

Краткое сообщение

УДК 544.228

doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.035

ДОПИРОВАНИЕ НИОБАТОВ ВИСМУТА КАК ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ПИРОХЛОРОВ С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Мария Сергеевна Королева¹, Алексей Галинурович Краснов², Ирина Вадимовна Пийр³

^{1–3}Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, г. Сыктывкар, Россия

¹marikorolevas@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8060-0334>

²alexey-krasnov@rambler.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6849-4129>

³piyr-iv@chemi.komisc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4562-1110>

Аннотация

Показан подход к получению высокоэнтروпийных составов со структурой пирохлора с диэлектрическими свойствами на основе замещенных ниобатов висмута. Проведен синтез ряда составов, установлены области формирования соединений со структурой пирохлора. Исследованы оптические и диэлектрические свойства полученных составов. Показано, что образцы являются широкозонными полупроводниками и диэлектрические показатели зависят от поляризуемости катионов-заместителей и размеров агломератов.

Ключевые слова:

пирохлор, замещенный ниобат висмута, синтез, диэлектрические свойства

Благодарности:

статья выполнена при поддержке государственного задания Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН № 122040100040-0 и Совета по грантам Президента РФ № МК-1525.2022.1.3. Исследование выполнено на оборудовании Центра коллективного пользования «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН и Центра коллективного пользования Института математики и механики им. Н.Н. Красовского УрО РАН.

Для цитирования:

Королева, М. С. Допирование ниобатов висмута как подход к получению высокоэнтропийных пирохлоров с диэлектрическими свойствами / М. С. Королева, А. Г. Краснов, И. В. Пийр // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 193–197. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.035.

Brief report

DOPING BISMUTH NIOBATES AS AN APPROACH TO OBTAINING HIGH-ENTROPY PYROCHLORES WITH DIELECTRIC PROPERTIES

Mariia S. Koroleva¹, Aleksei G. Krasnov², Irina V. Piir³

^{1–3}Institute of Chemistry of Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktывkar, Russia

¹marikorolevas@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8060-0334>

²alexey-krasnov@rambler.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6849-4129>

³piyr-iv@chemi.komisc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4562-1110>

Abstract

An approach to the obtaining of high-entropy compositions with the pyrochlore structure with dielectric properties based on substituted bismuth niobates is shown. A series of compositions has been synthesized, and the regions for the formation of compounds with the pyrochlore structure have been established. The optical and dielectric properties of the resulting compositions have been studied. It is shown that the samples are wide-gap semiconductors and the dielectric indices depend on the polarizability of the doped cations and the size of the agglomerates.

Keywords:

pyrochlore, substituted bismuth niobate, synthesis, dielectric properties

Acknowledgments:

the article was supported from topic of state assignment for Institute of Chemistry of Federal Research Centre “Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences” (FRC KCS UB RAS) No. 122040100040-0 and Council for Grants of the President of the Russian Federation No. MK-1525.2022.1.3. The study was performed using the equipment of the center of Collective use ‘Chemistry’ FRC KCS UB RAS and center of Collective use of N.N. Krasovskiy Institute of Mathematics and Mechanics UB RAS.

For citation:

Koroleva, M. S. Doping bismuth niobates as an approach to obtaining high-entropy pyrochlores with dielectric properties / M. S. Koroleva, A. G. Krasnov, I. V. Piiir // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 193–197. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.035.

Введение

Замещенные ниобаты висмута со структурой пироклора ($A_2B_2O_6O'$) привлекают к себе внимание с точки зрения различных функциональных свойств: магнитных, оптических, диэлектрических, со смешанной проводимостью, которые зависят от типа и количества допанта, распределенного в структуре. Структура пироклора образуется в ниобатах висмута только в присутствии третьего типа катиона в количестве не менее 25 % [1, 2]. Наиболее перспективными с практической точки зрения являются составы $Bi_{1,5}M Nb_{1,5}O_7$ (M — Mg, Zn), которые обладают диэлектрическими свойствами в высокочастотной области и применяются в качестве высокочастотных керамических конденсаторов [3, 4]. В настоящее время проводится поиск содопантов для улучшения диэлектрических показателей. Введение в систему редкоземельных элементов и двухвалентных катионов в основном приводит к уменьшению диэлектрической константы [5]. Наилучшие показатели были получены для медьсодержащего образца с низким содержанием меди [6]. Нами были получены составы, содержащие одновалентные катионы Li^+ и Na^+ в магнийзамещенном ниобате висмута, для которых было установлено, что допанты являются спекающей добавкой и увеличивают диэлектрическую константу за счет повышения поляризуемости системы [7, 8]. Исследование материалов, содержащих несколько типов содопантов вплоть до высокоэнтروпийных, еще не проводилось. В настоящей работе представлен подход к получению высокоэнтропийных соединений со структурой пироклора путем постепенного допирования замещенного ниобата висмута, проведен синтез ряда образцов, исследованы их оптические и диэлектрические свойства.

