

**ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ, ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ
И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_4(\text{Ti},\text{Nb},\text{Fe})_3\text{O}_{12}$**

А.И. Клындюк, Е.А. Чижова

Андрей Иванович Клындюк *, Екатерина Анатольевна Чижова

Кафедра физической, коллоидной и аналитической химии, Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, Минск, Республика Беларусь, 220006
e-mail: klyndyuk@belstu.by *, kai_17@rambler.ru *, chizhova@belstu.by

Керамическим методом синтезированы титанаты $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($0,05 \leq x \leq 0,15$), изучены их структура и физико-химические свойства. Соединения являются полупроводниками р-типа, значения электропроводности, температуры Кюри, диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь которых уменьшаются, а параметры кристаллической структуры, коэффициент термо-ЭДС и спекаемость практически не изменяются при частичном совместном замещении титана ниобием и железом. Введение в керамику на основе слоистого $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ оксидов ниobia и железа приводит к резкому уменьшению размера зерен керамики. Переход керамики из сегнетоэлектрического в паразелектрическое состояние сопровождается скачкообразным возрастанием температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) (от $(9,63-9,81) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $(12,71-14,67) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и уменьшением энергии активации электропроводности на постоянном токе (от 1,13–1,52 эВ до 0,72–0,99 эВ). Электросопротивление керамики определяется электросопротивлением зерен, а релаксационные процессы в ней носят недебаевский характер, при этом величина энергии активации релаксации для твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$, найденная по результатам импедансной спектроскопии (1,01–1,05 эВ), близка к величине энергии активации их внутризеренной проводимости (0,85–0,97 эВ). Частотная зависимость электропроводности на переменном токе подчиняется степенному закону Джонсона $\sigma \sim v^n$, где $n < 1$ и возрастает при увеличении температуры, что указывает на то, что перенос заряда в керамике осуществляется трансляцией ионов на небольшие расстояния, сопровождающейся переносом заряда поляронами малого радиуса.

Ключевые слова: слоистый титанат висмута, твердые растворы, тепловое расширение, электропроводность, термо-ЭДС, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери

**THERMAL EXPANSION, ELECTROTRANSPORT
AND DIELECTRICAL PROPERTIES OF $\text{Bi}_4(\text{Ti},\text{Nb},\text{Fe})_3\text{O}_{12}$ SOLID SOLUTIONS**

A.I. Klyndyuk, E.A. Chizhova

Andrey I. Klyndyuk *, Ekaterina A. Chizhova

Department of Physical, Colloid and Analytical Chemistry, Belarus State Technological University, Sverdlova st., 13a, Minsk, 220006, Belarus
E-mail: klyndyuk@belstu.by *, kai_17@rambler.ru *, chizhova@belstu.by

The $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x \leq 0.15$) titanates were prepared using ceramic method. Their structure and physicochemical properties were studied. Compounds were p-type semiconductors, which electrical conductivity, Curie temperature, dielectric constant, and dielectric losses decreased, but lattice constants, thermo-EMF coefficient and sinterability did not changed at partial replacing of titanium by niobium and iron. Introduction of niobium and iron oxides into ceramics based on layered $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ lead to the sharp decreasing in its grains size. The transition of ceramics from ferroelectric to paraelectric state was accompanied by a stepwise increase in linear thermal expansion coefficient (LTEC) (from $(9.63-9.81) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ to $(12.71-14.67) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) and by decrease in the activation energy of DC electrical conductivity (from 1.13–1.52 eV to 0.72–0.99 eV). Electrical resistivity of ceramics was determined by electrical resistivity of grains, relaxation processes in

it were of a non-Debye type, while the activation energy of relaxation for $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ titanates, found from impedance spectroscopy (1.01–1.05 eV), was close to the value activation energy of their intragrain conductivity (0.85–0.97 eV). The frequency dependences of AC electrical conductivity obeyed Jonscher's power law $\sigma \sim v^n$, where $n < 1$ and increased with temperature, which indicated that charge transfer in the ceramic was accomplished by ions translating over small distances, which was accompanied by small polarons hopping charge transfer.

Key words: layered bismuth titanate, solid solutions, thermal expansion, electrical conductivity, thermo-EMF, dielectric constant, dielectric losses

Для цитирования:

Клындюк А.И., Чижова Е.А. Тепловое расширение, электротранспортные и диэлектрические свойства твердых растворов $\text{Bi}_4(\text{Ti},\text{Nb},\text{Fe})_3\text{O}_{12}$. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 7. С. 92–98

For citation:

Klyndyuk A.I., Chizhova E.A. Thermal expansion, electrotransport and dielectrical properties of $\text{Bi}_4(\text{Ti},\text{Nb},\text{Fe})_3\text{O}_{12}$ solid solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 7. P. 92–98

