

Структурные и диэлектрические свойства $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ © С.В. Зубков¹, И.А. Паринов², Ю.А. Куприна¹, А.В. Назаренко³¹ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия² Институт математики, механики и информатики им. И. Воровича, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия³ Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: svzubkov61@mail.ru

Поступила в Редакцию 31 января 2022 г.

В окончательной редакции 2 февраля 2022 г.

Принята к публикации 3 февраля 2022 г.

Методом высокотемпературной твердотельной реакции синтезирован слоистый перовскитоподобный оксид $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$. Рентгеноструктурное исследование показало, что соединение однофазно и имеет структуру семейства фаз Ауривиллиуса (ФА) с параметрами близкими орторомбической элементарной ячейке, соответствующей пространственной группе $A2_1am$. Измерены зависимости от температуры относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ и тангенса угла потерь $\text{tg } \sigma$ на разных частотах. Для синтезированного соединения измерен пьезомодуль d_{33} . Получена микроструктура $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$.

Ключевые слова: фазы Ауривиллиуса, $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$, энергия активации E_a , температура Кюри T_C , пьезомодуль d_{33} .

DOI: 10.21883/FTT.2022.06.52390.284

1. Введение

В 1949 г., изучая систему $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, В. Ауривиллиус установил образование оксида $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ со структурой типа перовскита [1]. Затем, в течение двух лет, он получил еще несколько оксидов с аналогичной структурой [2,3]. Однако на первом этапе Ауривиллиус ограничился изучением только строения полученных соединений. Только десять лет спустя Смоленский, Исупов и Аграновская [4] открыли сегнетоэлектрические свойства $\text{Bi}_2\text{PbNbO}_9$, который принадлежит к этому классу соединений. В дальнейшем было получено несколько десятков фаз Ауривиллиуса, и почти все они оказались сегнетоэлектриками [5–10]. Фазы Ауривиллиуса (ФА) образуют большое семейство висмутсодержащих слоистых соединений типа перовскита, химический состав которых описывается общей формулой $A_{m-1}\text{Bi}_2B_m\text{O}_{3m+3}$. Кристаллическая структура семейства ФА состоит из чередующихся слоев $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, разделенных m перовскитоподобными слоями $[A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$, где A — ионы с большими радиусами (Bi^{3+} , Ca^{2+} , Gd^{3+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Na^+ , K^+ , Y^{3+} , Ln^{3+} (лантаноиды)) имеют додекаэдрическую координацию, а B — позиции внутри кислородных октаэдров заняты сильно заряженными ($\geq 3+$) катионами с малым радиусом (Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} , Mo^{6+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} и т.д.). Значение m определяется количеством слоев перовскита $[A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$, расположенных между флюоритоподобными слоями $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, и может принимать целое число или полуцелые значения в диапазоне 1–5 (рис. 1). Если m — полуцелое число, то в решетке есть альтернативные слои перовскита с m , отличаю-

щимся на 1. Например, при $m = 1.5$ в решетке равно количество слоев с $m = 1$ и $m = 2$. Например, значение $m = 1$ соответствует соединению Bi_2WO_6 , $m = 2$ соответствует $\text{Bi}_2\text{PbNbO}_9$, $m = 3$ соответствует $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $m = 4$ соответствует $\text{Bi}_4\text{CaTi}_4\text{O}_{15}$, $m = 5$ соответствует $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$. Позиции A и B могут быть заняты одним и тем же или несколькими разными атомами. Атомные замены в положениях A и B оказывают существенное влияние на электрофизические характеристики ФА. В частности, происходят большие изменения значений диэлектрической проницаемости, проводимости, кроме того, температура Кюри T_C также может изменяться в широких пределах. Таким образом, изучение катионзамещенных соединений ФА играет важную роль в создании материалов для различных технологических приложений. Структура соединений СФА $\text{Bi}_2A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+3}$ выше точки Кюри T_C является тетрагональной и принадлежит пространственной группе $I4/mmm$. Тип пространственной группы ниже точки Кюри T_C зависит от значения числа m . Для нечетного m пространственной группы сегнетоэлектрической фазы является $B2cb$ или $Pca2_1$, для четного m это $A2_1am$, а для полуцелого m это $Cmm2$ или $I2cm$.

