

04,06

## Кристаллическая структура и диэлектрические свойства фаз Ауривиллиуса $A_{0.5}Bi_{4.5}B_{0.5}Ti_{3.5}O_{15}$ ( $A = Na, Ca, Sr, Pb; B = Cr, Co, Ni, Fe, Mn, Ga$ )

© В.Г. Власенко, С.В. Зубков, В.А. Шуваева, К.Г. Абдулвахидов, С.И. Шевцова

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

E-mail: v\_vlasenko@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 30 января 2014 г.)

Синтезированы новые поликристаллические Bi-содержащие слоистые перовскитоподобные оксиды со структурой фаз Ауривиллиуса (ФА) с общей формулой  $A_{0.5}Bi_{4.5}B_{0.5}Ti_{3.5}O_{15}$  ( $A = Na, Ca, Sr, Pb; B = Cr, Co, Ni, Fe, Mn, Ga$ ). С помощью рентгеновской порошковой дифракции определены параметры элементарных ячеек полученных соединений. Все исследованные ФА кристаллизуются в орторомбической сингонии, пространственная группа  $A2_1am$  (36). На основе полученных структурных параметров проведен анализ степени искажений элементарных ячеек ФА. Получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и определены температуры Кюри для всех образцов. Значительное различие в величинах максимумов диэлектрической проницаемости для ФА  $Sr_{0.5}Bi_{4.5}Co_{0.5}Ti_{3.5}O_{15}$  и  $Sr_{0.5}Bi_{4.5}Ni_{0.5}Ti_{3.5}O_{15}$  интерпретировано на основе данных электронной микроскопии и объясняется существенными изменениями пористости и размеров кристаллических зерен этих керамических образцов.

### 1. Введение

Фазы Ауривиллиуса (ФА) представляют собой большое семейство висмутсодержащих слоистых перовскитоподобных соединений [1–3], объединенных общей формулой  $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$ , где позиции  $A$  занимают катионы с большими радиусами ( $Na^+, K^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}$  и  $Ln^{3+}$  (лантаниды)), позиции  $B$  внутри кислородных октаэдров занимают катионы с малыми радиусами ( $Ti^{4+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}, Mn^{4+}, Fe^{3+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}$  и  $W^{6+}$ ). Значение  $m$  определяет количество перовскитоподобных слоев  $[A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+1}]^{2-}$ , находящихся между слоями  $[Bi_2O_2]^{2+}$ , и может принимать целые или полуцелые значения в интервале от 1 до 5 и более. На рис. 1 показана кристаллическая структура ФА с  $m = 4$ .

Неослабевающий несколько десятилетий интерес к ФА обусловлен перспективами их практического использования как элементов устройств энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти (FeRAM) [4], ионных проводников [5], каталитических соединений [6], электролюминесцентных тонких пленок [7], мультиферроиков [8,9]. Такая широкая область потенциального применения ФА связана с набором физических характеристик этих соединений, зачастую уникальных. В частности, многие ФА являются сегнетоэлектриками до высоких (по сравнению с обычными перовскитами) температур Кюри, вплоть до  $T_c = 1000^\circ C$  [10,11]. Четырехслойные ФА с  $m = 4$   $CaBi_4Ti_4O_{15}$  (CBT),  $SrBi_4Ti_4O_{15}$  (SBT) и  $PbBi_4Ti_4O_{15}$  (PBT) характеризуются высокой скоростью переключения при низком рабочем напряжении, незначительной усталостью даже при  $10^{12}$  циклах переключения, низкой плотностью тока утечки на Pt-электродах, что важно для изготовления FeRAM [12–16].

На основе замещения позиций ионов  $A$  и  $B$  различными ионами с подходящими радиусами и валент-

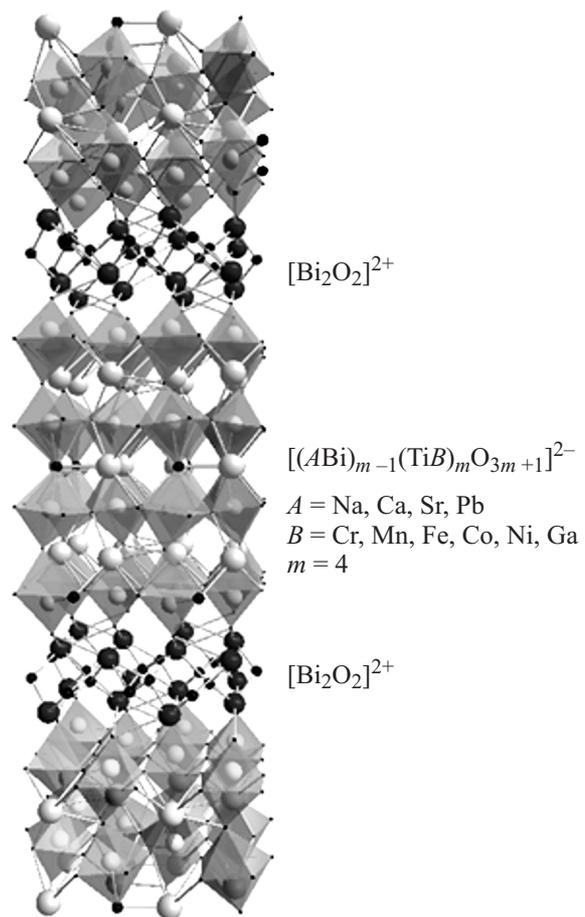


Рис. 1. Кристаллическая структура ФА с  $m = 4$ .

