

Влияние температуры спекания на микроструктуру и диэлектрические свойства $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, легированного неодимом

© С.В. Зубков¹, И.А. Паринов², А.В. Назаренко³, А.В. Павленко^{1,3}

¹ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

² Институт математики, механики и компьютерных наук им. И.И. Воровича Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия,

³ Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия,

E-mail: svzubkov61@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 мая 2023 г.

В окончательной редакции 25 мая 2023 г.

Принята к публикации 14 июня 2023 г.

Методом высокотемпературной твердофазной реакции при температурах 1000 и 1050°C синтезирован новый набор перовскитоподобных оксидов $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$). Рентгеноструктурное исследование показало, что эти соединения являются однофазными и имеют структуру семейства фаз Ауривиллиуса (ФА) с параметрами, близкими к орторомбической элементарной ячейке, соответствующей пространственной группе B2cb (41). Для всех полученных составов $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) при температурах спекания 1000°C и 1050°C исследована микроструктура. Ее анализ также показал, что кристаллиты имеют пластинчатую форму, характерную для ФА. Относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon/\varepsilon_0$ и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ измерялись в зависимости от температуры на частотах 100 kHz до 1 MHz.

Ключевые слова: фазы Ауривиллиуса, $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, температура Кюри T_C , микроструктура, диэлектрическая проницаемость.

DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56146.88

1. Введение

В 1949 г. при исследовании системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ В. Ауривиллиус синтезировал оксид $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ со структурой типа перовскита [1,2]. Однако сначала В. Ауривиллиус ограничился изучением строения полученного соединения. В 1950 г. Смоленский и др. [3] предположили возникновение спонтанной поляризации в перовскитоподобном слое, состоящем из октаэдров. Лишь спустя почти десять лет Смоленский и др. [4] открыли сегнетоэлектрические свойства $\text{Bi}_2\text{PbNbO}_9$, относящегося к этому классу соединений. В течение нескольких лет было синтезировано несколько десятков ФА и почти все они были сегнетоэлектриками [5,6]. Общая формула $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{V}_m\text{O}_{3m+3}$. Кристаллическая структура ФА включает чередующиеся слои $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, разделенные m перовскитоподобными слоями $[\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$, где ионы А имеют большие радиусы (Bi^{3+} [7], Ca^{2+} , Gd^{3+} [8], Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Na^+ , K^+ , Y^{3+} [9], Ln^{3+} , Nd^{3+} [10], Lu^{3+} [11] (лантаниды)) и демонстрируют додекаэдрическую координацию. Позиции В в кислородных октаэдрах заняты высокозарядными ($\geq 3+$) катионами малого радиуса (Ti^{4+} , V , Nb^{5+} , Ta^{5+} [12], W^{6+} [13], Mo^{6+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} , Cr^{3+} , Ga^3 , др.).

Величина m определяется количеством перовскитовых слоев $[\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$, расположенных между флюо-

ритоподобными слоями $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ вдоль псевдотетрагональной c -оси [14], и может быть целым или полуцелым числом в диапазоне $m = 1-5$ (см. рис. 1). Замещения атомов в положениях А и В существенно влияют на электрофизические свойства ФА. В частности, имеют место большие изменения величин диэлектрической проницаемости, электропроводности, кроме того, температура Кюри T_C также может изменяться в широких пределах. Таким образом, исследование катионзамещенных соединений ФА имеет большое значение при разработке материалов различного технического назначения.

Структура ФА соединений $\text{Bi}_2\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ выше точки Кюри T_C является тетрагональной и относится к пространственной группе I4/mmm . Тип пространственной группы ниже точки Кюри T_C определяется величиной m . Пространственная группа сегнетоэлектрической фазы: B2cb или Pca2_1 для нечетных m , A21am для четных m и Cmm2 или I2cm для полуцелых m .

Многие исследования были сосредоточены на использовании ФА в энергонезависимой ферроэлектрической системе памяти FeRAM с произвольным доступом [15] с потенциальной возможностью широкого применения в электронной промышленности, как например: конденсаторы и датчики [16]. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BiT) является одним из наиболее изученных соединений семейства ФА [17]. Спонтанная поляризация P_s соединений с

четным числом слоев происходит только вдоль оси a . Сильная спонтанная поляризация BiT в ab -плоскости возникает из-за смещения атомов Bi в А-положении относительно октаэдра $[\text{TiO}_6]$ вдоль оси a , в то время как нецентральные смещения Ti в октаэдре для Ps играют незначительную роль, в дополнение к большой поляризации вдоль оси a . В последнее время сегнетоэлектрики со слоистой структурой висмута (BLSF) привлекли большое внимание из-за их превосходных сегнетоэлектрических свойств и работы без усталости. Кроме того, семейство сегнетоэлектриков со слоистой структурой висмута является одним из перспективных бесвинцовых материалов с точки зрения их применения в функциональных устройствах электроники, таких как резонаторы и высокотемпературные датчики. Это связано с тем, что BiT имеет высокую температуру Кюри $T_C = 675^\circ\text{C}$ и высокую остаточную поляризацию (Pr) $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [18].

Однако основной проблемой при исследовании BiT [19–28] было названо наличие кислородных вакансий. Дефицит кислорода вызывает высокие токи утечки и значения электропроводности, что может мешать процессу поляризации материалов BiT [29–33]. Для улучшения свойств BLSF как в тонкопленочной, так и в керамической форме использовались различные методы синтеза [34–38]. Для тонких пленок ряд исследований показал, что морфологию зерен с высокой ориентацией вдоль оси c можно получить с помощью нескольких методов обработки, в частности, методом выращивания зерен по шаблону, что позволило измерить анизотропные свойства этих пленок [39–42]. В керамике хорошо известно, что как „чистые“, так и легированные BLSF имеют и свойства, которые также зависят от ориентации пластинчатых зерен. Например, диэлектрические свойства вдоль направлений, перпендикулярных и параллельных оси c , оказались совершенно разными [43]. Поэтому, из-за анизотропного поведения этого материала, керамика BLSF была синтезирована с зернами, ориентированными в определенном направлении, с использованием различных методов, таких как рост зерна по образцу и литье ленты [44]. Более того, используя внешние параметры, такие как магнитное поле или давление, можно было изготовить и керамику с ориентированными зернами [44]. BiT-керамика с высоко ориентированными зернами может быть изготовлена из прессованных пластинчатых порошков, изготовленных из растворов солей. Однако полученная керамика имеет большие поры между хорошо спеченными пластинчатыми колониями зерен. В этой статье мы использовали путь твердофазной реакции для синтеза керамики. В раннем исследовании мы обнаружили, что при спекании при различных температурах происходят значительные изменения кристаллической структуры и значения диэлектрической проницаемости [45]. Целью настоящей работы было исследование изменений микроструктуры и относительной диэлектрической проницаемости

при увеличении температуры спекания $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$).

