

P14-2001-230

А.И.Бескровный, С.Г.Василовский, А.В.Белушкин,
Л.С.Смирнов, А.М.Балагуров, М.Л.Мартинез Саррион¹,
Л.Местрес¹, М.Херриаз¹

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НОВОГО
СОЕДИНЕНИЯ $\text{Vi}_{2,53}\text{Li}_{0,29}\text{Nb}_2\text{O}_9$ МЕТОДАМИ
ПОРОШКОВОЙ НЕЙТРОННОЙ
И РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Направлено в журнал «Кристаллография»

¹Лаборатория неорганической химии, Университет Барселоны,
08028, Барселона, Испания

Введение

Фазы Ауривиллиуса - это группа слоистых соединений на основе Bi , общая формула для которых может быть представлена в виде $(Bi_2O_2)^{+2}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{-2}$, где A - катионы большого радиуса (Bi^{+3} , Pb^{+2} , Ba^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Na^+ , K^+ , ...), B - катионы малого радиуса (Mo^{+6} , Nb^{+5} , Ta^{+5} , Ti^{+4} , Fe^{+3} , ...), $m=1, 2, 3, 4, 5$ и 8 [1, с. 105]. Например, соединение Bi_2MoO_6 соответствует $m=1$, а для $m = 2, 3$ и 4 известны соединения $BaBi_2Nb_2O_9$, $Bi_4Ti_3O_{12}$ и $SrBi_4Ti_4O_{15}$. Фрагмент $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{-2}$, расположенный в элементарной ячейке между перпендикулярными оси a слоями $(Bi_2O_2)^{+2}$, обладает перовскитоподобной структурой (далее он называется перовскитоподобным слоем). Слой $(Bi_2O_2)^{+2}$ состоит из образующих пирамиды BiO_4 плоскостей из атомов Bi и O (структура типа флюорита).

Если перовскитоподобный слой минимальной толщины ($m=1$) обозначить через P , а (Bi_2O_2) -слой через B , то эти соединения могут быть описаны как $\dots BP_m BP_m \dots$. Соседние слои сдвинуты друг относительно друга в направлении $[011]$ на половину диагонали основания элементарной ячейки, что влечет за собой удвоение периода a (рис. 1).

Начиная с первой работы Смоленского и др. [2] фазы Ауривиллиуса синтезировались и исследовались как возможные сегнетоэлектрики с высокими точками Кюри, которые, в частности, сильно зависят от радиуса катионов в позициях A и B [3]. В последние годы интерес к сегнетоэлектрикам этого семейства основывался на возможности создания с их участием композитных пленочных систем. Так, активно изучается возможность использования тонких пленок $SrBi_2Nb_2O_9$ в энергонезависимых ячейках памяти (FRAM) [4] с целью создания устройств обработки и хранения информации, обладающих свойствами как перезаписи, так и долговременного хранения.

Фазы Ауривиллиуса исследуются также и как потенциальные ионные проводники, которые могут найти применение при изготовлении, например, литиевых аккумуляторов. Сравнительно недавно, в работе [5] синтезирован ряд соединений $Li_{0.5-3x}B_{0.5+x}TiO_3$ ($B=La, Pr, Nd$) со структурой перовскита, в которых наблюдалась высокая ионная проводимость. Здесь в одной позиции находится $(0,5-3x)$ катионов Li и $(0,5+x)$ катионов B , что приводит к образованию $2x$ -вакансий.

Нами была синтезирована новая фаза Ауривиллиуса (с $m=2$) $Bi_{2.53}Li_{0.29}Nb_2O_9$ ($LBNO$), в которой между слоями $(Bi_2O_2)^{+2}$ находится перовскитоподобный слой $(Bi_{0.53}Li_{0.29}Nb_2O_7)^{-2}$, структурно аналогичный $Li_{0.5-3x}B_{0.5+x}TiO_3$.

