

ANIZOTROPNA SVOJSTVA $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ KERAMIKE

Miloš Vujišić, *Elektrotehnički fakultet u Beogradu*
 Miodrag Zdujić, *Institut tehničkih nauka SANU*

Miodrag Pavlović, Cedomir Jovalekić, *Centar za multidisciplinarnu studiju u Beogradu*

Sadržaj - Ispitivana su dielektrična i feroelektrična svojstva polikristalne $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramike, dobijena reakcionim sinterovanjem. Temperaturska zavisnost relativne dielektrične permeabilnosti (ϵ) u slabim poljima određivana je na učestalosti 1 MHz, normalno (n) i paralelno (p) pravcu presovanja. Na temperaturi fazne transformacije anizotropija je $\epsilon(n)/\epsilon(p)=1.8$. Merenjem naizmenične električne otpornosti u intervalu od 1 kHz do 1 MHz utvrđeno je postojanje frekventne disperzije. Iz rezultata merenja jednosmerne električne provodnosti izračunata je, prema Arenijusovom zakonu, aktivaciona energija $E_{01}=1.12$ eV za provodnost merenu u pravcu presovanja i $E_{02}=1.06$ eV za provodnost merenu normalno na pravac presovanja. Iz snimljenih histerezisnih petlji određene su vrednosti spontane i zaostale polarizacije, kao i koercitivnog polja.

1. UVOD

Jedinjenja sa slojnom perovskitskom strukturom [1-3] familije bizmut-titanatnih jedinjenja (BLFS) odlikuju se visokom Kirijevoj temperaturom (T_c) i mogućom velikom spontanom polarizacijom (P_s), koja ih čini pogodnim za nuroge primene, kako u elektronički tako i u elektrotehnički uopšte. Poznato je da je dobijanje monokristala ovih jedinjenja dosta složeno zbog destruktivne fazne transformacije i inkongruentnog topljenja. Zbog toga se pristupilo dobijanju i ispitivanju polikristalne keramike koja bi mogla da zadovolji neke uslove pogodne za primenu. Jedan od osnovnih problema koji se javlja kod keramičkih materijala je poroznost, koja u značajnoj meri utiče na dielektrična i fizička svojstva. Drugo, za razliku od monokristala, većinu keramičkih materijala dobijenih konvencionalnim metodama karakterišu izotropna svojstva.

Pored već poznate primene feroelektričnih materijala za izradu keramičkih kondenzatora, piezoelektričnih pretvarača, senzora, elektreta itd., značajna pažnja posvećena je razvoju novih računarskih memorija (dynamic random access memories - DRAMs) zbog prednosti koje pokazuju ovi materijali [4]. Mada je spontana polarizacija duž c ose skoro za red veličine manja nego duž a ose, malo koercitivno polje duž c ose daje ovom materijalu prednost u izradi ovih memorija. Takođe mala vrednost koercitivnog polja duž c ose čini ga pogodnim za izradu kontakata FET tranzistora.

Drugo, isto tako važno svojstvo ovog materijala ogleda se u sličnosti njegova strukture sa strukturom visokotemperaturnih superprovodnika. Kao što je poznato, jedna faza Bi-Ca-Sr-Cu-O oksida superprovodne familije čija je temperatura $T_c=80$ K ima analognu strukturu sa $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) [5], pa su učinjeni brojni pokušaji da se pronađu različiti superprovodni materijali na osnovu feroelektričnih materijala.

Bizmut-titanat je tipičan predstavnik ovih jedinjenja (BLFS), čija je opšta formula $(\text{Bi}_2\text{O}_3)^{2+}(\text{Me}_{x-1}\text{R}_x\text{O}_{3x-1})^+$, gde Me može biti jedno-, dvo- ili trovalentni jon ili njihova

smeša, dok R predstavlja Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} itd., a x može imati vrednosti 2, 3, 4 itd. i odgovara broju perovskitskih jedinica između bizmut oksidnih slojeva Bi_2O_3 . Struktura bizmut-titanata formirana je od dve BiTiO_3 jedinice celije hipotetičke perovskitske strukture, koje se naizmenično smenjuju sa Bi_2O_3 slojevima normalno na [001]-osu [1].

