



## TWORZYWA PIEZOCERAMICZNE O SKŁADZIE $A_{2m-2}Bi_4B_{2m}O_{6m+6}$

Piezoceramic material with the chemical composition  $A_{2m-2}Bi_4B_{2m}O_{6m+6}$

A. Lisińska-Czekaj, D. Foryś, D. Czekaj, T. Orkisz, J. Plewa\*, Z. Surowiak

Uniwersytet Śląski, Katedra Materiałoznawstwa, ul. Śnieżna 2, 41-200 Sosnowiec

\* Fachhochschule Muenster University of Applied Sciences, Steinfurt Germany  
[czekaj@us.edu.pl](mailto:czekaj@us.edu.pl)

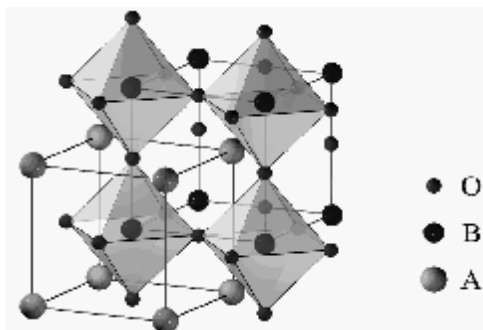
### STRESZCZENIE

Przy pomocy spiekania swobodnego otrzymano tworzywo piezoceramiczne o strukturze Aurivilliusa opisywane wzorem ogólnym  $A_{2m-2}Bi_4B_{2m}O_{6m+6}$  dla  $m=1,5$ ,  $A=Bi$ ,  $B=Nb$  lub  $B=(Nb_{2/3}Ti_{1/6}W_{1/6})$ , lub  $B=(Nb_{1/3}Ti_{1/3}W_{1/3})$ . W oparciu o analizę termiczną (DTA) i termogravimetryczną (TG/DTG) dobrano warunki obróbki cieplnej stechiometrycznej mieszaniny tlenków wyjściowych ( $Nb_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $TiO_2$ ). Metodą dyfrakcji rentgenowskiej zbadano strukturę krystaliczną otrzymanej ceramiki o trzech składach chemicznych. Obliczono parametry tetragonalnej komórki elementarnej. Zaobserwowano przejawy stanu ferroelektrycznego w postaci pętli histerezy dielektrycznej oraz maksimum na krzywej temperaturowej zależności przenikalności elektrycznej. Na podstawie rezultatów badań przeprowadzonych z zastosowaniem spektroskopii impedancyjnej zbudowano elektryczny układ równoważny reprezentujący zjawiska przewodnictwa elektrycznego i polaryzacji występujące w określonych obszarach badanej ceramiki.

### 1. WPROWADZENIE

Związki i roztwory stałe zawierające bizmut i opisywane ogólnym wzorem  $A_{2m-2}Bi_4B_{2m}O_{6m+6}$  znane są jako tzw. mieszane fazy Aurivilliusa. [5]. Strukturę krystaliczną typu Aurivilliusa [1-3] można zbudować według następującej reguły: warstwy perowskitowe wycięte z regularnej struktury perowskitowej sieci krystalicznej (Rys.1) za pomocą dwóch płaszczyzn (001) przeplatają się z warstwami bizmutowo-tlenowymi. Warstwy perowskitów wzdłuż swojej grubości zawierają  $m$  oktaedrów tlenowych. W przypadku nieuporządkowanego przeplatania się warstw, odpowiadających różnym wartościom liczby  $m$ , powstaje struktura tzw. mieszanych faz Aurivilliusa. Strukturę krystaliczną mieszanych faz Aurivilliusa można zbudować przeplatając połowę komórki elementarnej struktury z liczbą  $m=m'$  oktaedrów tlenowych ( $A_{m'-1}Bi_2B_{m'}O_{3m'+3}$ ) z połową komórki elementarnej struktury z liczbą  $m=m''$  oktaedrów tlenowych ( $A_{m''-1}Bi_2B_{m''}O_{3m''+3}$ ) wzdłuż osi  $c$  [5, 8] (Rys.2.).

