

УДК 549.5:54–165:536.21:536.413:537.31/32

Студ. В.И. Янушевский, А.К. Дигаленя

Науч.рук.: доц., канд. хим. наук Клындюк А.И.
(кафедра физической и коллоидной химии, БГТУ)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЛАНТАНЗАМЕЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИТАНАТА ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА

Титанат висмута состава $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ представляет собой сегнетоэлектрик с высокой температурой Кюри ($T_C = 948 \text{ K}$). Это обуславливает его способность сохранять сегнетоэлектрические свойства в широком интервале температур, поэтому он может рассматриваться как перспективное соединение для разработки на его основе сегнетомагнитных материалов. В связи с этим слоистый титанат висмута является перспективным материалом для радио-, акусто- и оптоэлектроники, пригодным для изготовления оптических дисплеев, пьезоэлектрических преобразователей, фильтров, радиотехнических конденсаторов, а также запоминающих устройств различных типов, которые по своим характеристикам будут во много раз превосходить используемые в настоящее время.

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 перовскитоподобном блоке [1,2]. Соединение $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ является трехслойной ($n = 3$) фазой Ауривиллиуса.

В работе представлены результаты исследования теплового расширения, кристаллической структуры, электрических и диэлектрических свойств керамических образцов лантанзамещенного слоистого титаната висмута $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с небольшим содержанием оксида лантана ($x \leq 3.75$ мол.%).

Порошки состава $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0,00, 0,10, 0,15$) получали трехстадийным керамическим методом из Bi_2O_3 , La_2O_3 и TiO_2 квалификации «х.ч.», взятых в соответствующих стехиометрических соотношениях. Отжиги производили на воздухе в интервале температур от 923 К до 1223 К, продолжительность отжига варьировалась от 5 до 6 ч.

Идентификацию образцов осуществляли при помощи рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии поглощения. Определено, что образцы $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ были однофазными, а их структура соответствовала структуре слоистого титаната висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. На

ИК-спектрах поглощения порошков $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ наблюдается ряд полос поглощения. Экстремумы отвечают валентным и деформационным колебаниям связей $\text{Bi}-\text{O}$ и $\text{Ti}-\text{O}$ в структуре этих оксидов. Положения экстремумов полос поглощения практически не изменяются с ростом x , из чего следует, что частичное изовалентное замещение ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} в титанате висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ практически не оказывает влияния на величину энергии металл-кислородных взаимодействий в структуре образующихся при этом твердых растворов $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

На температурных зависимостях относительного удлинения ($\Delta l/l_0 = f(T)$) для исследованной керамики были обнаружены аномалии в области фазового перехода «сегнетоэлектрик – параэлектрик» (рис. 1), сопровождающегося повышением симметрии.

