

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**  
**INORGANIC CHEMISTRY**

УДК 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. навук 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'nai 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>

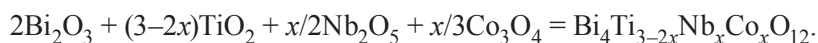
**Введение.** Слоистые титанаты висмута, относящиеся к семейству фаз Ауривиллиуса, являются не только бесвинцовыми пьезоэлектриками, но и сегнетоэлектриками с высокой температурой Кюри ( $T_C$ ), что позволяет рекомендовать их для использования в различных устройствах, функционирующих в жестких условиях [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 низкочargedные катионы большого радиуса ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и др.), а В-позиции внутри кислородных октаэдров – высокочargedные катионы малого радиуса ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$  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  $\text{La}_2\text{O}_3$  улучшает диэлектрические свойства слоистого титаната висмута, что авторы объясняют уменьшением концентрации кислородных вакансий в керамике ввиду снижения летучести висмута. Согласно [10], введение  $\text{MnO}_2$  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 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), титана ( $\text{TiO}_2$ ), ниобия ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) и кобальта ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) квалификации «х.ч.», взятых в соотношениях, соответствующих стехиометрии твердофазных реакций:



Исходную шихту мололи 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  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  из исходной  $\alpha$ -формы в более активную  $\delta$ -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  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [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  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$  ( $\rho_{\text{рент}}$ ). Кажущуюся плотность образцов ( $\rho_{\text{эксп}}$ ) находили по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, электропроводность ( $\sigma$ ) (на постоянном и переменном ( $\nu = 1$  кГц) токе), коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) и диэлектрические свойства ( $\epsilon$ ,  $\text{tg}\delta$ ) образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным в [14–16]. Значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР,  $\alpha$ ), энергии активации электропроводности на постоянном ( $E_A$ ) и переменном токе ( $E_{\alpha}$ ) 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  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  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  $813\text{--}814\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_1$ ),  $577\text{--}584\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_2$ ),  $469\text{--}471\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_3$ ),  $358\text{--}376\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) и  $307\text{--}324\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_5$ ) (рис. 1, б), отвечающих, согласно [11], валентным ( $\nu_1$  и  $\nu_2$ ) и деформационным ( $\nu_3$ ,  $\nu_4$  и  $\nu_5$ ) колебаниям связей Bi–O ( $\nu_1$  и  $\nu_3$ ) и Ti–O ( $\nu_2$ ,  $\nu_4$  и  $\nu_5$ ) в структуре этих соединений. Как видно, значения полос поглощения  $\nu_2$ ,  $\nu_4$  и  $\nu_5$  с ростом  $x$  смещаются в сторону меньших волновых чисел, что указывает на уменьшение энергии связей (Ti, Nb, Co)–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  $\text{Ti}^{4+}$  ионами  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  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.

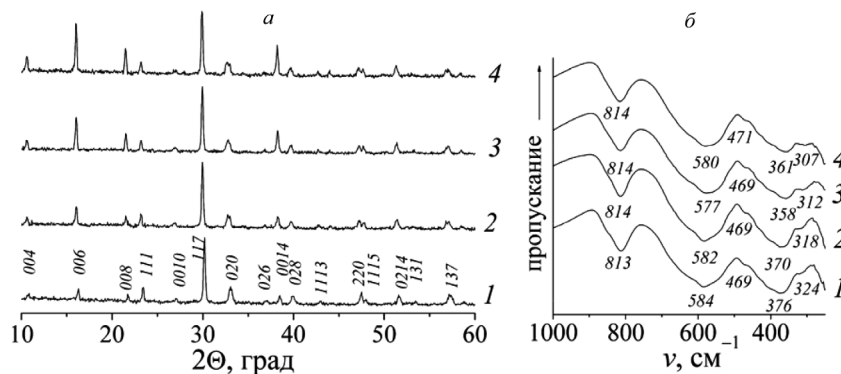


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (а) и ИК-спектры поглощения (б) порошков  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ :  $x = 0$  (1), 0,05 (2), 0,10 (3), 0,15 (4)

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)

Т а б л и ц а 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

$x$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$\rho_{\text{теор}}, \text{г/см}^3$
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).

