.63 \cdot 10^5$ К и $\Theta = 821$ К, причем величина константы Кюри–Вейсса (C) полученной нами керамики имеет тот же порядок, что и для такого известного диэлектрика, как BaTiO_3 ($C = 1.7 \cdot 10^5$ К [2]). Согласно результатам комплексной импедансной спектроскопии, электросопротивление керамики $\text{Bi}_{3.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{3.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ определяется электросопротивлением зерен, а значение энергии активации внутризеренной проводимости для образца $\text{Bi}_{3.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ составляет 0.65 эВ. На зависимостях $Z'' = f(\nu)$ и $M'' = f(\nu)$ изученной керамики наблюдались максимумы ($f(Z'')$ и $f(M'')$), указывающие на наличие поляризационных процессов. Значения энергии активации релаксации титаната $\text{Bi}_{3.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, найденные из зависимостей $\ln[f(Z'')] = f(1/T)$ и $\ln[f(M'')] = f(1/T)$, составили 0.60 эВ и 0.44 эВ соответственно, причем первое значение близко к величине энергии активации внутризеренной проводимости керамики (0.65 эВ). Данные спектроскопических исследований указывают на то, что керамика $\text{Bi}_{3.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{3.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ является электрически негомогенной, а релаксационные процессы в ней носят недебаевский характер.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.17.

ЛИТЕРАТУРА

1. Scott, J.F. Ferroelectric memories / J.F. Scott, C.A. Araujo // Science. – 1989. – V. 246. – P. 1400–1405.
2. Kumar, S. Structural and dielectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Nb}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{12}$ / S. Kumar, K.B.R. Varma // Solid State Commun. – 2008. – V. 146. – P. 137–142.