Результаты исследований

Самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) получен ряд замещенных ниобатов висмута $(Bi_{1,9-2x-2y}Li_xNa_yEu_zLa_w)(Mg_{0,5}Nb_{1,5})O_{7-\delta}$ ($x = 0,2, 0,3$; $y = 0, 0,2, 0,3$) с различным соотношением катионов в A -позициях структуры пироклора $A_2B_2O_6O'$. В качестве основы выбран состав $(Bi_{1,5}M_{0,4})(Mg_{0,5}Nb_{1,5})O_{7-\delta}$ (M — Li, Na) [7, 8], то есть подрешетка B_2O_6 остается неизменной, а в позициях A будут распределены до 5 типов катионов в различных соотношениях. По данным рентгенофазового анализа (РФА, Schimadzu XRD-6000, $CuK\alpha$ -излучение), при частичном замещении атомов висмута на катионы щелочных металлов ($x = 0,2$; $y = 0$, конфигурационная энтропия $S_{конф}$, равная $0,68R$ — низкоэнтропийный состав [9]) структура пироклора сохраняется (рис. 1). При замещении атомов висмута на катионы редкоземельных элементов структура пироклора формируется при 10 %-м их содержании ($x = 0,2$; $y = 0,2$; $S_{конф} = 1,25R$ — среднеэнтропийный состав). Дальнейшее увеличение доли содопантов в составе ($x = 0,2$; $y = 0,4$ с $S_{конф} = 1,47R$ — среднеэнтропийный состав и $x = 0,3$; $y = 0,4$ с $S_{конф} = 1,56R$ — высокоэнтропийный состав) приводит к появлению примесных фаз твердых растворов $Na_{0,65}Bi_{0,13}La_{0,23}Eu_{0,05}Mg_{0,25}NbO_{3-\delta}$ (в краткой форме — $Na_{0,65}M_xNbO_{3-\delta}$), $(Eu_{0,55}La_{0,35}Bi_{0,04})NbO_{4-\delta}$ и $Mg_{2,80}Nb_2O_{8-\delta}$. По данным энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (X-act микроанализатор, совмещенный со сканирующим электронным микроскопом Tescan Vega 3SBU), состав фазы пироклора при этом сохраняется постоянным и его можно описать общей формулой $Bi_{0,7}Li_{0,2}Na_{0,2}La_{0,3}Eu_{0,3}Mg_{0,45}Nb_{1,5}O_{7-\delta}$.

Исходя из уточнения рентгенограммы, проведенного по методу Ритвельда, установлено распределение катионов по подрешеткам структуры пироклора:

- 1) крупные катионы Bi^{3+} , Li^+ , Na^+ , La^{3+} , Eu^{3+} [10] распределяются в позициях A ;
- 2) наблюдается смещение атомов A ($96h$, $96g$ позиции) и для некоторых составов атомов O' ($32e$ позиции) относительно своих идеальных позиций, что характерно для многих висмутсодержащих составов пироклоров [7, 8].

Общую формулу состава пироклора $Bi_{0,7}Li_{0,2}Na_{0,2}La_{0,3}Eu_{0,3}Mg_{0,45}Nb_{1,5}O_{7-\delta}$ можно написать поразному в зависимости от распределения катионов магния в структуре. Наиболее предпочтительным вариантом исходя из количества вакансий в A - и O' -позициях является высокоэнтропийный состав

$(\text{Bi}_{0,74}\text{Li}_{0,21}\text{Na}_{0,21}\text{La}_{0,32}\text{Eu}_{0,32}\text{Mg}_{0,07}\text{Nb}_{0,12})(\text{Mg}_{0,40}\text{Nb}_{1,60})\text{O}_{6,76}$. Рассчитанная величина конфигурационной энтропии $S_{\text{конф}}$ составляет $1,55R$. Рентгенофазовый анализ синтезированного отдельно образца высокоэнтропийного состава (HEC символ) выявил кроме основной фазы пироклора наличие примеси $(\text{Eu}_{0,55}\text{La}_{0,35}\text{Bi}_{0,04})\text{NbO}_{4-\delta}$ ввиду ее большей термодинамической стабильности (рис. 1).

