

## ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СЛОИСТОЙ ВИСМУТСОДЕРЖАЩЕЙ КЕРАМИКЕ СОСТАВА $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$

© 2013 А. М. Солодуха, Г. С. Григорян

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия  
e-mail: asn2@yandex.ru.

Поступила в редакцию 26.09.2013 г.

**Аннотация.** Методом импедансной спектроскопии в слабых электрических полях в диапазоне частот  $0.4\text{—}10^3$  кГц исследованы диэлектрические свойства слоистой перовскитовой керамики состава  $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ , относящегося к фазам Ауривиллиуса. Определена температура фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик. В данном частотном интервале установлено наличие двух релаксационных механизмов, для которых рассчитаны времена релаксации и энергии активации. Полученные данные сравниваются с результатами других авторов.

**Ключевые слова:** импедансная спектроскопия, керамика, кислородные вакансии.

### ВВЕДЕНИЕ

Висмутсодержащие перовскитоподобные материалы со слоистой структурой привлекают внимание исследователей благодаря своим интересным физико-химическим свойствам и возможностью практического использования. Данные соединения образуют семейство фаз Ауривиллиуса с общей формулой  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ , где координационное число металла А равно 12, а координационное число элемента В равно 6. Параметр  $m$  может принимать значения 1, 2, 3, 4... Такая структура представляет собой чередование слоев  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  с  $x$  перовскитовыми слоями  $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$  [1].

Исходным составом для наших исследований являлся титанат висмута  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , представляющий собой сегнетоэлектрический кристалл, для которого значение  $m = 3$ , а точка перехода из сегнетофазы в парафазу лежит вблизи  $675^\circ\text{C}$  [2]. В данном соединении ион  $\text{Bi}^{2+}$  находится в различных положениях: в слоях  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  и в перовскитовых фрагментах  $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ .

На рис. 1 показана часть элементарной ячейки титаната висмута [2]. Из рисунка видно, что в перовскитовом слое ионы титана находятся в центрах кислородных октаэдров и имеют координационное число 6. Положению иона висмута в том же слое соответствует координационное число 12. Для получения керамики состава  $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$  необходимо в перовскитовом слое произвести частич-

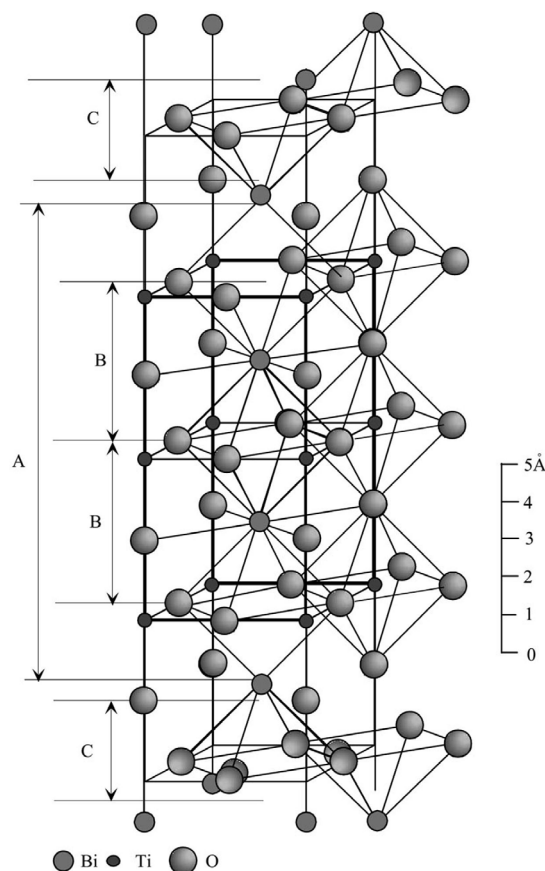


Рис. 1. Строение элементарной ячейки кристалла титаната висмута [2]

