

УДК 541.124

СВОЙСТВА ФАЗ АУРИВИЛЛИУСА В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3

© 2006 г. Н. А. Ломанова, М. И. Морозов, В. Л. Уголков, В. В. Гусаров

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова**Российской академии наук, Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 29.03.2005 г.

В системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 получен ряд новых соединений состава $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$, причем m принимает как целочисленные, так дробные значения. Показано, что все соединения имеют структуру фаз Ауривиллиуса. Установлены температуры фазовых переходов и температуры разложения указанных и ранее полученных соединений в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 . Определены коэффициенты линейного термического расширения и температуры активации спекания материалов на основе этих соединений.

ВВЕДЕНИЕ

В системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 обнаружен ряд соединений с общей формулой $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ [1–4]. Данные соединения имеют слоистую перовскитоподобную структуру типа фаз Ауривиллиуса, впервые описанных в [1]. В элементарной ячейке этих соединений происходит чередование флюоритоподобных висмут-кислородных слоев толщиной f состава $\{(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}\}_\infty$ и выделенных из перовскитовой решетки плоскостями (001) перовскитоподобных слоев состава $\{(\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+1})^{2-}\}_\infty$ различной толщины $h = pm$ (рис. 1). При этом величины f и h связаны с параметром элементарной ячейки с соотношением $f + h = c/2$. Величина m соответствует числу перовскитоподобных слоев в структурном пакете и может принимать целые или дробные значения, величина p отвечает среднему значению толщины перовскитоподобного слоя (см. рис. 1). Дробные значения m отвечают структурам, в которых наблюдается чередование перовскитоподобных слоев различной толщины.

Соединения системы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 сочетают сегнетоэлектрические, полупроводниковые и ферромагнитные свойства [2, 3], что определяет перспективы их применения, например, для создания композитных пленочных систем для устройств обработки и хранения информации [4].

Свойства фаз Ауривиллиуса, реализующихся в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 , в литературе освещены не полно. Многими исследователями изучались лишь крайние компоненты рассматриваемого ряда – титанат и феррит висмута. Титанат висмута ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) – полупроводник, используемый в оптических модуляторах и акустических устройствах – имеет структуру фаз Ауривиллиуса с $m = 3$ [5].

Феррит висмута (BiFeO_3) представляет интерес как основа для создания магнитоэлектрических материалов, что в значительной мере связано с высокими температурами электрического и маг-

нитного упорядочения [6]. Кристаллическая структура феррита висмута характеризуется ромбоэдрически искаженной перовскитовой ячейкой, поэтому BiFeO_3 может рассматриваться как некий предельный случай слоистой перовскитоподобной структуры с $m = \infty$. Следует отметить, что для этого соединения, по-видимому, характерна нестехиометричность, зависящая от температуры [7–9] и существенно затрудняющая синтез соединений, в состав которых входит перовскитоподобный структурный элемент на основе BiFeO_3 .

В [10–12] описаны соединения $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$, $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$, $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$, $\text{Bi}_8\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$, и $\text{Bi}_9\text{Ti}_3\text{Fe}_5\text{O}_{27}$, кристаллические решетки которых содержат перовскитоподобные слои с $m = 4, 5, 6, 7$ и 8 соответственно. В [13] рассмотрено еще одно соединение, принадлежащее данной группе – $\text{Bi}_9\text{Ti}_6\text{FeO}_{27}$, в структуре которого происходит чередование перовскитоподобных слоев с величинами $m_1 = 3$ и $m_2 = 4$, так что среднее число перовскитоподобных слоев, приходящихся на элементарную ячейку, $m = 3.5$. Следует отметить, что в большинстве публикаций, касающихся слоистых перовскитоподобных соединений типа фаз Ауривиллиуса, рассматриваются в основном вопросы синтеза и особенности структуры соединений.

