

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА СО СВОЙСТВАМИ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $ZrO_2-SrTiO_3-BiScO_3$

ivanov.oleg@bsu.edu.ru

Иванов О.Н., д-р. физ.-мат. наук,
Суджанская И.В., канд. физ.-мат. наук,
Даньшина Е.П., канд. физ.-мат. наук,
Любушкин Р.А., канд. хим. наук,
Япынцев М.Н.,
Васильев А.Е.

*Белгородский государственный национальный
исследовательский университет*

Аннотация. В работе приведены результаты исследования температурных и частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости экспериментальных образцов различного состава системы $ZrO_2-SrTiO_3-BiScO_3$ с различной степенью структурной неупорядоченности и химической неоднородности. На примере состава $0,5Y_{0,1}Zr_{0,9}O_2-0,5(0,6SrTiO_3-0,4BiScO_3)$ идентифицированы температурные области реализации размытого сегнетоэлектрического фазового перехода, высокотемпературной диэлектрической релаксации и высокотемпературной ионной проводимости исследуемого материала и выполнен анализ результатов исследований особенностей температурных и частотных зависимостей диэлектрических свойств в этих температурных областях на основе существующих физических моделей изучаемых явлений и методов обработки с получением численных оценок.

Ключевые слова: твердые электролиты, сегнетоэлектрические релаксоры, диэлектрическая релаксация, ионная проводимость

Целью работы по проекту РФФИ № 14-41-08032 является получение керамического композиционного материала на основе системы $ZrO_2-SrTiO_3-BiScO_3$, обладающего высокой ионной проводимостью и предназначенного для использования в твердооксидных топливных элементах, выявление закономерностей фазо- и структурообразования в процессе синтеза в зависимости от состава и условий получения, установление взаимосвязи между

особенностями состава, структуры и свойств материала и его электропроводностью, обусловленной транспортом ионов кислорода.

На втором этапе выполнения проекта проведены исследования температурных и частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости экспериментальных образцов различного состава системы ZrO_2 - $SrTiO_3$ - $BiScO_3$ с различной степенью структурной неупорядоченности и химической неоднородности, в том числе, и характерных для сегнетоэлектрических релаксоров. Выполнен анализ результатов исследований на основе существующих физических моделей изучаемых явлений и методов обработки температурных и частотных зависимостей диэлектрических свойств с получением численных оценок.

К основным научным результатам, полученным на втором этапе при исследовании образцов различного состава системы ZrO_2 - $SrTiO_3$ - $BiScO_3$, можно отнести:

- Идентификация температурных областей реализации размытого сегнетоэлектрического фазового перехода, высокотемпературной диэлектрической релаксации и высокотемпературной ионной проводимости.
- Определение количественных характеристик размытого сегнетоэлектрического фазового перехода: температура Бёрнса, постоянная Кюри-Вейсса, степень размытия фазового перехода, степень диэлектрической релаксации.
- Получение температурной зависимости среднего времени высокотемпературной диэлектрической релаксации на основе обработки диаграмм Коул-Коула и определение энергии активации релаксационного процесса.
- Установление особенностей в поведении высокотемпературной электропроводности (идентификация двух механизмов электропроводности и оценка их энергий активации).

Некоторые экспериментальные результаты, полученные на втором этапе выполнения проекта, приведены ниже.

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и диэлектрических потерь (б) образца состава $0,5Y_{0,1}Zr_{0,9}O_2-0,5(0,6SrTiO_3-0,4BiScO_3)$

