

06

# Кристаллическая структура, микроструктура, пьезоэлектрические и диэлектрические свойства высокотемпературной пьезокерамики $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ ( $x = 0, 0.1, 0.2$ )

© С.В. Зубков<sup>1</sup>, И.А. Паринов<sup>2</sup>, А.В. Назаренко<sup>2,3</sup>, Ю.А. Куприна<sup>1</sup><sup>1</sup> Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия<sup>2</sup> Институт математики, механики и компьютерных наук им. И.И. Воровича, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия<sup>3</sup> Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: svzubkov61@mail.ru

Поступила в Редакцию 10 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 10 апреля 2022 г.

Принята к публикации 11 апреля 2022 г.

Методом высокотемпературной твердотельной реакции синтезирован новый ряд перовскитоподобных оксидов  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ). Рентгеноструктурное исследование показало, что соединения однофазны и имеют структуру семейства фаз Ауривиллиуса с параметрами, близкими к орторомбической элементарной ячейке, соответствующей пространственной группе  $A2_1am$ . Измерены зависимости относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon/\epsilon_0$  и тангенса угла потерь  $\text{tg}\sigma$  от температуры на разных частотах. Для синтезированных соединений измерен пьезомодуль  $d_{33}$ . Получена микроструктура  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ). Изучение микроструктуры показывает, что кристаллиты имеют форму, характерную для семейства фаз Ауривиллиуса.

**Ключевые слова:** фазы Ауривиллиуса, перовскитоподобные оксиды, энергия активации, температура Кюри.

DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53093.341

## 1. Введение

В 1949 г., изучая систему  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ , В. Ауривиллиус установил, что в ней происходит образование оксида  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  со структурой типа перовскита [1]. Только десять лет спустя, после открытия Г.А. Смоленским, В.А. Исуповым и А.И. Аграновской сегнетоэлектрических свойств у  $\text{Bi}_2\text{PbNbO}_9$ , начался новый этап изучения соединений подобного типа (семейства фаз Ауривиллиуса) [2]. Фазы Ауривиллиуса образуют большое семейство висмутсодержащих слоистых соединений типа перовскита, химический состав которых описывается общей формулой  $A_{m-1}\text{Bi}_2B_m\text{O}_{3m+3}$ . Кристаллическая структура семейства фаз Ауривиллиуса (СФА) состоит из чередующихся слоев  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ , разделенных  $m$  перовскитоподобными слоями  $[A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$ , где  $A$  — ионы с большими радиусами имеют додекаэдрическую координацию, а позиции  $B$  внутри кислородных октаэдров заняты сильно заряженными ( $3+$  и более) катионами с малым радиусом. Значение  $m$  определяется количеством слоев перовскита  $[A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$ , расположенных между флюоритоподобными слоями  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ , и может принимать целое число или полцелые значения в диапазоне от 1 до 6 (на рис. 1  $m = 2, 3, 4$ ).

Сегнетоэлектрики со слоистой структурой семейства фаз Ауривиллиуса привлекают большое внимание из-за

их высокой температуры Кюри  $T_C$  [3–5]. Стремительное развитие пьезоэлектрических устройств для аэрокосмической, авиационной и атомной энергетики повысило спрос на пьезоэлектрические материалы, способные работать при повышенных температурах [6]. Сегнетоэлектрики СФА также обладают превосходными свойствами сопротивления усталости и термической стабильности [7]. Однако пьезоэлектрический коэффициент  $d_{33}$  СФА очень низок из-за высокого коэрцитивного поля  $E_c$  и структурной анизотропии [8]. Титанат вольфрама-висмута ( $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ , сокращенно ВТW) является одним из соединений СФА с высокой температурой Кюри ( $760^\circ\text{C}$ ), но низким пьезоэлектрическим коэффициентом ( $< 9$  пС/Н) [9]. Допирование соединений СФА является способом улучшения пьезоэлектрических свойств керамики СФА. Замена ионов соединений как в позиции  $A$ , так и в позиции  $B$  может значительно улучшить свойства керамики СФА, в том числе и пьезоэлектрические свойства. Замена в соединениях СФА иона в положении  $A$  оказывает более сильное влияние на пьезоэлектрические свойства чем при замене в положении  $B$  [10–12]. В исследованиях ранее сообщалось о различных примесях в позиции  $B$  для улучшения пьезоэлектрических свойств керамики  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  (ВТN). Например, замещение ионов  $\text{W}^{6+}$  на  $\text{Ta}^{5+}$  в позиции  $B$  не только увеличивает пьезоэлектрическую активность ( $d_{33} = 12.2$  пС/Н), но и увели-

