

УДК 546.77:544.623

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЗИЙ-ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ МОЛИБДАТОВ С Al, Sc, In

¹Доржиева С.Г., ²Базаров Б.Г., ³Буш А.А., ²Базарова Ж.Г.

¹Байкальский институт природопользования Сибирского отделения
Российской академии наук, Улан-Удэ;

²ФГОУ ВПО «Бурятский государственный университет», Улан-Удэ;

³Московский технологический университет, Москва, e-mail: sdozh@binm.bscnet.ru

Изучены температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , удельного сопротивления ρ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ керамических образцов фаз $\text{CsRTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Al, In, Sc}$), полученных методом твердофазного синтеза. Установлено, что образцы характеризуются при комнатной температуре невысокими значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon \sim 10$). Керамика проявляет термоактивационный характер изменения диэлектрических параметров со значениями удельного сопротивления $\rho \sim 10^2\text{--}10^4$ Ом·см и диэлектрической проницаемости $\epsilon \sim 10^3\text{--}10^4$ при повышенных температурах. На зависимостях $\text{tg}\delta(T)$ в области 750–800 К наблюдаются скачкообразные увеличения, положения которых не зависят от частоты измерительного сигнала, что указывает на фазовый переход при данных температурах. На частотных зависимостях в диапазоне 25–10⁶ Гц диэлектрические параметры испытывают монотонные без заметных аномалий уменьшения, изменяющиеся по гиперболическому закону.

Ключевые слова: цезий, титан, молибдаты, удельное сопротивление, диэлектрическая проницаемость, фазовый переход

DIELECTRIC PROPERTIES OF THE CESIUM-TITANIUM CONTAINING MOLYBDATES WITH Al, Sc, In

¹Dorzhieva S.G., ²Bazarov B.G., ³Bush A.A., ²Bazarova Zh.G.

¹Baykal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude;

²Buryat State University, Ulan-Ude;

³Moscow Technological University, Moscow, e-mail: sdozh@binm.bscnet.ru

The temperature and frequency dependences of the permittivity ϵ , resistivity ρ and dielectric loss tangent $\text{tg}\delta$ of ceramic samples of $\text{CsRTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Al, In, Sc}$) phases obtained by solid phase synthesis were studied. It was found that the samples at room temperature characterized by low values of permittivity ($\epsilon \sim 10$). Ceramics exhibits thermally activated behavior of the dielectric properties with values of resistivity $\rho \sim 10^2\text{--}10^4$ Ohm·cm and permittivity $\epsilon \sim 10^3\text{--}10^4$ at high temperatures. On the dependences of $\text{tg}\delta(T)$ in the range 750–800 K observed an abrupt increase, the provisions of which do not depend on the frequency of the measurement signal, which indicates that the phase transition at these temperatures. Dielectric parameters on the frequency dependences in the range of 25–10⁶ Hz are experiencing monotonous reducing without significant anomalies, changing hyperbolically.

Keywords: cesium, titanium, molybdates, resistivity, dielectric constant, phase transition

Особое внимание исследователей к сложным молибдатам щелочных элементов обусловлено возможностью их использования в качестве ионных проводников и твердотельных электролитов [1–7]. В этих работах также отмечена широкая распространенность полиморфных превращений, которые приводят к кристаллическому состоянию с высокой ионной проводимостью. Ранее были определены условия синтеза и получены образцы содержащих рубидий [4] и цезий [5, 7] молибдатов с титаном и трехвалентными элементами, уточнены структуры и кратко охарактеризованы свойства. В настоящей работе изучены температурно-частотные зависимости диэлектрических характеристик керамических образцов цезий-титансодержащих молибдатов с трехвалентными элементами Al, Sc, In.