2. Эксперимент

Поликристаллические образцы ФА $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) были синтезированы твердофазной реакцией оксидов Bi_2O_3 , Nd_2O_3 , TiO_2 . Все исходные соединения имели квалификацию ч.д.а. После взвешивания по стехиометрическому составу и измельчения исходных оксидов с добавлением этилового спирта прессованные образцы прокаливали при температуре 780°C в течение 4 h с промежуточным дроблением и измельчением. Образцы обжигали в лабораторной муфельной печи на воздухе. Затем образцы измельчали, повторно дробили и прессовали в таблетки диаметром 10 mm и толщиной 1.0–1.5 mm при 1000°C (в течение 2 h) или 1050°C (в течение 2 h). Рентгенограммы были получены с помощью медной рентгеновской трубки. Излучение $\text{Cu } K\alpha_1, \alpha_2$ отделялось от всего спектра с помощью Ni-фильтра. Рентгенограмма измерялась в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° с шагом сканирования 0.02° и временем регистрации интенсивности (экспозиции) 12 s на точку. Изучение профиля дифрактограммы, определение положения линий, их индексацию (hkl) и уточнение параметров элементарной ячейки проводили с помощью программы PCW2.4 [46]. Для измерения диэлектрической проницаемости и электропроводности электроды размещали на плоские поверхности образцов в виде дисков диаметром 10 mm и толщиной около 1.5 mm с помощью Ag-пасты, которые обжигали при температуре 700°C в течение 30 min. Зависимости диэлектрических характеристик от температуры и частоты определяли с помощью измерителя иммитанса E7-20 в диапазоне частот от 100 kHz до 1 MHz и в диапазоне температур от комнатной до 900°C . Образцы поляризовали на масляной бане при 125°C при напряжении $35 \text{ kV}/\text{cm}$ в течение 30 min.

Фотографии микроструктуры ряда синтезированной перовскитоподобной керамики $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) получены на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40 (Германия) в Центре коллективного пользования ЮНЦ РАН. Исследования проводились на поперечных сколах. В отсутствие дополнительного проводящего слоя наблюдалось размытие изображения зерен и различные эффекты накопления заряда, особенно по границам зерен. Поэтому для исследования поверхности скола был нанесен проводящий слой с помощью установки магнетронного напыления SC7620 MiniSputterCoater. Перед напылением образцы не подвергались механической обработке. Исследования проводились в режиме высокого ускоряющего напряжения (ЭНТ = 20 kV). Для увеличения разрешения использовался ток зонда $I_{\text{probe}} = 20 \text{ pA}$ и рабочее расстояние $WD = 6\text{--}8 \text{ mm}$.

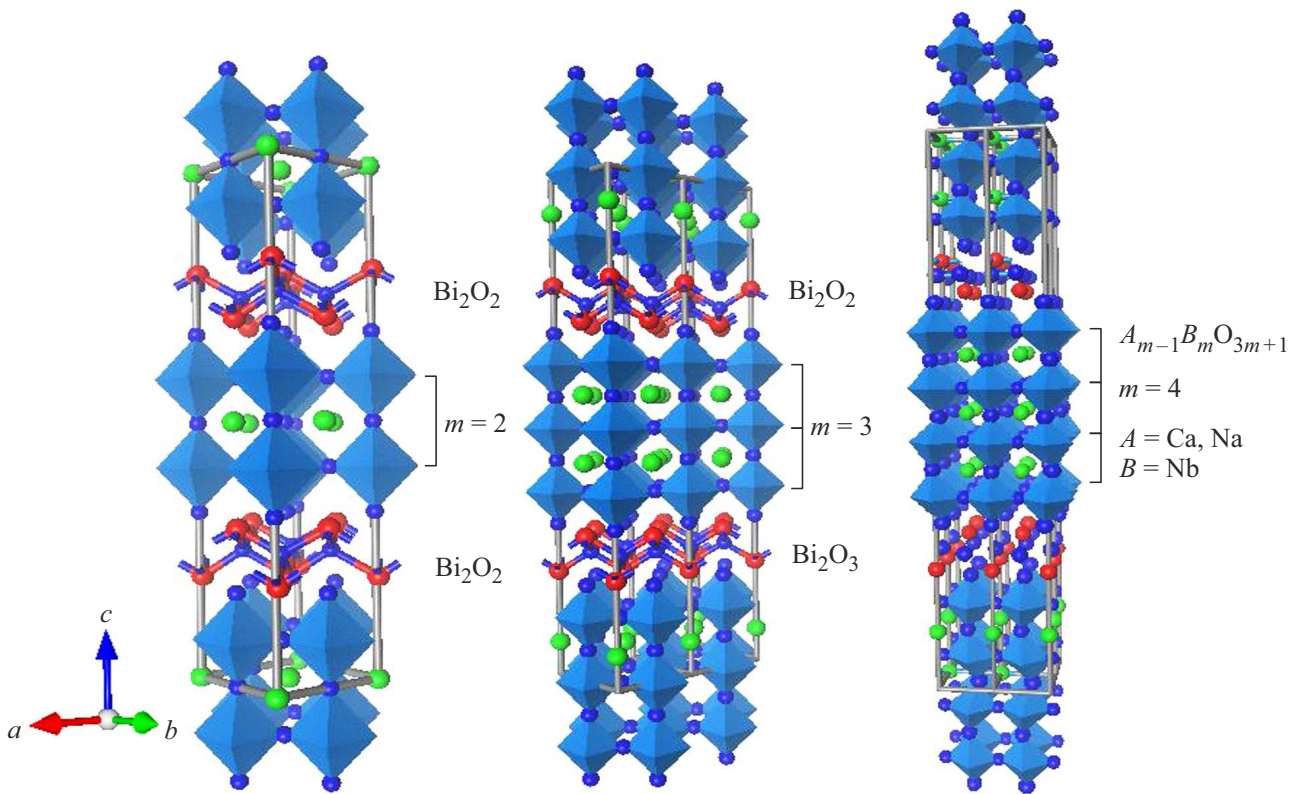


Рис. 1. Структуры фаз Ауривиллиуса: $m = 2, 3, 4$.

3. Результаты и их обсуждение

Порошковые рентгенограммы керамик, спеченных при 1000°C и 1050°C , в интервале углов 2θ $10\text{--}60^\circ$, представлены на рис. 2,3 соответственно. Все синтезированные твердые растворы $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) соответствуют однофазным ФА с $m = 3$ и не содержат дополнительных рефлексов, что свидетельствует о вхождении ионов Nd^{3+} в решетку и образовании твердых растворов.

Все исследованные твердые растворы $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) изоструктурны известному перовскитоподобному соединению $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Пик (117) на рентгенограмме рис. 1,2 показывает самую высокую интенсивность в плоскости $(11(2m+1))$. Этот типичный дифракционный пик соответствует слоистой структуре ВТ. Видно, что степень ориентации $00l$ керамики остается постоянной и не зависит от концентрации Nd^{3+} , что характерно при спекании в течение короткого ($t < 25$ h) времени. На рис. 2 можно видеть, что пик (117) смещается в сторону большего угла при увеличении x от 0.1 до 0.7.

