

Аномалии физических свойств α -формы оксида висмута

© В.Г. Орлов, А.А. Буш, С.А. Иванов, В.В. Журов

Российский научный центр "Курчатовский институт",
123182 Москва, Россия
Московский институт радиотехники, электроники и автоматики,
117454 Москва, Россия
Институт физической химии им. Карпова,
103064 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 24 июля 1996 г.)

Исследован ряд физических свойств α - Bi_2O_3 в области температур выше комнатной: тепловое расширение, термостимулированный ток, диэлектрическая проницаемость, электросопротивление, теплоемкость. Были также выполнены рентгенодифракционные измерения и термогравиметрический анализ. В температурном интервале 450–570 К обнаружено несколько особенностей физических свойств оксида висмута: экзотермические максимумы на кривых ДТА и ДСК, небольшой максимум и резкий рост диэлектрической проницаемости монокристалла, скачок и смена термостимулированного тока, резкое падение электросопротивления керамических образцов. В то же время в указанном температурном интервале не было зарегистрировано заметных изменений моноклинной структуры α - Bi_2O_3 .

Свойства оксида висмута Bi_2O_3 активно исследовались в последнее время, поскольку его моноклинная α -форма является одним из исходных веществ для синтеза ряда высокотемпературных сверхпроводников и Bi -содержащих сегнетоэлектрических соединений.

Известны четыре полиморфные формы Bi_2O_3 : α , β , γ и δ [1]. При нагревании до 1002 К α -форма преобразуется в δ -форму, стабильную вплоть до точки плавления 1097 К, δ -форма Bi_2O_3 известна высокой ионной проводимостью [2]. Метастабильные β - и γ -формы могут образовываться при охлаждении δ -формы при температурах 923 и 912 К соответственно. Эти формы переходят в α -форму в области температур 923–773 К.

Оксид висмута традиционно рассматривался как диамагнитное соединение. Однако результаты ряда работ показали, что его магнитные и электрические свойства значительно сложнее, чем предполагалось ранее. Так, методом ЯКР ^{209}Bi на порошкообразных и монокристаллических образцах α - Bi_2O_3 были обнаружены расщепления всех резонансных линий [3–5] в отсутствие внешнего магнитного поля. Этот экспериментальный факт был интерпретирован как следствие наличия в α - Bi_2O_3 локальных магнитных полей величиной 150–200 Г [3,5,6].

В исследованиях α - Bi_2O_3 с помощью положительных мюонов (μSR -методом) [7–9] в отсутствие внешнего магнитного поля на малых временах был зарегистрирован быстрый спад поляризации спина мюона, что позволяет предположить наличие локальных магнитных полей в междоузлиях кристаллической решетки оксида висмута. С другой стороны, в нулевом внешнем магнитном поле не было обнаружено прецессии спина мюона, причиной чего могут быть как сложные пространственные и временные характеристики локальных магнитных полей в α - Bi_2O_3 , так и влияние положительного заряда мюона на распределение локальной электронной плотности, способное привести к образованию в оксиде сложных

химически связанных комплексов из мюона и нескольких атомов.

В измерениях намагниченности α - Bi_2O_3 с помощью СКВИД-магнитометра в предварительных экспериментах в слабом внешнем магнитном поле был обнаружен парамагнитный пик на температурной зависимости намагниченности [10]. Последующие систематические измерения полевых и температурных зависимостей намагниченности α - Bi_2O_3 [11] выявили наличие в нем трех магнитных подсистем: упорядоченной, парамагнитной и диамагнитной. Величина эффективного магнитного момента, оцененная по температурной зависимости намагниченности, составляла порядка $0.1\mu_B$ на атом.

