

04,11

Структура и диэлектрические свойства твердых растворов $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Nb}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$)

© В.Г. Власенко, С.В. Зубков, В.А. Шуваева

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

E-mail: v_vlasenko@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 19 августа 2014 г.)

В окончательной редакции 20 октября 2014 г.)

Исследованы структурные и электрофизические характеристики ряда твердых растворов слоистых перовскитоподобных оксидов $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Nb}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$). Из данных порошковой рентгеновской дифракции установлено, что все соединения получились однофазными, имеющими структуру фаз Ауривиллиуса ($m = 2.5$) с орторомбической кристаллической решеткой (пр. группа $I2cm$, $Z = 2$). Рассмотрены изменения тетрагонального и ромбического искажений перовскитоподобных слоев в соединениях в зависимости от их химического состава. Измерены температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$. Показано, что температура Кюри ТС перовскитоподобных оксидов $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Nb}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$) линейно уменьшается в зависимости от увеличения параметра x . Получены энергии активации носителей заряда в различных температурных интервалах. Обнаружено, что существуют три температурные области с сильно различающейся энергией активации, обусловленные различной природой носителей заряда в исследованных соединениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта ЮФУ „Особенности электронного строения элементов с незаполненными оболочками“ № 213.01-07-2014/11.

1. Введение

Фазы Ауривиллиуса (ФА) [1–3] представляют собой большое семейство висмутсодержащих слоистых перовскитоподобных соединений, химический состав которых описывается общей формулой $A_{m-1}\text{Bi}_2\text{V}_m\text{O}_{3m+3}$. Кристаллическое строение ФА представляет собой чередующиеся слои $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, между которыми находятся m перовскитоподобных слоев $[A_{m-1}\text{V}_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$, где ионы A с большими радиусами (Bi^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Na^+ , K^+ , и Ln^{3+} (лантаниды)) имеют додекаэдрическую координацию, позиции V внутри кислородных октаэдров занимают ионы с малыми радиусами (Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} , Mo^{6+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} и др.). Интерес к ФА не ослабевает из-за их потенциальных практических применений, которые обусловлены их неординарными свойствами. ФА являются перспективными материалами для создания высокотемпературных пьезодатчиков, работающих в экстремальных условиях, а также рассматриваются как элементы для устройств с энергонезависимой сегнетоэлектрической памятью (FeRAM) [4,5] и как мультифункциональные материалы, обладающие магнитными свойствами (мультиферроики) [6,7], фотолюминесценцией [8–10] и др.

Значительная варибельность состава путем замещения ионов A и V и кристаллического строения при изменении количества слоев $m = 1-6$ позволили получить к настоящему времени большое количество ФА [11,12]. Одной из приоритетных задач является определение корреляций между составом, строением и диэлектрическими характеристиками новых ФА. Как

было показано ранее [13], модификация состава хорошо известных ФА путем добавок в небольших количествах донорских легирующих примесей, таких как W^{6+} , V^{5+} , Re^{7+} и др. позволяет снизить количество кислородных вакансий, уменьшить ток утечки, повысить пьезоэлектрические свойства ФА керамики. Также существенно изменяются в сторону увеличения диэлектрическая проницаемость и, в меньшей степени, температура Кюри допированных ФА. Например, W -допированная SBT керамика $\text{SrBi}_2(\text{W}_x\text{Ta}_{1-x})_2\text{O}_9$ ($x = 0-0.2$) продемонстрировала увеличение остаточной поляризации с увеличением концентрации вольфрама до $x \leq 0.075$ [14–18]. Для ФА $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Bi}_2\text{Nb}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ исследовано влияние замещения ниобия на вольфрам на структуру и диэлектрические характеристики [19]. Показано, что температура Кюри уменьшается, а значение пика диэлектрической проницаемости увеличивается по мере увеличения концентрации вольфрама. Такие изменения в диэлектрических характеристиках ФА связывали с увеличением толеранс-фактора для допированных структур, так как W^{6+} имеет меньший ионный радиус (0.60 \AA для координационного числа (КЧ), равного 6) по сравнению с Nb^{5+} (0.64 \AA КЧ = 6 [20]).

$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ относится к полупроводниковым ФА с $m = 2.5$, в которых регулярно чередуются слои исходных ФА $m = 2$ ($\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$) и $m = 3$ ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$). Ранее было обнаружено, что для этого соединения наблюдается значение остаточной поляризации большее, чем для обоих исходных ФА [21].

