

41891

ISSN 1729-6501

# ВЕСТНИК

Воронежского  
государственного технического  
университета

Том 10, № 6, 2014



ФГБОУ ВПО «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

# ВЕСТНИК

Воронежского государственного  
технического университета  
ISSN 1729-6501

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору  
за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций  
и охране культурного наследия  
Журнал включен в перечень ВАК РФ

Свидетельство о регистрации средства массовой информации ПИ № ФС77-21109  
от 19 мая 2005 г.

Основан в апреле 2000 г.

Выходит 6 раз в год

Том 10 № 6 2014 г.

Главный редактор  
**В. Р. Петренко**

Заместитель главного редактора  
**А.Д. Поваляев**

Ответственный секретарь  
**Н.И. Гребенникова**

Н.А. Душкова, Я.Е. Львович, А.В. Муратов,  
С.М. Пасмурнов, С.Л. Подвальный, В.С. Рачук,  
В.Г. Стогней, О.Г. Туровец, А.А. Щетинин

## ПОЛУЧЕНИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $x\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3 - (1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$

Н.А. Толстых, С.А. Гриднев, А.И. Бочаров, Н.В. Животенко

По стандартной керамической технологии получен твёрдый раствор  $x\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3 - (1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ . В интервале температур от 23 до 500 °С изучены температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  на частотах от 1 до 1000 кГц в измерительном поле  $\sim 10$  В/см, которые связываются с наличием в этих образцах структурного фазового перехода, характерного для NBT из сегнетоэлектрической ромбоэдрической фазы в тетрагональную параэлектрическую фазу. Данный фазовый переход является сильно размытым в широкой области температур и проявляет характерные черты релаксорного перехода, о чем свидетельствует дисперсия  $\epsilon'$  и  $\text{tg}\delta$  при измерении на разных частотах

Ключевые слова: керамика, фазовый переход, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, температура Кюри, температура Бернса

### Введение

На сегодняшний день в керамической промышленности преобладают сегнетоэлектрические материалы, основанные на соединениях со структурой перовскита, при этом в них значительный объем занимают материалы, полученные на твердых растворах цирконата-титаната свинца  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) [1-3]. Однако из-за высокой токсичности окиси свинца и высокого давления паров при спекании использование свинецсодержащей керамики вызывает серьезное загрязнение окружающей среды и наносит большой вред здоровью человека. В связи с этим во многих научных центрах развитых стран ведётся поиск новых высокоэффективных сегнетоэлектрических материалов, способных заменить PZT. Ранее в лаборатории сегнетоэлектриков Воронежского государственного технического университета был получен новый бессвинцовый материал  $\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3$  [4]. По результатам рентгеноструктурного анализа была выявлена его принадлежность к классу материалов со структурой перовскита. Таким образом, появилась идея создания нового твердого раствора на основе NBT с добавлением  $\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3$ .

Целью работы являлось получение твердого раствора  $\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3 - \text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ , исследование структуры и изучение особенностей его физических свойств.

### Методика эксперимента

Для получения твердого раствора  $\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3 - \text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$  были предварительно получены соединения с химическими формулами  $\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3$  и  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$  по стандартной двухстадийной керамической технологии [5]. Для син-

теза в качестве исходных компонентов были использованы порошки  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (соединение  $\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3$ ) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  (для NBT), взятые в заданном стехиометрическом соотношении. В связи с высокой летучестью Na, Bi и Sb при проведении синтеза порошки, содержащие данные элементы, были взяты на 5 % больше в отличие от первоначальных расчетов.

Шихту рассчитывали на 10 грамм соединения  $\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3$ . Помол производили вручную с помощью агатовой ступки. Время помола составляло 40 минут. Полученный продукт высушивали в сушильном шкафу при температуре 90 °С в течение 2 часов для удаления адсорбированной влаги. Температура твердофазного синтеза составила 840 °С. Для проведения синтеза были сформованы заготовки по методу холодного прессования в виде таблеток толщиной  $\approx 2$  мм и диаметром 1,2 мм. Синтез проводился в течение 7 часов.

Шихту рассчитывали на 10 грамм соединения  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ . Помол также проводили вручную с помощью агатовой ступки. Время помола составляло 40 минут. Полученный состав высушивали в сушильном шкафу при температуре 90 °С в течение 2 часов для удаления адсорбированной влаги. Температура твердофазного синтеза составила 850 °С. Для проведения синтеза были сформованы заготовки по методу холодного прессования в виде таблеток толщиной  $\approx 2$  мм и диаметром 1,2 мм. Время синтеза составило 2 часа.

