УДК 54-31 + 537.31/.32 + 537.226 + 666.654

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЛАНТАНЗАМЕЩЕННОГО ТИТАНАТА ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ФАЗЫ АУРИВИЛЛИУСА

© Канд. хим. наук А.И. Клындюк, канд. хим. наук А.А. Глинская, канд. хим. наук Е.А. Чижова, докт. хим. наукЛ.А. Башкиров

УО «Белорусский государственный технологический университет (БГТУ), г. Минск, Республика Беларусь

Твердофазным методом синтезированы твердые растворы Bi4_xLaxTi30¹² (x = 0,05; 0,10; 0,15), изучены их кристаллическая структура и физико-химические свойства. Установлено, что частичное замещение висмута лантаном в слоистом титанате висмута Bi4Ti³0¹² приводит к незначительному увеличению размеров элементарной ячейки образующихся при этом твердых растворов, снижению их температуры кюри, диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, а также энергозатрат при электропереносе, и слабо сказывается на величине их электропроводности, термо-ЭДС и коэффициента линейного теплового расширения. Найдено, что в исследованной серии твердый раствор состава Bi³9⁵Lao(o5Ti³0]2 характеризуется аномально низкими значениями электропроводности, диэлектрических свойств и коэффициента линейного теплового расширения.

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

The Bi4_JCLa:cTi30¹² (x = 0,05; 0,10; 0.15) solid solutions were synthesized using solid-state reactions method, their crystal structure and physico-chemical properties were studied. It has been established that the partial substitution of bismuth by lanthanum in layered Bi⁴Ti³0(2 bismuth titanate results in an insignificant increase in the dimensions of the unit cell of the solid solutions formed, the decrease in their Curie temperature, the dielectric constant and dielectric losses, and the energy consumption in the electrotransport. and slightly affects the values of their electrical conductivity, thermo-EMF and linear thermal expansion coefficient. It was found that in the investigated series the solid solution of Bi³ 9⁵Laoo5Ti³Oi² composition is characterized by anomalously low values of electrical conductivity, dielectric properties and linear thermal expansion coefficient.

Keywords: layered bismuth titanate. dielectric permittivity, dielectric losses, electrical conductivity, thermo-EMF, thermal expansion.



Клындюк А.И. доцент



Глинская А.А. старший преподаватель



Чижова Е.А. доцент



Башкиров Л.А. профессор

Введение

Титанат висмута Bi⁴Ti³0¹² относится к семейству фаз Ауривиллиуса Bi²A, _ i B, 0^{3n} + 3, структура которых состоит из чередующихся флюоритоподобных слоев [Bi²0²]²⁺ и перовскитоподобных блоков [A, _ jB, 0^3 , + ,] , где n — число октаэдрических слоев в перовскитоподобном блоке [1, 2]. Соединение Bi4Ti³0|² является трехслойной (n = 3) фазой Ауривиллиуса и представляет собой сегнетоэлектрик с высокой температурой Кюри (T^c = 948 K) [3]. Способность сохранять сегнетоэлектрические свойства в широком интервале температур позволяет рассматривать слоистый титанат висмута как перспективный материал для радио-, акустои оптоэлектроники, пригодный для изготовления оптических дисплеев, пьезоэлектрических преобразователей, фильтров, радиотехнических конденсаторов, а также запоминающих устройств различных типов. Так, например, в качестве материала для энергонезависимых запоминающих устройств рассматривается лантанзамещенный титанат висмута Bi³ 25Lao ⁷⁵Ti³0¹², который по ряду функциональных характеристик превосходит такие традиционный сегнетоэлектрики, кактитанат – цирконат свинца PbTi| $_xZr^{x03}$ или танталат висмута—стронция SrBi²Ta²09 [4].

