

04,06

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

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

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

E-mail: v_vlasenko@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 2 июня 2015 г.)

Методом твердофазной реакции из оксидов металлов синтезирован ряд твердых растворов $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$). Исследованы кристаллическая структура, электрофизические характеристики и микроструктура полученных керамических образцов. По данным порошковой рентгеновской дифракции установлено, что все соединения являются однофазными, имеющими структуру смешаннослойных фаз Ауривиллиуса ($m = 2.5$) с орторомбической кристаллической решеткой (пр. группа $I2cm$, $Z = 2$). Получены температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ соединений, из которых обнаружено, что температура Кюри T_C перовскитоподобных оксидов $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$) линейно уменьшается в зависимости от увеличения параметра замещения x . Получены энергии активации носителей заряда в различных температурных интервалах.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутренних грантов ЮФУ № 213.01-07-2014/11ПЧВГ „Особенности электронного строения элементов с незаполненными оболочками“ и № 213.01-2014/011ВГ „Устойчивость веществ и материалов в различных твердофазных состояниях“.

1. Введение

Слоистые перовскитоподобные оксиды висмута со структурой фаз Ауривиллиуса (ФА) известны не одно десятилетие [1,2], но и до настоящего времени интерес к ним не ослабевает из-за их потенциальных практических применений. ФА являются перспективными материалами для изготовления высокотемпературными пьезодатчиков, работающих в экстремальных условиях, рассматриваются как элементы для сегнетоэлектрических запоминающих устройств (FeRAM) [3,4], как мультифункциональные материалы, обладающие магнитными свойствами (мультиферроики) [5,6], фотолуминесценцией [7] и др. В настоящее время количество известных ФА достигает несколько сотен и продолжает увеличиваться. Химический состав ФА можно представить общей формулой $A_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$, их кристаллическое строение представляет собой чередующиеся слои $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, между которыми находятся m перовскитоподобных слоев $[\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$, 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 B 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.). Помимо ФА с целочисленными значениями $m = 1-6$, где происходит чередование перовскитоподобных слоев одинаковой толщины, синтезирован ряд смешаннослойных ФА, кристаллическая структура которых строится путем регулярного чередования слоев, различающихся на 1. Так, в работах Кикучи и др. [8,9] представлены такие смешаннослойные ФА с $m = 1.5$ $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Nb}_2\text{WO}_{15}$, $m = 2.5$ $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{TaO}_{21}$,

$\text{SrBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$, $\text{BaBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$, $m = 3.5$ $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$, $\text{BaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$, $\text{PbBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$. Известны ФА с $m = 4.5$ $\text{Bi}_4\text{Pb}_{1.5}\text{Ti}_{4.5}\text{O}_{16.5}$ и $\text{Bi}_5\text{Ca}_{0.5}\text{GaTi}_{3.5}\text{O}_{16.5}$ [10]. Все эти соединения можно представить в виде суммы двух целочисленных ФА, например, в $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{TaO}_{21}$ регулярно чередуются слои исходных ФА $m = 2$ ($\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$) и $m = 3$ ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$).

Одним из способов модификации состава ФА является ионное замещение в позициях как A , так и B кристаллической решетки донорскими примесями, такими как W^{6+} , V^{5+} , Re^{7+} и др., имеющими подходящий ионный радиус. Такое замещение эффективно влияет на электрофизические характеристики ФА, например, снижает количество кислородных вакансий, уменьшает ток утечки, улучшает пьезоэлектрические свойства керамики. Также существенно изменяются диэлектрическая проницаемость и, в меньшей степени, температура Кюри T_C допированных ФА [11]. 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 $x \leq 0.075$ [12,13]. 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 [14]. Показано, что температура Кюри T_C уменьшается, а значение пика диэлектрической проницаемости увеличивается по мере увеличения концентрации вольфрама. Получена серия ФА $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{W}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{12}$ [15], для которой обнаружено систематическое небольшое уменьшение T_C и резкое увеличение электрического сопротивления с увеличением W/Nb допирования. Для ФА $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.9}\text{W}_{0.05}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ получен пьезоэлектрический коэффициент $d_{33} = 22.8$ pC/N, значительно превышающий

таковой для исходного $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ $d_{33} = 3.5$ pC/N. Допированные W твердые растворы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}-\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ продемонстрировали очень высокое значение остаточной поляризации $2Pr = 43.2$ mC/cm², которое в 2.5 раза больше, чем недопированное соединение [16].

В работах [17,18] исследованы смешаннослойные ФА $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Nb}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$), для которых определены структурные и диэлектрические характеристики в зависимости от степени допирования W/Nb. Керамика $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.9}\text{W}_{0.05}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ имела достаточно высокий среди ФА пьезоэлектрический коэффициент ($d_{33} = 22.8$ pC/N), большое значение остаточной поляризации ($2Pr = 26.8$ mC/cm² при 200°C) вместе с высокой температурой Кюри ($T_C = 635^\circ\text{C}$).

