

Краткая аннотация работы.

Название работы:

Синтез фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_2\text{LaTaTiO}_9$, $\text{Bi}_2\text{NdTaTiO}_9$, $\text{Bi}_2\text{SmTaTiO}_9$, $\text{Bi}_2\text{GdTaTiO}_9$ /

Цель работы:

Синтез новых фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_2\text{LnTaTiO}_9$ (Ln= La, Nd, Sm, Gd).

Объекты исследования: Полученные в ходе работы фазы Ауривиллиуса.

Основные результаты:

1. Методом керамического синтеза впервые получены фазы Ауривиллиуса $\text{Bi}_2\text{LnTaTiO}_9$ (Ln=La, Nd, Sm, Gd).
2. Определены параметры элементарной ячейки для каждого синтезированного вещества.

Сведения об авторе работы.

ФИО: Хайруллина Евгения Мусаевна.

Учебное заведение: Санкт-Петербургский Государственный Университет,

Химический факультет, направление «Химия, физика и механика материалов», II курс.

Научный руководитель: д.х.н., профессор И. А. Зверева.

Краткий отзыв научного руководителя.

Хайруллина Евгения Мусаевна представляет выполненную ею на 1 курсе курсовую работу по неорганической химии.

Интерес к изучаемому предмету и увлеченность перспективами синтеза новых материалов привел Е.М. Хайруллина к выбору актуальной темы, связанной с синтезом новых соединений с возможными сегнетоэлектрическими свойствами, которые могут составить основу новых функциональных материалов. Получение сложных оксидов, изоструктурных известным, но с вариацией катионного состава, стало целью данной работы.

В результате впервые получены четыре новых соединения до сих пор не описанные в литературе - фазы Ауривиллиуса $Bi_2LnTaTiO_9$ ($Ln=La, Nd, Sm, Gd$) с перовскитоподобным слоистым типом структуры и определены параметры элементарной ячейки для каждого синтезированного вещества.

В ходе выполнения работы студенткой освоены приемы твердофазного синтеза по керамической технологии, сделаны первые шаги в области применения рентгенофазового анализа и оценки структурных параметров кристаллического вещества.

При выполнении работы Е.М. Хайруллина проявила большую аккуратность, тщательность, настойчивость и упорство. Весь объем синтетической части работы выполнен лично Е.М. Хайруллиной. Хорошая теоретическая подготовка позволила ей быстро освоить программный пакет для обработки данных рентгенофазового анализа и расчета параметров элементарной ячейки.

Считаю, что работа может быть представлена на конкурс имени чл. корр. РАН Николая Николаевича Олейникова.

Реферат работы.

Содержание.

1	Введение	5
2	Литературный обзор	6
2.1	Сегнетоэлектрики	6
2.2	Фазы Ауривиллиуса	10
3	Экспериментальная часть	11
3.1	Синтез $\text{Bi}_2\text{GdTaTiO}_9$, $\text{Bi}_2\text{LaTaTiO}_9$, $\text{Bi}_2\text{NdTaTiO}_9$, $\text{Bi}_2\text{SmTaTiO}_9$	11
3.2	Результаты рентгенофазового анализа	13
4	Выводы	16
5	Список литературы	17

1. Введение.

Сейчас в мире ведутся обширные работы в области изучения перовскитоподобных оксидов. Одним из представителей этого широкого класса соединений являются так называемые фазы Ауривиллиуса. Они составляют крупное семейство висмутсодержащих оксидных слоистых перовскитов. Его отличительная черта – сегнетоэлектрические свойства, именно поэтому фазам Ауривиллиуса уделяется немалое внимание.

Сегнетоэлектрики отличаются большой диэлектрической проницаемостью, наличием петли гистерезиса, спонтанной поляризации ниже температуры Кюри, причем для фаз Ауривиллиуса она достаточно высока следовательно они сохраняют сегнетоэлектрические свойства в широком интервале температур. Все выше сказанное обуславливает их обширное практическое применение во многих областях современной техники.

В настоящее время известно около 700 веществ, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. И продолжается поиск новых соединений.

Целью данной работы было получение новых фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_2\text{LnTaTiO}_9$, (Ln=Gd, La, Nd, Sm)

2. Литературный обзор.