Исследованию кристаллической структуры, физико-химических и функциональных свойств твердых растворов Bi4 _ xLaxTi30 j2

посвящен ряд работ [1, 4-6]. Авторами [5] было найдено, что частичное замещение висмута лантаном в Bi4Ti3012 приводит к уменьшению степени орторомбического искажения образующихся при этом твердых растворов при x < 1,0, а при x > 1,0 твердые растворы Bi4_xLaxTi30[2 имеют тетрагональную структуру и являются параэлектриками. При этом, согласно результатам [1, 5], при x < 0.75 ионы La³⁺ замещают ионы Bi³⁺ в перовскитоподобных блоках $[Bi^{2}Ti^{3}Oi^{0}]^{2-}$, а при x > 0,75 могут замещать также ионы Bi³⁺ в флюоритоподобных слоях [Bi²0²]²⁺, вследствие чего формулы твердых растворов Bi4 _xLaxTi3012 при х € 0,75 и х > 0,75 следует записывать как [Bi²O²][Bi²_xLa^xTi³O¹⁰] и [Bi2_j,Lay0²] х х [Bi² _ $x + yLa^x_y\Pi^O Q$] соответственно. В работе [6] установлено, что частичное замещение висмута лантаном или церием в Bi4Ti30[2 приводит к снижению температуры Кюри керамики (так, Тс образцов состава Bi35Lao(5Ti3012 и Bi3 5Ce0,5Ti3O12 на 150 и 135 К, соответственно, ниже, чем для базовой фазы Bi4Ti30|2), при этом добавка оксида лантана улучшает диэлектрические свойства слоистого титаната висмута, что авторы связывают с уменьшением концентрации кислородных вакансий в керамике вследствие снижения летучести висмута.

В данной работе представлены результаты исследования кристаллической структуры, теплового расширения, электрических и диэлектрических свойств керамических образцов лантанзамещенного слоистого титаната висмута ${\rm Bi4}_{-}$ ×La×Ti³0i² с небольшим содержанием оксида лантана (x < 3,75 мол. %).

Экспериментальная часть

Порошки состава Bi4_xLaxTi3012 ($x \sim = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15$) получали керамическим методом из Bi203, La²⁰³ и Ti02 квалификации «х.ч.», взятых в соответствующих стехиометрических соотношениях. Исходную шихту подвергали помолу с добавлением этанола в планетарной мельнице «Pulverizette 6» (350 об/мин, 30 мин), после чего просушивали на воздухе для удаления этанола и прессовали с добавлением этанола под давлением 50—75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5—7 мм, которые отжигали при температуре 923 К

на воздухе в течение 6 ч для перевода Bi203 из исходной а-формы в более активную 8-форму [7]. После предварительного отжига повторяли операции помола и прессования, после чего образцы отжигали на воздухе при температуре 1023 К в течение 6 ч для предотвращения плавления Bi203 [7]. Далее вновь повторяли операции помола и прессования, при котором образцы под давлением 110-130 МПа формировали в виде прямоугольных параллелепипедов размером $5^{X}5^{X}30$ мм, а затем отжигали при температуре 1223 К на воздухе в течение 5 ч. Для измерения электропроводности и диэлектрических свойств из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером 4х4х2 мм.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры осуществляли при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, СиКа-излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (Фурьеспектрометр Nexus фирмы ThermoNicolet). На основании результатов РФА рассчитывали ренгенографическую плотность твердых растворов Bi4_xLaxTi30|2 (ррент). Кажущуюся плотность образцов (рэксп) находили по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, электропроводность (о) (на постоянном и переменном $(v = 1 \kappa \Gamma \mu)$ токе), коэффициент термо-ЭДС (S) и диэлектрические свойства (e, tg5) образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300-1100 К по методикам, описанным в [8-10]. Значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР, а), энергии активации электропроводности на постоянном (EA) и переменном токе (Ea) и термо-ЭДС (Es) образцов определяли по линейным участкам зависимостей $A///^0 = /(7)$, $1\pi(a7) = /(1/7)$ и S=f(l/T)соответственно.