ностями можно расширить семейство ФА в несколько раз [17–19]. Вариации состава оказывают существенное влияние как на параметры кристаллической структуры, так и на электрофизические характеристики ФА. Синтез новых ФА и проведение всего комплекса электрофизических измерений этих ФА позволяют установить необходимые многопараметрические корреляции состав–структура–свойства, на основе которых появляется возможность оптимизировать создание новых перспективных материалов для современной электронной промышленности.

В настоящей работе проведено исследование кристаллической структуры и диэлектрических свойств серии модифицированных ФА СВТ, SBT и PBT с общей формулой  $A_{0.5}Bi_{4.5}B_{0.5}Ti_{3.5}O_{15}$  (где  $A = Na, Ca, Sr, Pb; B = Cr, Co, Ni, Fe, Mn, Ga$ ).

## 2. Методика эксперимента

Поликристаллические образцы ФА были синтезированы путем твердофазной реакции соответствующих оксидов  $Bi_2O_3, TiO_2, Mn_2O_3, Cr_2O_3, NiO, PbO, Ga_2O_3, CoO, Fe_2O_3$  и карбонатов  $CaCO_3, SrCO_3$  и  $Na_2CO_3$ . Все исходные соединения имели марку осч или чда. Взвешенные в соответствии со стехиометрическим составом синтезируемого соединения порошки оксидов после продолжительного измельчения и перемешивания прессовались в таблетки. Обжиг образцов проводился в лабораторной муфельной печи на воздухе. Предварительный нагрев образца производился до температур  $T = 770–800^\circ C$ , после чего проводились промежуточное измельчение и перемешивание. Окончательный обжиг осуществлялся при температуре  $T = 1020–1050^\circ C$ .

Рентгеновские дифрактограммы были получены на дифрактометре ДРОН-3М с приставкой для порошковой дифракции ГП-13 и рентгеновской трубкой БСВ21-Си. Си  $K\alpha_1, \alpha_2$ -излучение выделялось из общего спектра с помощью Ni-фильтра. Регистрация дифрактограмм осуществлялась в интервале углов  $2\theta$  от 5 до  $120^\circ C$  с шагом  $0.02^\circ$  и экспозицией (временем регистрации интенсивности) в точке до 40 с. На дифрактограммах всех исследованных соединений отсутствовали дифракционные линии других фаз.

Анализ профиля дифрактограмм с нахождением положений линий и их индентирование ( $hkl$ ) в соответствии с выбранной моделью элементарной ячейки был проведен с использованием программы PCW-2.4 [20]. Фон, вычитаемый из дифрактограмм, был представлен в виде полинома седьмой степени. Для описания профиля дифракционных линий использовалась псевдо-Voigt функция, являющаяся линейной комбинацией функций Гаусса и Лоренца. При подгонке модельной дифрактограммы к экспериментальной варьировалось шестнадцать параметров: восемь параметров фона, три параметра формы линий, смещение нуля гониометра, шкальный фактор, три параметра элементарной ячейки.

Численными критериями достоверности определения интенсивности линий и параметров элементарной ячейки в рамках приписываемой пространственной группы являются  $R$ -факторы, которые рассчитывались по формулам

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^N |I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{calc}}|}{\sum_{i=1}^N |I_i^{\text{exp}}|}, \quad (1)$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N w_i (|I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{calc}}|^2)}{\sum_{i=1}^N |I_i^{\text{exp}}|^2} \right]^{1/2}, \quad (2)$$

где  $I_i^{\text{exp}}$  и  $I_i^{\text{calc}}$  — соответственно экспериментальные и расчетные интенсивности для  $i$ -го шага сканирования,  $N$  — общее число точек дифрактограммы, весовой коэффициент каждой точки  $w_i = 1/I_i^{\text{exp}}$ .

Для всех исследованных соединений вычислены значения фактора  $F_{30}$  по Смигу и Снайдеру [21]

$$F_{30} = \frac{1}{|\Delta 2\theta|} \frac{30}{N_{\text{poss}}} \left( |\Delta 2\theta|, N_{\text{poss}} \right). \quad (3)$$

Этот фактор дает количественную характеристику качества индентирования экспериментальных дифрактограмм и определяется абсолютной величиной среднего отклонения  $|\Delta 2\theta|$  значений  $2\theta_{\text{exp}}$  первых 30 дифракционных пиков экспериментальной дифрактограммы от значений соответствующих  $2\theta_{\text{theor}}$  положений рассчитанных дифракционных пиков (3). Значение  $N_{\text{poss}}$  равно количеству теоретических дифракционных пиков в интервале углов, где наблюдаются 30 первых дифракционных пиков экспериментальной дифрактограммы.

Для проведения электрических измерений образцы ФА прессовали в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной  $\sim 1$  мм, затем на плоские поверхности (вжигали при температуре  $400^\circ C$ ) наносили Ag–Pt-электроды. Измерения проводились с помощью измерителя иммитанса E7-20 в частотном интервале 1 kHz–1 MHz в области температур от комнатной до  $900^\circ C$ .

Электронно-микроскопические изображения поверхности изломов керамических образцов получены на растровом электронном микроскопе Vega-Tescan с вольфрамовым катодом. Изображения получены во вторичных электронах с предварительным напылением тонкого слоя углерода на исследуемые поверхности образцов.