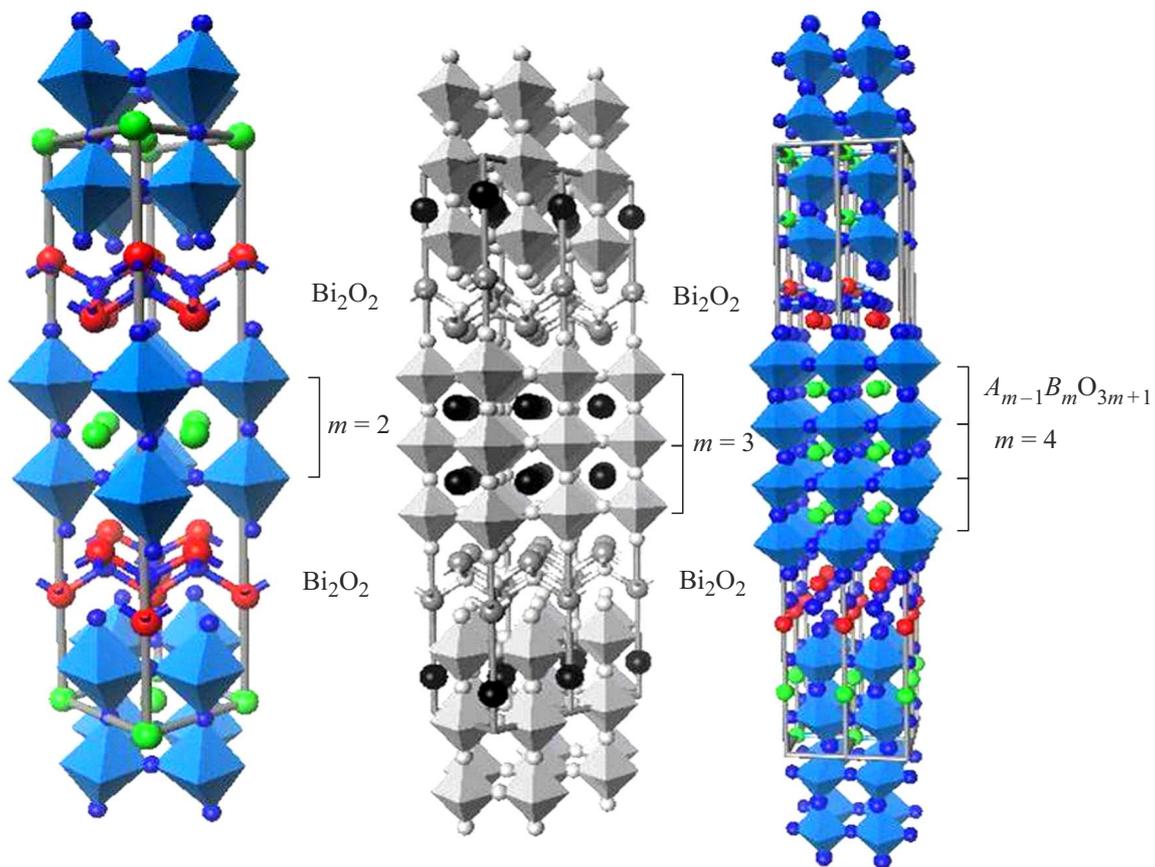


Рис. 1. Структура фаз Ауривиллиуса: а)  $m = 2$ , б)  $m = 3$ , в)  $m = 4$ .

чивает удельное электрическое сопротивление [13,14]. Кроме того, совместное замещение иона Ti в позиции B на Sc/Ta также увеличивает значение  $d_{33}$  с 6 до 12 pC/N [15]. Однако лишь в нескольких исследованиях сообщалось о замене иона в положении A в керамике на основе BTN для улучшения пьезоэлектрических свойств [16–18]. В настоящей работе мы исследовали влияние допирования ионами Nd в положении A на изменение пьезоэлектрических свойств соединения  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ). Титанат вольфрама-висмута  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  (BTW), был впервые синтезирован Кикучи в 1977 г. [19]. BTW относится к СФА с  $m = 2$  и наряду с высокой температурой Кюри ( $T_C = 760^\circ\text{C}$ ) имеет и относительно большой пьезомодуль ( $d_{33} = 8 \text{ pC/N}$ ). В настоящей работе ионы висмута в позиции A легировались ионами неодима. В ранних работах указывалось, что допирование ионом Nd в положении A редкоземельного элемента увеличивает пьезоэлектрическую активность  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [20]. Керамика  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) была синтезирована методом твердофазной реакции. Исследованы кристаллическая структура, микроструктура, диэлектрические свойства, пьезоэлектрические свойства, термическая стабильность и изменение пористости керамики.

## 2. Эксперимент

Поликристаллические образцы со структурой фазы Ауривиллиуса (ФА)  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) были синтезированы твердофазной реакцией оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ . Все исходные соединения были марки ЧДА. После взвешивания в количествах, соответствующих стехиометрическому составу, и тщательного измельчения исходных оксидов с добавлением этилового спирта прессованные образцы прокаливали при температуре  $770^\circ\text{C}$  в течение 4 часов. Отжиг образцов проводился в лабораторной муфельной печи в атмосфере воздуха. Затем образец дробили, многократно измельчали и прессовали в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1.0–1.5 мм с последующим финальным синтезом при температуре  $1100^\circ\text{C}$  (в течение 2 часов).

