

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Черноухов И.В., Плохих И.В., Чаркин Д.О.

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

chernoukhovivan@yandex.ru

Титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – один из наиболее перспективных представителей класса слоистых перовскитных сегнетоэлектриков, иначе называемых фазами АуриVILLEЙСА [1]. Кроме высокой температуры Кюри (около 800°C), характерной особенностью титаната висмута является образование многочисленных твердых растворов замещения. Подробно изучены лишь варианты замещения висмута катионы РЗЭ или на катионы с зарядом +2 (щелочноземельные металлы или свинец) с параллельным замещением Ti^{4+} на более высокозарядные Nb^{5+} или Ta^{5+} . Данные о возможности замещения Ti^{4+} другими катионами более разрознены. Целью настоящей работы стало более систематическое исследование возможностей катионного замещения в структуре $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Рассматривали варианты замещения только в подрешетке Ti^{4+} и в обеих подрешетках (Ti^{4+} и Bi^{3+}). Синтез проводили традиционным керамическим методом при $800 - 1050^\circ\text{C}$.

Замещение Ti^{4+} на $\frac{1}{2} (\text{M}^{3+} + \text{M}^{5+})$ реализуется в твердых растворах $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ (устойчив, по нашим данным, до $x \leq 0.6$, в [2] исследован до $x \leq 0.5$) и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x \leq 0.4$, получен нами впервые). Это указывает на возможность введения в структуру заметных количеств других магнито-активных катионов, например, Mn^{3+} или Rh^{3+} , близких по радиусу к Ti^{4+} . Более крупные двухзарядные катионы переходных металлов, например, Co^{2+} , в заметных количествах ввести в структуру $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ не удастся.

Примечательно, что в то время как твердые растворы состава $\text{M}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ (двойное замещение, $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) хорошо известны и обладают достаточной протяженностью [3], попытки замещения Bi^{3+} на близкие по радиусу Na^+ и K^+ (ожидаемый состав $\text{A}_{0.5x}\text{Bi}_{4-0.5x}\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$, $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$) не привели к успеху. В случае $\text{A} = \text{Na}$ этот результат необычен, поскольку существует изоструктурное соединение $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{1.5}\text{Nb}_3\text{O}_{12}$ [4].

Для образца состава $\text{Ba}_{1.25}\text{Bi}_{2.75}\text{Ti}_{1.75}\text{Nb}_{1.25}\text{O}_{12}$, близкого к граничному, уточнена кристаллическая структура ($I4/mmm$, $a = 3.90611(2)\text{\AA}$, $c = 33.8811(3)\text{\AA}$, $R_w = 0.014$, $R_p = 0.016$, $\chi^2 = 2.11$). По сравнению с твердым раствором $\text{Bi}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ [5], она характеризуется существенно большим беспорядком в распределении катионов Bi^{3+} и Ba^{2+} , причем последние находятся в практически правильном кислородном окружении. Этим, по-видимому, можно объяснить, почему архетипная тетрагональная симметрия восстанавливается при замещении Bi^{3+} на Ba^{2+} легче, чем при замещении Bi^{3+} на Sr^{2+} [5].

Литература

1. Hervoches C.H., Lightfoot P., Chem. Mater. 11 (1999) 3359-3364.
2. Tripathy M., Mani R., Gopalakrishnan J., Mater. Res. Bull. 42 (2007) 950–960.
3. Armstrong R.A., Newnham R.E., Mater. Res. Bull. 7 (1972) 1025-1034.
4. Borg S., Svensson G., Bovin J.O., J. Solid State Chem. 167 (2002) 86-96.
5. Zhou Q., Kennedy B.J., Elcombe M.M., J. Solid State Chem. 179 (2006) 3744-3750.