## 3. Обсуждение результатов

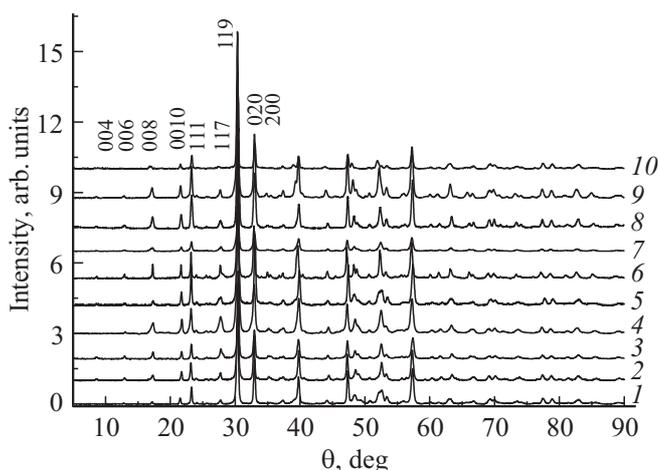
В СВТ, SBT и PBT перовскитоподобные слои описываются формулой  $[A^{2+}Bi_2^{3+}Ti_4^{4+}O_{12}]^{2-}$ , где  $A = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}$ ). Таким образом, положения А занимают разновалентные ионы  $Bi^{3+}$  и  $A^{2+}$ , в то время как в положении В находятся только ионы  $Ti^{4+}$ . У исследу-

Состав, пространственная группа и параметры элементарной ячейки, значения толеранс-фактора  $t$ , значения фактора  $F_{30}$  и температура Кюри  $T_c$  ФА

| № п/п | Соединение  | Пр. группа | Параметры ячейки, Å |           |            | $t$    | $F_{30}$       | $T_c, ^\circ\text{C}$ |
|-------|---|------------|---------------------|-----------|------------|--------|----------------|-----------------------|
|       |   |            | $a$                 | $b$       | $c$        |        |                |                       |
| 1     | $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ | $A2_1am$   | 5.4255(9)           | 5.4526(5) | 40.742(3)  | 0.9784 | 16(0.0162,120) | 674                   |
| 2     | $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ | $A2_1am$   | 5.424(9)            | 5.446(4)  | 40.822(3)  | 0.9762 | —              | 778                   |
| 3     | $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ | $A2_1am$   | 5.4188(1)           | 5.4394(2) | 40.8800(4) | 0.9784 | 37(0.0101,81)  | 771                   |
| 4     | $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ | $A2_1am$   | 5.4368(1)           | 5.4428(3) | 40.7982(9) | 0.9790 | 23(0.0121,108) | 782                   |
| 5     | $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ | $A2_1am$   | 5.4102(1)           | 5.4616(1) | 40.9001(2) | 0.9778 | 18(0.0150,111) | 781                   |
| 6     | $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ | $A2_1am$   | 5.4239(3)           | 5.4358(3) | 40.9797(1) | 0.9834 | 15(0.0161,125) | 625                   |
| 7     | $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ | $A2_1am$   | 5.4348(2)           | 5.4503(2) | 41.009(8)  | 0.9828 | 56(0.0107,50)  | 609                   |
| 8     | $\text{Pb}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ | $A2_1am$   | 5.4240(2)           | 5.4320(1) | 41.0437(1) | 0.9847 | 41(0.0071,102) | 565                   |
| 9     | $\text{Pb}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ | $A2_1am$   | 5.4244(1)           | 5.4402(2) | 41.2051(3) | 0.9828 | 39(0.0091,84)  | 598                   |
| 10    | $\text{Pb}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ | $A2_1am$   | 5.419(0)            | 5.4510(7) | 41.0579(1) | 0.9844 | —              | 618                   |

емых нами модифицированных ФА и в положении  $A$ , и положении  $B$  присутствуют разновалентные ионы, при этом формулу перовскитоподобных слоев можно записать в виде  $[\text{A}_{0.5}^{2+}\text{B}_i^{3+}\text{B}_{0.5}^3\text{Ti}_{3.5}^{4+}\text{O}_{12}]^{2-}$  ( $B = \text{Cr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Ni}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ ).

В результате синтеза удалось получить монофазные образцы всех соединений, что подтверждено рентгенодифракционными данными. На рис. 2 приведены дифрактограммы всех образцов ФА. Все линии на дифрактограммах были проиндексированы в рамках орторомбической ячейки в полярной пространственной группе  $A2_1am$  (36), при этом не было обнаружено рефлексов примесных фаз. Параметры ячеек, полученные на основе подгонки, приведены в таблице. Для всей серии ФА получены низкие значения  $R$ -факторов ( $R_p \leq 3.5$  и  $R_{wp} \leq 5.0$ ), что указывает на хорошее качество под-