Kao i kod mnogih drugih feroelektrika, posebno onih iz perovskitske familije, kod bizmut-titanata se pri promeni faze javljaju deformacije u kiseoničnim oktaedarskim lancima. Povratni $\alpha \leftrightarrow \beta$ prelaz iz monoklinične ($C_{11h}=m$) feroelektrične u tetragonalnu ($D_{4h}=4mmm$) paraelektričnu fazu, dešava se na Kirijevoj temperaturi od 675°C [6]. Visoka temperatura faznog prelaza omogućava primenu BIT-a u širokom temperaturskom opsegu.

Bizmut-titanat karakteriše anomalno ponašanje dielektrične permeabilnosti i specifične provodnosti u okolini Kirijeve temperature [7]. Poreklo velikih vrednosti dielektrične permeabilnosti i specifične provodnosti je posledica nastajanja spontane polarizacije i slobodnog naelektrisanja u zapremini i na površini uzorka [8]. Histerezisne petlje uočene u naizmeničnom polju velike jačine u vezi su sa spontanom polarizacijom. Dielektrične anomalije BIT-a do sada su u literaturi objašnjavane faznim prelazom, nehomogenom zapreminskom raspodelom naelektrisanja i defektima strukture u polikristalnim materijalima [9].

S obzirom na ovako veliki kako praktični tako i fundamentalni značaj bizmut-titanata, namera nam je bila da ispitamo dielektrična i feroelektrična svojstva u zavisnosti od temperature i učestalosti, u cilju boljeg razumevanja keramičkih svojstava ovog jedinjenja. Dobijene vrednosti provodnosti, permeabilnosti, koercitivnog polja i polarizacije ukazuju na postojanje anizotropije ispitivanih veličina kod konvencionalno sinterovane BIT keramike.

2. EKSPERIMENTALNI RAD

Polikristalna (BIT) keramika dobijena je konvencionalnom metodom reakcionog sinterovanja. Polazni prahovi korišćeni u ovom radu bili su Bi_2O_3 (Bismuth Institute) i TiO_2 (GmbH Ventron), oba čistoće 99.8%. Smeša prahova u stehiometrijskom odnosu (2:3) homogenizovana je u mlinu sa ahatnim kuglama u trajanju od 4h, a onda hladno presovana pod pritiskom od 50 MPa. Nakon presovanja uzorci su sinterovani izotermijski u vazduhu na 1100°C u trajanju od 4h i potom hlađeni u peći do sobne temperature. Kompletna procedura je ponovljena nakon hlađenja da bi se dobili homogeni uzorci BIT keramike oblika diska, poluprečnika 10 mm i debljine 1 mm.

Rendgenostrukturalnom analizom potvrđeno je postojanje monofaznog BIT jedinjenja.

Mikrostruktura prelomnih površina BIT keramike ispitana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom ("Jole" SM35). Na snimljenim mikrografijama (Sl.1) uočava

se karakterističan ljuspast oblik monokristalnih zrna BIT, koji je posledica velike anizotropije površinske energije [9].



Sl.1 SEM mikrografija prelomne površine $Bi_4Ti_3O_{12}$

Srebrne elektrode korišćene za merenja nanošene su na ravne polirane površine sinterovanih uzoraka postupkom sito štampe. Srebrna pasta je polimerizovana na 600°C u trajanju od 30 min.