Возможность расширения гомологического ряда $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$, также отмеченная в [10], указывает на перспективность поиска новых фаз Ауривиллиуса с различным значением числа чередующихся в структуре перовскитоподобных слоев. Особый интерес представляет синтез слоистых соединений с большой толщиной перовскитоподобного пакета, имеющей нанометровые значения, так как подобные химические соединения по своим структурным параметрам приближаются к суперрешеткам и могут рассматриваться как структуры, являющиеся промежуточными

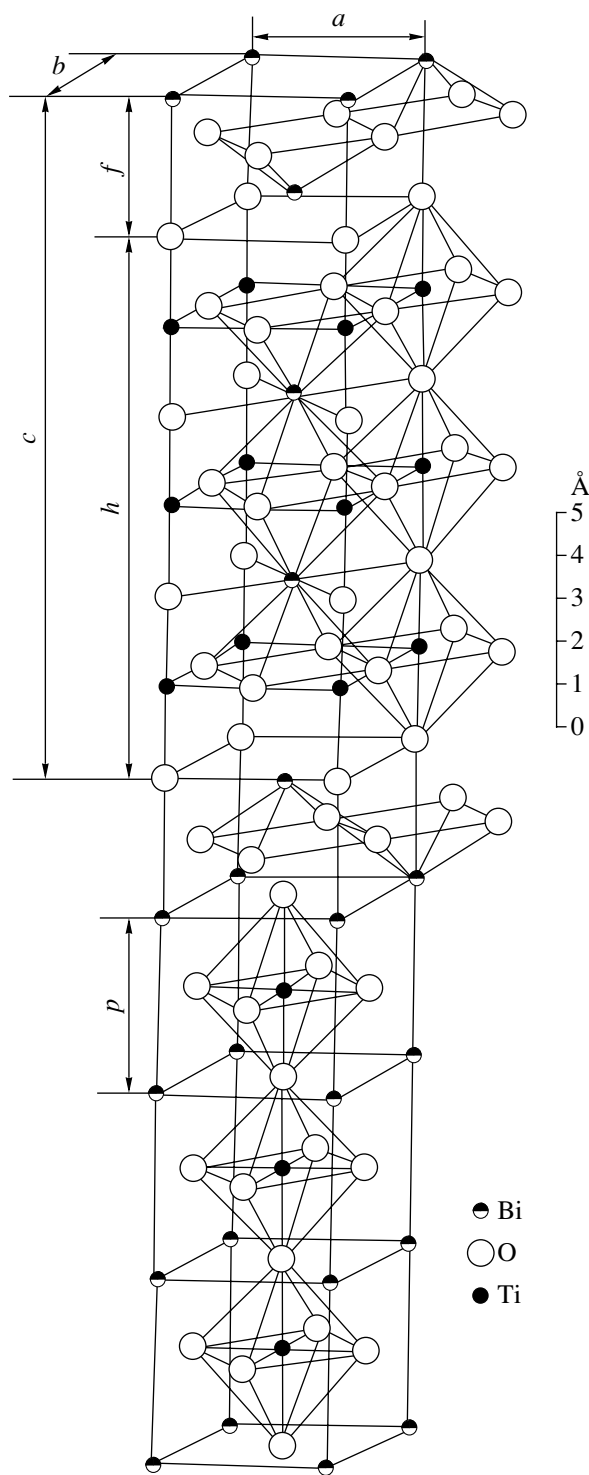


Рис. 1. Элементарная ячейка соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ на примере $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

между кристаллическими фазами и наноразмерными гетероструктурами.

Важной задачей является изучение переменнослойных соединений, в кристаллической струк-

туре которых происходит чередование перовскитоподобных слоев различной толщины. Близость их химических составов приводит к тому, что в соединениях, полученных твердофазным синтезом, как правило, имеет место фазовая неоднородность и неравномерность чередования слоев в структуре. Последнее обстоятельство дало основание рассматривать гомологический ряд фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ как фазу переменного состава типа $\text{AB}_{1-x}\text{O}_3$, где x – рациональное число [4]. В этом случае данные соединения можно представить как своеобразные твердые растворы, в которых элементарными составляющими являются не атомы и ионы, а двумерные структурные блоки. Отметим, что классификация, данная в [14], позволяет рассматривать в качестве таких фаз объекты, образованные замещением (внедрением) не только 0-мерных, но и 1-, 2- и 3-мерных фрагментов. Между тем вопрос о квазинепрерывности изменения состава в гомологическом ряду соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ остается открытым.

В связи с перечисленными выше проблемами целью данной работы является синтез новых соединений с общей формулой $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$, прежде всего с дробным значением m , определение их структурных характеристик, а также исследование термического поведения как впервые синтезированных, так и ранее известных слоистых перовскитоподобных соединений в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений проводили из оксидов висмута квалификации “ч.”, железа (III) “ч. д. а.” и титана (IV) “ос. ч.”, взятых в стехиометрии $(0.5n + 2)\text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.5n\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{TiO}_2$ для $n = 0, 0.14, 0.17, 0.25, 0.67, 1, 1.5, 1.75, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6$. Указанные составы соответствуют соотношению 1 моль $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$: n молей BiFeO_3 и соединениям типа $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m = n + 3$.