ВВЕДЕНИЕ

Слоистый титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ относится к семейству фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$, структура которых состоит из чередующихся флюоритоподобных слоев $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ и перовскитоподобных блоков $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$, где n – число октаэдрических слоев в блоке, где А-позиции занимают низкоизарядные большие катионы (Na^+ , Sr^{2+} , Bi^{3+} и др.), а В-позиции (внутри кислородных октаэдров) – высокозарядные малые катионы (Ti^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+} и др.) [1]. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ представляет собой трехслойную ($n=3$) фазу Ауривиллиуса, сохраняющую сегнетоэлектрические свойства в широком интервале температур (для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ $T_C = 948$ К [2]), что позволяет рассматривать $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и его производные в качестве материалов для различных устройств радио-, акусто- и оптоэлектроники [2, 3].

Свойства керамики на основе слоистого титаната висмута могут быть улучшены путем частичного замещения различных катионов в его структуре, в том числе катионов Ti^{4+} , входящих в состав перовскитоподобных блоков $[\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_9]^{2-}$, чему посвящено значительное количество работ, например, [4–9].

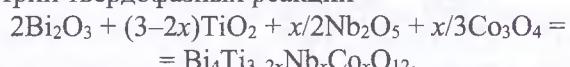
В работе [4] найдено, что введение MnO_2 в $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ приводит к увеличению размера зерен, уменьшению плотности керамики $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,25}\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$, снижению ее электропроводности и росту диэлектрической проницаемости. Авторами [5] получена сегнетоэлектрическая керамика состава $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Nb}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{12}$ с $T_C = 903$ К и изучены ее электротранспортные и диэлектрические свойства. Согласно [6], твердые растворы $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ испытывают фазовый переход сегнетоэлектрик–параэлектрик вблизи 933 К, а обменные взаимодействия в них носят антиферромагнитный ха-

рактер. В работе [7] изучено влияние степени замещения титана железом на диэлектрические свойства твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$. Авторы [8] нашли, что допирование $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ оксидом вольфрама приводит к резкому снижению электропроводности образующейся при этом керамики $\text{Bi}_4(\text{Ti},\text{W})_3\text{O}_{12}$. Согласно [9], частичное совместное замещение титана ниобием и кобальтом в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ приводит к увеличению размеров элементарной ячейки твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$, снижению их температуры Кюри, уменьшению диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь и слабо влияет на величину их ТКЛР.

В настоящей работе изучено влияние совместного замещения титана в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ниобием и железом на кристаллическую структуру, микроструктуру, тепловое расширение, термо-ЭДС, электропроводность и диэлектрические свойства твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x \leq 5$ мол.%).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Титанаты $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15$) синтезировали керамическим методом из Bi_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 и Co_3O_4 квалификации «х.ч.», взятых в соотношениях, соответствующих стехиометрии твердофазных реакций



на воздухе в интервале температур 923–1223 К по методике [6, 9].

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, CuK_α -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (Фурье-спектрометр Nexus фирмы ThermoNicolet). Каждую плотность образцов ($\rho_{\text{эксп}}$) находили по их

массе и геометрическим размерам. Микроструктуру и химический состав керамики изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-220. Тепловое расширение титанатов изучали при помощи дилатометра DIL 402 PC (Netzsch) в интервале температур 290-1130 К. Электропроводность на постоянном токе (σ_{DC}) и коэффициент термо-ЭДС образцов (S) исследовали на воздухе в интервале температур 470-1090 К и 780-1090 К соответственно по методикам [10]. Значения температурного коэффициента линейного расширения (α), энергии активации электропроводности на постоянном токе (E_A) и термо-ЭДС (E_S) находили по линейным участкам зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$, $\ln(\sigma_{DC}T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ соответственно. Диэлектрические свойства (диэлектрическую проницаемость (ϵ), диэлектрические потери ($\tg\delta$), электропроводность на переменном токе (σ_{AC}), импеданс (Z) и электрический модуль (M)) керамики изучали в широком интервале температур (300-1100 К) и частот (10^2 - 10^6 Гц) при помощи измерителя имmittанса E7-25.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа, валовой состав керамики $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$, с учетом погрешности метода, соответствовал ее номинальному (заданному) составу.