Результаты и их обсуждение

После заключительной стадии синтеза образцы $Bi^4 _ xLaxTi^{3}0^{12}$ были, в пределах погрешности РФА, однофазными, а их структура соответствовала структуре слоистого титаната висмута $Bi^{4}Ti^{3}0j^{2}$ (рис. 1 *а*). Значения параметров кристаллической структуры образцов, рассчитанные в рамках пр. гр. симм. *B2cb* [11], представлены

в табл. 1. Как видно, частичное замещение висмута лантаном в Bi4 _xLaxTi3012 приводит к незначительному увеличению параметров элементарной ячейки твердых растворов; степень орторомбического искажения ((а - Ь)/а) элементарной ячейки несколько увеличивается (от 1,66 • 10 для x = 0 до 2,94 • Ю⁻³ для x = 0,15), а степень тетрагонального искажения $(c/(a \bullet b)^{0,5})$ практически не изменяется и составляет 6,04-6,05. Следует отметить, что параметры кристаллической структуры базового титаната висмута, найденные нами (табл. 1), хорошо согласуются с литературными данными, согласно которым для B14T13O[2 параметры *a*, *b* и с составляют 5,429, 5,395 и 32,167 А [11], 5,444, 5,407 и 32,808 А [12], 5,4403, 5,4175 и 32,7862 А [12, 13] соответственно.

На ИК-спектрах поглощения порошков Ві4 xLaxTi3012 наблюдается ряд полос поглощения с экстремумами при 813-814 см $(v,), 584-586 \text{ cm}^{-1} (v^2), 469-475 \text{ cm}^{-1} (v^3),$ 372-376 см^{"1} (v⁴) и 322-328 см^{"1} (v⁵) (рис. 1 б), отвечающих, согласно [11], валентным (vi и v²) и деформационным (v³, V4 и V5) колебаниям связей Bi-O (vj и v³) и Ті-О (v², V4 и V5) в структуре этих сложных оксидов. Как видно, положения экстремумов полос поглощения практически не изменяются с ростом x, из чего следует, что частичное изовалентное замещение ионов Bi³⁺ ионами La³⁺ в слоистом титанате висмута Bi4Ti3012 практически не оказывает влияния на величину энергии металл-кислородных взаимодействий в структуре образующихся при этом твердых растворов Bi4_xLaxTi3012.

Значения кажущейся плотности спеченной керамики состава Bi³ 9⁵ba⁰;o5T13O|² и Bi³ 90La⁰ⁱioTi³Oj2 были несколько ниже, а образца Bi³ g⁵Lao ¹⁵Ti³0¹² — близки к плотности базовой фазы Bi4Ti30|2 (табл. 2), на основании чего можно заключить, что частичное замещение висмута лантаном в слоистом титанате висмута на его спекаемость положительного влияния не оказывает.

На температурных зависимостях относительного удлинения (А///Q = л7)) для исследованной керамики не было обнаружено выраженных аномалий в области фазового перехода «сегнетоэлектрик-параэлектрик», сопровождающегося повышением симметрии (переход от орторомбической



Рис. 1.

Рентгеновские лифрактограммы (а) и ИК-спектры поглошения (б) порошков Ві4_,La,Ti,0,2

x = 0,00 (1), 0,05 (2), 0,10 (3), 0,15 (4)



Рис 2

Температурные зависимости электропроводности (а) на постоянном (1-4) и переменном токе (5—8) и коэффициента термо-ЭДС (б) спеченной керамики состава Ві_{4-х}La_xTi₃O₁₂: x = 0.00 (1, 5), 0.05 (2, 6), 0.10 (3, 7), 0.15 (4, 8)

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры твердых растворов Bi4-xLaxTi3Oi2

X	a, A	Ь, А	с, А	V,A ³	<i>Ррент</i> , г/см ³
0,00	5,421(8)	5,412(5)	32,70(3)	959,4(32)	8,12
0,05	5,426(9)	5,407(5)	32,78(3)	961,7(34)	8,07
0,10	5,424(8)	5,414(5)	32,78(3)	962,5(32)	8,04
0,15	5,433(9)	5,417(6)	32,79(3)	965,1(36)	8,00

Таблица2. Значениякажущейсяплотности (р_{эксп}), температурного коэффициента линейного расширения (а), энергии активации электропроводности (E,, E) и термо-ЭДС (E) керамики Bi4_xLaTi3012

X	Р экет 1~/ ^{СМЗ}	a-70°, <i>1C¹</i>		Е", ЭВ	Е _s , эВ
0,00	7,07	10,2(2)	1,277(12)	1,066(17)	0,932(26)
0,05	6,81	7,74(8)	1,266(26)	1,320(34)	1.023(27)
0,10	6,74	11,0(2)	1,247(07)	1,174(21)	0.864(23)
0,15	7,05	10,4(1)	1,166(10)	1,209(19)	0,864(15)

сингонии при $T < T^c$ к тетрагональной при $T > T^c$) [5], а значения среднего температурного коэффициента линейного расширения образцов несколько увеличивались с ростом x, за исключением состава Bi³,95baд 05T13012, величина ТКЛР которого была аномально низка (табл. 2).

