

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
INORGANIC CHEMISTRYУДК 54–31:537.31/32:537.226:666.654
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-2-154-160>Поступила в редакцию 02.05.2017
Received 02.05.2017**А. И. Клындюк, Е. А. Чижова, А. А. Глинская***Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь***СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НИОБИЙ- И КОБАЛЬТЗАМЕЩЕННЫХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИТАНАТА ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ
СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА**

Аннотация. Керамическим методом синтезированы твердые растворы $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0,05, 0,10, 0,15$), изучены их кристаллическая структура, тепловое расширение, электрические и диэлектрические свойства. Установлено, что титанаты $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ являются полупроводниками p -типа, величина электропроводности которых при низких температурах выше, а при повышенных – ниже, чем для базового титаната висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Найдено, что частичное совместное замещение титана ниобием и кобальтом в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ приводит к увеличению размера элементарной ячейки образующихся при этом твердых растворов, снижению их температуры Кюри, уменьшению диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь и слабо влияет на величину их температурного коэффициента линейного расширения. Для твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3,8}\text{Nb}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3,7}\text{Nb}_{0,15}\text{Co}_{0,15}\text{O}_{12}$ обнаружено резкое возрастание энергии активации электропроводности при переходе из сегнетоэлектрической области в параэлектрическую.

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

Для цитирования. Клындюк, А. И. Синтез и свойства ниобий- и кобальтзамещенных твердых растворов титаната висмута со структурой слоистого перовскита / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова, А. А. Глинская // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 2. – С. 154–160. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-2-154-160>

A. I. Klyndyuk, E. A. Chizhova, A. A. Glinskaya*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus***SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NIOBIUM-, COBALT-SUBSTITUTED SOLID SOLUTIONS
OF BISMUTH TITANATE WITH LAYERED PEROVSKITE STRUCTURE**

Abstract. The $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15$) solid solutions have been synthesized using ceramic method, their crystal structure, thermal expansion, electrical and dielectric properties have been studied. It has been established that $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ titanates are p -type semiconductors whose electrical conductivity at low temperatures is higher, but at high temperatures is lower than for the base $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ bismuth titanate. It has been found that partial co-substitution of titanium by niobium and cobalt in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ leads to the increase in the size of the unit cell of the $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ solid solutions, a decrease in their Curie temperature, a decrease in the dielectric constant and dielectric losses, and slightly affects the magnitude of their linear thermal expansion coefficient. For $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3,8}\text{Nb}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3,7}\text{Nb}_{0,15}\text{Co}_{0,15}\text{O}_{12}$ solid solutions, a sharp increase in the activation energy of electrical conductivity has been observed at the transition from the ferroelectric region to the paraelectric region.

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

For citation. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A., Glinskaya A. A. Synthesis and properties of niobium-, cobalt-substituted solid solutions of bismuth titanate with layered perovskite structure. *Vestsi Natsyyanal'най akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 2, pp. 154–160 (In Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-2-154-160>

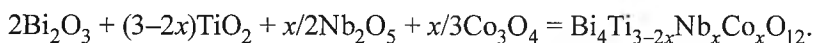
Введение. Слоистые титанаты висмута, относящиеся к семейству фаз Ауривиллиуса, являются не только бесвинцовыми пьезоэлектриками, но и сегнетоэлектриками с высокой температурой Кюри (T_C), что позволяет рекомендовать их для использования в различных устройствах, функционирующих в жестких условиях [1]. Структура фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$ 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 таком блоке [2, 3], при этом А-позиции с кубооктаэдрическим окружением (к.ч. = 12) занимают низкочарядные катионы большого радиуса (Na^+ , Sr^{2+} , Bi^{3+} и др.), а В-позиции внутри кислородных октаэдров – высокочарядные катионы малого радиуса (Ti^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+} и др.).

Титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ представляет собой трехслойную ($n = 3$) фазу Ауривиллиуса, способность которой сохранять сегнетоэлектрические свойства в широком интервале температур (для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ $T_C = 948$ К [4]) дает возможность рассматривать это соединение и его производные как перспективные материалы для радио-, акусто- и оптоэлектроники, пригодные для изготовления запоминающих устройств различных типов, оптических дисплеев, пьезоэлектрических преобразователей, радиотехнических конденсаторов и т. д. [4–6].