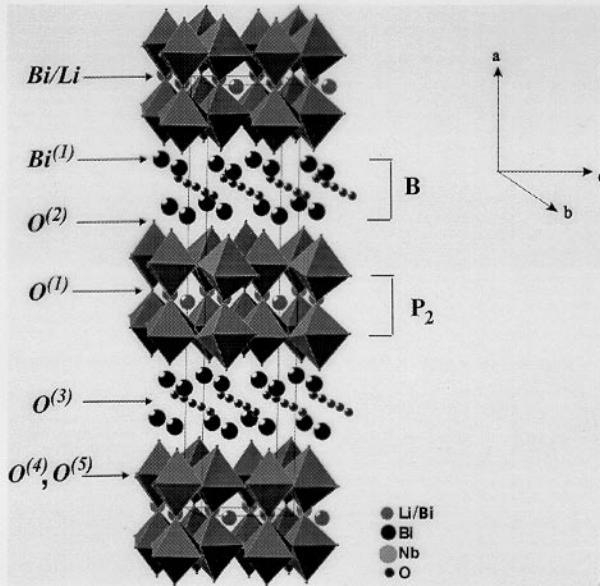


Рис. 1. Кристаллическая структура $Bi_2(Bi_{0.53}Li_{0.29})Nb_2O_9$:
 B – Bi_2O_2 слой, P_2 – перовскитоподобный слой $Bi_{0.53}Li_{0.29}Nb_2O_7$

Целью данной работы является исследование кристаллической структуры *LBNO* по данным рентгеновской и нейтронной порошковой дифракции.

Синтез

Синтез соединения $Bi_{2.5+x}Li_{0.5-3x}Nb_2O_9$ был осуществлен в лаборатории неорганической химии университета г. Барселоны, Испания, методом твердофазной реакции, который обычно применяется для получения фаз Ауривиллиуса. Исходными компонентами были Bi_2O_3 , Li_2CO_3 и Nb_2O_5 . После взвешивания и размешивания исходных компонентов в агатовой ступке с ацетоном смесь была высушена и затем прогрета при 920 К в течение 3 часов. После размалывания полученный порошок был спрессован в таблетку, которая отжигалась при 1225 К в течение 4 часов, и после повторного размалывания и прессования таблетка выдержана 12 часов при температуре 1300 К и 10 часов при температуре 1370 К.

Содержание входящих в соединение элементов было определено методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) и составило $Bi - 2.53$, $Li - 0.29$, $Nb - 2.0$ и $O - 9.0$ атомов на формульную единицу. Расчетное содержание Li для концентрации $Bi=2.53$ ($x=0.03$) равно 0.41, т.е. структура является дефицитной по катионам Li .

Эксперимент

Фазовый анализ образцов проводился на порошковом дифрактометре Siemens D-500 с $Cu K\alpha$ -излучением. Калибровка дифрактометра осуществлялась по Si-стандарту.

Структурный нейтронный эксперимент проводился в ЛНФ ОИЯИ на импульсном реакторе ИБР-2 на двух дифрактометрах по времени пролета (ТОФ-дифрактометров) ДН-2 и ФДВР, что связано с большим объемом элементарной ячейки $Li_{0.29}Bi_{2.53}Nb_2O_9$. На ДН-2, который является обычным ТОФ-дифрактометром с разрешением, определяемым шириной импульса источника нейтронов, $\Delta d/d=0.01$, нейтронограммы измерялись в интервале межплоскостных расстояний d_{hkl} от 2 до 12 Å. На ФДВР для улучшения разрешающей способности применяется быстрый фурье-прерыватель и корреляционный метод регистрации дифракционных спектров [6]. Регистрация спектров на ФДВР происходит в сравнительно узком интервале d_{hkl} от 1 до 3.2 Å, но его разрешающая способность достигает $\Delta d/d=0.001$.

