

Сегнетоэлектрические фазовые переходы в ионных проводниках на основе ванадата висмута

© Е.Д. Политова*, Е.А. Фортальнова*,**, Г.М. Калева*, А.В. Мосунов*, Л.И. Андропова**, С.А. Андропова**, М.Г. Сафроненко**, Н.У. Венсковский**

* Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия

** Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: politova@cc.nifhi.ac.ru

Методом твердофазного синтеза получены керамические твердые растворы $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{V}_2\text{O}_{11-z}$ (I), $\text{Bi}_4(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{11-y}$ (II) и $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_4(\text{V}_{0.96}\text{Fe}_{0.04})_2\text{O}_{11-y}$ (III) ($x = 0-0.3$, шаг $\Delta x = 0.02$). Установлены концентрационные и температурные диапазоны стабилизации различных полиморфных модификаций, включая области концентраций x , соответствующие стабилизации сегнетоэлектрической фазы. Установлено снижение температуры, размытие перехода и увеличение интервала температурного гистерезиса сегнетоэлектрического фазового перехода с ростом x в области существования псевдоромбической α -фазы изученных твердых растворов. Выявлены эффект „зажатия“ доменных стенок вакансиями кислорода в образцах из области существования сегнетоэлектрической фазы α и эффект диэлектрической релаксации в образцах из области существования ромбической фазы β .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 07-03-00133).

PACS: 77.22.Ch, 77.20.Bh, 72.20.-i, 61.72.jd

1. Введение

Высокая ионная проводимость твердых растворов на основе ванадата висмута $\text{Bi}_4(\text{V}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{O}_{11-y}$ (BIMEVOX), достигающая ~ 0.02 S/cm при сравнительно низких температурах (ниже 900 K), обусловила интенсивные исследования этих оксидов в последнее десятилетие [1–15]. Эти оксиды относятся к фазам Ауривиллиуса с общей формулой $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$. В кристаллической структуре родоначальника семейства BIMEVOX ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ катионы Bi^{3+} находятся в тетраэдрической координации, а катионы V^{5+} — в октаэдрической. При увеличении числа кислородных вакансий в оксидах BIMEVOX координационное число катиона ванадия может понижаться до 4 или 5.

При нагреве ванадат висмута претерпевает два фазовых перехода: $\alpha \leftrightarrow \beta$ при 700 K и $\beta \leftrightarrow \gamma$ при 840 K. Результатом различных катионных замещений в позиции ванадия является стабилизация ромбической β - и тетрагональной γ -модификаций при комнатной температуре. Концентрационные интервалы стабилизации полиморфных модификаций и свойства образующихся твердых растворов BIMEVOX в значительной степени зависят от условий синтеза, заряда и координационного числа вводимого катиона.

Природу высокой анионной проводимости в оксидах семейства BIMEVOX связывают с высокой концентрацией вакансий в подрешетке кислорода в „ванадиевом“ слое и способностью катионов ванадия находиться в различном координационном окружении. Отмечают также позитивную роль высокой поляризуемости неподеленной пары электронов катиона висмута.

На повышение термодинамической стабильности оксидов на основе ванадата висмута направлено модифицирование состава катионами со стабильными степенями окисления (La^{3+} , Ga^{3+} , Zr^{4+}).

Интересной особенностью свойств ванадата висмута является формирование сегнетоэлектрического упорядочения в составах, имеющих моноклинную полярную α -модификацию. Эти свойства могут сохраняться в определенном интервале концентраций твердых растворов на основе ванадата висмута в зависимости от размера и степени окисления катионов, замещающих ванадий [16–18]. Однако особенности этого фазового перехода в твердых растворах BIMEVOX изучены недостаточно.

Целью настоящей работы было исследование влияния катионных замещений на структуру, фазовые переходы и сегнетоэлектрические свойства твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{V}_2\text{O}_{11-y}$ (I) $\text{Bi}_4(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{11-y}$ (II) и $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_4(\text{V}_{0.96}\text{Fe}_{0.04})_2\text{O}_{11-y}$ (III) ($x = 0-0.2$), полученных методом твердофазного синтеза.