В настоящей работе синтезирован ряд твердых растворов ФА $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$), который является изоморфным ранее полученному $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Nb}_{1-2x}\text{O}_{21}$ [18]. Ta и Nb представляют очень схожие физические и химические свойства и имеют одинаковые валентности и ионные радиусы. Представляет интерес, как изоморфные замещения ниобия на тантал скажутся на структурных и электрофизических характеристиках полученных ФА.

2. Методика эксперимента

Поликристаллические образцы ФА $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{TaO}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.1}\text{W}_{0.1}\text{Ta}_{0.8}\text{O}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.2}\text{W}_{0.2}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.3}\text{W}_{0.3}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.4}\text{W}_{0.4}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_{21}$ были синтезированы путем твердофазной реакции соответствующих высокочистых оксидов Bi_2O_3 , TiO_2 , Ta_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 850–900°C (2 часа). Затем проводилось повторное измельчение, прессование таблеток диаметром 10 mm и толщиной 1–1.5 mm и окончательный синтез ФА при температуре 1050–1100°C (3 часа).

Рентгеновские дифрактограммы получены на дифрактометре ДРОН-4 с приставкой для порошковой дифракции ПП-13 и рентгеновской трубкой БСВ21-Cu. $\text{CuK}\alpha_1$, α_2 -излучение выделялось из общего спектра с помощью Ni-фильтра. Регистрация дифрактограмм осуществлялась в интервале 2θ -углов от 5° до 90° с шагом 0.02° и экспозицией в точке 20 s. Анализ профиля дифрактограммы, определение положений линий, их индентирование (hkl) и уточнение параметров элементарной ячейки было проведено при помощи программы PCW-2.4 [19]. 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 16 параметров: 8 параметров фона, 3 параметра формы

линий, смещение нуля гониометра, шкальный фактор, 3 параметра элементарной ячейки.

Для проведения диэлектрических измерений на плоские поверхности образцов ФА в форме дисков диаметром 10 mm и толщиной ~ 1 mm наносили электроды, используя Ag–Pt-пасту, которую отжигали при 700°C (1 h). Для измерения температурных и частотных зависимостей диэлектрических характеристик использовали измеритель иммитанса E7-20 в частотном интервале 100 kHz–1 kHz и в области температур от комнатной до 950°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

3.1. Кристаллическая структура. На рис. 1 показаны рентгеновские дифрактограммы порошков твердых растворов $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$). Дифрактограммы всех образцов содержат только пики, отвечающие ФА. Определено, что все полученные соединения кристаллизуются в орторомбической сингонии с пространственной группой элементарной ячейки $I2cm$ (46). Параметры элементарных ячеек и их объем, полученные на основе порошковых рентгенодифракционных данных, приведены в табл. 1.

Для ФА $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{TaO}_{21}$ ($x = 0$) найденные параметры элементарной ячейки можно сопоставить с полученными ранее $a = 5.433$ Å, $b = 5.466$ Å, $c = 29.08$ Å [9] и $a = 5.431$ Å, $b = 5.409$ Å, $c = 29.08$ Å [20].

Из данных табл. 1 следует, что найденные нами значения для $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{TaO}_{21}$ $a = 5.4592$ Å, $b = 5.4268$ Å, $c = 58.0972$ Å более близки к полученным Т. Кикучи [9]

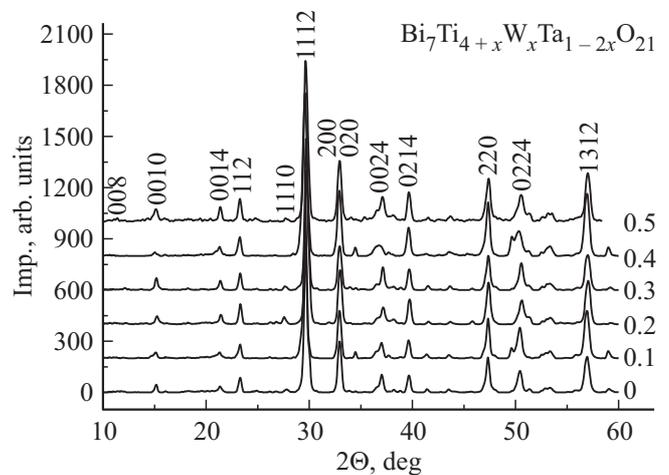


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошка образцов $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$) (пр. гр. $I2cm$).