ную замену трехвалентных ионов висмута на двухвалентные ионы бария и четырехвалентных ионов титана на пятивалентные ионы ниобия. В этом случае закон сохранения заряда не нарушается, однако дополнительно следует учесть соотношение ионных радиусов. Так для  $Ba^{2+}$  ионный радиус равен 0.161 нм, что заметно больше ионного радиуса  $Bi^{3+}$  (0.117 нм). Аналогично, для  $Nb^{5+}$  ионный радиус равен 0.64 нм, а для  $Ti^{4+}$  — 0.605 нм. Это должно приводить к напряжению в решетке, которое может быть снято за счет образования вакансий кислорода, т. е. нарушению стехиометрии. В этом случае можно ожидать увеличения электрической проводимости и дополнительных поляризационных эффектов.

В данной работе методом импедансной спектроскопии мы провели исследования электрических свойств керамики  $BaBi_3Ti_2NbO_{12}$ . Образцы формировались в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 2.5 мм. Electrodes получали вжиганием серебряной пасты. Измерения проводили с помощью RLC-метра WK 4270 в диапазоне частот 400 Гц — 1 МГц. Амплитуда тестового сигнала составляла 0.1 В.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показана зависимость диэлектрической проницаемости от температуры, измеренная на различных частотах тестового сигнала. Размытый максимум вблизи 540 К (который можно связать с фазовым переходом сегнетоэлектрик-параэлектрик) наблюдается на частоте 100 кГц, в то время как на низкой частоте имеет место монотонный рост. Такое поведение характерно для систем, в которых заметный вклад в поляризацию дают квазисвободные носители заряда. Кроме того, в области температур до максимума диэлектрической проницаемости дисперсия, практически, отсутствует. Аналогичное поведение наблюдалось нами для твердого раствора титаната бария-стронция [3]. Как в первом, так и во втором случае можно предполагать, что в сегнетоэлектрической фазе основной вклад в величину диэлектрической проницаемости дают осцилляции доменных стенок, обратное время релаксации которых гораздо меньше частоты тестового сигнала.

На рис. 3а показан годограф импеданса образца. Вид кривых для поликристаллических образцов предполагает наличие двух механизмов релаксации, один из которых описывает объемные свойства кристаллитов (зерен), а другой свойства межзеренных границ. Для сегнетоэлектрической керамики

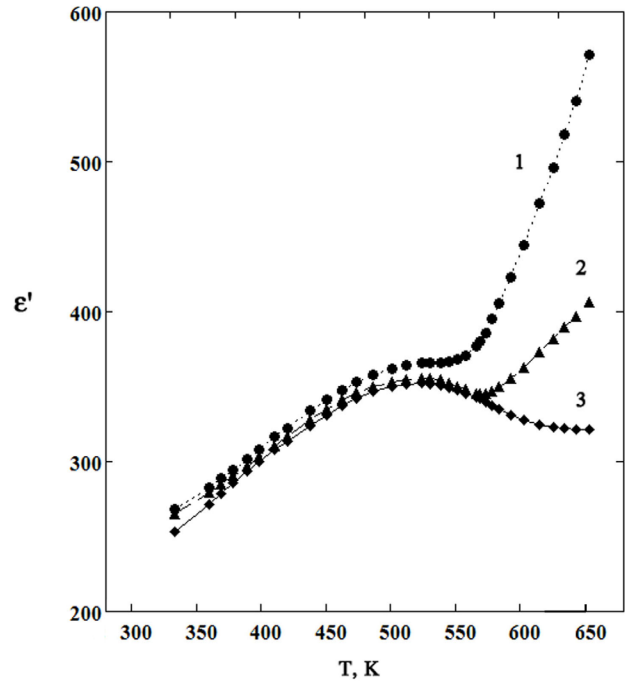


Рис. 2. Зависимость действительной компоненты диэлектрической проницаемости образца от температуры. Кривые 1, 2, 3 получены на частоте тестового сигнала 1, 10 и 100 кГц соответственно