Научный интерес к синтезу и изучению новых соединений ФА стимулируется многочисленными примерами их использования в различных электронных устройствах, благодаря своим уникальным физическим свойствам (пьезоэлектрическим, сегнетоэлектрическим и др.). Они демонстрируют низкие температурные коэффициенты диэлектрических и пьезоэлектрических потерь, а также низкие температуры старения в дополнение к высоким температурам Кюри ($T_C \leq 965^\circ\text{C}$) [11,12].

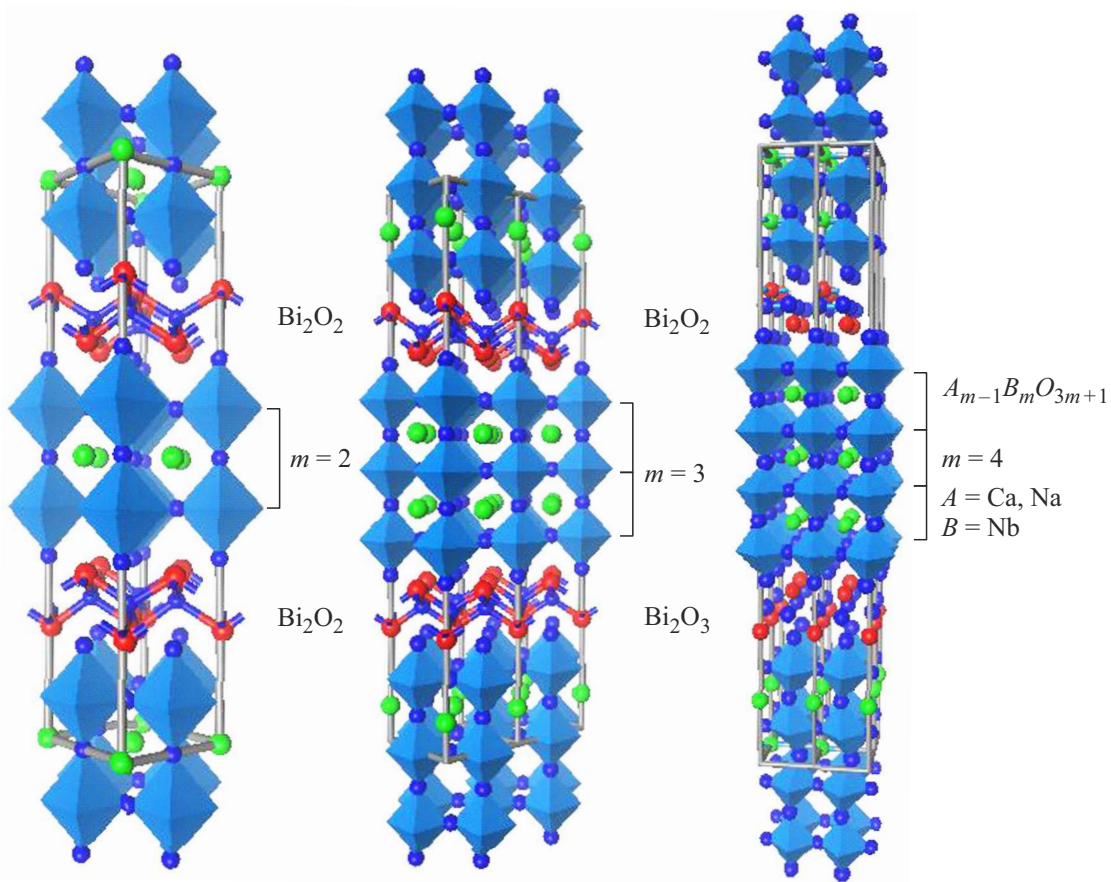


Рис. 1. Структуры ФА с $m = 2, 3, 4$.