2. Экспериментальная часть

Твердые растворы в системах $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{V}_2\text{O}_{11-z}$ (I), $\text{Bi}_4(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{11-y}$ ($x = 0-0.3$) (II) и $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_4(\text{V}_{0.96}\text{Fe}_{0.04})_2\text{O}_{11-y}$ (III) ($x = 0-0.2$, шаг $\Delta x = 0.02$) получали методом твердофазного синтеза из соответствующих оксидов La_2O_3 , V_2O_5 , и Fe_2O_3 марки хч и оксида висмута Bi_2O_3 марки осч, предварительно прокаленных при 870 K (2 h). Стехиометрические смеси гомогенизировали в среде этилового спирта. Отжиги таблетированной шихты проводили при температурах в интервале 450–1100 K с промежуточными перемешиваниями. Суммарное время отжига составило ~ 30 h.

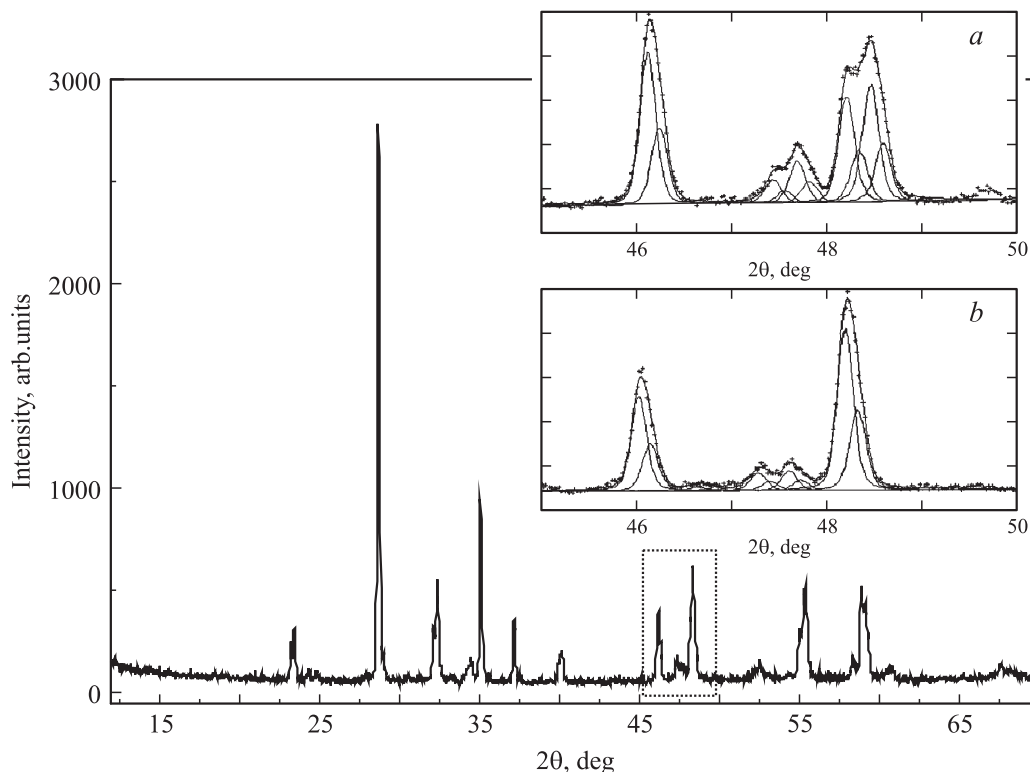


Рис. 1. Дифрактограмма образца $(\text{Bi}_{0.98}\text{La}_{0.02})_4(\text{V}_{0.96}\text{Fe}_{0.04})_2\text{O}_{11-y}$. На вставках — разложение дифракционных пиков в интервале углов $2\theta = 45\text{--}50$ deg для образцов с ромбической симметрией решетки с $x = 0$ (a) и с тетрагональной симметрией с $x = 0.16$ (b).

Фазовый состав и параметры кристаллической структуры изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН-3М, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Структурные фазовые переходы в полученных образцах исследовали методами дифференциально-термического термогравиметрического анализа (ДТА/ДТГ) („МОМ Q-1500D“) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) („SDT Q-600“) в интервале температур до 1270 К при скорости нагрева 10 К/min.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь изучали методом диэлектрической спектроскопии на переменном токе (НР 4284А, 1 V) в диапазонах температур 300–950 К и частот $f = 100$ Hz–1 MHz. Для проведения экспериментов на меньшие плоскопараллельные грани керамических образцов, приготовленных в форме параллелограммов, наносили платиновые электроды с помощью вжигания пасты, содержащей платину, при 970 К. Образцы также тестировали на нецентросимметричность с помощью метода генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения (Nd-лазер, $\lambda_\omega = 1.064$ μm).