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки a , b , c , V и значения толеранс-фактора t для ФА $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$)

Соединение	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	t
$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{TaO}_{21}$	5.4592	5.4268	58.0972	1721.19	0.9770
$\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.1}\text{W}_{0.1}\text{Ta}_{0.8}\text{O}_{21}$	5.4525	5.4206	58.0224	1714.90	0.9777
$\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.2}\text{W}_{0.2}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{21}$	5.4502	5.4239	57.9073	1711.81	0.9784
$\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.3}\text{W}_{0.3}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{21}$	5.4432	5.4155	57.8624	1705.64	0.9792
$\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.4}\text{W}_{0.4}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{21}$	5.4362	5.41381	57.7541	1699.72	0.9799
$\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_{21}$	5.4316	5.4015	57.6392	1691.07	0.9807

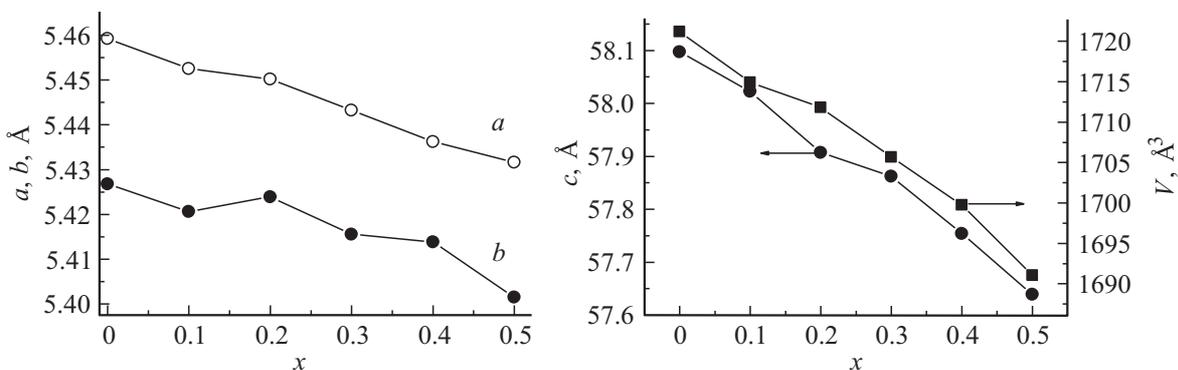
с учетом удвоения параметра c . Для ФА $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_{21}$ полученные значения параметров элементарной ячейки близки к ранее полученным значениям $a = 5.4061(11)$ Å, $b = 5.4226(12)$ Å, $c = 57.9278(111)$ Å [17] и $a = 5.412$ Å, $b = 5.396$ Å, $c = 29.01$ Å [21].

На рис. 2 приведена зависимость параметров элементарной ячейки a , b , c и объема V ФА $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_{21}$ от параметра x . Как видно из рис. 2, величины параметров элементарных ячеек в указанном ряду претерпевают систематическое линейное уменьшение по мере увеличения параметра x . Изменение параметров элементарных ячеек ФА $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_{21}$ обусловлено различием значений радиусов ионов в позициях B перовскитоподобных слоев, где ионы Ta^{5+} ($R_{\text{Ta}^{5+}} = 0.64$ Å) замещаются ионами W^{6+} и Ti^{4+} с меньшими радиусами: ($R_{\text{W}^{6+}} = 0.60$, $R_{\text{Ti}^{4+}} = 0.605$ Å [22]).

В табл. 1 приведены также значения толеранс-фактора t , которые служат критерием стабильности полученных ФА. Толеранс-фактор был введен Гольдшмидтом [23] 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 [22] для соответствующих координационных чисел (КЧ) (O^{2-} ($K = 6$))

**Рис. 2.** Зависимость параметров a , b , c и объема V элементарной ячейки синтезированных составов $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$) от параметра x .

$R_{\text{O}} = 1.40$ Å, W^{6+} ($K = 6$) $R_{\text{W}} = 0.6$ Å, Ta^{5+} ($K = 6$) $R_{\text{Ta}} = 0.64$ Å, Ti^{4+} ($K = 6$) $R_{\text{Ti}} = 0.605$ Å). Ионный радиус Bi^{3+} для координации с $K = 12$ у Шеннона [22] не приводится, и его значение определяют из радиуса иона с $K = 8$ ($R_{\text{Bi}} = 1.17$ Å), умножая на аппроксимирующий коэффициент 1.18, тогда Bi^{3+} ($K = 12$) $R_{\text{Bi}} = 1.38$ Å. Для фаз с кубической структурой интервал t составляет 0.9–1, для соединений с орторомбической структурой интервал t шире 0.71–1.0. Как видно из табл. 1, все значения толеранс-факторов t для синтезированных ФА находятся в достаточно узком диапазоне 0.9770–0.9807, располагающемся в области наибольшей устойчивости.

