

Синтез новых слоистых соединений висмута со структурой $\text{CsBi}_4\text{TiNb}_3\text{O}_{16}$

Черноухов И.В.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

e-mail: chernoukhovivan@yandex.ru

Bi-содержащие слоистые перовскиты обладают важными прикладными свойствами: сегнетоэлектричество, суперионная оксидная проводимость и др. Одним из наиболее перспективных семейств являются фазы Ауривиллиуса, однако возможности ее дальнейшего развития практически исчерпаны. Эта проблема решается сейчас за счет конструирования структур срастания с оксогалогенидами висмута (фазами Силлена), что приводит к ухудшению и свойств, и термической устойчивости. Альтернативным, ранее не исследованным решением является создание гибридов фаз Ауривиллиуса с оксидными семействами, в частности, фазами Диона-Джекобсона. В настоящей работе поиск таких соединений проводили на основе структур вторых членов гомологических рядов $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{AB}_2\text{O}_7$ и MAB_2O_7 , соответственно. Общая формула $\text{MBi}_2\text{A}_2\text{B}_4\text{O}_{16}$ иллюстрируется найденным нами новым соединением $\text{CsBi}_4\text{TiNb}_3\text{O}_{16}$. Цель текущего этапа состояла в дальнейшем развитии этого семейства путем исследования различных возможностей замещения в его структуре.

Исследовали замещения катионов Bi^{+3} в позиции *A* на схожие по радиусу Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Pb^{+2} , La^{+3} , Pr^{+3} , Nd^{+3} позиций катионов Ti^{+4} на Fe^{+3} , Nb^{+5} с сохранением общей стехиометрии по кислороду. Также рассмотрено замещение Cs^+ на Rb^+ . Все соединения были синтезированы в условиях, близких к таковым при синтезе фаз Диона-Джекобсона. Были получены соединения $\text{Me}^{\text{I}}\text{Bi}_4\text{TiNb}_3\text{O}_{16}$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{Cs}, \text{Rb}$), $\text{CsBi}_3\text{Me}^{\text{II}}\text{Nb}_4\text{O}_{16}$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$), $\text{CsBi}_2\text{Me}^{\text{III}}\text{PbNb}_4\text{O}_{16}$ ($\text{Me}^{\text{III}} = \text{La}, \text{Pr}$). Попытки введения Fe^{+3} в позицию Ti^{+4} не увенчались успехом. Соединения рубидия термически существенно менее устойчивы, для их получения необходима дальнейшая оптимизация синтетического протокола.

Структура срастания $\text{CsBi}_4\text{TiNb}_3\text{O}_{16}$ аналогично «строительным блокам» $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ является нецентросимметричной, но замена Bi^{3+} в позициях *A* на некоторые катионы приводит к восстановлению архетипной симметрии. Для соединения $\text{CsBi}_2\text{LaBaNb}_4\text{O}_{16}$ была уточнена структура методом Ритвельда ($I4/mmm$, $a = 3.91759(2) \text{ \AA}$, $c = 48.0515(4) \text{ \AA}$, $R_f = 0.057$, $R_p = 0.010$, $\chi^2 = 3.41$). Исследования методом генерации второй гармоники показали большую перспективность данных соединений в качестве высокотемпературных пьезоэлектриков, ввиду химической стабильности и возможности циклического использования.