3. Результаты и обсуждение

Согласно результатам РФА, однофазные образцы в системе I получены при значениях $x < 0.08$ и при всех указанных выше значениях x в системах II и III. На рис. 1

приведена дифрактограмма образца с $x = 0.02$, а на вставке — разложение дифракционных пиков, демонстрирующее трансформацию дублета характеристических рефлексов с hkl 026 и 206 (ромбическая симметрия ячейки) в синглет (тетрагональная симметрия). Для изученных систем характерно увеличение объема элементарной ячейки образцов с увеличением x , что естественно объясняется введением в подрешетку ванадия ионов с большим радиусом в случае системы II ($r(\text{V}_6^{5+}) = 0.68$, $r(\text{Fe}_6^{3+}) = 0.69$ (низкоспиновое состояние) или 0.79 (высокоспиновое состояние)). В системах I и III также наблюдается небольшое увеличение объема решетки в области малых значений $x < 0.08$, обусловленное замещением катионов Bi^{3+} катионами La^{3+} с большим ионным радиусом ($r(\text{Bi}_5^{3+}) = 1.1$, $r(\text{La}_6^{3+}) = 1.17$).

В системе II (при $x > 0.10$) и в системе III (при $x > 0.06$) (рис. 2, a, b) имеют место переходы от ромбической симметрии кристаллической решетки твердых растворов к тетрагональной. Отметим, что разделить концентрационные интервалы существования псевдоромбической α - и ромбической β -модификаций в полученных твердых растворах на основании данных РФА не удалось. Методом ИК-спектроскопии подтверждена идентичность кристаллических структур различных модификаций изученных твердых растворов (рис. 3). ИК-спектры в интервале 670–870 cm^{-1} характеризуются набором полос поглощения, относящимся к валентным колебаниям связей V–O в полиэдрах VO_4 , а в области частот 470–540 cm^{-1} — соответствующим

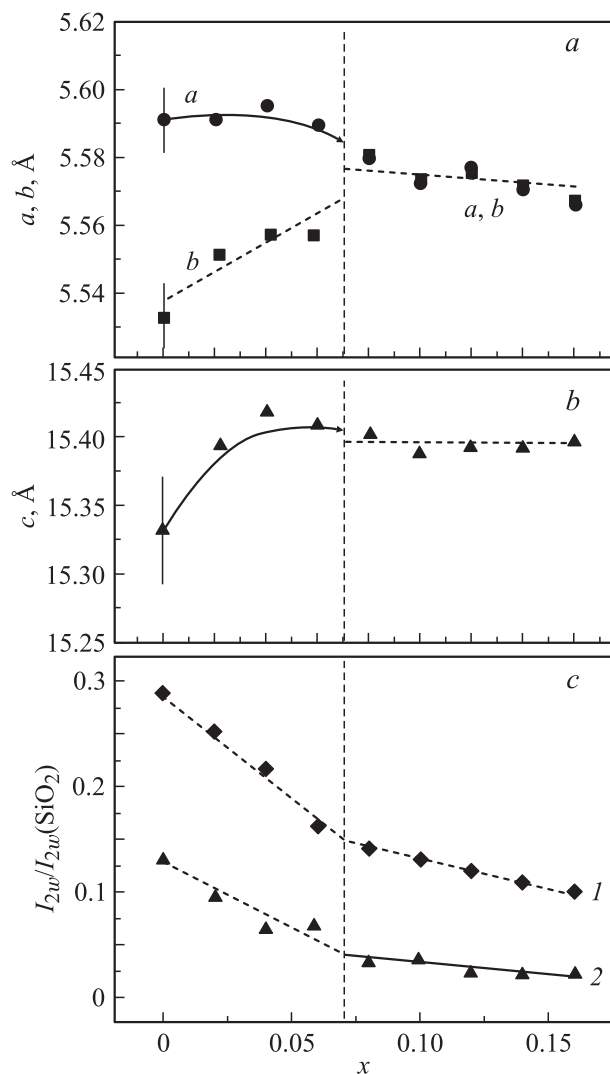


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров a , b , c , кристаллической решетки твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_4(\text{V}_{0.96}\text{Fe}_{0.04})_2\text{O}_{11-y}$ (a, b) и интенсивности сигнала ГВГ образца при комнатной температуре относительно интенсивности сигнала от эталонного образца SiO_2 $I_{2w}/I_{2w}(\text{SiO}_2)$ (c) для $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{V}_2\text{O}_{11-y}$ (I) и $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_4(\text{V}_{0.96}\text{Fe}_{0.04})_2\text{O}_{11-y}$ (2).

