

А. А. Глинская, ст. преп., канд. хим. наук;
Л. А. Башкиров, проф., д-р хим. наук;
Г. С. Петров, доц., канд. хим. наук (БГТУ, Минск)

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ВИСМУТА $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И $3d$ -ЭЛЕМЕНТОВ

Сложные оксиды на основе титаната висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ обладают комплексом интересных электрофизических и магнитных свойств, что приводит к их активному исследованию с целью получения новых практически востребованных материалов. При этом одним из наиболее возможных способов улучшения сегнетомагнитных и ряда других электрофизических свойств материалов на основе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ является легирование этого соединения парамагнитными и сегнетоактивными ионами $3d$ -элементов. В связи с этим в настоящей работе впервые синтезированы и исследованы твердые растворы на основе сегнетоэлектрического $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, в котором ионы Bi^{3+} частично замещены ионами La^{3+} , а ионы Ti^{4+} – парой ионов $\text{Nb}^{5+} - \text{Co}^{3+}$.

Показано, что замещение от 5 до 15 мол.% ионов Bi^{3+} в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ионами La^{3+} , а также ионов Ti^{4+} парой ионов $\text{Nb}^{5+} - \text{Co}^{3+}$ приводит к образованию однофазных твердых растворов замещения $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$ соответственно в указанном концентрационном диапазоне. Установлено, что при замещении ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} значительно меньшего размера, чем ионы Bi^{3+} , происходят изменения в кристаллической решетке, от симметрии которой во многом зависят косвенные обменные взаимодействия, приводящие к магнитному упорядочению. Кроме того, происходит смещение полос поглощения в высокочастотную область, что является следствием уменьшения длин связей $\text{Ti}-\text{O}$ в октаэдрах TiO_6 , и уменьшением углов $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$. При этом характер изменения частот поглощения, обусловленных валентными и деформационными колебаниями, подтверждает образование твердых растворов на основе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Температуры максимумов диэлектрической постоянной на зависимостях в области 950 – 1000 К коррелируют с температурами фазового превращения. Среднее значение коэффициента линейного термического расширения для всех полученных образцов составляет $(10,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. При замещении ионов титана Ti^{4+} парой ионов $\text{Nb}^{5+} - \text{Co}^{3+}$, из которых ионы Nb^{5+} являются сегнетоактивными, а ионы Co^{3+} – магнитоактивными, происходит улучшение сегнетомагнитных и электрофизических свойств.