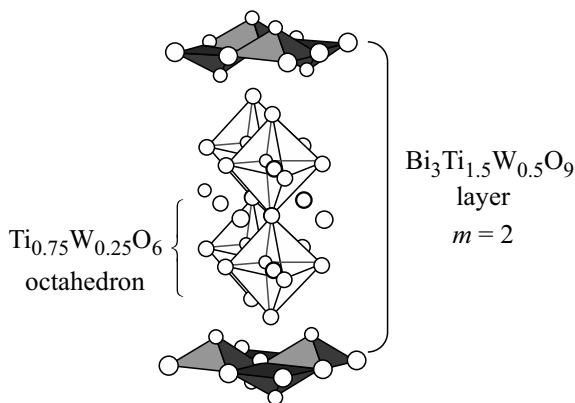


Рис. 2. Структуры $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ с $m = 2$.

Впервые в 1976 г. Kikuchi синтезировал $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ [13], а в 2005 г. Nyatt опубликовал свое исследование кристаллической структуры $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ [14]. Целью настоящей работы было изучение микро- и кристаллической структуры, пьезо- и диэлектрических характеристик соединения $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ (см. рис. 2) и измерение температуры фазового перехода.

2. Эксперимент

Поликристаллический образец ФА был синтезирован твердофазной реакцией соответствующих оксидов Bi_2O_3 , TiO_2 , WO_3 , все исходные соединения были марки ЧДА. После взвешивания по стехиометрическому составу и тщательного измельчения исходных оксидов с добавлением этилового спирта прессованные образцы прокаливали при температуре 770°C в течение 4 ч. Обжиг образцов проводился в лабораторной муфельной печи на воздухе. Затем образец дробили, многократно измельчали и прессовали в таблетки диаметром 10 и толщиной $1.0 \times 1.5 \text{ mm}$ с последующим финальным синтезом ФА при температуре 1100°C (2 h). Рентгенограмма регистрировалась на дифрактометре Rigaku Ultima IV с Cu-рентгеновской трубкой. Излучение $\text{CuK}\alpha_1, \alpha_2$ было выделено из общего спектра с помощью Ni-фильтра. Рентгенограмму измеряли в диапазоне углов 2θ от 10 до 60° с шагом сканирования 0.02° и экспозицией (время регистрации интенсивности) 4 с на точку. Анализ профиля рентгенограммы, определение положения линий, их индексация (hkl) и уточнение параметров элементарной ячейки проводились с помощью программы PCW 2.4 [15]. Для измерения диэлектрической проницаемости и электропроводности на плоские поверхности

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки. a_0 , b_0 , c_0 , V , a_t — параметр тетрагонального периода, c' — высота октаэдра по оси c , $\delta c'$ — отклонение от кубической формы, δb_0 — ромбическое искажение.

Соединение	a_0 , Å	b_0 , Å	c_0 , Å	V , Å ³	c' , Å	a_t , %	$\delta c'$, %	δb_0 , %
$\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$	5.3861	5.3742	24.8572	719.51	3.7586	3.8043	-1.2	-0.2

Таблица 2. Диэлектрические характеристики $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$: температура Кюри T_C , пьезомодуль d_{33} , толеранс фактор t , относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon/\varepsilon_0$, энергия активации E_n

Соединение	T_C , °C	d_{33} , pC/N	t	$\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ (на 100 kHz)	$E_1/E_2/E_3$, eV
$\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$	760	8	0.9778	1000	0.67/0.29/0.06

