

## Структура и диэлектрические свойства твердых растворов $\text{Bi}_{6-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_{2+x}\text{O}_{18}$ ( $x = 0-2$ )

© 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 4 мая 2012 г.)

Исследованы структурные и электрофизические характеристики ряда твердых растворов слоистых перовскитоподобных оксидов  $\text{Bi}_{6-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_{2+x}\text{O}_{18}$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ), измерены температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$ , получены зависимости максимума диэлектрической проницаемости  $\varepsilon/\varepsilon_0$ , температуры Кюри  $T_C$ , параметров ячейки и объема элементарной ячейки от  $x$ . Обнаружено заметное отрицательное отклонение от закона Вегарда структурного параметра  $a$ , соответствующего полярному направлению, а также величины ромбического искажения элементарной ячейки. Обнаружено, что изменения ромбического искажения коррелируют с изменением величины максимума диэлектрической проницаемости, однако не оказывают заметного влияния на температуру Кюри, которая меняется линейно во всем интервале изменения  $x$ .

### 1. Введение

Фазы Ауривиллиуса (ФА) [1–6] представляют собой большое семейство висмутсодержащих слоистых перовскитоподобных соединений, химический состав которых описывается общей формулой  $A_{m-1}\text{Bi}_2B_m\text{O}_{3m+3}$ . Кристаллическая структура ФА представляет собой чередующиеся слои  $[\text{Bi}_2]_2^{2+}$ , между которыми находятся  $m$  перовскитоподобных слоев  $[A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$ , где позиции  $A$  занимают ионы с большими радиусами ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ln}^{3+}$  (лантаниды)), позиции  $B$  внутри кислородных октаэдров занимают ионы с малыми радиусами ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ).

Неординарные физические характеристики ФА — существование сегнетоэлектрического состояния до высоких температур ( $T_C > 900^\circ\text{C}$ ), пьезосвойства, высокая ионная проводимость и т.д. — позволяют считать эти соединения перспективными для применения в электронных устройствах, работающих в экстремальных условиях.  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ , а также твердые растворы на его основе относятся к наиболее изучаемым ФА в связи с перспективами их применения в устройствах памяти NVRAM [7–9]. Одной из приоритетных задач является оптимизация диэлектрических характеристик ФА, в связи с чем важны исследования зависимости этих характеристик от различных факторов. В частности, диэлектрические свойства керамических образцов твердых растворов  $(\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9)_{1-x}(\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9)_x$ ,  $\text{SrBi}_2(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_9$  с  $0 \leq x \leq 1$  ранее изучались в зависимости от плотности керамики и размеров зерна, определяемых предысторией используемых прекурсоров и их предварительной механоактивацией [10,11]. Однако для всех серий образцов ФА, синтезированных в одинаковых условиях, наблюдается довольно сильная нелинейность зависимости величины максимума диэлектрической проницаемости от

концентрации компонентов, несмотря на то что в соответствующих зависимостях температуры Кюри такой нелинейности не обнаружено. Это указывает на наличие других факторов (помимо качества образцов), которые влияют на величину максимума диэлектрической проницаемости.

Для понимания природы такой нелинейности в настоящей работе исследуется взаимосвязь структурных характеристик и электрофизических свойств ряда твердых растворов ФА  $\text{Bi}_{6-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_{2+x}\text{O}_{18}$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ). С этой целью нами измерены температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$ , получены зависимости максимума диэлектрической проницаемости  $\varepsilon/\varepsilon_0$ , температуры Кюри  $T_C$ , параметров элементарной ячейки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и ее объема  $V$  от концентрации  $x$ .

### 2. Методика эксперимента

Поликристаллические образцы ФА были синтезированы путем твердофазной реакции соответствующих оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и карбоната  $\text{SrCO}_3$ . После взвешивания и предварительного измельчения исходных соединений синтез ФА проводился при температуре  $800^\circ\text{C}$  (2 h), затем проводились повторное измельчение, прессование таблеток диаметром 10 mm и толщиной 1–1.5 mm и окончательный обжиг при температуре  $1150^\circ\text{C}$  (4 h).