В настоящей работе исследуется взаимосвязь структурных характеристик и электрофизических свойств

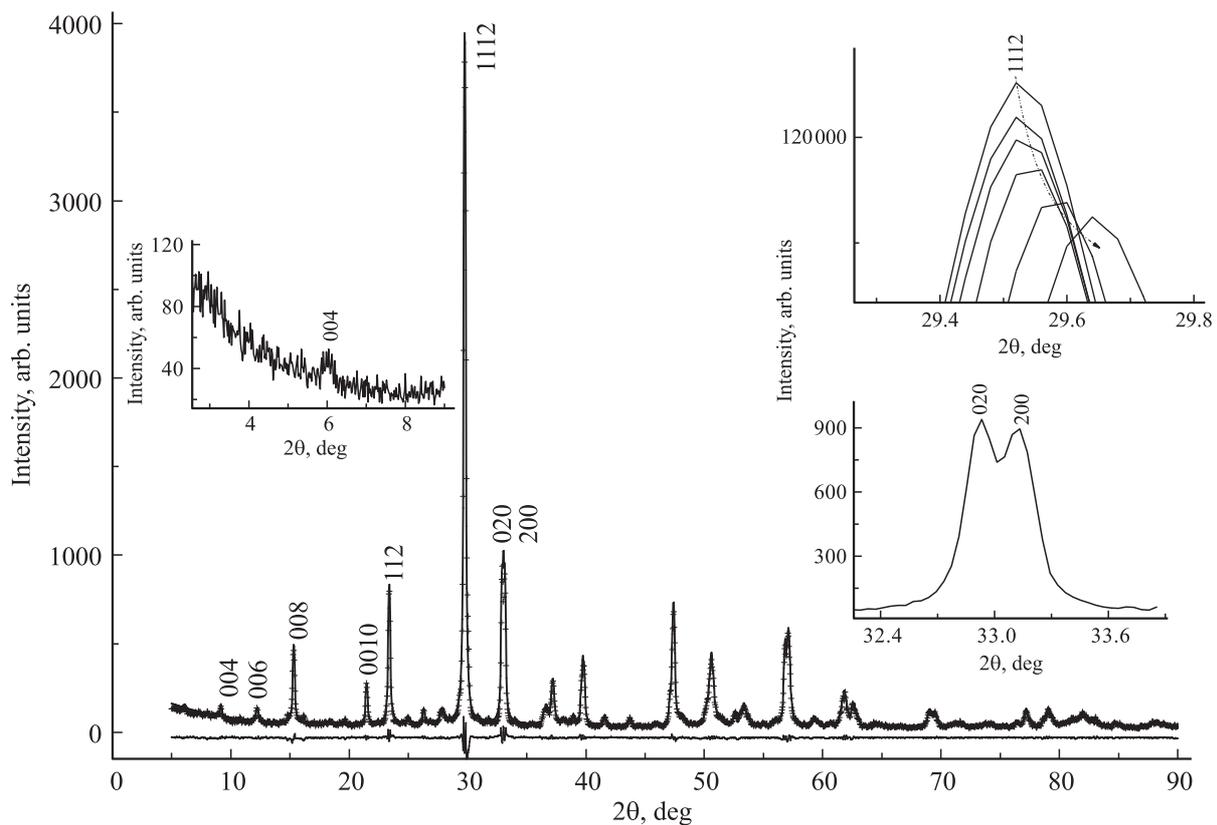


Рис. 1. Экспериментальная кривая (сплошная линия), рассчитанные значения (крестики) и их разность для рентгеновских дифрактограмм порошка для образца $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.1}\text{W}_{0.1}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{21}$. На вставках показаны рефлексы 004 и 020, 200, характерные для дифрактограмм ФА с орторомбической ячейкой и изменение положения рефлекса 1112 для всех образцов.

ряда твердых растворов ФА $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Nb}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$) в зависимости от модификации химического состава. Нами проведены рентгеноструктурные исследования и измерены температурные зависимости диэлектрических характеристик новых ФА в ряду: $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.1}\text{W}_{0.1}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.2}\text{W}_{0.2}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.3}\text{W}_{0.3}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.4}\text{W}_{0.4}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_{21}$.

2. Методика эксперимента

Поликристаллические образцы ФА были синтезированы путем твердофазной реакции соответствующих высококичистых оксидов Bi_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , WO_3 . После взвешивания в соответствии со стехиометрическим составом и тщательного измельчения исходных соединений с добавлением этилового спирта проводился обжиг прессованных образцов при температуре 850°C в течение 2 часов. Затем проводилось повторное измельчение, прессование таблеток диаметром 10 мм и толщиной 1–1.5 мм и окончательный синтез ФА при температуре 1150°C (4 часа).

Рентгеновские дифрактограммы 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 в точке 20 с. Анализ профиля дифрактограммы, определение положений линий, их индентификация (hkl) и уточнение параметров элементарной ячейки были проведены при помощи программы PCW-2.4 [22].

