

03,11

Диэлектрические и электрические свойства полиморфного пиростаната висмута $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

© Л.В. Удод^{1,2}, С.С. Аплеснин^{1,2}, М.Н. Ситников¹, М.С. Молокеев²

¹ Сибирский государственный аэрокосмический университет им. акад. М.Ф. Решетнёва, Красноярск, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: luba@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 16 января 2014 г.)

Методом твердофазного синтеза впервые синтезировано соединение $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, находящееся сразу в двух полиморфных модификациях: орторомбической и кубической. Исследованы диэлектрические и электрические свойства этого соединения в интервале температур $100 < T < 500$ К. Установлены аномалии в температурной зависимости электросопротивления и диэлектрической проницаемости (мнимой и действительной частей) как в области низких температур, так и при высоких температурах. Эти особенности объясняются в рамках модели мартенситных фазовых переходов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 09-02-00125-а, 1 4-02-92003 ННС_а, 14-02-90010_Бел_а, 14-12-00124.

1. Введение

Исследование и поиск сенсоров, действующих на физических принципах, в настоящее время являются актуальной задачей. Принцип действия полупроводниковых газовых сенсоров основан на зависимости электропроводности чувствительного слоя сенсоров от содержания газов в окружающей среде. Эффект изменения проводимости полупроводников при адсорбции на их поверхности различных молекул из газовой фазы был успешно использован для детектирования газов с помощью полупроводниковых сенсоров с электронной проводимостью на основе SnO_2 , TiO_2 , WO_3 , V_2O_5 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , Cu_2O , CuO , ZnO , CdO , NiO и др. [1–3]. Определение концентрации газов при помощи оксидных полупроводниковых сенсоров сводится к измерению электрического сопротивления элемента сенсорного устройства, находящегося в контакте с определяемым газом.

За последние 15–20 лет интенсивного исследования полупроводниковых оксидных сенсоров газов получен большой теоретический и экспериментальный материал. Выявлены преимущества и недостатки этого нового класса газоанализаторов. В связи с этим для дальнейшего прогресса в этой области науки и техники требуется расширить круг материалов, обладающих сенсорными свойствами, и по-новому подойти к решению проблем химических сенсоров на основе оксидов металлов. В качестве таких материалов используются не только простые оксиды металлов главным образом переменной валентности, но и их соединения, например CaZrO_3 , SrCeO_3 , BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, BaTiO_3 , $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$. Так, пиростанат висмута $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ нашел применение в газовых сенсорах как датчик для определения угарного газа в присутствии других газов.

Хотя пиростанат висмута имеет ценное практическое применение, литературные данные о его свойствах, в частности о стабильности, фазовых и полиморфных превращениях, весьма противоречивы. В ряде работ [4,5] сообщается о существовании трех кристаллографических фаз: тетрагональной α - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($a = 21.328$ Å, $c = 21.545$ Å), существующей до 90°C ; кубической β - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($a = 21.4$ Å), существующей между 90 и 680°C ; кубической гранцентрированной γ - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($a = 10.73$ Å), существующей выше 680°C . Согласно данным рамановской спектроскопии [6], из температурной зависимости интенсивности фононных мод найден структурный переход $\alpha \rightarrow \beta$ около 127°C . ИК-спектр $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [7] значительно отличается от типичных спектров станатов с кубической пирохлороподобной структурой.

Теоретические расчеты электронной структуры методом функционала электронной плотности [8] для станатов с кубической решеткой выявили щель в спектре электронных возбуждений около 2 eV, т.е. станаты относятся к полупроводникам и должны обнаруживать полупроводниковый тип проводимости. Транспортные свойства, включая область низких температур, не исследовались, так же как и диэлектрические свойства $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Из температурных зависимостей диэлектрической проницаемости можно определить изменения, происходящие в кристаллической решетке, или смягчение фононных мод колебаний.

Сложная природа систем на основе оксида висмута приводит к неоднозначной информации в литературе по полиморфным переходам, температурам и характеру фазовых превращений.