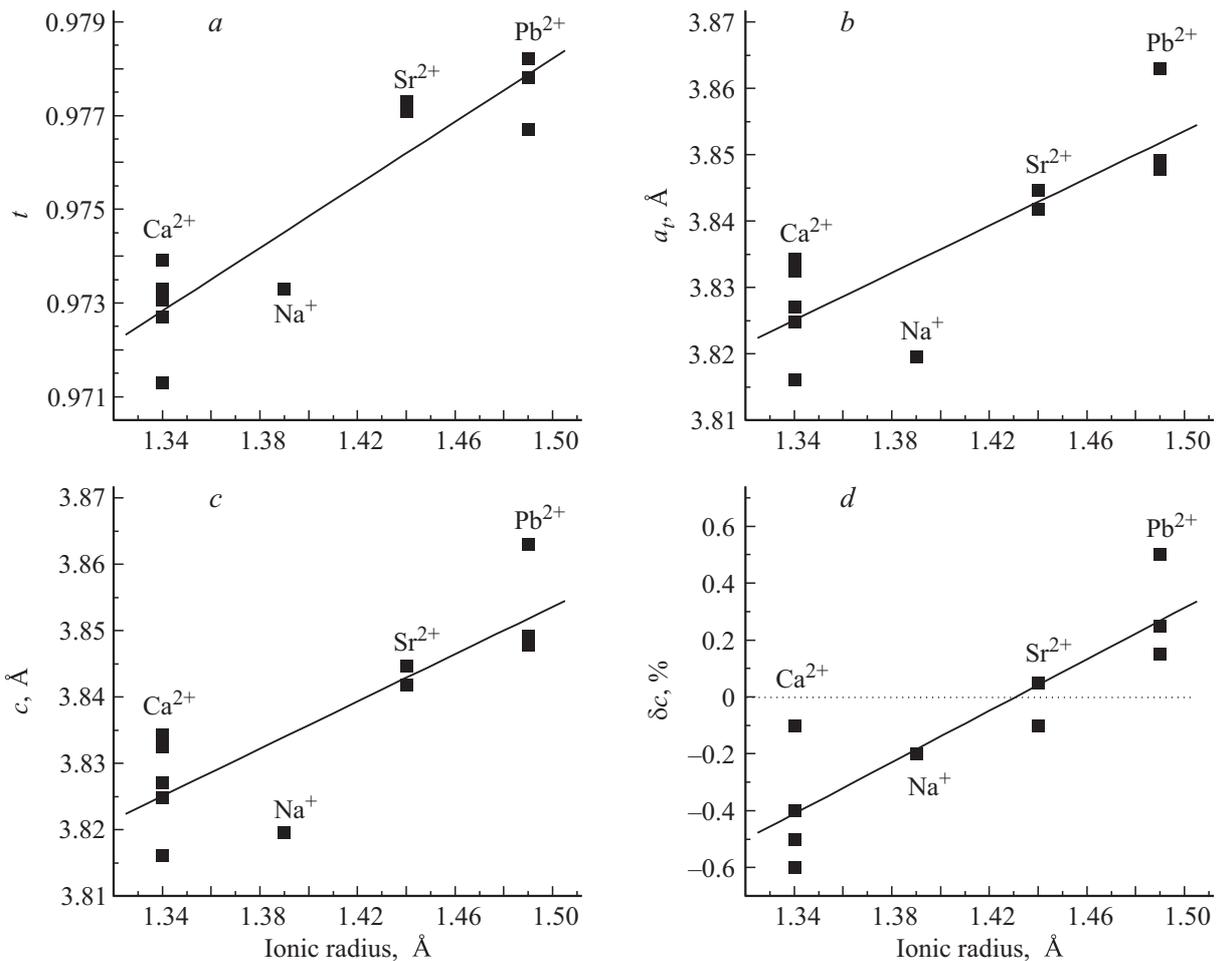
**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы порошков ФА: 1 —  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ , 2 —  $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ , 3 —  $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ , 4 —  $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ , 5 —  $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ , 6 —  $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ , 7 —  $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ , 8 —  $\text{Pb}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ , 9 —  $\text{Pb}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ , 10 —  $\text{Pb}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ .

гонки теоретических дифрактограмм к эксперименту. Достоверность выбора пространственной группы определяется рассчитанными значениями фактора  $F_{30} > 15$  (см. таблицу) для всех ФА, отсюда также видно, что  $|\Delta 2\theta|$  не превышает одного шага сканирования.

Степень искажения идеальной перовскитовой структуры и, как следствие, диэлектрические свойства соединений зависят от соотношения ионных радиусов атомов в положениях  $A$  и  $B$  и характеризуются таким параметром, как толеранс-фактор  $t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{(R_B + R_O)}}$  [22], где  $R_A$  и  $R_B$  — радиусы катионов в позициях  $A$  и  $B$  соответственно. Значения толеранс-факторов  $t$  для исследуемых образцов приведены в таблице. При вычислениях были использованы значения радиусов катионов  $A$  и  $B$ , приведенные в таблицах Шеннона:  $R_A$  ( $\text{Ca}^{2+} - 1.34 \text{ \AA}$ ,  $\text{Bi}^{3+} - 1.38 \text{ \AA}$ ,  $\text{Na}^+ - 1.39 \text{ \AA}$ ,  $\text{Sr}^{2+} - 1.44 \text{ \AA}$ ,  $\text{Pb}^{2+} - 1.49 \text{ \AA}$ ),  $R_B$  ( $\text{Ti}^{4+} - 0.605 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ni}^{3+} - 0.60 \text{ \AA}$ ,  $\text{Co}^{3+} - 0.615 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cr}^{3+} - 0.61 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ga}^{3+} - 0.62 \text{ \AA}$ ,  $\text{Fe}^{3+} - 0.645 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mn}^{3+} - 0.645 \text{ \AA}$ ) [23], при этом для  $A$ -катионов координационное число было установлено равным 12, а для  $B$ -катионов — 6 при соответствующих степенях окисления. Ионный радиус  $\text{Bi}^{3+}$  с координационным числом 12 в таблице Шеннона не приводится и был определен нами по зависимости его ионного радиуса от координационного числа, экстраполированной в область высоких значений.