Измельчение и смешение исходных веществ проводили в вибромельнице, после чего образцы прессовали в таблетки и обжигали. Обжиг проводили на воздухе в печи Nabertherm (Германия) с поэтапным повышением температуры и промежуточным измельчением и гомогенизацией смеси, а также в режиме изотермическая выдержка – закалка. Более подробно методика синтеза соединений системы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 описана в [15].

После каждого этапа синтеза проводили рентгенофазовый анализ образцов с использованием дифрактометров D-500HS (Siemens) и ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha_{\text{cp}}$ -излучение).

Изучение микроструктуры и химический анализ обнаруженных фаз осуществляли методами сканирующей электронной микроскопии и элек-

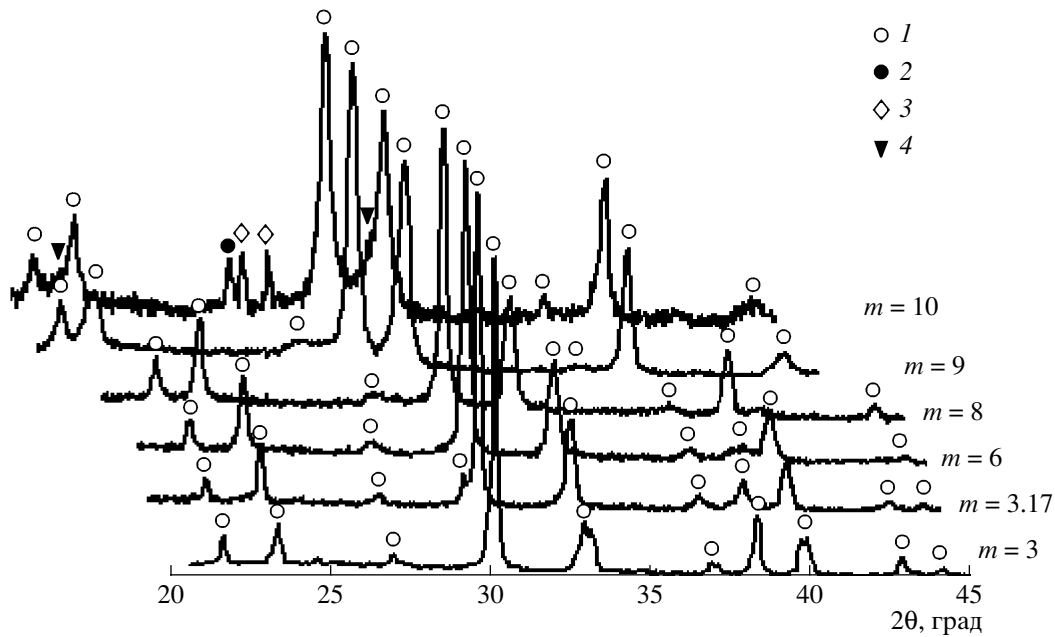


Рис. 2. Дифрактограммы соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с различным числом перовскитоподобных слоев m в кристаллической структуре (температура обжига – 800°C , продолжительность обжига – 24 ч): 1 – фазы Ауривиллиуса, 2 – $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 3 – $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, 4 – BiFeO_3 .

тронно-зондового микроанализа на сканирующем электронном микроскопе CamScan MV2300 с микронзондовой приставкой Oxford Link. При этом соотношение между металлами определяли экспериментально, а конечную формулу оксида рассчитывали согласно стехиометрии сбалансированных по заряду соединений.

Термическое поведение образцов исследовали методами дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование методом ДТА проводили на дериватографе Q-1500D системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в воздушной среде, со скоростью нагрева $7.5^\circ\text{C}/\text{мин}$; масса навески во всех экспериментах составляла 0.5–1.0 г. Исследование методом ДСК проводили на калориметре STA 429 (NETZSCH) на воздухе среде со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$; масса навески составляла интервале 0.05–0.1 г. Были определены температуры фазовых переходов (ФП) в синтезированных соединениях (температуры Кюри) и температуры их разложения. Более высокая чувствительность метода ДСК по сравнению с методом ДТА обуславливает некоторое расхождение в величинах температур разложения и температур Кюри полученных соединений, которое обусловлено также и ошибкой определения температуры по термограмме. Так, в случае применения метода ДТА запись термограммы производилась на фотобумагу, а при методе ДСК осуществлялся непосредственный вывод термограммы на компьютер. Таким образом, погрешность определения температуры составляла $\approx 1\text{--}2^\circ\text{C}$ при методе