Существенным для понимания происхождения необычных свойств α - Bi_2O_3 было обнаружение при 4.2 К линейного магнитоэлектрического эффекта [11]: электрическая поляризация монокристаллического образца индуцировалась внешним магнитным полем. В [11] было высказано также предположение о тесной связи электрических и магнитных свойств α - Bi_2O_3 . Однако следует отметить, что до настоящего времени механизм связи электрических и магнитных свойств в α - Bi_2O_3 не установлен. Требуется также объяснения экспериментальный факт сохранения необычных магнитных свойств в оксиде висмута вплоть до температур порядка комнатной, что следует из результатов измерений методом ЯКР и на СКВИД-магнитометре.

Особенность оксида висмута состоит в том, что входящие в его состав атомы не содержат внутренних незаполненных d - или f -электронных оболочек. Вследствие этого природа необычных магнитных свойств оксида висмута может иметь более сложный характер, чем магнетизм соединений переходных и редкоземельных металлов.

С целью более полного исследования необычных свойств α - Bi_2O_3 и выяснения их природы нами были проведены рентгенодифракционные исследования, диф-

ференциальный термогравиметрический анализ (ДТГА), измерения теплового расширения, термостимулированных токов (ТСТ), электропроводности, диэлектрической проницаемости и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на монокристаллических и керамических образцах α - Bi_2O_3 в области температур выше комнатной. Результаты этих исследований представлены в данной работе.

1. Приготовление и аттестация образцов

Монокристаллы α - Bi_2O_3 получались методом гидротермального синтеза из водных щелочных растворов по методике, указанной в [10]. В качестве шихты использовался Bi_2O_4 . Синтез проводился в автоклаве при температуре 573 К и давлении $P = 80$ МПа. Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа, выполненного на спектрометре САМЕВАХ-301, содержание примесных атомов в кристаллах не превышало 0.01 wt.%.

Поликристаллические образцы изготавливались по обычной керамической технологии: из порошка α - Bi_2O_3 марки ОСЧ прессовались таблетки под давлением порядка 10^3 Н/см², затем они спекались при температуре около 970 К в течение 5 h. Керамика имела светло-желтый цвет, ее плотность составляла 8.27 г/см³ (88% от рентгеновской плотности). Рентгенограммы монокристаллов и керамических образцов хорошо соответствовали данным, приведенным в [12] для α - Bi_2O_3 .

В процессе термогравиметрических исследований, выполненных на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдеи, установлено, что с точностью до 0.1% масса образцов α - Bi_2O_3 (поликристаллических и монокристаллов) не изменялась при нагревании до температур порядка 970 К.

Следует отметить, что монокристаллы и керамические образцы разрушались при термоциклировании. Температура, при которой происходило разрушение, находилась в интервале 470–570 К и зависела от скорости нагрева и предыстории образцов (количества предыдущих циклов нагрева и охлаждения и максимальной температуры, достигнутой в предшествующих циклах). Монокристаллы либо разрушались при первом же нагревании, либо выдерживали 1–3 цикла. Разрушение керамических таблеток отмечалось после существенно большего числа циклов. Хотя и нельзя исключить того, что одной из причин разрушения монокристаллов могло быть выделение при нагревании трудно контролируемых включений (например, H_2O , OH), попавших внутрь кристаллов в процессе гидротермального синтеза, но более вероятным представляется предположение о связи разрушения образцов с изменениями физических свойств α - Bi_2O_3 при нагревании.

Кроме того, при нагревании монокристаллов и некоторых керамических таблеток на кривых ДТА был зарегистрирован заметный экзотермический максимум.

Температура, при которой выделялось тепло, была ниже температуры разрушения образцов и, так же как и последняя, зависела от скорости нагрева и термической предыстории. Обнаружение экзотермического эффекта при нагревании, по-видимому, свидетельствует о наличии у α - Bi_2O_3 в области температур 450–570 К метастабильного состояния, переход из которого в равновесное сопровождается выделением тепла.