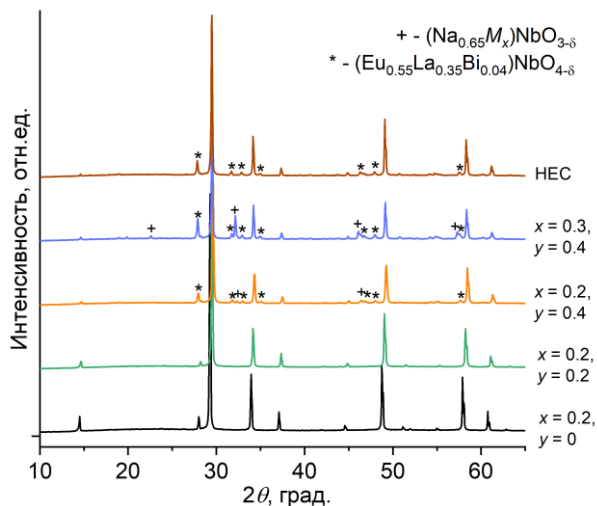


Рис. 1. Рентгенограммы порошков замещенных ниобатов висмута $(\text{Bi}_{1,9-2x-2y}\text{Li}_x\text{Na}_x\text{Eu}_y\text{La}_y)(\text{Mg}_{0,5}\text{Nb}_{1,5})\text{O}_{7-\delta}$ и HEC

Для модели пироклора $(\text{Bi}_{0,5}\text{Li}_{0,375}\text{Na}_{0,375}\text{Eu}_{0,375}\text{La}_{0,375})(\text{Mg}_{0,5}\text{Nb}_{1,5})\text{O}_{6,5}$, близкого к высокоэнтропийному составу, был проведен теоретический DFT-расчет (пакет программ VASP) стабильностей фаз пироклоров. Показано, что в ряду низко- ($-2,46$ эВ/атом) [7, 8], средне- ($-2,66$ эВ/атом) [11] и высокоэнтропийных составов величина энтальпии образования пироклоров отрицательная и становится меньше ($-2,74$ эВ/атом), что указывает на более высокую стабильность высокоэнтропийных фаз.

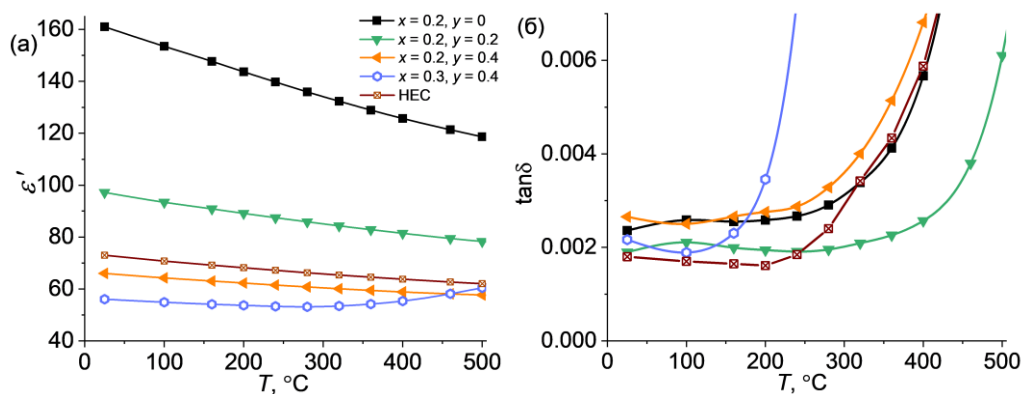


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической константы ε' и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ полученных образцов при 1 МГц

Для всех составов были изучены оптические и диэлектрические свойства. По оптическим спектрам отражения, преобразования по функции Кубелка — Мунка и построения зависимостей Тауца установлено, что образцы являются широкозонными полупроводниками. При содопировании ниобата висмута катионами редкоземельных элементов ширина запрещенной зоны увеличивается: E_g варьируется в области от 3,2 до 3,6 эВ — для прямого электронного перехода, и от 2,8 до 2,9 эВ — для непрямого перехода.