Рентгенограмма регистрировалась на дифрактометре Rigaku Ultima IV с рентгеновской трубкой с медным анодом. Излучение  $\text{Cu } K_{\alpha 1,2}$  было выделено из общего спектра с помощью никелевого фильтра. Рентгенограмму измеряли в диапазоне углов  $2\theta$  от 10 до  $60^\circ$  с шагом сканирования  $0.02^\circ$  и экспозицией (время регистрации интенсивности) 4 с на точку. Анализ профиля рентгенограммы, определение положения линий, их индексация (hkl) и уточнение параметров элементарной ячейки

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ ,  $V$ , а также  $a_t$  — параметр тетрагонального периода,  $c'$  — высота октаэдра по оси  $c$ ,  $\delta c'$  — отклонение от кубической формы,  $\delta b_0$  — ромбическое искажение,  $t$  — толеранс-фактор

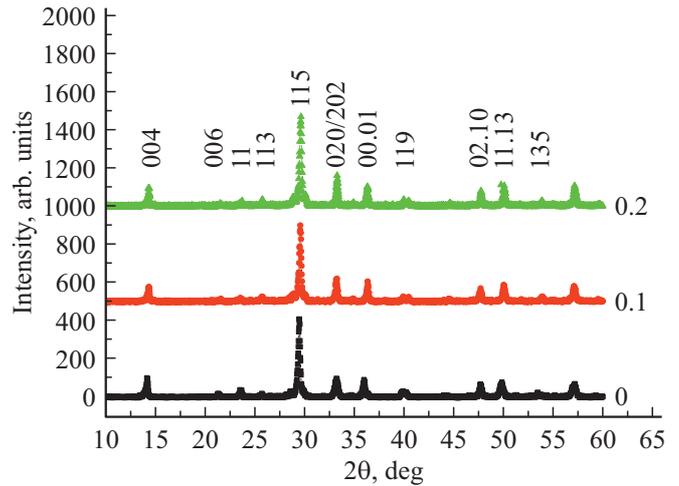
Соединение	$a_0, \text{Å}$	$b_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$c', \text{Å}$	$a_t, \%$	$\delta c', \%$	$\delta b_0, \%$	$t$
$\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$	5.3861	5.3742	24.8572	719.51	3.7586	3.8043	-1.2	-0.2	0.9778
$\text{Bi}_{2.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$	5.3902	5.3875	24.7116	717.6175	3.7067	3.81	-2.7	-0.05	0.9628
$\text{Bi}_{2.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$	5.3935	5.3861	24.7668	719.4738	3.715	3.811	-2.51	-0.14	0.9616

проводились с помощью программы PCW 2.4 [21]. Для измерения диэлектрической проницаемости и электропроводности на плоские поверхности образцов СФА в виде дисков диаметром 10 mm и толщиной около 1.5 mm наносились электроды с использованием Ag-пасты, отожженной при температуре 700°C (в течение 20 min). Температурные и частотные зависимости диэлектрических характеристик измерялись с помощью измерителя иммитанса E7-20 в диапазоне частот от 100 kHz до 1 MHz и в интервале температур от комнатной до 900°C. Образец подвергался поляризации в масляной бане при 145°C при напряжении 35 kV/cm в течение 30 min. Снимки поперечных сколов образцов  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) получены в ЦКП ЮНЦ РАН на 3D-сканирующем лазерном (длина волны 408 nm) микроскопе KeyenceVK-9700 (Япония). Фотографии получены конфокально в отраженном свете. Шаг сканирования по высоте (ось  $Z$ ) составлял 0.08  $\mu\text{m}$  в режиме определения истинного пика „Real Peak Detection“. Поверхностная пористость поперечного скола рассчитывалась как отношение суммарной площади видимых на снимке пор к общей площади поверхности снимка.

### 3. Результаты и обсуждение

Порошковые рентгенограммы всех исследованных твердых растворов  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) соответствуют однофазным СФА с  $m = 2$  и не содержат дополнительных рефлексов. Эти соединения изоструктурны известному перовскитоподобному оксиду СФА  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ . Было обнаружено, что все синтезированные ФА кристаллизуются в орторомбической системе с пространственной группой элементарной ячейки  $A2_1am$  (№ 36 в программе PCW 2.4). Рентгенограммы всех соединений соответствуют СФА с  $m = 2$ . На рис. 2 представлены экспериментальные порошковые рентгенограммы исследуемых соединений.

По данным рентгеновской дифракции определены параметры элементарной ячейки (постоянные решетки  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  и объем  $V$ ), они приведены в табл. 1. Также в табл. 1 приведены параметры орторомбической и тетрагональной деформаций: средний тетрагональный период  $a_t = (a_0 + b_0)/(2\sqrt{2})$ , толеранс-фактор  $t$ , средняя толщина одиночного перовскитоподобного слоя  $c' = 3c/(8 + 6t)$ , отклонение ячейки от