Аналогичные экзотермические максимумы при нагревании монокристаллов были обнаружены методом ДСК с использованием калориметра SETARAM DSC11. Так, например, при нагревании монокристалла массой 9.27 mg со скоростью 20 К/min экзотермический максимум на кривой температурной зависимости теплоемкости наблюдался при температуре 444 К. Интегрирование площади под кривой, теплоемкости позволило оценить удельную энтальпию перехода $\Delta H = 1.4$ J/g. Данное значение ΔH мало, например, по сравнению с удельной теплотой плавления Bi_2O_3 (23.5 J/g [1]). Но принимая во внимание, что (как показано далее) в области температур от комнатной до 670 К не зарегистрировано структурных фазовых переходов, наблюдаемые тепловые эффекты можно отнести главным образом к изменениям в электронной подсистеме α - Bi_2O_3 . В этом случае найденный масштаб величины ΔH можно признать весьма заметным.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Рентгенодифракционные исследования оксида висмута были выполнены на измельченных в порошок совершенных монокристаллах. Эксперименты при комнатной температуре проводились на автоматическом дифрактометре URD-63 (Германия) с использованием CuK_α -излучения и поточечной регистрацией дифракционного спектра ($\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, $\tau = 20$ s). Определение положения, полуширины и интегральной интенсивности отдельных отражений проводилось с помощью комплекса вычислительных программ, описанных в [13]. Индексирование всех рефлексов рентгенограммы позволило определить, что исследуемый образец характеризуется моноклинной симметрией с параметрами решетки: $a = 5.8504(1)$ Å, $b = 8.1708(1)$ Å, $c = 7.5136(1)$ Å, $\beta = 112.98(2)^\circ$, которые находятся в хорошем согласии с величинами, приведенными ранее в [1].

Необходимо также отметить, что проблема неоднозначности выбора истинной пространственной группы ($P2_1/n$ или $P2_1/c$) была решена нами в пользу первой с помощью рентгенодифракционного исследования монокристаллов на автоматическом дифрактометре САD-4 (MoK_α -излучение).

Высокотемпературные рентгеновские эксперименты были проведены на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение), оснащенный персональным компьютером. Специальная приставка позволяла регистрировать измене-

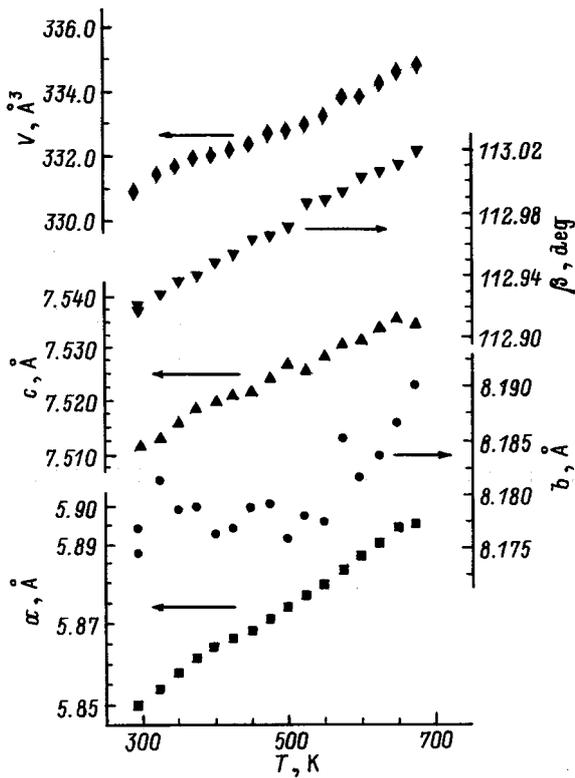


Рис. 1. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки α - Bi_2O_3 .

ние дифракционной картины в интервале температур 290–670 К. Отметим, что в пределах точности данного исследования не удалось зарегистрировать в указанном температурном интервале какие-либо фазовые переходы, связанные с изменением симметрии решетки. Не обнаружено также заметных скачков объема элементарной ячейки. Дифрактограммы, полученные при 290 и 670 К, отличаются лишь сдвигом рефлексов, связанных с тепловым расширением, и не содержат дополнительных "сверхструктурных" отражений.