3.2. Электронная микроскопия. На рис. 3 показаны электронно-микроскопические изображения поверхности изломов керамик $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0.2-0.8$). На всех изображениях можно видеть, что керамические образцы состоят из плоских зерен, характерных для образцов ФА. Эти плоские зерна образуются в процессе их высокоанизотропного роста, когда скорость роста в направлении, перпендикулярном c -оси, значительно превышает такую вдоль c -оси [24]. Толщина зерен в образцах $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0.2-0.8$) составляла около 4–5 нм, что более чем на порядок меньше чем их диаметр 40–80 мкм. Можно также заметить, что с увеличением содержания W в образце размеры зерен уменьшаются. Такое влияние на морфологию зерен в ФА керамиках было отмечено в случае их допирования высокочarged ионами W^{6+} , V^{5+} , Ta^{5+} и др. Уменьшение размера зерна связывают с уменьшением

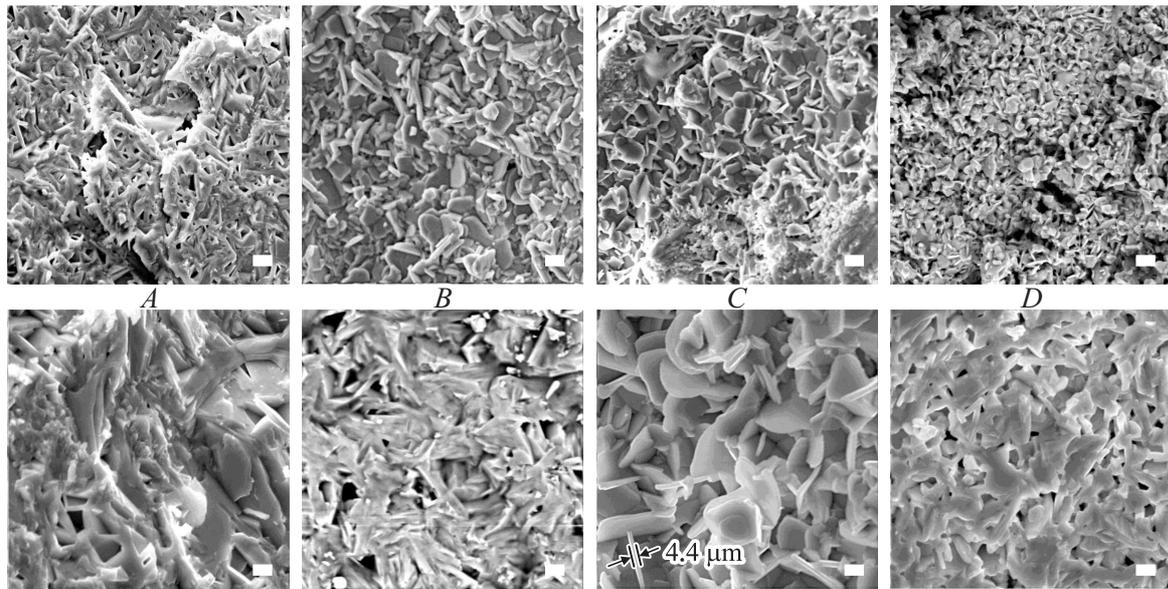


Рис. 3. СЭМ-изображения во вторичных электронах микроструктуры поверхности излома керамики $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_{21}$: $A - x = 0.2$, $B - x = 0.4$, $C - x = 0.6$, $D - x = 0.8$ при различных увеличениях (масштабный отрезок $50 \mu\text{m}$ — верхняя панель и $20 \mu\text{m}$ — нижняя панель).

в этом случае числа кислородных вакансий, что замедляет их мобильность и, в свою очередь, подавляет диффузию ионов, необходимую для роста зерна [25]. Другим предположением роста зерна при допировании является возможность образования на границах зерен при их кристаллизации промежуточных легкоплавких фаз, способствующих росту зерна.

3.3. Диэлектрические измерения. Наряду со структурными исследованиями получены температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ при различных частотах $100 \text{ kHz} - 1000 \text{ kHz}$ и энергии активации E_a носителей заряда в широком температурном интервале. На рис. 4 показаны температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ и диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(T)$ для ФА $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$) при $0.1-1.0 \text{ MHz}$. Все $\varepsilon(T)$ демонстрируют две аномалии при температурах T_1 и T_2 , характеристики которых приведены в табл. 2. Зависимость потерь $\text{tg } \delta(T)$ при

соответствующих температурах T_1 и T_2 также имеют минимумы.