**Рис. 2.** Экспериментальные рентгенограммы керамики  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ).

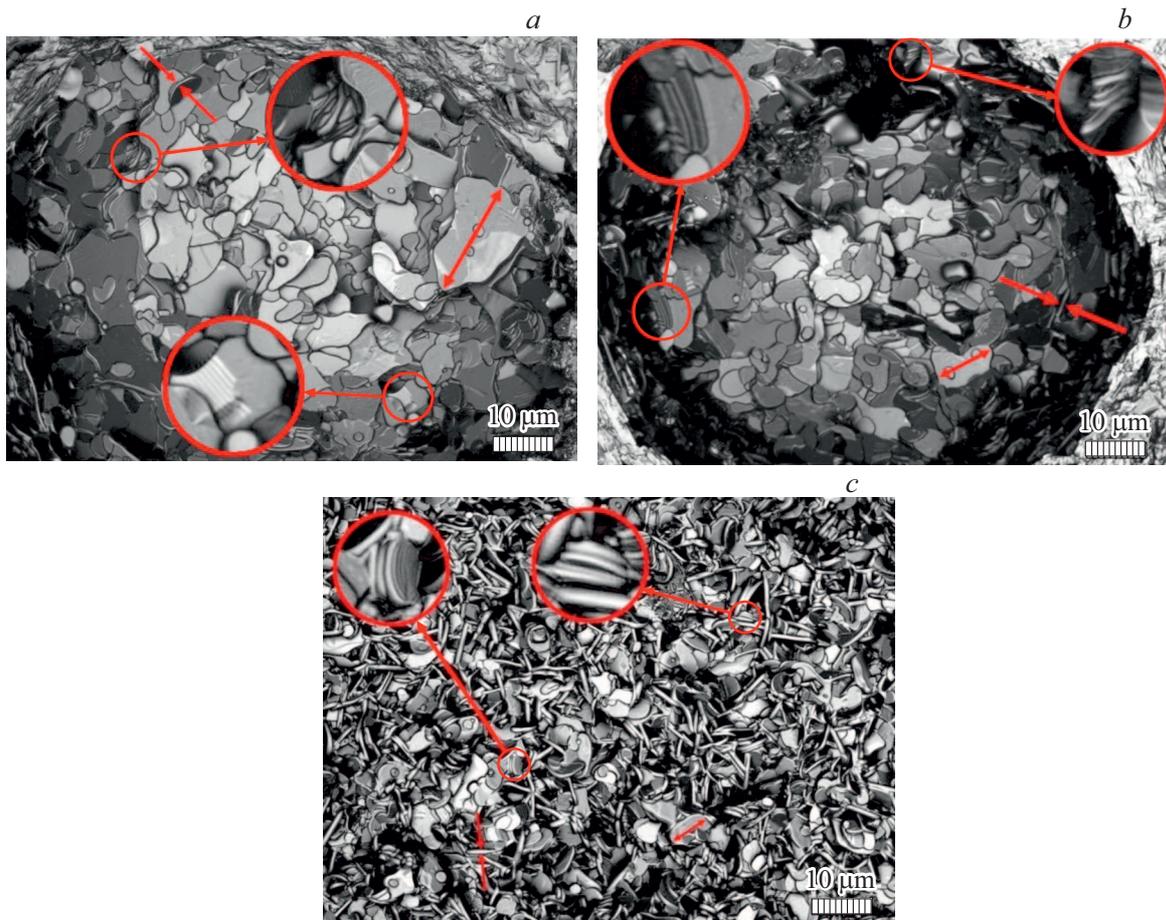
кубической формы (то есть, удлинение или сокращение)  $\delta c' = (c' - a_t)/a_t$ , орторомбическая деформация  $\delta b_0 = (b_0 - a_0)/a_0$  [22,23].

Полученные параметры элементарной ячейки исследованных образцов СФА  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) близки к определенным ранее для  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ :  $a = 5.4018(2) \text{ Å}$ ,  $b = 5.3727(4) \text{ Å}$ ,  $c = 24.9388(1) \text{ Å}$  [24].

Чтобы оценить степень искажения идеальной структуры перовскита, мы определили толеранс-фактор  $t$ . Толеранс-фактор был введен Гольдшмидтом [25] как геометрический критерий, определяющий степень устойчивости и искажения кристаллической структуры:

$$t = (R_A + R_O) / [\sqrt{2}(R_B + R_O)], \quad (1)$$

где  $R_A$  и  $R_B$  — радиусы катионов в положениях  $A$  и  $B$  соответственно;  $R_O$  — ионный радиус кислорода. В настоящей работе толеранс-фактор рассчитывался с учетом ионных радиусов Шеннона [26] для соответствующих координационных чисел (КЧ): для  $\text{O}^{2-}$  при КЧ, равном шести,  $R_{\text{O}^{2-}} = 1.40 \text{ Å}$ ; для  $\text{Nd}^{3+}$  при КЧ, равном двенадцати,  $R_{\text{Nd}^{3+}} = 1.27 \text{ Å}$ ; для  $\text{W}^{6+}$  при КЧ, равном шести,  $R_{\text{W}^{6+}} = 0.6 \text{ Å}$ ; для  $\text{Ti}^{4+}$  при КЧ, равном шести,  $R_{\text{Ti}^{4+}} = 0.605 \text{ Å}$ . Шеннон не привел ионный радиус  $\text{Bi}^{3+}$  для координации с КЧ, равным двенадцати. Поэтому



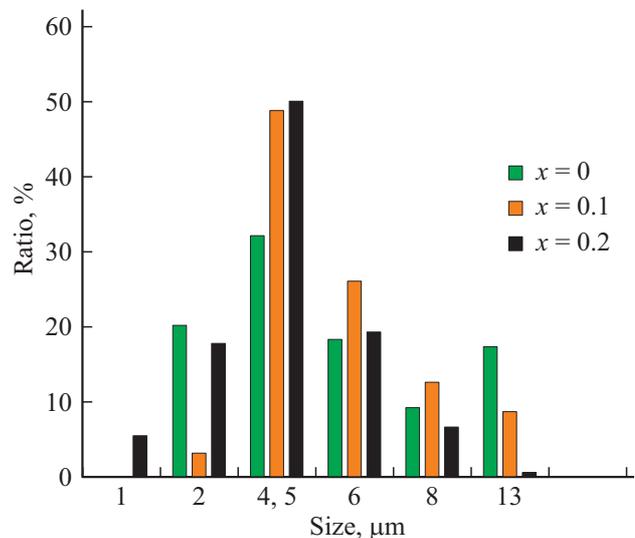
**Рис. 3.** Изображения поверхности поперечных сколов керамики  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  при  $x = 0$  (a), 0.1 (b), 0.2 (c).