2.1 Сегнетоэлектрики

Сегнетоэлектрики - вещества, обладающие ниже некоторой температуры (температуры Кюри - T_K) или в некоторой температурной области между двумя температурами Кюри спонтанной поляризацией, направление которой можно изменить, приложив внешнее электрическое поле. Все сегнетоэлектрики можно разделить на две группы:

1. кислородно–октаэдрические и близкие к ним, в которых сегнетоактивный ион находится внутри кислородного октаэдра;
2. водородные и близкие к ним, в которых возникновение сегнетоэлектрических свойств связано с перемещением протонов в водородных связях.

Точка Кюри – температура, при которой кристалл из низкотемпературного спонтанно-поляризованного состояния переходит в высокотемпературное неполяризованное состояние, называемое параэлектрическим. Этот переход вызван тем, что тепловое движение стремится разрушить сегнетоэлектрическое упорядочение диполей. Переход в параэлектрическое состояние при повышении температуры сопровождается резким уменьшением диэлектрической проницаемости. Существуют сегнетоэлектрические кристаллы, не имеющие точки Кюри, так как при повышении температуры они плавятся, ещё не утратив сегнетоэлектрических свойств.

Типичная зависимость поляризации от электрического поля в сегнетоэлектрическом состоянии показана на рис. 1. Этот тип зависимости называется петлёй гистерезиса; петля имеет место только в сегнетоэлектрическом состоянии и является его существенным признаком.

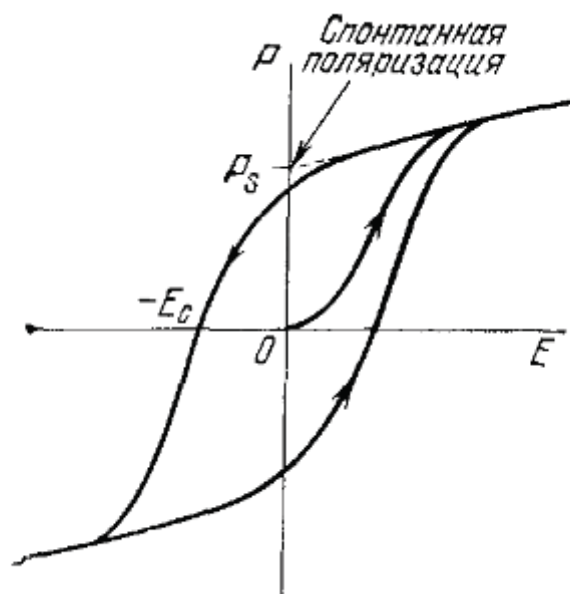


Рис. 1. Петля гистерезиса сегнетоэлектрика. E_c – коэрцитивная сила.

Изучение сегнетоэлектрических материалов началось больше века назад. Первые экспериментальные работы по сегнетоэлектрическим материалам были сфокусированы на сегнетовой соли, состава $\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Хотя её изучение было центральным в определении многих основных свойств сегнетоэлектрических материалов, сложная структура и большое число ионов, приходящееся на одну элементарную ячейку привели к трудностям при создании последовательной теории сегнетоэлектричества на основе экспериментального материала.

В 1930е годы была открыта другая группа сегнетоэлектриков на основе KN_2PO_4 . Стала развиваться теория сегнетоэлектрических фазовых переходов. К этому времени было установлено формальное определение сегнетоэлектрических материалов: они подвергаются фазовому переходу из высокотемпературной фазы, в которой ведет себя как обычный диэлектрик (в котором приложенное электрическое поле вызывает электрическую поляризацию, исчезающую если убрать поле), к низкотемпературной фазе, обладающей спонтанной поляризацией, направление которой можно переключить при приложении электрического поля. В 1940х годах обнаружили сегнетоэлектричество в BaTiO_3 и в сходных оксидах со структурой перовскита. Существование сегнетоэлектричества в таких простых материалах стимулировало увеличенные исследовательские усилия по открытию, характеристике и пониманию таких явлений.

В настоящее время богатые физические и электронные свойства сегнетоэлектриков широко применяются. Например, их используют в механизмах для хранения данных, потому что гистерезисный отклик как их поляризации, так и электрического смещения в приложенном электрическом поле приводит к двум стабильным состояниям с противоположной поляризацией и т. д. Следует ожидать дальнейшего расширения области применения сегнетоэлектриков.