Обработка экспериментальных данных

Как было показано в [7, 8], кристаллические структуры фаз Ауривиллиуса $Bi_2AB_2O_9$ ($A=Sr, Ca$; $B=Nb, Ta$), определенные с помощью рентгеновских и нейтронных порошковых дифракционных данных, описывались ромбической сингонией с пространственной группой $Cmc2_1$, а структура фазы $Bi_2BaNb_2O_9$ – тетрагональной сингонией с пространственной группой $I4/mmm$. На рис.2 представлена первоначальная индексация нейтронограммы и рентгенограммы в предположении тетрагональной сингонии и в предположении ромбической сингонии. Параметры ячейки получены с помощью программы автоиндексации «AUTOX» [9]. Из рис.2 видно, что на рентгенограмме при использовании тетрагональной пространственной группы $I4/mmm$ ($a=24.849 \text{ \AA}$, $b=c=3.857 \text{ \AA}$) описываются положения всех наблюдаемых дифракционных пиков. Однако на нейтронограмме положения всех наблюдаемых дифракционных пиков описываются только при использовании ромбической пространственной группы $Cmc2_1$ ($a=24.849 \text{ \AA}$, $b=5.4536 \text{ \AA}$, $c=5.4619 \text{ \AA}$).

Кристаллическая структура $LBNO$ уточнялась методом Ритвельда с помощью программы «MR1A» [10]. В качестве начальных условий при проведении уточнения использовались положения атомов, определенные в [7] для структур $Bi_2(Sr, Ca)Nb_2O_9$.

Предыдущие исследования фаз Ауривиллиуса показывают, что валентность висмута в (Bi_2O_2) -слое и перовскитоподобном слое равна +3 [8]. В таком случае атомы лития в кристаллической структуре $LBNO$ могут быть расположены как в перовскитоподобном слое, так и в (Bi_2O_2) -слое. Возможный вариант замещения висмута литием в (Bi_2O_2) -слое был проверен в процессе уточнения. В результате вычисления фактор заселенности лития в (Bi_2O_2) -слое равен нулю.

Таким образом, полученные данные показывают, что замещение двухвалентного иона А в структуре $Bi_2ANb_2O_9$ на трехвалентный висмут и одновалентный литий приводит к появлению структурных вакансий в перовскитоподобном слое.

При двух температурах (10 и 290 К) определены параметры элементарной ячейки, положения атомов в структуре и тепловые факторы в изотропном приближении. Результаты представлены в табл. 1 и на рис. 3.

Измерения дифракционных спектров при высоких температурах, выполненные на ДН-2, показали (рис. 4) отсутствие каких-либо структурных фазовых переходов вплоть до 870 К. Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры приведена на рис. 5.

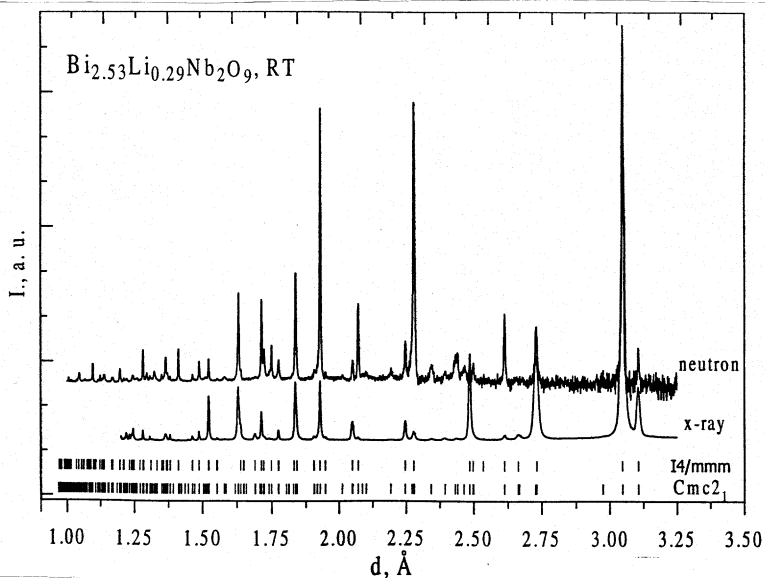


Рис. 2. Индексация рентгеновского и нейтронного дифракционных спектров для тетрагональной $I4/mmm$ и орторомбической $Cmc2_1$ групп симметрий