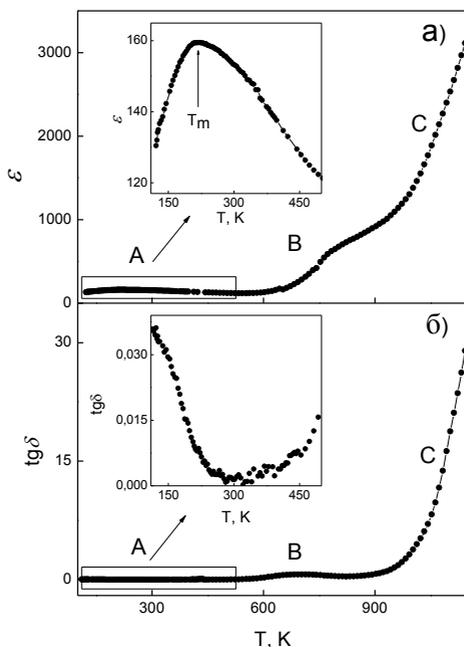


Рисунок 1 – Зависимости $\varepsilon(T)$ и $tg\delta(T)$ для образца $0,5Y_{0,1}Zr_{0,9}O_2-0,5(0,6SrTiO_3-0,4BiScO_3)$

На рисунке наблюдаются максимумы ε и $tg\delta$ в низкотемпературной области, связанные с размытым сегнетоэлектрическим фазовым переходом (показаны на вставках к рисунку), ступенчатообразные изменения на кривых $\varepsilon'(T)$ в интервале температур 400-800 К (в зависимости от состава), обусловленные высокотемпературной диэлектрической релаксацией, и резкий рост кривых $\varepsilon(T)$ и $tg\delta(T)$ вследствие ионной проводимости выше ~ 600 К.

Проведем подробный анализ отмеченных диэлектрических аномалий.

На рис. 2 а) представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости, снятые на частотах 1 и 10 кГц.

Видно, что на этих зависимостях наблюдается максимум, температурное положение которого зависит от измерительной частоты ($T_m \approx 243$ К при 1 кГц) и $T_m \approx 218$ К при 10 кГц. Ранее подобные аномалии были обнаружены для системы $SrTiO_3 - BiScO_3$ [1]. Было

установлено, что они обусловлены размытым сегнетоэлектрическим фазовым переходом.

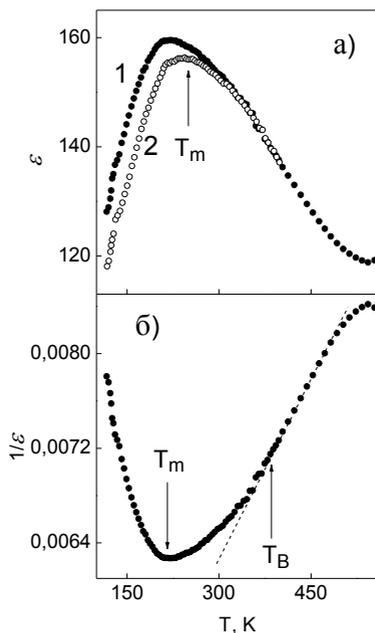


Рисунок 2 – Температурные зависимости ϵ (а) на частотах 1 (кривая 1) и 10 кГц (2) и $1/\epsilon$ (б) для образца $0,5Y_{0,1}Zr_{0,9}O_2-0,5(0,6SrTiO_3-0,4BiScO_3)$

Размытие сегнетоэлектрического фазового перехода – характерная особенность многих многокомпонентных керамических систем. Оно может быть связано с флуктуациями состава, что приводит к ионному разупорядочению в подрешетке A и/или подрешетке B в структуре перовскита ABO_3 . Вследствие этого в кристалле существуют локальные наноразмерные области, отличающиеся как химическим составом, так и температурами Кюри. При изменении температуры эти области последовательно включаются в процесс фазового превращения и, следовательно, фазовый переход происходит в некотором температурном интервале.

Традиционно анализ диэлектрического поведения материалов при сегнетоэлектрических фазовых переходах (как размытых, так и острых)

проводят на основе закона Кюри-Вейсса. Для сегнетоэлектрических фазовых переходов второго рода закон Кюри-Вейсса для параэлектрической фазы следует из феноменологического (термодинамического) описания фазовых переходов в виде [2]

$$\varepsilon = \frac{C_{CW}}{T - T_C}, \quad (1)$$

где C_{CW} – постоянная Кюри-Вейсса и T_C – температура фазового перехода (температура Кюри).