После синтеза полученные заготовки обоих соединений подвергались дроблению и помолу с помощью агатовой ступки и пестика. Порошок синтезированных материалов был подвергнут гранулированию, для чего синтезированные заготовки тщательно перемалывали, затем полученный порошок просеивали через сито с отверстиями размером 200 мкм.

После расчета шихты был произведен помол каждого состава вручную с помощью агатовой ступки. Время помола составляло 30 минут. Для проведения процесса спекания были сформованы заготовки по методу холодного прессования в виде таблеток толщиной  $\approx 2$  мм и диаметром 1,2 мм.

Толстых Никита Александрович – ВГТУ, канд. физ.-мат. наук, e-mail: mad\_nik@bk.ru

Гриднев Станислав Александрович – ВГТУ, д-р физ.-мат. наук, профессор, тел. 8(473)2466647

Бочаров Алексей Игоревич – ВГТУ, инженер-исследователь, тел. 8(473)2466647

Животенко Николай Владимирович – ВГТУ, студент, тел. 8(473)2466647



Спекание производилось при температуре 1000 °С в течение 2 часов в печи СШОЛ с автоматическим регулированием температурного режима.

Электроды на наибольшие поверхности образцов наносились методом вжигания серебряной пасты при 500 °С в течение часа.

### Результаты и обсуждение

Рентгеноструктурный анализ (Cu K $\alpha$  – излучение) исследуемого состава, проведенный на аппарате Bruker Phaser D2 [6], показал, что полученный материал является преимущественно двухфазным (рис. 1). Одна из фаз Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> имеет параметры решетки a = 5,553 Å, b = 6,675 Å, c = 5,520 Å,  $\beta$  = 120°54'. Другая фаза BiLi<sub>0,5</sub>Sb<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> с параметром решетки a = 10,300 Å. Третья фаза Bi<sub>12</sub>Ti<sub>0,9</sub>O<sub>19,8</sub> с параметром решетки a = 10,182 Å. Основная фаза NBT, что видно из соотношения рефлексов.

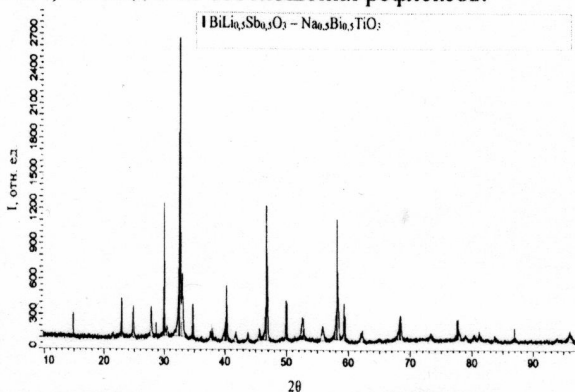


Рис. 1. Рентгенограмма керамики с формулой BiLi<sub>0,5</sub>Sb<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> – Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub>

Были проведены измерения действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и тангенса угла диэлектрических потерь tg $\delta$  полученных образцов  $x$ BiLi<sub>0,5</sub>Sb<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> – (1 -  $x$ )Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> и Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> в температурном диапазоне от 25 до 550 °С на частотах от 1 кГц до 1 МГц. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь представлены на рис. 2 и 3 соответственно.

На рис. 2 и 3 видно, что для всех образцов наблюдается аномальное поведение  $\epsilon'$  и tg $\delta$  при определенных температурах. Так, при значении массовой доли 0,03 это происходит при 260, 320 и 420 °С. При  $x = 0,1$  рост  $\epsilon'$  наблюдается в области 320 и 390 °С, при  $x = 0,2$  – 320 °С, при  $x = 0,3$  – 200 и 320 °С. Для чистого Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> эти температуры составляют 320 и 520 °С, что соответствует результатам других ученых. Данные аномалии, скорее всего, соответствуют возможным фазовым переходам. Также можно заметить, что пик при 320 °С наблюдается для всех образцов независимо от состава. Таким образом, область именно этой температуры была выбрана для дальнейших исследований.