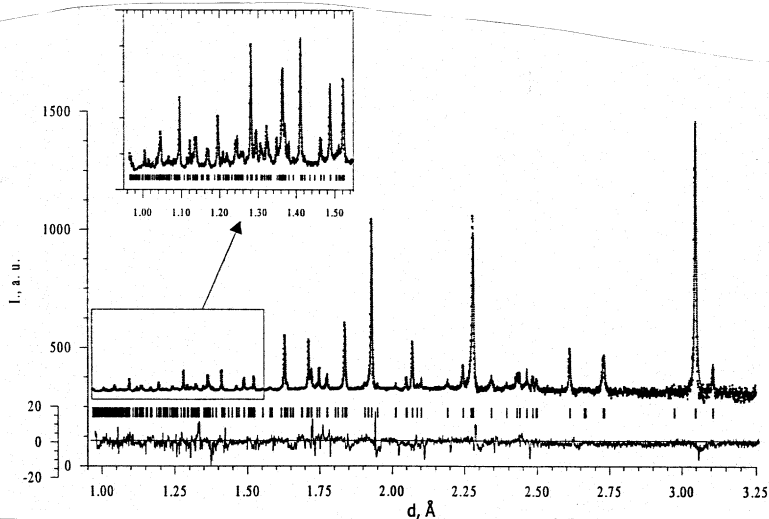


Рис. 3. Измеренный на ФДВР экспериментальный (точки) нейтронный дифракционный спектр LBNO при $T=290$ К. Результат его обработки по методу Ритвельда показан сплошной линией. Вертикальные штрихи – расчетные положения дифракционных пиков. Внизу показана разностная кривая (эксперимент минус расчет), нормированная на среднеквадратичное отклонение в точке

Таблица 1. Уточненные методом Ритвельда структурные параметры LBNO при двух температурах. Пространственная группа $Cmc2_1$. Все факторы заселенности g были фиксированы. При 10 К тепловые параметры B_{iso} были фиксированы, а при 290 К зафиксировано значение $B_{iso}=0.5 \text{ \AA}^2$ у Nb

а) T=10 К

Атом	Позиция	x	y	z	g	$B_{iso}, \text{ \AA}^2$
Bi(1)	4a	0.5	0.714(2)	0.274(4)	0.53	0.5
Li(1)	4a	0.5	0.546(1)	0.219(1)	0.29	0.5
Bi(2)	8b	0.2992(1)	0.7484(8)	0.258(1)	2.0	0.5
Nb	8b	0.4159(1)	0.255(1)	0.281(1)	2.0	0.2
O(1)	4a	0.5	0.208(2)	0.344(2)	1.0	0.5
O(2)	8b	0.3418(2)	0.307(1)	0.306(2)	2.0	0.5
O(3)	8b	0.7512(2)	0.506(1)	0.505(2)	2.0	0.5
O(4)	8b	0.4347(2)	0.531(1)	0.512(2)	2.0	0.5
O(5)	8b	0.4135(2)	0.053(1)	0.599(1)	2.0	0.5
$R_{exp}(\%)$	7.7					
$R_{wp}(\%)$	6.3					
χ^2	3.4					
$a = 24.8437 \pm 0.0019 \text{ \AA}, b = 5.4456 \pm 0.0005 \text{ \AA}, c = 5.4546 \pm 0.0005 \text{ \AA}$						

б) T=290 К

Атом	Позиция	x	y	z	g	$B_{iso}, \text{ \AA}^2$
Bi(1)	4a	0.5	0.729(2)	0.239(2)	0.53	2.22 ± 0.12
Li(1)	4a	0.5	0.694(8)	0.24(1)	0.29	2.22 ± 0.12
Bi(2)	8b	0.3000(1)	0.741(5)	0.256(7)	2.0	2.65 ± 0.02
Nb	8b	0.4158(6)	0.2555(7)	0.2787(8)	2.0	0.5
O(1)	4a	0.5	0.200(1)	0.334(1)	1.0	2.89 ± 0.02
O(2)	8b	0.3431(1)	0.3098(6)	0.312(9)	2.0	2.89 ± 0.02
O(3)	8b	0.7509(1)	0.508(6)	0.520(1)	2.0	2.07 ± 0.03
O(4)	8b	0.4325(1)	0.5326(8)	0.517(1)	2.0	2.89 ± 0.02
O(5)	8b	0.415(1)	0.0472(6)	0.5987(8)	2.0	2.89 ± 0.02
$R_{exp}(\%)$	8.3					
$R_{wp}(\%)$	7.3					
χ^2	7.7					
$a=24.849 \pm 0.001 \text{ \AA}, b=5.4536 \pm 0.0003 \text{ \AA}, c=5.4619 \pm 0.0002 \text{ \AA}$						