Температурная эволюция углового положения ряда хорошо разрешенных одиночных рефлексов, прослеженная в данном эксперименте, позволила получить температурную зависимость параметров элементарной ячейки, приведенную на рис. 1. Необходимо отметить, что параметры элементарной ячейки образца после его охлаждения от 670 К до комнатной температуры практически совпадают с исходными величинами.

Тепловое расширение α - BiA_2O_3 демонстрировало существенную анизотропию: наиболее заметно изменялся параметр решетки a , в то время как вдоль оси b (ось второго порядка) в пределах ошибки измерения вплоть до 570 К тепловое расширение практически отсутствовало. Различная величина коэффициента теплового расширения объема элементарной ячейки α_V ниже и выше 570 К связана с изменением параметра b , так как для параметров a и c вблизи данной температуры аналогичных изменений зарегистрировать не удалось, хотя для

этих величин характерна слабая аномалия вблизи 450 К. Подтверждением этого могут также служить температурные зависимости углового положения, полуширины и интегральной интенсивности для отражения (301), приведенные на рис. 2.

Продemonстрируем теперь то, что в дополнение к результатам ДТА и ДСК имеется также несколько особенностей в ряде других свойств α - Bi_2O_3 , указывающих на изменения в электронной подсистеме оксида висмута, происходящие в области температур 450–570 К.

Температурные зависимости ТСТ измерялись на электрометре В7-30 в режиме короткого замыкания при нагреве образца в безградиентной печи. Для электрических измерений на образцы наносились электроды путем вжигания серебряной пасты при температуре порядка 770 К. На рис. 3 показана температурная зависимость ТСТ монокристаллического и керамического образцов. Нагревание производилось со средней скоростью 6 К/min (в начале цикла скорость нагревания была около 8 К/min, а перед началом охлаждения она составляла 4 К/min).

Наиболее существенной особенностью ТСТ, наблюдавшейся и на монокристалле, и на керамическом образце, был резкий скачок ТСТ с изменением его знака. При последующем охлаждении также скачком происходило восстановление прежнего знака тока, но при меньшем значении температуры по сравнению с температурой первого скачка. При понижении температуры восстанавливались и исходные значения тока. Характер температурной зависимости ТСТ на начальной стадии нагрева был различен для монокристалла и керамического образца. Температуры скачков зависели от скорости нагрева, предыстории образцов и их типа: для указанного выше режима у монокристалла первоначальный скачок проис-

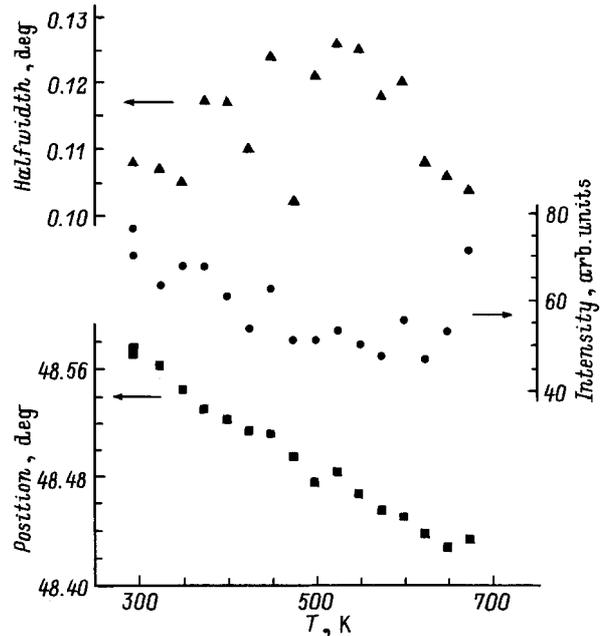


Рис. 2. Температурная зависимость углового положения, полуширины и интегральной интенсивности для отражения (301).