колебаниям связей В–О в октаэдрах VO_6 . В ИК-спектрах твердых растворов, структура которых относится к низкотемпературной α -модификации, в области частот $580\text{--}630\text{ cm}^{-1}$ проявляется дополнительная полоса поглощения, характеризующая валентные колебания связей В–О в полиэдрах VO_5 .

Концентрационные и температурные интервалы стабильности полиморфных модификаций изученных твердых растворов уточнены с использованием методов ДТА и ДСК. На кривых ДТА образцов с $x < 0.04$ (I), $x < 0.1$ (II) и $x < 0.06$ (III) наблюдаются аномалии, связанные с обратимыми фазовыми переходами первого рода из стабилизированной при комнатной температуре α -фазы в β -фазу, затем в высокотемпературную γ -фазу

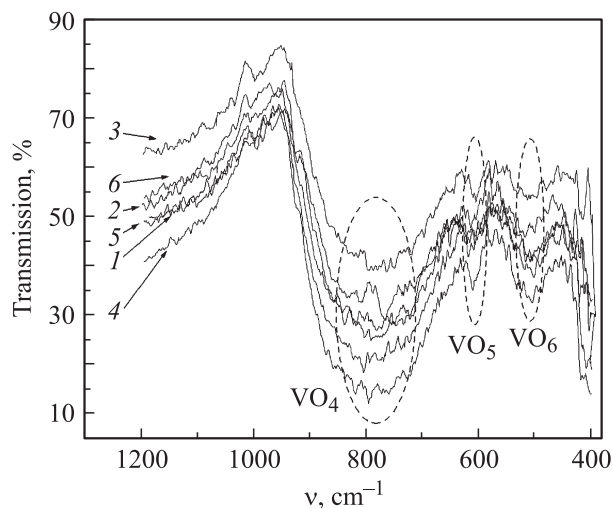


Рис. 3. ИК-спектры образцов $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{V}_2\text{O}_{11-y}$ с $x = 0$ (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.06 (4), 0.08 (5), 0.12 (6). Штриховыми овалами выделены области, соответствующие колебаниям связей В–О.

(рис. 4). При увеличении значения x температура переходов $\alpha \leftrightarrow \beta$ понижается, а температурный гистерезис увеличивается от 88 до 160 К (рис. 4, см. таблицу). Температурный диапазон существования стабилизированной при комнатной температуре ромбической α -модификации сужается с ростом x , на что указывает понижение температуры фазового перехода из α - в β -фазу (рис. 4). Большую величину гистерезиса этого перехода объясняют влиянием эффекта упорядочения вакансий кислорода в ванадатных слоях на перестройку кристаллической структуры твердых растворов [7].

Температуры фазовых переходов образцов $\text{Bi}_4(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{11-y}$ по данным дифференциального термического анализа

x	Температура фазового перехода, К		
	$\alpha \leftrightarrow \beta$	$\beta \leftrightarrow \gamma$	$\gamma' \leftrightarrow \gamma$
0	716 (632)	841 (814)	—
0.02	702 (562)	815 (784)	—
0.04	651 (489)	806 (763)	—
0.06	—	805 (747)	—
0.08	—	799 (727)	—
0.10	—	794 (712)	—
0.15	—	—	802 (716)
0.20	—	—	888 (762)
0.25	—	—	943 (875)
0.30	—	—	980 (804)

Примечание. Числа в скобках указывают значение температуры перехода в режиме охлаждения.

Для образцов с $x \geq 0.1$ (II) и $x \geq 0.06$ (III), имеющих при комнатной температуре структуру ромбической β -фазы или тетрагональной упорядоченной γ' -фазы, характерна одна аномалия, связанная с фазовым переходом $\beta \leftrightarrow \gamma$ или $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ соответственно.