Materiały o strukturze Aurivilliusa są niezwykle atrakcyjne z punktu widzenia ich właściwości oraz możliwości szerokiego zastosowania praktycznego ze względu na:

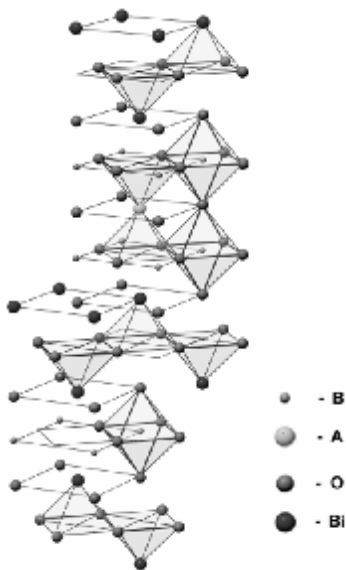


Rys.1. Struktura regularna typu perowskitu  $ABO_3$

tlenowych - co powoduje zmianę właściwości optycznych, elektrycznych i mechanicznych, (iii) punkt Curie w zakresie  $T_C=300-950$  °C i temperaturę topnienia  $T_{melt}>1100$  °C. Fazy Aurivilliusa znajdują zastosowanie jako materiał dielektryczny do wytwarzania kondensatorów w komórkach pamięci dynamicznej DRAM o dużej skali integracji, jako materiał ferroelektryczny do budowy niskonapięciowych, szybkich, elementów pamięci nieulotnej FERAM, w elektroakustyce do budowy np. wysokotemperaturowych przetworników piezoelektrycznych, w optoelektronice do budowy modulatorów elektrooptycznych, wyświetlaczy, monitorów ekranowych itd.

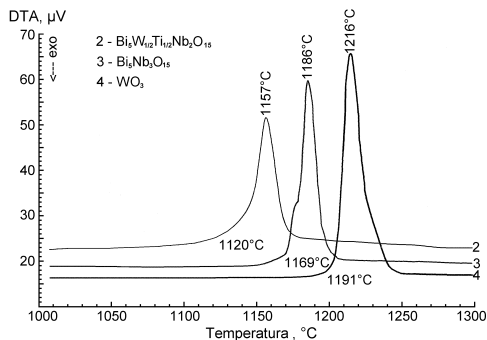
W związku z powyższym celem naszej pracy było otrzymanie metodą spiekania swobodnego próbek ceramiki  $Bi_5Nb_3O_{15}$ ,  $Bi_5Nb_2Ti_{1/2}W_{1/2}O_{15}$  oraz  $Bi_5NbWTiO_{15}$ , zbadanie procesu syntezy przy pomocy kompleksowej analizy termicznej obejmującej DTA, TG i DTG, zbadanie struktury, oraz podstawowych właściwości dielektrycznych materiału.

## 2. EKSPERYMENT

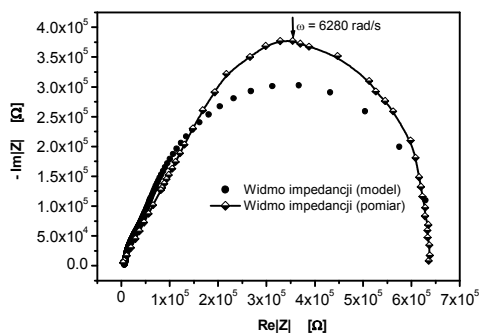


Rys.2. Hipotetyczna struktura mieszanej fazy Aurivilliusa dla  $\langle m \rangle = 1,5$

