

Диэлектрическая релаксация в слоистых оксидах семейства фаз Ауривиллиуса

© В.Г. Власенко, И.А. Зарубин, А.Т. Шуваев, Е.В. Власенко

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: vlasenko@ip.rsu.ru

(Поступила в Редакцию 13 августа 2009 г.)

Синтезированы два новых поликристаллических слоистых оксида $\text{Bi}_{2.33}\text{Ca}_{0.17}\text{Nb}_{1.33}\text{W}_{0.17}\text{O}_{7.5}$ и $\text{Bi}_{2.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Nb}_{1.25}\text{W}_{0.25}\text{O}_{7.5}$ с полуторным количеством перовскитных слоев. Методом рентгеновской порошковой дифракции определено, что оба соединения являются однофазными и имеют структуру фаз Ауривиллиуса с орторомбическими элементарными ячейками, отвечающими пространственной группе $Cmm2$. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости в интервале частот 1 кГц–1 МГц показали наличие релаксационных свойств в указанных соединениях, проявляющихся в частотной дисперсии температуры фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик и характеризующихся высокими значениями найденных параметров диффузности $\gamma = 1.75$ и 1.82.

1. Введение

Слоистые перовскитоподобные оксиды, обладающие структурой фаз Ауривиллиуса (ФА) [1–4], описываются общей формулой $A_{m-1}\text{Bi}_2B_m\text{O}_{3m+3}$, где позиции A занимают ионы с большими радиусами (Bi^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Na^+ , K^+ , Ln^{3+} и др.), а позиции B внутри кислородных октаэдров — катионы с меньшими радиусами (Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} , Mo^{6+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} и др.). Значение m определяет количество перовскитоподобных слоев $[\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$, находящихся между слоями $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, и может принимать целые или полуцелые значения в интервале 1–5. Если m — полуцелое число, то решетка содержит перовскитоподобные слои разной толщины. Например, при $m = 1.5$ в решетке имеется равное число слоев с $m = 1$ и $m = 2$. Эти слои в принципе могут быть разупорядочены или упорядочены. К настоящему времени синтезировано большое количество ФА различного состава, однако представителей ФА с полуцелым значением m синтезировано немного. Трудность получения таких соединений заключается в том, что при их синтезе, как правило, происходит образование смеси двух ФА, имеющих целые значения m . В качестве примеров успешного синтеза ФА с полуцелым m можно привести $\text{Bi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ ($m = 1.5$) [5,6], $\text{ABi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$ ($A = \text{Sr}$, Ba), $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{BO}_{21}$ ($B = \text{Nb}$, Ta) ($m = 2.5$) [7], $\text{ABi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ($A = \text{Sr}$, Pb , Ba), $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ($m = 3.5$) [8]. Настоящая работа посвящена исследованию кристаллической структуры и диэлектрических свойств новых ФА $\text{Bi}_{2.33}\text{Ca}_{0.17}\text{Nb}_{1.33}\text{W}_{0.17}\text{O}_{7.5}$ и $\text{Bi}_{2.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Nb}_{1.25}\text{W}_{0.25}\text{O}_{7.5}$ с полуторным количеством перовскитных слоев ($m = 1.5$).

2. Методика эксперимента

Поликристаллические образцы ФА были синтезированы путем двухстадийной твердофазной реакции. В качестве исходных материалов для синтеза использованы

оксиды Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , WO_3 и карбонат CaCO_3 , имеющие качество осч или чда. Предварительно все соединения были прогреты при температуре 250°C в течение 1 h для удаления влаги. Взвешенные в соответствии со стехиометрическим составом синтезируемого соединения порошки измельчались в агатовой ступке в течение нескольких часов с добавлением этилового спирта и прессовались в виде таблеток. Первая стадия синтеза ФА производилась в лабораторной муфельной печи при $t \approx 770^\circ\text{C}$ в течение 2 h, после чего производилось вторичное измельчение. Для окончательного синтеза ФА порошки прессовались в виде таблеток и подвергались отжигу при температуре $t = 1020\text{--}1050^\circ\text{C}$ в течение 2 h.

Рентгеновские дифракционные спектры получены на дифрактометре ДРОН-4 с приставкой для порошковой дифракции ГП-13 и рентгеновской трубкой БСВ21-Cu. $\text{CuK}_{\alpha 1, \alpha 2}$ -излучение выделялось из общего спектра с помощью Ni-фильтра. Регистрация дифрактограмм осуществлялась в интервале 2θ -углов от 5 до 120° с шагом 0.02° и экспозицией 20 s. Анализ профиля спектра с нахождением положений линий и их индентификация (hkl) в соответствии с выбранной моделью элементарной ячейки были проведены при помощи программы PCW-2.4 [9].