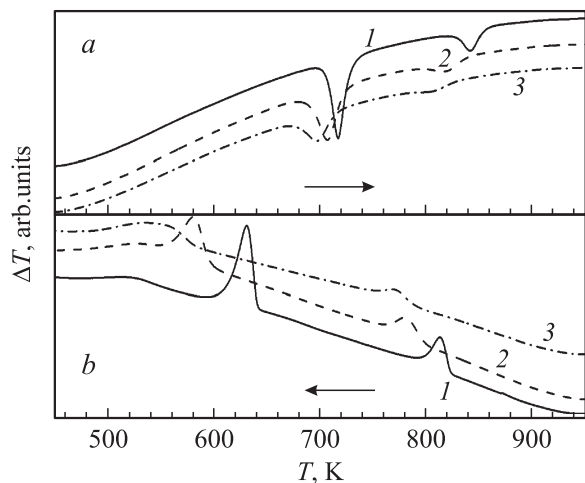


Рис. 4. Кривые ДТА образцов $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{V}_2\text{O}_{11-y}$ с $x = 0$ (1), 0.02 (2), 0.04 (3), измеренные в режимах нагрева (a) и охлаждения (b).

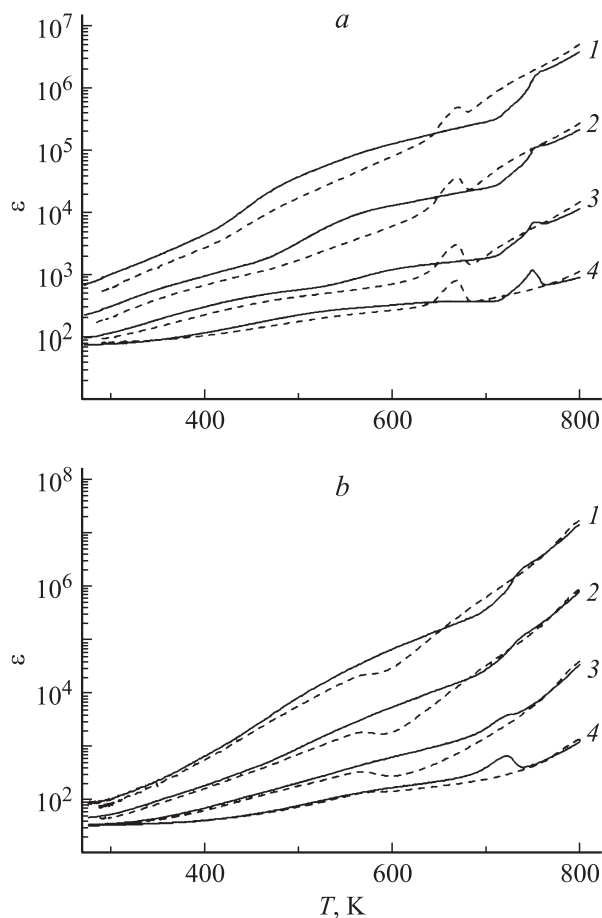


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ образцов $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{V}_2\text{O}_{11-y}$ с $x = 0$ (a) и 0.04 (b), измеренные на частотах 0.1 (1), 1 (2), 10 (3) и 100 kHz (4) в режимах нагрева (сплошные линии) и охлаждения (штриховые линии).

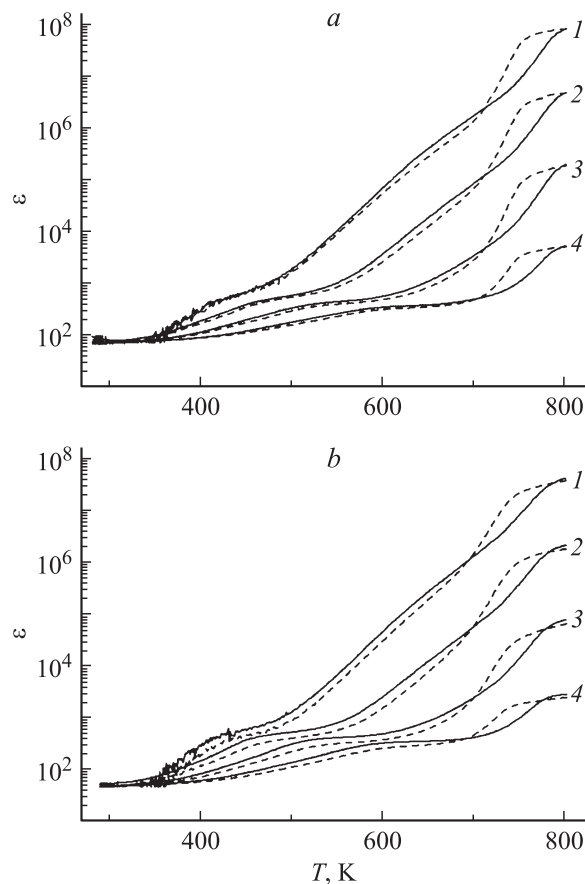


Рис. 6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ образцов $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_4(\text{V}_{0.96}\text{Fe}_{0.04})_2\text{O}_{11-y}$ с $x = 0.04$ (a) и 0.06 (b), измеренные на частотах 0.1 (1), 1 (2), 10 (3) и 100 kHz (4) в режимах нагрева (сплошные линии) и охлаждения (штриховые линии).