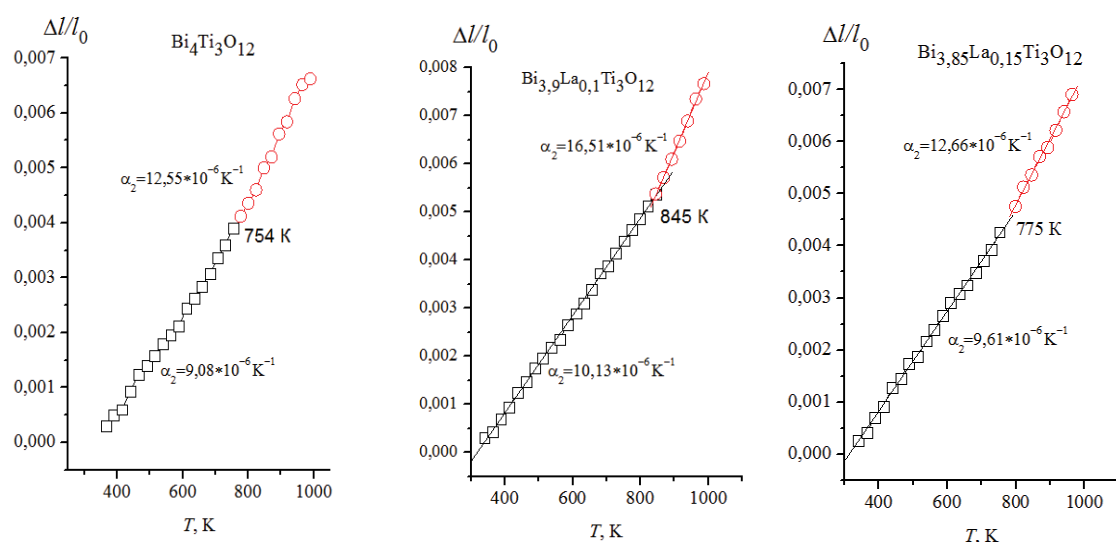


Рисунок 1 – Зависимость относительного удлинения образцов $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ от температуры

Как видно из данных (рис. 2, а, б), соединения $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ являются полупроводниками p -типа. Значения электропроводности керамики, измеренные при постоянном и переменном ($\nu = 1 \text{ кГц}$) токе были практически идентичны (рис. 2, а), а величина коэффициента термо-ЭДС и удельной электропроводности твердых растворов $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ практически не зависела от x .

Результаты исследования электрических свойств керамики $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ указывают на то, что частичное замещение ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} в титанате висмута практически не влияет на концентрацию и подвижность основных носителей заряда – «дырок» – в этом материале.

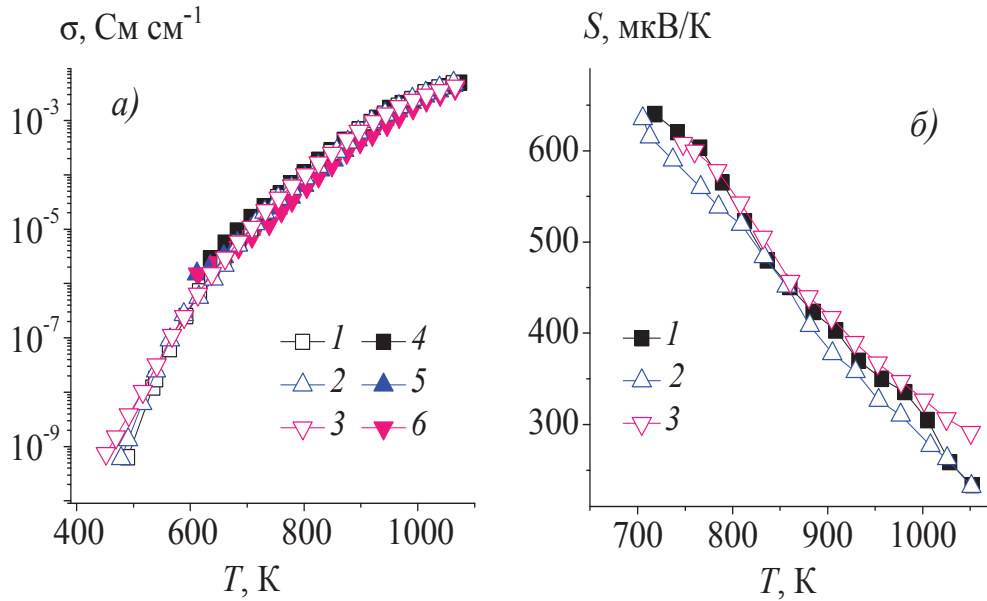


Рисунок 2 – Температурные зависимости электропроводности (а) на постоянном (1–3) и переменном токе (4–6) и коэффициента термо-ЭДС (б) керамики $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$: $x = 0,00$ (1, 4), $0,10$ (2, 5), $0,15$ (3, 6)

На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости для исследованных образцов наблюдался резкий максимум (рис. 3, а), отвечающий фазовому превращению «сегнетоэлектрик–параэлектрик», температура которого составила 972.5, 965.3 и 967.3 К для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{3.90}\text{La}_{0.10}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_{3.85}\text{La}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ соответственно. При сегнетоэлектрическом фазовом переходе происходят структурные изменения, что отражается на поведении диэлектрических свойств, а характер данного поведения свойств в области магнитного перехода характерен для сред с магнитоэлектрическим упорядочением. Как видно из рис. 3 при замещении висмута лантаном температура Кюри понижается. Величина диэлектрической проницаемости твердых растворов титаната висмута $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ снижалась при увеличении содержания лантана в образцах.