ДСК и $\approx 10\text{--}15^\circ\text{C}$ при методе ДТА. Другая причина систематических расхождений в значениях температур термических эффектов по данным ДТА и ДСК связана с тем, что масса образца при исследовании методом ДТА в 10 раз больше, чем при методе ДСК. Это приводит к значительному уширению линий на термограмме, что особенно нежелательно при наличии нескольких близко расположенных термических эффектов, так как при их наложении существенно уменьшается точность определения температуры эффекта при ДТА как по пересечению касательных к базовой линии и кривой термического эффекта, так и по экстремуму кривых на термограмме.

Термическое поведение синтезированных образцов исследовали также на dilatометре DIL 402 ED (NETZSCH), используя образцы в виде спеченных таблеток диаметром 5 и толщиной 0.5–1.5 мм. Температуру начала спекания образцов определяли по максимуму кривых $\Delta l/l_0(T)$. Значения коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) определяли в интервале $200\text{--}400^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование слоистых перовскитоподобных соединений системы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{--BiFeO}_3$ показало высокую гомологическую емкость ряда $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$, выражающуюся в реализации большого числа структурно-подобных соединений.

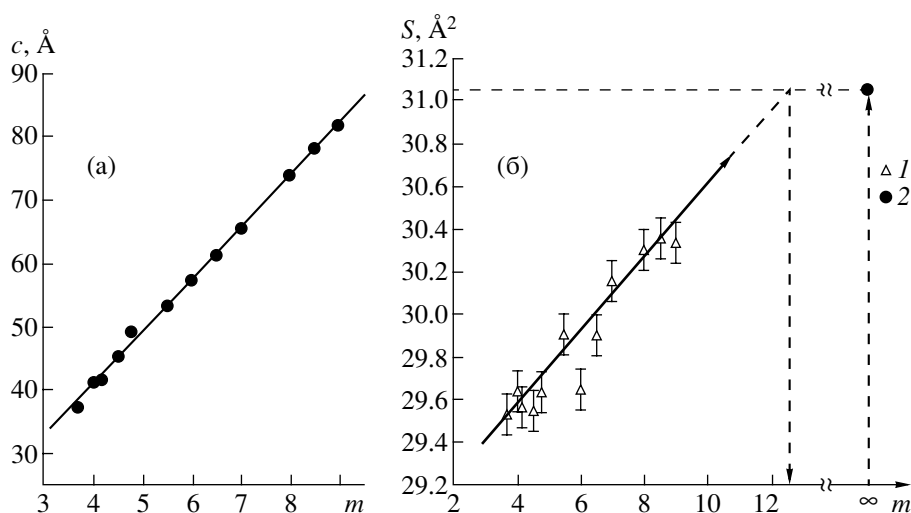


Рис. 3. Зависимости параметра элементарной ячейки c (Å) и площади грани $S = ab$, перпендикулярной оси c (1 – фазы Ауривиллиуса, 2 – BiFeO_3) (б), от числа перовскитоподобных слоев m в кристаллической структуре соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$.

В системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{--BiFeO}_3$ наряду с соединениями, имеющими целочисленное значение m , реализуются соединения со сложным чередованием перовскитоподобных слоев в кристаллической структуре. К таким соединениям относится, например, $\text{Bi}_{13}\text{FeTi}_9\text{O}_{38}$ ($m = 3.25$), в структуре которого чередуются перовскитоподобные слои толщиной $m_1 = 3$, $m_2 = 3$, $m_3 = 3$ и $m_4 = 4$.

На рис. 2 представлены дифрактограммы некоторых образцов, полученных обжигом при 800°C в течение 24 ч. Результаты РФА показывают, что для целых значений $m \leq 8$ в указанных условиях образуются фазы Ауривиллиуса и в образцах практически отсутствуют примесные компоненты, а для $m \geq 9$ в продуктах реакции наблюдаются как промежуточные соединения ($\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$), так и некоторое количество BiFeO_3 (рис. 2). Последнее соединение либо по кинетическим, либо по термодинамическим (вследствие неустойчивости фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m \geq 9$) причинам не вошло в перовскитоподобный пакет слоистой структуры, изображенной на рис. 1. Следует отметить, что аналогичная ситуация наблюдается при синтезе фаз Ауривиллиуса с дробным значением m , если синтезированные соединения сильно различаются числом перовскитоподобных пакетов с разным значением m , например с $m \approx 3.14$, т.е. чередованием слоев с $m = 3, 3, 3, 3, 3, 3, 4$ (см. рис. 2).