Таблица 1
Параметры кристаллической структуры титанатов
 $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$

Table 1. Lattice constants of $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ titanates

x	a , нм	b , нм	c , нм	V , нм^3	c/\sqrt{ab}	$\rho_{\text{рентг}}$, $\text{г}/\text{см}^3$
0,00	0,5422(9)	0,5449(6)	3,285(4)	0,9705(39)	6,044	8,02
0,05	0,5427(8)	0,5435(6)	3,287(3)	0,9694(34)	6,052	8,05
0,10	0,5428(9)	0,5430(8)	3,292(4)	0,9701(41)	6,064	8,06
0,15	0,5443(9)	0,5436(7)	3,297(4)	0,9754(42)	6,061	8,03

После завершения синтеза образцы $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ были, в пределах точности РФА, однофазными, их структура соответствовала структуре слоистого титаната висмута, а значения параметров кристаллической структуры, рассчитанные в рамках пространственной группы симметрии $B2cb$ [5, 6, 8] (табл. 1), были близки к параметрам кристаллической структуры незамещенной фазы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, что хорошо согласуется со значениями ионных радиусов замещаемого и замещающих ионов (согласно [11], для к.ч. = 6 ионные радиусы Ti^{4+} , Nb^{5+} и Fe^{3+} составляют 0,0605, 0,064 и

0,0645 нм). Найденные нами параметры кристаллической структуры $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (табл. 1) хорошо согласуются с литературными данными, согласно которым для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ параметры a , b и c составляют 0,5444, 0,5407 и 3,2808 нм [8], 0,54403, 0,54175 и 3,27862 нм [12].

На ИК спектрах поглощения фаз $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ наблюдали три полосы при 810-818 см^{-1} (v_1), 579-588 см^{-1} (v_2) и 465-472 см^{-1} (v_3), отвечающие валентным (v_1 и v_2) и деформационным (v_3) колебаниям связей $\text{Bi}-\text{O}$ (v_1 и v_3) и $\text{Ti}-\text{O}$ (v_2) [5, 12]. Положения пиков не изменялись с ростом x , откуда следует, что совместное замещение титана ниобием и железом в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ не влияет на интенсивность металл-кислородных взаимодействий в его структуре.

Значения кажущейся плотности твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ и базовой фазы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, с учетом погрешности, были близки (табл. 2), из чего следует, что частичное совместное замещение титана ниобием и железом в слоистом титанате висмута практически не влияет на его спекаемость.

Таблица 2

Кажущаяся плотность ($\rho_{\text{каж}}$), ТКЛР (a), энергия активации электропроводности (E_A) и термо-ЭДС (E_S) керамики $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$

Table 2. Apparent density (ρ_{eff}), LEC (a), activation energy of electrical conductivity (E_A) and thermo-EMF (E_S) of $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ceramics

x	$\rho_{\text{каж}}$, $\text{г}/\text{см}^3$	$10^6 \cdot \alpha$, К^{-1}		E_A , эВ		E_S , эВ
		$T < T_C$	$T > T_C$	$T < T_C$	$T > T_C$	
0,00	4,80	9,63(1)	12,72(5)	1,13(2)	0,94(2)	1,64(7)
0,05	4,74	9,67(2)	13,58(2)	1,52(1)	0,99(1)	1,65(4)
0,10	4,89	9,81(2)	14,67(2)	1,24(1)	0,72(2)	0,93(3)
0,15	4,81	9,72(2)	13,63(2)	1,33(1)	0,72(2)	0,86(3)

Как видно из рис. 1, синтезированная керамика характеризовалась довольно высокой пористостью (~40%), при этом зерна керамики базового титаната висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ имели размер 15-30 мкм, а для керамики на основе твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ зерна имели гораздо меньший размер (1-5 мкм) и были собраны в агрегаты величиной 10-30 мкм.

На температурных зависимостях относительного удлинения керамики $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ наблюдался излом вблизи 900-950 К (рис. 2, *a*), сопровождающийся скачкообразным возрастанием величины ТКЛР образцов, при этом значения ТКЛР твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ в сегнето- ($T < T_C$) и параполярной областях ($T > T_C$) были выше, чем для незамещенного титаната висмута (табл. 2), что обусловлено увеличением степени ангармонизма металл-кислородных колебаний при частичном совместном замещении в

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ титана ниобием и железом. Найденные нами значения ТКЛР титанатов $\text{Bi}_{4-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$, в целом хорошо согласуются с результатами работ [13, 14], в которых было изучено тепловое расширение $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (высокотемпературный РФА) [13] и твердых растворов $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (дилатометрия) [14].