Методом импеданс-спектроскопии (анализатор иммитанса Е7-28) исследованы диэлектрические свойства полученной керамики. Диэлектрическая константа при 1 МГц с увеличением температуры

постепенно снижается для всех составов, что вызвано термической деструкцией диполей (рис. 2а). Для состава с $x = 0,3$; $y = 0,4$ увеличение ε' вызвано наличием примеси $\text{Na}_{0,65}\text{M}_x\text{NbO}_{3-\delta}$, для которой при температуре 370 °С наблюдается структурный переход от орторомбической модификации в тетрагональную [12]. Величина температурного коэффициента емкости постепенно приближается к нулю с усложнением состава ($-560 \leq \text{TKE} (\text{ppm}/^\circ\text{C}) \leq -340$ при 25–280 °С).

Диэлектрическая константа постепенно уменьшается ($161 \rightarrow 57$ при 25 °С и 1 МГц) с увеличением замещения катионов висмута на катионы редкоземельных элементов за счет снижения общей поляризуемости образцов [13] и уменьшения размера агломератов. Величина тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ (до 280 °С) практически остается постоянной на уровне 0,002–0,003 (рис. 2б), что указывает на возможность использования данной керамики в качестве высокочастотных керамических конденсаторов до 280 °С.

Выводы

Впервые показан подход к получению высокоэнтропийных составов со структурой пироклора путем допирования ниобатов висмута с сохранением диэлектрических характеристик. Синтезирован ряд составов $(\text{Bi}_{1,9-2x-2y}\text{Li}_x\text{Na}_y\text{Eu}_y\text{La}_y)(\text{Mg}_{0,5}\text{Nb}_{1,5})\text{O}_{7-\delta}$, исследованы их оптические и диэлектрические свойства.

Установлен высокоэнтропийный состав керамики $(\text{Bi}_{0,74}\text{Li}_{0,21}\text{Na}_{0,21}\text{La}_{0,32}\text{Eu}_{0,32}\text{Mg}_{0,07}\text{Nb}_{0,12}) \times (\text{Mg}_{0,40}\text{Nb}_{1,60})\text{O}_{6,76}$, предельно возможный для такого набора катионов в А-позициях структуры пироклора. Теоретическим DFT-расчетом было показано, что в ряду низко-, средне-, высокоэнтропийных составов ниобата висмута происходит повышение термодинамической устойчивости пироклоров. Полученные образцы являются широкозонными полупроводниками с хорошими диэлектрическими показателями ($\varepsilon' = 57\text{--}161$ (25 °С), $\text{tg } \delta = 0,002\text{--}0,003$ (25–280 °С) при 1 МГц), что указывает на возможность их использования в качестве высокочастотных керамических конденсаторов до 280 °С.

Список источников

1. Reaction study and phase formation in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Nb}_2\text{O}_5$ ternary system / K. Tan [et al.] // Pacific. J. Sci. Technol. 2008. Vol. 9. P. 468–479.
2. Nguyen B., Liu Y., Withers R. L. The local crystal chemistry and dielectric properties of the cubic pyrochlore phase in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--M}^{2+}\text{O--Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ni}^{2+}$ and Mg^{2+}) systems // J. Solid State Chem. 2007. Vol. 180. P. 549–557.
3. Bismuth zinc niobate pyrochlore dielectric thin films for capacitive applications / W. Ren [et al.] // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89. P. 767–774.
4. Dielectric properties and atomic-scale microstructural characterizations of cubic-pyrochlored ceramics in the system of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MgO--Nb}_2\text{O}_5$ / W. Xia [et al.] // J. Alloys. Compd. 2017. Vol. 701. P. 682–688.
5. Structure and dielectric properties of Nd substituted $\text{Bi}_{1,5}\text{MgNb}_{1,5}\text{O}_7$ ceramics / B. Huang [et al.] // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2013. Vol. 24. P. 2785–2789.
6. Low temperature crystallized voltage tunable $\text{Bi}_{1,5}\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_7$ thin films capable of integration with Au electrode / P. F. Ning [et al.] // Ceram. Int. 2012. Vol. 38. P. 5299–5303.
7. Effect of Li and Li-RE co-doping on structure, stability, optical and electrical properties of bismuth magnesium niobate pyrochlore / M. S. Koroleva [et al.] // Mater. Res. Bull. 2022. Vol. 145. P. 111520.
8. Structure, thermal stability, optoelectronic and electrophysical properties of Mg- and Na-codoped bismuth niobate pyrochlores: Experimental and theoretical study / M. S. Koroleva [et al.] // J. Alloys. Compd. 2021. Vol. 858. P. 157742.
9. High-Entropy Oxides: Fundamental Aspects and Electrochemical Properties / A. Sarkar [et al.] // Adv. Mater. 2019. Vol. 31. P. 1806236.
10. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta. Cryst. 1976. Vol. A 32. P. 751–767.
11. Structural, Optical, Luminescence, and Electrical Properties of Eu/Li- and Eu/Na-Codoped Magnesium Bismuth Niobate Pyrochlores / M. S. Koroleva [et al.] // Inorg. Chem. 2022. Vol. 61. P. 9295–9307.
12. Shirane G., Newnham R., Pepinsky R. Dielectric properties and phase transitions of NaNbO_3 and $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ // Phys. Rev. 1954. Vol. 96. P. 581–588.
13. Shannon R. D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 73. P. 348–366.