Для проведения диэлектрических измерений на плоские поверхности образцов ФА в форме дисков диаметром 10 мм и толщиной ~ 1 мм наносили электроды, используя Ag–Pt пасту, которую отжигали при 700°C (в течение 1 часа). Для измерения температурных и частотных зависимостей диэлектрических характеристик использовали измеритель иммитанса E7-20 в частотном интервале 1 kHz–1 MHz и в области температур от комнатной до 950°C .

3. Обсуждение результатов

Порошковые дифрактограммы всех исследованных твердых растворов $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Nb}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) соответствовали монофазным ФА с $m = 2.5$ и не содержали каких-либо дополнительных рефлексов. На рис. 1 показана типичная рентгеновская дифрактограмма порошка образца $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.1}\text{W}_{0.1}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{21}$.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки a , b , c и объем V , параметры ромбической Δb и тетрагональной Δc деформаций, средняя величина тетрагонального периода a_T , толеранс-фактор t , c_0 — средняя толщина одинарного перовскитного слоя

Соединение	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	Δb , %	Δc , %	a_T , Å	t	c_0 , Å
Bi ₇ Ti ₄ NbO ₂₁	5.411(4)	5.444(9)	58.0131	1709.329	0.61	-1.43	3.8383	0.9770	3.7834
Bi ₇ Ti _{4.1} W _{0.1} Nb _{0.8} O ₂₁	5.399(5)	5.433(8)	57.906	1698.950	0.63	-1.40	3.8301	0.9777	3.7764
Bi ₇ Ti _{4.2} W _{0.2} Nb _{0.6} O ₂₁	5.397(7)	5.432(1)	57.8444	1696.047	0.63	-1.47	3.8289	0.9784	3.7724
Bi ₇ Ti _{4.3} W _{0.3} Nb _{0.4} O ₂₁	5.392(1)	5.420(4)	57.7603	1688.180	0.52	-1.46	3.8228	0.9792	3.7669
Bi ₇ Ti _{4.4} W _{0.4} Nb _{0.2} O ₂₁	5.401(3)	5.404(1)	57.6529	1682.836	0.05	-1.57	3.8202	0.9799	3.7599
Bi ₇ Ti _{4.5} W _{0.5} O ₂₁	5.410(6)	5.387(7)	57.5455	1677.491	-0.4	-1.69	3.8178	0.9807	3.7529

На вставках к рис. 1 показаны рефлексы 004 и 020, 200, характерные для дифрактограмм ФА с орторомбической ячейкой. На вставке к рис. 1 также показано изменение положения основного рефлекса 1112 в зависимости от x в ряду образцов Bi₇Ti_{4+x}W_xNb_{1-2x}O₂₁. Из этой вставки видно, что с изменением x происходит систематическое смещение основного рефлекса 1112 в сторону больших углов, указывая на уменьшение параметров ячейки при допировании.

Определено, что все полученные ФА кристаллизуются в орторомбической сингонии с пространственной группой элементарной ячейки $I2cm$ (46). Параметры элементарных ячеек и их объем, полученные на основе рентгенодифракционных данных, приведены в табл. 1. Для хорошо известного образца ФА Bi₇Ti₄NbO₂₁ ($x = 0$) найденные параметры элементарной ячейки оказались близкими к полученным ранее $a = 5.4469(4)$ Å, $b = 5.4121(4)$ Å, $c = 58.0429(47)$ Å [23]; $a = 5.45$ Å, $b = 5.42$ Å, $c = 58.1$ Å [24]; $a = 5.44$ Å, $b = 5.40$ Å, $c = 58.1$ Å [25]; $a = 5.442(1)$ Å, $b = 5.404(1)$ Å, $c = 57.990(12)$ Å (монокристалл) [26]. Структуру элементарной ячейки ФА Bi₇Ti₄NbO₂₁ можно описать как чередование вдоль оси c полуячеек исходных фаз $m = 2$ (Bi₃TiNbO₉) и $m = 3$ (Bi₄Ti₃O₁₂), где составляющие блоки BiTiNbO₇ содержат равное количество ионов Ti⁴⁺ и Nb⁵⁺ в перовскитном слое и разделяются слоями Bi₂O₂ с блоками Bi₂Ti₃O₁₀ без ионов ниобия. Эти составляющие блоки BiTiNbO₇ и Bi₂Ti₃O₁₀ сдвинуты относительно направления [100] на 1/2 ячейки. В перовскитных слоях обоих блоков октаэдры имеют как искажения вдоль оси c (растяжение или сжатие), так и наклон вокруг оси a и поворот вокруг оси c [26].