С другой стороны, орторомбическая структура ВТ обычно приводит к расщеплению пиков $(hkl)/(khl)$ ($h \neq k$) из-за малой разницы в постоянных решетке a и b . На рис. 2, b угол дифракции пика (020) соответствует той же тенденции, что и пик (117), в то время

как угол дифракции пика (200) в основном остается неизменным. Эти два пика могут быть связаны с изменением размеров осей a и b соответственно. Кроме того, за изменение углов пиков (220) и (115) могут быть ответственны искажение решетки и изменение объема объединенной ячейки, как показано на рис. 2, c . Расщепление пика (220) типично для орторомбической симметрии [47–48]. Однако, как и в классических случаях для порошковых образцов, когда кристалличность недостаточно высока и моноклинное искажение не наблюдается, фазы индексируются как орторомбические $\text{B}2\text{cb}$ [49].

3.1. Микроструктура

Анализ изображений показал, что термодинамическая предыстория изготовления материалов достаточно сильно влияет на морфологию микроструктуры. Образцы, синтезированные при температуре 1000°C , характеризуются достаточно мелкими размерами кристаллитов (рис. 4, 5). Можно отметить, что прочность связи зерен по границам ниже, прочности самого зерна, поэтому скол происходил в основном по границам. С увеличением количества неодама зерна приобретают более плоскую форму, при этом упаковываясь в более плотную структуру. При $x = 0.1$ и 0.3 средний размер кристаллитов составляет около $0.95\text{--}1.2\ \mu\text{m}$, а при $x = 0.5$ — около $0.7\ \mu\text{m}$. Распределение по размерам во всех случаях является логнормальным.

При повышении температуры спекания всего на 50°C (с 1000°C до 1050°C) ситуация существенно меняется (см. рис. 4, 5, *b*). Во-первых, зерна становятся заметно крупнее. При концентрациях $x = 0.1, 0.3$ рост составил приблизительно 1.5–2 раза, а при концентрациях

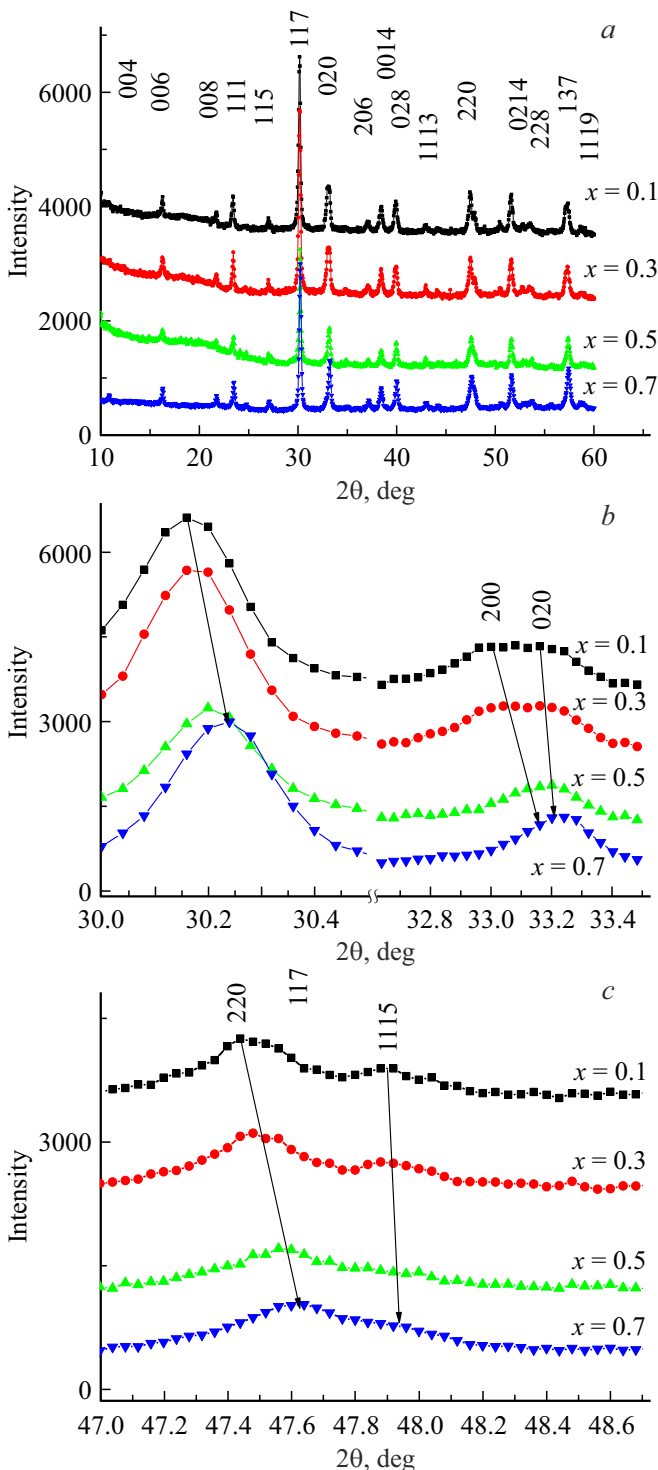


Рис. 2. Дифрактограммы керамик $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$), спеченных при 1000°C , в диапазоне углов 2θ 10° – 60° : *a* — общая картина, *b, c* — детальное изображение наиболее характерных пиков.

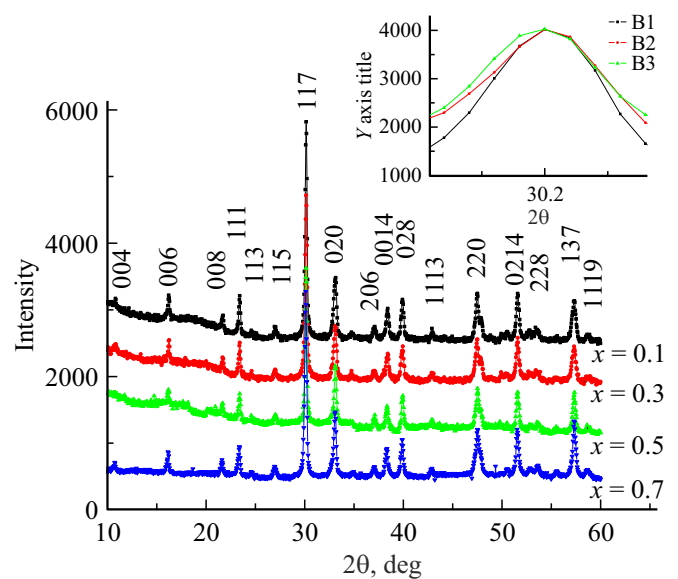


Рис. 3. Рентгенограммы керамик $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$), спеченных при 1050°C , в диапазоне углов 2θ 10° – 60° .