Для фазовых переходов первого рода в законе Кюри-Вейсса вместо температуры Кюри фигурирует температура Кюри-Вейсса θ ($\theta < T_C$), т.е.

$$\varepsilon = \frac{C_{CW}}{T - \theta}. \quad (2)$$

Существенно, что для сегнетоэлектриков с острым фазовым переходом выражения (1) и (2) действительно описывают экспериментальную температурную зависимость диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков в параэлектрической фазе в температурной области, соответствующей практически всему высокотемпературному склону максимума диэлектрической проницаемости, за исключением очень узкого температурного интервала непосредственно вблизи температуры максимума.

Ситуация значительно меняется в случае размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов. Для таких фазовых переходов закон Кюри–Вейсса в виде (2) описывает экспериментальную зависимость $\varepsilon(T)$ в параэлектрической фазе уже не во всем температурном интервале выше температуры максимума диэлектрической проницаемости, а лишь начиная с некоторой более высокой температуры, называемой температурой Бёрнса, причем температурный интервал невыполнения закона Кюри – Вейсса $\Delta T = T_B - T_m$ зависит как от степени размытия фазового перехода, так и от условий эксперимента (от измерительной частоты, наличия приложенного постоянного электрического поля и его величины и т.д.) и может достигать нескольких сотен градусов. Температура Бёрнса соответствует температуре, при которой при размытом фазовом переходе из высокотемпературной параэлектрической в низкотемпературную сегнетоэлектрическую фазу в параэлектрической матрице начинают появляться полярные наноразмерные области [3-6].

На рис. 2 б) представлена зависимость $1/\varepsilon$ от температуры в области $T \geq T_m$. Из рисунка видно, что зависимость $1/\varepsilon(T)$ является линейной (как это предсказывает закон Кюри – Вейсса (2)) лишь выше некоторой температуры $T_B > T_m$, а в интервале температур $\Delta T = T_B - T_m$ закон Кюри – Вейсса не выполняется. Из экспериментальных данных,

представленных на рис. 2.7 б), можно сделать оценки: $T_B \approx 385$ К и $C_{CW} \approx 9.3 \cdot 10^4$ К.

Для дальнейшей характеристики диэлектрических свойств образцов системы $\text{SrTiO}_3 - \text{BiScO}_3$ в области размытого сегнетоэлектрического фазового перехода, проанализируем температурные зависимости диэлектрической проницаемости в интервале температур $T_m < T < T_B$.

Известно [7], что для сегнетоэлектриков с размытыми фазовыми переходами температурная зависимость ε' в интервале между температурами T_m и T_B подчиняется выражению

$$\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon(T)} = 1 + \frac{(T-T_m)^\gamma}{2\sigma^2}, \quad (3)$$

где σ – степень размытия фазового перехода и γ – степень диэлектрической релаксации. Для сегнетоэлектриков с острым фазовым переходом $\gamma=1$ и последовательное размытие фазового перехода приводит к увеличению значения γ до 2.

Зависимость $\ln[(\varepsilon'_m/\varepsilon') - 1]$ от $\ln(T - T_m)$ для исследуемого образца приведены на рис. 3. Линейный характер этих зависимостей подтверждает, что выражение (3) хорошо воспроизводит экспериментальные данные. Определенные из зависимостей $\ln[(\varepsilon'_m/\varepsilon') - 1]$ от $\ln(T - T_m)$ величины σ и γ дали значения ~ 105 К и $\sim 1,75$, соответственно.

Следующая аномалия диэлектрических свойств, наблюдаемая в образце $0,5\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_2-0,5(0,6\text{SrTiO}_3-0,4\text{BiScO}_3)$, связана с диэлектрической релаксацией.

Известно [8], что в интервале температур $670 \div 970$ К в титан-содержащих диэлектриках со структурой перовскита (PbTiO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 , CaTiO_3 и твердые растворы этих соединений) наблюдается диэлектрическая релаксация дебаевского типа. Диэлектрическая аномалия, связанная с диэлектрической релаксацией, качественно подобна диэлектрическому поведению твердых тел, испытывающих размытый сегнетоэлектрический фазовый переход, но никаких изменений кристаллической структуры в температурной области реализации диэлектрической релаксации не обнаружено.