Таблица 1. Примеры сегнетоэлектрических материалов.

№	Соединение	Температура Кюри, T_c , К
1	BaTiO ₃	393
3	Bi ₃ NbTiO ₉	873
4	LiNbO ₃	1373
5	PbNb ₂ O ₆	833
6	YbMnO ₃	1000
7	YMnO ₃	933
8	BiFeO ₃	1123
9	AgVO ₃	453
10	TiO ₂	570
12	RbH ₂ PO ₄	218
13	NH ₄ Cr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	80
14	K ₄ [Mn(CN) ₆]·3H ₂ O	233
15	NaNO ₂	437
16	KJO ₃	485

Наиболее широко изученные и широко применяемые сегнетоэлектрики - это оксиды со структурой перовскита ABO₃ (рис. 2).

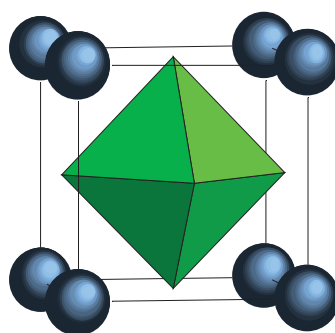


Рис. 2. Структура перовскита

Кубическая структура перовскита характеризуется маленьким катионом В, который находится в центре октаэдра, состоящего из анионов кислорода, и большими катионами А в

вершинах элементарной ячейки. Ниже температуры Кюри происходит структурная деформация, которая сопровождается понижением симметрии со смещением маленького катиона В из центра куба. Причина спонтанной поляризации – возникновение дипольного момента из-за такого смещения. Помимо соединений со структурой перовскита известно большое количество веществ с перовскитоподобной структурой. Среди них так называемые фазы Ауривиллиуса обладают ярко выраженными сегнетоэлектрическими свойствами.

2.2 Фазы Ауривиллиуса

Фазы Ауривиллиуса – это одни из наиболее интенсивно исследуемых в последние несколько лет классов перовскитоподобных слоистых соединений.

Эти соединения, имеющие общую формулу $A_{n-1}Bi_2V_nO_{3n+3}$, впервые были описаны Ауривиллиусом. В их кристаллической структуре имеет место чередование n перовскитоподобных слоев со слоями, имеющими структуру флюорита (CaF_2), в последних находятся атомы висмута и кислорода. Именно поэтому наилучшим образом состав и структуру фаз Ауривиллиуса описывает общая формула $(Bi_2O_2)A_{n-1}V_nO_{3n+1}$.

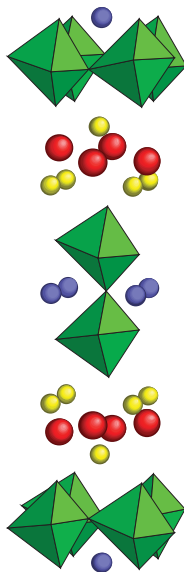


Рис. 3. Структура фаз Ауривиллиуса ($n=2$)

Для фаз Ауривиллиуса характерны сегнетоэлектрические свойства, обнаруженные Смоленским, Исуповым и Аграновской. Эти соединения обладают высокими температурами Кюри, и поэтому сохраняют сегнетоэлектрические свойства в широком интервале температур.

На сегодняшний день известны десятки сегнетоэлектрических соединений указанного класса, где $A = Bi^{3+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}, K^+, Na^+$ и другие ионы соответствующих размеров, $B = Ti^{4+}, Fe^{3+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+}$, а в последнее время появились сведения о введении редкоземельных элементов в титанаты висмута, например $Bi_{4-x}Ln_xTi_3O_{12}$. Замещение висмута на лантаноиды в фазах Ауривиллиуса с $n=2$ проводилось для Bi_3NbTiO_9 , в то же время для Bi_3TaTiO_9 такие исследований не было.

3. Экспериментальная часть.