Экспериментальная часть

Образцы фаз синтезировали по твердофазной методике на воздухе. В качестве исходных реактивов для синтеза использовали средние молибдаты, полученные ступенчатым отжигом стехиометрических количеств соответствующих оксидов в интервале температур 400–800 °С, оксиды TiO₂ (99,9%) и MoO₃ марки «х.ч.». Конечная температура синтеза составила 600 °С. Фазовый состав и полноту синтеза проверяли при помощи рентгенофазового анализа на дифрактометре Advance D8 фирмы Bruker с использованием CuK_α-излучением в геометрии Брегга-Брентано с линейным детектором Vantec. Получены керамические фазы состава $\text{CsRTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Al, Sc, In}$), образующие изоструктурный ряд. Методом Ритвелда уточнены структуры синтезированных соединений. Установлено, что соединения кристаллизуются в тригональной системе с пространственной группой $R\bar{3}$, $Z = 6$ [5]. Объем элементарной ячейки возрастает с увеличением ионного радиуса R трехвалентного элемента [8]. Кристаллические структуры

представляют собой трехмерный смешанный каркас, состоящий из MoO_4 – тетраэдров и $(\text{R}, \text{Ti})\text{O}_6$ – октаэдров, соединяющихся через общие кислородные вершины, и CsO_{12} – полиэдров. Структуры синтезированных молибдатов характеризуются наличием больших полостей каркаса, в которых размещаются катионы Cs. Следовательно, при заселенности каналов в каркасных структурах такого типа соответствующими катионами с подходящими ионными радиусами могут реализовываться условия для ионного транспорта.

Диэлектрические свойства синтезированных фаз изучены на поликристаллических образцах, сформованных в таблетки площадью 70–78,5 мм² и толщиной ~2–3 мм, приготовленных прессованием при давлении 10 МПа. Исследования температурно-частотных зависимостей коэффициента диэлектрических потерь, диэлектрической проницаемости и удельного сопротивления выполнены с помощью LCR-измерителя МТ-4090 фирмы Motech при амплитуде измерительного напряжения 1 В в области температур $T = 100$ –900 К и RLC-измерителя иммитанса Е7-20 при амплитуде измерительного напряжения 2 В в области температур $T = 300$ –880 К. Использовали специальную измерительную ячейку, в которой осуществляли нагрев и охлаждение образцов со скоростью 5–10 К/мин. При измерении электрических параметров в качестве электродов использовался слой Pt, изготовленный с помощью платиновой пасты.

Результаты исследования и их обсуждение

Измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь керамических таблеток проведены на частотах 0,1, 1, 10, 100, 200 КГц, на основании которых были вычислены и построены графики температурно-частотных зависимостей коэффициента диэлектрических потерь, диэлектрической проницаемости и удельного сопротивления.

Ранее в работах были представлены высокие значения проводимости изоструктурных содержащих рубидий [4] и цезий [5, 7] молибдатов с трехвалентными элементами ($\sigma \sim 10^{-2}$ См/см), что соответствует значениям проводимости суперионных проводников. Кроме того, было показано [7], что на температурной зависимости $\varepsilon(T)$ для $\text{CsCrTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$ приблизительно при 805 К есть хорошо образованный максимум. Эта же температура соответствовала изменениям в коэффициентах теплового расширения вдоль a - и c -плоскостей, а также эндотермическому сигналу на кривой ДСК. В настоящей работе представлены данные по диэлектрическим параметрам синтезированных соединений $\text{CsRTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$).

Результаты измерений зависимостей $\text{tg}\delta(T)$, $\varepsilon(T)$ и $\rho(T)$ на разных частотах для керамики $\text{CsAlTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$ в режиме нагревания и охлаждения представлены на рис. 1. На зависимостях наблюдается довольно резкое понижение удельного сопротивле-

ния от $\rho = 2,0 \cdot 10^6$ Ом·см при $T = 674$ К до $\rho = 8,8 \cdot 10^2$ Ом·см при $T = 978$ К. При температуре 756 К наблюдается фазовый переход, проявляющийся как максимум на зависимости $\text{tg}\delta(T)$, положение которого не зависит от частоты измерительного сигнала. При этой же температуре наблюдается изменение характера проводимости от прыжковой к термоактивационной.