его значение определялось из ионного радиуса для КЧ, равного восьми ( $R_{\text{Bi}^{3+}} = 1.17 \text{ \AA}$ ), умноженного на коэффициент аппроксимации 1.179, тогда для  $\text{Bi}^{3+}$  с КЧ, равным двенадцати, мы получили  $R_{\text{Bi}^{3+}} = 1.38 \text{ \AA}$ .

На рис. 3, a, b, c представлены изображения керамики  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) полученные при помощи лазерного микроскопа. В отличие от концентрации  $x = 0.2$  для составов с  $x = 0$  и  $x = 0.1$  морфологию зерна удалось зафиксировать только в крупногабаритных порах технологического характера.

Во всех случаях видно, что зерна имеют пластинчатую форму, что является типичной характеристикой поликристаллической керамики СФА. Такой анизотропный характер объясняется тем, что из-за существования жестких слоев  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  скорость роста зерен в плоскости  $a - b$  значительно выше, чем в направлении кристаллографической оси  $c$ . Плоскость  $a - b$  параллельна плоскости пластинчатых зерен, а ось  $c$  параллельна направлению оси пластинчатых зерен. На полученных изображениях керамики  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  при  $x = 0$  (a), 0.1 (b), 0.2 (c) смешанные пластинчатые зерна разной ориентации складываются вместе. В характере расположения кристаллитов наблюдаются стопки из тонких ( $\sim 0.5 \mu\text{m}$ ) пластинчатых зерен (рис. 3,

выделенные области), что также характерно для керамики семейства ФА. При этом видно, что границы зерен четкие, а в прослойках между ними отсутствуют



**Рис. 4.** Распределение размеров зерен в керамиках  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ).

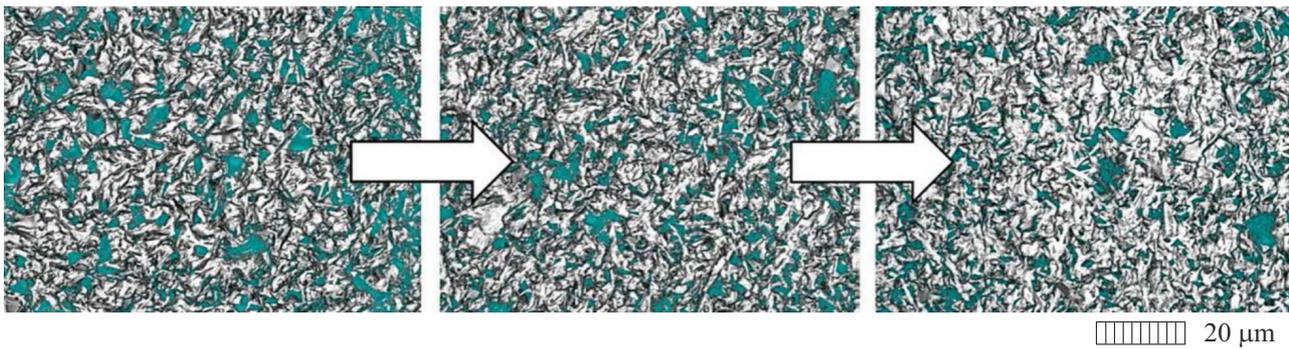


Рис. 5. Оценка пористости в керамиках  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  (справа налево  $x = 0, 0.1, 0.2$ ).

какие-либо включения. По-видимому, это означает, что спекание керамики происходило преимущественно без стекловидных фаз эвтектического происхождения.

Оценка размеров проводилась с учетом всех видимых зерен вне зависимости от их взаимного расположения. При этом выбиралась линия наибольшей длины (рис. 2, стрелки). На рис. 4 показана гистограмма распределения по размеру зерна в процентном отношении к их общему количеству на видимой поверхности.

Можно отметить, что основная масса зерен (около 70%) для всех рассматриваемых концентраций находится в диапазоне  $2\text{--}6\ \mu\text{m}$ . Однако если при  $x = 0$  в данном „коридоре“ распределение более или менее равномерно, то для составов с  $x = 0.1, 0.2$  он сужается до  $2\text{--}4.5\ \mu\text{m}$ , что говорит об уменьшении среднего размера пластинок с ростом концентрации Nd. Можно предположить, что скорость роста зерен керамик  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0.1, 0.2$ ) может частично подавляться соответствующим количеством иона Nd. Это изменение можно объяснить снижением концентрации кислородных вакансий после соответствующего легирования неодимом, что снижает коэффициент диффузии в решетке и, соответственно, ограничивает процесс массопереноса.

Общее снижение размеров кристаллитов способствует их более плотному расположению в керамике. Для оценки пористости отдельно получены одинаковые по размеру изображения участков поперечных сколов, на которых присутствуют только поры диффузионного характера. Так как микроскоп формирует конфокальное изображение и по интенсивности полученного сигнала может формировать рельеф поверхности, дальнейший анализ имеющихся пор проводился в одинаковых условиях путем выделения наиболее слабых отражений. На рис. 5 приведены результаты проведенного анализа эволюции плотности упаковки зерен керамик  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) при повышении концентрации Nd.

Расчет отношения площади, занимаемой порами, к общей площади изображения показал, что поверхностная пористость снижается с увеличением концентрации Nd от 14.1% до 10.2% (рис. 6).