Для $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{TaO}_{21}$ T_1 и T_2 близки к значениям, полученным ранее [9,20]. Общеизвестно для смешанно-слоистых ФА, что первый пик $\varepsilon(T)$ при T_1 соответствует фазовому переходу из полярной в полярную фазу (сегнетоэлектрик \rightarrow сегнетоэлектрик), тогда как температура T_2 соответствует переходу из полярной в неполярную фазу (сегнетоэлектрик \rightarrow параэлектрик), т.е. является температурой Кюри. Подтверждением существования таких структурных фазовых переходов служит также уменьшение диэлектрических потерь при соответствующих температурах, что проявляется в виде локальных минимумов на $\text{tg } \delta(T)$ (рис. 4).

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. 5 приведены зависимость T_2 от x (или t) для $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$), которая оказалась практически линейной, уменьшаясь с увеличением степени допирования. Следует обратить внимание, что уменьшение T_2 при увеличении содержания вольфрама значительно сильнее по сравнению с $T_1(x)$ (табл. 2). Причиной в различном поведении $T_1(x)$, $T_2(x)$ зависимостей является гипотеза, что замещение в кислородных октаэдрах на W^{6+} происходит, в основном, в наиболее искаженном перовскитном слое $m = 2$ BiTiTaO_7 и в меньшей степени в более симметричном $m = 3$ $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Для сопоставления на рис. 5 также

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

Соединение	$\varepsilon/\varepsilon_0(T_1/T_2)$ (100 kHz)	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	E_a, eV
$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{TaO}_{21}$	765/1792	647	787	0.79
$\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.1}\text{W}_{0.1}\text{Ta}_{0.8}\text{O}_{21}$	652/1575	651	780	0.74
$\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.2}\text{W}_{0.2}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{21}$	1085/1682	660	762	0.72
$\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.3}\text{W}_{0.3}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{21}$	921/1294	663	751	0.70
$\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.4}\text{W}_{0.4}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{21}$	909/1586	662	737	0.69
$\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_{21}$	1579/1362	645	712	0.48

