

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СЛОИСТОЙ ВИСМУТСОДЕРЖАЩЕЙ КЕРАМИКИ

© 2007 А.М. Солодуха, Г.С. Григорян

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 10.02.07

Получена и исследована методом импедансной спектроскопии керамика состава  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ , а также твердые растворы  $\text{SrBi}_2(\text{W}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ . Измерения проводились в диапазоне частот  $10^2 - 10^5$  Гц и температурном интервале от 20 до 400 °С. Установлено наличие двух механизмов переноса заряда, что подтверждается зависимостями дисперсии мнимой части диэлектрической проницаемости, а также видом диаграмм Коула-Коула. Изучено влияние облучения рентгеновскими лучами, а также полного замещения ионов ниобия изовалентной комбинацией ионов титана и вольфрама на процессы транспорта заряженных частиц. Произведен расчет энергии активации электропроводности в области низких частот.

### ВВЕДЕНИЕ

За последние десятилетия исследована большая группа соединений с перовскитоподобной слоистой структурой (так называемые фазы Ауривиллиуса). В кристаллической решетке этих соединений, имеющих кристаллохимическую формулу  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ , происходит последовательное чередование висмуткислородных слоев  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  и перовскитоподобных фрагментов  $\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}$ , состоящих из связанных вершинами октаэдров  $\text{BO}_6$  с атомами А в кубооктаэдрических плоскостях между ними. Толщина перовскитоподобных слоев определяется величиной  $m$ , т.е. эти слои по своей толщине содержат  $m$  кислородных октаэдров [1]. В настоящее время к числу наиболее известных висмутсодержащих соединений со слоистой перовскитоподобной структурной относятся соединения типа  $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$  где  $\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$ ;  $\text{B} = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{W}^{6+}, \text{Ti}^{4+}$ . Часть из них, обладающая сегнетоэлектрическими свойствами, отличается высокими температурами фазовых переходов и значительной проводимостью в области высоких температур. В последнее время интерес к этим соединениям возрос в связи с тем, что при переполяризации в них не наблюдается эффекта усталости (fatigue). Это делает слоистые висмутсодержащие соединения конкурентоспособными среди других материалов (особенно ЦТС) при производстве ячеек памяти.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нами была получена и исследована керамика исходного состава  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  (температура Кюри  $T_k = 440$  °С) и твердые растворы  $\text{SrBi}_2(\text{W}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$  ( $x = 0.1 - 1.0$ ). Синтез керамических образцов в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной около 2 мм проводился по обычной керамической технологии в несколько этапов: подготовка шихты, перемешивание, сушка, прессование заготовок, предварительный отжиг (синтез), измельчение, формовка, окончательный отжиг. Исходным материалом служили порошки промышленного производства марки ч.д.а. Electrodes получали вжиганием серебряной пасты.

Процессы релаксации в изучаемых нами объектах сопровождаются заметной диссипацией энергии, поэтому основным методом исследования в слабых электрических полях был выбран метод импедансной спектроскопии, обладающий рядом достоинств, особенно для материалов с большой величиной тангенса угла диэлектрических потерь, когда обычные мостовые схемы не дают удовлетворительного результата. Измерения проводились на приборе ВМ 507 «Tesla» в диапазоне частот измерительного поля  $10^2 - 10^5$  Гц при напряжении менее 1 В.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ данных рентгеноструктурного анализа и диэлектрических измерений образцов позволил установить, что при увеличении содержания гете-

ровалентной компоненты объем элементарной ячейки уменьшается, а температура, при которой наблюдается максимум  $\epsilon''$  увеличивается. При полном замещении  $Nb^{5+}$  на  $W^{6+} + Ti^{4+}$  получается неоднородная система, для которой при высоких температурах характерно плато на температурной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(T)$  [2]

В первом приближении для описания электрических свойств образцов можно использовать известные соотношения для действительной и мнимой компонент комплексной диэлектрической проницаемости, построенные на основе дебаевской модели релаксации поляризации [3]:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1a)$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{2} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1б)$$

где  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_{\infty}$  - низкочастотная и высокочастотная части  $\epsilon'$ ,  $\omega$  - частота,  $\tau$  - время релаксации,  $\nu$  - электропроводность в постоянном поле.

Зависимость  $\epsilon''(\omega)$  является дисперсионной кривой и демонстрирует уменьшение  $\epsilon''$  с ростом частоты, что и было получено экспериментально. Зависимость  $\epsilon''(\omega)$  более информативна. Она имеет два члена - один связан с потерями энергии за счет проводимости, другой описывает релаксационные потери энергии и имеет максимум при частоте релаксации.

На рис. 1а показано поведение мнимой части диэлектрической проницаемости в зависимости от частоты измерительного поля при различных температурах для образца исходного состава  $SrBi_2Nb_2O_9$ . Из рисунка видно, что кривые 4, 5, 6

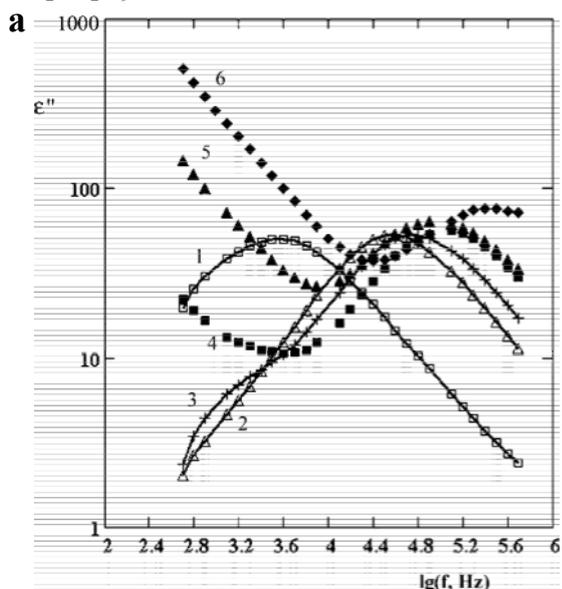


Рис. 1а.