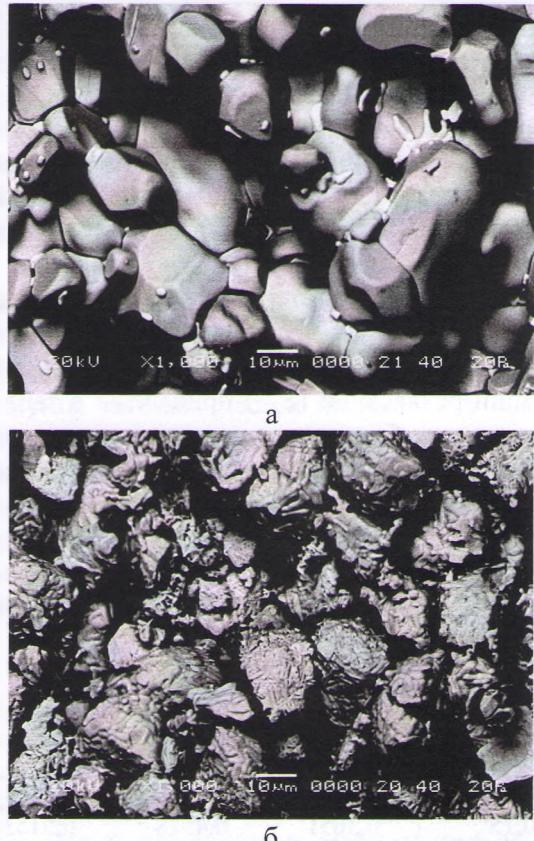


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности сколов спеченной керамики $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (а) и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.70}\text{Nb}_{0.15}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{12}$ (б)
Fig. 1. Electron micrographs of surfaces of cleavages of sintered ceramics of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (a) and $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.70}\text{Nb}_{0.15}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{12}$ (b)

Как видно из данных, представленных на рис. 2, б, в, титанаты $\text{Bi}_{4-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ являются полупроводниками p -типа, величина электропроводности которых уменьшается, а коэффициента термо-ЭДС практически не изменяется при частичном замещении в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ титана ниобием и железом. Значения энергии активации электропроводности образцов на постоянном токе уменьшались при переходе сегнетоэлектрик \rightarrow паразелектрик, при этом в сегнетоэлектрической области величина E_A твердых растворов $\text{Bi}_{4-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ была выше, а в паразелектрической, в целом, ниже, чем для базовой фазы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (табл. 2). Значения энергии активации термо-ЭДС титанатов $\text{Bi}_{4-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ были ниже, чем для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, и уменьшались с ростом степени замещения титана ниобием и железом.

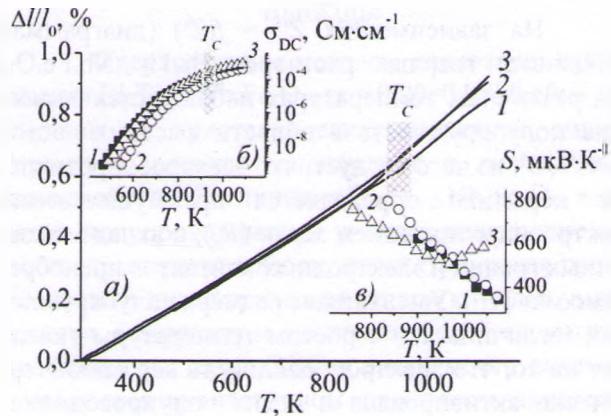


Рис. 2. Температурные зависимости относительного удлинения (а), электропроводности на постоянном токе (б) и коэффициента термо-ЭДС (в) титанатов $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (1), $\text{Bi}_{4-x}\text{Nb}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{12}$ (2) и $\text{Bi}_{4-x}\text{Nb}_{0.10}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{12}$ (3)
Fig. 2. Temperature dependencies of relative elongation (a), DC electrical conductivity (b), and thermo-EMF coefficient (c) of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (1), $\text{Bi}_{4-x}\text{Nb}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{12}$ (2), and $\text{Bi}_{4-x}\text{Nb}_{0.10}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{12}$ (3) titanates

Диэлектрическая проницаемость керамики увеличивалась с ростом температуры, при этом на зависимостях $\epsilon = f(T)$ в области высоких температур для фазы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ была обнаружена резкая, а для твердых растворов $\text{Bi}_{4-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ – слабо выраженная аномалия, отвечающая фазовому переходу сегнетоэлектрик \rightarrow паразелектрик, температура которого составила 972,5, 964,5, 951,5 и 942,5 К для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{4-x}\text{Nb}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{4-x}\text{Nb}_{0.10}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_{4-x}\text{Nb}_{0.15}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{12}$ соответственно. Снижение T_C слоистого титаната висмута при частичном замещении в нем титана ниобием и железом, установленное нами, хорошо согласуется с результатами работ [5-7], авторы которых нашли подобный эффект при исследовании твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Nb}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{12}$ [5], $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ [6] и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ [7]. Величина диэлектрической проницаемости твердых растворов $\text{Bi}_{4-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ в сегнето- и паразелектрической областях была ниже, чем для базового слоистого титаната висмута.

Диэлектрические потери керамики $\text{Bi}_{4-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ также возрастили при увеличении температуры и для твердых растворов были ниже, чем для незамещенного титаната висмута, при этом на зависимостях $\text{tg}\delta = f(T)$ для изученных образцов наблюдались аномальные участки в области температур 450-550 К и вблизи 950 К. Высокотемпературная аномалия связана с фазовым переходом сегнетоэлектрик \rightarrow паразелектрик, а низкотемпературная обусловлена «размораживанием» кислородных вакансий, сконцентрированных вблизи междоменных стенок и перемещением этих вакансий по объему керамики [15].