Električne osobine uzoraka merene su normalno (n) i paralelno (p) u odnosu na osu presovanja. Temperaturna zavisnost kapacitivnosti (C) merena je na frekvenciji od 1 MHz, a otpornosti (R) na frekvencijama 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz i 1 MHz, korišćenjem LCZ mosta (Hewlett-Packard 4192A). Dielektrična permeabilnost (ϵ) i AC-otpornost (ρ_{AC}) izračunate su na osnovu podataka o kapacitivnosti i otpornosti iz:

$$\epsilon = d \frac{C}{\epsilon_0 S} \quad (1)$$

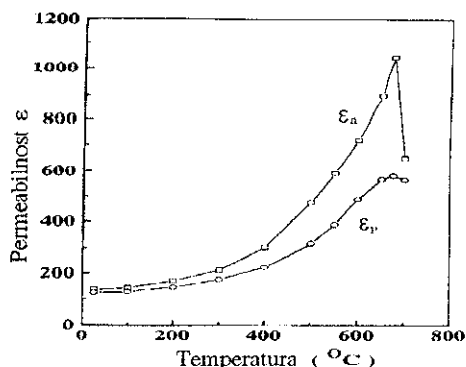
$$\rho_{AC} = R_{AC} \frac{S}{d} \quad (2)$$

gde je d - debljina uzoraka (m), S - površina elektroda (m^2) i ϵ_0 - permeabilnost vakuuma ($8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m). Merenja provodnosti izvedena su u funkciji temperature, korišćenjem elektrometra (Keithly 610B).

Modifikovano Sojer-Tauer (Sowyer-Tower) kolo korišćeno je za snimanje histerezisne petlje. Nepolarisani uzorci držani su u kadi sa silikonskim uljem da bi se izbegao proboj pri velikim električnim poljima. Takođe, spontana (P_s) i rezidualna (P_r) polarizacija, kao i koercitivno polje (E_c) određeni su iz histerezisnih petlji.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

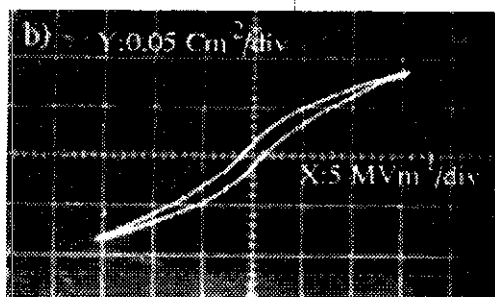
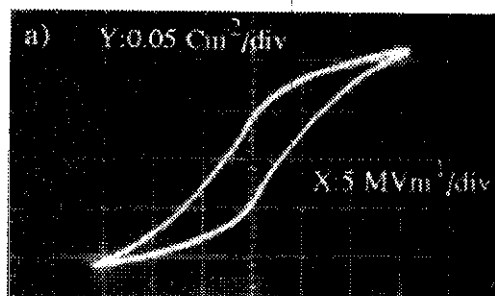
Temperaturna zavisnost dielektrične permeabilnosti uzoraka predstavljena je na Sl.2. Vrednosti ϵ_n i ϵ_p na sobnoj temperaturi su 138 i 127 respektivno. Sa povećanjem temperature ϵ_n se lagano povećava sve do 400°C . Na temperaturama višim od ove dolazi do naglog porasta permeabilnosti koja dostiže maksimalnu vrednost od 1046 na temperaturi 675°C , što odgovara temperaturi fazne transformacije kod monokristalnih uzoraka [7]. S druge



Sl.2 Temperaturna zavisnost dielektrične permeabilnosti za $Bi_4Ti_3O_{12}$ keramiku, normalno (ϵ_n) i paralelno (ϵ_p) osi presovanja