Рентгеновские дифрактограммы получены на дифрактометре ДРОН-4 с приставкой для порошковой дифракции ГП-13 и рентгеновской трубкой БСВ21-Си.  $\text{CuK}\alpha_1, \alpha_2$ -излучение выделялось из общего спектра с помощью Ni-фильтра. Регистрация дифрактограмм осуществлялась в интервале углов  $2\theta$  от 5 до  $120^\circ$  с

Параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и объем  $V$  элементарной ячейки, толеранс-фактор  $t$ , относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon/\epsilon_0$  на частоте 100 kHz, температура Кюри  $T_C$  и энергия активации  $E_a$  исследованных образцов

Соединение	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$t$	$\epsilon/\epsilon_0$	$T_C$ , °C	$E_a^{(1)}/E_a^{(2)}$ , eV
$Bi_6Ti_2Nb_2O_{18}$	5.439(8)	5.394(1)	25.09(9)	736.4(9)	0.9474	2128	915	0.8/0.02
$Bi_{5.75}Sr_{0.25}Ti_{1.75}Nb_{2.25}O_{18}$	5.438(4)	5.406(9)	25.09(9)	738.0(4)	0.9483	1235	859	0.8/0.02
$Bi_{5.5}Sr_{0.5}Ti_{1.5}Nb_{2.5}O_{18}$	5.448(0)	5.420(5)	25.10(1)	741.2(6)	0.9492	1101	790	0.9/-
$Bi_5SrTiNb_3O_{18}$	5.465(2)	5.446(9)	25.14(4)	748.5(1)	0.9507	691	690	0.9/0.02
$Bi_{4.5}Sr_{1.5}Ti_{0.5}Nb_{3.5}O_{18}$	5.481(9)	5.476(0)	25.11(2)	753.8(4)	0.9526	658	550	0.8/0.02
$Bi_4Sr_2Nb_4O_{18}$	5.518(1)	5.506(3)	25.08(5)	763.5(6)	0.9544	589	459	0.7/0.03

шагом 0.02% и экспозицией 20 s. Анализ профиля дифрактограммы, определение положений линий, их индентификация ( $hkl$ ) и уточнение параметров элементарной ячейки были проведены при помощи программы PCW-2.4 [12].

Для проведения электрических измерений образцы ФА прессовались в виде дисков диаметром 10 mm и толщиной  $\sim 1$  mm, затем на плоские поверхности наносились 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 °C.

### 3. Обсуждение результатов

Порошковые дифрактограммы всех исследованных твердых растворов  $Bi_{6-x}Sr_xTi_{2-x}Nb_{2+x}O_{18}$  ( $x = 0-2.0$ ) соответствовали монофазным ФА с  $m = 2$  орторомбической сингонии с пространственной группой  $A2_1am$  (36) и не содержали дополнительных максимумов. Параметры ячейки, уточненные на основе рентгенодифракционных данных, и рассчитанные на их основе объемы и параметры ромбической и тетрагональной деформаций, а также толеранс-факторы  $t$  приведены в таблице. Толеранс-фактор был введен Гольдшмидтом [13] как параметр, определяющий геометрический вариант ионной упаковки в кубических ячейках и характеризующий устойчивость кубической структуры:

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

где  $R_A$  и  $R_B$  — радиусы катионов в позициях A и B соответственно,  $R_O$  — радиус иона кислорода. При расчете толеранс-фактора  $t$  в настоящей работе были взяты значения ионных радиусов по Шеннону [14] для  $O^{2-}$  (КЧ=6)  $R_O = 1.40$  Å, для  $Sr^{2+}$  (КЧ=12)  $R_{Sr} = 1.44$  Å, для  $Nb^{5+}$  (КЧ=6)  $R_{Nb} = 0.64$  Å, для  $Ti^{4+}$  (КЧ=6)  $R_{Ti} = 0.605$  Å (КЧ — координационное число). Ионный радиус  $Bi^{3+}$  для координации с КЧ=12 у Шеннона [14] не приводится, и его значение определяют по радиусу иона с КЧ=8, умножая на аппроксимирующий коэффициент 1.12, тогда для  $Bi^{3+}$  (КЧ=12)  $R_{Bi} = 1.31$  Å. Область наибольшей устойчивости кубических структур