Исследованию кристаллической структуры, электрических, диэлектрических и магнитных свойств твердых растворов на основе слоистого титаната висмута посвящен ряд работ [2, 5, 7–13]. Авторами [7] было установлено, что частичное замещение висмута лантаном в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ведет к уменьшению степени орторомбического искажения твердых растворов $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ при $x \leq 1,0$, а при $x > 1,0$ они тетрагональны и являются параэлектриками. В работе [8] найдено, что замещение висмута лантаном или церием в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ приводит к уменьшению температуры Кюри керамики (так, T_C образцов $\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_{3,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ соответственно на 150 и 135 К ниже, чем для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), при этом добавка La_2O_3 улучшает диэлектрические свойства слоистого титаната висмута, что авторы объясняют уменьшением концентрации кислородных вакансий в керамике ввиду снижения летучести висмута. Согласно [10], введение MnO_2 в керамику состава $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ приводит к увеличению размера зерен, уменьшению плотности керамики $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,25}\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$, снижению ее электропроводности и увеличению диэлектрической проницаемости. Авторами [11] получена сегнетоэлектрическая керамика состава $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Nb}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{12}$ с $T_C = 903$ К и исследованы ее электротранспортные и диэлектрические свойства. По данным [12], твердые растворы $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ претерпевают фазовый переход сегнетоэлектрик–параэлектрик около 933 К, а обменные взаимодействия в них носят антиферромагнитный характер.

В настоящей работе изучено влияние совместного замещения титана в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ниобием и кобальтом на кристаллическую структуру, тепловое расширение, термо-ЭДС, электропроводность и диэлектрические свойства твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ ($x \leq 5$ мол. %).

Экспериментальная часть. Порошки состава $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0,05, 0,10, 0,15$) синтезировали методом твердофазных реакций из оксидов висмута (Bi_2O_3), титана (TiO_2), ниобия (Nb_2O_5) и кобальта (Co_3O_4) квалификации «х.ч.», взятых в соотношениях, соответствующих стехиометрии твердофазных реакций:



Исходную шихту помоли с добавлением $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в планетарной мельнице «Pulverizette 6» (350 об/мин, 30 мин), просушивали на воздухе для удаления $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и прессовали с добавлением $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм, которые отжигали при 923 К на воздухе в течение 6 ч для перевода Bi_2O_3 из исходной α -формы в более активную δ -форму [12]. После предварительного прокаливания повторяли операции помола и прессования, после которых образцы отжигали на воздухе при 1023 К в течение 6 ч для предотвращения плавления Bi_2O_3 [12]. Далее вновь повторяли операции помола и прессования, при котором образцы под давлением 110–130 МПа формировали в виде прямоугольных параллелепипедов размером 5×5×30 мм, а затем отжигали при 1223 К на воздухе в течение 5 ч. Для измерения электропроводности и диэлектрических свойств из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером 4×4×2 мм.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры осуществляли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance,

CuK $_{\alpha}$ -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (Фурье-спектрометр Nexus фирмы ThermoNicolet). На основании результатов РФА рассчитывали рентгенографическую плотность твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ ($\rho_{\text{рентг}}$). Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{экссп}}$) находили по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, электропроводность (σ) (на постоянном и переменном ($\nu = 1$ кГц) токе), коэффициент термо-ЭДС (S) и диэлектрические свойства (ϵ , $\text{tg}\delta$) образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным в [14–16]. Значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР, α), энергии активации электропроводности на постоянном (E_A) и переменном токе (E_a) и термо-ЭДС (E_S) образцов определяли по линейным участкам зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$, $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ соответственно.

