

06,11

Диэлектрические свойства перовскитной керамики твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x(\text{KBi})_{1/2}\text{TiO}_3$ ($0.4 < x < 0.85$) по данным импеданс-спектроскопии

© А.В. Пушкарев, Н.М. Олехнович, Ю.В. Радюш

Научно-практический центр по материаловедению НАН Беларуси,
Минск, Беларусь

E-mail: pushk@ifttp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 8 июля 2010 г.)

Приводятся результаты исследования диэлектрических свойств керамики твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x(\text{KBi})_{1/2}\text{TiO}_3$ ($0.4 < x < 0.85$) с ромбической структурой по данным температурной импеданс-спектроскопии в области частот $25-10^6$ Hz. Показано, что для данных твердых растворов наблюдается размытый сегнетоэлектрический фазовый переход. Определена температура Кюри, которая лежит в области 620–640 К. Найдены величины энергии активации релаксации диэлектрической поляризации (ΔE_M) и носителей заряда постоянного тока (ΔE_{dc}). Установлено, что ΔE_{dc} в районе 460 К скачкообразно увеличивается при переходе в область более высоких температур.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф09МС-005).

1. Введение

В связи с поиском новых оксидных сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических материалов с высокой температурой Кюри и не содержащих токсичного оксида свинца значительное внимание уделяется исследованию висмутосодержащих систем со структурой перовскита (см., например, [1–4]), которые рассматриваются как альтернатива материалам, созданным на основе PbO . Из-за сходства электронной конфигурации катионов Bi^{3+} и Pb^{2+} в Bi -содержащих перовскитах, как правило, имеет место дипольное упорядочение.

Феррит висмута (BiFeO_3), как известно, является магнитным сегнетоэлектриком, проявляющим в широкой области температур дипольное и магнитное упорядочение. Данное соединение характеризуется высокой температурой Кюри T_C , составляющей примерно 1100 К, и высокой температурой Нееля ($T_N = 640$ К). Кристаллическая решетка BiFeO_3 при комнатной температуре соответствует полярной ромбоэдрически искаженной структуре перовскита (пространственная группа $R3c$) [5].

Соединение $(\text{KBi})_{1/2}\text{TiO}_3$ является сегнетоэлектриком с температурой Кюри $T_C = 650$ К. Кристаллическая перовскитная решетка данного соединения при комнатной температуре тетрагонально искажена (пространственная группа $P4bm$) без заметного упорядочения ионов в кубооктаэдрических позициях. При температуре около 540 К наблюдается фазовый переход в псевдокубическую структуру. Фаза с такой структурой проявляет аномальные диэлектрические свойства [6,7].

В настоящей работе приводятся результаты исследования диэлектрических свойств твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x(\text{KBi})_{1/2}\text{TiO}_3$ в области составов

$0.4 < x < 0.85$ с ромбической структурой по данным импеданс-спектроскопии.

2. Методика эксперимента

Твердые растворы системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x(\text{KBi})_{1/2}\text{TiO}_3$ синтезировались из смеси порошков оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 и карбоната K_2CO_3 марки осч. Получаемая после помола смесь порошков реагентов служила исходной шихтой для синтеза, который проводился в три этапа. На первом этапе прессованная в таблетки исходная шихта подвергалась термической обработке в закрытом корундовом тигле в атмосфере паров Bi_2O_3 при температурах 1140 К (0.2–0.5 h) и 1270 К (2 h). Второй и третий этапы синтеза проводились при 1140–1320 К (1–2 h). Конечный продукт после указанных трех этапов синтеза, как показал рентгенофазовый анализ, представлял собой твердый раствор с ромбической перовскитной структурой с параметрами элементарной ячейки $a \approx a_p$, $b \approx \sqrt{2}a_p$ и $c \approx \sqrt{2}a_p$, где a_p — параметр элементарной ячейки кубической перовскитной решетки. Следует отметить, что твердые растворы в области составов с $x < 0.4$ и $x > 0.85$ кристаллизуются соответственно в ромбоэдрической и тетрагональной структурах подобно крайним соединениям BiFeO_3 и $(\text{KBi})_{1/2}\text{TiO}_3$. Для создания плотной керамики твердых растворов из порошка, полученного после третьего этапа, прессовались таблетки при 2–3 GPa, которые затем отжигались при 1300 К в течение 2–4 h.