На рис. 2 приведена зависимость параметров ячейки от параметра x . Как видно из рис. 2, величина изменения объема элементарной ячейки в указанном ряду составляет не более, чем 2%. Изменение параметров элементарных ячеек ФА Bi₇Ti_{4+x}W_xNb_{1-2x}O₂₁ обусловлено различием значений радиусов ионов в позициях перовскитоподобных слоев в B , где ионы Nb⁵⁺ ($R_{Nb^{5+}} = 0.64$ Å [20]) замещаются ионами Ti⁴⁺ и W⁶⁺ с меньшими радиусами ($R_W^{6+} = 0.60$ Å, $R_{Ti^{4+}} = 0.605$ Å [20]). Следует заметить, что все это уменьшение объема ячейки происходит исключительно за счет уменьшения параметров b и c ,

в то время как параметр a уменьшался при $x = 0-0.3$ и снова увеличивался при $x = 0.4-0.5$.

Таким образом, параметр a , соответствующий полярному направлению, демонстрирует заметное отрицательное отклонение от линейной зависимости, в то время как изменение параметров b , c и объема V происходит в более близком соответствии с законом Vegarda. Такие эффекты могут быть связаны, в том числе, с частичным упорядочением атомов в перовскитовой подрешетке вследствие значительных различий радиусов атомов, занимающих одинаковые позиции в перовскитовом слое.

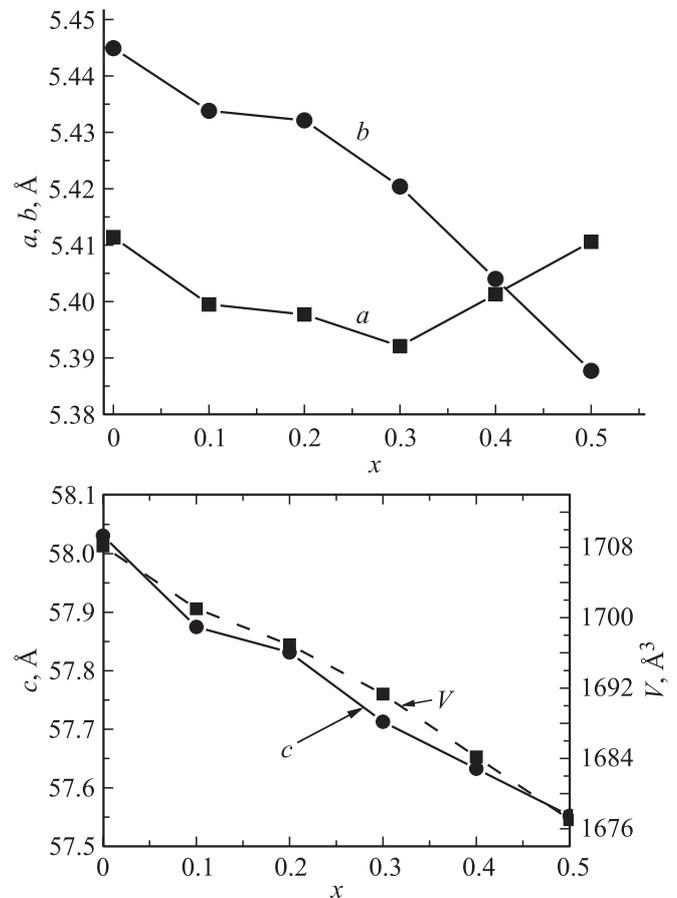


Рис. 2. Зависимость параметров a , b , c и объема V элементарной ячейки синтезированных составов Bi₇Ti_{4+x}W_xNb_{1-2x}O₂₁ ($x = 0-0.5$) от параметра x .

С целью определения степени искажения идеальной перовскитовой структуры в ФА нами определены толеранс-фактор t , параметры ромбической и тетрагональной деформаций, которые приведены в табл. 1. Толеранс-фактор был введен Гольдшмидтом [27] как параметр, определяющий ионную упаковку в кубических ячейках:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)},$$

где R_A и R_B — радиусы катионов в позициях A и B соответственно, R_O — радиус иона кислорода. При расчете t толеранс-фактора в настоящей работе были взяты значения ионных радиусов по Шеннону [20] для соответствующих координационных чисел (КЧ) (O^{2-} (КЧ=6) $R_O = 1.40 \text{ \AA}$, W^{6+} (КЧ=6) $R_W = 0.6 \text{ \AA}$, Nb^{5+} (КЧ=6), $R_{\text{Nb}} = 0.64 \text{ \AA}$, Ti^{4+} (КЧ=6) $R_{\text{Ti}} = 0.605 \text{ \AA}$). Ионный радиус Bi^{3+} для координации с КЧ=12 у Шеннона [20] не приводится, и его значение определяют из радиуса иона с КЧ=8 ($R_{\text{Bi}} = 1.17 \text{ \AA}$), умножая на аппроксимирующий коэффициент 1.18, тогда Bi^{3+} (КЧ=12) $R_{\text{Bi}} = 1.38 \text{ \AA}$. Как видно из табл. 1, все значения толеранс-факторов t для синтезированных ФА находятся в достаточно узком диапазоне 0.9770–0.9807, располагаемся в центре области наибольшей устойчивости кубических структур, характеризующейся значениями $0.9 \leq t \leq 1.0$.