Как видно из таблицы, все значения толеранс-факторов  $t$  для синтезированных ФА находятся в узком диапазоне 0.9762–0.9847, располагающемся в центре области наибольшей устойчивости кубических структур, характеризующейся значениями  $0.9 \leq t \leq 1.0$ .

Для ФА в качестве параметров, характеризующих структуру этих соединений и степень ее искажения, часто используются следующие величины [24,25]:  $a_t = (a_0 + b_0)/2\sqrt{2}$  — средняя величина тетрагонального периода,  $c' = 3c/(8 + 6m)$  — толщина перовскитоподобного слоя,  $\delta c' = (c' - a_t)/a_t$  — относительное искажение кислородных октаэдров вдоль оси  $c$ .



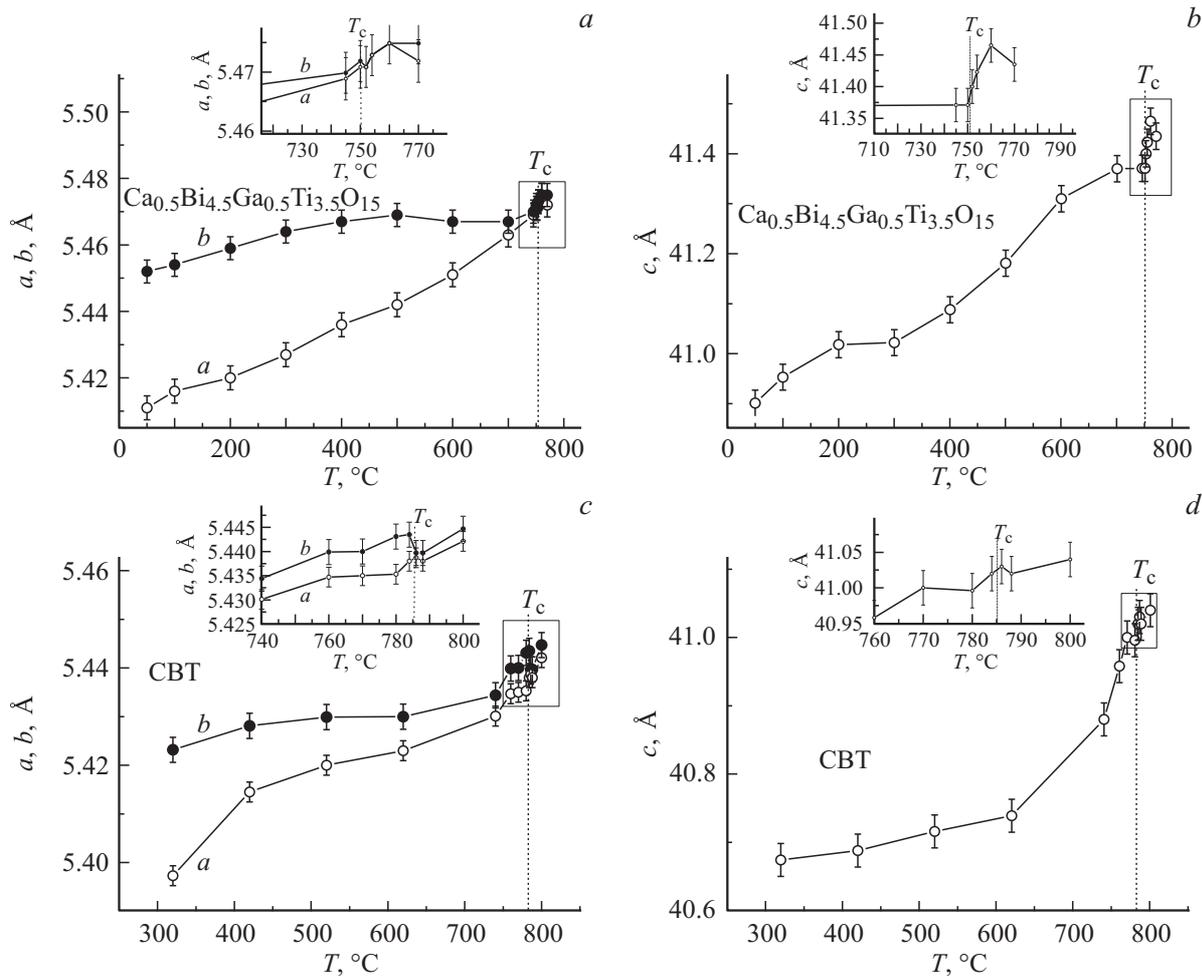
**Рис. 3.** Зависимости значений толеранс-фактора  $t$  (a), средней величины тетрагонального периода  $a_t$  (b), толщины перовскитоподобного слоя  $c'$  (c) и относительного искажения кислородных октаэдров вдоль  $c$ -оси  $\delta c'$  (d) от ионных радиусов катионов  $A$ .

Зависимости  $a_t$ ,  $c'$  и  $\delta c'$  от величин радиусов катионов  $A$ , рассчитанные на основании экспериментальных значений параметров элементарных ячеек исследованных ФА, приведены на рис. 3. Как видно из рис. 3, между этими структурными параметрами и величинами радиусов катионов наблюдаются определенные корреляции. Как уже отмечалось ранее [26], параметры ячейки ФА практически линейно зависят от ионного радиуса иона в положении  $A$ . Такие же закономерности наблюдаются и в нашем ряду соединений ФА. Хорошо видно, что как значения толеранс-факторов  $t$ , так и параметры  $a_t$  и  $c'$  линейно увеличиваются с увеличением радиуса замещающего катиона  $R_A$ . Для групп ФА с одинаковыми  $A$  (например,  $A = \text{Ca}$  и  $\text{Pb}$ ) зависимость указанных параметров при замещениях в позициях  $B$  не так очевидна.