strane, dielektrična permeabilnost merena paralelno osi presovanja uvećava se u celom temperaturnom opsegu, dostižući maksimalnu vrednost od 581, takođe na temperaturi od 675°C . Anizotropija dielektrične permeabilnosti na sobnoj temperaturi je mala i iznosi $\eta_{25} = \epsilon_n / \epsilon_p = 1.08$, dok je na temperaturi fazne transformacije $\eta_{675} = 1.80$. U poređenju sa monokristalom $Bi_4Ti_3O_{12}$ [7], kod koga je dielektrična permeabilnost duž a i b osa 120 i 205 respektivno, odnosno $\epsilon_a / \epsilon_b = 1.7$ na sobnoj temperaturi, anizotropija kod polikristalnih uzoraka je znatno manje izražena. Prema tome, kod polikristalnih keramičkih uzoraka dielektrična permeabilnost merena paralelno osi presovanja odgovarala bi vrednosti permeabilnosti kod monokristala merenoj duž c -ose ($\epsilon_c = 140$), dok se vrednost permeabilnosti merene normalno na osu presovanja nalazi između vrednosti ϵ_a i ϵ_b monokristala $\epsilon_n = 162.5$. Manje vrednosti dielektrične permeabilnosti u odnosu na monokristal posledica su poroznosti keramičkih uzoraka kod kojih je gustina $7.59 \cdot 10^3$ kg/m^3 , odnosno 94.5% teorijske ($\rho_{teor} = 8.04 \cdot 10^3$ kg/m^3). Mala ali uočljiva anizotropija ukazuje da tokom pripreme uzoraka dolazi do preferencijalnog rasta monokristalnih zrna duž ose $[001]$ koja je normalna na osu presovanja.

$D-E$ histerezisna petlja je jedna od najvažnijih karakteristika feroelektrika i daje informacije o njegovoj dinamičkoj polarizabilnosti. Pod uticajem jakih električnih polja dolazi do preorientacije dipola u smeru polja i obrazovanja monodomena u haotično orijentisanim kristalnim zrnima polikristalnih uzoraka. Kod monokristala BIT vektor spontane polarizacije (P_s) leži u monoklinoj ravni a_n-c_n pod uglom od oko 5° u odnosu na a_n osu, tako da su komponente polarizacije $P_{sa} = 50 \cdot 10^{-2}$ C/m^2 duž a_n ose i $P_{sc} = 4 \cdot 10^{-2}$ C/m^2 duž c_n ose [10]. Primenom naizmeničnog polja učestalosti 50 Hz, na sobnoj temperaturi, dobijene su simetrične histerezisne petlje $D(E)$ uzoraka normalno na osu presovanja (n) (Sl.3a) i paralelno (p) osi presovanja (Sl.3b). Iz snimljenih histerezisnih petlji procenjene su vrednosti spontane (P_s) i zaostale (P_r) polarizacije, kao i koercitivnog polja (E_c), date u Tabeli 1. Opaženi feroelektrični histerezis potvrda je feroelektrične prirode bizmut-titanatnog jedinjenja.



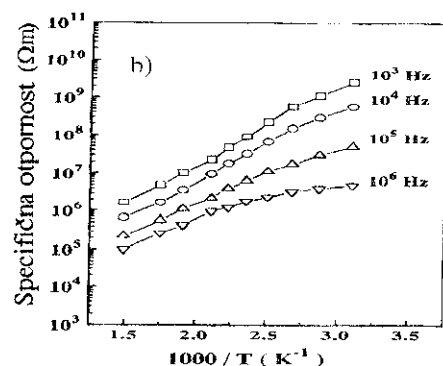
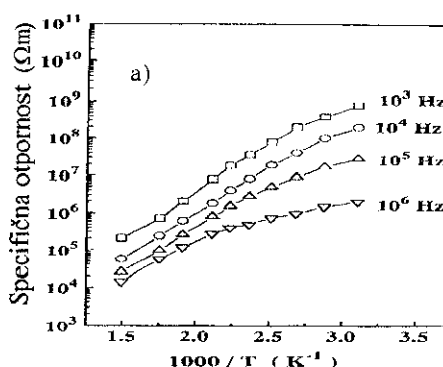
Sl.3 D-E histerezisna petlja $Bi_4Ti_7O_{12}$ keramike na sobnoj temperaturi (50 Hz) a) normalno i b) paralelno osi presovanja

Histerezisna zavisnost u pravcu ose presovanja ima oblik bliži pravougaonom i veće vrednosti spontane i zaostale polarizacije, kao i koercitivnog polja. Manje vrednosti u poređenju sa monokristalom posledica su postojanja intergranularnog, paraelektričnog sloja koji se suprotstavlja širenju domena pod uticajem električnog polja.