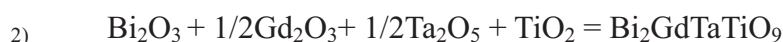
3.1 Синтез сложных оксидов $\text{Bi}_2\text{LaTaTiO}_9$, $\text{Bi}_2\text{NdTaTiO}_9$, $\text{Bi}_2\text{SmTaTiO}_9$, $\text{Bi}_2\text{GdTaTiO}_9$.

Получение сложных оксидов $\text{Bi}_2\text{GdTaTiO}_9$ (1), $\text{Bi}_2\text{LaTaTiO}_9$ (2), $\text{Bi}_2\text{NdTaTiO}_9$ (3), $\text{Bi}_2\text{SmTaTiO}_9$ (4) проводилось методом твердофазного синтеза.

Для приготовления исходной смеси (шихты) были использованы следующие вещества (производства фирмы Johnson Matthey):

1. Bi_2O_3 (99,9%)
2. Gd_2O_3 (99,9%)
3. La_2O_3 (99,9%)
4. Nd_2O_3 (99,9%)
5. Sm_2O_3 (99,9%)
6. Ta_2O_5 (99,9%)
7. TiO_2 (99,99%)

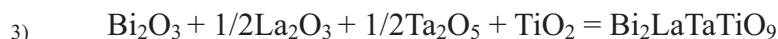
Оксиды лантаноидов были предварительно высушены прокаливанием при 800С в течение 5 часов. Количества реагентов, необходимые для синтеза, были рассчитаны по следующим уравнениям реакций:



Количества реагентов, необходимые для синтеза 1 грамма оксида $\text{Bi}_2\text{GdTaTiO}_9$,

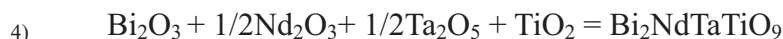
$$m(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 0,4916 \text{ г} \qquad m(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0,1909 \text{ г}$$

$$m(\text{Ta}_2\text{O}_5) = 0,2331 \text{ г} \qquad m(\text{TiO}_2) = 0,0844 \text{ г}$$



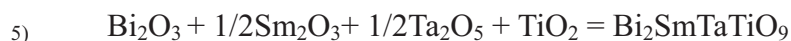
$$m(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 0,5011 \text{ г} \qquad m(\text{La}_2\text{O}_3) = 0,1753 \text{ г}$$

$$m(\text{Ta}_2\text{O}_5) = 0,2376 \text{ г} \qquad m(\text{TiO}_2) = 0,0860 \text{ г}$$



$$m(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 0,4984 \text{ г} \qquad m(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,1797 \text{ г}$$

$$m(\text{Ta}_2\text{O}_5) = 0,2364 \text{ г} \qquad m(\text{TiO}_2) = 0,0856 \text{ г}$$



$$m(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 0,4950 \text{ г} \qquad m(\text{Sm}_2\text{O}_3) = 0,1836 \text{ г}$$

$$m(\text{Ta}_2\text{O}_5) = 0,2347 \text{ г} \qquad m(\text{TiO}_2) = 0,0850 \text{ г}$$

Вещества взвешивали на аналитических весах с точностью до 10^{-4} г, затем проводили «сухое» перетираие в агатовой ступке в течении 40 минут. Из полученной шихты при помощи пресс-формы из оргстекла готовили таблетки.

Прокаливание шихты проводили в два этапа: при температуре 800 С в течение 3 часов, затем при температуре 1100 С в течение 5 часов.

Фазовый состав полученных образцов был установлен методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Thermo ARL X'TRA (излучение $\text{CuK}\alpha$). Полученные данные (рис 4-7) показывают, что во всех случаях был получен однофазный продукт. Все соединения оказались изоструктурными известным ранее ниобий-содержащим фазам Ауривилиуса $\text{Bi}_2\text{LnNbTiO}_9$.

3.2 Результаты рентгенофазового анализа.