Таблица 2. Длины связей l атомов, входящих в NbO_6 - октаэдры

Тип связи	$l, \text{Å}$	
	T=10 К	T=290 К
$Nb-O(1)$	2.131(4)	2.136(4)
$Nb-O(2)$	1.868(3)	1.831(5)
$Nb-O^1(4)$	1.925(4)	1.882(5)
$Nb-O^2(4)$	2.019(4)	2.039(5)
$Nb-O^1(5)$	1.957(3)	1.992(6)
$Nb-O^2(5)$	2.054(3)	2.085(6)

Таблица 3. Длины связей l атомов, входящих в Bi_2O_2 - слой

Тип связи	$l, \text{Å}$	
	T=10 К	T=290 К
$Bi(2)-O^1(3)$	2.264(4)	2.238(6)
$Bi(2)-O^2(3)$	2.266(4)	2.260(6)
$Bi(2)-O^3(3)$	2.284(4)	2.306(6)
$Bi(2)-O^4(3)$	2.324(4)	2.386(6)

Таблица 4. Результаты расчета валентности связей входящих в структуру катионов

Атом	Валентность связи		
	T=10 К	T=290 К	Модель
Bi	3.03	2.89	3
(Bi/Li)	1.89	1.81	1.88
Nb	4.94	5.14	5

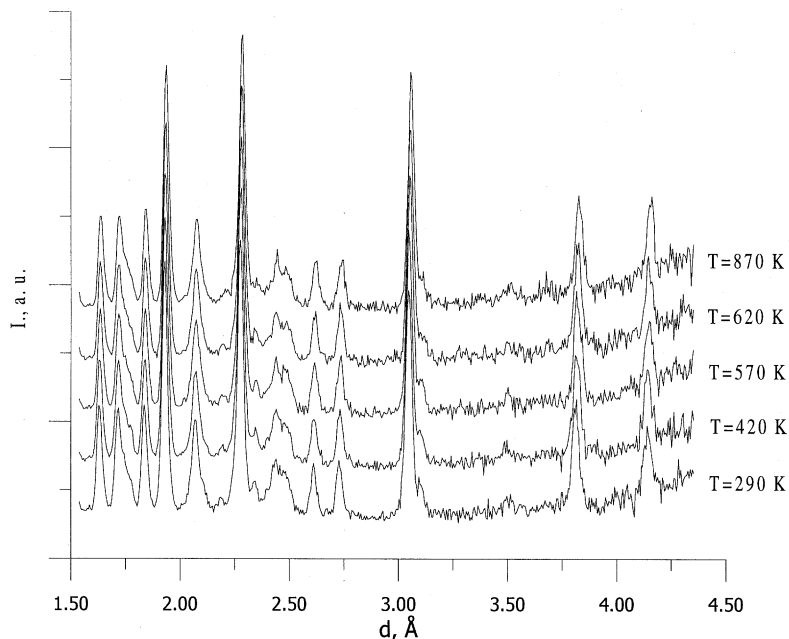


Рис. 4. Измеренные на ДН-2 экспериментальные спектры LBNO среднего разрешения при различных температурах