На рис. 3, d показана зависимость  $\delta c'$  от радиуса замещающего катиона  $R_A$ . Видно, что для ФА с  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$  происходит сжатие кислородных октаэдров вдоль оси  $c$ , для ФА с  $\text{Sr}^{2+}$  октаэдры практически не искажены, тогда как для ФА с  $\text{Pb}^{2+}$  кислородные октаэдры вытянуты вдоль данного направления.

Для одного из образцов  $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$  были проведены температурные рентгенодифракционные исследования в сопоставлении с хорошо изученным СВТ.

На рис. 4 представлены температурные зависимости параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$   $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$  и СВТ. Полученные нами параметры элементарной ячейки для ФА СВТ при комнатной температуре ( $A2_1am$  (36,  $cab$ ),  $a = 5.3973(1)$  Å,  $b = 5.4231(8)$  Å,  $c = 40.674(4)$  Å) близки к значениям, полученным в других работах [27]. Из рис. 4 видно, что ромбическое искажение ячейки практически исчезает при  $T_c = 751^\circ\text{C}$  в  $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$  и при  $T_c = 785^\circ\text{C}$  в СВТ, что является индикатором фазового перехода из орторомбической  $A2_1am$  в тетрагональную  $I4mmm$  фазу. Значение  $T_c$  для СВТ близко к полученному ранее для этого соединения  $T_c = 790^\circ\text{C}$  [28,29]. В отличие от СВТ, где сближение параметров ячейки  $a$  и  $b$  происходит постепенно с ростом температуры, в  $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$  ромбическое искажение более ярко выражено и остается практически неизменным вплоть до  $500^\circ\text{C}$ , после чего начинает достаточно быстро уменьшаться. Зависимость



**Рис. 4.** Температурные зависимости параметров  $a, b, c$   $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$  ( $a, b$ ) и СВТ ( $c, d$ ), полученные из данных порошковой рентгеновской дифракции.

параметра  $c$  от температуры в  $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ , напротив, более близка к линейной по сравнению с аналогичной зависимостью для СВТ.

В целях исследования диэлектрических свойств полученных ФА были измерены значения диэлектрической проницаемости в широком температурном диапазоне, которые показаны на рис. 5.

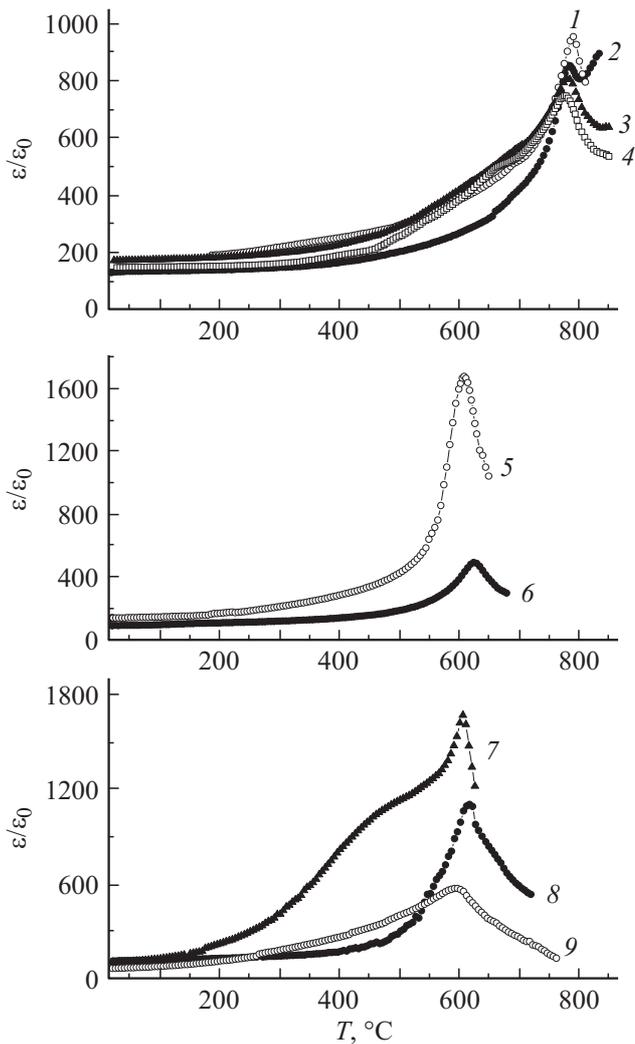
Как видно, на всех температурных зависимостях  $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$  наблюдается отчетливый пик, соответствующий фазовому переходу из орторомбической в кубическую фазу. По положению этого пика были определены температуры Кюри  $T_c$  всех образцов (см. таблицу).

Известным фактом является то, что температура Кюри  $T_c$  ФА коррелирует с величинами ионных радиусов RA. Было отмечено, что с увеличением размера катиона происходит понижение  $T_c$  в ФА с  $m = 4$  типа  $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , а сам фазовый переход сегнетоэлектрик–параэлектрик становится более диффузным [30]. Также в работе [31] на примере ФА показано, что  $T_c$  увеличивается при уменьшении толеранс-фактора  $t$  и соответственно увеличении структурных искажений. Такая же закономерность наблюдается и для исследованных в настоящей работе

ФА  $\text{A}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{B}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ , как это видно из рис. 6. Влияние замещений  $\text{Ti}^{4+}$  в кислородных октаэдрах практически не сказывается на изменении  $T_c$  в ФА, так как ионные радиусы допированных катионов  $B$  отличаются мало и не играют основной структурной роли в поляризационных процессах [31].