Целью настоящей работы являются синтез соединения $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ и исследование электрических и диэлектрических

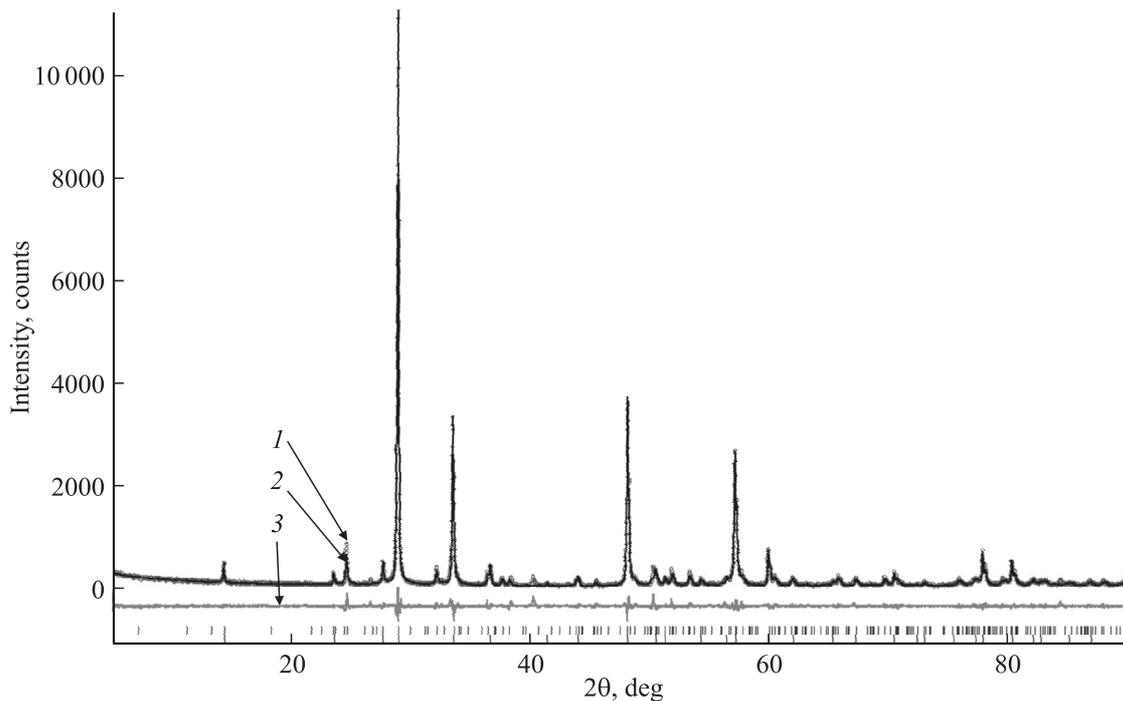


Рис. 1. Разностная рентгенограмма $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. 1 — экспериментальная рентгенограмма, 2 — теоретическая рентгенограмма, 3 — разница между теоретической и экспериментальной рентгенограммами.

ских свойств для определения температур возможных структурных фазовых переходов.

2. Синтез образцов и экспериментальные результаты

Экспериментальное исследование фазовых равновесий в системах на основе оксида висмута затруднено из-за химической агрессивности жидкого оксида висмута по отношению к материалам тигля и осложняется формированием метастабильных фаз. Поэтому для синтеза $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ выбран метод твердофазной реакции с многократными тщательными и продолжительными промежуточными перетираниями в спирте. В качестве исходных веществ использовались оксиды Bi_2O_3 , SnO_2 марки осч. Запрессованная в таблетки исходная смесь оксидов помещалась в печь и выдерживалась при температурах от 700 до 950°C, время выдержки менялось от 8 до 24 h.

На синтезированных образцах выполнен рентгенофазовый анализ (рис. 1) на установке Bruker D8 ADVANCE (CuK_α -излучение, детектор VANTEC) при комнатной температуре, который показал, что образец состоит из двух полиморфных модификаций $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: кубической ($Fd-3m$, $a = 10.6924(2) \text{ \AA}$, $V = 1222.42(9) \text{ \AA}^3$) и орторомбической ($Pmmm$, $a = 3.7825(2) \text{ \AA}$, $b = 7.9083(6) \text{ \AA}$, $c = 12.3276(8) \text{ \AA}$, $V = 368.71(4) \text{ \AA}^3$), сосуществующих одновременно. Причем кубическая фаза по процентному соотношению превосходит орторомбическую, судя по

соотношениям интенсивностей рефлексов. Определение точного процентного соотношения фаз невозможно ввиду отсутствия структуры орторомбической фазы. Решение же структуры возможно только из рентгенограммы фазово чистого образца. Сравнение параметров ячейки орторомбической фазы со всеми известными из литературы фазами $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [4,9–12], показало, что эта новая фаза не имеет аналогов. Отличие кристаллической структуры обусловлено технологией изготовления соединения. В поликристаллических образцах с понижением температуры происходит образование зерен и их рост, причем размер зерен зависит от времени отжига. В то же время размер зерна зависит от длительности и тщательности перетирания.