Tab. 1 Vrednosti P_s , P_r i E_c BIT keramike

	P_s (C/m ²)	P_r (C/m ²)	E_c (MV/m)
normalno (n)	$9.6 \cdot 10^{-2}$	$5.5 \cdot 10^{-2}$	~2.9
paralelno (p)	$3.9 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	~1.1

Merenja naizmjenične otpornosti BIT uzoraka vršena su u slabim poljima ($1V_{rms}$) na frekvencijama 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz i 1 MHz, u temperaturnom opsegu od sobne temperature do 500°C. U zavisnosti od pravca merenja otpornost uzoraka je različita i veća je u pravcu paralelnom osi presovanja. Na Sl.4 a i b predstavljena je promena specifične električne otpornosti u funkciji od temperature za različite frekvencije. Pored toga otpornost pokazuje sličnu frekventnu disperziju u oba pravca merenja. Sa porastom frekvencije dolazi do opadanja otpornosti. Takođe otpornost se smanjuje i sa porastom temperature kao posledica povećanja pokretljivosti jona.



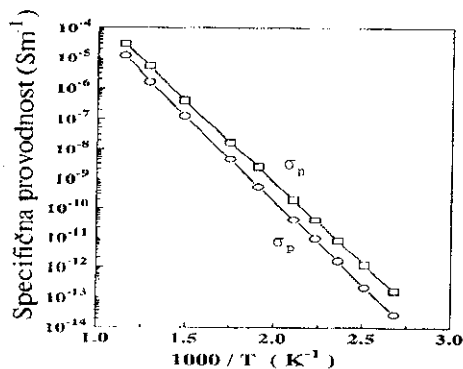
Sl.4 Temperaturna zavisnost specifične otpornosti $Bi_4Ti_7O_{12}$ keramike u pravcu a) normalnom i b) paralelnom osi presovanja

U oba slučaja, mereno paralelno i normalno osi presovanja, Arrheniusov dijagram specifične provodnosti pokazuje linearnu zavisnost u intervalu od 100°C do 600°C, a specifična provodnost na 600°C je $\sigma_{D(600)} = 1.19 \cdot 10^{-5} \text{ Sm}^{-1}$ i $\sigma_{D(600)} = 2.94 \cdot 10^{-5} \text{ Sm}^{-1}$.

Iz rezultata merenja jednosmerne provodnosti uzoraka (Sl.5), u zavisnosti od pravca presovanja, koji su dati u zavisnosti od recipročne vrednosti apsolutne temperature izračunata je aktivaciona energija prema Arrheniusovoj jednačini:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (3)$$

gde je E_a - aktivaciona energija (eV), k - Boltzmanova konstanta ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$) i T - apsolutna temperatura (K). Izračunate vrednosti aktivacione energije su $E_{ap} = 1.12 \text{ eV}$ za provodnost merenu u pravcu paralelnom osi presovanja i $E_{an} = 1.06 \text{ eV}$ normalno na pravac presovanja. Anizotropija jednosmerne komponente specifične otpornosti na 250°C je približno $\rho_p/\rho_n = 2.3$ i malo se menja u ispitivanom temperaturnom intervalu. U poređenju sa



Sl. 5 Areniusov dijagram provodnosti $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramike

monokristalom $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ kod koga je provodnost a - b pravcu za red veličine veća nego u c pravcu, anizotropija polikristalnih uzoraka je znatno slabije izražena.

Ovakva anizotropna svojstva potiču od unutrašnje anizotropije monokristalnih zrna, anizotropnog oblika samih zrna, kao i od granica zrna koje u značajnoj meri utiču i na ukupnu otpornost polikristalnih materijala.