На рис. 3 приведены зависимости периода решетки c , отвечающего направлению чередования перовскитоподобных слоев различной толщины, и площади грани элементарной ячейки S , перпендикулярной оси c , от числа слоев m .

С увеличением числа перовскитоподобных слоев наблюдается практически линейный рост

параметра c , т.е. перовскитоподобный фрагмент ячейки, встраивающийся в структуру слоистого соединения, претерпевает вдоль оси c небольшие изменения с увеличением числа перовскитоподобных слоев в структуре. Интересно отметить, что интерполяция зависимости $c = f(m)$ линейной функцией $c = 8.22m + 8.16$ (рис. 3), полученная методом наименьших квадратов, имеет достаточно высокое значение корреляционного момента Пирсона $R = 0.998$ и позволяет получить оценочные представления об усредненных значениях толщины перовскитового слоя $p \approx 4.11$ Å и флюоритоподобного слоя $f \approx 4.08$ Å в исследуемом гомологическом ряду. При этом значение толщины перовскитового слоя BiFeO_3 (см. рис. 1), рассчитанное из данных о величинах эффективных ионных радиусов $\text{Fe}^{3+}(\text{VI})$ и $\text{O}^{2-}(\text{VI})$ [16], составляет $p = 2(0.75 + 1.26) \approx 08$ Å, что достаточно близко к значению p , рассчитанному по интерполяционной зависимости, приведенной на рис. 3а.

Наряду с этим площадь базовой грани, перпендикулярной оси c , приближается к соответствующему значению элементарной ячейки BiFeO_3 по мере увеличения m (рис. 3б). Экстраполяцией зависимости $S = ab = f(m)$ показано, что при $m \approx 12\text{--}13$ величина S приближается к значению, соответствующему площади для перовскитоподобной структуры BiFeO_3 (рис. 3).

Данное обстоятельство показывает, что в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{--BiFeO}_3$ возможность образования фаз Ауривиллиуса с толщиной перовскитоподобного блока $h \approx 37$ Å маловероятна. Об этом свидетельствует, как указывалось выше, и появление на дифрактограммах рефлексов побочных продуктов при попытках синтеза соединений с $m \geq 9$ (рис. 2).

Данные электронной микроскопии и микроанализа показали однородность синтезированных образцов и практически полное совпадение (в пределах погрешности метода определения состава) химической формулы соединений, полученной по стехиометрии исходных оксидов, и формулы, рассчитанной по данным микроанализа. В последнем случае состав соединений определяли как среднее значение нескольких результатов измерений в различных точках образца, погрешность определения состава рассчитана как среднеквадратичное отклонение. Особенно важна высокая степень совпадения расчетного и реального состава соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ при больших значениях m , так как при увеличении m разница в составе соединений с близкими значениями m уменьшается. Для примера в табл. 1 приведен химический состав некоторых синтезированных соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с большим значением m . Хорошее соответствие элементного состава образцов стехиометрическому, вместе с данными РФА, позволяет отнести все полученные соединения (см. табл. 1) к семейству фаз Ауривиллиуса со слоистой перовскитоподобной структурой.

С учетом погрешностей определения параметров элементарной ячейки и химического состава образцов можно сделать заключение о приближении структуры, а следовательно, и энергии образования слоистых перовскитоподобных соединений к соответствующим параметрам неслоистого перовскитоподобного BiFeO_3 при увеличении m , что позволяет предположить снижение устойчивости многослойных фаз Ауривиллиуса в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$ с увеличением числа слоев.

На рис. 4 приведены термограммы некоторых синтезированных соединений. Температурные эффекты, наблюдающиеся при температурах выше 900°C , соответствуют процессу разложения соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$, что подтверждается необратимостью данного процесса в связи с кинетической затрудненностью синтеза данных соединений из расплава. Данные о термической устойчивости всех синтезированных соединений приведены в табл. 2. Результаты термического анализа показывают постепенное снижение термической устойчивости соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ по мере увеличения m , что подтверждает сделанные выше предположения. Следует отметить, что на термограммах многослойных соединений присутствуют эффекты, соответствующие таковым для соединений с меньшим числом перовскитоподобных слоев в структуре (см. рис. 4). Это позволяет предположить механизм разложения слоистых перовскитоподобных соединений системы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$ как последовательное перитектическое разложение на соединения того же гомологического ряда, но с меньшим числом перовскитоподобных слоев в структуре.