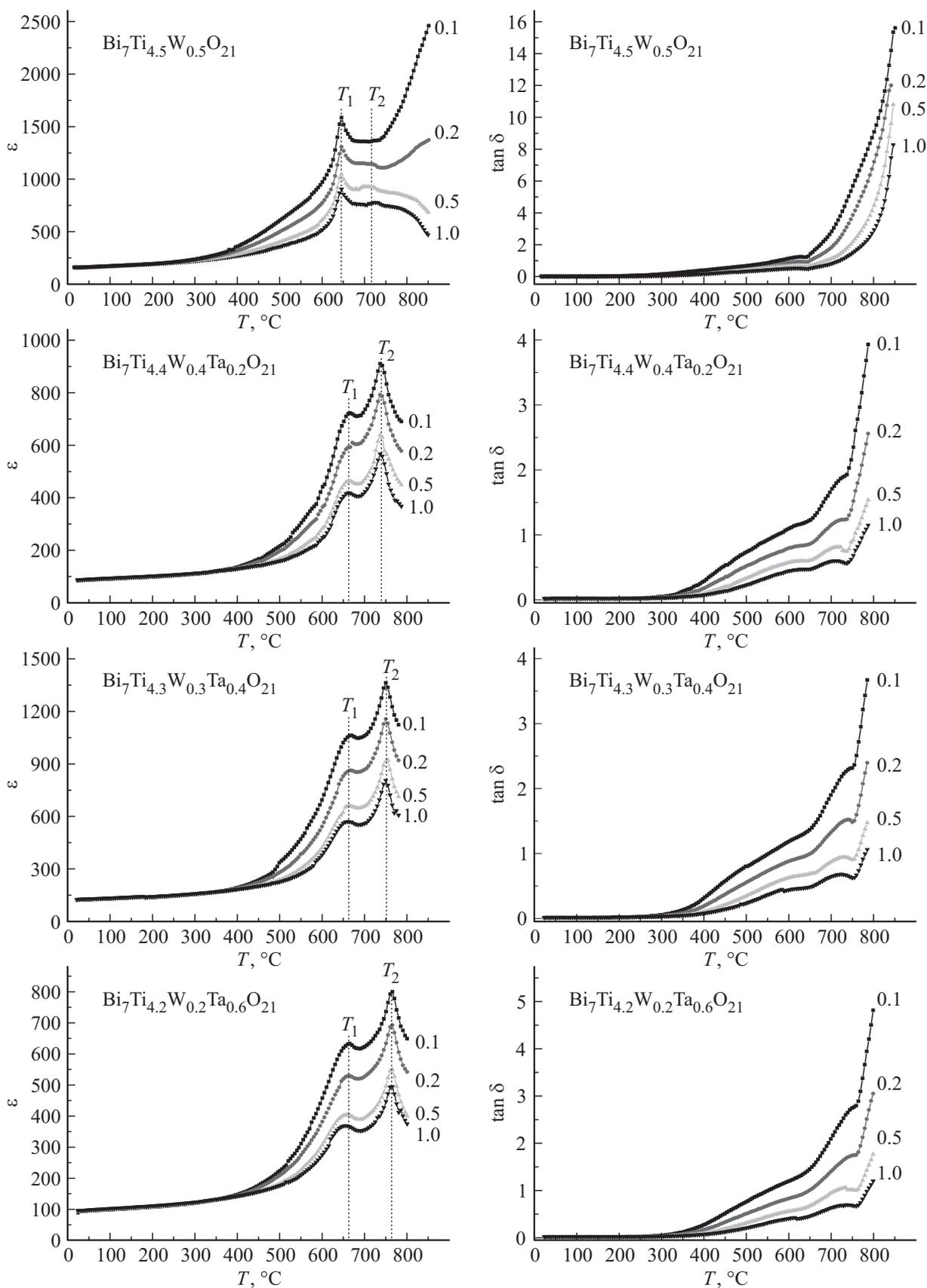


Рис. 4. Температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости ϵ и потерь $\text{tg } \delta$ для ФА $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$) при 0.1–1.0 МГц.

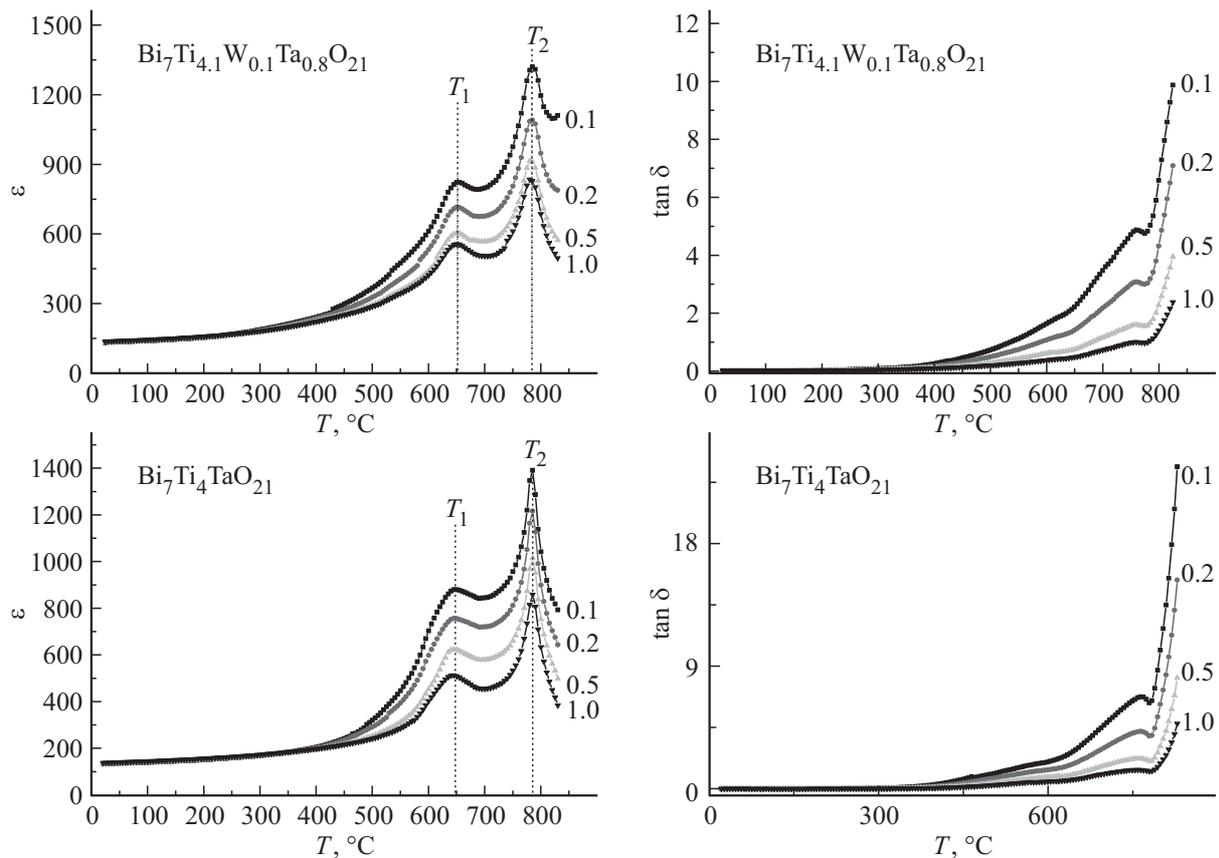


Рис. 4 (продолжение).