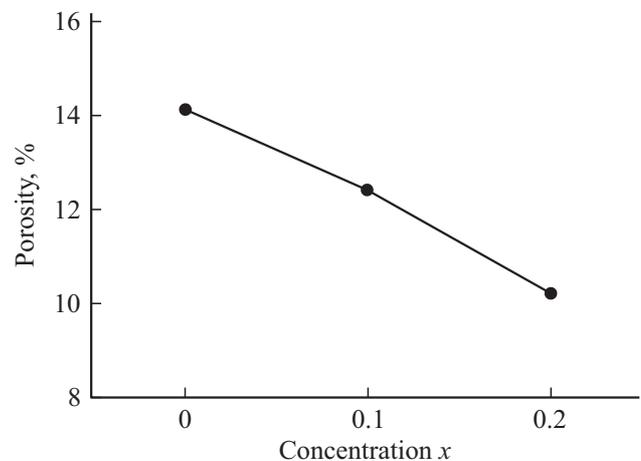
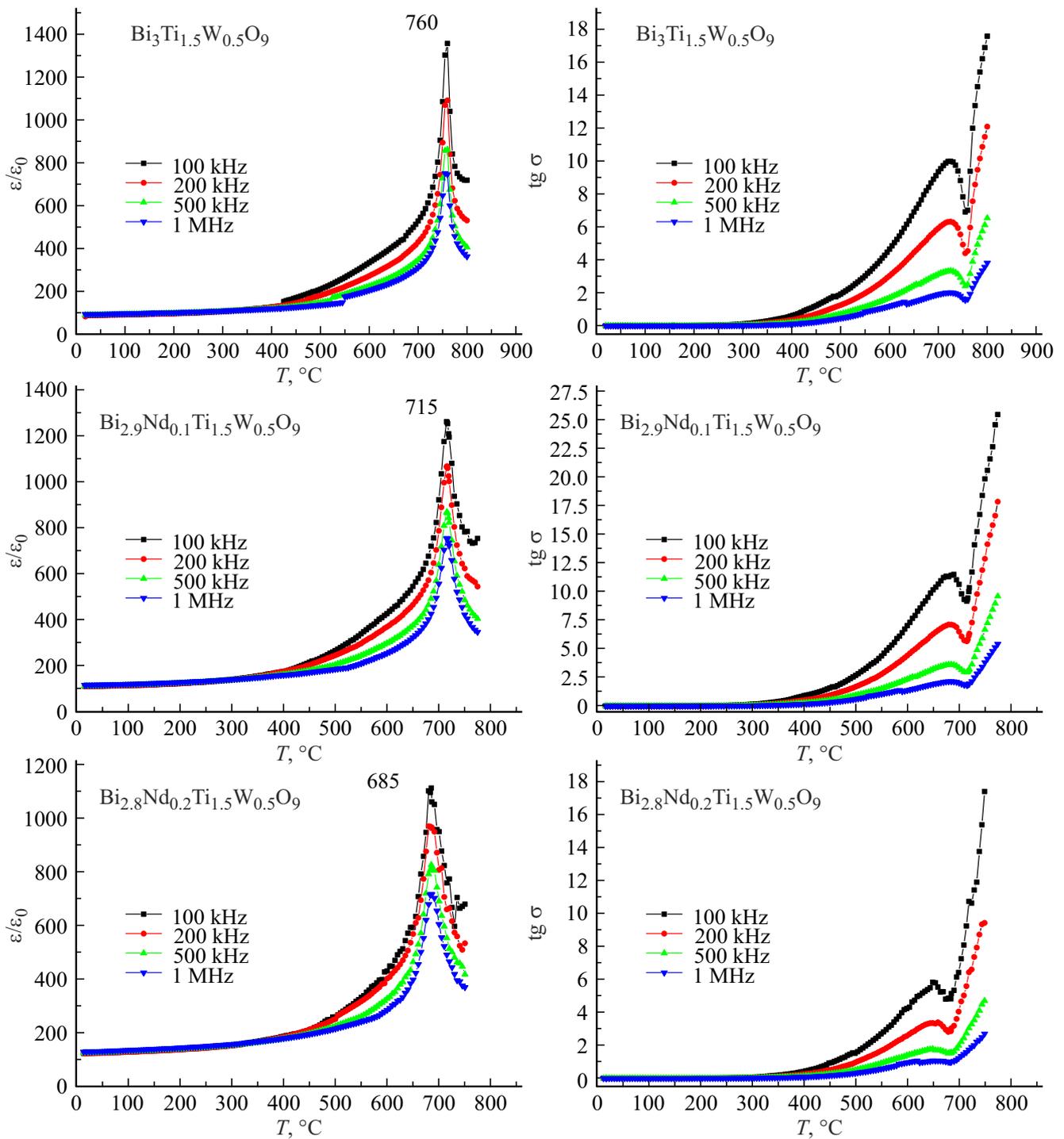


Рис. 6. Зависимость поверхностной пористости сколов керамик  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) от концентрации Nd.

Это, вместе с высокой плотностью и низкой пористостью керамики, а также фактом отсутствия стекловидной фазы, позволяет сделать вывод, что выбранные температурные условия спекания ( $1100^\circ\text{C}$ ) являются оптимальными.

На рис. 7 представлены температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$  и тангенса угла диэлектрических потерь для  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) на частоте от 100 kHz до 1 MHz.