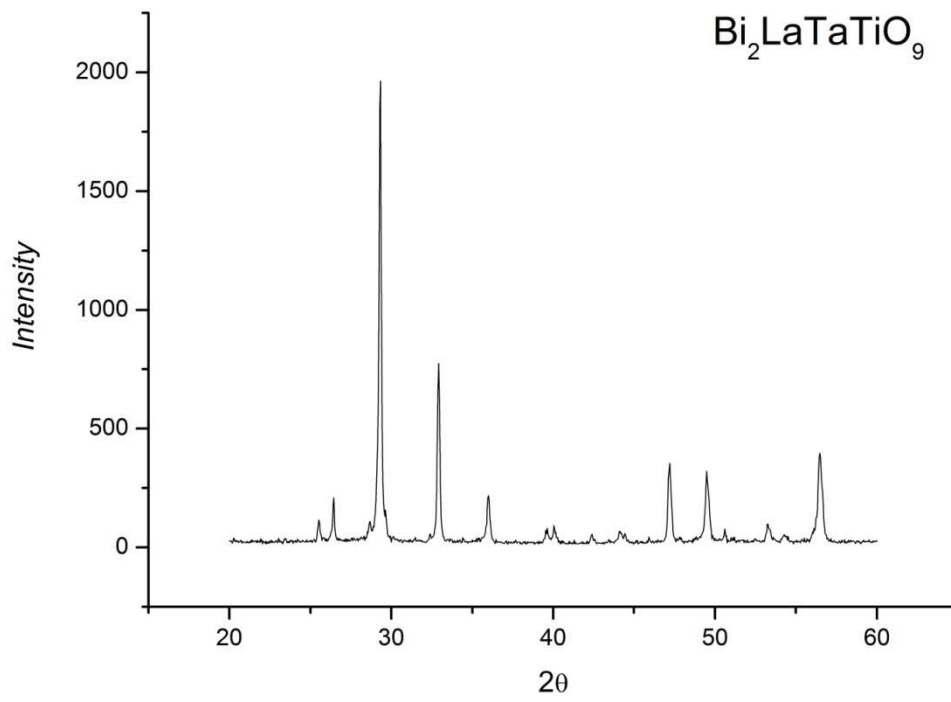


Рис. 4

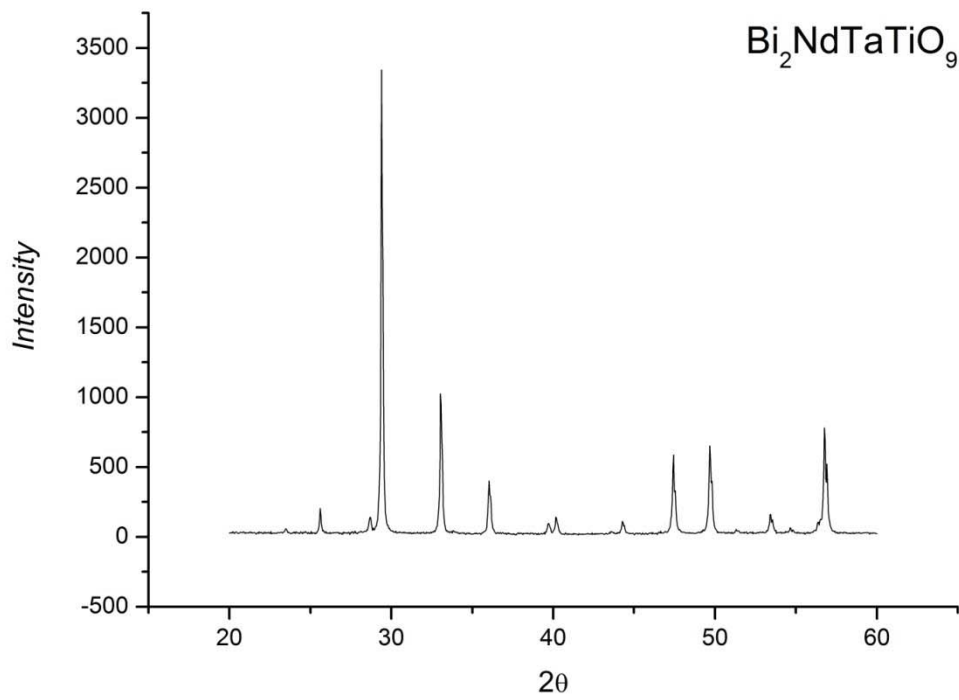


Рис. 5

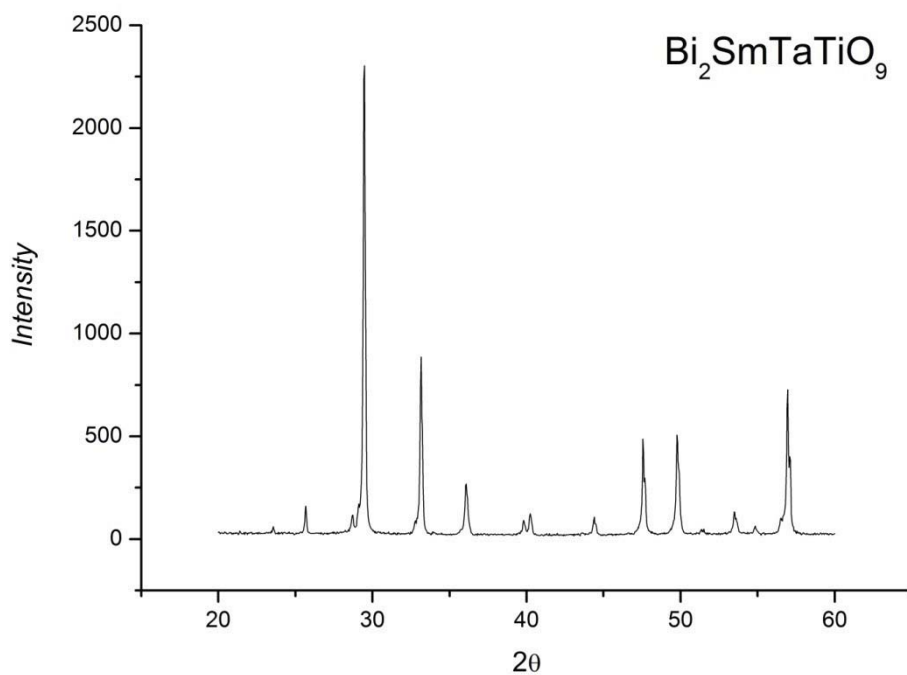


Рис. 6

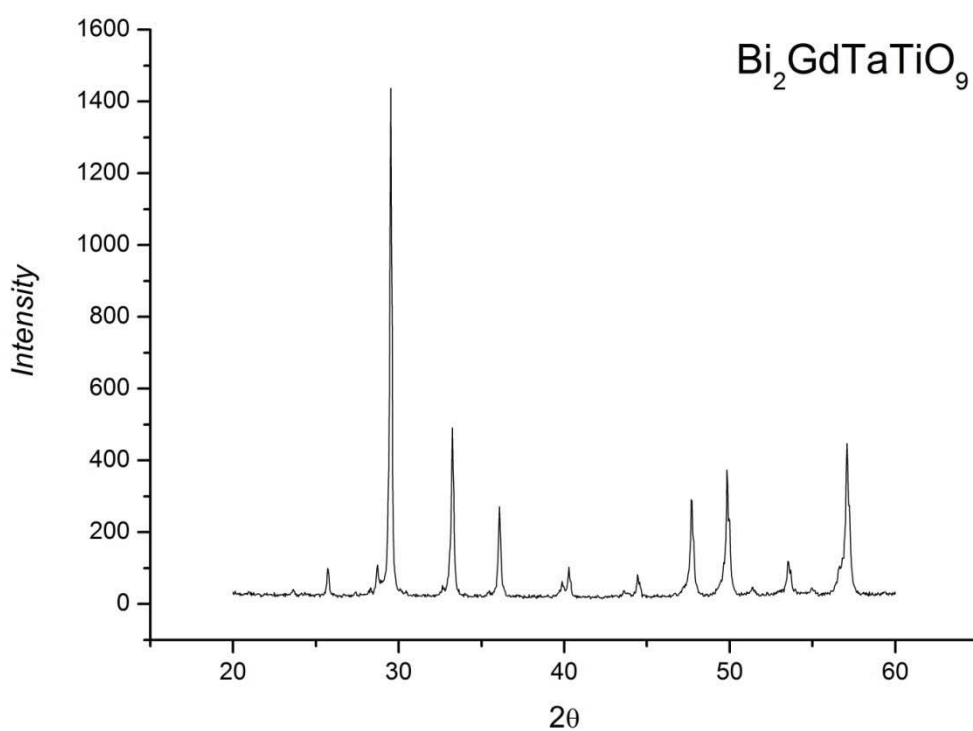


Рис. 7

Из полученных дифрактограмм с использованием программы PowderCell 2.4 были рассчитаны параметры элементарной ячейки синтезированных соединений (табл. 2, рис. 8)