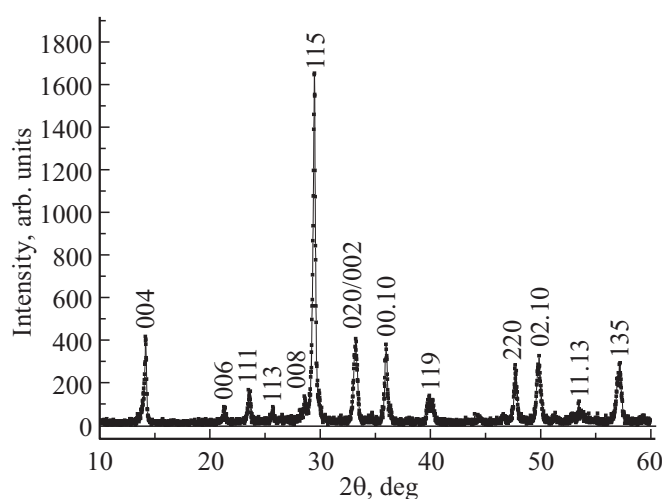
образцов ФА в виде дисков диаметром 10 и толщиной около 1.5 mm наносились электроды с использованием Ag-пасты, отожженной при температуре 700°C (для 1 h). Температурные и частотные зависимости диэлектрических характеристик измерялись с помощью измерителя иммитанса E7-20 в диапазоне частот от 100 kHz до 1 MHz и в интервале температур от комнатной до 900°C. Образец подвергался поляризации в масляной бане при 125°C при напряжении 35 kV/cm в течение 30 min. Снимки сколов поверхности образца $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ получены в ЦКП ЮНЦ РАН на 3D-сканирующем лазерном микроскопе KeyenceVK-9700 (Япония), оснащенный коротковолновым лазером (408 nm). Фотографии получены в режиме отраженного света конфокальным методом, благодаря чему четкость достигалась одинаково во всей исследуемой области. Шаг сканирования по высоте (ось Z) составлял 0.08 μm в режиме Real PeakDetection.

3. Результаты и обсуждение

Дифрактограмма исследуемого твердого раствора $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ соответствует однофазной ФА с $m = 2$ и не содержит дополнительных изоструктурных рефлексов. Было обнаружено, что синтезированное соединение $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ семейства ФА кристаллизуются в орторомбическую систему с пространственной группой элементарной ячейки $A2_1am$ (No 36). На рис. 3 представлена экспериментальная порошковая рентгенограмма исследуемого соединения $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$.

По данным рентгеновской дифракции определены параметры и объем элементарной ячейки (табл. 1).

Также в табл. 1 приведены параметры орторомбической δb_0 и тетрагональной $\delta c'$ деформации; средний тетрагональный период a_t , толеранс фактор t и средняя толщина одного слоя перовскита c' ; $c' = 3c_0/(8 + 6m)$ — толщина одиночного перовскитоподобного слоя, $a_t = (a_0 - b_0)/2$ — среднее значение тетрагонального периода; a_0 , b_0 , c_0 — периоды решетки; $\delta c' = (c' - a_t)/a_t$ — отклонение ячейки от кубической формы, то есть удлинение или сокращение от кубической формы;

**Рис. 3.** Экспериментальная кривая рентгенограммы соединения $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$.

$\delta b_0 = (b_0 - a_0)/a_0$ — ромбическая деформация [16–18]. Полученные параметры элементарной ячейки исследованных образцов ФА $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ близки к определенным ранее: $a = 5.4018$ (2) Å, $b = 5.3727$ (4) Å, $c = 24.9388$ (1) Å [14]. Толеранс фактор t был введен Гольдшмидтом [19] как геометрический критерий, определяющий степень устойчивости и искажения кристаллической структуры:

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

где R_A и R_B — радиусы катионов в узлах A и B соответственно; R_O — ионный радиус кислорода. В настоящей работе толеранс фактор t был рассчитан с учетом ионных радиусов по Шеннону [20] для соответствующих координационных чисел (CN) (O^{2-} (CN = 6) $R_O = 1.40$ Å, W^{6+} (CN = 6) $R_{\text{W}^{6+}} = 0.6$ Å, Ti^{4+} (CN = 6) $R_{\text{Ti}^{4+}} = 0.605$ Å).

Чтобы получить степень искажения идеальной структуры перовскита, мы определили толеранс фактор t , который представлен в табл. 2.

