

# Получение и свойства слоистых соединений типа перовскита

© К. Борманис, М. Дамбекалне, А. Калване, А.И. Бурханов\*

Институт физики твердого тела Латвийского университета,  
LV-1063 Рига, Латвия

\* Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет,  
400074 Волгоград, Россия

E-mail: bormanis@cfi.lu.lv

Синтезированы материалы и получена керамика  $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$ , в которой позиции *A* и *B* занимают ионы Ti, W, Pb, Nb, Mo. Изучены процессы синтеза, изменения объема и массы шихты при обжиге. Оптимизирована методика изготовления керамики. Представлены результаты исследования диэлектрических характеристик полученной керамики. Выявлены факторы, влияющие на размытие фазовых переходов.

PACS: 81.05.Je, 77.84.Dy

В соединениях типа Ауривиллиуса ( $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$ ) образуется структура  $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ , слой которой подобен перовскитовой структуре и разделяется слоями висмута  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ . Число *n* обозначает количество октаэдров  $\text{BO}_6$  в перовскитоподобных слоях и может рассматриваться как параметр, указывающий на близость структур перовскита и соединения типа Ауривиллиуса. В этих соединениях температура фазовых переходов и степень размытия определяются неравномерным распределением гетеровалентных ионов ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ) в перовскитоподобных слоях.

Образцы поликристаллической керамики изготовлены из тонкоизмельченных оксидов и карбонатов методом термохимической реакции в твердой фазе: синтез при 850–900°C, обжиг при 1050–1200°C. Структура определялась на основе термогравиметрических и рентгенографических данных.

Степень спекания оценивалась по усадке, изменению объемной массы и открытой пористости [1,2]. В процессе обжига изменения объема во времени, представленные в логарифмическом масштабе, образуют прямую, наклон которой характеризует механизм спекания; тангенс угла этого наклона уменьшается (от  $\text{tg}\beta = 0.25$  до 0.15) по мере повышения температуры. Изломы, появляющиеся на прямых при длительных выдержках, свидетельствуют об изменении механизма переноса массы. Предполагается, что спекание исследуемых керамик осуществляется в присутствии жидкой фазы, на что косвенно указывают низкие значения  $\text{tg}\beta$ . Однозначно установить механизм спекания, руководствуясь только значениями  $\text{tg}\beta$ , в данном случае затруднительно, так как в многокомпонентных оксидных системах может действовать параллельно несколько механизмов. Однако можно предположить, что в начале процесса преоблада-

ет вязкое течение, а затем — диффузионные механизмы спекания.

Кинетику уплотнения в логарифмических координатах „объемная масса–время“ характеризуют почти параллельные, имеющие излом прямые. Изломы свидетельствуют о замедлении уплотнения, по-видимому в связи с образованием закрытой пористости. Изотермы открытой пористости, как и изотермы усадки, свидетельствуют о незначительном изменении ее во времени. Анализ микроструктуры термически травленных поверхностей показывает, что керамику образуют продолговатые, взаимно ориентированные зерна.

В структурах Ауривиллиуса  $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$  могут меняться как число перовскитоподобных слоев ( $n = 1, 2, 3 \dots$ ), так и их кристаллографическая структура, которую можно разделить на четыре группы: 1) слои с изовалентными ионами в эквивалентных кристаллографических позициях; 2) слои с гетеровалентными ионами в эквивалентных кристаллографических позициях; 3) смешанные слои, где в соседних слоях по направлению [001] меняется число *n* перовскитоподобных октаэдров; 4) дефектные слои с вакансиями в подрешетках *A* и *B*. Соединения с дефектными слоями характеризуются большими значениями параметров решетки ( $c = 60\text{--}80 \text{ \AA}$ ) и упорядочением дефектов в соседних слоях [3].

Соединение  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  со смешанной структурой Ауривиллиуса получено при совместной реакции  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $n = 3$ ) и  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  ( $n = 2$ ). Элементарную ячейку образуют два перовскитоподобных слоя с  $n = 2$  и 3 по направлению [001] параметра *c*.