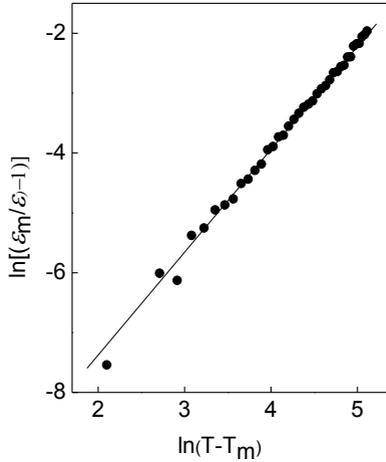


Рисунок 3 – Зависимость $\ln[(\epsilon_m/\epsilon - 1)]$ от $\ln(T - T_m)$ для образца $0,5Y_{0,1}Zr_{0,9}O_2-0,5(0,6SrTiO_3-0,4BiScO_3)$

Различные физические причины, все основанные на учете дефектной структуры перовскита, рассматривались для объяснения этой релаксации: вакансии в А-узлах кристаллической структуры перовскита [9], кислородные вакансии [10], различные примесные атомы [11] и т.д.

Аналогичный высокотемпературный релаксационный процесс был также обнаружен при изучении диэлектрических свойств исследуемого материала (рис. 4). Из рисунка видно, что аномальные изменения на кривых $\epsilon'(T)$ и $tg\delta(T)$, связанные с высокотемпературной диэлектрической релаксацией, смещаются в низкотемпературную область при уменьшении измерительной частоты.

Было установлено, что среднее время релаксации уменьшается с ростом температуры в соответствии с законом Аррениуса

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (4)$$

где U – энергия активации релаксационного процесса, τ_0 – предэкспоненциальный множитель, k – постоянная Больцмана.

В координатах $\ln\tau - 1/T$ температурная зависимость среднего времени релаксации укладывается на прямую линию (вставка к рис. 4 а) в соответствии с выражением (4), причем угол наклона прямой позволяет определить энергию активации ($\sim 1,26$ эВ).

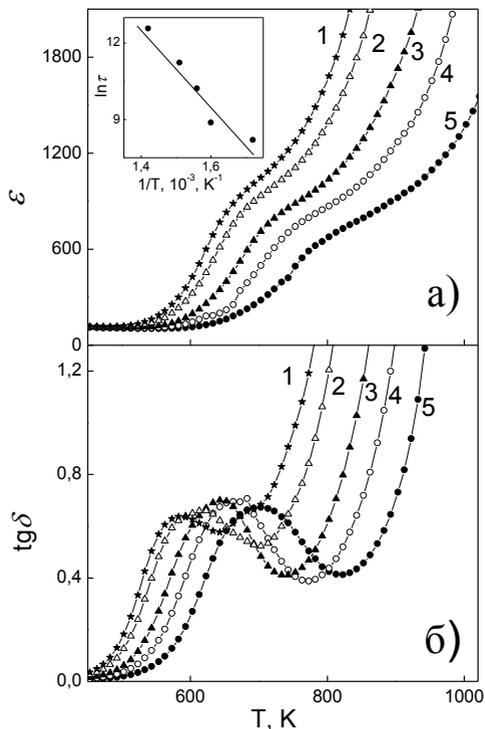


Рисунок 4 – Зависимости $\varepsilon'(T)$ – а) и $\text{tg} \delta(T)$ б) образца $0,5\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_2-0,5(0,6\text{SrTiO}_3-0,4\text{BiScO}_3)$ на частотах (кривая 1), 1,13 кГц (2), 4,36 кГц (3), 12 кГц (4) и 46 кГц (5)

Экспериментальные кривые на рис. 1 далее были использованы для получения температурной зависимости удельной электропроводности S (рис. 5). Видно, что в исследуемом интервале температур удельная электропроводность существенно возрастает при нагревании образца.

Известно, что температурная зависимость электропроводности диэлектриков может быть описана выражением

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{kT}\right), \quad (5)$$

где E_σ – энергия активации электропроводности и σ_0 – константа.