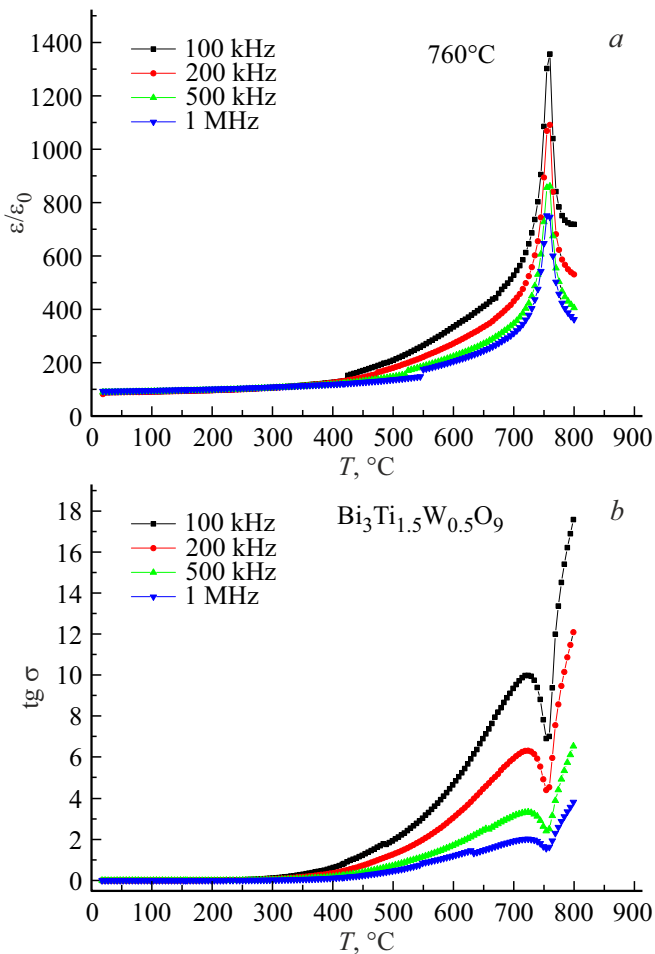


Рис. 4. Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ (a) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \sigma$ (b) для $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ на частотах от 100 kHz до 1 MHz.

В таблице Шеннона не предоставлен ионный радиус Bi^{3+} для координации с $\text{CN} = 12$. Поэтому его значение было определено из ионного радиуса с $\text{CN} = 8$ ($R_{\text{Bi}^{3+}} = 1.17 \text{ \AA}$), умноженного на коэффициент аппроксимации 1.179 и для Bi^{3+} ($\text{CN} = 12$) мы получили $R_{\text{Bi}^{3+}} = 1.38 \text{ \AA}$. Помимо результатов структурных исследований были получены температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \sigma$ на различных частотах. На рис. 4 показаны температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ (a) и тангенса угла диэлектрических потерь (b) для сегнетоэлектрического соединения $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ в интервале частот от 100 kHz до 1 MHz.

Максимум диэлектрической проницаемости, соответствующий фазовому переходу сегнетоэлектрика в параэлектрик (T_C), отчетливо наблюдается при $T_C = 760^\circ\text{C}$ (на частотах от 100 kHz до 1 MHz) в работе Shi Luo и др. [21] указана температура Кюри $T_C = 730^\circ\text{C}$. В нашем случае $T_C = 723^\circ\text{C}$ соответствует максимуму значения тангенса угла диэлектрических потерь до фазового

перехода. Пиковое значение относительной диэлектрической проницаемости примерно $\varepsilon/\varepsilon_0$ в 14 раз превышает значение относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ при комнатной температуре. Диэлектрические потери очень малы, особенно при температуре ниже 300°C . С повышением температуры диэлектрические потери увеличиваются до температуры 723°C и имеют четко выраженный максимум на всех измеряемых частотах, а затем резко снижаются до 754°C . Минимум диэлектрических потерь, обычно, опережает пик диэлектрической проницаемости на 5°C . При дальнейшем повышении температуры диэлектрические потери резко возрастают.