Зависимости $\text{tg}\delta(T)$, $\varepsilon(T)$ и $\rho(T)$ на разных частотах для керамики $\text{CsInTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$ представлены на рис. 2. На зависимостях наблюдается понижение удельного сопротивления до $\rho \sim 3,1 \cdot 10^4$ Ом·см при $T = 850$ К.

Для керамики $\text{CsScTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$ удельное сопротивление понижается на 4 порядка, от $\rho \sim 3,6 \cdot 10^8$ Ом·см $T = 700$ К до $\rho \sim 1,9 \cdot 10^4$ Ом·см при $T = 850$ К (рис. 3).

При температурах 775–780 К для $\text{CsInTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$ и 785–790 К для $\text{CsScTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$ на зависимостях $\text{tg}\delta(T)$ наблюдаются скачкообразные увеличения, положения которых не зависят от частоты измерительного сигнала, что указывает на фазовый переход при указанных температурах (рис. 1–3).

В целом температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости $\text{CsRTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$) на рис. 1–3 показывают наглядную картину аномальных скачков в интервале температур 750–800 К. Результаты измерений диэлектрических параметров согласуются с данными ДСК, теплофизических измерений и высокотемпературных структурных исследований синхротронной дифракции [5, 7].

Проведены исследования частотных зависимостей мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и удельного сопротивления $\text{CsRTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Al}, \text{Sc}$) в диапазоне частот $f = 25$ – 10^6 Гц при разных температурах в температурном интервале от 450 до 880 К. Величины диэлектрических параметров измерены через каждые 50 К от 346 до 596 К. Диэлектрические параметры испытывают с ростом частоты монотонные без заметных аномалий уменьшения. Как пример на рис. 4 представлены зависимости при $T = 596$ К для $\text{CsScTi}_{0,5}(\text{MoO}_4)_3$. С увеличением температуры величина удельного сопротивления уменьшается (таблица). Для обоих составов наблюдаются два участка зависимостей диэлектрических параметров от частоты: низкочастотный 25– 10^3 Гц (линейно-падающий с частотой) и высокочастотный 10^4 – 10^6 Гц (постоянный).