Одними из параметров, характеризующих различную степень искажения кислородных октаэдров перовскитного слоя могут служить полученные значения ромбической $\Delta b = (b-a)/a$ и тетрагональной $\Delta d = (c'-a_T)/a_T$ (где $a_T = (a+b)/a$ — средняя величина тетрагонального периода, $c' = 3c/(8+6m)$ — средняя толщина одинарного перовскитного слоя) деформаций (табл. 1) [28].

Как видно из табл. 1 при изменении значения параметра x от $x = 0-0.4$ в ФА наблюдается существенное уменьшение ромбического искажения псевдоперовскитной ячейки по сравнению с недопированным $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$.

Для всего ряда ФА происходит увеличение толеранс-фактора t , обусловленное уменьшением количества ионов Nb^{5+} с наибольшим ионным радиусом, тогда как средняя величина тетрагонального периода a_T и средняя толщина одинарного перовскитного слоя c_o систематически уменьшается. Для ФА с $x = 0-0.3$ тетрагональное искажение изменяется мало, октаэдры находятся в сжатом состоянии вдоль оси c в псевдоперовскитных боках, для ФА с $x = 0.4, 0.5$ происходит значительное увеличение такого сжатия.

Наряду со структурными исследованиями получены температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости ϵ при различных частотах 50–1000 kHz и энергии активации E_a носителей заряда в широком температурном интервале. На рис. 3 показаны температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ для ФА $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Nb}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$) при 100 kHz. Все зависимости $\epsilon(T)$ демонстрируют две особенности при

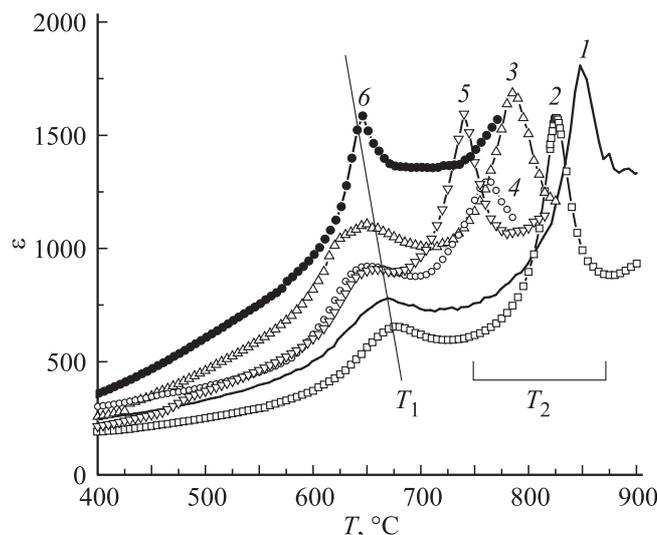


Рис. 3. Температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости ϵ для ФА $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Nb}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$) при 100 kHz: 1 — $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$, 2 — $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.1}\text{W}_{0.1}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{21}$, 3 — $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.2}\text{W}_{0.2}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{21}$, 4 — $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.3}\text{W}_{0.3}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{21}$, 5 — $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.4}\text{W}_{0.4}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{21}$, 6 — $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_{21}$.

температурах T_1 и T_2 , соответствующие величины диэлектрической проницаемости для которых приведены в табл. 2.

Для $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ величины T_1 и T_2 близки к значениям, полученным, например, в [24] (670 и 850°C), [25] (655 и 855°C), [29] (677 и 856°C). Как было показано в [29,30] первый пик $\epsilon(T)$ при T_1 соответствует фазовому переходу из полярной в полярную фазу (сегнетоэлектрик → сегнетоэлектрик). При данном переходе при температурах между T_1 и T_2 происходит снятие искажений для перовскитного блока с $m = 3$ $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, тогда как в перовскитных слоях с $m = 2$ BiTiNbO_7 октаэдры продолжают быть повернуты. При температурах выше T_2 происходит снятие искажений в обоих перовскитоподобных блоках и симметрия ФА близка к $I4/mmm$ [30]. Таким образом, температура T_2 соответствует переходу из полярной в неполярную фазу (сегнетоэлектрик → параэлектрик), т. е. является температурой Кюри T_c .