приведена зависимость $T_2(x)$ для изоморфного ряда $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Nb}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$) [18]. Хорошо видно, что несмотря на одинаковость ионных радиусов и валентностей Ta^{5+} и Nb^{5+} , температура Кюри T_2 для ФА с ниобием заметно выше по сравнению с ФА с танталом. Такое уменьшение наблюдается и для других

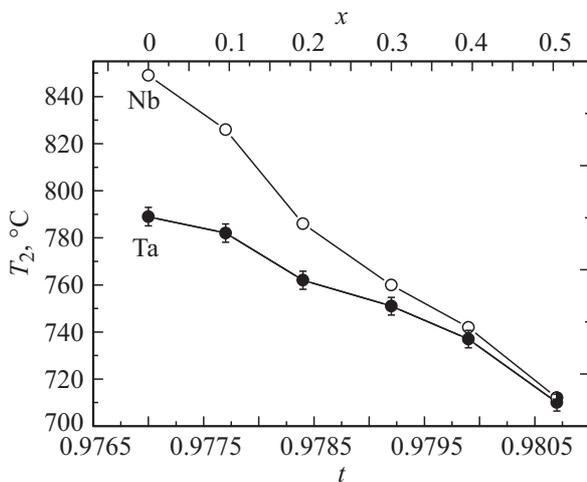


Рис. 5. Зависимость температуры T_2 для $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_{21}$ и $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Nb}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$) [18] от толеранс-фактора t и состава x .

ФА, например, $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($T_2 = 440^\circ\text{C}$) и $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($T_2 = 300^\circ\text{C}$) [26]. Так как $\text{Nb } 4d$ АО (атомная орбиталь) имеет меньший радиус по сравнению с $\text{Ta } 5d$ АО, гибридизация между $\text{Nb } 4d$ АО и $\text{O } 2p$ АО выше, чем между $\text{Ta } 5d$ АО и $\text{O } 2p$ АО, что приводит к увеличению энергии связи и соответственно ковалентности. Таким образом, при замещении в B -позиции кислородного октаэдра ФА на ионы с более высокой nd электронной оболочкой обычно происходит уменьшение искажения решетки, что приводит к уменьшению температуры Кюри. Следует ожидать, что замена Ti^{4+} ($3d$ АО) на ионы с более высокими электронными nd конфигурациями ($4d$ для Nb^{5+} и $5d$ для W^{6+}) также приводит к уменьшению искажения решетки и падению температуры Кюри [26,27,28].

Получены значения энергии активации носителей заряда E_a в $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$) (табл. 2). Типичные зависимости $\ln \sigma$ от $1/kT$, из которой определялись значения E_a , показаны на рис. 6 для ФА $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_{21}$.

Можно выделить две температурные области, в которых E_a имеет существенно различные значения. Это обусловлено тем, что в высокотемпературной области основными носителями заряда в ФА являются собственные дефекты, преимущественно вакансии по кислороду, образование которых требует больших значений активационной энергии E_a^1 , примерно ~ 1 eV. Для $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0.2-0.8$) энергии активации

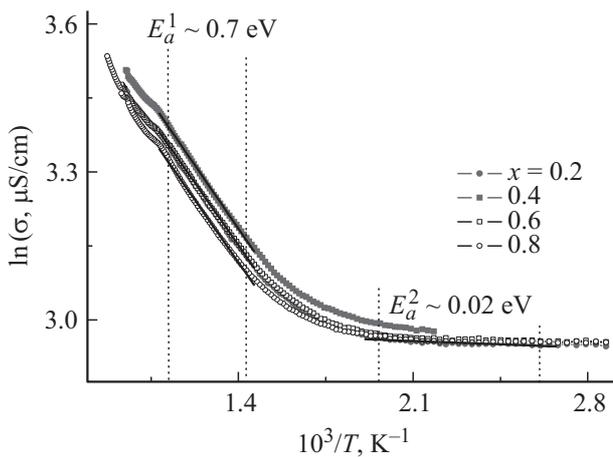


Рис. 6. Зависимость $\ln(\sigma)$ от $1000/T$ для образцов $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0.2-0.8$).

носителей тока близки для всех членов ряда ~ 0.7 eV, но имеют тенденцию к уменьшению по мере увеличения допирования W^{6+} . В области низких температур проводимость определяется в основном примесными дефектами, имеющими очень малые значения энергии активации E_a^2 , порядка нескольких сотых eV.