На зависимостях $Z'' = f(Z')$ (диаграммах Найквиста) твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ при различных температурах наблюдается только одна полуокружность в области высоких частот (рис. 3, а), из чего следует, что электросопротивление керамики определяется преимущественно электросопротивлением зерен (R_g), а вклад межзеренных границ и электродных контактов пренебрежимо мал [16]. Уменьшение размера полуокружностей (величины R_g) с ростом температуры указывает на то, что электропроводность керамики термически активирована и носит полупроводниковый характер. Значения энергии активации объемной (внутризеренной) электропроводности ($E_{A,1}$) керамики $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ приведены в табл. 3.

Частотные зависимости электропроводности титанатов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ состояли из двух частей – частотно независимого плато при низких частотах (отвечающего электропроводности на постоянном токе) и нелинейно возрастающему участку при высоких ($v > 10^4$ Гц) частотах (рис. 3, б). Зависимость $\sigma_{AC} = f(v)$ при различных температурах хорошо описывается степенным законом Джонсера $\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A \cdot v^n$, где A и n – коэффициенты, зависящие от температуры и свойств материала [17]. Значения n для изученной керамики были меньше единицы (табл. 4), что указывает на трансляционный тип движения носителей заряда (ионов) [18]. Возрастание n при увеличении температуры указывает на то, что перенос заряда осуществляется поляронами малого радиуса.

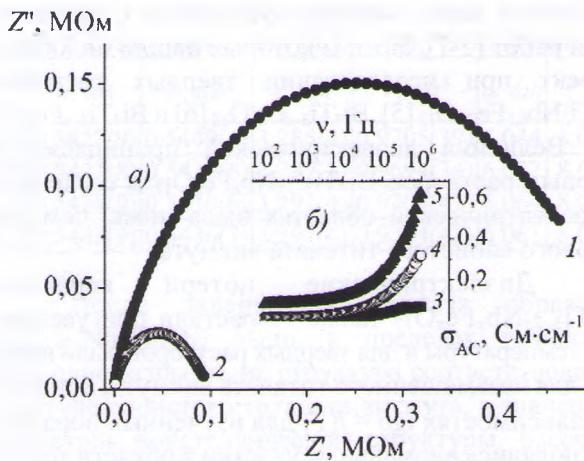


Рис. 3. Зависимости мнимой части импеданса (Z'') от действительной (Z') керамики $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,90}\text{Nb}_{0,05}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{12}$ при 688 К (1) и 782 К (2). На врезке представлены частотные зависимости электропроводности керамики $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,90}\text{Nb}_{0,05}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{12}$ при 592 К (3), 687 К (4) и 782 К (5).

Fig. 3. Dependences of imaginary part of impedance (Z'') vs real part (Z') for $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,90}\text{Nb}_{0,05}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{12}$ ceramics at 688 K (1) and 782 K (2). Inset shows the frequency dependences of AC electrical conductivity of $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,90}\text{Nb}_{0,05}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{12}$ ceramics at 592 K (3), 687 K (4), and 782 K (5).

Таблица 3

Энергия активации электропроводности ($E_{A,1}$) и релаксации ($E_{A,2}$, $E_{A,3}$) керамики $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$
Table 3. Activation energy of electrical conductivity ($E_{A,1}$) and relaxation ($E_{A,2}$, $E_{A,3}$) of $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ceramics

x	$E_{A,1}$, эВ	$E_{A,2}$, эВ	$E_{A,3}$, эВ
0,05	$0,85 \pm 0,02$	$1,01 \pm 0,03$	$0,48 \pm 0,01$
0,15	$0,97 \pm 0,04$	$1,05 \pm 0,08$	$0,79 \pm 0,02$

На зависимостях $Z'' = f(v)$ твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ имелся один максимум, величина которого с ростом температуры уменьшалась, а положение смешалось в сторону высоких частот. Отмеченные особенности указывают на протекание в керамике термических активированных релаксационных процессов с единым значением времени релаксации [18]. Величины энергии активации релаксации ($E_{A,2}$) приведены в табл. 3. Как видно, они близки к величинам энергии активации внутризеренной электропроводности образцов ($E_{A,1}$).