Результаты и их обсуждение. После завершающей стадии синтеза образцы $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ были однофазными, в пределах погрешности РФА, а их структура соответствовала структуре слоистого титаната висмута (рис. 1, а). Значения параметров кристаллической структуры твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$, рассчитанные в рамках пр. гр. симм. $B2cb$ [12] (табл. 1), в целом увеличивались с ростом x и были больше, чем для незамещенной фазы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, что хорошо согласуется со значениями ионных радиусов замещаемого и замещающих ионов (согласно [17], для к. ч. = 6 ионные радиусы Ti^{4+} , Nb^{5+} и Co^{3+} составляют 0,605, 0,64 и 0,61 Å). Степень орторомбического искажения ($(a-b)/a$) элементарной ячейки твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ с ростом x заметно увеличивается (от $1,66 \times 10^{-3}$ для $x = 0$ до $5,31 \times 10^{-3}$ для $x = 0,15$), а степень тетрагонального искажения ($c/(ab)^{0,5}$) незначительно возрастает (от 6,04 для $x = 0$ до 6,06 для $x = 0,15$). Параметры кристаллической структуры базового титаната висмута, найденные нами (табл. 1), согласуются с литературными данными. Для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ параметры a , b и c составляют соответственно 5,429, 5,395 и 32,167 Å [18], 5,444, 5,407 и 32,808 Å [9], 5,4403, 5,4175 и 32,7862 Å [19].

На ИК-спектрах поглощения порошков $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ наблюдается ряд полос поглощения с экстремумами при $813\text{--}814\text{ см}^{-1}$ (ν_1), $577\text{--}584\text{ см}^{-1}$ (ν_2), $469\text{--}471\text{ см}^{-1}$ (ν_3), $358\text{--}376\text{ см}^{-1}$ (ν_4) и $307\text{--}324\text{ см}^{-1}$ (ν_5) (рис. 1, б), отвечающих, согласно [11], валентным (ν_1 и ν_2) и деформационным (ν_3 , ν_4 и ν_5) колебаниям связей $\text{Bi}\text{--}\text{O}$ (ν_1 и ν_3) и $\text{Ti}\text{--}\text{O}$ (ν_2 , ν_4 и ν_5) в структуре этих соединений. Как видно, значения полос поглощения ν_2 , ν_4 и ν_5 с ростом x смещаются в сторону меньших волновых чисел, что указывает на уменьшение энергии связей $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Co})\text{--}\text{O}$ в структуре фаз $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$. Результаты ИК-спектроскопии поглощения согласуются с данными РФА, согласно которым совместное замещение в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ионов Ti^{4+} ионами Nb^{5+} и Co^{3+} приводит к увеличению размеров элементарной ячейки образующихся при этом твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$.

Значения кажущейся плотности спеченной керамики состава $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ были заметно выше, чем для базовой фазы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (табл. 2), откуда следует, что частичное совместное замещение титана ниобием и кобальтом в слоистом титанате висмута значительно улучшает его спекаемость.

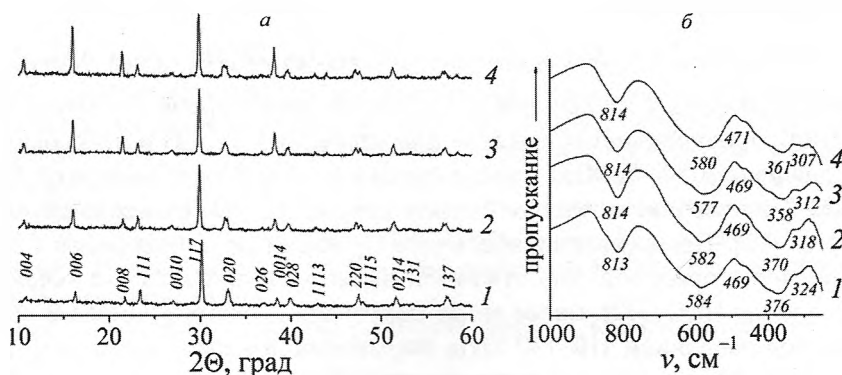


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (а) и ИК-спектры поглощения (б) порошков $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$: $x = 0$ (1), 0,05 (2), 0,10 (3), 0,15 (4)

Fig. 1. X-ray powder diffractograms (a) and IR absorption spectra (b) of $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ samples: $x = 0$ (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.15 (4)