Для проведения электрических измерений образцы ФА прессовали в виде дисков диаметром 10 mm и толщиной ~ 1 mm, на плоские поверхности которых наносились Ag–Pt-электроды. Измерения проводились с помощью измерителя иммитанса Е7-20 в частотном интервале 1 кГц–1 МГц при скорости нагрева 5°C/min в области температур от комнатной до 750°C.

3. Результаты и их обсуждение

На основе данных порошковой рентгеновской дифракции определены параметры и пространственная группа элементарных ячеек полученных соединений. На рис. 1 представлены экспериментальные порошковые рентгенограммы исследованных соединений.

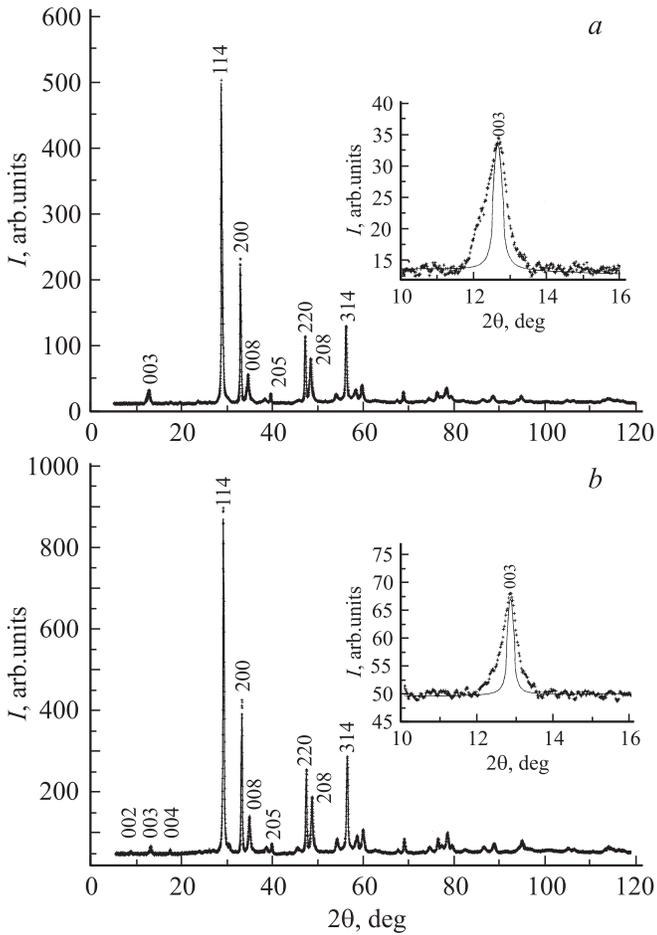


Рис. 1. Экспериментальные порошковые рентгенограммы (крестики) образцов керамик $\text{Bi}_{2.33}\text{Ca}_{0.17}\text{Nb}_{1.33}\text{W}_{0.17}\text{O}_{7.5}$ (a) и $\text{Bi}_{2.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Nb}_{1.25}\text{W}_{0.25}\text{O}_{7.5}$ (b) и рассчитанные рентгенограммы (сплошные линии). На вставках показано уширение рефлекса 003.

Как видно из рис. 1, на всех рентгенограммах исследованных соединений отсутствуют линии примесных фаз. В таблице приведены параметры элементарных ячеек ФА и фактор F_{30} (1) по Смиуту и Снайдеру [10]. Этот фактор дает количественную характеристику качества рентгеноструктурных данных и определяется абсолютной величиной среднего отклонения $|\Delta 2\theta|$ значений $2\theta_{\text{exp}}$ первых 30 дифракционных пиков экспериментального спектра от расчетных значений $2\theta_{\text{theor}}$ этих пиков. Значение N_0 равно количеству всех рассчитанных дифракционных пиков в интервале углов, где наблюдаются 30 первых дифракционных пиков экспериментального спектра,

$$F_{30} = \frac{1}{|\Delta 2\theta|} \frac{30}{N_0} (|\overline{\Delta 2\theta}|), N_0. \quad (1)$$

Из таблицы видно, что все полученные оксиды имеют структуру ФА с орторомбическими элементарными ячейками, отвечающими пространственной группе $Cmm2$. Корректность индирования спектров при выборе такой пространственной группы и высокое качество

определения параметров элементарной ячейки обуславливаются высокими значениями F_{30} , как видно из таблицы.