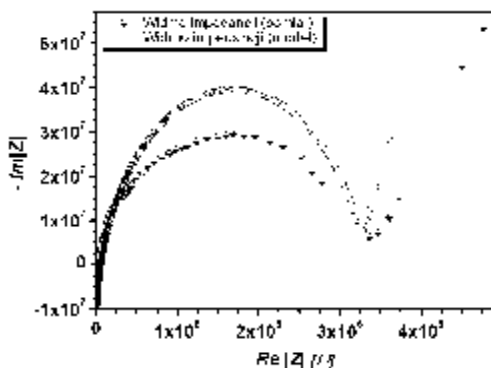
Do otrzymania materiału opisywanego wzorem  $Bi_5Nb_{3-x}Ti_{x/2}W_{x/2}O_{15}$  dla  $x = 0, 1$  i  $2$  użyto stechiometrycznej mieszaniny proszków następujących tlenków metali:  $Bi_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $TiO_2$  oraz  $WO_3$ . Mieszaniny poddano analizie termicznej z wykorzystaniem urządzenia Netzsch STA 409. Rezultaty analizy termicznej (Rys.3) pozwoliły na określenie optymalnej temperatury syntezy materiału piezoceramicznego i prędkości obróbki termicznej stosowanej w procesie spiekania swobodnego. Spiekanie przeprowadzono trzykrotnie. Próbki po obróbce końcowej i wypolerowaniu posiadały wymiary  $1 \times 10$  mm. Na tak przygotowanych próbkach przeprowadzono badanie struktury krystalicznej (Philips PW 3710,  $CuK\alpha$ ,  $\Theta-2\Theta$ ,  $\Delta 2\Theta = 0,02^\circ$ ) mikrostruktury oraz właściwości dielektrycznych [6]. Do badania zjawiska przewodnictwa elektrycznego i procesów polaryzacji na kontaktach międzyziarnowych i między fazowych oraz ewentualnych procesów



Rys.3. Analiza termiczna stechiometrycznej ceramiki  $Bi_5Nb_{3-x}Ti_xW_{x/2}O_{15}$  dla:  $x=0$  (krzywa 3);  $x=1$  (krzywa 2);  $x=2$  (krzywa 1) oraz  $WO_3$  (krzywa 4)



Rys.4a. Widmo impedancji ceramiki  $Bi_5Nb_3O_{15}$



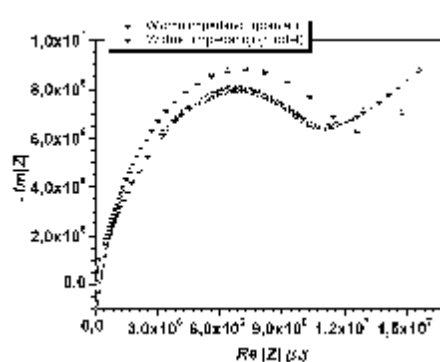
Rys.4b. Widmo impedancji ceramiki  $Bi_5Nb_2Ti_{1/2}W_{1/2}O_{15}$

elektrodowych w obszarze złącza elektroda – elektrolit stały zastosowano metodę spektroskopii impedancyjnej (QuadTech 1920) [7].

### 3. WYNIKI BADAŃ

Struktura krystaliczna ceramiki otrzymanej metodą spiekania swobodnego została zidentyfikowana w układzie osi tetragonalnych (grupa przestrzenna  $I4/mmm$ ). Parametry komórki elementarnej: dla  $x=0$   $a_0=0,3869$  nm,  $c_0=2,0950$  nm; dla  $x=1$   $a_0=0,3853$  nm,  $c_0=2,1020$  nm; dla  $x=2$   $a_0=0,3835$ ,  $b_0=$ ,  $c_0=2.0950$  [6].

Zaobserwowano maksimum na krzywej przenikalności elektrycznej  $\epsilon(T)$ . Zauważono, że zmniejszenie zawartości jonów  $Nb^{5+}$  powoduje zwiększenie strat dielektrycznych, zwiększenie maksymalnej wartości przenikalności elektrycznej oraz przesunięcie temperatury maksimum przenikalności w stronę niskich temperatur [6]. Pętla histerezy dielektrycznej zarejestrowana została w temperaturze pokojowej [4].

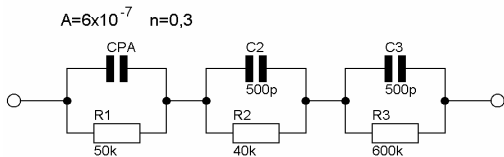


Rys.4c. Widmo impedancji ceramiki  $Bi_5NbTiWO_{15}$

Przeprowadzono badanie zmian impedancji przy zmianie częstotliwości w zakresie od 20 Hz do 1 MHz. Wyniki pomiarów przedstawiono w postaci wykresów Nyquista (Rys.4) - zależności części rzeczywistej od urojonej dla ceramiki  $Bi_5Nb_{3-x}Ti_xW_{x/2}O_{15}$ . W celu wyznaczenia parametrów procesów: przewodnictwa ziaren, przewodnictwa obszarów międzyziarnowych i poszczególnych zastosowano elektryczny układ równoważny ceramiki,

w którym elementy RC i CPA (człony stałofazowe) reprezentują zjawiska przewodnictwa elektrycznego i polaryzacji, występujące w określonych obszarach badanego obiektu. Z wykresu odczytano wartości oporności próbki  $R_b$ , oporności wymiany ładunku  $R_{ct}$ , granicznej wartości oporu przy niskich częstotliwościach  $R_l$  i obliczono pojemność warstwy podwójnej  $C_{dl}$ . Wyniki przedstawiono na Rys.5.