Как видно из данных, представленных на рис. 2, соединения Bi4 xLaxTi30i2 являются полупроводниками / ьтипа, что согласуется с литературными данными, согласно которым проводимость слоистого титаната висмута и его производных увеличивается с ростом температуры [7, 13], а коэффициент Зеебека фазы Bi4Ti30i2 при повышенных температурах положителен (5>0) [14]. Значения электропроводности керамики, измеренные по постоянном и переменном (v = 1 к Γ ц) токе, были практически идентичны (рис. 2 а), а величина коэффициента термо-ЭДС и удельной электропроводности твердых растворов Bi4_xLaxTi3012 практически не зависела отх (за исключением состава Bi^{3 95}La^{0 05}Ti³O¹², значения электрической проводимости которого были аномально низкими для исследованной серии образцов); таким образом, результаты исследования электрических свойств керамики Bi4_xLaxTi30j2 указывают на то, что частичное изовалентное замещение ионов Bi³⁺ ионами La³⁺ в слоистом титанате висмута практически не влияет на концентрацию и подвижность основных носителей заряда — «дырок» — в этом материале.

Температурные (а, б) и концентрационные (в, r) зависимости диэлектрической проницаемости (а, в) и тангенса угла диэлектрических потерь (б, г) керамики $Bi_{a...}La,T_{1s}O_{12}$. x = 0,00(7), 0,05 (2), 0,10(3), 0,15(4)

Рис. 3.

Значения энергии активации электропроводности и термо-ЭДС керамики были близки и составляли 1,1—1,3 эВ и 0,9—1,0 эВ соответственно (табл. 2), из чего следует, что частичное замещение висмута лантаном в Bi⁴Ti³0i² не оказывает существенного



влияния на величину энергозатрат при электропереносе в керамике $Bi4_xLaxTi^30i^2$; найденные нами величины энергии активации электропроводности керамики лантанзамещенного титаната висмута хорошо согласуются с результатами работы [14], согласно которым величина энергии активации электропроводности поликристаллического $Bi^4Ti^{3}0^{12}$ составляет 1,0 эВ (найдено по зависимости Inc. =/(7)).

На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости для исследованных образцов наблюдался резкий (для состава Ві³ 9⁵Lao гј5Ті³0і² — слабо выраженный) максимум (рис. 3 а), отвечающий фазовому превращению «сегнетоэлектрик – параэлектрик», температура которого составила 972,5, 967,3, 965,3 и 967,3 К для Bi⁴Ti³O¹², Bi³ 9⁵La⁰ 0⁵Ti³O¹². ^{В i} 3.90^{L a} 0.10^{T i} 3°12^{и B i} 3.85^{L a} 0.15^{T i} 3°12 соответственно. Снижение температуры Кюри слоистого титаната висмута при частичном замещении в нем висмута лантаном, установленное нами, хорошо согласуется с результатами работ [6, 7], авторы которых обнаружили подобный эффект при исследовании твердых растворов Bi3 5La0i5Ti3O[2, Bi^{3;5}Ce⁰,⁵Ti³O¹² [6] и Bi⁴Ti³_xCrx0¹² [7]. Величина диэлектрической проницаемости керамики Bi4_xLaxTi30]2 снижалась при увеличении содержания лантана в образцах (рис. 3 в), а для состава Bi³ 9⁵La⁰, 05¹3¹ была аномально низкой (рис. 3 а).

Диэлектрические потери керамики Bi⁴ _x La x T i³01² увеличивались с ростом температуры и уменьшались при увеличении степени замещения висмута лантаном (рис. 3 в, г), при этом на зависимостях tg5 =f(T) для исследованных образцов наблюдались аномальные участки в области температур 570-620 К и 950-990 К Вторая аномалия связана с переходом «сегнетоэлектрик-параэлектрик», а первая, очевидно, обусловлена наличием в образцах дефектов, таких, например, как вакансии висмута или кислорода [6]. Возрастание диэлектрических потерь исследованной керамики с ростом температуры коррелирует с возрастанием величины ее электрической проводимости, при этом наиболее низкими потерями характеризуется образец состава Bi^{3 95}La⁰ Q 5Ti³0¹², имеющий наиболее низкую в исследованной серии электропроводность.