Максимум диэлектрической проницаемости, соответствующий фазовому переходу сегнетоэлектрика в параэлектрик (при  $T_C$ ), отчетливо наблюдается для всех соединений синтезированного ряда ФА  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) на частотах от 100 kHz до 1 MHz. Интенсивность пикового значения относительной диэлектрической проницаемости незначительно уменьшается при увеличении концентрации неодима. Значения тангенса угла диэлектрических потерь для  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0, 0.1$ ) примерно одинаковы, а для  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0.2$ ) уменьшаются вдвое. Диэлектрические потери очень малы в интервале



**Рис. 7.** Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon/\varepsilon_0$  и тангенса угла потерь  $\operatorname{tg} \delta$  для ФА  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) на частоте от 100 kHz до 1 MHz.

температур от 300°C для  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  и до 400°C для  $\text{Bi}_{2.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ . С повышением температуры диэлектрические потери увеличиваются, имеют четко выраженный максимум на всех измеряемых частотах, а затем резко снижаются. Минимум диэлектрических потерь обычно опережает пик диэлектрической проница-

емости на 5°C, хотя это не обязательно всегда так. При дальнейшем повышении температуры диэлектрические потери резко возрастают.

На рис. 8 показана зависимость пьезоэлектрической постоянной  $d_{33}$   $\text{Bi}_{2.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  от температуры. Керамика  $\text{Bi}_{2.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  демонстрирует хо-

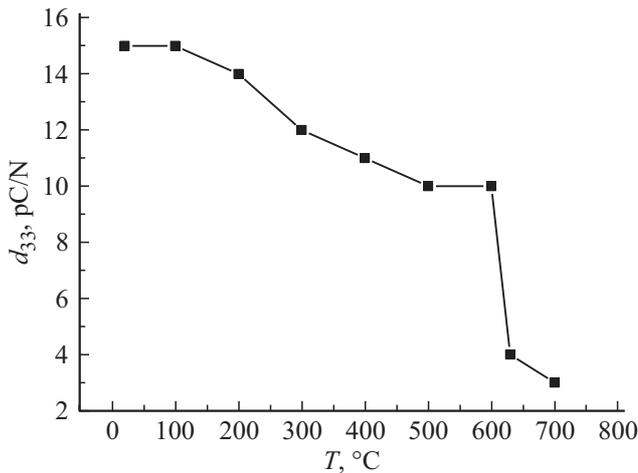


Рис. 8. Температурная зависимость пьезоэлектрической постоянной  $d_{33}$   $\text{Bi}_{2.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ .

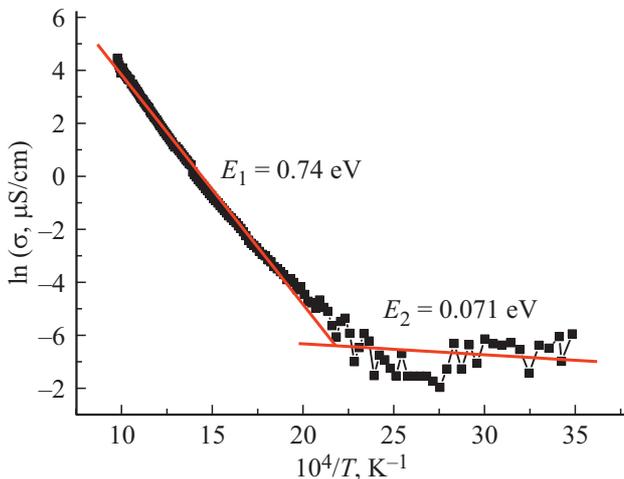


Рис. 9. Зависимость  $\ln \sigma$  от  $10000/T$  для образца  $\text{Bi}_{2.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  на частоте 100 kHz.

рошую стабильность после нагрева до температуры  $630^\circ\text{C}$ . В табл. 2 представлен пьезомодуль  $d_{33}$  для  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ).

Энергия активации  $E_a$  определялась из уравнения Аррениуса:

$$\sigma = (A/T) \exp[-E_a/(kT)], \quad (2)$$

где  $\sigma$  — электропроводность,  $k$  — постоянная Больцмана,  $A$  — константа. Типичная зависимость  $\ln \sigma$  от  $1/T$  на частоте 100 kHz, которая использовалась для определения энергии активации  $E_a$ , показана на рис. 9 для ФА  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ). Соединения  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) имеют две области температур, в которых энергия активации  $E_a$  существенно различается по значению. В области низких температур электропроводность определяется преимущественно примесными дефектами с очень низкими энергиями активации порядка нескольких сотых eV. Для

Таблица 2. Диэлектрические характеристики  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ : температура Кюри  $T_C$ , пьезомодуль  $d_{33}$ , относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon/\epsilon_0$ , энергии активации  $E_a$  при высоких и низких температурах (указаны через запятую)

Соединение	$T_C, ^\circ\text{C}$	$d_{33}, \text{pC/N}$	$\epsilon/\epsilon_0$	$E_a, \text{eV}$
$\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$	760	8	1000	0.67, 0.06
$\text{Bi}_{2.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$	715	10	1284	0.7, 0.09
$\text{Bi}_{2.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$	685	15	1120	0.73, 0.07

соединений  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) мы наблюдаем область с ярко выраженной примесной проводимостью в интервале температур от  $20^\circ\text{C}$  до  $400^\circ\text{C}$ .