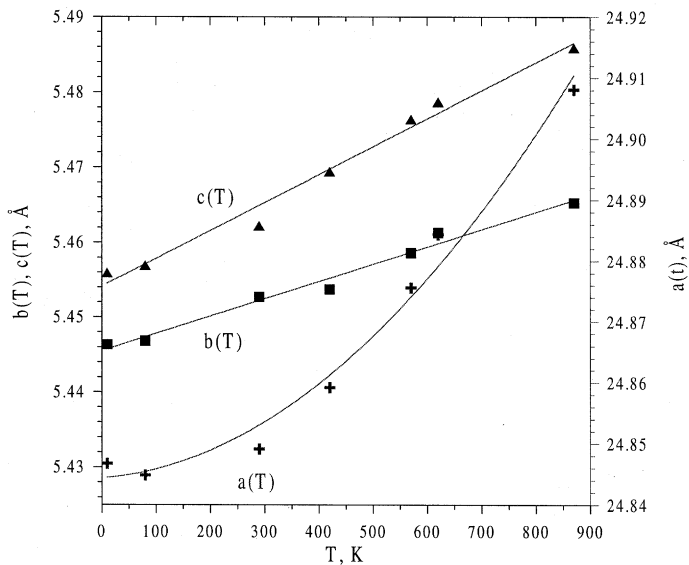


Рис. 5. Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры

Обсуждение результатов

Устойчивость структур типа перовскита ABO_3 можно определить с помощью фактора толерантности t . Этот геометрический фактор для ионной модели определяется как

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}, \quad (1)$$

где R_A , R_B и R_O - ионные радиусы катионов и аниона в позиции A , B и O соответственно. Для идеальной структуры t -фактор равен 1. Если $t < 1$, то плоскость BO_2 структуры находится под сжимающим, а плоскость AO - под растягивающим напряжениями [8]. В перовскитных структурах обычно это приводит к взаимным разворотам октаэдров BO_6 [1, с. 12]. Для $LBNO$ $t=0,94$. В перовскитоподобных структурах наличие растягивающих и сжимающих напряжений из-за присутствия (Bi_2O_2) -слоев приводит не только к взаимным разворотам октаэдров BO_6 , но и к искажению связей в них. В табл. 2 даны длины связей атомов, входящих в октаэдры. Видно, что связи в октаэдре действительно искажены довольно сильно, но они близки к длинам связей в октаэдрах структур $Bi_2ANb_2O_9$, $A=Ca, Sr$, которые приведены в [7].

По полученным координатам, на основе правила суммы валентностей связи [11] проведен расчет валентностей V_{ij} входящих в структуру катионов

$$V_{ij} = \sum_i^v s_{ij}(R_{ij}), \quad (2)$$

где v – координационное число, а $s_{ij}(R_{ij})$ – валентное усилие. Зависимость валентного усилия s_{ij} от длины связи R определяется как

$$s_{ij}(R_{ij}) = \exp((R_{1j} - R_{ij})/b), \quad (3)$$

где R_{1j} имеет смысл длины связи единичной валентности, а эмпирический параметр b равен 0.37 Å. Результаты вычислений представлены в табл. 4. Как видно, полученные результаты согласуются с модельными предположениями.

Выводы

В синтезированном новом слоистом соединении на основе Bi - $Bi_{2.53}Li_{0.29}Nb_2O_9$ по данным нейтронной порошковой дифракции в широком интервале температур от 10 до 870 К не происходит структурных фазовых переходов. В этом диапазоне температур структура орторомбическая с пространственной группой $Cmc2_1$ и изоструктурна соединениям фаз Ауривиллиуса $Bi_2AB_2O_9$ ($A=Sr, Ca$; $B=Nb, Ta$). Для двух температур

(10 и 290 К) проведено уточнение структуры методом Ритвельда. Результат обработки показал, что в структуре $Bi_{2.53}Li_{0.29}Nb_2O_9$ одновалентный Li , замещающий атомы Bi , занимает структурные позиции $4a$ в перовскитоподобном слое. Проведенный анализ полученных данных с использованием модели валентности связей согласуется с этим результатом. Таким образом, наличие большого числа вакансий (0.18 на формульную единицу) потенциально создает необходимые условия для высокой ионной проводимости по Li в этой структуре.

Мы благодарим фонд INTAS (грант № 97-10177) и фонд РФФИ (грант № 00-15-96797) за предоставленную финансовую поддержку в проведении исследований, В. К. Федотова и В. Г. Симкина за помощь в проведении измерений.