4. Заключение

Методом твердофазной реакции получена серия перовскитоподобных слоистых оксидов висмута $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{TaO}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.1}\text{W}_{0.1}\text{Ta}_{0.8}\text{O}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.2}\text{W}_{0.2}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.3}\text{W}_{0.3}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.4}\text{W}_{0.4}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_{21}$. Проведенные рентгеноструктурные исследования продемонстрировали, что все соединения имеют структуру фаз Ауривиллиуса ($m = 2.5$) с орторомбической кристаллической решеткой (пр. группа $I2cm$, $Z = 2$). Наблюдается систематическое линейное уменьшение параметров элементарных ячеек при увеличении степени допирования W^{6+} , имеющем меньший ионный радиус по сравнению другими ионами в В-позиции ФА. Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x}\text{W}_x\text{Ta}_{1-2x}\text{O}_{21}$ ($x = 0-0.5$) имеют две аномалии. Низкотемпературная аномалия соответствует фазовому переходу сегнетоэлектрик–сегнетоэлектрик, тогда как высокотемпературная ассоциируется с температурой Кюри, соответствующей переходу сегнетоэлектрик–параэлектрик. Температура Кюри линейно уменьшается в зависимости от увеличения параметра x -степени допирования.

Список литературы

[1] B. Aurivillius. Arkiv. Kemi. **1**, 463 (1949).
 [2] B. Aurivillius. Arkiv. Kemi. **2**, 512 (1950).
 [3] B.H. Park, B.S. Kang, S.D. Bu, T.W. Noh, J. Lee, W. Jo. Nature **401**, 682 (1999).

[4] A.P. de Araujo, J.D. Cuchiaro, L.D. Mcmillan, M.C. Scott, J.F. Scott. Nature **374**, 627 (1995).
 [5] X. Chen, J. Xiao, Y. Xue, X. Zeng, F. Yang, P. Su. Ceram. Int. **40**, 2635 (2014).
 [6] V.G. Vlasenko, V.A. Shuvaeva, S.I. Levchenkov, Ya.V. Zubavichus, S.V. Zubkov. J. Alloys Comp. **610**, 184 (2014).
 [7] H. Zou, X. Hui, X. Wang, D. Peng, J. Li, Y. Li, X. Yao. J. Appl. Phys. **114**, 223 103 (2013).
 [8] T. Kikuchi. J. Less-Common Met. **48**, 319 (1976).
 [9] T. Kikuchi, A. Watanabe, K. Uchida. Mater. Res. Bull. **12**, 299 (1977).
 [10] А.Т. Шуваев, В.Г. Власенко, Д.С. Дранников, И.А. Зарубин. Неорган. материалы **41** (10), 1231 (2005).
 [11] И.А. Зарубин, В.Г. Власенко, А.Т. Шуваев, Г.П. Петин, Е.Т. Шуваева. Изв. РАН. Сер. физ. **72** (10), 1486 (2008).
 [12] I. Coondoo, N. Panwar, A.K. Jha. Phys. B **406**, 374 (2011).
 [13] J.K. Kim, T.K. Song, S.S. Kim, J. Kim. Mater. Lett. **57** (4), 964 (2002).
 [14] C. Long, H. Fan, M. Li, Q. Li. Cryst. Eng. Commun. **14**, 7201 (2012).
 [15] Z. Peng, Q. Chen, Y. Chen, D. Xiao, J. Zhu. Mater. Res. Bull. **59**, 125 (2014).
 [16] W. Wang, J. Zhu, X.-Y. Mao, X.-B. Chen. Mater. Res. Bull. **42**, 274 (2007).
 [17] A. Yokoi, H. Ogawa. Mater. Sci. Engin. B **129**, 80 (2006).
 [18] В.Г. Власенко, С.В. Зубков, В.А. Шуваева. ФТТ **57**, 5, 886 (2015).
 [19] W. Kraus, G. Nolze. PowderCell for Windows. Version 2.3. Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany (1999).
 [20] Е.П. Харитоновна, В.И. Воронкова. Неорган. материалы **43**, 12, 1448 (2007).
 [21] J. Gopalakrishnan. Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) **96** (6), 449 (1986).
 [22] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 75 (1976).
 [23] V.M. Goldschmidt. Geochemica Veterlun. Norske Videnkap, Oslo, (1927).
 [24] H.X. Yan, C.G. Li, J.G. Zhou, W.M. Zhu, L.X. He, Y.X. Song, Y.H. Yu. Mater. Sci. Eng. B **88**, 62 (2002).
 [25] H. Du, L. Tang, S. Kaskel. J. Phys. Chem. C **113**, 1329 (2009).
 [26] Y. Shimakawa, Y. Kubo, Y. Tauchi, T. Kamiyama, H. Asano, F. Izumi. Appl. Phys. Lett. **77**, 2749 (2000).
 [27] Y. Shimakawa, H. Imai, H. Kimura, S. Kimura, Y. Kubo, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Kato, Z. Hiroi. Phys. Rev. B, **66** 144 110 (2002).
 [28] Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М. (1972) 247с.