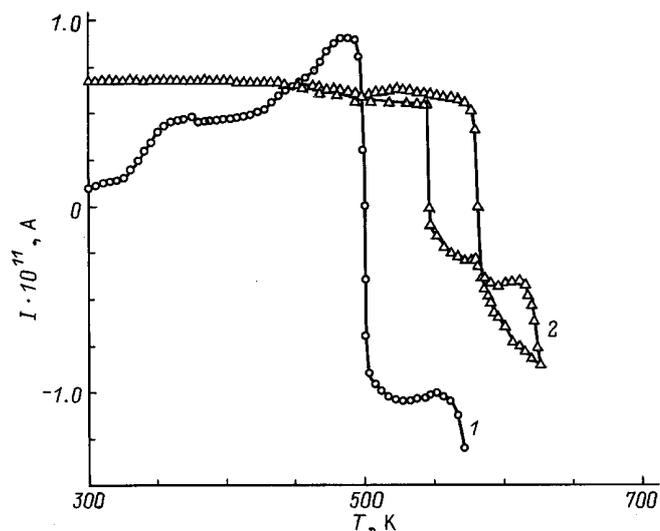


Рис. 3. Температурная зависимость ТСТ для монокристаллического и керамических образцов α - Bi_2O_3 . Экспериментальные данные: 1 — монокристалл, 2 — керамический образец.

ходил при температуре около 490 К, а у керамического образца температура первоначального скачка находилась вблизи 570 К.

Обнаруженный у α - Bi_2O_3 тип поведения ТСТ отличается от того, который обычно наблюдается для диэлектриков [14]: типичной температурной зависимостью ТСТ представляется кривая с одним или несколькими максимумами, положение которых отвечает энергиям, необходимым для освобождения носителей из данного типа ловушек. В настоящее время неясно, что является движущей силой для возникновения ТСТ в α - Bi_2O_3 . Заметим лишь, что предварительной зарядки или поляризации образцов не производилось. В [14] упоминалось, что ранее инверсия ТСТ в высокотемпературной области наблюдалась в соединении $\text{Pb}_2\text{Vi}_6\text{O}_{11}$, но при условии предварительного возбуждения сильнопоглощаемым светом в сочетании с высокими напряжениями поляризующего поля.

Измерения удельного электросопротивления, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь проводились с помощью измерителя импеданса E7-15 на частоте 1 кГц в области температур от комнатной до 870 К.

Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ монокристалла α - Bi_2O_3 представлена на рис. 4. ϵ' измерялась в направлении вдоль кристаллографической оси a . Ее значение при комнатной температуре равнялось 31. При нагревании ϵ' монокристалла сначала возрастала линейно с небольшим наклоном вплоть до температуры порядка 370 К, выше которой начинался нелинейный рост диэлектрической проницаемости. Вблизи температуры 490 К наблюдался небольшой мак-

симум ϵ' . Последующее повышение температуры приводило к резкому росту значений ϵ' вплоть до 2500 для $T = 550$ К, при которой кристалл разрушился.

Температурная зависимость удельного электросопротивления монокристалла показана на рис. 5. В широкой области температур сопротивление имело полупроводниковый характер $R \sim \exp(E_g/T)$, причем значение $E_g \sim 0.4$ eV было намного меньше величины оптической щели для α - Bi_2O_3 (около 2.5 eV). Вблизи температуры 490 К у сопротивления наблюдался небольшой максимум. Отметим, что при одинаковой скорости нагрева монокристаллов (примерно 6 К/min) совпадают температуры, для которых обнаружены скачок ТСТ и максимумы на температурных зависимостях ϵ' и сопротивления.

На одном из керамических образцов были проведены четыре измерения температурной зависимости электросопротивления и ϵ' : три из них выполнялись последовательно одно за другим без перерывов, а четвертое — с интервалом в шесть дней после третьего. Средняя скорость нагрева образцов составляла 6 К/min. Максимальная температура нагрева в первом измерении достигала 530 К и в последующих трех измерениях она равнялась 700 К. Кривые температурной зависимости удельного сопротивления керамического образца для указанной серии четырех измерений представлены на рис. 5.