Длительность и тщательность перетирания в этаноле между отжигами явились достаточными условиями для возникновения двухфазного образца $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

Исследования диэлектрической проницаемости $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ были выполнены на установке LCR–829 METER в температурном интервале 100–500 K на частоте 100 kHz. Анализ экспериментальных данных показал рост диэлектрической проницаемости с ростом температуры. На кривой температурной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\text{Re}(\epsilon)$, изображенной на рис. 2, наблюдаются максимум в окрестности температуры 450 K и изменение угла наклона $\text{Re}(\epsilon)(T)$ при 200 K. Температурная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости $\text{Im}(\epsilon)$ (рис. 3) имеет несколько изломов,

хорошо проявляются максимумы при температурах около 200, 340 и 450 К.

Измерение электрических свойств $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ выполнено четырехзондовым методом на установке Multimeter

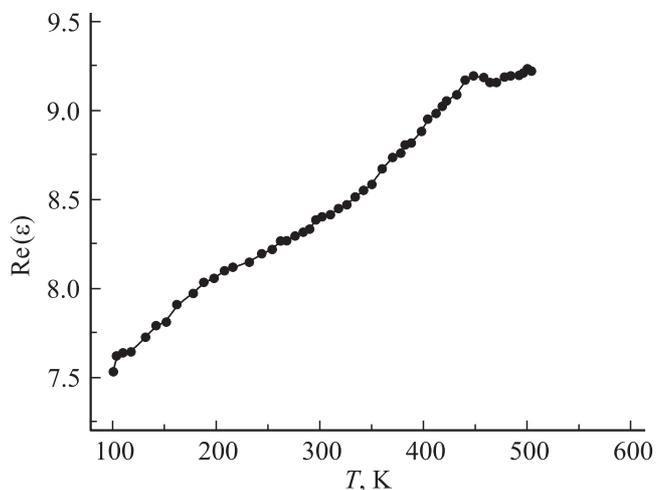


Рис. 2. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ на частоте $\omega = 100$ kHz.

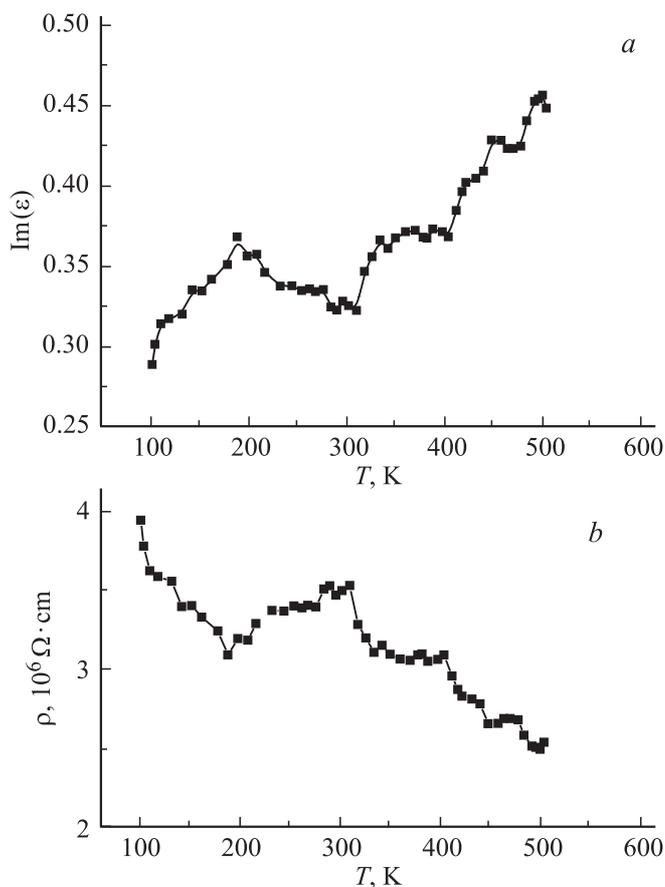


Рис. 3. Температурная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ на частоте $\omega = 100$ kHz (a), температурная зависимость обратной величины оптической проводимости $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ на частоте $\omega = 100$ kHz (b).