Таблица 4

Значения n в уравнении Джонсера для титанатов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$
Table 4. Values of n in Jonscher's equation for $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ titanates

x	592 K	688 K	780 K
0,00	0,2143	0,3443	0,4922
0,05	0,4365	0,5263	0,5564
0,15	0,3651	0,4918	0,5153

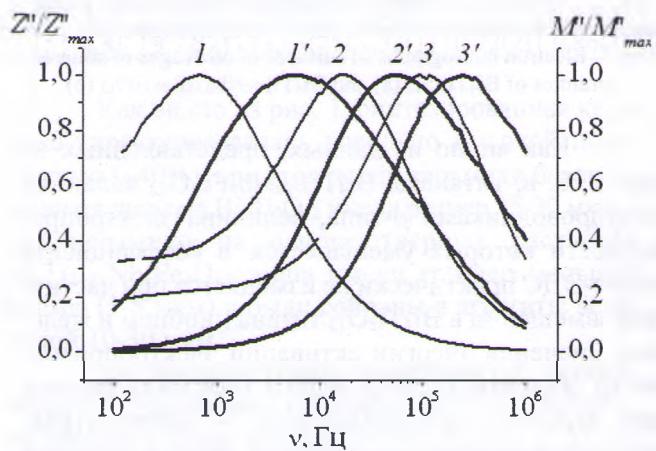


Рис. 4. Частотные зависимости приведенных мнимых частей импеданса (Z'/Z''_{\max}) (1–3) и электрического модуля (M''/M''_{\max}) (1'–3') керамики $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,70}\text{Nb}_{0,15}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{12}$ при 592 К (1, 1'), 687 К (2, 2') и (780 К) (3, 3').

Fig. 4. Frequency dependences of normalized peaks of impedance (Z'/Z''_{\max}) (1–3) and electrical modulus (M''/M''_{\max}) (1'–3') of $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,70}\text{Nb}_{0,15}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{12}$ ceramics at 592 K (1, 1'), 687 K (2, 2'), and 780 K (3, 3').

Частотные зависимости мнимой части электрического модуля ($M' = f(v)$) керамики $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ также содержали один пик, положение которого с ростом температуры сместилось в сторону высоких частот, из чего следует, что диэлектрическая релаксация в $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ термически активирована. Асимметрия пиков M' , а величина ширины пиков на их полувысоте составляет около 2 декады, что превышает идеальный дебаевский отклик (1,14 декады), из чего можно заключить, что релаксационные процессы в керамике носят недебаевский характер [16, 19]. Значения энергии активации релаксации ($E_{A,3}$) приведены в табл. 3.

Частотные зависимости приведенных мнимых частей импеданса (Z''/Z''_{max}) и электрического модуля (M''/M''_{max}) керамики $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,70}\text{Nb}_{0,15}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{12}$ приведены на рис. 4. Тот факт, что положения максимумов мнимых частей импеданса и электрического модуля не совпадают, подтверждает высказанное выше предположение о том, что релаксационные процессы в исследованной керамике носят недебаевский характер, а также указывает на то, что в образцах преобладает перенос носителей заряда на малые расстояния [20].

ЛИТЕРАТУРА

1. Hyatt N.C., Hriljac J.A., Comyn T.P. Cation disorder in $\text{Bi}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Aurivillius phases (Ln = La, Pr, Nd and Sm). *Mat. Res. Bull.* 2003. V. 38. P. 837–846. DOI: 10.1016/S0025-5408(03)00032-1.
2. Scott J.F., Araujo C.A. Ferroelectric memories. *Science*. 1989. V. 246. N 4936. P. 1400–1405. DOI: 10.1126/science.246.4936.1400.
3. Park B.H., Kang B.S., Bu S.D., Noh T.W., Lee J., Jo W. Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories. *Nature*. 1999. V. 401. P. 682–684. DOI: 10.1038/44352.
4. Siriprapa P., Watcharapasorn A., Jiansirisomboon S. Effects of Mn-dopant on phase, microstructure and electrical properties in $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. *Ceram. Int.* 2013. V. 39. P. S355–S358. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.10.093.
5. Kumar S., Varma K.B.R. Structural and dielectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Nb}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{12}$ ceramics. *Solid State Commun.* 2008. V. 146. P. 137–142. DOI: 10.1016/j.ssc.2008.02.004.
6. Королева М.С., Пийр И.В., Грасс В.Э., Белый В.А., Королев Д.А., Чежина Н.В. Синтез и свойства хромсодержащих твердых растворов титаната висмута со структурой типа слоистого перовскита. *Изв. Кomi научн. центра УрО РАН*. 2012. Т. 9. Вып. 1. С. 24–28.
7. Шашков М.С., Малышкина О.В., Пийр И.В., Королева М.С. Диэлектрические свойства железосодержащих твердых растворов титаната висмута со структурой слоистого перовскита. *Физ. тв. тела*. 2015. Т. 57. Вып. 3. С. 518–521.
8. Villegas M., Jardiel T., Caballero A.C., Fernandez J.F. Electrical properties of bismuth titanate based ceramics with secondary phases. *J. Electroceram.* 2004. V. 13. P. 543–548. DOI: 10.1007/s10832-004-5155-2.