Диэлектрические характеристики керамики твердых растворов определялись по параметрам комплексного импеданса Z^* , измеренным для образцов-конденсаторов с серебряными электродами с использованием измерите-

ля иммитанса E7-20, при шаговом изменении частоты f измерительного поля в 1 V от 25 до 10^6 Hz. При каждой заданной температуре в интервале от 290 до 950 K в автоматическом режиме измерялись модуль Z и угол фазового сдвига φ комплексного импеданса для исследуемого конденсатора в указанном частотном диапазоне. По измеренным значениям Z и φ определялись действительная σ' и мнимая σ'' составляющие удельной электропроводности

$$\sigma^* = \sigma'(f) + j\sigma''(f) = \frac{l}{s} Z^{*-1}, \quad (1)$$

где s и l — площадь и толщина плоского конденсатора соответственно, $j = \sqrt{-1}$.

Из диаграммы $\sigma'' - \sigma'$ в области низких частот определялась величина удельной электропроводности керамики на постоянном токе σ_{dc} при разных температурах. По величинам σ'' , σ' и σ_{dc} находились действительная M'_{ac} и мнимая M''_{ac} составляющие комплексного электрического модуля, связанные только с диэлектрической поляризацией, т.е. при исключении вклада σ_{dc} [8]:

$$M''_{ac} = \varepsilon_0 \omega \sigma'' / ((\sigma' - \sigma_{dc})^2 + \sigma''^2), \quad (2)$$

$$M'_{ac} = \varepsilon_0 \omega (\sigma' - \sigma_{dc}) / ((\sigma' - \sigma_{dc})^2 + \sigma''^2), \quad (3)$$

где $\omega = 2\pi f$, ε_0 — электрическая постоянная.

Для оценки характеристик диэлектрического отклика керамики анализировались частотные зависимости $M'_{ac}(f)$, $M''_{ac}(f)$ и диаграмма $M''_{ac} - M'_{ac}$ на комплексной плоскости.

3. Результаты и их обсуждение

Как показали результаты исследований, частотные зависимости $\sigma'(f)$ и $\sigma''(f)$ при разных температурах имеют различный характер. На рис. 1 для иллюстрации представлены данные для керамики $0.2\text{BiFeO}_3 - 0.8(\text{KBi})_{1/2}\text{TiO}_3$. Видно, что зависимость $\lg \sigma''$ от $\lg f$ при низких температурах является практически линейной. При переходе в область более высоких температур в низкочастотной области наблюдается более крутое возрастание $\lg \sigma''$. Поведение действительной составляющей удельной электропроводности σ' по сравнению с σ'' имеет свои особенности. Как видно из рис. 1, отклонение от линейности зависимости $\lg \sigma'(\lg f)$ проявляется даже при низких температурах. При повышении температуры кривые $\lg \sigma'$ в области низких частот выходят на плато. Данный факт свидетельствует о том, что в исследованной керамике имеет место электропроводность на постоянном токе, вклад которой возрастает с температурой. Частотная зависимость действительной составляющей удельной электропроводности может быть описана следующим соотношением [9]:

$$\sigma' = \sigma_{dc} + A\omega^n, \quad (4)$$

где A и n — параметры, зависящие от состава и температуры. Второй член в (4) представляет поляризационную компоненту электропроводности.