соответствует интервалу  $0.9 \leq t \leq 1.0$ , куда входят все полученные значения толеранс-факторов  $t$  для синтезированных ФА.

На рис. 1 приведена зависимость параметров и объема ячейки от  $x$ . Как видно из рис. 1, величина изменения объема элементарной ячейки в указанном ряду составляет более чем 3%. Это связано с различием значений радиусов ионов как в позициях A перовскитоподобных слоев при замене ионов  $Bi^{3+}$  на ионы большего радиуса  $Sr^{2+}$ , так и в позициях B, где ионы  $Ti^{4+}$  замещаются

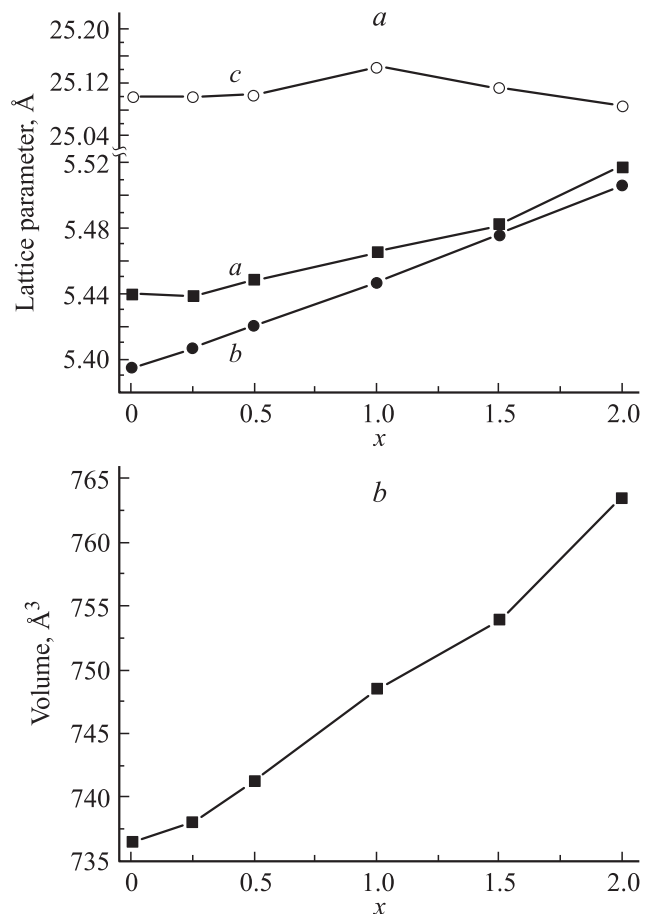
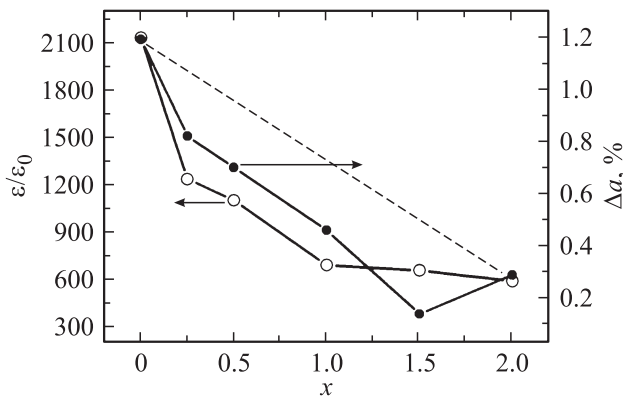


Рис. 1. Изменение параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (а) и объема  $V$  (б) элементарной ячейки от  $x$  ряда синтезированных соединений  $Bi_{6-x}Sr_xTi_{2-x}Nb_{2+x}O_{18}$  ( $x = 0-2.0$ ).