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$
 Table 1. Unit cell parameters of the $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ solid solutions

x	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$\rho_{\text{рентг}}, \text{г/см}^3$
0	5,421±0,008	5,412±0,005	32,70±0,03	959,4±3,2	8,12
0,05	5,460±0,009	5,423±0,006	32,89±0,04	973,8±3,7	8,01
0,10	5,458±0,008	5,429±0,006	32,93±0,03	975,7±3,6	8,02
0,15	5,460±0,010	5,431±0,007	32,98±0,04	978,2±4,1	8,02

На температурных зависимостях относительного удлинения ($\Delta l/l_0 = f(T)$) исследованной керамики не было обнаружено выраженных аномалий в области фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик, сопровождающегося увеличением симметрии (переход от орторомбической сингонии при $T < T_C$ к тетрагональной при $T > T_C$) [7], а значения среднего температурного коэффициента линейного расширения образцов с ростом x несколько возрастали, за исключением состава $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,90}\text{Nb}_{0,05}\text{Co}_{0,05}\text{O}_{12}$, величина ТКЛР которого была аномально низка (табл. 2).

Таблица 2. Значения кажущейся плотности ($\rho_{\text{эксн}}$), температурного коэффициента линейного расширения (α), энергии активации электропроводности (E_A, E_d) и термо-ЭДС (E_S) керамики $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$
 Table 2. Apparent density ($\rho_{\text{эксн}}$), thermal coefficient of linear expansion (α), electrical conductivity activation energy (E_A, E_d) and thermo-EMF activation energy (E_S) of the $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ ceramics

x	$\rho_{\text{эксн}}, \text{г/см}^3$	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$E_A, \text{эВ}$	$E_d, \text{эВ}$	$E_S, \text{эВ}$
0	7,07	10,2±0,2	1,277±0,012	1,066±0,017	0,932±0,026
0,05	7,58	9,51±0,09	1,179±0,019	1,170±0,032	1,145±0,027
0,10	7,68	11,1±0,2	0,845±0,004 (440–820 K) 1,720±0,022 (895–1065 K)	1,108±0,021	1,289±0,392
0,15	7,53	10,4±0,1	0,688±0,009 (375–800 K) 1,707±0,140 (945–1065 K)	1,058±0,019	0,979±0,032

Как видно из рис. 2, соединения $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ являются полупроводниками p -типа, что согласуется с литературными данными, по которым электрическая проводимость слоистого титаната висмута и твердых растворов на его основе при увеличении температуры возрастает [12, 19], а коэффициент Зеебека фазы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ при высоких температурах положителен [20]. Значения электрической проводимости керамики, измеренные на постоянном и переменном ($\nu = 1$ кГц) токе были практически идентичны, величина же σ твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ при низких температурах была выше, а при высоких – ниже, чем для базового титаната висмута (рис. 2, а). Значения энергии активации электропроводности и термо-ЭДС твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ в целом были несколько выше, чем для незамещенной фазы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (табл. 2). На основании этого можно заключить, что совместное замещение ионов титана ионами ниобия и кобальта в слоистом титанате висмута приводит к увеличению энергозатрат при электрическом транспорте в образующихся при этом твердых растворах $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$. Для образцов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,80}\text{Nb}_{0,10}\text{Co}_{0,10}\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,70}\text{Nb}_{0,15}\text{Co}_{0,15}\text{O}_{12}$ на зависимости $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ вблизи 800 К наблюдали излом: значения энергии активации электропроводности, измеренной на постоянном токе (E_A), увеличивались от $\approx 0,7$ – $0,8$ эВ при низких температурах до $\approx 1,7$ эВ при высоких температурах (табл. 2). Данный факт находится в хорошем согласии с результатами работы [11], авторы которой установили, что значения активации электропроводности твердого раствора $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Nb}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{12}$ в сегнето- (при $T < T_C$) и параэлектрической (при $T > T_C$) областях значительно различаются.