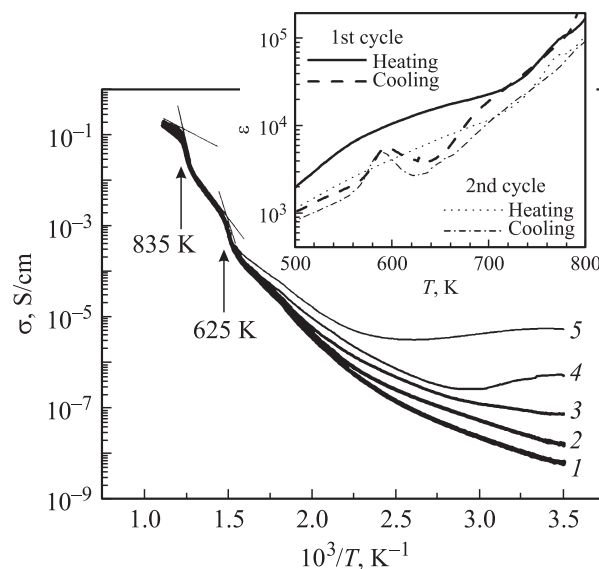


Рис. 7. Зависимости $\sigma(10^3/T)$ для образца $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-y}$, измеренные на частотах 0.1 (1), 1 (2), 10 (3), 100 (4) и 500 kHz (5). На вставке — температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ образцов $\text{Bi}_4(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{11-y}$ с $x = 0.02$ ($f = 1$ kHz), измеренные в режимах нагрева-охлаждения.

Твердые растворы, в которых при комнатной температуре стабилизируется тетрагональная γ' -модификация, также претерпевают полиморфное превращение — обратимый фазовый переход первого рода, являющийся фазовым переходом типа порядок—беспорядок и связанный с разупорядочиванием кислородных вакансий в ванадатных слоях тетрагональной структуры при нагреве образцов, полученных медленным охлаждением до комнатной температуры после высокотемпературного отжига. Температура фазового перехода $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ повышается с ростом x , указывая на расширение температурного интервала существования стабилизированной при комнатной температуре упорядоченной γ' -модификации.

Результаты исследования керамик методом диэлектрической спектроскопии согласуются с данными ДТА/ДСК. На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ образцов из концентрационных областей стабилизации сегнетоэлектрической α -фазы выявлены аномалии при температурах структурных фазовых переходов $\alpha \leftrightarrow \beta$ и $\beta \leftrightarrow \gamma$ (рис. 5–7).

В образцах I фазовый переход $\alpha \leftrightarrow \beta$ проявляется более четко на кривых, измеренных в режиме охлаждения, положение пиков $\varepsilon(T)$ и $\text{tg} \delta(T)$ не зависит от частоты, при увеличении концентрации катионов лантана (значения x) наблюдаются размытие перехода, смещение его температуры в область более низких температур и увеличение интервала температурного гистерезиса (рис. 5).

Эти же особенности характерны и для фазовых переходов $\alpha \leftrightarrow \beta$ образцов системы II (рис. 7, вставка). Отметим, что этот эффект воспроизводится при повторных измерениях, а его обнаружение согласуется с результатами исследований сегнетоэлектрических свойств монокристаллов ванадата висмута методом генерации второй гармоники лазерного излучения [17].

В образцах III, имеющих структуру β -фазы, выявлен эффект диэлектрической релаксации, характерный для ионопроводящих оксидов различных структурных типов [19] и обусловленный формированием в процессе ионного транспорта релаксирующих в электрическом поле диполей (рис. 6).