References

1. Tan K., Lee C., Zainal Z., Khaw C., Tan Y., Shaari H. Reaction study and phase formation in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ ternary system. *Pacific Journal of Science and Technology*, 2008, Vol. 9, pp. 468–479.
2. Nguyen B., Liu Y., Withers R.L. The local crystal chemistry and dielectric properties of the cubic pyrochlore phase in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}^{2+}\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ni}^{2+}$ and Mg^{2+}) systems. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, Vol. 180, pp. 549–557.
3. Ren W., Troler-McKinstry S., Randall C. A., Shrout T. R. Bismuth zinc niobate pyrochlore dielectric thin films for capacitive applications. *Journal of Applied Physics*, 2001, Vol. 89, pp. 767–774.
4. Xia W., Xue P., Wu H., Lu Y., Zhang Y., Zhou S., Zhu X. Dielectric properties and atomic-scale microstructural characterizations of cubic-pyrochlored ceramics in the system of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, Vol. 701, pp. 682–688.
5. Huang B., Liu Y., Lu Y., Gao H., Chen H. Structure and dielectric properties of Nd substituted $\text{Bi}_{1.5}\text{MgNb}_{1.5}\text{O}_7$ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, Vol. 24, pp. 2785–2789.
6. Ning P. F., Li L. X., Xia W. S., Zhang X. Y. Low temperature crystallized voltage tunable $\text{Bi}_{1.5}\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ thin films capable of integration with Au electrode. *Ceramics International*, 2012, Vol. 38, pp. 5299–5303.
7. Koroleva M. S., Krasnov A. G., Senyshyn A., Schökel A., Shein I. R., Vlasov M. I., Piir I. V. Effect of Li and Li-RE co-doping on structure, stability, optical and electrical properties of bismuth magnesium niobate pyrochlore. *Materials Research Bulletin*, 2022, Vol. 145, pp. 111520.
8. Koroleva M. S., Krasnov A. G., Senyshyn A., Schökel A., Shein I. R., Vlasov M. I., Piir I. V. Structure, thermal stability, optoelectronic and electrophysical properties of Mg- and Na-codoped bismuth niobate pyrochlores: Experimental and theoretical study. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, Vol. 858, pp. 157742.
9. Sarkar A., Wang Q., Schiele A., Chellali M. R., Bhattacharya S. S., Wang D., Brezesinski T., Hahn H., Velasco L., Breitung B. High-Entropy Oxides: Fundamental Aspects and Electrochemical Properties. *Advanced Materials*, 2019, Vol. 31, pp. 1806236.
10. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 1976, Vol. A 32, pp. 751–767.
11. Koroleva M. S., Ishchenko A. V., Vlasov M. I., Krasnov A. G., Istomina E. I., Shein I. R., Weinstein I., Piir I. V. Structural, Optical, Luminescence, and Electrical Properties of Eu/Li- and Eu/Na-Codoped Magnesium Bismuth Niobate Pyrochlores. *Inorganic Chemistry*, 2022, Vol. 61, pp. 9295–9307.
12. Shirane G., Newnham R., Pepinsky R. Dielectric properties and phase transitions of NaNbO_3 and $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$. *Physical Review*, 1954, Vol. 96, pp. 581–588.
13. Shannon R.D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides. *Journal of Applied Physics*, 1993, Vol. 73, pp. 348–366.

Информация об авторах

М. С. Королева — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

А. Г. Краснов — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

И. В. Пийр — доктор химических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

M. S. Koroleva — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

A. G. Krasnov — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

I. V. Piir — Dr. Sc. (Chemistry), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 06.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.

The article was submitted 06.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.