4. ZAKLJUČAK

Proučavana su dielektrična i feroelektrična svojstva $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramike, kao što su dielektrična permeabilnost, DC i AC otpornost, polarizacija (P_r , P_s) i koercitivno polje. Vrednosti dielektrične permeabilnosti normalno i paralelno osi presovanja povećavaju se sa porastom temperature, dostižući maksimalnu vrednost na temperaturi od 675°C , što odgovara Kiriyevoj temperaturi. Jedinjenje pokazuje dobre feroelektrične karakteristike, a vrednosti polarizacije i koercitivnog polja razlikuju se od pravca merenja. Jednosmerna električna provodnost ima eksponencijalnu zavisnost od recipročne vrednosti temperature. Primenom Areniusovog zakona određena je energija aktivacije $E_{\sigma_n}=1.12$ eV i $E_{\sigma_p}=1.06$ eV, za komponente provodnosti paralelno i normalno osi presovanja.

LITERATURA

- [1] B. Aurivillius, "Mixed Bismuth Oxides With Layer Lattices, II. Structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", *Arki. Kemi.*, Vol.1, pp. 499-512, 1949.
- [2] E. C. Subbarao, "Crystal Chemistry of Mixed Bismuth Oxides With Layer-Type Structure", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.45, pp. 166-169, 1962.
- [3] E. C. Subbarao, "A Family of Ferroelectric Bismuth Compounds", *J. Phys. Chem. Solids.*, Vol.23, pp. 665-672, 1962.
- [4] P. G. Ghosh, P. S. Bhalla and L. E. Cross, "Surface Morphology of RF Sputtered Bismuth Titanate Thin Films", *J. Mat. Sci.*, Vol.29(17), pp. 4659-4662, 1994.

[5] A. V. Postnikov, St. Bartkowski, F. Mersch and M. Neumann, "Electronic Structure and Valence-Band Spectra of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", *Phys. Rev. B*, Vol.52(16), pp. 11805-11812, 1995.

[6] J. F. Dorrian, R. E. Newnham, D. K. Smith and M. I. Kay, "Crystal Structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", *Ferroelectrics*, Vol.3, pp. 2834-2838, 1976.

[7] A. Fouskova and L. E. Cross, "Dielectric Properties of Bismuth Titanate", *J. Appl. Phys.*, Vol.41(7), pp. 2834-2838, 1976.

[8] M. M. Hopkins and A. Miller, "Preparation of Poled, Twin-Free Crystals of Ferroelectric Bismuth Titanate, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", *Ferroelectrics*, Vol.1, pp. 37-42, 1970.

[9] S. Ehara, K. Muramatsu, M. Shimatzu, J. Tanaka, M. Tsukioka, Y. Mori, T. Hattori and H. Tamura, "Dielectric Properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Below the Curie Temperature", *J. Appl. Phys.*, Vol.20, pp. 877-881, 1981.

[10] S. E. Cummins and L. E. Cross, "Electrical and Optical Properties of Ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Single Crystals", *J. Appl. Phys.*, Vol.39(5), pp. 2268-2274, 1968.

Abstract - Dielectric and ferroelectric properties of polycrystalline $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics, prepared by reactive sintering, were examined. Temperature dependence of dielectric permittivity (ϵ) in weak fields was measured at frequency of 1 MHz, perpendicular (n) and parallel (p) to the pressing axis. At the phase transformation temperature the value of anisotropy is $\epsilon(n)/\epsilon(p)=1.8$. The measurements of AC electrical resistivity in frequency range from 1 kHz to 1 MHz showed the existence of frequency dispersion. Results of the measurement of DC electrical conductivity were used for calculating the activation energy according to Arrhenius' law, giving $E_{\sigma_n}=1.12$ eV for conductivity measured perpendicular to the pressing axis and $E_{\sigma_p}=1.06$ eV for conductivity measured parallel to the pressing axis. Spontaneous and residual polarization, as well as the coercive field, were estimated from the recorded D - E hysteresis loops.

ANISOTROPIC PROPERTIES OF $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ CERAMICS

Miloš Vujić, Miodrag Zdujić, Miodrag Pavlović, Čedomir Jovalekić