Значения диэлектрической проницаемости исследованной нами керамики увеличивались с ростом температуры, при этом на зависимости $\text{tg} \delta = f(T)$ в области высоких температур для фазы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ была обнаружена резкая, а для твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ – слабовыраженная аномалия (рис. 3, а), отвечающая фазовому переходу сегнетоэлектрик–параэлектрик, температура которого составила 972,5, 943,5, 942,5 и 941,6 К для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,90}\text{Nb}_{0,05}\text{Co}_{0,05}\text{O}_{12}$,

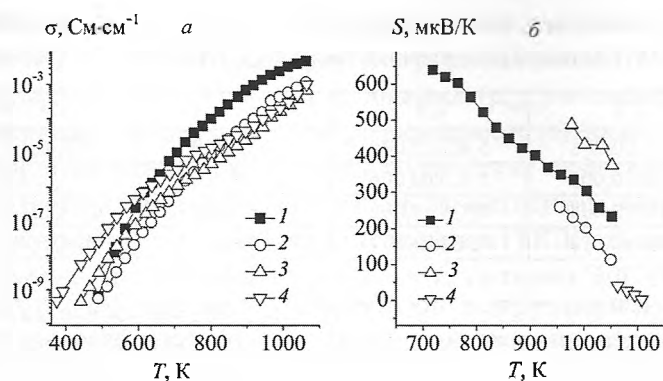


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (а) и коэффициента термо-ЭДС (б) спеченной керамики состава $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$: $x = 0$ (1), 0,05 (2), 0,10 (3), 0,15 (4)

Fig. 2. Temperature dependences of electrical conductivity (a) and thermo-EMF coefficient (b) of $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ sintered ceramics: $x = 0$ (1), 0,05 (2), 0,10 (3), 0,15 (4)

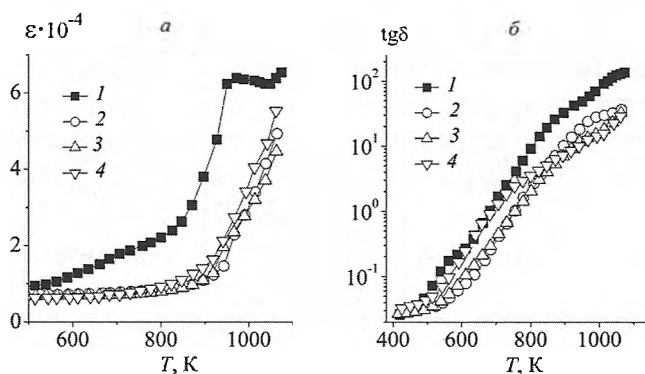


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) керамики $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$: $x = 0$ (1), 0,05 (2), 0,10 (3), 0,15 (4)

Fig. 3. Temperature dependences of dielectric permittivity (a) and dielectric losses (b) of $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ ceramics: $x = 0$ (1), 0,05 (2), 0,10 (3), 0,15 (4)

$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,80}\text{Nb}_{0,10}\text{Co}_{0,10}\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,70}\text{Nb}_{0,15}\text{Co}_{0,15}\text{O}_{12}$ соответственно. Снижение температуры Кюри слоистого титаната висмута при частичном замещении в нем титана ниобием и кобальтом, установленное нами, хорошо согласуется с результатами работ [11–13]. Авторы обнаружили подобный эффект при исследовании твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Nb}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{12}$ [11], $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ [12] и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ [13]. Величина диэлектрической проницаемости твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ в сегнето- и параэлектрических областях была значительно ниже, чем для базового слоистого титаната висмута.

Диэлектрические потери керамики $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ также возрастали при увеличении температуры и для твердых растворов были существенно ниже, чем для незамещенного титаната висмута (рис. 3, б), при этом на зависимостях $\text{tg}\delta = f(T)$ для изученных образцов наблюдались аномальные участки в области температур 600–650 К и около 950 К. Высокотемпературная аномалия связана с фазовым переходом сегнетоэлектрик–параэлектрик, а низкотемпературная обусловлена «размораживанием» кислородных вакансий, сконцентрированных вблизи междоменных стенок и перемещением этих вакансий по объему керамики [21]. Одинаковый ход зависимостей $\sigma = f(T)$ и $\text{tg}\delta = f(T)$ для керамики $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ (рис. 2, а и 3, б) указывает на то, что диэлектрические потери в этих материалах обусловлены в основном сквозной проводимостью образцов, а релаксационные потери, связанные с дипольной поляризацией, сравнительно невелики.