$x = 0.5, 0.7$ рост более существен — 2.5–3 раза. Во-вторых, в отличие от керамик, спеченных при 1000°C , после температуры 1050°C поперечный скол происходил преимущественно по зернам (т.е. скалывались сами зерна), что свидетельствует об усилении прочности межзеренных границ. Это подтверждает предположение о том, что синтез протекает с участием жидкой фазы. Местами можно наблюдать их неоднородную (слоистую) структуру (рис. 4, *b, d, f* стрелки). Это указывает на рост зерен вдоль плоскости *a*–*b*, перпендикулярной кристаллографической оси *c*, что полностью соответствует структуре типа ФА.

Анализ общих статистических данных по диапазону размеров кристаллитов керамик $\text{Bi}_{3.3}\text{Nd}_{0.7}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (см. рис. 5, *b*) позволяет сделать вывод, что их разброс в обоих случаях также подчиняется стандартному логарифмически нормальному распределению со средним размером $\sim 1.1 \mu\text{m}$ (для $T = 1000^\circ\text{C}$) и $\sim 2.5 \mu\text{m}$ ($T = 1050^\circ\text{C}$). В то же время в подтверждение роста среднего размера зерен при повышении температуры спекания видно, что 93% размеров всех зерен керамики, изготовленной при $T = 1050^\circ\text{C}$, находятся в пределах 1.5– $4 \mu\text{m}$, в то время как для керамики, изготовленной при $T = 1000^\circ\text{C}$, этот диапазон составляет всего 1– $2 \mu\text{m}$.

3.2. Диэлектрические свойства

На рис. 6 представлены зависимости относительной диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ от температуры для ФА $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) при значениях частоты от 100 kHz до 1 MHz для керамик, спеченных

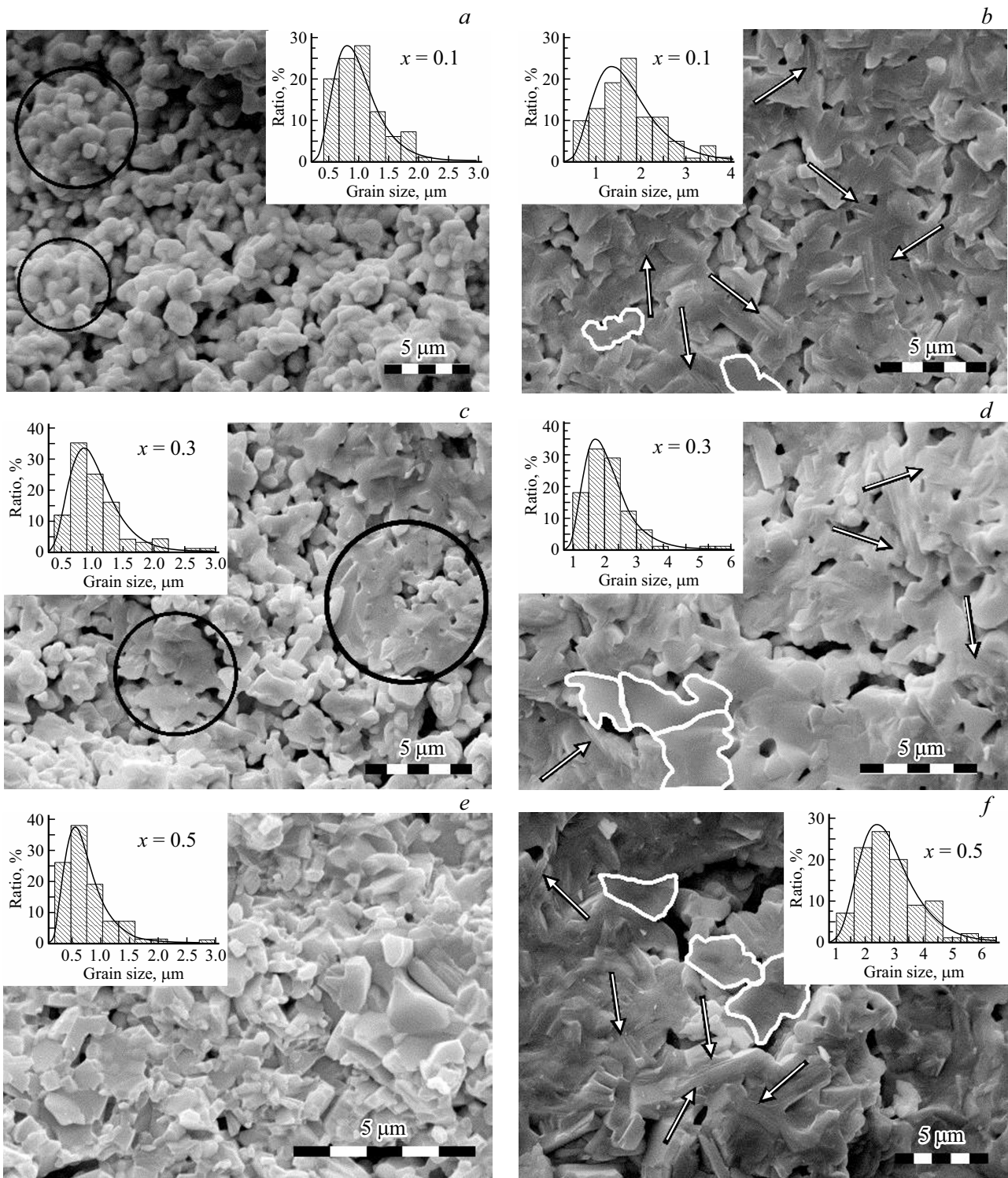


Рис. 4. Микроструктура поверхностей сколов керамик $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ послесинтеза при 1000°C (*a, c, e*) и при 1050°C (*b, d, f*). На вставках приведены гистограммы соответствующих распределений зерен по размерам.

при температурах 1000°C и 1050°C . Как видно из рис. 6, значительное снижение температуры Кюри T_C (от 695°C до 580°C) связано с легированием Nd^{3+} .

На рис. 6 видно, что с увеличением нагрева образцов от 1000°C до 1050°C тангенс угла диэлектрических по-

терь для состава $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1$) увеличивается в 1.5 раза. Как известно, при температуре $T > 1000^\circ\text{C}$ Bi^{3+} „вылетает“ и образуются кислородные вакансии. Образование вакансий Bi^{3+} происходит преимущественно в А-позициях перовскитоподобного слоя, а не в