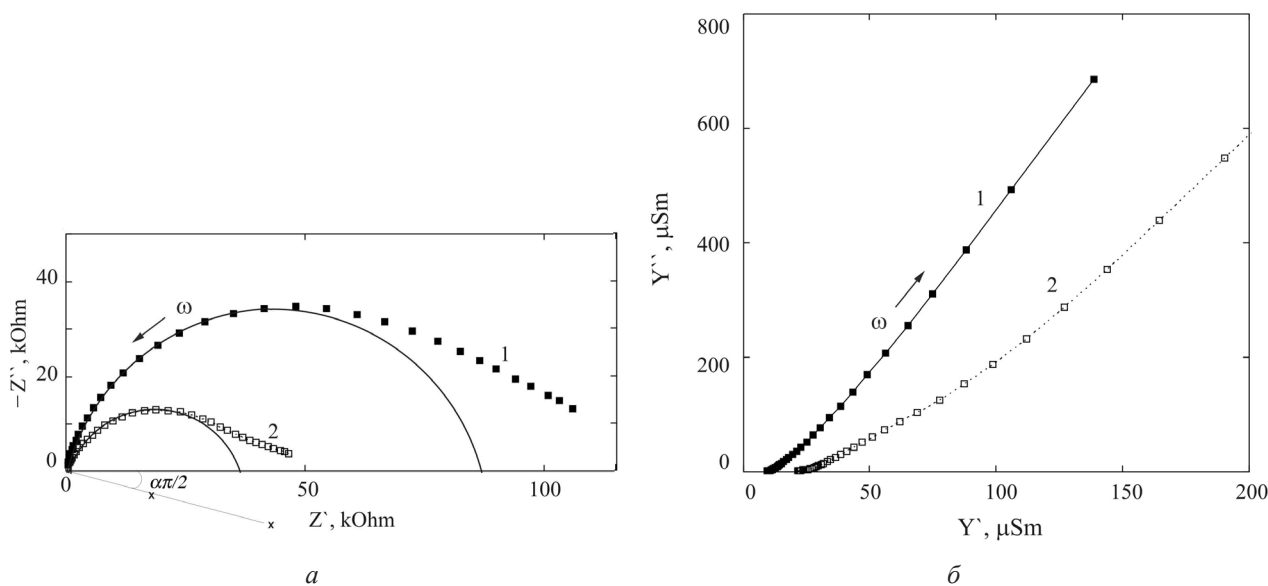
наиболее вероятно, что высокочастотная область кривых соответствует объему зерен, а низкочастотная — межзеренным границам [4]. Если принять это предположение, то, ориентируясь на высокочастотную область, можно найти дугу окружности, которая позволит выбрать приемлемую формулу для описания релаксационного процесса. Как видно из рисунка, для нашего случая подходит дуга с центром ниже оси абсцисс. Тогда импеданс  $Z$  в комплексном виде представляется следующей формулой (аналог формулы Коула-Коула для  $\epsilon^*$  — представления):

$$Z^* = Z' - iZ'' = \frac{R}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (1)$$

где  $R$  — сопротивление цепи на постоянном токе,  $\omega$  — циклическая частота тестового сигнала,  $\tau$  — время релаксации,  $\alpha$  — параметр, характеризующий степень корреляции между релаксаторами (для дебаевского отклика невзаимодействующих осцилляторов  $\alpha = 0$ ).

Точка пересечения дуги с осью абсцисс позволяет найти величину  $R_G$  — сопротивление зерен при  $\omega \rightarrow 0$ .

Для области низких частот аналогичное построение не столь очевидно, т. к. эксперименталь-



**Рис. 3.** Представление экспериментальных данных в комплексных плоскостях импеданса (а) и адмиттанса (б). Кривые получены при температурах 597 К (1) и 633 К (2)

ных точек недостаточно. Однако если найти точку пересечения экспериментальной кривой годографа с осью абсцисс  $Z'(0)$ , можно оценить величину сопротивления границ зерен на постоянном токе:  $R_{ГВ} = Z'(0) - R_G$ . Для этого воспользуемся представлением данных в комплексной плоскости адмиттанса  $Y^*$  (см. рис. 3б), т. к. в этом случае экстраполяцию провести легче, и определим  $Y''$  при  $\omega = 0$ , т. е.  $Z'(0) = 1/Y'(0)$ .