Таблица 2. Диэлектрические характеристики $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Nb}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$)

Соединение	$\epsilon(T_1/T_2)$ (100 kHz)	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	E_a, eV
$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$	765/1792	664	849	1.74/0.75
$\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.1}\text{W}_{0.1}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{21}$	652/1575	677	826	1.52/0.76
$\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.2}\text{W}_{0.2}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{21}$	1085/1682	645	786	1.24/0.67
$\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.3}\text{W}_{0.3}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{21}$	921/1294	648	770	1.58/0.58
$\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.4}\text{W}_{0.4}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{21}$	909/1586	672	757	1.53/0.56
$\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_{21}$	1579/1362	646	712	1.26/0.46

Замещение ионов B в ФА на ионы с меньшим радиусом обычно приводит к заметным изменениям диэлектрических характеристик этих соединений, хотя и в меньшей степени, чем замещения в кубооктаэдрах A . Соответственно следует ожидать также зависимость T_2 от значений толеранс-фактора t , обусловленную изменением средних ионных радиусов B .

На рис. 4 приведены зависимости T_1, T_2 от x, t для $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Nb}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$), которые оказались практически линейными, что хорошо согласуется с результатами [23]. Однако следует обратить внимание, что уменьшение T_2 при увеличении содержания вольфрама значительно сильнее (уменьшение почти на 137 К) по сравнению с $T_1(x)$ (уменьшение всего около 20 К). Одним из объяснений различий в зависимостях $T_1(x), T_2(x)$ может быть предположение, что замещение в кислородных октаэдрах ионов Nb^{5+} и/или Ti^{4+} на W^{6+} происходит, в основном, в наиболее искаженном перовскитном слое $m = 2$ BiTiNbO_7 и, в меньшей степени, в более симметричном $m = 3$ $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Что характерно, в случае замещения ионов, находящихся в позициях A в ФА, поведение $T_1(x), T_2(x)$ зависимостей прямо противоположное [31].

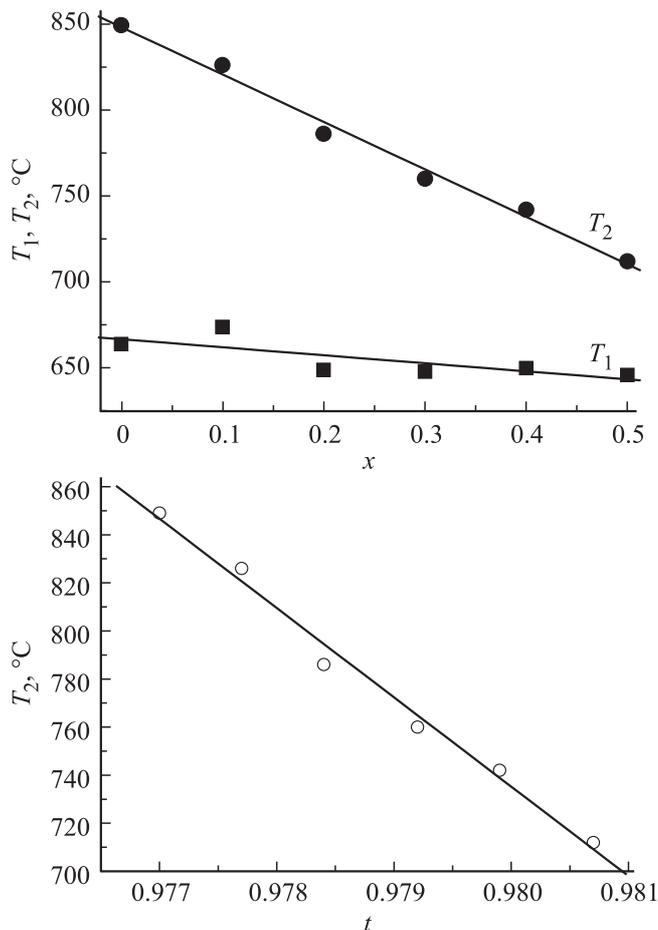


Рис. 4. Зависимости температур T_1, T_2 диэлектрических максимумов $\varepsilon(T)$ от x и T_2 от толеранс-фактора t для $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Nb}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$).

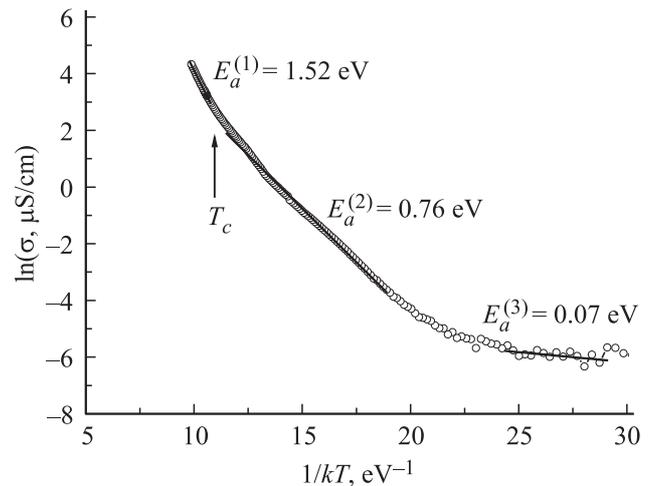


Рис. 5. Зависимость $\ln(\sigma)$ от $1/kT$ для образца $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.1}\text{W}_{0.1}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{21}$.