Заключение

При помощи керамического метода синтеза получены твердые растворы Bi⁴ xLaxTi³0¹² (x = 0.05; 0.10; 0.15), исследована их кристаллическая структура, изучены тепловое расширение, электропроводность, термо-ЭДС и диэлектрические свойства. Найдено, что замещение висмута лантаном в титанате висмута Bi4Ti30]2, являющемся трехслойной фазой Ауривиллиуса, приводит к небольшому возрастанию размеров элементарной ячейки твердых растворов Bi4_xLarTi30|2, уменьшению их температуры Кюри, значений диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, а также снижению энергозатрат при электропереносе, и слабо влияет на величину их электрической проводимости, термо-ЭДС и коэффициента линейного теплового расширения. В исследованной серии твердый раствор состава Bi^{3 95}La^{0 0}5Ti³O¹² характеризуется аномально низкими значениями электропроводности, диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь и коэффициента линейного теплового расширения.

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

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Hyatt N.C., Hriljac J.A., Comyn T.P. Cation disorder in E^L L^TO^A Aurivillius phases (Ln = La, Pr, Nd and Sm) // Mat. Res. Bull. 2003. V. 38. P. 837-846.
- Ломанова Н.А., Гусаров В.В. Импедансная спектроскопия поликристаллических материалов на основе фаз Ауривиллиуса системы Bi4Ti30|²— BiFe0³ // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. 3. № 6. С. 112-122.
- Scott J.F., Araujo C.A. Ferrolectric memories // Science. 1989. V. 246. P. 1400-1405.

- Park B.H., Rang B.S., Bu S.D., Noh T. W., Lee J., Jo W. Lanthanum-subsituted bismuth titanate for use in non-volatile memories // Nature. 1999. V. 401. P. 682-684.
- Wu D., Yang B., Li A. Structural phase transition due to La substitution in Bi4Ti30|2 // Phase Transitions. 2009. V. 82. N. 2. P. 146-155.
- Pavlovic N., Koval V., Dusza J., Srdic V. V. Effect of Ce and La substitution on dielectric properties of bismuth titanate ceramics // Ceram. Int. 2011. V. 37. P. 487-492.
- 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. Коми научн. центра УрО РАН. Вып. 1 (9). Сыктывкар. 2012. С. 24-28.
- Клындюк А.И., Петров Г.С., Полуян А.Ф., Башкиров Л.А. Структура и физико-химические свойства твердых растворов Y²Ba, _ xM xCu0⁵ (M - Sr, Ca) // Неорган, матер. 1999. Т. 35. № 5. С. 616-620.
- Клындюк А.И., Чижова Е.А. Влияние замещения висмута неодимом и железа марганцем на диэлектрические свойства перовскитного феррита висмута // Весщ НАН Беларусь Сер. хіМ. навук. 2015. № 1. С. 7-11.
- Клындюк А.И., Чижова Е.А. Структура, тепловое расширение и электрические свойства твердых растворов системы В i F e 0³ - N d M n 0³ // Неорган, матер. 2015. T. 51. № 3. C. 272-277.
- Chen Z., Yu Y., Hu J., ShuiA., HeX. Hydrothermal synthesis and characterization of B1⁴T130¹² powders // J. Ceram. Soc. Jap. 2009. V. 117. N. 3. P. 264-267.
- 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.
- Stojanovic B.D., SimoesA.Z., Paiva-Santos CO., Quinelato C, Longo E., Varela J.A. Effect of processing route on the phase formation and properties of B1⁴T13O^{|2} ceramics // Ceram. Int. 2006. V. 32. P. 707-712.
- Kim S.K., Miyayama M., Yanagida H. Electrical anisotropy and a plausible explanation for dielectric anomaly of Bi⁴Ti30¹² single crystal // Mat. Res. BuU. 1996. V.31.N. LP. 121-131.