Энергия активации E_a определялась из уравнения Аррениуса

$$\sigma = (A/T) \exp[-E_a/(kT)], \quad (3)$$

где σ — электропроводность, k — постоянная Больцмана, A — постоянная, E_a — энергия активации. Типичная зависимость $\ln \sigma$ (σ -проводимость) от $1/T$ (на

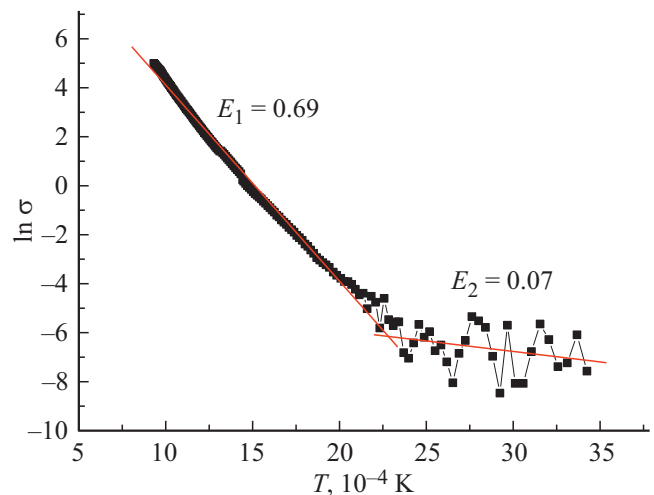


Рис. 5. Зависимость $\ln \sigma$ от $1/T$ для образца $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$.

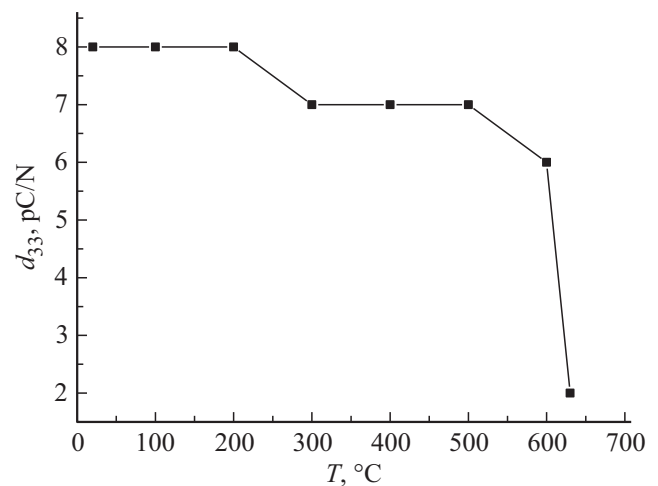


Рис. 6. Температурная зависимость пьезоэлектрической постоянной (d_{33}) $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$