Полагая, что кривые зависимости  $Z''(\omega)$  соответствуют двум релаксационным процессам гауссовского типа, разделим каждую на два максимума, используя функцию Гаусса  $y(x)$  (см. рис. 4):

$$y(x) = \frac{\exp(-(x-a)^2/2\sigma^2)}{\sqrt{2\pi}\sigma}, \quad (2)$$

где  $a$  — координата центра максимума,  $\sigma$  — среднее квадратичное отклонение нормального распределения,  $x$  — переменная.

Данная процедура проводилась с помощью математического пакета Origin Lab. Она дает возможность определить частоты, при которых наблюдаются максимумы мнимых компонент импеданса для зерна и межзеренных границ, что, в свою очередь, позволяет найти значения соответствующих времен релаксации.

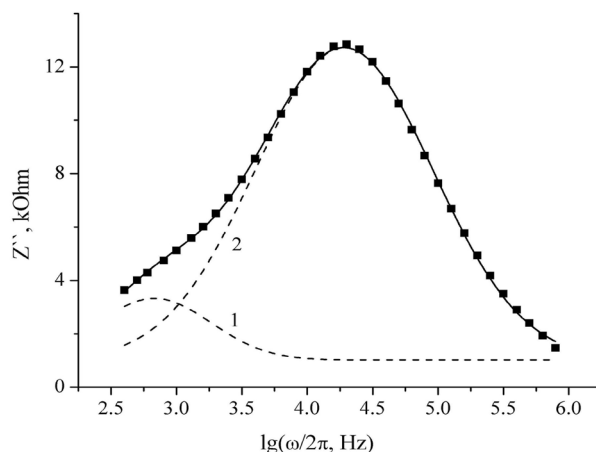
Для дальнейшего анализа данных учтем, что

1)  $\omega\tau = 1$  при значении частоты в максимуме  $Z''(\omega)$ ;

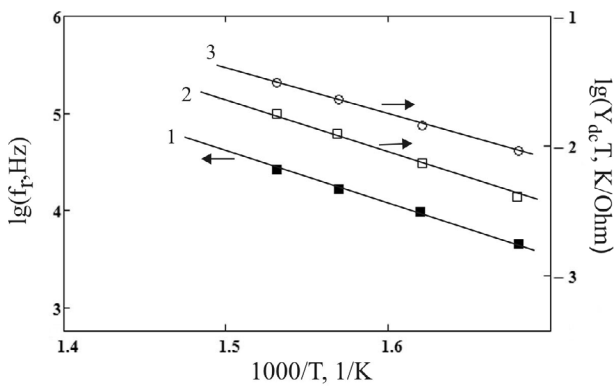
2)  $\alpha\pi/2$  — угол в радианах между радиусом и осью абсцисс (см. рис. 3а);

3)  $\tau = \tau_0 \exp(U_r/kT)$ , где  $\tau_0$  — параметр релаксационного процесса, характеризующий частоту колебаний ионов кристаллической решетки;  $U_r$  — энергия активации релаксационного процесса,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура;

4)  $Y_{dc} = Y_0 \exp(-U_{dc}/kT)/T$  — зависимость ионной проводимости на постоянном токе от температуры, где  $Y_0$  — константа,  $U_{dc}$  — энергия активации про-



**Рис. 4.** Частотная зависимость мнимой компоненты импеданса образца (сплошная кривая), представленная как сумма двух гауссовых кривых 1 и 2. Данные получены при температуре 597 К



**Рис. 5.** Представление в координатах Аррениуса температурных зависимостей:  $f_m$  – частоты максимума  $Z''$  для области зерна (1), электропроводности области зерна (2), электропроводности границ зерен (3)

процесса электропроводности. Предположение о преобладающей роли кислородных вакансий в процессах диэлектрической релаксации и переноса

заряда, связанных с миграцией ионов кислорода, было высказано авторами работ [5, 6].