На рис. 9 показана зависимость логарифма проводимости от температуры. При допировании  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2$ ) неодимом энергия активации  $E_a$  в низкотемпературной и высокотемпературных областях, как следует из табл. 2, практически не меняется. Неизменность энергии активации свидетельствует о постоянстве природы проводимости в синтезированном ряду соединений.

#### 4. Заключение

Слоистая висмутовая керамика  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) была синтезирована с помощью обычного твердофазного реакционного процесса. Рентгенограммы показывают, что все образцы имеют единую слоистую структуру висмута. Определена температура фазового перехода параэлектрик–сегнетоэлектрик  $T_C$  для  $\text{Bi}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  ( $x = 0.1, 0.2$ ). Для  $\text{Bi}_{2.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  температура Кюри  $T_C = 715^\circ\text{C}$ , для  $\text{Bi}_{2.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  температура Кюри  $T_C = 685^\circ\text{C}$ . Определена оптимальная температура спекания  $T = 1100^\circ\text{C}$ . Из СЭМ видно, что с увеличением содержания Nd рост зерна уменьшается. Уменьшение роста зерна связано с уменьшением кислородных вакансий. Уменьшение кислородных вакансий зерна приводит к уменьшению проводимости и, как следствие, к уменьшению потерь  $\tan \delta$  и увеличению  $d_{33}$ . Состав керамики  $\text{Bi}_{2.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  демонстрирует оптимизированные электрические характеристики с большим значением  $d_{33}$ , равным 15 pC/N, высокой  $T_C$ , равной  $685^\circ\text{C}$ , и низким значением  $\tan \delta$ . Более того,  $d_{33}$  керамики  $\text{Bi}_{2.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  остается на уровне 66% от исходного значения при температуре отжига выше  $600^\circ\text{C}$ . В образце, допированном Nd, происходит снижение концентрации кислородных вакансий, а также улучшаются электрические характеристики. Все эти результаты свидетельствуют о том, что керамика  $\text{Bi}_{2.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  — новый бесвинцовый пьезоматериал с высокой температурой Кюри.

## Благодарности

Использовано оборудование ЮФУ. Авторы признательны за поддержку Южного федерального университета, грант № 21-19-00423 Российского научного фонда.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] B. Aurivillius. *Ark. Kemi* **54**, 463 (1949).
- [2] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская. *ФТТ* **1**, 169 (1959).
- [3] E.C. Subbarao. *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 166 (1962).
- [4] E.C. Subbarao. *Chem. Phys.* **34**, 695 (1961).
- [5] С.В. Зубков, В.Г. Власенко. *ФТТ* **59**, 2303 (2017).
- [6] S.J. Zhang, F.P. Yu. *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 3153 (2011).
- [7] B.H. Park, B.S. Kang, S.D. Bu, T.W. Noh, J. Lee, W. Jo. *Nature* **401**, 682 (1999).
- [8] R.E. Newnham, R.W. Wolfe, J.F. Dorrian. *Mater. Res. Bull.* **6**, 1029 (1971).
- [9] С.В. Зубков, И.А. Паринов, Ю.А. Куприна, А.В. Назаренко. *ФТТ* **64**, 6, 652 (2022).
- [10] X. Zhang, H. Yan, M.J. Reece. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 2928 (2010).
- [11] H. Yan, C. Li, J. Zhou, W. Zhu, L. He, Y. Song, Y. Yu. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 6501 (2014).
- [12] Yu.E. Kitaev, M.I. Aroyo, J.M. Perez-Mato. *Phys. Rev. B* **75**, 064110 (2007).
- [13] Z. Peng, D. Yan, Q. Chen, D. Xin, D. Liu, D. Xiao, J. Zhu. *Appl. Phys.* **14**, 1861 (2014).
- [14] Z. Zhou, X. Dong, H. Chen. *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 1756 (2006).
- [15] Z.G. Gai, M.L. Zhao, W.B. Su, C.L. Wang, J. Liu, J.L. Zhang. *J. Electroceramics* **31**, 143 (2013).
- [16] H. Zhang, H. Yan, M.J. Reece. *J. Appl. Phys.* **106**, 044106 (2009).
- [17] С.В. Зубков, В.Г. Власенко. *ФТТ* **59**, 12, 2303 (2017).
- [18] J. Yuan, R. Nie, Q. Chen, D. Xiao, J. Zhu. *Mater. Res. Bull.* **115**, 70 (2019).
- [19] T. Kikuchi. *J. Alloys Compd.* **48**, 319 (1976).
- [20] S. Kim, J.S. Lee, H.J. Lee, C.W. Ahn, I.W. Kim, M.S. Jang. *J. Electroceramics* **21**, 633 (2008).
- [21] W.Kraus, G.Nolze. *PowderCell for Windows 2.39*. Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin (1999).
- [22] V.A. Isupov. *Ferroelectrics* **189**, 211 (1996).
- [23] В.А. Исупов. *Неорган. материалы* **421**, 353 (2006).
- [24] N.C. Hyatt, I.M. Reaney, S.K. Knight. *Phys. Rev. B* **71**, 024119 (2005).
- [25] V.M. Goldschmidt. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*. J. Dybwad, Oslo (1927).
- [26] R.D. Shannon. *Acta Crystallogr. A* **32**, 75 (1976).

Редактор Е.Ю. Флегонтова