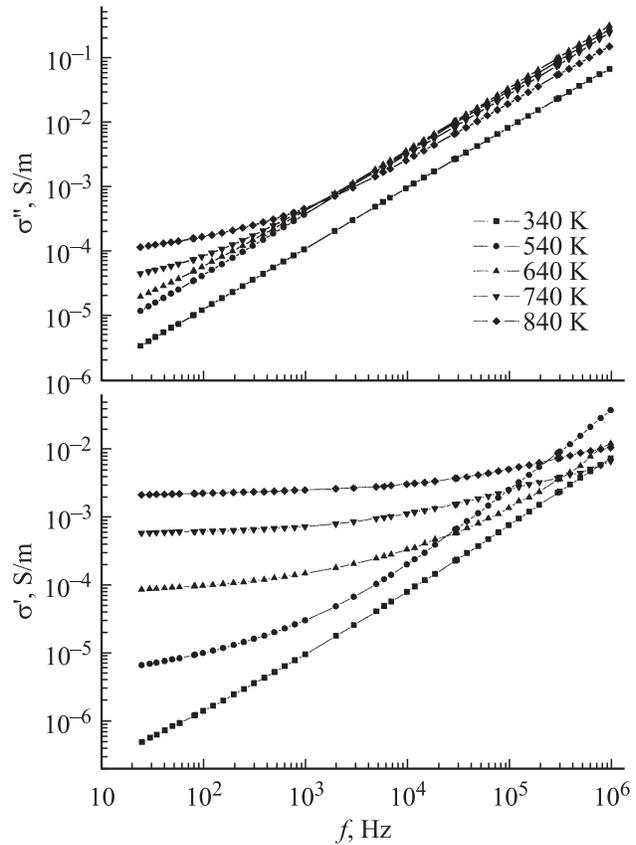


Рис. 1. Частотные зависимости действительной σ' и мнимой σ'' составляющих удельной электропроводности при различных температурах для керамики $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x(\text{KBi})_{1/2}\text{TiO}_3$ с $x = 0.8$.

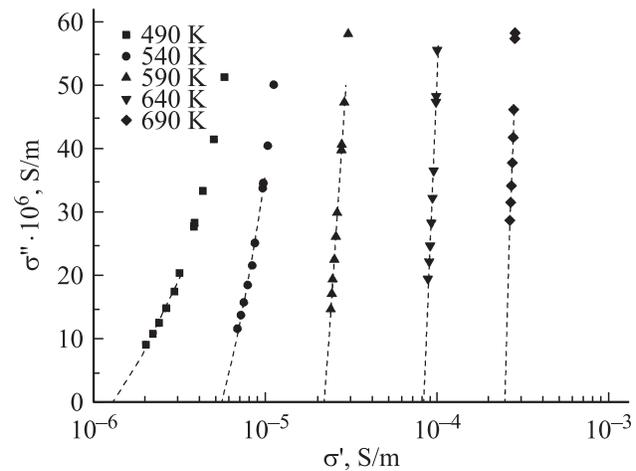


Рис. 2. Диаграмма $\sigma'' - \sigma'$ в области низких частот при различных температурах для керамики с $x = 0.8$.

Величины σ_{dc} при разных температурах были определены по диаграмме $\sigma'' - \sigma'$. В области низких частот соотношение между σ'' и σ' представляется отрезками прямых (рис. 2), при экстраполяции которых до пересечения с осью абсцисс находится значение σ_{dc} при раз-

Энергия активации носителей заряда электропроводности на постоянном токе ΔE_{dc} и характеристики температурной зависимости времени релаксации диэлектрической поляризации керамики $(1-x)\text{BiFeO}_3-x(\text{KBi})_{1/2}\text{TiO}_3$ при $x = 0.5$ и 0.8

x	$\Delta E_{dc}, \text{eV}$		$\Delta E_M, \text{eV}$ $T > 660 \text{ K}$	τ_0, s
	$T < 460 \text{ K}$	$T > 460 \text{ K}$		
0.5	0.12	0.56	1.18	$1.8 \cdot 10^{-12}$
0.8	0.10	0.79	1.10	$8.5 \cdot 10^{-12}$