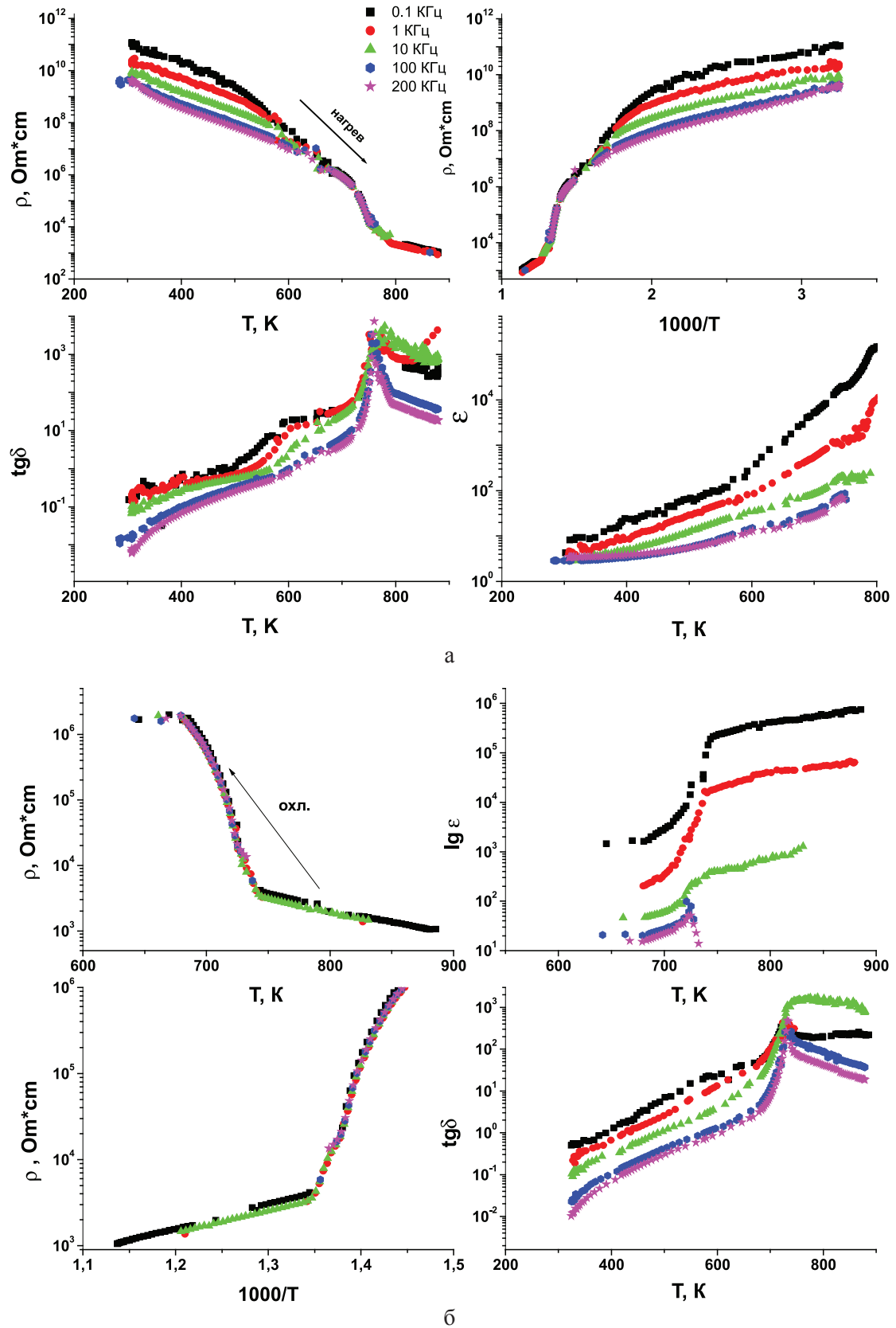


Рис. 1. Температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ), тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и удельного сопротивления (ρ) керамики $\text{CsAlTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$, измеренные на частотах 0,1–200 кГц в режиме: а – нагрева; б – охлаждения