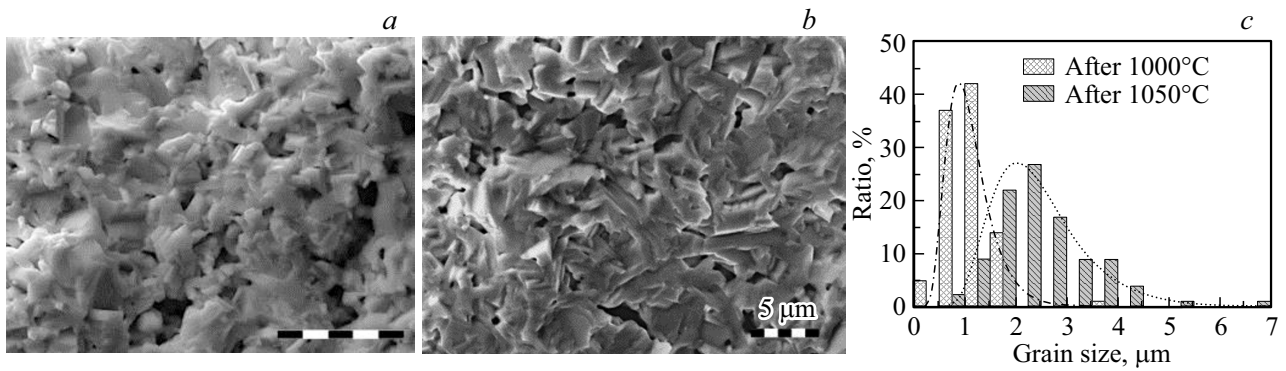


Рис. 5. Микроструктура поверхностей сколов керамики $\text{Bi}_{3.3}\text{Nd}_{0.7}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ после синтеза при 1000°C (a) и 1050°C (b) и сравнительная гистограмма температурной эволюции распределений их зерен по размерам (c).

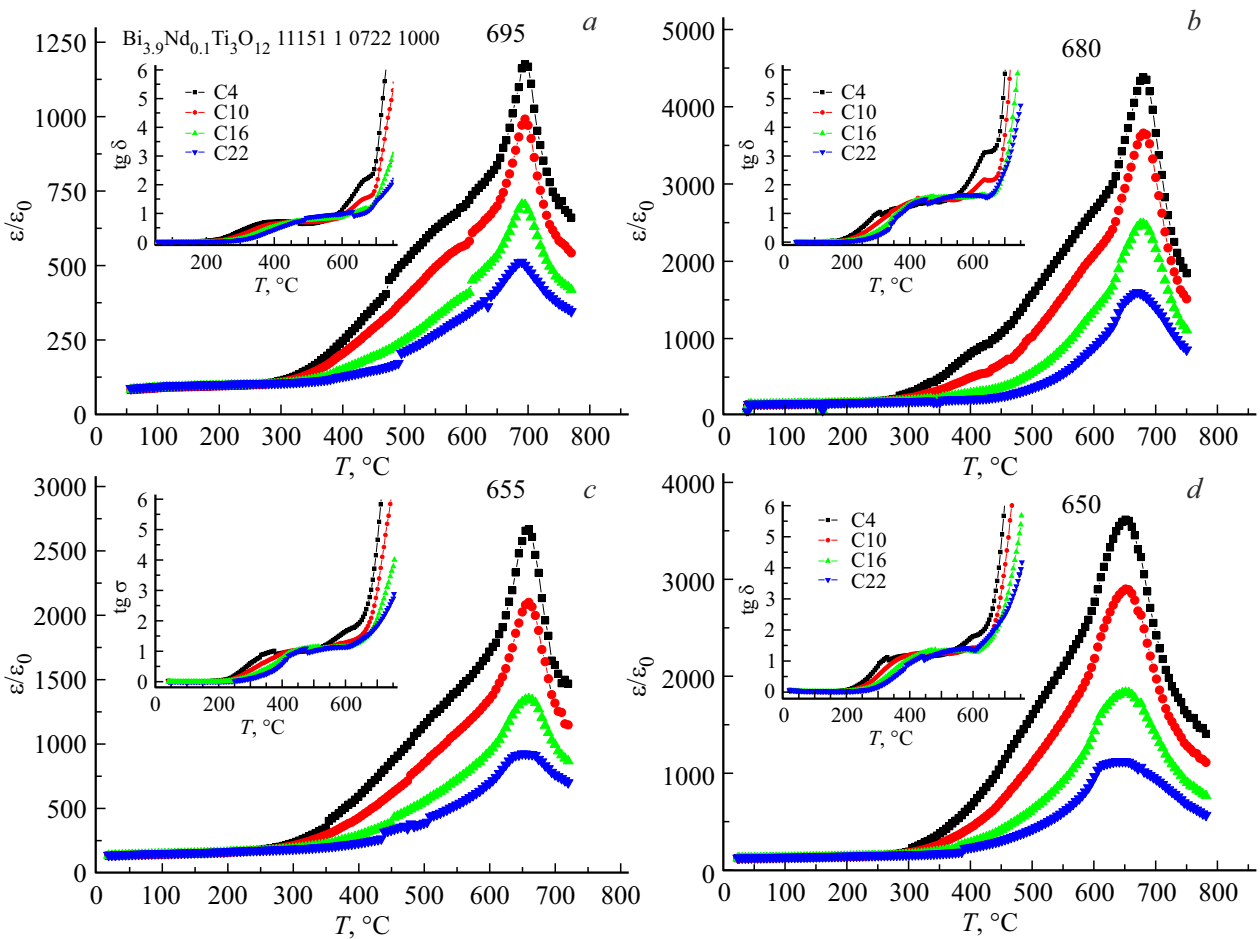


Рис. 6. Температурно-частотные зависимости относительной диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ (вставки) для ФА $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1$ (a, b), 0.3 (c, d), 0.5 (e, f), 0.7 (g, h)) после синтеза при 1000°C (a, c, e, g) и 1050°C (b, d, f, h) в диапазоне частот от 100 kHz до 1 MHz и температур 25–750°C.

слоях $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$, что приводит к образованию кислородных вакансий в перовскитоподобном слое.

Увеличение значения тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ объясняется тем, что электропроводность по оси a на несколько порядков больше, чем по оси c . Оксидно-ионная проводимость, обусловленная большим

количеством кислородных вакансий в перовскитоподобных слоях, что приводит к большой проводимости вдоль оси a при 700°C , при измерении относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon/\epsilon_0(T)$ с изменением температуры. Как было показано на рис. 4, a, b , при повышении температуры спекания размеры зерен в ab -плоскости