ных температурах. Анализ показал, что температурная зависимость удельной электропроводности на постоянном токе керамики хорошо описывается выражением $\sigma_{dc} = \sigma_{0dc} \exp(-\Delta E_{dc}/kT)$, где σ_{0dc} — предэкспоненциальный множитель, ΔE_{dc} — энергия активации носителей заряда, k — постоянная Больцмана. При комнатной температуре σ_{dc} составляет величину порядка 10^{-8} S/m . Установлено, что величина энергии активации ΔE_{dc} в районе 460 К скачкообразно увеличивается при переходе в область более высоких температур. В таблице для сравнения представлены значения ΔE_{dc} для составов с $x = 0.5$ и 0.8 . Видно, что величина ΔE_{dc} в низкотемпературной области ($T < 460 \text{ K}$) во много раз меньше, чем в высокотемпературной. Наблюдаемый скачок ΔE_{dc} свидетельствует о различии механизмов электропроводности керамики в области низких и высоких температур. Подобный характер температурной зависимости σ_{dc} связан с выявлением двух температурных областей, различающихся величиной ΔE_{dc} , и наблюдается для ряда других оксидных перовскитов (см., например, [8,10–12]). Можно полагать, что электропроводность керамики при низких температурах, характеризующейся малой величиной энергии активации носителей заряда, связана с дефектами кристаллической решетки, образующейся в процессе синтеза. В частности, такими дефектами могут быть вакансии в подрешетках перовскитной решетки, обусловленные отклонением от стехиометрического состава.

По найденным значениям σ' и σ'' и на основе (2) и (3) были определены частотные зависимости мнимой и действительной составляющих электрического модуля $M_{ac}^* = M'_{ac} + jM''_{ac}$, связанных только с диэлектрической поляризацией, т.е. не содержащих вклада σ_{dc} , а также построены диаграммы $M''_{ac} - M'_{ac}$ на комплексной плоскости. Частотная зависимость $M'_{ac}(f)$ характеризуется s -образной кривой. Чем выше температура, тем при более высоких частотах кривая $M'_{ac}(f)$ выходит на насыщение. На рис. 3 в качестве иллюстрации представлены при разных температурах частотная зависимость M''_{ac} и диаграмма $M''_{ac} - M'_{ac}$ для керамики твердого раствора с $x = 0.8$. Видно, что на кривой частотной зависимости $M''_{ac}(f)$ выявляется максимум, положение которого по мере увеличения температуры смещается в область более высоких частот. При температурах ниже примерно 590 К максимум M''_{ac} достигается при

низких частотах, лежащих за пределом использованного диапазона.

По положению максимума на кривых $M''_{ac}(f)$, построенных при разных температурах, определено наиболее вероятное время релаксации τ диэлектрической поляризации ($2\pi f_{max}\tau = 1$). Установлено, что найденная температурная зависимость τ описывается соотношением Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E_M/kT)$. Из анализа температурной зависимости $\tau(T)$ определены энергия активации ΔE_M и множитель τ_0 в области $T > 660 \text{ K}$. В таблице приведены найденные значения ΔE_M и τ_0 для керамики с $x = 0.5$ и 0.8 . Обращает на себя внимание тот факт, что значение ΔE_M намного больше величины энергии активации носителей заряда электропроводности на постоянном токе. Так как ΔE_M определяет время релаксации диэлектрической поляризации зерен керамики, т.е. поведение зарядов в ее зернах, на основе факта указанного различия в величинах ΔE_M и ΔE_{dc} можно полагать, что величина σ_{dc} в большей мере определяется электропроводностью границ зерен.

На диаграмме $M''_{ac} - M'_{ac}$ (рис. 3, b) выделяются две области. Первая соответствует вкладу в диэлектрический отклик зерен керамики. Соотношение между M''_{ac} и M'_{ac} в этой области описывается полуокружностью с центром, расположенным несколько ниже оси абсцисс. Последнее означает, что спектр времен релаксации диэлектрической поляризации имеет некоторую протяженность. При температурах выше примерно 700 К полуокружность проходит через начало координат. Радиус ее увеличивается по мере роста температуры. Вторая область (точки, лежащие вне окружности), расположенная в высокочастотной части диаграммы, связана с вкладами неодно-