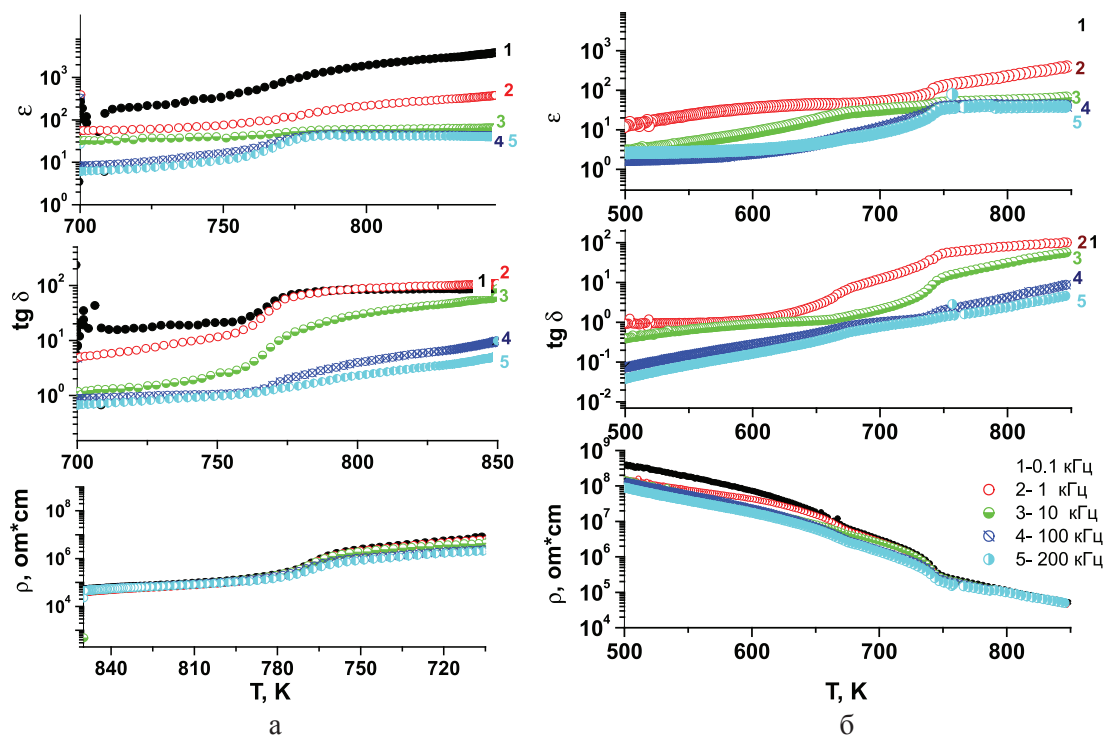


Рис. 2. Температурно-частотные зависимости диэлектрических параметров керамики $CsInTi_{0,5}(MoO_4)_3$ в режиме: а – нагрева; б – охлаждения

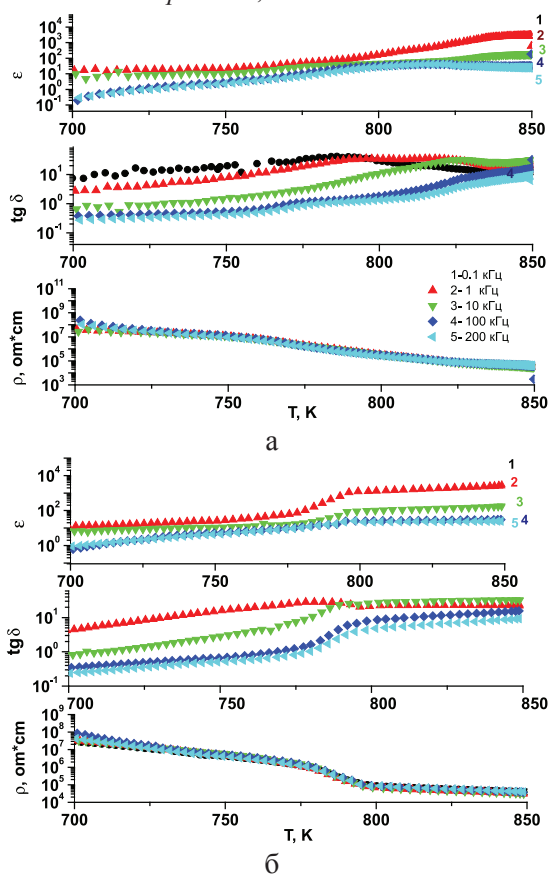


Рис. 3. Температурно-частотные зависимости диэлектрических параметров керамики $CsScTi_{0,5}(MoO_4)_3$ в режиме: а – нагрева; б – охлаждения