Проводимость керамик имеет аррениусовый вид температурной зависимости, характерный для ионных проводников с проводимостью прыжкового типа (рис. 7). На зависимостях $\sigma(10^3/T)$ образцов из области стабилизации α -фазы проявляются две аномалии при ~ 660 – 760 и ~ 800 – 840 К, относящиеся к структурным фазовым переходам первого рода $\alpha \leftrightarrow \beta$ и $\beta \leftrightarrow \gamma$ соответственно, а на зависимостях $\sigma(10^3/T)$ образцов II, в которых при комнатной температуре стабилизируется тетрагональная γ' -фаза, присутствуют аномалии в области температур выше 840 К.

4. Заключение

В результате проведенных исследований установлены концентрационные и температурные диапазоны стабилизации различных полиморфных модификаций твердых

растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{V}_2\text{O}_{11-y}$ (I), $\text{Bi}_4(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{11-y}$ (II) и $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_4(\text{V}_{0.96}\text{Fe}_{0.04})_2\text{O}_{11-y}$ (III). Выявлено снижение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$ и увеличение его температурного гистерезиса, а также расширение температурного интервала стабильности упорядоченной тетрагональной γ' -фазы. Особенности поведения диэлектрических характеристик вблизи фазового перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$ в образцах системы II объяснены проявлением эффекта „зажатия“ доменных стенок вакансиями кислорода. В образцах, имеющих структуру β -фазы, выявлен эффект диэлектрической релаксации, характерный для ионопроводящих оксидов различных структур, обусловленный формированием в процессе ионного транспорта диполей, релаксирующих в переменном электрическом поле.

Авторы благодарят С.Ю. Стефановича за тестирование образцов методом генерации второй гармоники оптического излучения.

Список литературы

- [1] I. Abrahams, J.C. Boivin, G. Mairesse, G. Nowogrocki. *Solid State Ionics* **40–41**, 934 (1990).
- [2] R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki. *Solid State Ionics* **70–71**, 248 (1994).
- [3] F. Krok, W. Bogusz, W. Jakubowski, J.R. Dygas, D. Bangobano. *Solid State Ionics* **70–71**, 211 (1994).
- [4] O. Joubert, A. Jouanneaux, M. Ganne. *Mater. Res. Bull.* **29**, 175 (1994).
- [5] J. Yan, M. Greenbatt. *Solid State Ionics* **81**, 225 (1995).
- [6] O. Joubert, M. Ganne, R.N. Vannier, G. Mairesse. *Solid State Ionics* **83**, 199 (1996).
- [7] S.P. Simmer, D. Suarez-Sandoval, J.D. Macenzie, B. Dunn. *J. Amer. Ceram. Soc.* **80**, 2563 (1997).
- [8] K. Shantha, K.B.R. Varma. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 1122 (2000).
- [9] E. Garcia-Gonzalez, M. Arribas, J.M. Gonzales-Calbet. *Chem. Mater.* **13**, 96 (2001).
- [10] I. Abrahams, F. Krok. *J. Mater. Chem.* **12**, 3351 (2002).
- [11] V. Pena, A. Rivera, C. Leon, J. Santamaria, J. Garcia-Gonzalez, J.M. Gonzales-Calbet. *Chem. Mater.* **14**, 1606 (2002).
- [12] I. Abrahams, F. Krok. *Solid State Ionics* **157**, 139 (2003).
- [13] G. Mairesse, P. Roussel, R.N. Vannier, M. Anne, C. Pirovano, G. Nowogrocki. *Solid State Sci.* **5**, 851 (2003).
- [14] W. Wrobel, I. Abrahams, F. Krok, A. Kozanecka, S.C.M. Chan, M. Malys, W. Bogusz, J.R. Dygas. *Solid State Ionics* **176**, 1731 (2005).
- [15] F. Krok, I. Abrahams, J. Wrobel, A. Kozanecka-Szmigiel, J.R. Dygas. *Mater. Sci. Poland* **24**, 13 (2006).
- [16] А.А. Буш, Ю.Н. Веневцев. *ЖНХ* **13**, 1345 (1986).
- [17] А.А. Буш, С.Ю. Стефанович, Ю.В. Титов. *ЖНХ* **41**, 1568 (1996).
- [18] E.D. Politova, E.A. Fortalnova, G.M. Kaleva, S.Yu. Stefanovich, V.V. Murasheva, M.G. Safronenko, N.U. Venskovskii. *Programme and Book of Abstracts 11th Eur. Meeting on Ferroelectricity*. Bled, Slovenia (2007). P. 175.
- [19] A.V. Mosunov, N.U. Venskovskii, G.M. Kaleva. *Ferroelectrics* **299**, 149 (2004).