**Рис. 2.** Зависимость величины ромбического искажения  $\Delta a$  и максимума относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$  от  $x$ .

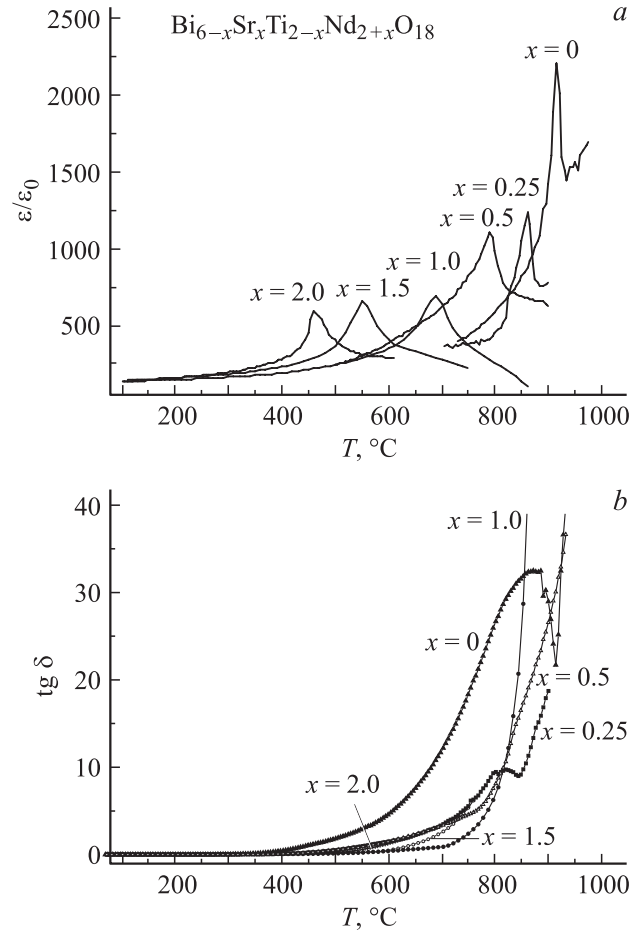
более крупными  $\text{Nb}^{5+}$  ( $R_{\text{Ti}}^{4+} = 0.605 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Nb}}^{5+} = 0.64 \text{ \AA}$ ). Следует заметить, что весь рост объема ячейки происходит исключительно за счет увеличения параметров  $a$  и  $b$ , в то время как параметр  $c$  остается практически постоянным и его вариации не превышают несколько десятых процента.

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

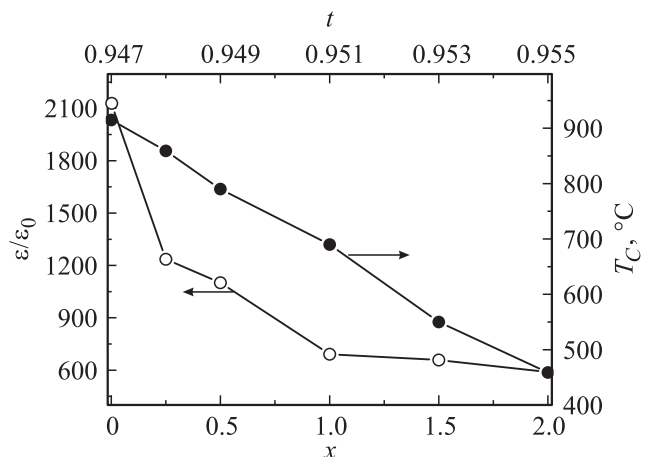
Нелинейную зависимость от  $x$  демонстрирует также величина ромбического искажения  $\Delta a$ , рассчитанная на основе экспериментальных параметров решетки и показанная на рис. 2. Как видно из рис. 2, даже при небольших значениях параметра  $x$  наблюдается существенное уменьшение ромбического искажения ячейки  $\Delta a$  по сравнению с недопированным  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ .

Наряду со структурными исследованиями проведены также измерения относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon/\varepsilon_0$ , тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  (рис. 3, *a, b*), удельной проводимости  $\sigma$  для ФА при различных частотах 50–1000 kHz, а также найдены энергии активации  $E_a$  носителей тока в различных температурных интервалах. По положению максимумов диэлектрической проницаемости были определены температуры Кюри  $T_C$  для всех исследованных образцов, которые показаны на рис. 4 как функция  $x$  и  $t$ . Как видно из рис. 4, зависимость  $T_C$  от  $x$ ,  $t$  практически линейна, что согласуется с результатами предыдущих исследований [10,15,16] и является еще одним доказательством монофазности твердых растворов. Однако величина максимума диэлектрической проницаемости сильно нелинейна по  $x$ . Следует отметить, что в более ранних диэлектрических исследованиях этой системы

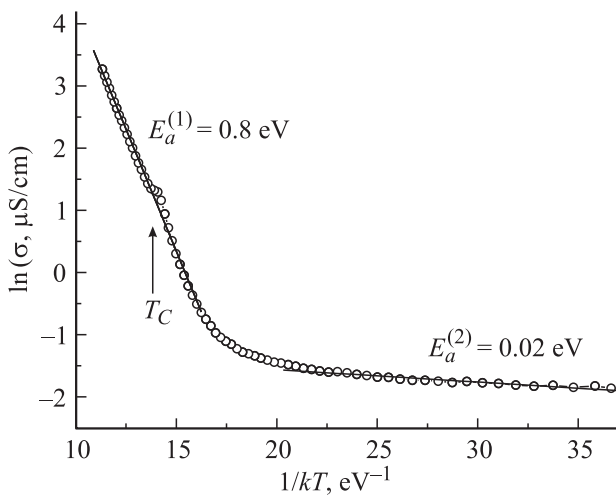
твердых растворов [10] нелинейность данной зависимости имела еще более выраженный характер. На рис. 2 зависимость величины максимума  $\varepsilon/\varepsilon_0$  от  $x$  представле-



**Рис. 3.** Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$  (*a*) и тангенса угла потерь  $\text{tg } \delta$  (*b*) для  $\text{Bi}_{6-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_{2+x}\text{O}_{18}$  ( $x = 0-2.0$ ) при 100 kHz.



**Рис. 4.** Зависимости максимума  $\varepsilon/\varepsilon_0$  (при 100 kHz) и температуры Кюри  $T_C$  от  $x$  и толеранс-фактора  $t$  для ряда синтезированных соединений  $\text{Bi}_{6-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_{2+x}\text{O}_{18}$  ( $x = 0-2.0$ ).



**Рис. 5.** Зависимость  $\ln \sigma$  от  $1/kT$  для ФА  $\text{Bi}_{5.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ti}_{1.75}\text{Nb}_{2.25}\text{O}_{18}$ .

на вместе с соответствующей зависимостью величины ромбического искажения. Как видно из рис. 2, наблюдается довольно точное соответствие поведения этих двух характеристик для исследуемого ряда твердых растворов. Таким образом, можно заключить, что в данном ряду соединений структурные изменения, приводящие к нелинейному уменьшению ромбического искажения с изменением состава, оказывают существенное влияние на величину максимума диэлектрической проницаемости, однако практически не сказываются на температуре Кюри, которая изменяется линейно во всем диапазоне концентраций.

Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  (рис. 3, *b*) для исследованных ФА обнаруживают резкий рост диэлектрических потерь при высоких температурах ( $> 600^\circ\text{C}$ ). Это обусловлено большим количеством носителей заряда, концентрация которых резко возрастает при высоких температурах за счет образования кислородных вакансий. Однако при рассмотрении величины  $\text{tg } \delta$  для различных ФА при фиксированной температуре, например  $T_C$ , обнаружено, что они различаются в несколько раз, что указывает на существенно различную степень дефектности кристаллической структуры ФА.

На основе зависимости  $\ln \sigma$  от  $1/kT$  получены значения энергии активации носителей заряда  $E_a$  для всего ряда ФА (см. таблицу). Типичная зависимость  $\ln \sigma = f(1/kT)$  показана для  $\text{Bi}_{5.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ti}_{1.75}\text{Nb}_{2.25}\text{O}_{18}$  на рис. 5, откуда хорошо видно, что существуют две температурные области с  $E_a^{(1)}$  и  $E_a^{(2)}$ , в которых энергии активации имеют существенно различные значения. Это обусловлено тем, что в высокотемпературной области основными носителями заряда в ФА являются собственные дефекты, образование которых требует больших значений активационной энергии  $E_a^{(1)}$ . В области низких температур проводимость определяется в основном примесными дефектами, имеющими существенно меньшие значения энергии активации  $E_a^{(2)}$ . Необходимо отметить,

что значения энергии активации в обеих областях близки для всех членов ряда  $\text{Bi}_{6-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_{2+x}\text{O}_{18}$ , что свидетельствует о неизменности характера проводимости.

#### 4. Заключение

Проведенные структурные и диэлектрические исследования серии слоистых перовскитоподобных оксидов  $\text{Bi}_{6-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_{2+x}\text{O}_{18}$  ( $x = 0-2.0$ ) со структурой фаз Ауривиллиуса показали, что параметр ячейки  $a$ , соответствующий полярному направлению, обнаруживает заметное отрицательное отклонение от закона Вегарда. Зависимость величины ромбического искажения от  $x$  также нелинейна и коррелирует с соответствующей зависимостью величины максимума диэлектрической проницаемости. Однако эта нелинейность структурных параметров не сказывается на температуре Кюри, которая изменяется линейно во всем диапазоне концентраций.

#### 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] В.А. Исупов. ЖНХ **39**, 731 (1994).
- [5] V.G. Vlasenko, A.T. Shuvaev, D.S. Drannikov. Powder Diffraction. **20**, 1 (2005).
- [6] А.Т. Шуваев, В.Г. Власенко, Д.С. Дранников, И.А. Зарубин. Неорган. материалы **41**, 1085 (2005).
- [7] C.A.P. DeAraujo, J.D. Cuchiaro, L.D. Mcmillan, M.C. Scott, J.F. Scott. Nature **374**, 627 (1995).
- [8] S.B. Majumder, P.S. Dobal, S. Bhaskar, R.S. Katiyar. Ferroelectrics **241**, 287 (2000).
- [9] Y. Cheol-Hoon, K. Jae-Sun, Y. Soon-Gil. Integrated Ferroelectrics **21**, 475 (1998).
- [10] B. Jiménez, L. Pardo, A. Castro, P. Millán, R. Jiménez, M. Elaatmani, M. Oualla. Ferroelectrics **241**, 279 (2000).
- [11] D. Kajewski, Z. Ujma, K. Szot, M. Paweczyk. Ceram. Int. **35**, 2351 (2009).
- [12] W. Kraus, G. Nolze. PowderCell for Windows. Version 2.3. Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany (1999).
- [13] V.M. Goldschmidt. Geochemisca veterlun. Norske Videnkap, Oslo (1927).
- [14] R.D. Shannon. Acta Cryst. A. **32**, 75 (1976).
- [15] T. Sivakumar, M. Itoh. J. Mater. Chem. **21**, 10 865 (2011).
- [16] D.Y. Suarez, I.M. Reaney, W.E. Lee. J. Mater. Res. **16**, 3139 (2001).