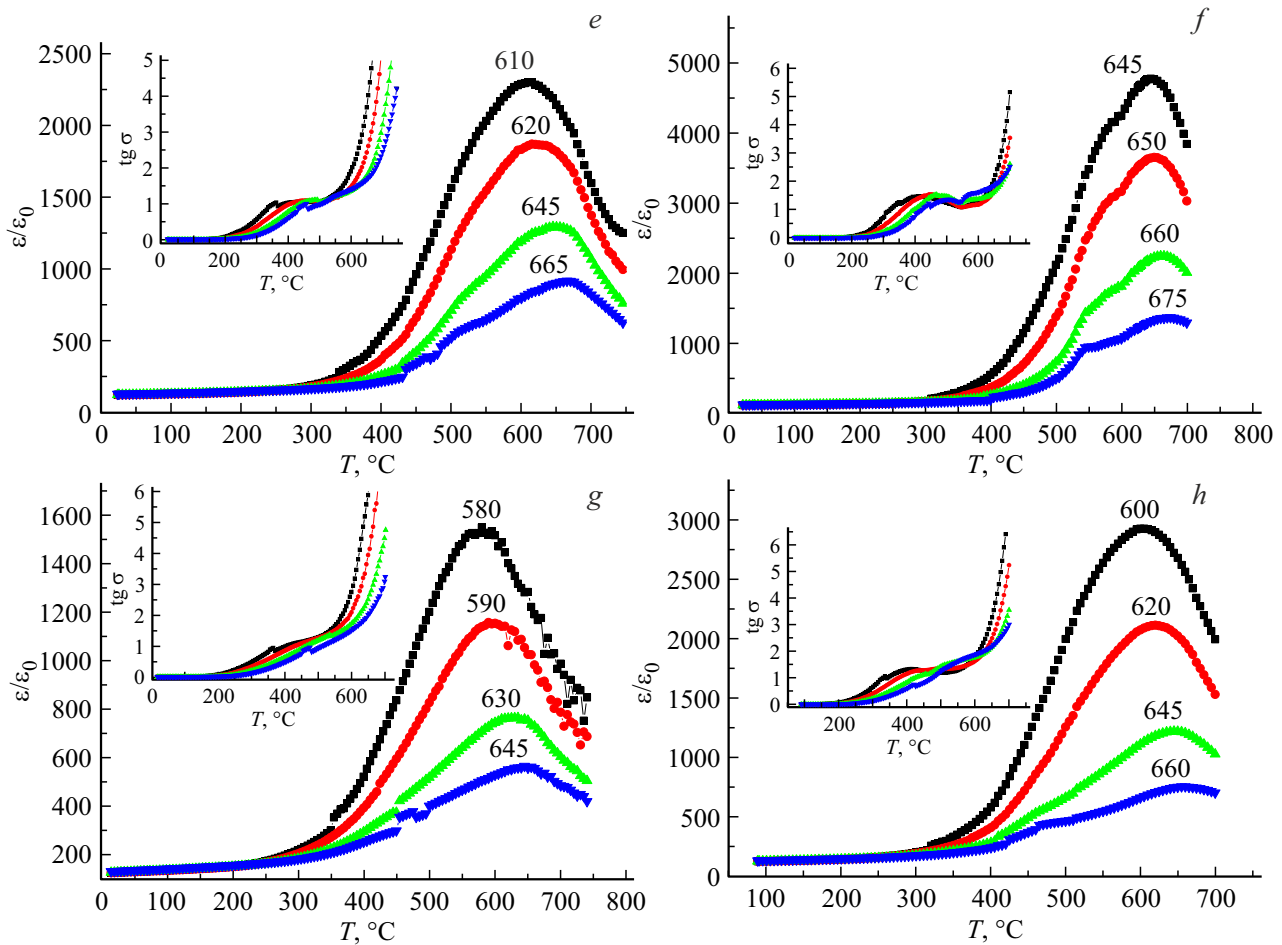


Рис. 6 (продолжение).

увеличиваются, что приводит к увеличению проводимости и росту тангенса угла диэлектрических потерь для $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1$) (рис. 6, a, b).

Дальнейшее легирование состава $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ионами Nd^{3+} приводит к уменьшению тангенса угла диэлектрических потерь в 2 раза, что свидетельствует об уменьшении концентрации кислородных вакансий. Отчетливо наблюдается для всего ряда синтезированных соединений $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) высокотемпературная аномалия относительной диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 , которая соответствует переходу из тетрагонального в орторомбическое состояние. Также наблюдается низкотемпературная аномалия относительной диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 , измеренной в диапазоне температур 200–600°C. Низкотемпературная диэлектрическая аномалия для $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) представляет собой комбинацию релаксационных пиков, зависящих от частоты, что согласуется с результатами H.S. Shulman et al. [22].

Как видно из рис. 6, c, d с увеличением концентрации ионов Nd^{3+} $x > 0.3$ наблюдается сдвиг максимумов относительной диэлектрической проницаемости с

частотой, что соответствует появлению релаксационных состояний. Также наблюдается размытие максимумов относительной диэлектрической проницаемости по температуре. Релаксация в интервале температур от 200°C

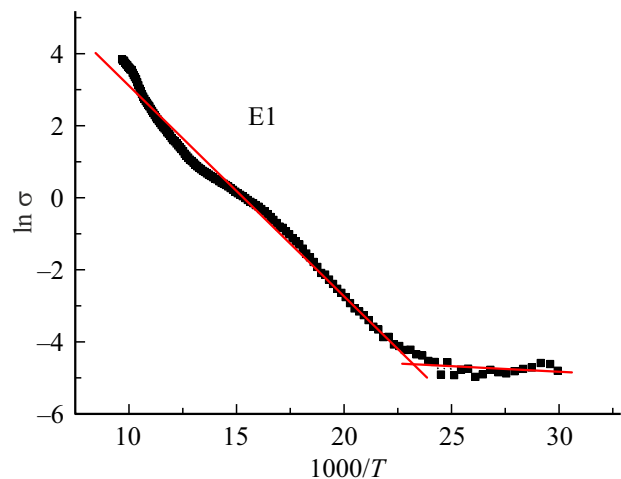


Рис. 7. Зависимость $\ln \sigma$ от $10000/T$ для образца $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с $x = 0.1$ на частоте 100 kHz.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки a_0 , b_0 , c_0 , V ; a_t — средний тетрагональный период, c' — высота октаэдра вдоль оси c , $\delta c'$ — отклонение от кубической формы, δb_0 — ромбическая дисторсия для керамики, спеченной при температуре 1000°C

Compound	$a_0, \text{Å}$	$b_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	$V_{1000}, \text{Å}^3$	δb_0	c'	a_t	$\Delta c'$
$\text{Bi}_{3.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	5.405	5.436	32.824	964.242	0.061	4.103	3.830	0.070
$\text{Bi}_{3.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	5.403	5.439	32.805	963.246	0.066	4.100	3.830	0.070
$\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	5.405	5.419	32.815	961.141	0.026	4.101	3.826	0.070
$\text{Bi}_{3.3}\text{Nd}_{0.7}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	5.399	5.419	32.817	960.133	0.037	4.102	3.826	0.070

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки a_0 , b_0 , c_0 , V ; a_t — средний тетрагональный период, c' — высота октаэдра вдоль оси c , $\delta c'$ — отклонение от кубической формы, δb_0 — орторомбическое искажение для керамики, спеченной при температуре 1050°C

Compound	$a_0, \text{Å}$	$b_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	$V_{1050}, \text{Å}^3$	t	δb_0	c'	a_t	$\Delta c'$
$\text{Bi}_{3.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	5.409	5.430	32.821	963.746	0.979	0.388	4.103	3.830	0.070
$\text{Bi}_{3.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	5.405	5.430	32.813	963.033	0.976	0.462	4.101	3.830	0.070
$\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	5.404	5.410	32.798	958.160	0.974	0.110	4.099	3.823	0.070
$\text{Bi}_{3.3}\text{Nd}_{0.7}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	5.400	5.412	32.790	958.120	0.971	0.220	4.098	3.822	0.070