Величины максимумов диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ не проявляют какой-нибудь зависимости от состава ФА $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Nb}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$) (табл. 2). Следует отметить, что в более ранних диэлектрических исследованиях такой системы твердых растворов [23] также не наблюдалось какой-либо зависимости. Так как величина $\varepsilon(T)$ зависит от многих факторов: состава, размера зерна, пористости, наличия вакансий и др., то совокупность всех этих факторов нивелирует такую зависимость.

Полученные значения энергии активации носителей заряда E_a в $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Nb}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$) представлены в табл. 2. Энергия активации E_a определялась из уравнения Аррениуса: $\sigma = \left(\frac{A}{T}\right) \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$, где σ — удельная проводимость, k — постоянная Больцмана, A — константа. Типичная зависимость $\ln \sigma$ от $1/kT$ (на частоте 100 kHz) из которой определялись значения E_a показана на рис. 5 для ФА $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Nb}_{1-2x}\text{O}_{21}$.

Хорошо видно из рис. 5, что существуют три температурные области, в которых E_a имеет существенно различные значения. Для двух высокотемпературных областей, характеризующихся высокими значениями энергий активации носителей заряда, значения $E_a^{(1)} > E_a^{(2)}$ отличаются почти в два раза, причем граница изменения энергии активации близка к температуре фазового перехода T_2 . Необходимо отметить, что значения $E_a^{(2)}$, соответствующие проводимости в широкой области температур от 300 °C до T_2 систематически уменьшаются при увеличении допирования W^{6+} для всех членов ряда $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Nb}_{1-2x}\text{O}_{21}$, тогда как в высокотемпературной области выше T_2 для $E_a^{(1)}$ такой зависимости не наблюдается. Как известно [32–34], для ФА в широкой области температур определяющим является ионная электропроводность, осуществляющаяся по механизму перескока ионов кислорода на существующие вакансии в кристаллической решетке. Такая собственная про-

димность характеризуется относительно высокими значениями энергий активации $E_a^{(2)}$ носителей заряда около 1 eV. Допирование ФА различными катионами может приводить к изменению их проводимости как в сторону увеличения, когда образуются дополнительные кислородные вакансии, так и в сторону уменьшения, когда происходит связывание этих вакансий с допированными ионами металлов. Систематическое уменьшение $E_a^{(2)}$ в ряду $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Nb}_{1-2x}\text{O}_{21}$ с увеличением содержания катионов W^{6+} , приводящее к увеличению проводимости, указывает на первый механизм изменения проводимости в этих ФА. Полученным значениям $E_a^{(2)}$ для исследованного ряда $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Nb}_{1-2x}\text{O}_{21}$ близки к характерным значениям энергии активации для кислородных вакансий в ФА около 0.5–1.0 eV [32–33]. Природа проводимости в ФА при температурах выше T_2 , с более высокими значениями $E_a^{(1)} > 1.5$ eV требует дополнительных исследований.

В области низких температур проводимость определяется, в основном, примесными дефектами, имеющими очень малые значения энергии активации $E_a^{(3)}$, порядка нескольких сотых eV.

4. Заключение

Методом твердофазной реакции получена серия перовскитоподобных слоистых оксидов висмута $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.1}\text{W}_{0.1}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.2}\text{W}_{0.2}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.3}\text{W}_{0.3}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.4}\text{W}_{0.4}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_{21}$. Проведенные рентгеноструктурные исследования продемонстрировали, что все соединения имеют структуру фаз Ауривиллиуса ($m = 2.5$) с орторомбической кристаллической решеткой (пр. группа $I2cm$, $Z = 2$). Исследование деталей искажений в строении ФА показало, что при увеличении x от 0 до 0.4 наблюдается существенное уменьшение ромбического искажения псевдоперовскитной ячейки по сравнению с недопированным $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$. При этом октаэдры находятся в сжатом состоянии вдоль оси c и такое тетрагональное искажение изменяется мало вплоть до ФА с $x = 0.4$, 0.5, в которых происходит значительное увеличение такого сжатия. Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Nb}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$) имеют две аномалии, низкотемпературная из которых соответствует фазовому переходу сегнетоэлектрик-сегнетоэлектрик, тогда как высокотемпературная ассоциируется с температурой Кюри, соответствующей переходу сегнетоэлектрик-параэлектрик. Обе эти аномалии линейно уменьшаются в зависимости от увеличения параметра x — степени допирования. Изучение особенностей проводимости ФА продемонстрировало, что во всех соединениях существуют три температурные области с сильно различающейся энергией активации, что обусловлено различной природой носителей заряда в исследованных соединениях.