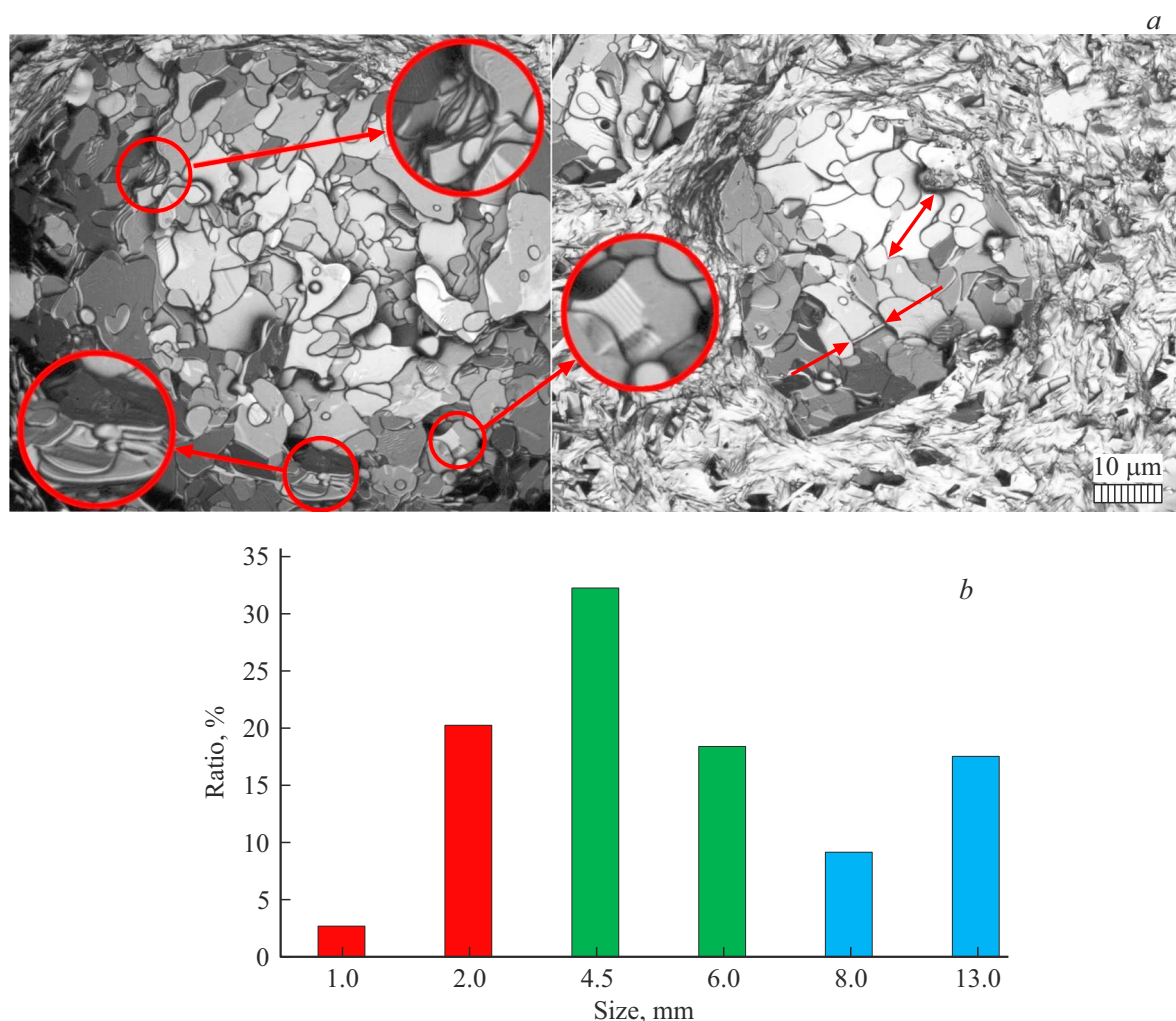


Рис. 7. СЭМ-изображения поверхности поперечного скола $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ (a) и распределение по размерам зерен (b).

частоте 100 kHz), которая использовалась для определения энергии активации E_a , показана на рис. 5 для ФА $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$. Соединение $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ имеет две области температур, в которых энергия активации E_a существенно различается по значению. В области низких температур электропроводность определяется, преимущественно, примесными дефектами с очень низкими энергиями активации порядка нескольких сотых электрон-вольта.

Для соединений $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ мы наблюдаем область с ярко выраженной примесной проводимостью в интервале температур от 20 до 450 °C. В области высоких температур преобладает собственная проводимость.

На рис. 6 показана зависимость пьезомодуля (d_{33}) $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ от температуры. Керамика $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ демонстрирует хорошую стабильность после термического воздействия до температуры 550 °C. В табл. 2 представлено значение пьезомодуля d_{33} для $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$.

На рис. 7, a показаны СЭМ-изображения керамики $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$, спеченной при 1100 °C. Можно видеть, что зерна имеют пластинчатую морфологию, что является типичной характеристикой поликристаллической

керамики семейства ФА. Такой анизотропный характер объясняется тем, что скорость роста зерен в плоскости $a-b$ значительно выше, чем в направлении оси c кристалла $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$, из-за существования жестких слоев $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. Плоскость $a-b$ параллельна плоскости пластинчатых зерен, а ось c параллельна направлению оси пластинчатых зерен. На СЭМ-изображениях керамики $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ смешанные пластинчатые зерна разной ориентации складываются вместе. В характере расположения кристаллитов наблюдаются стопки из тонких (0.5 μm) пластинчатых зерен (рис. 7, a, выделенные области), что также характерно для керамики семейства ФА. Оценка размеров проводилась с учетом всех видимых зерен в независимости от их взаимного расположения. При этом выбиралась линия наибольшей длины (рис. 7, a, стрелки).