Путем изовалентного замещения ионов в  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  по схеме  $3\text{Bi}^{3+} + \text{Ti}^{4+} + \text{Nb}^{5+} \Rightarrow 3\text{Pb}^{2+} + 2\text{Mo}^{6+}$  образуется соединение  $\text{Bi}_{4/3}\text{PbTiMo}_{2/3}\text{O}_7$ . Состав синтезирован

Параметры кристаллической решетки и диэлектрические свойства соединений со структурой типа Ауривиллиуса

Состав	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>T</i> <sub>max</sub> , °C	$\epsilon_{\text{room}}$	$\epsilon_{\text{max}}$
$\text{Bi}_2\text{Pb}_{1/3}\text{Bi}_{2/3}\text{TiNb}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_9$	5.391	5.423	25.177	691	115	690
$\text{Bi}_2\text{Pb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiNb}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_9$	5.393	5.425	25.211	478	105	460
$\text{Bi}_2\text{Pb}_{2/3}\text{Bi}_{1/3}\text{TiNb}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_9$	5.394	5.425	25.222	340	195	460

из оксидов при  $T = 850^\circ\text{C}$  в течение 4 h, обжиг керамики проведен при  $T = 900^\circ\text{C}$  в течение 2 h. Полученная керамика соответствует стехиометрическому составу  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{PbO}:\text{TiO}_2:\text{MoO}_3 = 2:3:3:2$ .

На рентгеновских дифрактограммах этих двух составов наблюдаются значительные различия как по числу линий, так и по их угловому размещению и относительной интенсивности. Последнее определяется кристаллохимическими факторами: неизоэлектронное замещение ионов значительно изменяет структуру, хотя стехиометрически эти структуры совпадают.

Значение параметра  $c = 83.12 \text{ \AA}$  для  $\text{Bi}_{4/3}\text{PbTiMo}_{2/3}\text{O}_7$  можно представить как сумму, состоящую из  $32.83 \text{ \AA}$  для  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  и двойного значения  $25.145 \text{ \AA}$ , что типично для слоистых структур с  $n = 2$ . На основе этого находим теоретическую плотность структуры. Определенная гидростатическим взвешиванием плотность равна  $6.896 \text{ g/cm}^3$ , что составляет 98.7% от рассчитанной.

Введение ионов молибдена дестабилизирует структуру Ауривиллиуса и способствует образованию структуры пироклора  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , что может быть связано с возникновением анионных вакансий. Дефектные структуры смешанных слоев являются промежуточными между конвенциональными слоями Ауривиллиуса и дефектными образованиями пироклора.

Слоистые висмутсодержащие перовскитоподобные соединения характеризуются высокими температурами Кюри, низкими значениями диэлектрической проницаемости. В соединениях  $\text{Bi}_2\text{Pb}_{1/3}\text{Ti}_{4/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_{4/3}\text{PbTiMo}_{2/3}\text{O}_7$  выявлены сегнетоэлектрические фазовые переходы при  $510$  и  $550^\circ\text{C}$  соответственно.

Для исследований размытия фазовых переходов выбран представитель структуры Ауривиллиуса — слоистый титанат-ниобат висмута  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  [4], в подрешетках которого нами проведено замещение гетеровалентными ионами  $\text{Bi}^{3+} \Rightarrow \text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{5+} \Rightarrow \text{W}^{6+}$ . В результате получены новые соединения  $\text{Bi}_2\text{Pb}_{1/3}\text{Bi}_{2/3}\text{TiNb}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_2\text{Pb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiNb}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_2\text{Pb}_{2/3}\text{Bi}_{1/3}\text{TiNb}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_9$  (см. таблицу).

Исходный состав  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  характеризуется высокой температурой максимума диэлектрической проницаемости  $T_{\text{max}} = 930^\circ\text{C}$  [5]. По мере увеличения доли свинца и вольфрама температура  $T_{\text{max}}$  понижается и фазовый переход размывается.

Причиной размытия фазовых переходов в структурах Ауривиллиуса являются флуктуации концентрации в масштабе  $20\text{--}60 \text{ \AA}$ , которые возникают при замораживании процессов образования структуры, стимулированных диффузией при высоких температурах, и их размер определяется особенностями слоистой структуры с высокой анизотропией элементарных ячеек  $c \gg a, b$ .

## Список литературы

- [1] Д.А. Шитца, Э.Ж. Фрейденфельд. Пьезо- и сегнетоматериалы и их применение. М. (1972). С. 24–26.
- [2] Д.А. Шитца, В.Г. Осипян, О.С. Максимова, Э.Ж. Фрейденфельд. Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 4, 452 (1980).
- [3] L. Shebanovs. *Ferroelectrics* **185**, 1–4, 127 (1996).
- [4] L.A. Shebanov, L.V. Korzunova. *Mat. Res. Bull.* **20**, 7, 781 (1985).
- [5] Д.А. Шитца, В.Г. Осипян, О.С. Максимова, Э.Ж. Фрейденфельд. Керамические конденсаторные, пьезо- и сегнетоэлектрические материалы. Рига (1980). С. 111.