На рис. 2 показаны температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ в частотном интервале 1–200 kHz для полученных ФА. Как видно из рис. 2, для обоих соединений зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(t)$ (t — температура образца по шкале Цельсия) имеют широкий высокотемпературный максимум с высокими значениями $\varepsilon/\varepsilon_0$ (до 700–1400, на 1 kHz). Основной особенностью $\varepsilon/\varepsilon_0(t)$ являются сдвиг положения максимума ε_m в сторону более высоких температур и уменьшение величины диэлектрической проницаемости ε_m с увеличением частоты измерения. Выше температуры t_m максимума ε_m температурная зависимость диэлектрической проницаемости подчиняется соотношению $1/\varepsilon = A + B(t - t_m)^2$ (рис. 3), в то время как для обычных сегнетоэлектриков в этой области выполняется закон Кюри–Вейсса $1/\varepsilon = (1/C)(t - t_m)$. Такое поведение $\varepsilon/\varepsilon_0(t)$ характерно для ионно-разупорядоченных соединений, обладающих диффузным (размытым) фазовым переходом и проявляющих релаксорные свойства [11,12].

Количественными критериями отличия обычного сегнетоэлектрика от релаксора могут служить такие пара-

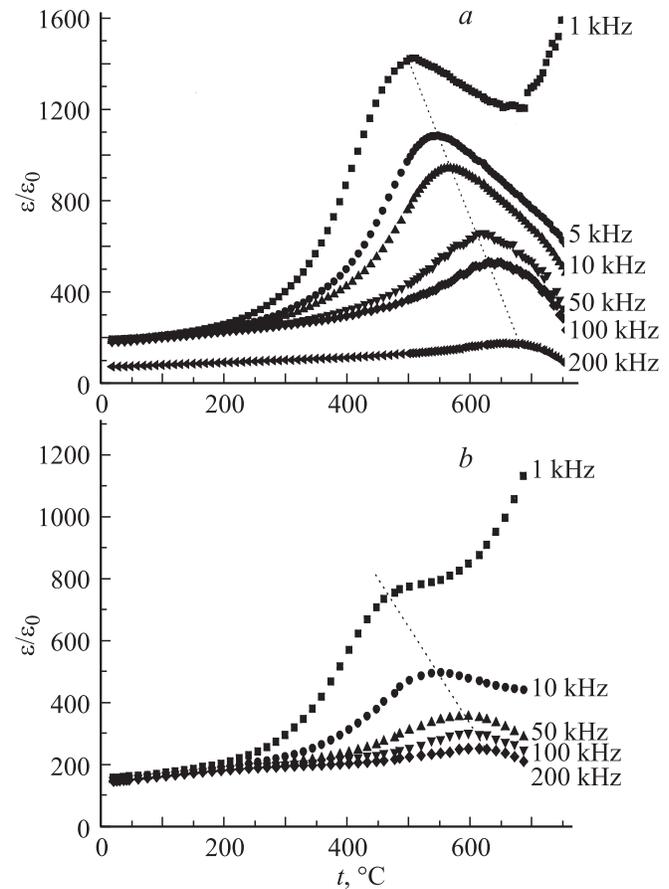


Рис. 2. Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0(t)$ при различных частотах (1–200 kHz) для $\text{Bi}_{2.33}\text{Ca}_{0.17}\text{Nb}_{1.33}\text{W}_{0.17}\text{O}_{7.5}$ (a) и $\text{Bi}_{2.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Nb}_{1.25}\text{W}_{0.25}\text{O}_{7.5}$ (b).

Химический состав ФА, пространственная группа, параметры элементарных ячеек и фактор F_{30}

№ пп	Соединение	Пространственная группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	F_{30}
1	$\text{Bi}_{2.33}\text{Ca}_{0.17}\text{Nb}_{1.33}\text{W}_{0.17}\text{O}_{7.5}$	<i>Cmm2</i>	5.4528(5)	5.4455(2)	20.8167(2)	14.7(0.0085, 240)
2	$\text{Bi}_{2.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Nb}_{1.25}\text{W}_{0.25}\text{O}_{7.5}$	<i>Cmm2</i>	5.4517(3)	5.4585(6)	20.8020(9)	14.1(0.0175, 122)

метры, как температурная дисперсия $\varepsilon_m(t)$ в интервале частот 1 kHz–1 MHz — Δt_m — и параметр диффузности γ , который можно определить из соотношения [13]

$$1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m = 1/C(t - t_m)^\gamma. \quad (2)$$