Для исследованных ФА, где в положении  $A$  присутствуют ионы  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , близкие по ионному радиусу, ход температурной зависимости  $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$  (рис. 5) практически не претерпевает изменений при замещении атомов в положении  $B$ . Величины максимумов кривых диэлектрической проницаемости и температуры Кюри близки для всех образцов ФА. Отметим, что для  $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$  максимум диэлектрической проницаемости наблюдается при температурах, на  $30^{\circ}\text{C}$  превышающих температуру Кюри  $T_c$ , определенную на основе дифракционных данных.

Образцы с ионами  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в положении  $A$  демонстрируют значительно большие вариации как по температуре Кюри  $T_c$ , так и по величине максимума диэлектрической проницаемости. Особенно заметны различия в диэлектрических характеристиках между

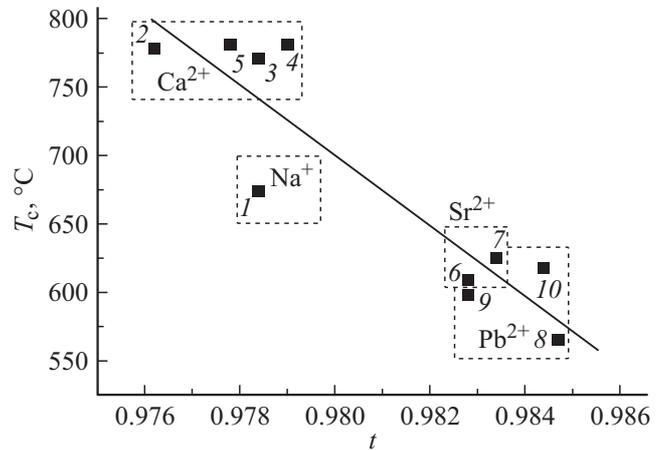


**Рис. 5.** Зависимости  $\varepsilon/\varepsilon_0(t)$  для  $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$  (1),  $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$  (2),  $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$  (3),  $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$  (4),  $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$  (5),  $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$  (6),  $\text{Pb}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$  (7),  $\text{Pb}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$  (8),  $\text{Pb}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$  (9) на частоте 200 kHz.

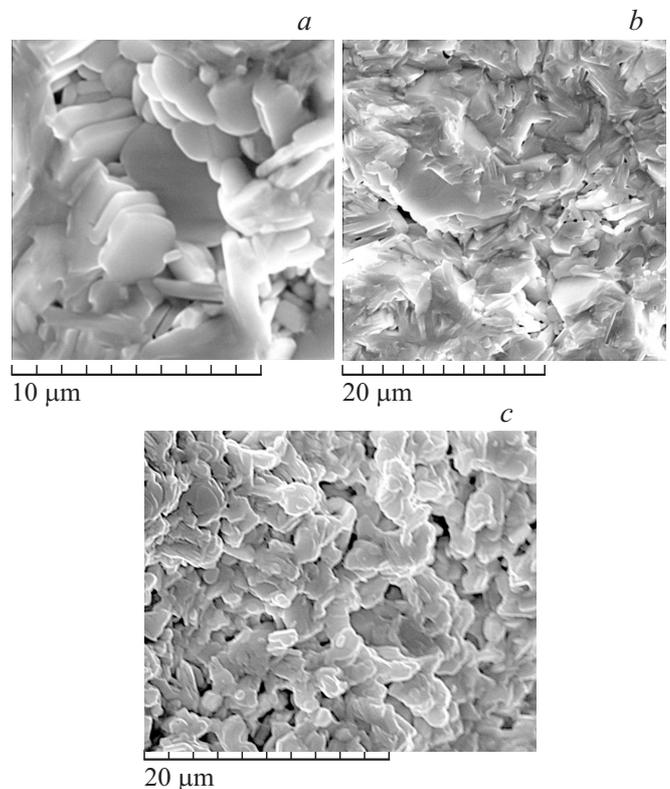
$\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$  и  $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ , несмотря на то что изменения в составе сводятся к замене Co на близкий по ионному радиусу Ni. Как видно из рис. 5, максимум диэлектрической проницаемости  $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$  достигает значений в 1700 (кривая 5), в то время как в  $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$  это значение в 4 раза меньше и составляет около 480 (кривая б). Для того чтобы понять причины такого значительного различия, дополнительно было проведено исследование микроструктуры образцов при помощи метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Как было показано в ряде работ [32–35], на диэлектрические свойства ФА существенное влияние могут оказывать микроструктурные характеристики образцов, такие как плотность, размеры зерен и пористость керамики.

На рис. 7 показаны СЭМ-изображения  $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$  и  $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ . На фотографии хорошо видны пластинчатые зерна, характерные для ФА керамики, размерами порядка 1–3  $\mu\text{m}$  при толщине 0.2–0.5  $\mu\text{m}$  (рис. 7, а). Такая форма зерен



**Рис. 6.** Зависимость температуры Кюри  $T_c$  от значения толеранс-фактора  $t$  для ФА: 1 —  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ , 2 —  $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ , 3 —  $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ , 4 —  $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ , 5 —  $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ , 6 —  $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ , 7 —  $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ , 8 —  $\text{Pb}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ , 9 —  $\text{Pb}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ , 10 —  $\text{Pb}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ .



**Рис. 7.** СЭМ-изображения поверхности изломов керамики  $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$  (а, б) и  $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$  (с).

обусловлена анизотропией кристаллической структуры ФА. Как видно из рис. 7, *b, c*, образец  $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$  характеризуется существенно меньшей пористостью и более крупными размерами зерна, чем в случае  $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{15}$ , несмотря на идентичные условия синтеза. По-видимому, этим можно объяснить существенно более высокое пиковое значение диэлектрической проницаемости. Таким образом, диэлектрические характеристики образцов могут быть существенно улучшены путем оптимизации условий синтеза для каждого состава.

## Список литературы

- [1] B. Aurivillius. *Arkiv Kemi* **1**, 463 (1949).
- [2] B. Aurivillius. *Arkiv Kemi* **1**, 499 (1949).
- [3] B. Aurivillius. *Arkiv Kemi* **2**, 512 (1950).
- [4] B.H. Park, B.S. Kang, S.O. Bu, T.W. Noh, J. Lee, W. Jo. *Nature* **410**, 682 (1999).
- [5] R.K. Kendall, C. Navas, J. K. Thomas. *Chem. Mater.* **8**, 642 (1996).
- [6] G. Centi, S. Perathoner. *Micropor. Mesopor. Mater.* **107**, 3 (2008).
- [7] D. Peng, X. Wang, C. Xu, X. Yao, J. Lin, T. Sun. *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 184 (2013).
- [8] N. Sharma, B.J. Kennedy, M.M. Elcombe, Y. Liu, C.D. Ling. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 025 215 (2008).
- [9] L. Keeney, T. Maity, M. Schmidt, A. Amann, N. Deepak, N. Petkov, S. Roy, M. Pemble, R. Whatmore. *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 2339 (2013).
- [10] G. Geguzina, E. Fesenko, E. Shuvaeva. *Ferroelectrics* **167**, 311 (1995).
- [11] Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Н.В. Дергунова. *Неорганические материалы* **32**, 4, 474 (1996).
- [12] A. Simões, C. Riccardi, M. Ramírez, L. Cavalcante, E. Longo, J.A. Varela. *Solid State Sci.* **9**, 756 (2007).
- [13] X. Zheng, X. Huang, C. Gao. *J. Rare Earths* **25**, 168 (2007).
- [14] J. Zheng, Y. Li, Q. Yang, X. Jing, Q. Yin. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2727 (2005).
- [15] A. Simoes, M. Ramírez, A. Gonzalez, C. Riccardi, A. Ries, E. Longo, J. Varela. *J. Solid State Chem.* **179**, 2206 (2006).
- [16] P. Ferrer, J. Iglesias, A. Castro. *Chem. Mater.* **16**, 1323 (2004).
- [17] А.Т. Шуваев, В.Г. Власенко, Д.С. Дранников, И.А. Зарубин. *Неорганические материалы* **41**, 10, 1231 (2005).
- [18] Г.А. Гегузина, А.Т. Шуваев, Е.Т. Шуваева, Л.А. Шилкина, В.Г. Власенко. *Кристаллография* **50**, 59 (2005).
- [19] В.Г. Власенко, С.В. Зубков, В.А. Шуваева. *ФТТ* **55**, 1, 88 (2013).
- [20] W. Kraus, G. Nolze. *PowderCell for Windows (version 2.3)*. Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany (1999).
- [21] R.L. Smith, J. Snyder. *J. Appl. Cryst.* **12**, 60 (1979).
- [22] V.M. Goldschmidt. *Geochemica veterlun. Norske Videnkap, Oslo* (1927).
- [23] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [24] В.А. Исупов. *ЖНХ* **39**, 731 (1994).
- [25] В.А. Исупов. *Неорганические материалы* **42**, 11, 1353 (2006).
- [26] B.J. Kennedy, Q. Zhou, Ismunandar, Y. Kubota, K. Kato. *J. Solid State Chem.* **181**, 1377 (2008).
- [27] J. Zheng, Y. Li, D. Wang, Q. Yin. *Solid State Commun.* **133**, 553 (2005).
- [28] S.K. Rout, E. Sinha, A. Hussian, J.S. Lee, C.W. Ahn, I.W. Kim, S.I. Woo. *J. Appl. Phys.* **105**, 024 105 (2009).
- [29] H. Yan, H. Zhang, M.J. Reece, X. Dong. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 082 911 (2005).
- [30] E. Subbarao. *Integr. Ferroelectrics.* **12**, 33 (1996).
- [31] Y. Shimakawa, Y. Kubo, Y. Nakagawa, S. Got, T. Kamiyama, H. Asano, F. Izumi. *Phys. Rev. B* **61**, 6559 (2001).
- [32] B. Jiménez, L. Pardo, A. Castro, P. Millán, R. Jiménez, M. Elaatmani, M. Oualla. *Ferroelectrics* **241**, 279 (2000).
- [33] D. Kajewski, Z. Ujma, K. Szot, M. Paweczyk. *Ceram. Int.* **35**, 2351 (2009).
- [34] A. Moure, L. Pardo. *J. Appl. Phys.* **97**, 084 103 (2005).
- [35] H. Zhang, H. Yan, M.J. Reece. *J. Appl. Phys.* **108**, 014 109 (2010).