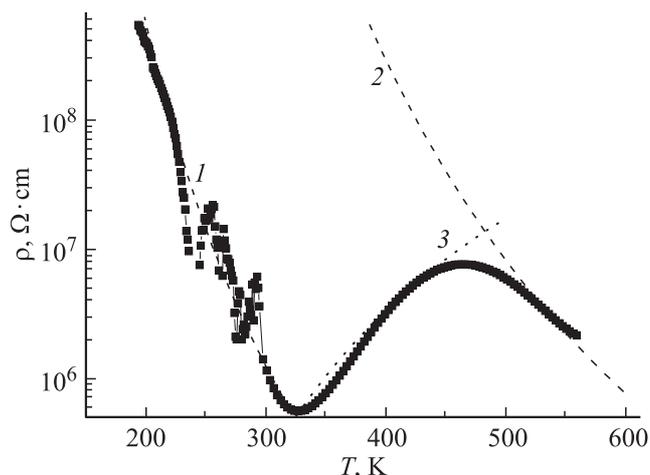


Рис. 4. Температурная зависимость удельного электросопротивления $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Экспериментальная кривая представлена в виде черных квадратов, пунктирными линиями обозначен теоретический расчет. 1 — $\rho = \rho_{01} \exp(\Delta E_1/k_B T)$, 2 — $\rho = \rho_{02} \exp(\Delta E_2/k_B T)$, 3 — $\rho = \rho_0 \exp(\Delta E/k_B T)$ с $\rho_0 = 5 \cdot 10^5$, $\Delta E = 0.28$ eV, $\rho_{01} = 6.2 \Omega \cdot \text{cm}$, $\Delta E_1 = 0.23$ eV, $\rho_{02} = 5.2 \Omega \cdot \text{cm}$, $\Delta E_2 = 0.51$ eV.

344 10A Agilent Technologies в области температур 200–600 К. На кривой температурной зависимости удельного электросопротивления (рис. 4) можно условно выделить три участка. Первый участок — падение удельного электросопротивления от $\rho \sim 10^8$ до $\sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ в интервале температур 200–330 К, причем при 245–290 К наблюдаются резкие аномалии. Затем следует увеличение удельного электросопротивления на один порядок величины в области от 330 до 450 К и далее его уменьшение с сохранением порядка величины ρ . В интервале температур 330–600 К имеется широкий максимум около 450 К.

Величина энергии активации $\Delta E_1 = 0.23$ eV рассчитана из температурной зависимости $\lg(\rho/10^3 T)$, описываемой линейной функцией $\ln \rho = \ln \rho_{01} + (\Delta E_1/k_B T)$, где k_B — постоянная Больцмана. Уменьшение величины энергии активации по сравнению с теоретическими данными [8] обусловлено примесным типом проводимости.

3. Обсуждение результатов

Из мнимой части диэлектрической проницаемости можно определить оптическую проводимость $\sigma = \epsilon_0 \text{Im}(\epsilon) \omega$ и сопротивление $\rho = 1/\sigma$, температурная зависимость которого (рис. 3) качественно отличается от сопротивления на постоянном токе. Причиной отличия может быть ток поляризации, обусловленный колебаниями неоднородного электрического заряда на доменах между двумя фазами либо дефектами на катионах или анионах. В обоих случаях амплитуды колебаний растут, например, как с уменьшением плотности доменных межфазных границ при повышении температуры,

так и с увеличением доли объемной кубической фазы, объем элементарной ячейки которой значительно превышает объем ячейки в орторомбической фазе. В области структурного перехода диэлектрическая проницаемость также будет обнаруживать максимум.

Обнаруженное при комнатной температуре двухфазное состояние при понижении температуры переходит в однофазное орторомбическое состояние при $T = 200$ К. Аналогичные явления наблюдались в манганитах, допированных редкоземельными элементами, в которых наблюдаются две кристаллографические ($P2_1/m$ и $Pnma$) и две антиферромагнитные фазы [13–15]. Соотношение между фазами можно варьировать магнитным полем; например, в $\text{Ca}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{MnO}_3$ [6] в экспериментах по дифракции нейтронов наблюдали рост объема орторомбической фазы до 56% в магнитном поле 60 кОе при $T = 100$ К за счет уменьшения объема моноклинной фазы от 94 до 44%. Двухфазность этих соединений является результатом легирования CaMnO_3 различными редкоземельными ионами, что привело к изменению структуры и магнитных свойств [17,18].