На рис. 4 приведены зависимости $\lg(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ от $\lg(t - t_m)$ для ФА $\text{Bi}_{2.33}\text{Ca}_{0.17}\text{Nb}_{1.33}\text{W}_{0.17}\text{O}_{7.5}$ и $\text{Bi}_{2.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Nb}_{1.25}\text{W}_{0.25}\text{O}_{7.5}$ из прямолинейной аппроксимации которых определены значения параметров диф-

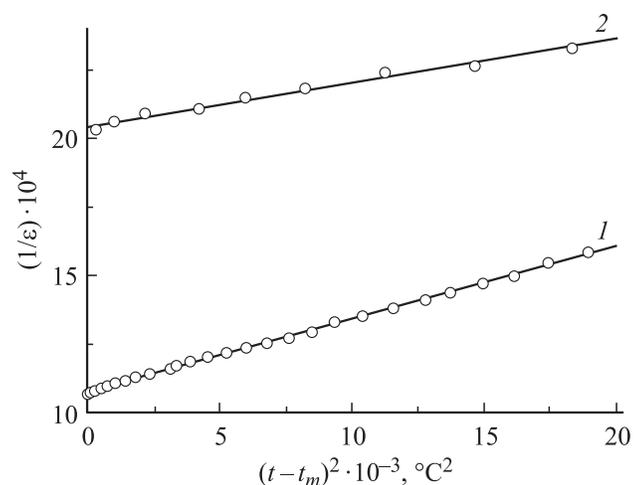


Рис. 3. Зависимость $1/\varepsilon$ от $(t - t_m)^2$ для образцов керамики $\text{Bi}_{2.33}\text{Ca}_{0.17}\text{Nb}_{1.33}\text{W}_{0.17}\text{O}_{7.5}$ (1) и $\text{Bi}_{2.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Nb}_{1.25}\text{W}_{0.25}\text{O}_{7.5}$ (2) — при 10 kHz (см. текст).

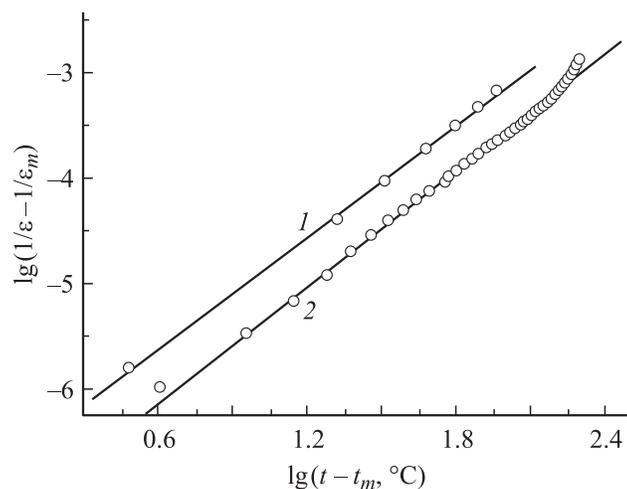


Рис. 4. Зависимости $\lg(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ от $\lg(t - t_m)$ для ФА $\text{Bi}_{2.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Nb}_{1.25}\text{W}_{0.25}\text{O}_{7.5}$ (1) и $\text{Bi}_{2.33}\text{Ca}_{0.17}\text{Nb}_{1.33}\text{W}_{0.17}\text{O}_{7.5}$ (2) (см. текст).

фузности $\gamma = 1.75$ и 1.82 соответственно. Для обычных сегнетоэлектрических переходов параметр диффузности $\gamma = 1.0$ и $\Delta t_m = 0$, для идеальных релаксоров $\gamma = 2.0$ и $\Delta t_m > 0$. В нашем случае эти параметры имеют близкие значения $\gamma = 1.75$ и $\Delta t_m = 180^\circ$ для $\text{Bi}_{2.33}\text{Ca}_{0.17}\text{Nb}_{1.33}\text{W}_{0.17}\text{O}_{7.5}$ (температура Кюри $t_c = 507^\circ\text{C}$ при 1 kHz) и $\gamma = 1.82$ и $\Delta t_m = 145^\circ$ для $\text{Bi}_{2.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Nb}_{1.25}\text{W}_{0.25}\text{O}_{7.5}$ (температура Кюри $t_c = 489^\circ\text{C}$ при 1 kHz), что указывает на высокую степень релаксации в полученных соединениях.