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.D. Bu, T.W. Noh, J. Lee, W. Jo. Nature **401**, 682 (1999).
- [5] A.P. de Araujo, J.D. Cuchiaro, L.D. Mcmillan, M.C. Scott, J.F. Scott. Nature **374**, 627 (1995).
- [6] X. Chen, J. Xiao, Y. Xue, X. Zeng, F. Yang, P. Su. Ceram. Int. **40**, 2635 (2014).
- [7] V.G. Vlasenko, V.A. Shuvaeva, S.I. Levchenkov, Ya.V. Zubavichus, S.V. Zubkov. J. Alloys Comp. **610**, 184 (2014).
- [8] H. Zou, X. Hui, X. Wang, D. Peng, J. Li, Y. Li, X. Yao. J. Appl. Phys. **114**, 223 103 (2013).
- [9] H. Nakajima, T. Mori, S. Itoh, M. Watanabe. Solid State Commun. **129**, 421 (2004).
- [10] F. Gao, G.J. Ding, H. Zhou, G.H. Wu, N. Qin, D.H. Bao. J. Electrochem. Soc. **158**, 5, G128 (2011).
- [11] V.G. Vlasenko, A.T. Shuvaev, D.S. Drannikov. Powder Diffr. **20**, 1 (2005).
- [12] А.Т. Шуваев, В.Г. Власенко, Д.С. Дранников, И.А. Зарубин. Неорган. материалы **41**, 1085 (2005).
- [13] И.А. Зарубин, В.Г. Власенко, А.Т. Шуваев, Г.П. Петин, Е.Т. Шуваева. Изв. РАН. Сер. физ. **72**, 10, 1486 (2008).
- [14] I. Coondoo, S.K. Agarwal, A.K. Jha. Mater. Res. Bull. **44**, 1288 (2009).
- [15] I. Coondoo, N. Panwar b, A.K. Jha. Phys. B **406**, 374 (2011).
- [16] J.K. Kim, T.K. Song, S.S. Kim, J. Kim. Mater. Lett. **57**, 4, 964 (2002).
- [17] W.T. Lin, T.W. Chiu, H.H. Yu, J.L. Lin, S. Lin. J. Vac. Sci. Technol. A **21**, 787 (2003).
- [18] Y. Wu, S.J. Limmer, T.P. Chou, C. Nguyen, G.Z. Cao. J. Mat. Sci. Lett. **21**, 947 (2002).
- [19] C. Long, H. Fan, M. Li, Q. Li. Cryst. Eng. Comm. **14**, 7201 (2012).
- [20] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 75 (1976).
- [21] Z.G. Yi, Y. Wang, Y.X. Li, Q.R. Yin. J. Appl. Phys. **99**, 114 101 (2006).
- [22] W. Kraus, G. Nolze. PowderCell for Windows. Version 2.3. Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany. (1999).
- [23] A. Yokoi, H. Ogawa. Mater. Sci. Eng. B **129**, 80 (2006).
- [24] S. Horiuchi, T. Kikuchi, M. Goto. Acta Cryst. A **33**, 701 (1977).
- [25] P. Duran, F. Capel, C. Moure, M. Villegas, J.F. Fernandez, J. Tartaj, A.C. Caballero. J. Eur. Ceram. Soc. **21**, 1 (2001).
- [26] D. Mercurio, G. Trolliard, T. Hansen, J.P. Mercurio. Int. J. Inorg. Mater. **2**, 5, 397 (2000).
- [27] V.M. Goldschmidt. Geochemica Veterlun. Norske Videnkap, Oslo, (1927).
- [28] В.А.Исупов. ЖНХ **39**, 5, 731 (1994).
- [29] F. Chu, D. Damjanovic, O. Steiner, N. Setter. J. Am. Ceram. Soc. **78**, 3142 (1995).
- [30] P. Boullay, D. Mercurio. Integ. Ferroelectr. **62**, 149 (2004).
- [31] C. Shao, Y. Lu, D. Wang, Y. Li. J. Europ. Ceram. Soc. **32**, 3781 (2012).
- [32] K.R. Kendall, J.K. Thomas, H.C. Zur Loye. Chem. Mater. **7**, 1, 50 (1995).
- [33] C. Navas, H.L. Tuller, H.-C. Zur Loye. J. Europ. Ceram. Soc. **19**, 737 (1999).
- [34] Н.А. Ломанова, В.В. Гусаров. Наносистемы: физика, химия, математика **3**, 6, 112 (2012).