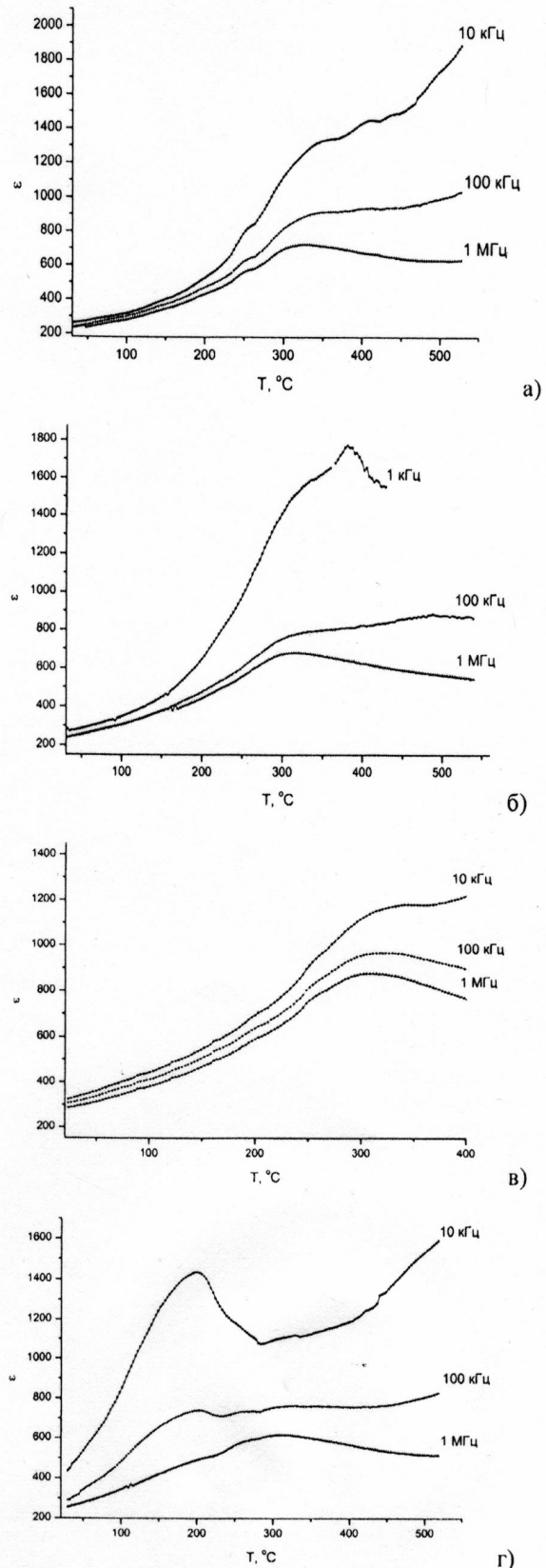


Рис. 2. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  от температуры образцов Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> (д) и  $x$ BiLi<sub>0,5</sub>Sb<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> – (1 -  $x$ )Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> с различной массовой долей  $x = 0,03$  (а); 0,1 (б); 0,2 (в); 0,3 (г)

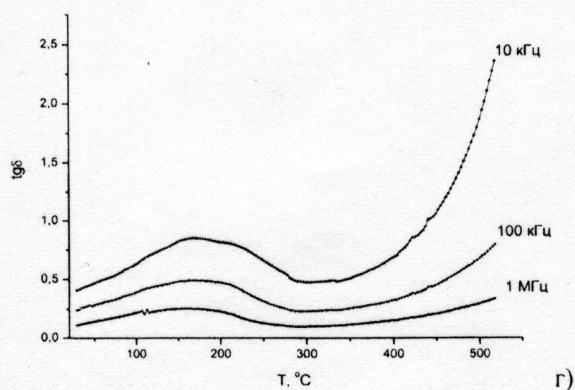
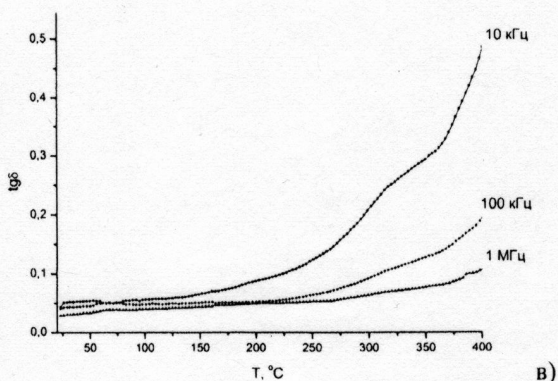
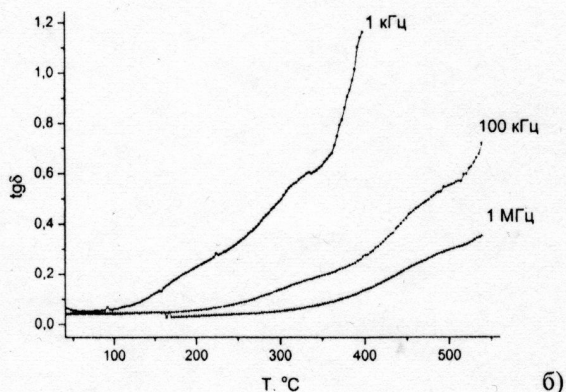
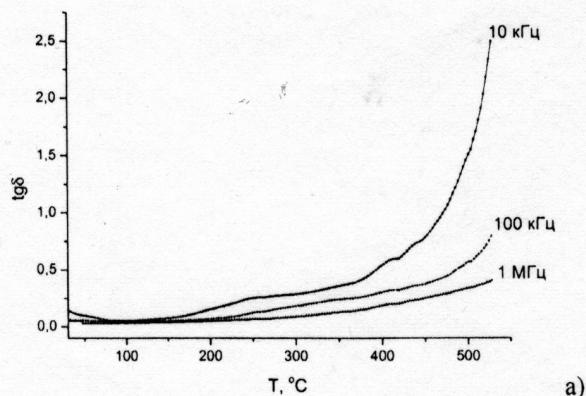