Таблица 3. Значения толеранс фактора t , температуры Кюри T_C , относительной диэлектрической проницаемости и энергии активации $E_{1,2}$ для керамики $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$), спеченной при 1000°C и 1050°C

	Compound	t -factor	T_{C1000}/T_{C1050}	$\epsilon'_{1000}/\epsilon'_{1050}$	$E_1/E_2, \text{eV}$ at 1000°C	$E_1/E_2, \text{eV}$ at 1050°C
1	$\text{Bi}_{3.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	0.978	695/680	1250/5000	0.56/0.04	0.50/0.03
2	$\text{Bi}_{3.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	0.976	655/650	2805/3619	0.55/0.05	0.56/0.02
3	$\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	0.974	610/645	2300/4800	0.54/0.03	0.59/0.05
4	$\text{Bi}_{3.3}\text{Nd}_{0.7}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	0.971	580/600	1600/3000	0.56/0.02	0.58/0.06

до 500°C , вероятно, связана со смещением анионов кислорода на короткие расстояния в кристалле или с образованием барьеров Шоттки между „керамическим“ и металлическим электродами из-за разницы уровней Ферми между ними [50]. Керамика BiT обладала низкой пьезоактивностью ($d_{33} \leq 8 \text{ pC/N}$), легирование Nd^{3+} не привело к изменению пьезоактивности. После поляризации образцов $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) вновь измерялась зависимость диэлектрической проницаемости от температуры. Установлено, что температура Кюри T_C при этом уменьшилась на 10°C .

Параметры и объем элементарной ячейки определялись на основе данных рентгеноструктурного анализа; они приведены в табл. 1 (для температуры 1000°C) и табл. 2 (для температуры 1050°C).

Полученные параметры элементарной ячейки для образцов $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) близки к определенным ранее для ФА $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [38]: $a = 5.411 \text{ Å}$, $b = 5.448 \text{ Å}$, $c = 32.81 \text{ Å}$. Для того чтобы получить

степень искажения идеальной структуры перовскита, мы определили толеранс фактор t , представленный в табл. 3. Толеранс фактора t был введен В.М. Гольдшмидтом [51], как геометрический критерий, определяющий степень устойчивости и искажения кристаллической структуры

$$t = (R_A + R_O) / [\sqrt{2}(R_B + R_O)], \quad (1)$$

где R_A и R_B — радиусы катионов в А- и В-положениях соответственно; R_O — ионный радиус кислорода. Здесь мы рассчитали коэффициент толерантности, используя ионные радиусы Шеннона [52], для соответствующих координационных чисел (КЧ) (КЧ = 6 для O_2 , $R_O = 1.40 \text{ Å}$; КЧ = 12 для Nd^{3+} , $R_{\text{Nd}^{3+}} = 1.27 \text{ Å}$; КЧ = 6 для Ti^{4+} , $R_{\text{Ti}^{4+}} = 0.605 \text{ Å}$).

Р.Д. Шеннон не привел ионный радиус Bi^{3+} для координации с КЧ = 12. Поэтому его величина определялась из ионного радиуса с КЧ = 8 ($R_{\text{Bi}^{3+}} = 1.17 \text{ Å}$), умноженного на коэффициент аппроксимации 1.179; то для Bi^{3+} (КЧ = 12) мы получили $R_{\text{Bi}^{3+}} = 1.3 \text{ Å}$.

В табл. 1, 2 приведены параметры ромбической δb_0 и тетрагональной $\delta c'$ деформации; средний тетрагональный период при средней мощности одного перовскитового слоя c' ; $c' = 3c/(8 + 6m)$ — высота одиночного перовскитоподобного слоя, $a_t = (a_0 + b_0)/2$ — среднее значение тетрагонального периода; a_0, b_0, c_0 — параметры решетки; $\delta c' = (c' - a_t)/a_t$ — отклонение формы элементарной ячейки от кубической, то есть удлинение или сжатие; $\delta b_0 = (b_0 - a_0)/a_0$ — орторомбическая деформация, $c_0 = c/(2 + 1.5m)$ — толщина слоя кислорода висмута [53]. Энергия активации E_a проводимости определялась из уравнения Аррениуса

$$\sigma = (A/T) \exp[-E_a/(kT)], \quad (2)$$

где σ — электропроводность, k — постоянная Больцмана, A — константа, E_a — энергия активации. Зависимость $\ln \sigma$ (σ -проводимости) от $1/T$ (на частоте 100 kHz), используемая для определения энергии активации E_a , представлена на рис. 7 для ФА $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$). Соединения $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) демонстрируют два температурных интервала, где энергия активации проводимости E_a существенно различается по величине. В области низких температур электропроводность определяется в основном примесными дефектами с очень малыми энергиями активации проводимости-порядка сотых долей электронвольта. Для соединений $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) наблюдается область с ярко выраженной примесной проводимостью в интервале температур от 20°C до 200°C.

При легировании $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ неодимом энергия активации проводимости практически не меняется в низкотемпературной и высокотемпературной областях (см. табл. 3). Инвариантность энергии активации проводимости свидетельствует о постоянстве характера проводимости в синтезированном $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) ряде соединений.

4. Заключение

В настоящей работе развиваются исследования электрофизических свойств перовскитоподобных оксидов $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$), испытанных на близких ФА [38,47–50]. Таким образом, керамика была изготовлена традиционным методом твердофазной реакции. Рентгенограммы были проиндексированы как орторомбические $\text{B}2\text{cb}$ для всех ФА. Как и ожидалось, легирование Nd^{3+} уменьшило тангенс угла диэлектрических потерь в два раза по сравнению с нелегированным $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Минимальная температура Кюри $T_C = 580^\circ\text{C}$ для синтезированного ряда соединений $\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) была достигнута для $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ при $x = 0.1$.

Легирование Nd^{3+} снижает температуру Кюри с ростом x . Значения относительной диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 для всех образцов, спеченных при

1050°C, были в 1.5–2 раза больше, чем для образцов, спеченных при 1000°C. Все образцы характеризовались увеличением размера зерна с ростом температуры спекания. При легировании $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ неодимом Nd^{3+} энергия активации проводимости в низкотемпературной и высокотемпературной областях практически не изменилась, как следует из табл. 3.