Заключение. Твердофазным методом получены твердые растворы $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0,05, 0,10, 0,15$), исследованы их кристаллическая структура, тепловое расширение, электротранспортные и диэлектрические свойства. Найдено, что титанаты $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ представляют

собой полупроводники *p*-типа, электропроводность которых при низких температурах выше, а при повышенных – ниже, чем для базовой фазы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Установлено, что частичное совместное замещение титана ниобием и кобальтом в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ приводит к увеличению размера элементарной ячейки образующихся при этом твердых растворов, уменьшению энергии связей (Ti,Nb,Co)–O в их структуре, снижению их температуры Кюри, диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь и незначительному увеличению их температурного коэффициента линейного расширения. Для твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3,8}\text{Nb}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3,7}\text{Nb}_{0,15}\text{Co}_{0,15}\text{O}_{12}$ обнаружено возрастание энергии активации электропроводности при фазовом переходе сегнетоэлектрик–параэлектрик.

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

Acknowledgements. This work has been done with financial support of State Program of Scientific Investigations “Physical Materials Sciences, New Materials and Technologies” (subprogram “Materials Science and Materials Technologies”, task 1.17).

Список использованных источников

1. Dielectric relaxation and conduction mechanism of dysprosium doped barium bismuth titanate Aurivillius ceramics / T. Badapanda [et al.] // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* – 2017. – Vol. 28, № 3. – P. 2775–2787. DOI: 10.1007/s10854-016-5858-6
2. 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. – Vol. 38. – P. 837–846. DOI: 10.1016/s0025-5408(03)00032-1
3. 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.
4. Scott, J. F. Ferroelectric memories / J. F. Scott, C. A. Araujo // *Science.* – 1989. – Vol. 246. – P. 1400–1405. DOI: 10.1126/science.246.4936.1400
5. Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories / B. H. Park [et al.] // *Nature.* – 1999. – Vol. 401. – P. 682–684. DOI: 10.1038/44352
6. Lazarević, Z. An Approach to Analyzing Synthesis, Structure and Properties of Bismuth Titanate Ceramics / Z. Lazarević, B. D. Stojanović, J. A. Varela // *Science of Sintering.* – 2005. – Vol. 37. – P. 199–216. DOI: 10.2298/sos05031991
7. Wu, D. Structural phase transition due to La substitution in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ / D. Wu, B. Yang, A. Li. // *Phase Transitions.* – 2009. – Vol. 82, № 2. – P. 146–155. DOI: 10.1080/01411590802524992
8. Effect of Ce and La substitution on dielectric properties of bismuth titanate ceramics / N. Pavlović [et al.] // *Ceramics International.* – 2011. – Vol. 37. – P. 487–492. DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.09.005
9. Electrical Properties of Bismuth Titanate Based Ceramics with Secondary Phases / M. Villegas [et al.] // *Journal of Electroceramics.* – 2004. Vol. 13. – P. 543–548. DOI: 10.1007/s10832-004-5155-2
10. Siriprapa, P. Effects of Mn-dopant on phase, microstructure and electrical properties in $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics / P. Siriprapa, A. Watcharapasorn, S. Jansirisomboon // *Ceramics International.* – 2013. – Vol. 39. – P. S355–S358. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.10.093
11. Kumar, S. Structural and dielectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Nb}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{12}$ ceramics / S. Kumar, K. B. R. Varma // *Solid State Communication.* – 2008. – Vol. 146. – P. 137–142. DOI: 10.1016/j.ssc.2008.02.004
12. Синтез и свойства хромсодержащих твердых растворов титаната висмута со структурой типа слоистого перовскита / М. С. Королева [и др.] // *Изв. Коми науч. центра УрО РАН.* – 2012. – Вып. 1(9). – С. 24–28.
13. Диэлектрические свойства железосодержащих твердых растворов титаната висмута со структурой слоистого перовскита / М. С. Шашков [и др.] // *Физика тв. тела.* – 2015. – Т. 57, вып. 3. – С. 506–509.
14. Структура и физико-химические свойства твердых растворов $\text{Y}_2\text{Ba}_{1-x}\text{M}_x\text{CuO}_5$ (M – Sr, Ca) / А. И. Клындюк [и др.] // *Неорган. материалы.* – 1999. – Т. 35, № 5. – С. 616–620.
15. Клындюк, А. И. Влияние замещения висмута неодимом и железа марганцем на диэлектрические свойства перовскитного феррита висмута / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова // *Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2015. – № 1. – С. 7–11.
16. Клындюк, А. И. Структура, тепловое расширение и электрические свойства твердых растворов системы BiFeO_3 – NdMnO_3 / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова // *Неорган. материалы.* – 2015. – Т. 51, № 3. – С. 322–327.
17. Shannon, R. D. Revised values of effective ionic radii / R. D. Shannon, C. T. Prewitt // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry.* – 1970. – Vol. 26, N. 7, P. 1046–1048. DOI: 10.1107/s0567740870003576
18. Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powders / Z. Chen [et al.] // *J. Ceram. Soc. Jap.* – 2009. – Vol. 117, № 3. – P. 264–267. DOI: 10.2109/jcersj2.117.264
19. Effect of processing route on the phase formation and properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics / B. D. Stojanovic [et al.] // *Ceram. Int.* – 2006. – Vol. 32. – P. 707–712. DOI: 10.1016/j.ceramint.2005.05.007
20. Kim, S. K. Electrical anisotropy and a plausible explanation for dielectric anomaly of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystal / S. K. Kim, M. Miyayama, H. Yanagida // *Mat. Res. Bull.* – 1996. – Vol. 31, № 1. – P. 121–131. DOI: 10.1016/0025-5408(95)00161-1
21. Dielectric and mechanoelastic relaxations due to point defects in layered bismuth titanate ceramics / B. Jimenez [et al.] // *J. of Phys.: Cond. Matter.* – 2001. – Vol. 13. – P. 7315–7326. DOI: 10.1088/0953-8984/13/33/312