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки синтезированных соединений

$\text{Bi}_2\text{LnTaTiO}_9$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
$\text{Ln}=\text{La}$	5,440	5,453	24,96
$\text{Ln}=\text{Nd}$	5,420	5,421	24,92
$\text{Ln}=\text{Sm}$	5,400	5,406	24,91
$\text{Ln}=\text{Gd}$	5,384	5,390	24,90

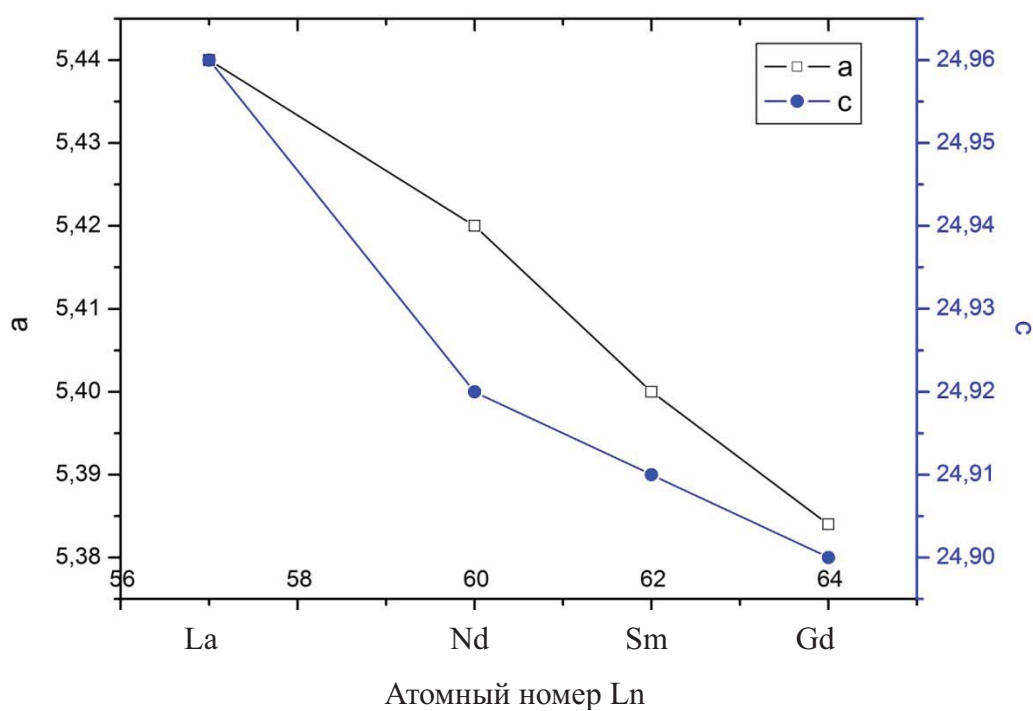


Рис8. Зависимость параметров элементарной ячейки синтезированных соединений от порядкового номера лантаноида.

4.Выводы.

1. Методом керамического синтеза впервые получены фазы Ауривиллиуса $\text{Bi}_2\text{LnTaTiO}_9$ (Ln=La, Nd, Sm, Gd).
2. Определены параметры элементарной ячейки для каждого синтезированного вещества.

5.Список литературы.

- 1) Ч. Киттель, Введение в физику твёрдого тела// М.: Наука, 1978, 789.
- 2) Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И. Новая группа сегнетоэлектриков (со слоистой структурой) I // Физика твёрдого тела 1959, 1, 169-170.
- 3) Yutaka SUGAYA, Kazuo SHOJI and Koichiro SAKATA. Fabrication and Characterization of LnBi₂TiNbO₉-Based Ceramics// Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42 (2003) pp. 6086–6089 Part 1, No. 9B, September 2003
- 4) Anthony R. West, Химия твердого тела. Часть 2.//Москва: Мир, 1988.
- 5) Б. В. Некрасов. Основы общей химии.//Лань, 2003.