Из рис. 5 следует, что при температурах нагрева образца не выше 570 К сопротивление менялось практически обратимым образом с небольшим гистерезисом. Если температура нагрева превышала 570 К, то выше ее наблюдалось резкое падение сопротивления, сопровождавшееся большим гистерезисом и резкими изменениями свойств образца. Временной интервал в шесть дней приводил к частичному восстановлению формы температурной зависимости сопротивления.

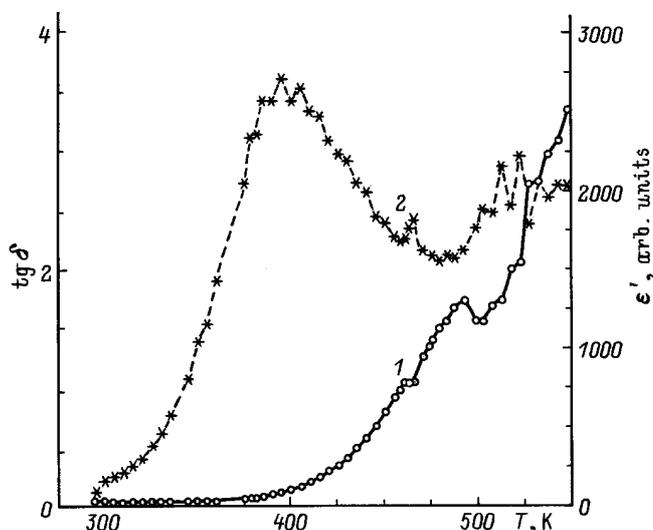


Рис. 4. ϵ' и $\text{tg}\delta$ как функции температуры для монокристалла α - Bi_2O_3 . Экспериментальные данные: 1 — ϵ' , 2 — $\text{tg}\delta$.