Экспериментальная зависимость $S(T)$, перестроенная в координатах $\ln S = f(1/T)$ (в соответствии с выражением (2.7)), показана на вставке к рис. 5.

Видно, что зависимость $\ln \sigma = f(1/T)$ представляет собой отрезки двух прямых, пересекающихся при температуре $T^* \approx 875$ К. Наличие двух отрезков может быть связано с реализацией нескольких механизмов электропроводности. Углы наклона этих отрезков позволил сделать оценки энергии активации электропроводности, равные $\sim 2,15$ эВ (при $T > T^*$) и $\sim 1,27$ эВ (при $T < T^*$).

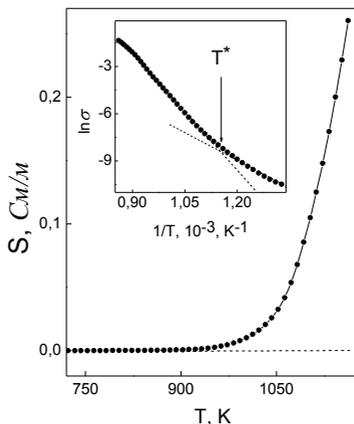


Рисунок 5 - Температурная зависимость удельной электропроводности для образца $0,5\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_{2-0,5}(0,6\text{SrTiO}_3-0,4\text{BiScO}_3)$

На третьем этапе выполнения проекта, полученные результаты будут использованы при исследовании и установление и закономерностей изменения высокотемпературной ионной (транспорт ионов кислорода) проводимости в зависимости от степени неоднородности и неупорядоченности образцов разрабатываемой системы.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области в рамках проекта №14-41-08032 «р_офи_м».

Список литературы:

1. Ivanov O.N. Elastic properties of the $0.7\text{SrTiO}_3\text{-}0.3\text{BiScO}_3$ ceramics in the vicinity of the Burns temperature // *Ferroelectrics*. 2011. Vol. 444. P.125-129.
2. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.:Изд. Наука. 1986. 241 с.
3. Burnas G., Dacol F.H. Glassy polarization behaviour in $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{NbO}_3)_{10}$ - type ferroelectrics. *Phys. Rev. B*. 1984. Vol. 30. No 7. P.4012-4013.
4. Burnas G., Dacol F.H. Soft phonons in a ferroelectric polarization glassy system. *Solid State Commun*. 1986. Vol. 58. No 9. P. 567-571.
5. Юшин Н.К., Дороговцев С.Н. Акустические исследования неупорядоченных сегнетоэлектриков. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1990. Т. 54. № 4. С. 629-636.
6. Blinc R., Dolinsek J., Gregorovic A., et al. Local polarization distribution and Edwards-Anderson order parameter of relaxor ferroelectrics *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 83. No 2. P. 424-427.
7. Huang C.- C., Cann D.P., X. Tan, Vittayakorn N. Phase transitions and ferroelectric properties in $\text{BiScO}_3 - \text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3 - \text{BaTiO}_3$ solid solutions. *J. Appl. Phys*. 2007. Vol. 102. P. 044103.
8. Ang C., Yu.Z., Cross L.E. Oxygen-vacancy-related low-frequency dielectric relaxation and electrical conduction in Bi: SrTiO_3 . *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 62. No. 1. P. 228-236.
9. Kang B.S., Choi S.K., Park C.H. Diffuse dielectric anomaly in perovskite-type ferroelectric oxides in the temperature range of 400 - 700°C. *J. Appl. Phys*. 2003. Vol. 94. No. 3. P. 1904-1911.
10. Dai X., Li Z., Chan, Lam D.J. Dielectric frequency dispersion behavior in flux grown PbTiO_3 single crystals. *Ferroelectrics*. 1992. Vol. 135. P. 39-48.
11. Stumpe R., Wagner D., Bauerle D. Influence of bulk and interface properties on the electric transport in ABO_3 perovskites. *Phys. Status Solidi A*. 1983. Vol. 75. P. 143-154.