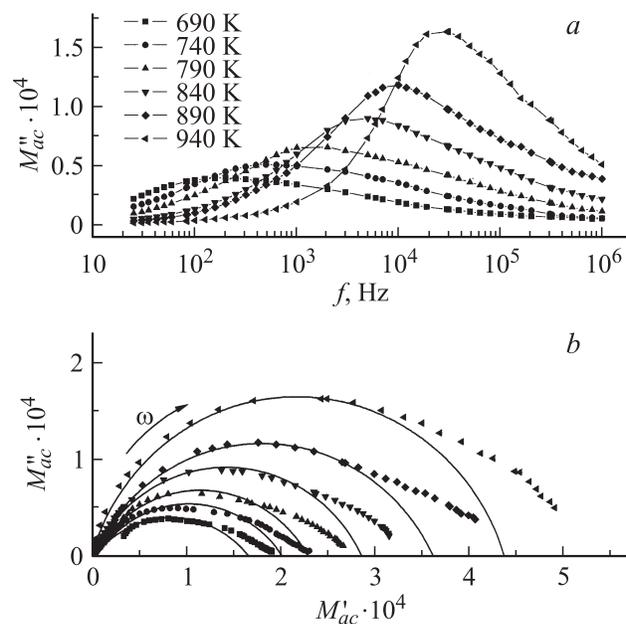


Рис. 3. Частотная зависимость мнимой составляющей электрического модуля M''_{ac} (a) и диаграмма $M''_{ac} - M'_{ac}$ (b) для керамики с $x = 0.8$.

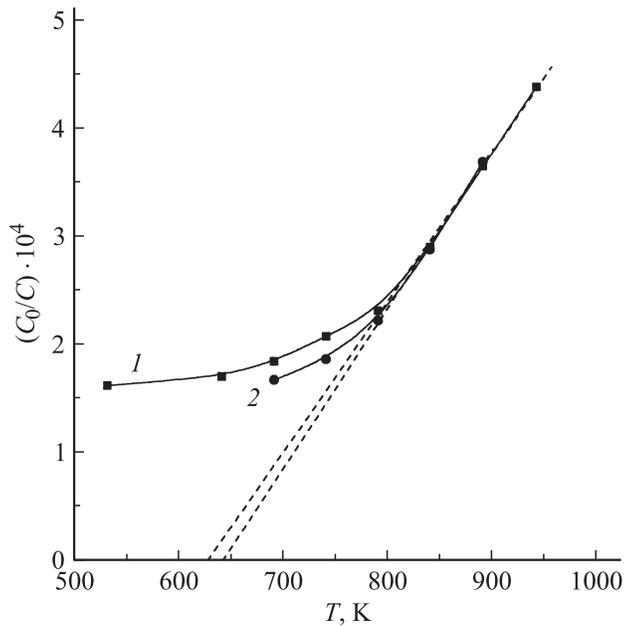


Рис. 4. Температурная зависимость C_0/C для керамики с $x = 0.5$ (1) и 0.8 (2).

родностей керамики, диэлектрический отклик которых характеризуется меньшими временами релаксации.

Область диаграммы $M''_{ac} - M'_{ac}$, соответствующая вкладу зерен керамики, может быть описана с использованием эквивалентной схемы электрической цепи, включающей RC -ячейку с параллельным соединением элементов. Действительная и мнимая компоненты электрического модуля такой цепи выражаются соотношениями [13]

$$M' = \frac{C_0}{C} \frac{\omega^2 R^2 C^2}{1 + \omega^2 R^2 C^2}, \quad (5)$$

$$M'' = \frac{C_0}{C} \frac{\omega RC}{1 + \omega^2 R^2 C^2}, \quad (6)$$

где C_0 — емкость вакуумного конденсатора с такими же размерами, как у исследуемого керамического конденсатора, величина C пропорциональна действительной составляющей диэлектрической проницаемости зерен керамики.