На рис. 7, b показана гистограмма распределения по размеру зерна в процентном отношении к общему количеству зерен на поверхности скола. Видно, что основная масса зерен (около 70%) имеет размер 2–6 μm , что говорит о равномерности в их распределении. Это, вместе с высокой плотностью и низкой пористостью ке-

рамики, а также фактом отсутствия стекловидной фазы, позволяет сделать вывод, что выбранные температурные условия спекания (1100°C) являются оптимальными.

4. Заключение

Твердотельным методом синтезирован слоистый перовскитоподобный оксид висмута $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ семейства ФА. Проведенное в настоящей работе рентгеноструктурное исследование показало, что все полученное соединение однофазно с ромбической кристаллической решеткой ($A2_1am$, No 36).

В работе определены температура фазового перехода T_C параэлектрик-сегнетоэлектрик $T_C = 760^\circ\text{C}$ и оптимальная температура спекания $T = 1100^\circ\text{C}$, исследована микроструктура поверхности скола керамики $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ и измерен пьезомодуль $d_{33} = 8 \text{ pC/N}$. Установлено, что слоистый перовскитоподобный оксид висмута $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ семейства ФА сохраняет неизменными пьезосвойства до температуры $T = 550^\circ\text{C}$.

Таким образом, слоистый оксид перовскита висмута $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ семейства ФА может стать основой для создания новых высокотемпературных бессвинцовых пьезосегнетоэлектрических материалов.

Благодарности

Южный федеральный университет за использование оборудования и поддержку (грант № 21-19-00423 Российского научного фонда).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] B. Aurivillius. Arkiv. Kemi. **54**, 463 (1949).
- [2] B. Aurivillius. Arkiv. Kemi. **58**, 499 (1949).
- [3] B. Aurivillius. Arkiv. Kemi. **37**, 512 (1950).
- [4] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская. ФТТ **1**, 169 (1959).
- [5] И.Г. Исмаилзаде. Изв. АН СССР **24**, 1198 (1960).
- [6] B. Aurivillius. Phys. Rev. **12**, 6893 (1962).
- [7] E.C. Subbarao. Am. Ceram. Soc. **45**, 166 (1962).
- [8] E.C. Subbarao. Chem. Phys. **34**, 695 (1961).
- [9] E.C. Subbarao. Phys. Rev. **122**, 804 (1961).
- [10] E.C. Subbarao. Phys. Chem. Solids **23**, 665 (1962).
- [11] С.В. Зубков, В.Г. Власенко. ФТТ **59**, 2325 (2017).
- [12] S.V. Zubkov, S.I. Shevtsova. Adv. Mater. **6**, 173 (2020).
- [13] T. Kikuchi. J. Less-Common Met. **48**, 319 (1976).
- [14] Neil C. Hyatt, Ian M. Reaney, S. Kevin Knight. Phys. Rev. B **71**, 024119 (2005).
- [15] W. Kraus, G. Nolze. PowderCell for Windows. Version 2.3. Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, (1999).
- [16] В.А. Исупов. ЖНХ **39**, 5, 731 (1994).
- [17] V.A. Isupov. Ferroelectrics **189**, 211 (1996).

- [18] В.А. Исупов. Неорган. материалы **421**, 353 (2006).
- [19] V.M. Goldschmidt. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. Norske, Oslo (1927).
- [20] R.D. Shannon. Acta Crystallogr. A **32**, 75 (1976).
- [21] Shi Luo, Y. Noguchi, M. Miyayama, T. Kubo. Mater. Res. Bull. **36**, 531 (2001).

Редактор Ю.Э. Кутаев