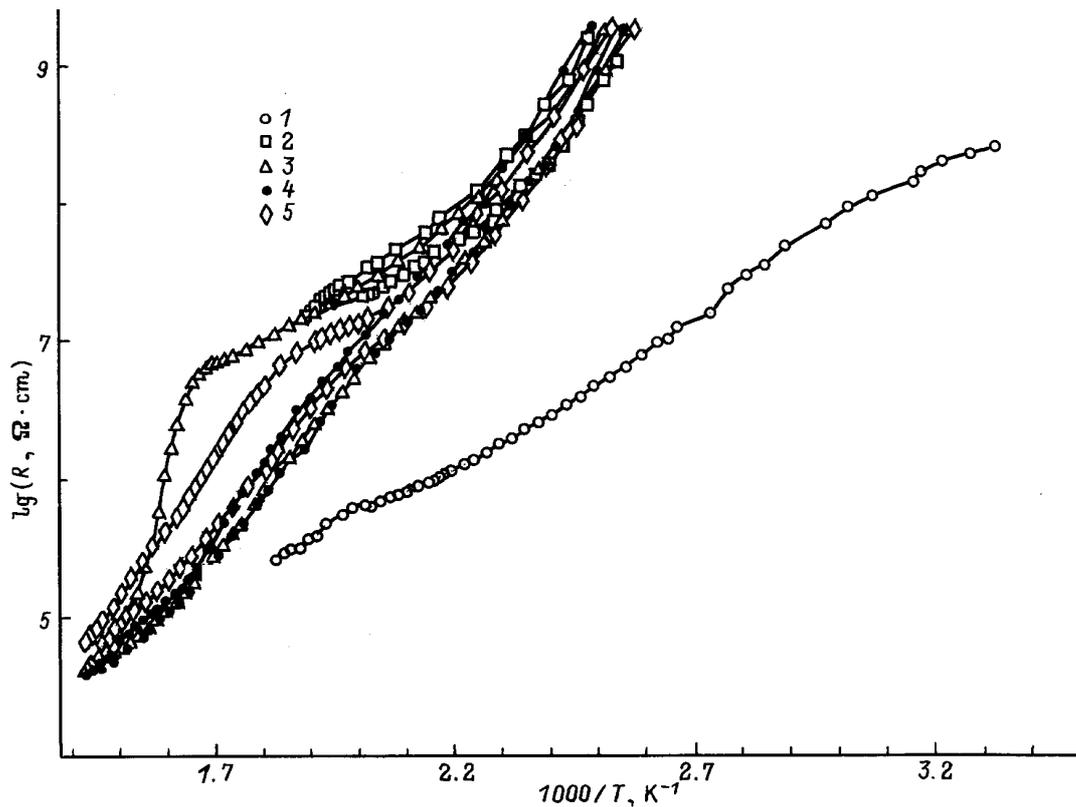


Рис. 5. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления монокристалла и керамического образца α - Bi_2O_3 . Экспериментальные данные: 1 — монокристалл, керамический образец, 2 — первое измерение, 3 — второе измерение, 4 — третье измерение, 5 — четвертое измерение.

Изменения в характере температурной зависимости ε' для серии последовательных измерений на керамическом образце частично совпадали с теми, что наблюдались в сопротивлении: при нагреве до 570 К гистерезис был невелик, в области 570 К наблюдался небольшой максимум в ε' , после которого она возрастала нелинейным образом. При последующем уменьшении температуры возникал значительный гистерезис, сопровождавшийся необратимым изменением свойств. Временной интервал в шесть дней привел в отличие от изменений в сопротивлении к значительному увеличению значений ε' по сравнению с исходными в области температур выше 450 К. Однако даже в последнем (четвертом) измерении значение ε' для керамики при температуре 550 К было почти на порядок меньше соответствующей величины ε' монокристалла.

Итак, у α - Bi_2O_3 в области температур 450–570 К были обнаружены следующие особенности свойств: наличие экзотермических максимумов на кривых ДТА и ДСК, скачок и смена знака термостимулированного тока, нелинейный рост ε' монокристалла при повышении температуры, резкое падение сопротивления керамических образцов в области температур выше 570 К, значительный гистерезис и существенные изменения свойств при нагревании керамических образцов выше 570 К. Кроме того, при термоциклировании монокристаллы и керамические образцы разрушались.

Можно привести несколько гипотез относительно происхождения этих особенностей. Одна возможность связана с высказывавшимся ранее [11] предположением о наличии антисегнетоэлектрического упорядочения в α - Bi_2O_3 . При этом можно допустить, что в области температур 450–570 К происходит переход в параэлектрическую фазу и перечисленные выше особенности в свойствах оксида висмута являются свидетельствами такого перехода. Разрушение кристаллов и керамических образцов при переходе в парафазу может осуществляться аналогично механизму возникновения механических повреждений у некоторых антисегнетоэлектриков (например, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ [15]) при соответствующем переходе. Наибольшую трудность для данной гипотезы представляет отсутствие заметных структурных изменений у α - Bi_2O_3 в указанной области температур.

Вторая гипотеза состоит в предположении о существовании у электронной подсистемы α - Bi_2O_3 близкого к основному возбужденного состояния, волновая функция которого обладает нужными магнитными и электрическими свойствами, возникающими, например, за счет процессов переноса заряда. В качестве масштаба энергии для возбужденного уровня можно указать величину $E_g \sim 0.4 \text{ eV}$, которая стоит в показателе экспоненты для температурной зависимости удельного сопротивления монокристалла.

По-видимому, существенная роль в изменениях электронного состояния оксида висмута принадлежит большим электронным поляризуемостям ионов кислорода и висмута. В отношении иона кислорода имеются количественные данные о его значительной поляризуемости [16] и указания о еще большем увеличении поляризуемости при наличии ковалентности и анизотропии. Что касается поляризуемости иона висмута, то до настоящего времени нет достаточно надежных данных о ее величине в различных соединениях, хотя неоднократно отмечалась возможная роль его неподеленной электронной пары $6s^2$. Отсутствие в интервале температур 450–570 К заметных структурных изменений в α - Bi_2O_3 позволяет сделать предположение о том, что обнаруженные в данном температурном интервале особенности в свойствах оксида висмута обусловлены процессами, происходящими в его электронной структуре, такими как перенос заряда и резкое изменение поляризуемости ионов.