Финансирование работы

Исследования проводились с использованием оборудования Южного федерального университета, а также ЦКП ЮНЦ РАН. Авторы признательны за поддержку Южного федерального университета, грант № 21-19-00423 Российского научного фонда.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] B. Aurivillius. Arkiv. Kemi **1**, 499 (1949).
- [2] B. Aurivillius. Arkiv. Kemi **37**, 512 (1950).
- [3] Г.А. Смоленский, Р.В. Кожевникова. ДАН СССР **76**, 4, 519 (1951).
- [4] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская, С.Н. Попов. Сов. физика твердого тела **1**, 169 (1959).
- [5] E.C. Subbarao. Phys. Rev. **122**, 3, 804 (1961).
- [6] E.C. Subbarao. J. Am. Ceram. Soc. **45**, 166 (1962).
- [7] S.V. Zubkov. J. Adv. Dielectrics, **11**, 2160018 (2021), DOI:10.1142/S2010135X21600183
- [8] S.V. Zubkov. J. Adv. Dielectrics **10**, 1–2, 2060002 (2020). DOI:10.1142/S2010135X20600024.
- [9] С.В. Зубков, В.Г. Власенко. ФТТ **59**, 12 (2017). DOI: 10.21883/FTT.2017.12.45224.133.
- [10] С.В. Зубков, И.А. Паринов, А.В. Назаренко, Ю.А. Куприна. Phys. Solid State **64**, 10 (2022).
- [11] S.V. Zubkov, S.I. Shevtsova. Part of the Springer Proc. Materials book series **6**, 173–182 (2020).
- [12] S.V. Zubkov. DOI:10.1142/S2010135X20600085
- [13] С.В. Зубков, В.Г. Власенко, В.А. Шуваева, С.И. Шевцова. ФТТ **58**, 1 (2016).
- [14] C. A.-Pazde Araujo, J.D. Cuchiaro, L.D. McMillan, M.C. Scott, J.F. Scott. Nature London **374**, 627 (1995).
- [15] B.H. Park, B.S. Kang, S.D. Bu, T.W. Noh, J. Lee, W. Jo. Nature London **401**, 682 (1999).
- [16] L. Pardo, A. Castro, P. Millan, C. Alemany, R. Jimenez, B. Jimenez. Acta Mater. **48**, 2421 (2000).
- [17] R.L. Withers, J.G. Thompson, A.D. Rae. J. Solid State Chem. **94**, 404 (1991).
- [18] S.E. Cummins, L.E. Cross. J. Appl. Phys. **39**, 2268 (1968).
- [19] R. Takahashi, Y. Yonezawa, M. Ohtani, M. Kawasaki, K. Nakajima, T. Chikyow, H. Koinuma, Y. Matsumoto. Adv. Fun. Mater. **16**, 485 (2006).
- [20] U. Chon, H.M. Jang, M.G. Kim, C.H. Chang. Phys. Rev. Lett. **89**, 87601 (2002).

- [21] J.Y. Choi, C.H. Choi, K.-H. Cho, T.G. Seong, S. Nahm, C.Y. Kang, S.J. Yoon, J.-H. Kim. *Acta Mater.* **57**, 2454 (2009).
- [22] H.N. Lee, D. Hesse, N. Zakharov, U. Gosele. *Science* **296**, 2006 (2002).
- [23] H. Irie, H. Saito, S. Ohkoshi, K. Hashimoto. *Adv. Mater.* **17**, 491 (2005).
- [24] K. Yamamoto, Y. Kitanaka, M. Suzuki, M. Miyayama, Y. Noguchi, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 162909 (2007).
- [25] C.B. Long, Q. Chang, H.Q. Fan. *Sci. Rep.* **7**, 4193 (2017).
- [26] H. Watanabe, T. Kimura, T. Yamaguchi. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **74**, 139 (1991).
- [27] J. Liu, Z. Shen, M. Nygren, Y. Kan, P. Wang. *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 3233 (2006).
- [28] M. Takahashi, Y. Noguchi, M. Miyayam. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 6222 (2003).
- [29] H.S. Shulman, D. Damjanovic, N. Setter. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 528 (2000).
- [30] M. Takahashia, Y. Noguchi, M. Miyayam. *Solid State Ion.* **172**, 325 (2004).
- [31] H.S. Shulman, M. Testorf, D. Damjanovic, N. Setter. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 3124 (1996).
- [32] C.B. Long, H.Q. Fan, M.M. Li, G.Z. Dong, Q. Li. *Scr. Mater.* **75**, 70 (2014).
- [33] C. Long, B. Wang, W. Ren, K. Zheng, H. Fan, D. Wang, L. Liu. *Appl. Phys. Lett.* **117**, 032902 (2020).
- [34] L. Shen, D. Xiao, J. Zhu, P. Yu, J. Zhu, D. Gao. *J. Mater. Syn. Proc.* **9**, 369 (2001).
- [35] A.Z. , C. Quinelato, A. Ries, B.D. Stojanovic, E. Longo, J.A. Varela. *Mater. Chem. Phys.* **98**, 481 (2006).
- [36] S.W. Kang, M.K. Song, S.W. Rhee, J.H. Suh, C.G. Park. *Integr. Ferroelectrics* **72**, 61 (2005).
- [37] B.D. Stojanovic, A.Z. Simões, C.O. Paiva-Santos, C. Quinelato, E. Longo, J.A. Varela. *Ceram. Int.* **32**, 707 (2006).
- [38] Y. Kan, X. Jin, G. Zhang, P. Wang, Y.B. Cheng, D. Yan. *J. Mater. Chem.* **14**, 3566 (2004).
- [39] P.-H. Xiang, Y. Kinemuchi, K. Watari. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 663 (2007).
- [40] U. Chon, H.M. Jang, I.W. Park, *Solid State Commun.* **127**, 469 (2003).
- [41] J.C. Bae, S.S. Kim, E.K. Choi, T.K. Song, W.J. Kim, Y.I. Leed, *Thin Solid Films.* **472**, 90 (2005).
- [42] Y. Kan, P. Wang, Y. Li, Y.-B. Cheng, D. Yan. *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 2163(2003).
- [43] W. Chen, Y. Kinemuchi, T. Tamura, K. Miwa, K. Watari. *Mater. Res. Bull.* **41**, 2094 (2006).
- [44] W. Chen, Y. Hotta, T. Tamura, K. Miwa, K. Watari. *Scripta Mater.* **54**, 2063 (2006).
- [45] SV. Zubkov, I.A. Parinov, A.V. Nazarenko, Y.A. Kuprina. *Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications—Proceedings of the International Conference PHENMA 2021-2022, Springer Proceedings in Materials / Eds I.A. Parinov, S.-H. Chang, A.N. Soloviev. Springer Nature, Switzerland* **20**, 163 (2023).
- [46] W. Kraus, G. Nolze. *Powder Cell for Windows 2.39*, Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin (1999).
- [47] H.L. Du, W.C. Zhou, F. Luo, D.M. Zhu. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 202907 (2007).
- [48] Z.P. Yang, Y.F. Chang, B. Liu, L.L. Wei, *Mater. Sci. Eng. A* **432**, 292 (2006).
- [49] R.E. Newnham, R.W. Wolf, J.F. Dorrian, *Mat. Res. Bull.* **6**, 1029 (1971).
- [50] M. Li, Z. Shen, M. Nygren, A. Feteira, D.C. Sinclair, A.R. West. *J. Appl. Phys.* **106**, 04106 (2009).
- [51] V.M. Goldschmidt. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, J. Dybwad, Oslo, 1923 (1927).
- [52] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
- [53] V.A. Isupov. *Ferroelectrics* **189**, 211 (1996).

Редактор Т.Н. Василевская