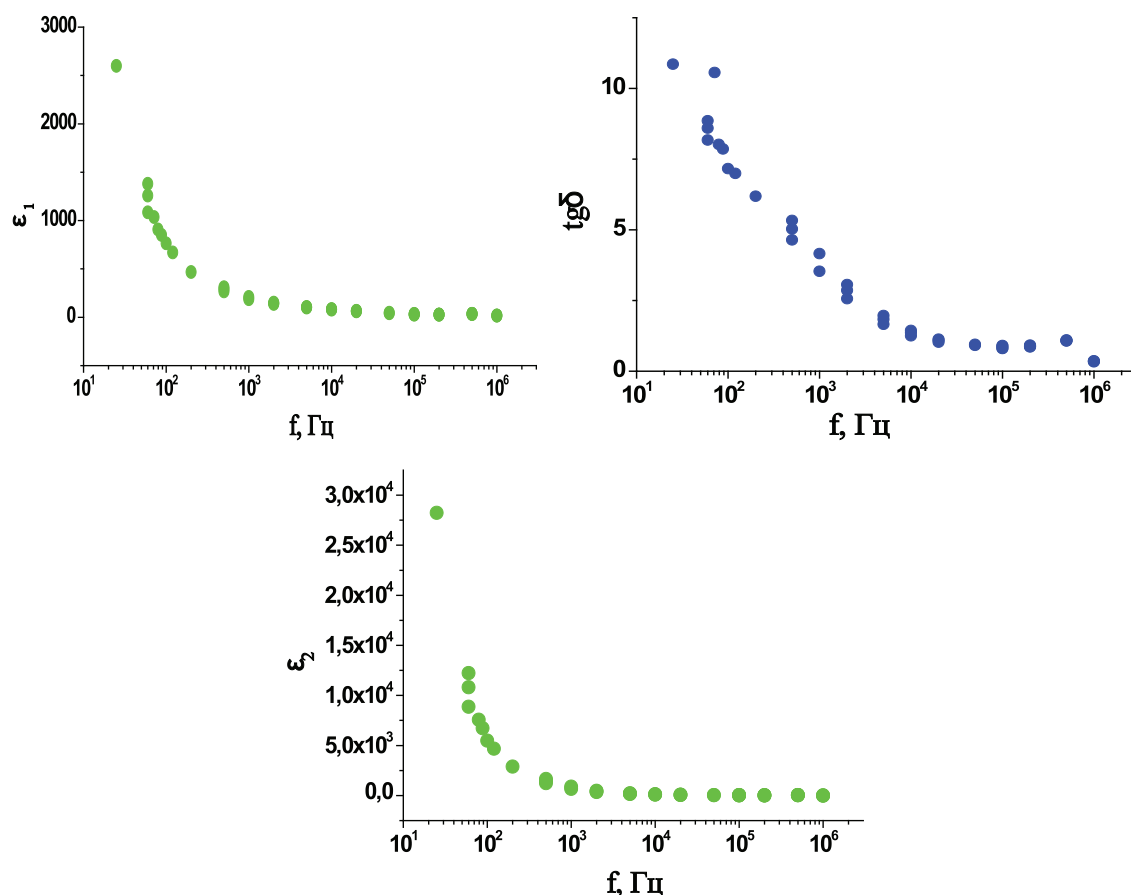


Рис. 4. Частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости ϵ_1 и ϵ_2 , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ керамики $\text{CsScTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$, измеренные в диапазоне частот $f = 25\text{--}10^6$ Гц

Частотные зависимости удельного сопротивления ρ (Ом·см)

Соединения	f , Гц	ρ , Ом·см						
		296 К	346 К	396 К	446 К	496 К	546 К	596 К
$\text{CsAlTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$	10^2	$3,48 \cdot 10^5$	—	$5,3 \cdot 10^6$	$5,39 \cdot 10^5$	$1,52 \cdot 10^5$	$6,37 \cdot 10^4$	$3,38 \cdot 10^4$
	10^3	$1,46 \cdot 10^5$	$6,42 \cdot 10^6$	$1,03 \cdot 10^6$	$2,38 \cdot 10^5$	$4,81 \cdot 10^4$	$2,94 \cdot 10^4$	$1,96 \cdot 10^4$
	10^6	$1,45 \cdot 10^4$	—	$5,19 \cdot 10^4$	$1,29 \cdot 10^4$	$2,93 \cdot 10^3$	$1,46 \cdot 10^3$	$1,05 \cdot 10^3$
$\text{CsScTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$	10^2	$3,1 \cdot 10^5$	$8,71 \cdot 10^5$	$2,33 \cdot 10^5$	$3,53 \cdot 10^4$	$1,18 \cdot 10^4$	$3,83 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^3$
	10^3	$1,24 \cdot 10^5$	$2,56 \cdot 10^5$	$7,59 \cdot 10^4$	$1,94 \cdot 10^4$	$8,13 \cdot 10^3$	$3,36 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^3$
	10^6	$2,37 \cdot 10^3$	$4,36 \cdot 10^3$	$2,56 \cdot 10^3$	$4,39 \cdot 10^2$	$3,9 \cdot 10^2$	$2,82 \cdot 10^2$	$2,04 \cdot 10^2$