Проводимые в настоящее время дополнительные эксперименты по изучению температурных изменений кристаллической структуры монокристаллов, а также исследование колебательных спектров α - Bi_2O_3 в широкой области температур позволят уточнить картину физических процессов, происходящих в оксиде висмута.

Авторы благодарят Э.А. Кравченко, В.И. Нижанковского, А.И. Харьковского и Ю.Ф. Каргина за полезные обсуждения.

Данная работа была выполнена частично при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-06-34238а).

Список литературы

- [1] H.A. Harwig. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **444**, 2, 151 (1978).
- [2] T. Takahashi, H. Iwahara, Y. Nagai. *J. Appl. Electrochem.* **2**, 1, 97 (1972).
- [3] А.А. Богуславский, Г.К. Семин. *ЖФХ* **53**, 1, 33 (1979).
- [4] Г.К. Семин, А.В. Парыгин, А.А. Богуславский. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **49**, 7, 1412 (1985).
- [5] E.A. Kravchenko, V.G. Orlov. *Z. Naturforsch.* **49a**, 2, 418 (1994).
- [6] N.E. Ainbinder, G.A. Volgina, E.A. Kravchenko, A.N. Osipenko, A.A. Gippius, Suan Hai Fam, A.A. Bush. *Z. Naturforsch.* **49a**, 2, 425 (1994).
- [7] В.Г. Гребинник, В.Н. Дугинов, В.А. Жуков, Э.А. Кравченко, И.А. Кривошеев, Т.Н. Мамедов, Б.А. Никольский, В.Г. Ольшевский, В.Г. Орлов, В.Ю. Помякушин, А.Н. Пономарев, В.А. Суетин. *ЯФ* **56**, 2, 71 (1993).
- [8] V.N. Duginov, V.G. Grebinnik, T.N. Mamedov, V.G. Olshevsky, V.Yu. Pomjakushin, V.A. Zhukov, V.F. Kirillov, V.A. Nikolsky, V.G. Orlov, A.V. Pirogov, A.N. Ponomarev, V.A. Suetin, E.A. Kravchenko. *Hyperfine Inter.* **85**, 1, 197 (1994).
- [9] В.Г. Гребинник, В.Н. Дугинов, В.А. Жуков, Э.А. Кравченко, И.А. Кривошеев, Т.Н. Мамедов, Б.А. Никольский, В.Г. Ольшевский, В.Г. Орлов, В.Ю. Помякушин, А.Н. Пономарев, В.А. Суетин. *ЖЭТФ* **108**, 3(9), 878 (1995).
- [10] А.В. Волкозуб, О.В. Снигирев, В.Г. Орлов, Э.А. Кравченко, А.А. Буш, С.В. Федотов, Л.Н. Холодковская, А.А. Кусаинова. *ФТТ* **33**, 8, 2506 (1991).
- [11] A.I. Kharkovskii, V.I. Nizhankovskii, E.A. Kravchenko, V.G. Orlov. *Z. Naturforsch.* **51a**, 3–4, 665 (1996).
- [12] X-ray diffraction data cards. ASTM. Card N27-53. Philadelphia (1981).
- [13] В.В. Журов, С.А. Иванов, И.В. Ольховик, Е.Д. Политова. *Кристаллография* **38**, 4, 186 (1993).
- [14] Ю.А. Горохватский, Г.А. Бордовский. *Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков*. М. (1991). 245 с.
- [15] М. Лайнс, А. Гласс. *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*. М. (1981). 736 с.
- [16] J.R. Tessman, A.H. Kahn. *Phys. Rev.* **92**, 4, 890 (1953).