Model ceramiki  $Bi_5Nb_3O_{15}$



Model ceramiki  $Bi_5Nb_2Ti_{1/2}W_{1/2}O_{15}$

$R_b=4 \times 10^3 \Omega$ ;  $R_{ct}=3,31 \times 10^6 \Omega$   
 $R_l=1,54 \times 10^6 \Omega$ ;  $C_{dl}=1,30 \times 10^{-9} F$

Model ceramiki  $Bi_5NbTiWO_{15}$

$R_b=1,41 \times 10^3 \Omega$ ;  $R_{ct}=1,14 \times 10^7 \Omega$   
 $R_l=4,8 \times 10^6 \Omega$ ;  $C_{dl}=1,62 \times 10^{-10} F$

Rys.5. Parametry dopasowania widm impedancyjnych

### 3. WNIOSKI

Metodą spiekania swobodnego otrzymano materiał ceramiczny o mieszanej strukturze Aurivilliusa:  $Bi_5Nb_{3-x}Ti_{x/2}W_{x/2}O_{15}$  dla  $x=0, 1, 2$ . Zastosowanie kompleksowej analizy termicznej: DTA, TG, DTG do badania procesu syntezy i spiekania ceramiki pozwoliło określić optymalne warunki technologiczne otrzymywania  $Bi_5Nb_{3-x}Ti_{x/2}W_{x/2}O_{15}$ . Zaobserwowano, że w miarę zwiększania ilości jonów  $Ti^{4+}$  i  $W^{6+}$  podstawianych w miejsce jonów  $Nb^{5+}$ , temperatura maksimum na krzywej DTA przesuwana się w stronę niższych temperatur. Przy pomocy spektroskopii impedancyjnej wyznaczono parametry procesów polaryzacyjnych ceramiki  $Bi_5Nb_{3-x}Ti_{x/2}W_{x/2}O_{15}$ .

### LITERATURA

1. B.AURIVILLIUS: Mixed bismuth oxides with layer lattices. The structure type of  $CaNb_2Bi_2O_9$ . *Arkh.Khemi*, 1, 54, 463-480 (1949).
2. B.AURIVILLIUS: Mixed bismuth oxides with layer lattices. Structure of  $Bi_4Ti_3O_{12}$ . *Arkh.Khemi*, 1, 58, 499-512 (1949).
3. B.AURIVILLIUS: Mixed oxides with layer lattices. Structure of  $BaBi_4Ti_4O_{15}$ . *Arkh.Khemi*, 2, 37, 519-527 (1950).
4. D.FORYŚ, A.LISIŃSKA-CZEKAJ, D.CZEKAJ, Z.SUROWIAK, Materiał ceramiczny o składzie chemicznym  $Bi_5Nb_3O_{15}$ , *Ceramika Ceramics*, 79, 17-22 (2003).
5. T.KIKUCHI, A.WATANABE, K.UCHIDA, A family of mixed-layer type bismuth compounds, *Mat.Res.Bull.*, 12, 299-304 (1977).
6. A.LISIŃSKA-CZEKAJ, D.CZEKAJ, Z.SUROWIAK, J.ILCZUK, J.PLEWA, A.V.LEYDERMAC, E.S.GAGARINA, A.T.SHUVAEV, E.G.FESENKO, Synthesis and dielectric properties of  $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$  ceramic ferroelectrics with  $m=1.5$ , *Journal of the European Ceramic Society* 24, 947-951 (2004).
7. M.NOCUŃ, Wprowadzenie do spektroskopii impedancyjnej w badaniach materiałów ceramicznych, Wydawnictwo Naukowe Akapit, Kraków 2003.
8. T.TAKENAKA, K.KOMURA, K.SAKATA, Possibility of new mixed bismuth layer-structured ferroelectrics, *Jap.J.Appl.Phys.*, 35, 5080-5083 (1996).