В нашем случае образец уже находится в двухфазном состоянии за счет технологии приготовления. Существование двух кристаллографических структур наблюдается в температурном интервале 200–450 К; с ростом температуры при $T = 450$ К соединение переходит в состояние с кубической структурой. Эти полиморфные переходы можно отнести к мартенситным переходам. Мартенситное превращение — один из видов перестройки кристаллической решетки в отсутствие диффузии, характерный для сталей, металлов, полупроводников, полимеров, которым свойствен полиморфизм. Наиболее изучено это явление в углеродистых сплавах железа, при высокой температуре в аустенитном состоянии сплав имеет кубическую решетку (γ -фаза), а при охлаждении сплав переходит в мартенситную фазу (α -фаза), в которой ячейки решетки становятся скошенными параллелепипедами [19]. В манганитах также наблюдаются мартенситные переходы [13,20], сопровождающиеся максимумами в температурной зависимости электросопротивления.

Для исследования влияния температуры на существование полиморфных переходов в $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ была выбрана методика измерения температурной зависимости электросопротивления. Данная методика наглядно отражает происходящие в материале фазовые превращения. Как видно из рис. 4, с увеличением температуры происходит отклонение сопротивления от экспоненциальной зависимости с небольшими скачками в интервале температур 200–330 К. Подобное поведение электросопротивления наблюдалось в сплавах Гейслера системы Ni_2MnX ($X = \text{Ga}, \text{Sn}, \text{In}, \text{Co}$) [21,22] и связывается с тем, что аустенитная фаза (кубическая) является кристаллографически более высокосимметричной по сравнению с мартенситной (орторомбической) и обладает меньшим удельным электросопротивлением. По видимому, на участке температур 200–450 К в

$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ происходит мартенситный переход из орторомбической фазы в кубическую. Наличие резких аномалий на этом участке говорит о том, что в структуре имеются домены в виде зерен с различной ориентацией в образце. С понижением температуры границы доменов растут и увеличивается различие в их ориентации. Изменение плотности доменов обуславливает аномалии в электросопротивлении. Такая схема характерна для мартенситных переходов как металлов, так и полупроводников. Отмечено, что в поликристаллических образцах мартенситный переход очень чувствителен к размеру зерна, который зависит от технологии синтеза. Поликристаллический $\text{La}_{0.275}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ [20] при температуре 300 К имеет кубическую кристаллическую решетку, а при $T \approx 210$ К происходит образование зародышей и рост линзообразных и пластинчатых доменов в каждом зерне. С дальнейшим охлаждением увеличивается различие форм доменов, что является результатом структурных деформаций. В работе [20] установлена зависимость транспортных свойств от размера зерна из температурной зависимости удельного сопротивления. С уменьшением размера зерна максимум на кривой $\rho(T)$ смещается в сторону меньших температур, а величина удельного электросопротивления увеличивается от 0.1 до $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. Изменение размера зерна является одной из причин перехода соединения из металлического состояния к диэлектрику, образцы с наименьшим размером зерна не проявляют перехода металл–диэлектрик.

В настоящей работе энергия активации станата висмута в кубической фазе составляет $\Delta E_2 = 0.51$ эВ при $T > 450$ К и увеличивается в 1.8 раза по сравнению с орторомбической структурой. Рост сопротивления в интервале температур $320 < T < 450$ К можно объяснить в модели сосуществования двух фаз, когда протекание по орторомбической фазе исчезает, а в кубической фазе существуют островки мартенситной (низкотемпературной) фазы. Область этих островков уменьшается с ростом температуры, а ширина потенциального барьера, образованного кубической фазой с большим сопротивлением, увеличивается. Это можно представить в виде модели потенциальных ям с уменьшающимся линейным размером и числом электронов в яме. Потенциальный барьер с ростом температуры увеличивается и предположительно будет меняться по линейному закону $\Delta E = (\Delta E_2 - \Delta E_1)(T/T^* - 1)$. Подвижность носителей заряда, связанная с перескоком электронов по островкам, будет определяться туннелированием электронов $\mu \sim \exp(-\Delta E/kT)$. Сопротивление будет увеличиваться с ростом температуры, как изображено на рис. 4 пунктирной линией, до температуры $T = 450$ К, когда подвижность носителей в матрице сравнивается с подвижностью туннелирующих электронов.