Таблица 1. Данные микроанализа образцов

Число перовскитоподобных слоев (m)	Формула синтезируемого соединения	Химический состав по данным микроанализа
5.5	$\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$	$\text{Bi}_{13.4 \pm 0.1}\text{Fe}_{4.9 \pm 0.2}\text{Ti}_{6.1 \pm 0.1}\text{O}_{41.1 \pm 0.4}$
6	$\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$	$\text{Bi}_{7.4 \pm 0.3}\text{Fe}_{3.0 \pm 0.2}\text{Ti}_{3.0 \pm 0.2}\text{O}_{21.5 \pm 0.2}$
7	$\text{Bi}_8\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$	$\text{Bi}_{8.0 \pm 0.1}\text{Fe}_{4.2 \pm 0.2}\text{Ti}_{2.8 \pm 0.3}\text{O}_{23.7 \pm 0.3}$
9	$\text{Bi}_{10}\text{Fe}_6\text{Ti}_3\text{O}_{30}$	$\text{Bi}_{10.1 \pm 0.3}\text{Fe}_{5.9 \pm 0.1}\text{Ti}_{3.0 \pm 0.2}\text{O}_{30.0 \pm 0.2}$

Термические эффекты на термограммах в температурном диапазоне $650\text{--}750^\circ\text{C}$ могут быть отнесены к точкам Кюри соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$, на что указывают данные [3–5, 7]. На рис. 5 приведена зависимость температуры Кюри соединений от числа перовскитоподобных слоев m в их структуре. Величина $t_{\text{ФП}}$ определяется, по-видимому, содержанием ионов железа в перовскитоподобных слоях (мольным содержанием BiFeO_3). Так, при переходе от соединения $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, не имеющего железа в структуре, к соединениям, содержащим около 50 мол. % BiFeO_3 с $m \approx 4$, температура ФП увеличивается. Далее, по мере увеличения количества железа в системе, $t_{\text{ФП}}$ постепенно понижается и при значениях $m \approx 6$ кривая $t_{\text{ФП}}(m)$ выходит на насыщение.

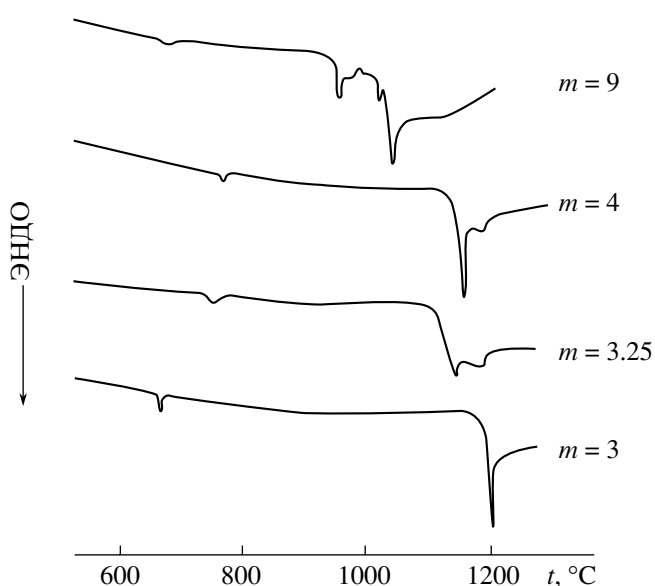


Рис. 4. Термограммы образцов, полученные методом ДСК.