Диэлектрические потери керамики $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ увеличивались с ростом температуры и уменьшались при увеличении степени замещения ионов висмута на ионы лантана, при этом на зависимостях $\text{tg}\delta = f(T)$ для образцов наблюдались аномальные участки в области температур 570–620 К и 950–990 К. Вторая аномалия связана с фазовым переходом «сегнетоэлектрик–параэлектрик», а первая, очевидно, обусловлена наличием в образцах дефектов, таких, например, как вакансии висмута или кислорода. Возрастание диэлектрических потерь исследованной керамики с ростом температуры коррелирует с возрастанием величины ее электрической проводимости.

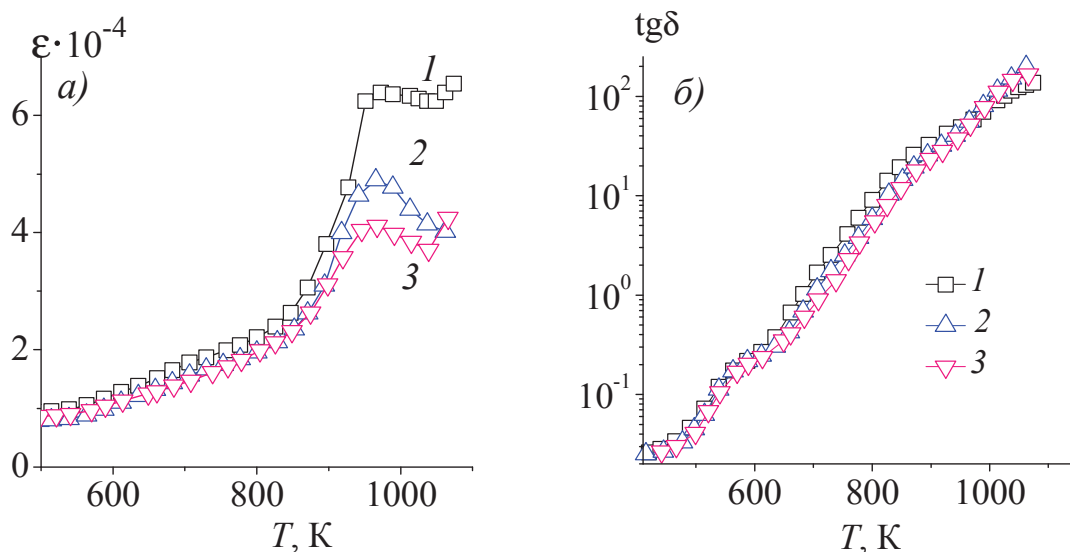


Рисунок 3 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) керамики $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$: $x = 0,00$ (1), 0,10 (2), 0,15 (3)

Таким образом при помощи керамического метода синтеза получены твердые растворы $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0,10, 0,15$), исследована их кристаллическая структура, изучены тепловое расширение, электропроводность, термо-ЭДС и диэлектрические свойства. Найдено, что замещение висмута лантаном в титанате висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, являющемся трехслойной фазой Ауривиллиуса, приводит к небольшому возрастанию размеров элементарной ячейки твердых растворов $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hyatt, N.C. Cation disorder in $\text{Bi}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Aurivillius phases (Ln = La, Pr, Nd and Sm) / N.C. Hyatt, J.A. Hriljac, T.P. Comyn // *Mat. Res. Bull.* – 2003. – V. 38. – P. 837–846.
2. Ломанова, Н.А. Импедансная спектроскопия поликристаллических материалов на основе фаз Ауривиллиуса системы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 / Н.А. Ломанова, В.В. Гусаров // *Наносистемы: физика, химия, математика.* – 2012. – Т. 3, № 6. – С. 112–122.