Рис. 3. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  от температуры образцов  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (д) и  $x\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3 - (1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  с различной массовой долей  $x = 0,03$  (а);  $0,1$  (б);  $0,2$  (в);  $0,3$  (г)

С ростом концентрации  $x$  второго компонента твердого раствора температура  $T_m$  максимума  $\epsilon$  смещается к более низким температурам. Таким

образом, диэлектрические измерения дают возможность построить часть фазовой диаграммы изученного твердого раствора, примыкающую к NBT (рис. 4).

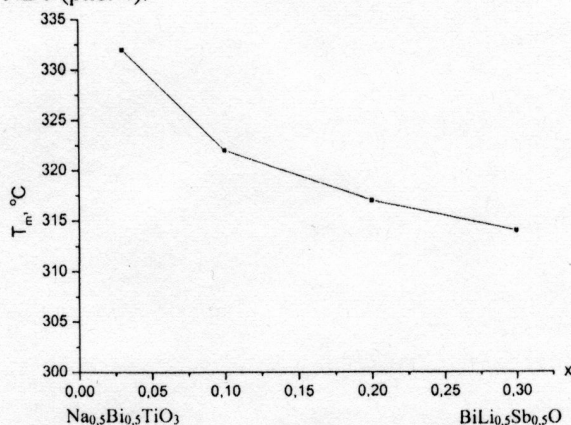


Рис. 4. Зависимость значения  $T_m$  от массовой доли  $x$

Понижение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в твердом растворе по сравнению с чистым NBT можно объяснить, полагая, что при образовании твердого раствора ионы титана в NBT замещаются ионами лития, имеющими близкие ионные радиусы. Такое замещение приводит к увеличению объема элементарной ячейки, так как ионный радиус  $\text{Li}^{1+}$  ( $0,68 - 0,73$ ) больше ионного радиуса  $\text{Ti}^{4+}$  ( $0,56 - 0,64$ ). В большей по объему элементарной ячейке внутреннее поле, действующее на сегнетоактивный ион, будет меньше, что должно приводить к понижению температуры фазового перехода. Именно такое поведение  $T_m(x)$  было обнаружено в эксперименте.

Как уже было сказано ранее, фазовый переход вблизи  $320^\circ\text{C}$  является сильно размытым в широкой области температур. В этом нетрудно убедиться из рис. 5, на котором представлена зависимость  $1/\epsilon = f(T)$ .

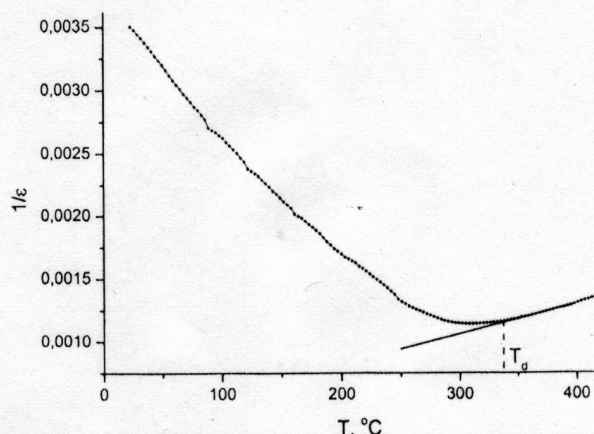


Рис. 5. Зависимость  $1/\epsilon$  от температуры для образца  $0,2\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3 - 0,8\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$

Видно, что в таких координатах экспериментальные точки не ложатся на прямые линии, то есть классический закон Кюри – Вейса не работает.