Считая, что зависимости от температуры сопротивлений объема и границ зерен имеют аррениусовский тип, а релаксационный процесс относится к дебаевскому с распределением времен релаксации, выражение (1) можно использовать для описания каждого из механизмов релаксации, однако для расчета параметров границ зерен требуются дополнительные исследования в низкочастотном диапазоне.

С учетом сделанных предположений величины  $U_{dc}$  и  $U_r$  определялись по наклонам отрезков прямых из графиков, представленных на рис. 5. Основные результаты сведены в табл. 1, где для сравнения приводятся данные других авторов, исследовавших родственные составы.

Из таблицы видно, что полученные нами результаты не противоречат литературным источникам и дополняют общую картину исследований висмутсодержащих слоистых структур.

**Табл. 1.** Результаты расчета значений основных параметров керамики на основе титаната висмута в интервале температур  $\Delta T$ . Обозначения в скобках В, G, GB указывают, что данные получены для объема образца, для зерна и для границ зерен, соответственно. Для более компактного представления некоторые численные значения округлены

Состав керамики	$U_{dc}$ , эВ	$U_r$ , эВ	$\tau_0$ , с	$1-\alpha$	$\Delta T$ , К	Лит.
$Bi_4Ti_3O_{12}$ (В) исходный окислен восстановлен		0.71 0.73 0.70	$5.4 \times 10^{-12}$ $1.02 \times 10^{-12}$ $1.11 \times 10^{-12}$	0.64 0.69 0.59	300—525	[5]
$Bi_4Ti_3O_{12}$ (В)		0.74	$1.1 \times 10^{-11}$		325—773	[7]
$Bi_{3,25}La_{0,75}Ti_3O_{12}$ (G) (GB)	0.89 0.68	0.87	$7.9 \times 10^{-12}$	0.9—1,0 0.97—0,47	523—773	[6]
$Bi_{3,15}Nd_{0,85}Ti_3O_{12}$ (В)		1.0	$1.8 \times 10^{-12}$		300—750	[8]
$Bi_4Nb_{x/5}Ti_{3-x/4}O_{12}$ (В)	1.0				298—498	[9]
$BaBi_3Ti_2NbO_{12}$ (G) (GB)	0.89 0.80	0.91	$1.6 \times 10^{-13}$	0.74—0.79	298—653	данные авторов

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для слоистой структуры титаната висмута изовалентное замещение ионов висмута и титана на комбинацию ионов бария и ниобия с большими ионными радиусами приводит к появлению кислородных вакансий как следствие снятия избыточного напряжения в кристаллической решетке. Это вызывает как рост электропроводности, так и заметное увеличение вклада подвижных зарядов в поляризацию, что вытекает из близких значений энергий активации данных процессов для объемов кристаллитов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смоленский Г. А., Боков В. А. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. С. 396.

2. Subbarao E. C. // Phys. Rev. 1961. V. 122. № 5. P. 804.
3. Солодуха А. М., Григорян Г. С. // Вестник ВГУ. Сер. физ. мат. 2010. № 1. С. 51.
4. Hirose N., West A. R. // J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79. № 6. P. 1633.
5. Li W. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 20. P. 4717.
6. Rachna S. // Pramana — J. Phys. 2008. V. 71. № 3. P. 599.
7. Holly S. // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 3. P. 528.
8. Li W. // Solid. State Commun. 2004. № 131. P. 189.
9. Duran-Martin P., Voisard C. // Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio. 1999. V. 38. № 6. P. 582.

---

*Солодуха Александр Майорович* — д. ф.-м. н., профессор кафедры экспериментальной физики, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 2208625, e-mail: asn2@yandex.ru

*Solodukha Alexander M.* — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor of the Experimental Physics Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 2208625, e-mail: asn2@yandex.ru

*Григорян Геворг Сергеевич* — к. ф.-м. н., ассистент кафедры экспериментальной физики, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 2208625, e-mail: gri7287@yandex.ru

*Grigoryan Gevorg S.* — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant of the Experimental Physics Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 2208625, e-mail: gri7287@yandex.ru