В целом на частотных зависимостях диэлектрические параметры уменьшаются с частотой по гиперболическому закону. Данный характер кривых диэлектрических параметров обусловлен возможными релаксационными процессами, связанными с особенностями структуры, в которых имеются пустоты или каналы для передвижения слабосвязанных ионов или микроструктуры образцов (релаксацией на границе зёрен керамики). Поведение подобного

типа проявляют многие кристаллические неорганические соединения, имеющие большое значение в современном производстве электротехнической керамики.

Заключение

Методом твердофазных реакций синтезированы керамические образцы фаз $\text{CsRTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$), кристаллизующиеся в тригональной системе и имеющие большие полости в каркасе структуры

для передвижения ионов. Изучены температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , удельного сопротивления ρ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ образцов в диапазоне температур 100–900 К и частот 25–10⁶ Гц. Образцы характеризуются при комнатной температуре невысокими значениями диэлектрической проницаемости $\epsilon \sim 10$. Керамика проявляет термоактивационный характер диэлектрических характеристик со значениями удельного сопротивления $\rho \sim 10^2\text{--}10^4$ Ом·см и диэлектрической проницаемости $\epsilon \sim 10^3\text{--}10^4$. На зависимостях $\text{tg}\delta(T)$ наблюдаются скачкообразные увеличения, положения которых не зависят от частоты измерительного сигнала, что указывает на фазовый переход при данных температурах. Диэлектрические параметры испытывают с ростом частоты монотонные без заметных аномалий уменьшения до значений $\rho \sim 10^2\text{--}10^3$ Ом·см, $\epsilon \sim 20\text{--}30$, $\text{tg}\delta \sim 1$, изменяющиеся по гиперболическому закону.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН № П.2П/В.45-15.

Список литературы

1. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. // Журн. неорганической химии. 2007. – Т. 52. – № 9. – С. 1552–1556.
2. Сорокин Н.И. Неорганический материал. – Т. 51. – № 5. – С. 546–549.
3. Чимитова О.Д., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Федоров К.Н., Глинская Л.А., Кузнецов М.В., Базарова Ж.Г. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. – 2007. – № 11. – С. 2063–2066.
4. Dorzhieva S.G., Bazarov B.G., Subanakov A.K., Bazarova J.G. // J. Sol. St. Chem. – 2013. – Vol. 199. – P. 21–26.
5. Dorzhieva S.G., Bazarov B.G., Bush A.A., Kamentsev K.E., Bazarova J.G. // Sol. St. Commun. – 2015. – Vol. 217. – P. 25–27.
6. Mhiri M., Badri A., Lopez M.L., Pico C., Amara M.B. // Ionics. – Vol. 21. – P. 2511–2522.
7. Sarapulova A.E., Bazarov B., Namsaraeva T., Dorzhieva S., Bazarova J., Grossman V., Bush A.A., Antonyshyn I., Schmidt M., Bell A.M.T., Knapp M., Ehrenberg H., Eckert J., Mikhailova D. // J. of Phys. Chem. C. – 2014. – Vol. 118. – Issue: 4. – P. 1763–1773.
8. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. – 1976. – A. 32. – P. 75.