ВЫВОДЫ

Твердофазным методом синтезирована керамика $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15$), изучены ее кристаллическая структура, микроструктура, электротранспортные и диэлектрические свойства. Соединения $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ являются полупроводниками p -типа, электропроводность, температура Кюри, диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери которых уменьшаются, а параметры кристаллической структуры, коэффициент термо-ЭДС и спекаемость почти не изменяются при частичном совместном замещении титана ниобием и железом. Переход керамики из сегнетоэлектрической в паразелектрическую фазу сопровождается возрастанием температурного коэффициента линейного расширения и уменьшением энергии активации электропроводности. Сопротивление керамики определяется сопротивлением зерен, а релаксационные процессы в ней носят недебаевский характер.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.17).

REFERENCES

1. Hyatt N.C., Hriljac J.A., Comyn T.P. Cation disorder in $\text{Bi}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Aurivillius phases (Ln = La, Pr, Nd and Sm). *Mat. Res. Bull.* 2003. V. 38. P. 837–846. DOI: 10.1016/S0025-5408(03)00032-1.
2. Scott J.F., Araujo C.A. Ferroelectric memories. *Science*. 1989. V. 246. N 4936. P. 1400–1405. DOI: 10.1126/science.246.4936.1400.
3. Park B.H., Kang B.S., Bu S.D., Noh T.W., Lee J., Jo W. Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories. *Nature*. 1999. V. 401. P. 682–684. DOI: 10.1038/44352.
4. Siriprapa P., Watcharapasorn A., Jiansirisomboon S. Effects of Mn-dopant on phase, microstructure and electrical properties in $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. *Ceram. Int.* 2013. V. 39. P. S355–S358. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.10.093.
5. Kumar S., Varma K.B.R. Structural and dielectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Nb}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{12}$ ceramics. *Solid State Commun.* 2008. V. 146. P. 137–142. DOI: 10.1016/j.ssc.2008.02.004.
6. Koroleva M.S., Piir I.V., Grass V.E., Beliy B.A., Korolev D.A., Chezhina N.V. Synthesis and Properties of Chromium-Containing Bismuth Titanate Solid Solutions with the Layered Perovskite Type Structure. *Proc. Komi Sci. Centre of Ural Branch of Rus. Acad. Sci.* 2012. V. 9. N 1. P. 24–28 (in Russian).
7. Shashkov M.S., Malyshkina O.V., Piir I.V., Koroleva M.S. Dielectric properties of iron-containing bismuth titanate solid solutions with a layer perovskite structure. *Physics of the Solid State*. 2015. V. 57. N. 3. P. 518–521. DOI: 10.1134/S1063783415030312.
8. Villegas M., Jardiel T., Caballero A.C., Fernandez J.F. Electrical properties of bismuth titanate based ceramics with secondary phases. *J. Electroceram.* 2004. V. 13. P. 543–548. DOI: 10.1007/s10832-004-5155-2.