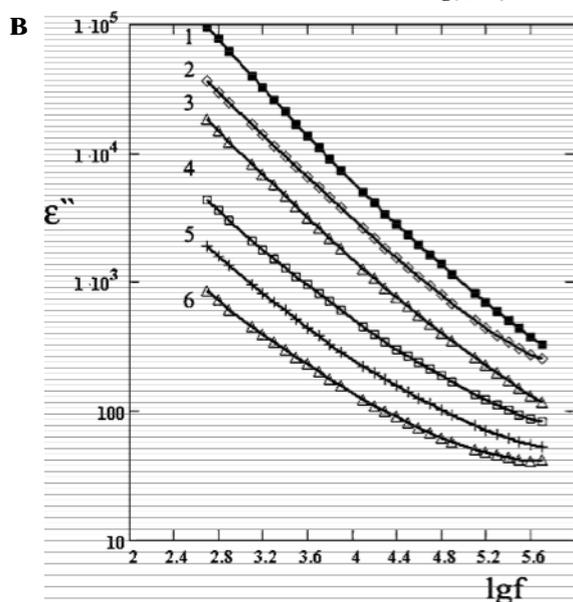
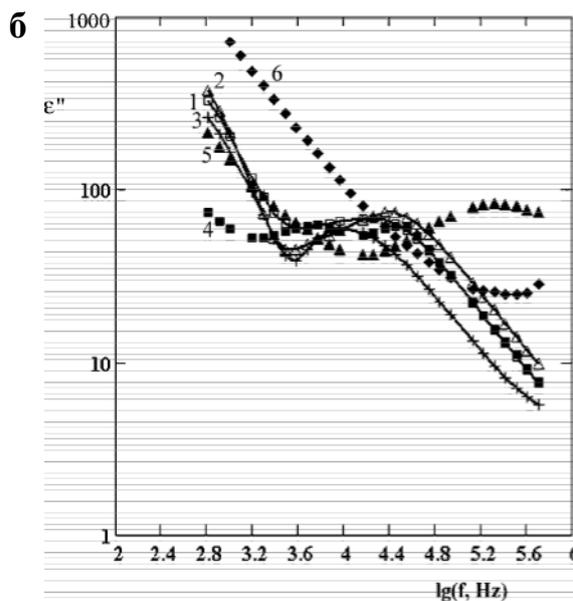
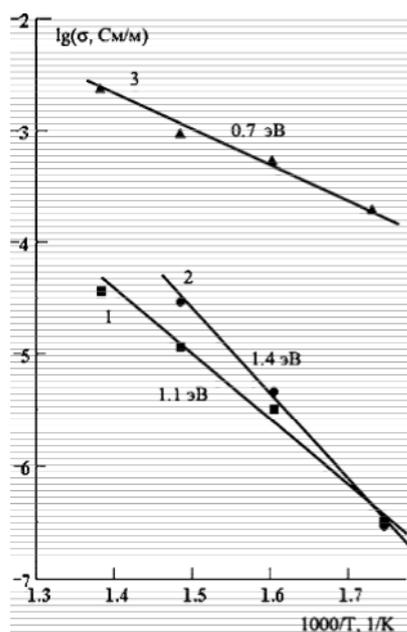


Рис. 1. Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости керамики от частоты измерительного поля при различных температурах: 1, 2, 3, 4, 5, 6 соответствуют 150, 200, 250, 300, 350, 400<sup>0</sup>С; а - исходный образец  $SrBi_2Nb_2O_9$ , б - после воздействия рентгеновским излучением, в - после замены иона ниобия на изовалентную комбинацию ионов титана и вольфрама.

имеют два участка, в соответствии с приведенной формулой. Для более низких температур (кривые 1, 2, 3) заметна только релаксационная часть, т.к. проводимость здесь еще достаточно мала.

Полученные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты достаточно хорошо описываются формулой (1б), однако наклон отрезков прямых на низкочастотном участке





**Рис. 3.** Зависимости проводимости по постоянному току от температуры в координатах Аррениуса для исходного образца (1), облученного (2) и после замены иона ниобия на изовалентную комбинацию ионов титана и вольфрама (3).

С другой стороны, найти энергию активации для релаксационного процесса на основе зависимости частоты максимума  $f_{\max}$  от температуры по формуле  $f_{\max} \sim \exp(E_{\text{рел}}/kT)$  не представляется возможным, т.к. точки не укладываются на прямую в координатах  $\lg f_{\max} - 1/T$ , т.е. в исследованном температурном интервале закон Аррениуса не выполняется.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яновский В.К., Воронкова В.И. Сегнетоэлектрические висмутсодержащие соединения со смешанной слоистой перовскитоподобной структурой // Кристаллография. 1988. Т. 33. Вып. 5. С. 1278 - 1281.
2. Солодуха А.М. Либерман З.А. Электрофизические свойства твердых растворов на основе  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 8. С. 1119 - 1120.
3. Орешкин П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков. // М. Высш. шк. 1977. С. 448.
4. Jonscher A.K. Dielectric relaxation in solids / J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. V. 32. R. 57 - R. 70.