Таблица 2. Данные термического и дилатометрического анализа образцов

Формула полученного соединения	m	Температура солидуса, °С		КЛТР $\times 10^{-6}$, K^{-1}
		ДСК	ДТА	
$Bi_4Ti_3O_{12}$	3	1170	1170	11 ± 1
$Bi_{13}FeTi_9O_{38}$	3.25	1100	1100	6 ± 4
$Bi_9Ti_6FeO_{27}$	3.5	–	1090	–
$Bi_{14}Fe_2Ti_9O_{42}$	3.67	1100	1080	13 ± 2
$Bi_5FeTi_3O_{15}$	4	1100	1070	10 ± 1
$Bi_{11}Fe_3Ti_6O_{33}$	4.5	1080	1030	17 ± 7
$Bi_{17}Fe_2Ti_9O_{52}$	4.75	1070	–	13 ± 3
$Bi_6Fe_2Ti_3O_{18}$	5	980	1000	13 ± 3
$Bi_{13}Fe_5Ti_6O_{39}$	5.5	990	1000	7 ± 3
$Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$	6	980	950	–
$Bi_{29}Fe_{13}Ti_{12}O_{87}$	6.25	980	–	11 ± 1
$Bi_{15}Fe_7Ti_6O_{45}$	6.5	970	970	–
$Bi_8Fe_4Ti_3O_{24}$	7	980	950	12 ± 2
$Bi_{17}Fe_9Ti_6O_{51}$	7.5	970	–	10 ± 0
$Bi_9Fe_5Ti_3O_{27}$	8	980	950	10 ± 0
$Bi_{19}Fe_{11}Ti_6O_{57}$	8.5	970	–	9 ± 1
$Bi_{10}Fe_6Ti_3O_{30}$	9	970	960	9 ± 1

Полученные экспериментальные данные о температуре ФП не совпадают с результатами [17]. Приведенная в [17] зависимость $t_{ФП}$ от m имеет монотонный возрастающий характер (см. рис. 5) и стремится к значению температуры Кюри $BiFeO_3$: $t_{ФП} = 850^\circ C$. Однако следует отметить, что по данным работ [7, 8] при этой температуре соединение $BiFeO_3$ не существует, в связи с чем значение $t_{ФП} = 850^\circ C$ для $BiFeO_3$, по-видимому, является завышенным.

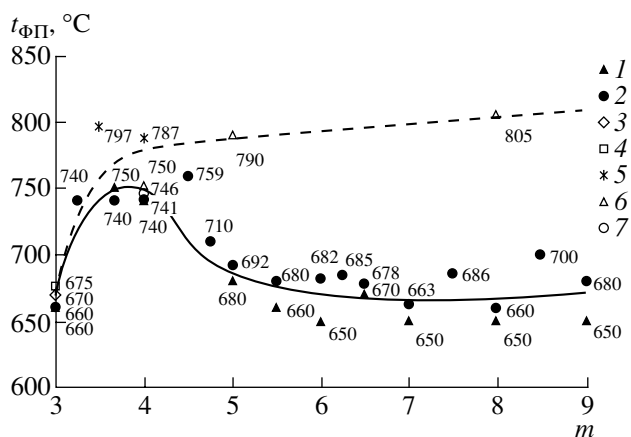


Рис. 5. Зависимости температуры фазового перехода от числа перовскитоподобных слоев в структуре соединений m : 1 – данные ДТА, 2 – данные ДСК, 3 – данные [10], 4 – [13], 5 – [17], 6 – [18], 7 – [19].

Анализ данных о термическом расширении соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ показывает, что значение КЛТР практически не зависит от числа перовскитоподобных слоев в структуре (табл. 2). С учетом погрешности среднее значение КЛТР рассматриваемых соединений составляет $(11 \pm 2) \times 10^{-6} K^{-1}$.

Температура начала спекания $t_{сп}$ синтезированных образцов находится в диапазоне $500\text{--}850^\circ C$. С увеличением числа перовскитоподобных слоев в структуре $t_{сп}$ постепенно понижается, что косвенно свидетельствует об уменьшении термической устойчивости соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ по мере увеличения m (рис. 6).

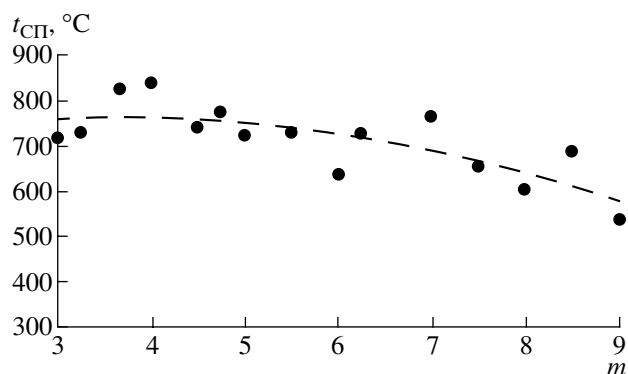


Рис. 6. Зависимость температуры активации спекания от числа перовскитоподобных слоев m .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$ обнаружен ряд новых соединений с различной толщиной перовскитоподобного слоя. Показано, что с увеличением числа перовскитоподобных слоев в структуре соединения площадь базовой грани, перпендикулярной оси c , приближается к соответствующему значению элементарной ячейки BiFeO_3 . По приведенным оценкам, максимальное количество перовскитоподобных слоев в структуре рассматриваемых соединений не может превышать значение $m \approx 12\text{--}13$.