Список литературы

1. Александров К. С., Безносиков В. Б. Перовскитоподобные кристаллы. Новосибирск, 1999. 216 с.
2. Смоленский Г. А. // ФТТ. 1959. Т. 3. С. 651.
3. Исупов В. А. // Журнал неорганической химии. 1994. Т. 39. №5. С 731.
4. Бойков Ю. А., Иванов З. Г., Эртс Д. и др. // ФТТ. 1997. Т. 39. №4. С. 683.
5. Inaguma Y. et al. // Solid State Comm. 1993. V. 86. P. 689.
6. Aksenov V. L., Balagurov A. M., Simkin V. G. et al. // J. Neutron Research. 1997. V. 5. P. 181.
7. Blake S. M., Falconer M. J., McCredy M. // J. Matter. Chem. 1997. V. 7. P. 1609.
8. Shimacawa Y., Cubo Y. // Physical Review B. 2000. V. 61. №10. P. 6559.
9. Zlokazov V. B. // Comput. Phys. Commun. 1995. V. 85. P. 415.
10. Zlokazov V. B. // J. Appl. Cryst. 1997. V. 85. P. 996.
11. Урусов В. С., Орлов И. П. // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 4. С. 736.

Рукопись поступила в издательский отдел
26 октября 2001 года.

Бескровный А.И. и др.

P14-2001-230

Исследование структуры нового соединения $\text{Bi}_{2,53}\text{Li}_{0,29}\text{Nb}_2\text{O}_9$ методами порошковой нейтронной и рентгеновской дифракции

При поиске веществ с высокой ионной проводимостью было синтезировано новое соединение $\text{Bi}_{2,53}\text{Li}_{0,29}\text{Nb}_2\text{O}_9$. Совместный анализ рентгеновских и нейтронных дифракционных данных позволил определить его кристаллическую структуру. $\text{Bi}_{2,53}\text{Li}_{0,29}\text{Nb}_2\text{O}_9$ кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа $\text{Cmc}2_1$, параметры ячейки при $T = 290 \text{ K}$ $a = 24,849(1) \text{ \AA}$, $b = 5,4536(3) \text{ \AA}$, $c = 5,4619(2) \text{ \AA}$. При его исследовании в интервале температур 10–870 К структурных фазовых переходов не найдено. При 10 и 290 К методом Ритвельда уточнены координаты атомов и тепловые факторы в изотопном приближении. Проведен анализ полученных данных с использованием модели валентностей связи.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка ОИЯИ и поддержана грантом INTAS-97-10177 (фононные спектры, термодинамическая стабильность и фазовые переходы в перовскитоподобных кристаллах).

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2001

Beskrovnyi A.I. et al.

P14-2001-230

Neutron and X-Ray Powder Diffraction Investigation of the Novel Compound $\text{Bi}_{2,53}\text{Li}_{0,29}\text{Nb}_2\text{O}_9$

The new compound $\text{Bi}_{2,53}\text{Li}_{0,29}\text{Nb}_2\text{O}_9$ was synthesized with the purpose of search of materials with high ionic conductivity. The crystal structure is defined using both x-ray and neutron diffraction data. The structure of $\text{Bi}_{2,53}\text{Li}_{0,29}\text{Nb}_2\text{O}_9$ is orthorhombic with sp. gr. $\text{Cmc}2_1$ and the parameters of an elementary cell $a = 24.849(1) \text{ \AA}$, $b = 5.4536(3) \text{ \AA}$, $c = 5.4619(2) \text{ \AA}$ (x-ray data were indexed in tetragonal sp. gr. $14/mmm$, $a = b = 3.857 \text{ \AA}$, $c = 24.849 \text{ \AA}$) at $T = 290 \text{ K}$. The compound was investigated in a wide temperature range from 10 up to 870 K. Structural phase transitions in this area of temperatures are not found. The Ritveld refinement was carried out at 10 and 290 K. Under two temperatures coordinates of atoms and thermal factors in the isotropic approach were determined. The analysis of the received data using bond valence calculations is carried out.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR, and supported by INTAS-97-10177.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2001

Редактор Е.В.Калинникова. Макет Н.А.Киселевой

Подписано в печать 19.11.2001

Формат 60 × 90/16. Офсетная печать. Уч.-изд. л. 0,67

Тираж 300. Заказ 52956. Цена 67 к.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
Дубна Московской области