References

1. Badapanda T., Harichandan R., Kumar T. B., Mishra S. R., Anwar S. Dielectric relaxation and conduction mechanism of dysprosium doped barium bismuth titanate Aurivillius ceramics. *Journal of Materials Sciences: Materials in Electronics*, 2017, vol. 28, no. 3, pp. 2775–2787. DOI: 10.1007/s10854-016-5858-6
2. Hyatt N. C., Hriljac J. A., Comyn T. P. Cation disorder in $\text{Bi}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Aurivillius phases (Ln = La, Pr, Nd and Sm). *Materials Research Bulletin*, 2003, vol. 38, pp. 837–846. DOI: 10.1016/s0025-5408(03)00032-1
3. Lomanova N. A., Gusarov V. V. Impedance spectroscopy of polycrystalline materials based on the Aurivillius phases of the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BiFeO_3 system. *Nanosystemy: fizika, khimiya, matematika = Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 2012, vol. 3, no. 6, pp. 112–122 (in Russian).
4. Scott J. F., Araujo C. A. Ferroelectric memorie. *Science*, 1989, vol. 246, pp. 1400–1405. DOI: 10.1126/science.246.4936.1400
5. Park B. H., Kang B. S., Bu S. D., Noh T. W., Lee J., Jo W. Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories. *Nature*, 1999, vol. 401, pp. 682–684. DOI: 10.1038/44352
6. Lazarević Z., Stojanović B. D., Varela J. A. An Approach to Analyzing Synthesis, Structure and Properties of Bismuth Titanate Ceramics. *Science of Sintering*, 2005, vol. 37, pp. 199–216. DOI: 10.2298/sos05031991
7. Wu D., Yang B., Li A. Structural phase transition due to La substitution in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. *Phase Transitions*, 2009, vol. 82, № 2, pp. 146–155. DOI: 10.1080/01411590802524992
8. Pavlović N., Koval V., Dusza J., Srdić V. V. Effect of Ce and La substitution on dielectric properties of bismuth titanate ceramics. *Ceramics International*, 2011, vol. 37, pp. 487–492. DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.09.005
9. Villegas M., Jardiel T., Caballero A. C., Fernandez J. F. Electrical Properties of Bismuth Titanate Based Ceramics with Secondary Phases. *Journal of Electroceramics*, 2004, vol. 13, pp. 543–548. DOI: 10.1007/s10832-004-5155-2
10. Siriprapa P., Watcharapason A., Jansirisomboon S. Effects of Mn-dopant on phase, microstructure and electrical properties in $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. *Ceramics International*, 2013, vol. 39, pp. S355–S358. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.10.093
11. Kumar S., Varma K. B. R. Structural and dielectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Nb}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{12}$ ceramics. *Solid State Communication*, 2008, vol. 146, pp. 137–142. DOI: 10.1016/j.ssc.2008.02.004
12. Koroleva M. S., Piir I. V., Grass V. E., Belyi B. A., Korolev D. A., Chezhina N. V. Synthesis and Properties of Chromium-Containing Bismuth Titanate Solid Solutions with the Layered Perovskite Type Structure. *Izvestiya Komi Nauchnogo Centra UrO RAN* [Proceedings of Komi Scientific Centre of Ural Branch of Russian Academy of Sciences], 2012, Iss. 1(9), pp. 24–28 (in Russian).
13. Shashkov M. S., Malyshkina O. V., Piir I. V., Koroleva M. S. Dielectric properties of iron-containing bismuth titanate solid solutions with a layer perovskite structure. *Physics of the Solid State*, 2015, vol. 57, № 3, pp. 518–521. DOI: 10.1134/s1063783415030312