Т а б л и ц а 2. Значения кажущейся плотности ( $\rho_{\text{эксп}}$ ), температурного коэффициента линейного расширения ( $\alpha$ ), энергии активации электропроводности ( $E_A, E_a$ ) 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 ( $\rho_{\text{эксп}}$ ), thermal coefficient of linear expansion ( $\alpha$ ), electrical conductivity activation energy ( $E_A, E_a$ ) 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

$x$	$\rho_{\text{эксп}}, \text{г/см}^3$	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$E_A, \text{эВ}$	$E_a, \text{эВ}$	$E_S, \text{эВ}$
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  $\sigma$  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 энергзатрат 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  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,90}\text{Nb}_{0,05}\text{Co}_{0,05}\text{O}_{12}$ ,



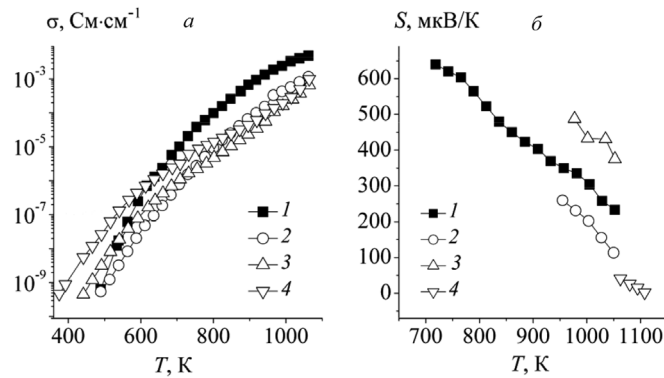


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (а) и коэффициента термо-ЭДС (б) спеченной керамики состава  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ :  $x = 0$  (1), 0,05 (2), 0,10 (3), 0,15 (4)

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)

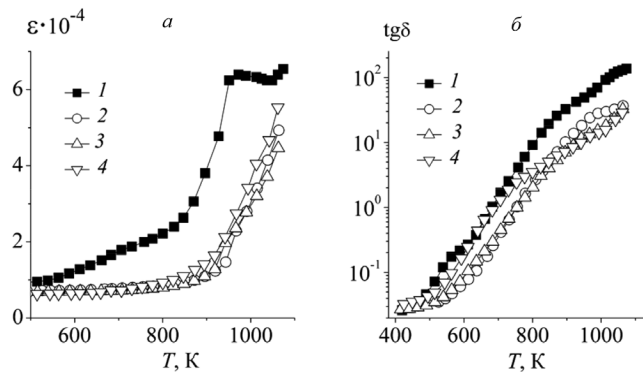


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) керамики  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ :  $x = 0$  (1), 0,05 (2), 0,10 (3), 0,15 (4)

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 параэлектрической 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  $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Co})\text{--O}$  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 Science, 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  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{--BiFeO}_3$  / 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. Jiansirisomboon // *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. Пашков [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. навук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2015. – № 1. – С. 7–11.
16. Клындюк, А. И. Структура, тепловое расширение и электрические свойства твердых растворов системы  $\text{BiFeO}_3\text{--NdMnO}_3$  / 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  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – $\text{BiFeO}_3$  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 memories. *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., Jiansirisomboon 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., Malyskhina 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. *Vestsi Natsyyanal' nai 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  $\text{BiFeO}_3$ – $\text{NdMnO}_3$  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. Stojanovic 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. Glinkaya – Ph. D. (Chemistry), Senior Lecturer, Belarusian State Technological University (13A, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zatsiupa@mail.ru