9. Клындюк А.И., Чижова Е.А., Глинская А.А. Синтез и свойства ниобий- и кобальтзамещенных твердых растворов титаната висмута со структурой слоистого кобальтита. *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. науку.* 2018. Т. 54. № 2. С. 154–160.
10. Клындюк А.И., Чижова Е.А. Структура, тепловое расширение и электрические свойства твердых растворов системы $\text{BiFeO}_3\text{-NdMnO}_3$. *Неорган. матер.* 2015. Т. 51. № 3. С. 322–327.
11. Shannon R.D., Prewitt C.T. Revised values of effective ionic radii. *Acta Cryst. B.* 1969. V. 25. Part 5. P. 946–960.
12. Stojanović B.D., Simoes A.Z., Paiva-Santos C.O., Quinelato C., Longo E., Varela J.A. Effect of processing route on the phase formation and properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. *Ceram. Int.* 2006. V. 32. P. 707–712. DOI: 10.1016/j.ceramint.2005.05.007.
13. Knyazev A.V., Mąnczka M., Krasheninnikova O.V., Ptak M., Syrov E.V., Trzebiatowska-Gussowska M. High-temperature X-ray diffraction and spectroscopic studies of some Aurivilius phases. *Mat. Chem. Phys.* 2018. V. 204. P. 8–17. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.10.022.
14. Klyndyuk A.I., Chizhova E.A., Poznyak A.I. Preparation and characterization of $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ solid solutions. *Chimica Techno Acta.* 2017. V. 4. N 4. P. 211–217. DOI: 10.15826/chimtech/2017.4.4.01.
15. Jimenez B., Jimenez R., Castro A., Millan P., Pardo L. Dielectric and mechanoelastic relaxations due to point defects in layered bismuth titanate ceramics. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2001. V. 13. N 33. P. 7315–7326. DOI: 10.1088/0953–8984/13/33/312.
16. Miah M.J., Akhter Hossain A.K.M. Magnetic, dielectric and complex impedance properties of $x\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_{3-(1-x)}\text{BiFe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_3$ multiferroic ceramics. *Acta Metal Sin. (Engl. Lett.)*. 2016. V. 29. N 6. P. 505–517. DOI: 10.1007/s40195–016–048–z.
17. Jonscher A.K. The ‘universal’ dielectric response. *Nature.* 1977. 267. P. 673–679. DOI: 10.1038/267673a0.
18. Kumari S., Ortega N., Kumar A., Pavunny S.P., Hubbard J.W., Runaldi C., Srinivasan G., Scott J.F., Katiyar R.S. Dielectric anomalies due to grain boundary conduction in chemically substituted BiFeO_3 . *J. Appl. Phys.* 2015. V. 117. P. 114102. DOI: 10.1063/1.4915110.
19. Koroleva M.S., Piir I.V., Istomina E.I. Synthesis, structure and electrical properties of Mg-, Ni-codoped bismuth niobates. *Chimica Techno Acta.* 2017. V. 4. N 4. P. 231–241. DOI: 10.15826/chimtech/2017.4.4.04.
20. Liu J.-W., Lu D.-Y., Yu X.-Y., Liu Q.-L., Tao Q., Change H., Zhu P.-W. Dielectric properties of Eu-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ with different compensation mechanisms. *Acta Metal. Sin. (Engl. Lett.)*. 2017. V. 30. N 2. P. 97–103. DOI: 10.1007/s40195–016–0522–y.
9. Klyndyuk A.I., Chizhova E.A., Glinskaya A.A. Synthesis and properties of niobium-, cobalt-substituted solid solutions of bismuth titanate with layered perovskite structure. *Proc. Nation. Acad. Sci. of Belarus. Chem. ser.* 2018. V. 54. N 2. P. 154–160. DOI: 10.29235/1561–8331–2018–42–2–154–160.
10. Klyndyuk A.I., Chizhova E.A. Structure, Thermal Expansion, and Electrical Properties of $\text{BiFeO}_3\text{-NdMnO}_3$ Solid Solutions. *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. N 3. P. 272–277. DOI: 10.1134/S0020168515020090.
11. Shannon R.D., Prewitt C.T. Revised values of effective ionic radii. *Acta Cryst. B.* 1969. V. 25. Part 5. P. 946–960.
12. Stojanović B.D., Simoes A.Z., Paiva-Santos C.O., Quinelato C., Longo E., Varela J.A. Effect of processing route on the phase formation and properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. *Ceram. Int.* 2006. V. 32. P. 707–712. DOI: 10.1016/j.ceramint.2005.05.007.
13. Knyazev A.V., Mąnczka M., Krasheninnikova O.V., Ptak M., Syrov E.V., Trzebiatowska-Gussowska M. High-temperature X-ray diffraction and spectroscopic studies of some Aurivilius phases. *Mat. Chem. Phys.* 2018. V. 204. P. 8–17. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.10.022.
14. Klyndyuk A.I., Chizhova E.A., Poznyak A.I. Preparation and characterization of $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ solid solutions. *Chimica Techno Acta.* 2017. V. 4. N 4. P. 211–217. DOI: 10.15826/chimtech/2017.4.4.01.
15. Jimenez B., Jimenez R., Castro A., Millan P., Pardo L. Dielectric and mechanoelastic relaxations due to point defects in layered bismuth titanate ceramics. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2001. V. 13. N 33. P. 7315–7326. DOI: 10.1088/0953–8984/13/33/312.
16. Miah M.J., Akhter Hossain A.K.M. Magnetic, dielectric and complex impedance properties of $x\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_{3-(1-x)}\text{BiFe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_3$ multiferroic ceramics. *Acta Metal Sin. (Engl. Lett.)*. 2016. V. 29. N 6. P. 505–517. DOI: 10.1007/s40195–016–048–z.
17. Jonscher A.K. The ‘universal’ dielectric response. *Nature.* 1977. 267. P. 673–679. DOI: 10.1038/267673a0.
18. Kumari S., Ortega N., Kumar A., Pavunny S.P., Hubbard J.W., Runaldi C., Srinivasan G., Scott J.F., Katiyar R.S. Dielectric anomalies due to grain boundary conduction in chemically substituted BiFeO_3 . *J. Appl. Phys.* 2015. V. 117. P. 114102. DOI: 10.1063/1.4915110.
19. Koroleva M.S., Piir I.V., Istomina E.I. Synthesis, structure and electrical properties of Mg-, Ni-codoped bismuth niobates. *Chimica Techno Acta.* 2017. V. 4. N 4. P. 231–241. DOI: 10.15826/chimtech/2017.4.4.04.
20. Liu J.-W., Lu D.-Y., Yu X.-Y., Liu Q.-L., Tao Q., Change H., Zhu P.-W. Dielectric properties of Eu-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ with different compensation mechanisms. *Acta Metal. Sin. (Engl. Lett.)*. 2017. V. 30. N 2. P. 97–103. DOI: 10.1007/s40195–016–0522–y.

Поступила в редакцию 14.05.2018
Принята к опубликованию 18.04.2019

Received 14.05.2018

Accepted 18.04.2019