По мере увеличения числа перовскитоподобных слоев наблюдается понижение термической устойчивости соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$. При этом наблюдается последовательное перитектическое разложение слоистых соединений на соединения того же гомологического ряда, но с меньшим m . Симбатно с термической устойчивостью изменяется и температура начала спекания соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$.

Коэффициент линейного термического расширения практически не зависит от числа перовскитоподобных слоев в структуре.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 03-03-32402-а), гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ России (НШ-2105.2003.3) и программы “Университеты России–Фундаментальные исследования” (проект ур.06.01.317).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aurivillius B.* Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices. I // *Ark. Kemi.* 1949. В. 1. № 1. Р. 463–471.
2. *Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И.* Новая группа сегнетоэлектриков (со слоистой структурой) I // *ФТТ.* 1959. Т. 1. № 1. С. 169–170.
3. *Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И.* Новая группа сегнетоэлектриков (со слоистой структурой) II // *ФТТ.* 1963. Т. 3. № 3. С. 896–901.
4. *Boullay Ph., Trolliard G., Mercurio D.* Toward a Unified Approach to the Crystal Chemistry of Aurivillius-Type Compounds. I. The Structural Model // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 164. № 2. Р. 252–260.
5. *Электроника.* Энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1991. С. 551.
6. *Веневцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н.* Сегнетомагнетики. М.: Наука, 1982.
7. *Морозов М.И., Ломанова Н.А., Гусаров В.В.* Особенности реакции образования BiFeO_3 в смеси оксидов висмута и железа (III) // *Журн. общ. химии.* 2003. Т. 73. № 11. С. 1772–1776.
8. *Hoizumi H., Niizeki N., Ikeda T.* An X-Ray Study on $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ System // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1964. V. 3. P. 495–496.
9. *Филиппьев В.С., Смолянинов Н.П., Фесенко Е.Г., Беляев И.Н.* Получение BiFeO_3 и определение параметров элементарной ячейки // *Кристаллография.* 1960. Т. 5. № 6. С.958.
10. *Исупов В. А.* Температуры Кюри слоистых сегнетоэлектриков типа $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{M}_m\text{O}_{3m+3}$ // *Неорган. материалы.* 1997. Т. 33. № 9. С. 1106–1110.
11. *Srinivas A., Mahesh Kumar M., Suryanarayana S.V., Bhimasankaram T.* Investigation of Dielectric and Magnetic Nature of $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ // *Mater. Res. Bull.* 1999. V. 34. № 6. P. 989–996.
12. *Srinivas A., Kima Dong-Wan, Honga Kug Sun, Suryanarayana S.V.* Study of Magnetic and Magnetoelectric Measurements in Bismuth Iron Titanate Ceramic- $\text{Bi}_8\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$ // *Mat. Res. Bull.* 2004. V. 39. P. 55–61.
13. *Исмаиляде И.Г., Нестеренко В.И., Мишули Ф.А., Рустамов П.Г.* Рентгенографическое исследование системы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$ // *Кристаллография.* 1967. Т. 12. № 3. С. 468–473.
14. *Гусаров В.В.* Статистика и динамика поликристаллических систем на основе тугоплавких оксидов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. СПб, 1996. 44 с.
15. *Морозов М.И., Гусаров В.В.* Синтез соединений типа $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{M}_m\text{O}_{3m+3}$ в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$ // *Неорган. материалы.* 2002. Т. 38. № 7. С. 867–874.
16. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1969. V. 25. № 6. P. 928–929.
17. *Hervoches C.H., Lightfoot P.* A Variable-Temperature Powder Neutron Diffraction Study of Ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 3359–3364.
18. *Subbanna G.N., Guru Row T.N., Rao C.N.R.* Structure and Dielectric Properties of Recurrent Intergrowth Structures Formed by the Aurivillius Family of Bismuth Oxides of the Formula $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$ // *J. Solid State Chem.* 1990. V. 86. № 2. P. 206–211.
19. *Сперанская Е.И., Рез И.С., Козлова Л.В. и др.* Система окись висмута – двуокись титана // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1965. Т. 1. № 2. С. 232–235.