Для описания температурной зависимости  $\epsilon$  в системах с размытым фазовым переходом были предложены разные эмпирические модели. Наибольшей популярностью пользуется модель Исупова – Смоленского [7], которые ввели концепцию гауссовского распределения температур Кюри, характерных для малых локальных микрообластей, рассматриваемых нескоррелированными. В этом случае рассчитываемая зависимость  $\epsilon(T)$  аппроксимируется законом Гаусса:

$$\epsilon = \epsilon_m \exp \left[ p - \frac{(T_m)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (1)$$

где  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость;  $\epsilon_m$  – максимальная величина  $\epsilon$ ;  $T_m$  – температура, соответствующая максимуму  $\epsilon$ ;  $\sigma$  – гауссовский коэффициент размытия.

После разложения уравнения (1) в степенной ряд и ограничиваясь первыми членами, можно получить другое приближенное эмпирическое уравнение:

$$\epsilon = \frac{\epsilon_m}{1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{(T - T_m)^2}{\sigma^2}} \approx \frac{B}{(T - T_m)^2}, \quad (2)$$

где  $B$  – параметр, индивидуальный для различных веществ.

Как видно, параметр  $B$  в выражении (2) связан с размытием фазового перехода  $\sigma$ , который легко определяется из экспериментальных зависимостей  $\epsilon(T)$  путем построения этой зависимости в координатах  $1/\epsilon$  от  $(T - T_m)^2$  (рис. 6):

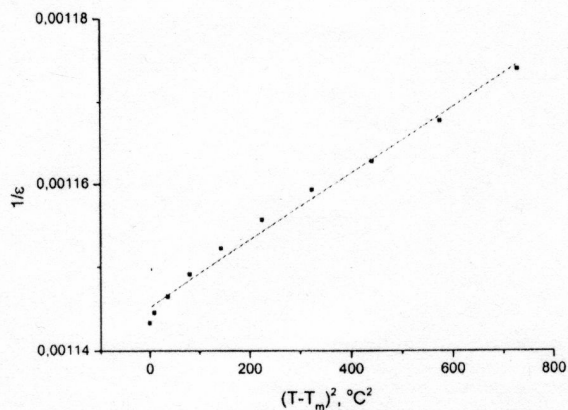


Рис. 6. Зависимость  $1/\epsilon$  от  $(T - T_m)^2$  для образца  $0,2\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3 - 0,8\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$

Соотношение между  $B$  и  $\sigma$  имеет следующий вид:

$$B = \frac{1}{2\epsilon_m \sigma^2}. \quad (3)$$

Зависимость  $\sigma(x)$ , рассчитанная из уравнения (3), приведена на рис. 7, из которого видно, что с ростом  $x$  пик  $\epsilon$  становится все более размытым.

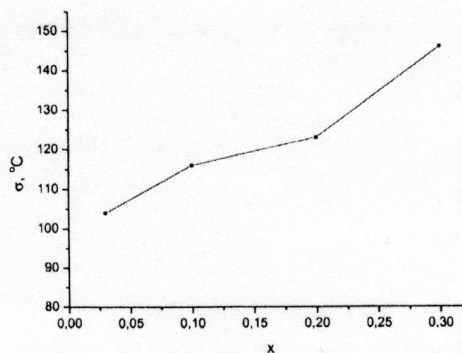


Рис. 7. Зависимость параметра размытия  $\sigma$  от массовой доли  $x$

Наличие пика  $\epsilon(T)$  в этой модели объясняется релаксацией возникающих при температуре Бернса  $T_d$  локальных полярных областей, число которых увеличивается при понижении температуры и достигает максимума вблизи  $T_m$ . Из рис. 5 можно найти температуру Бернса  $T_d$ , которая определяется по началу отклонения зависимости  $1/\epsilon$  от температуры от линейного закона. Таким образом,  $T_d \approx 337^\circ\text{C}$ .