По пересечению полуокружностей на диаграмме $M''_{ac} - M'_{ac}$ с осью абсцисс были определены значения C_0/C при разных температурах. Как видно из рис. 4, температурная зависимость C_0/C при температурах выше примерно 800 К независимо от состава керамики является линейной в соответствии с законом Кюри–Вейсса ($1/\epsilon' = (T - T_C)/B_C$). При экстраполяции наблюдаемых отрезков прямых до пересечения с осью абсцисс (рис. 4) определена температура Кюри T_C для разных составов твердого раствора. Установлено, что T_C слабо уменьшается по мере увеличения содержания $(\text{KVi})_{1/2}\text{TiO}_3$ в системе. Так, при $x = 0.5$ она составляет 640 К, а при $x = 0.8$ — примерно 625 К. Для исследованной керамики наблюдается широкая температурная область (160–170 К) выше T_C , в которой

температурная зависимость диэлектрической проницаемости отклоняется от закона Кюри–Вейсса. Этот факт свидетельствует о том, что температура, при которой начинается образование полярных кластеров (температура Барнса [14]), лежит в области 800 К. Плавный ход кривых C_0/C в окрестности T_C означает, что сегнетоэлектрический фазовый переход в данной системе твердых растворов является размытым.

4. Заключение

Приведенные результаты исследования спектров электрического модуля показывают, что керамика твердых растворов $(1-x)\text{ViFeO}_3-x(\text{KVi})_{1/2}\text{TiO}_3$ ($0.4 < x < 0.85$) проявляет свойства сегнетоэлектрика с размытым фазовым переходом. Температура Кюри T_C слабо зависит от состава и лежит в области 620–640 К. Анализ спектров импеданса при разных температурах показал, что электропроводность на постоянном токе для данной керамики имеет полупроводниковый характер. Энергия активации носителей заряда постоянного тока ΔE_{dc} скачкообразно увеличивается в окрестности 460 К при переходе в область более высоких температур. Температурная зависимость времени релаксации диэлектрической поляризации керамики при $T > T_C$, найденной из частотной зависимости мнимой составляющей электрического модуля M''_{ac} , описывается соотношением Аррениуса с энергией активации ΔE_M , намного большей ΔE_{dc} .

Список литературы

- [1] L.E. Cross. Nature **432**, 24 (2004).
- [2] H. Nagata, M. Yoshida, Y. Makiuchi, T. Takenaka. Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 7401 (2003).
- [3] P. Baettig, C.F. Schelle, R. Lesar, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin. Cnem. Mater. **17**, 1376 (2005).
- [4] M. Davis. J. Electroceram. **19**, 25 (2007).
- [5] A. Poliwicz, R. Przenioslo, I. Sosnowska, A.W. Hewat. Acta Cryst. B **37**, 537 (2007).
- [6] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская, Н.Н. Крайник. ФТТ **2**, 2982 (1960).
- [7] В.В. Иванова, А.Г. Капишев, Ю.Н. Веневцев, Г.С. Жданов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **26**, 354 (1962).
- [8] Н.М. Олехнович, А.Н. Салак, А.В. Пушкарёв, Ю.В. Радюш, Н.П. Вышатко, Д.Д. Халявин, V.M. Ferreira. ФТТ **51**, 547 (2009).
- [9] A.K. Jonscher. Dielectric relaxation in solids. Chelsea Dielectric Press Ltd., London (1983). 380 p.
- [10] M.M. Kumar, A. Srinivas, S.V. Suryanarayanan, T. Bhimasankaram. Phys. Status Solidi A **165**, 317 (1998).
- [11] S. Lanfredi, L. Dessemond, A.C.M. Rodrigues. J. Am. Ceram. Soc. **86**, 291 (2003).
- [12] M.C. Sekar, N.V. Prasad. Ferroelectrics **345**, 45 (2006).
- [13] E. Barsoukov, J.R. MacDonald. Impedance spectroscopy: theory, experiment and applications. John Wiley & Sons Inc., N.Y. (2005). 616 p.
- [14] G. Burns, F.H. Dacol. Phys. Rev. B **28**, 2527 (1983).