Одной из причин появления релаксаторных свойств в слоистых висмутосодержащих оксидах со структурой ФА является структурная разупорядоченность, проявляющаяся в нарушении трансляционной симметрии вдоль направления [001]. Эта разупорядоченность в чередовании перовскитных слоев хорошо видна на высоко-разрешенных электронно-микроскопических изображениях [11] и проявляется в уширении рентгеновских дифракционных линий (00 l), которое можно наблюдать на рис. 1. Особенно это характерно для ФА с полупорядочным количеством перовскитных слоев, как в нашем случае. Такие нарушения кристаллической структуры приводят к образованию слабозаимодействующих полярных кластеров в параэлектрической матрице, которые способствуют уменьшению макроскопического дипольного упорядочения в ФА. Низкое значение максимума диэлектрической проницаемости ε_m может быть обусловлено двумерной конфигурацией полярных кластеров из-за слоистой структуры ФА. Кроме того, свой вклад в релаксаторные свойства ФА вносит разупорядочение катионов Ca^{2+} , которое может способствовать образованию точечных зарядов в кристаллической структуре ФА и также нарушает дипольное упорядочение [14–16].

4. Заключение

Синтезированы два новых поликристаллических слоистых оксида близкого состава $\text{Bi}_{2.33}\text{Ca}_{0.17}\text{Nb}_{1.33}\text{W}_{0.17}\text{O}_{7.5}$ и $\text{Bi}_{2.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Nb}_{1.25}\text{W}_{0.25}\text{O}_{7.5}$ со структурой полупорядочных фаз Ауривиллиуса. Методами рентгеновской порошковой дифракции определено, что оба соединения кристаллизуются в орторомбической сингонии (пр. гр. *Cmm2*) и имеют близкие параметры элементарной ячейки. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости в интервале частот 1 kHz–1 MHz показали наличие релаксаторных свойств в указанных соединениях, найденные параметры диффузности $\gamma = 1.75$ и 1.82 близки к значениям для „идеального“ релаксора.

Список литературы

- [1] B. Aurivillius. Arkiv. Kemi. **1**, 4, 463 (1949).
- [2] B. Aurivillius. Arkiv. Kemi. **1**, 58, 499 (1949).
- [3] B. Aurivillius. Arkiv. Kemi. **2**, 37, 512 (1950).
- [4] Физика сегнетоэлектрических явлений / Под ред. Г.А. Смоленского. Наука, Л. (1985). 396 с.
- [5] A. Lisinska-Czekaj, D. Czekaj, Z. Surowiak, J. Hezuk, J. Plewa, A.V. Leyderman, E.S. Gagarina, A.T. Shuvaev, E.G. Fesenko. J. Eur. Ceram. Soc. **24**, 6, 947 (2004).
- [6] А.Т. Шуваев, В.Г. Власенко, Г.А. Гегузина, Л.А. Шилкина. Исследовано в России. Электрон. журн. **55**, 654 (2003); <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2003/055.pdf>.
- [7] R. Maalal, M. Manier, J.P. Mercurio. J. Eur. Ceram. Soc. **15**, 1135 (1995).
- [8] T. Kikuchi, A. Watanabe, K. Uchida. Mat. Res. Bull. **12**, 299 (1977).
- [9] W. Kraus, G. Nolze. PowderCell for Windows. Version 2.3. Federal Institute for Materials Reserch and Testing. Berlin, Germany (1999).
- [10] G.S. Smith, R.L. Snyder. J. Appl. Crystallogr. **12**, 60 (1979).
- [11] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, И.П. Пронин. В сб.: Проблемы кристаллографии: к столетию со дня рождения акад. А.В. Шубникова. Наука, М. (1987). С. 268.
- [12] R.Z. Hou, X.M. Chen, Y.W. Zeng. J. Am. Ceram. Soc. **89**, 9, 2839 (2006).
- [13] S.M. Pilgrim, A.E. Sutherland, S.R. Winzer. J. Am. Ceram. Soc. **73**, 3122 (1990).
- [14] L. Sun, C. Feng, L. Chen, S. Huang. J. Am. Ceram. Soc. **90**, 1, 322 (2007).
- [15] S. Huang, C. Feng, L. Chen, Q. Wang. J. Am. Ceram. Soc. **89**, 1, 328 (2006).
- [16] A.L. Kholkin, M. Avdeev, M.E.V. Costa, J.L. Baptista. Appl. Phys. Lett. **79**, 5, 662 (2001).