Увеличение  $\sigma$  должно сопровождаться уменьшением объема критического зародыша новой фазы (объем Кенцига) и размера полярных областей в условиях размытого фазового перехода, так как небольшая спонтанная поляризация приводит к меньшей энергии деполаризующего поля зародыша сегнетоэлектрической фазы, что вызывает уменьшение критических размеров зародыша. Эту взаимосвязь нетрудно получить из выражения для распределения микрообластей кристалла по локальным температурам Кюри, в котором

$$\sigma^2 = \gamma^2 x(1 - x), \quad (4)$$

где  $\gamma$  – скорость изменения температуры Кюри при изменении концентрации компоненты;  $x$  – концентрация  $\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3$ ;  $n$  – число элементарных ячеек в кристаллическом зародыше.

Согласно модели Исупова – Смоленского значение  $n$  должно быть  $\sim 10^4 - 10^7$ . Расчеты показали, что величина  $n < 1$ , что физически невозможно. Таким образом, данная модель описана очень упрощенно и не подходит для полученного образца.

### Заключение

В результате выполненной работы было синтезировано известное ранее соединение  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ , которое было взято за основу нового бесвинцового керамического материала  $x\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3 - (1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  с разной массовой долей  $x = 0,03; 0,1; 0,2$  и  $0,3$ . В интервале температур от  $23$  до  $500^\circ\text{C}$  изучены температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  на различных частотах в измерительном поле  $10$  В/см. Для всех синтезированных составов при температуре  $320^\circ\text{C}$  обнаружено изменение  $\epsilon$ , которое связывается с наличием в этих образцах структурного фазового перехода, характерного для NBT из сегнетоэлектрической ромбо-

эдрической фазы в тетрагональную параэлектрическую фазу. С ростом концентрации  $x$  второго компонента твердого раствора температура  $T_m$  максимума  $\epsilon$  смещается к более низким температурам, что связано с замещением ионов титана в NBT ионами лития при образовании твердого раствора. В результате была построена часть фазовой диаграммы изученного твердого раствора, примыкающая к NBT. Обнаружено, что классический закон Кюри – Вейса не работает для изучаемого твердого раствора. Поэтому для описания температурной зависимости  $\epsilon$  использовалась модель Исупова – Смоленского, с помощью которой был найден параметр размытия фазового перехода  $\sigma$ , возрастающий с ростом концентрации  $x$ . Была определена температура Бернса  $T_d \approx 337$  °C для образца  $0,2\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3 - 0,8\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-02-31163 мол\_а)*

#### Литература

1. Setter, N. Electroceramic Materials [Text] / N. Setter, R. Waser // Acta mater. – 2000. – Vol. 48 – P. 151 – 178.
2. Moulson, A.J. Electroceramics: Materials, Properties and Applications [Text] / A.J. Moulson, J.M. Herbert. – New York: John Wiley & Sons Ltd, 2003. – 464 p.
3. Setter, N. Piezoelectric Materials and Devices [Text] / N. Setter. – Lausanne, Ceramics Laboratory, EPFL Swiss Federal Institute of Technology, 2005. – 211 p.
4. Gridnev, S.A. Dielectric Properties of New  $\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3$  Ceramics [Text] / S.A. Gridnev, A.V. Kalgin, D.A. Lisitsky // Integrated Ferroelectrics. – 2009. – Vol. 109. – P. 61 – 69.
5. Глозман, И.А. Пьезокерамика [Текст] / И.А. Глозман. – М.: Энергия, 1972. – 288 с.
6. Bruker, A. X S 2008 TOPAS V4: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data.–User's Manual (Karlsruhe: Bruker AXS)
7. Новые сегнетоэлектрики сложного состава [Текст] / Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская, Н.Н. Крайник // ФТТ. – 1960. – Т.2. – С. 2982 – 2985.

Воронежский государственный технический университет

### PREPARATION AND DIELECTRIC PROPERTIES OF $x\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3 - (1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ SOLID SOLUTION

**N.A. Tolstykh, S.A. Gridnev, A.I. Bocharov, N.V. Zhivotenko**

According to the standard ceramic technology obtained solid solution  $x\text{BiLi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3 - (1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ . In the temperature range from 23 to 500 °C studied the temperature dependence of the real part of permittivity  $\epsilon'$  and  $\tan \text{tg}\delta$  at frequencies of 1 to 1,000 kHz in a weak measuring field of about 10 V / cm, which bind to the presence in these samples of the structural phase transition characteristic of the NBT of the ferroelectric rhombohedral phase to the tetragonal paraelectric phase. This phase transition is a highly time - blurred because in a wide range of temperatures and exhibits the characteristics of a relaxor transition , as evidenced by the variance  $\epsilon$  and  $\text{tg}$  measured at different frequencies

Key words: ceramics, phase transition, the dielectric constant and dielectric loss tangent, the Curie temperature, temperature Burns