14. Klyndyuk A. I., Petrov G. S., Poluyan A. F., Bashkirov L. A. Structure and physicochemical properties of $\text{Y}_2\text{Ba}_{1-x}\text{M}_x\text{CuO}_5$ (M–Sr, Ca) solid solutions. *Inorganic Materials*, 1999, vol. 35, № 5, pp. 512–516.
15. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. Effect of bismuth substitution by neodymium and of iron substitution by manganese on the dielectric properties of perovskite bismuth ferrite. *Vesti Natsyonal'noi akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2015, no. 1, pp. 7–11 (in Russian).
16. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. Structure, Thermal Expansion and Electrical Properties of BiFeO_3 - NdMnO_3 Solid Solutions. *Inorganic Materials*, 2015, vol. 51, № 3, pp. 272–277. DOI: 10.1134/s0020168515020090
17. Shannon R. D., Prewitt C. T. Revised values of effective ionic radii. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1970, vol. 26, no. 7, pp. 1046–1048. DOI: 10.1107/s0567740870003576
18. Chen Z., Yu Y., Hu J., Shui A., He X. Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powders. *Journal of Ceramic Society of Japan*, 2009, vol. 117, no. 3, pp. 264–267. DOI: 10.2109/jcersj2.117.264
19. Stojanović B. D., Simoes A. Z., Paiva-Santos C. O., Quinelato C., Longo E., Varela J. A. Effect of processing route on the phase formation and properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. *Ceramics International*, 2006, vol. 32, pp. 707–712. DOI: 10.1016/j.ceramint.2005.05.007
20. Kim S. K., Miyayama M., Yanagida H. Electrical anisotropy and a plausible explanation for dielectric anomaly of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystal. *Materials Research Bulletin*, 1996, vol. 31, no. 1, pp. 121–131. DOI: 10.1016/0025-5408(95)00161-1
21. Jimenez B., Jimenez R., Castro A., Millan P., Pardo L. Dielectric and mechanoelastic relaxations due to point defects in layered bismuth titanate ceramics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001, vol. 13, pp. 7315–7326. DOI: 10.1088/0953-8984/13/33/312

Информация об авторах

Клындюк Андрей Иванович – канд. хим. наук, доцент, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13А, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: klyndyuk@belstu.by

Чижова Екатерина Анатольевна – канд. хим. наук, доцент, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13А, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: chizhova@belstu.by

Глинская Анна Анатольевна – канд. хим. наук, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13А, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: zatsiupa@mail.ru

Information about the authors

Andrei I. Klyndyuk – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Belarusian State Technological University (13A, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klyndyuk@belstu.by

Ekaterina A. Chizhova – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Belarusian State Technological University (13A, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chizhova@belstu.by

Anna A. Glinskaya – Ph. D. (Chemistry), Senior Lecturer, Belarusian State Technological University (13A, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zatsiupa@mail.ru