На рис. 4 представлены результаты расчета сопротивления с подгоночными параметрами $\rho = \rho_0 \exp(\Delta E/k_B T)$ с $\rho_0 = 5 \cdot 10^5$, $\Delta E = 3280$ К, $T^* = 325$ К. Модель удовлетворительно объясняет экспериментальные данные

и согласуется с результатами структурных исследований [4,9–12], согласно которым станат висмута $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ находится в однофазном состоянии с кубической β -фазой в области высоких температур.

4. Заключение

Разработана технология синтеза соединения $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ с новой кристаллической структурой. Определено двухфазное состояние с орторомбической и кубической структурой с той же самой химической формулой при комнатной температуре. Найдены низкотемпературные аномалии при $T = 200$ К в температурных зависимостях электросопротивления и диэлектрической проницаемости, которые интерпретируются как переход в орторомбическую фазу. Максимум в диэлектрической проницаемости и в электросопротивлении при $T = 450$ К связывается со структурным переходом в кубическую фазу. Немонотонный рост диэлектрической проницаемости и минимум в электросопротивлении в интервале температур $200 < T < 450$ К описываются в модели двухфазного состояния с двумя каналами подвижностей носителей тока.

Список литературы

- [1] Semiconductor Sensors in Physico-Chemical Studies / Ed. L.Yu. Kupriyanov. Handbook of Sensors and Actuators Series **4** (1996).
- [2] Chemical Sensors Technology / Ed. T. Selyama. Kodansha Elsevier, Tokyo–Amsterdam. **1** (1998).
- [3] А.М. Гаськов, М.Н. Румянцева. Неорганические материалы **36**, 3, 369 (2000).
- [4] R.D. Shannon, J.d. Beirlein, L.J. Gillon. J. Phys. Chem. Solids **41**, 117 (1980).
- [5] A. Walsh, Graeme W. Watson. Chem. Mater. **19**, 5158 (2007).
- [6] R.X. Silva, C.W.A. Paschoal, R.M. Almeida, M. Carvalho Castro Jr., A.P. Ayala, Jeffrey T. Auletta, Michael W. Lufaso. Vibrational Spectroscopy **64**, 172 (2013).
- [7] F. Brisse, O. Knop. Can. J. Chem. **46**, 859 (1968).
- [8] A. Walsh, Graeme W. Watson. Chem. Mater. **19**, 5158 (2007).
- [9] R.S. Roth. J. Res. Nature Bur. Stand. **56**, 17 (1956).
- [10] E.M. Levin, R.S. Roth. J. Res. Nature Bur. Stand. Sect. A **68**, 197 (1964).
- [11] G. Vetter, F. Queyroux, J. Gilles. Mater. Res. Bull. **13**, 211 (1978).
- [12] G. Gattow, H. Fricke. Z. Anorg. Allg. Chem. **324**, 287 (1963).
- [13] N.N. Loshkareva, D.I. Gorbunov, A.V. Andreev, N.V. Mushnikov, Y. Skourski, F. Wolff-Fabris. J. Alloys and Comp., **553**, 199 (2013).
- [14] M. Respaud, J.M. Broto, H. Rakoto, J. Vanacken, P. Wagner, C. Martin, A. Martin, B. Raveau. Phys. Rev. B **63**, 144426 (2001).
- [15] А.М. Кадомцев, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, К.И. Камилов, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, А.М. Балашов. ФТТ **48**, 2014 (2006).
- [16] M. Respaud, J.M. Broto, H. Rakoto, J. Vanacken, P. Wagner, C. Martin, A. Martin, B. Raveau. Phys. Rev. B **63**, 144426 (2001).
- [17] Н.Н. Лошкарева, Н.В. Мушников, А.В. Коралев, А.М. Балашов. ФТТ **51**, 729 (2009).
- [18] A. Maignan, C. Martin, F. Damay, B. Raveau. Chem. Mater. **10**, 950, (1998).
- [19] М.П. Кащенко. Волновая модель роста мартенсита при γ - α превращениях в сплавах на основе железа. М. (2010). 281 с.
- [20] V. Podzorov, B.G. Kim, V. Kiryukhin, M.E. Gershenson, S-W. Cheong. Phys. Rev. B **64**, 40406(R) (2001).
- [21] S.Y. Yu., Z.H. Liu, G.D. Liu, J.L. Chen, Z.X. Cao, G.H. Wu, B. Zhang, X.X. Zhang. Appl. Phys. Lett. **89**, 162503 (2006).
- [22] V.R. Sharma, M.R. Chattopadhyay, R.Y.B. Shaeb, A. Chauhan, S.B. Roy. Appl. Phys. Lett. **89**, 222509 (2006).