

Научная статья
УДК 536.63
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.010

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НА СТРУКТУРУ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОВАЛЕНТНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ЛАНТАНОМ ВИСМУТА В ТИТАНАТЕ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Георгий Владимирович Васильев¹, Любовь Тимофеевна Денисова²

^{1,2}Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

¹yormundgard@gmail.com

²antluba@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5593-5159>

Аннотация

Методом твердофазного спекания получены твердые растворы $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$). Порошковой рентгеновской дифракцией определена кристаллическая структура синтезированных фаз. Установлено, что при введении в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ иона La^{3+} при $x \geq 1,2$ происходит изменение кристаллической решетки с ромбической на тетрагональную. С использованием дифференциальной сканирующей калориметрии измерена теплоемкость синтезированных образцов титанатов висмута-лантана в интервале температур 350–900 К. Отмечено, что на температурной зависимости теплоемкости для $\text{Bi}_{3,6}\text{La}_{0,4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_{3,2}\text{La}_{0,8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ наблюдаются экстремумы.

Ключевые слова:

титанат висмута, лантан, высокотемпературная теплоемкость, структура

Для цитирования:

Васильев, Г. В. Исследование влияния на структуру и термические свойства изовалентного замещения лантаном висмута в титанате $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ / Г. В. Васильев, Л. Т. Денисова // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 60–63. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.010.

Original article

STUDY OF THE INFLUENCE ON THE STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES OF ISOVALENT SUBSTITUTION OF BISMUTH IN TITANATE WITH LANTHANUM $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Georgy V. Vasiliev¹, Lyubov T. Denisova¹

^{1,2}Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

¹yormundgard@gmail.com

²antluba@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5593-5159>

Abstract

Solid solutions $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0,4; 0,8; 1,2; 1,6$) were obtained by the method of solid-phase sintering. Powder x-ray diffraction determined the crystal structure of the synthesized phases. It has been found that when the La^{3+} ion is introduced into $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ at $x \geq 1,2$, the crystal lattice changes from orthorhombic to tetragonal. Using differential scanning calorimetry, the heat capacity of the synthesized samples of bismuth-lanthanum titanates was measured in the temperature range of 350–900 K. It was found that extrema are observed on the temperature dependence of the heat capacity for $\text{Bi}_{3,6}\text{La}_{0,4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{3,2}\text{La}_{0,8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Keywords:

bismuth titanate, lanthanum, high temperature heat capacity, structure

For citation:

Vasiliev, G. V. Study of the influence on the structure and thermal properties of isovalent substitution of bismuth in titanate with lanthanum $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ / G. V. Vasiliev, L. T. Denisova // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 60–63. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.010.

Введение

Слоистый титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ является крайним членом гомологического ряда фаз Ауривиллиуса $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ с $m = 3$. Интерес исследователей обусловлен потенциалом применения $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ как сегнетоэлектрика [1, 2], при замещении ионами редкоземельных металлов — как фотокатализатора и люминофорной матрицы [3]. Однако практически отсутствуют работы, посвященные изучению термодинамических свойств титанатов висмута со структурой перовскита, изовалентно допированных редкоземельными металлами.

Целью данной работы является синтез замещенных лантаном титанатов висмута состава $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$), установление структуры полученных соединений и исследование их высокотемпературной теплоемкости.

Результаты исследований

Твердые растворы состава $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$) получали керамическим методом из исходных оксидов Bi_2O_3 , TiO_2 , La_2O_3 . Методика синтеза подобна изложенной в работе [4]. Оксиды предварительно прокаляли при 723 К. Смешали исходные вещества в стехиометрических соотношениях, после чего произвели прокаливание при температурах 1003–1323 К с шагом в 50 К в течение 20 ч при каждой температуре. Выбор начальной температуры обусловлен увеличением подвижности ионов висмута при полиморфном превращении $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (эффект Хэдвала). После каждого прокаливания производили помол в ступке, вакуумировали образцы и прессовали при помощи холодного изостатического пресса при давлении 150 МПа.

Анализ фазового состава полученных образцов проводили при помощи порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker ($\text{Cu-K}\alpha_{1,2}$ -излучение) с линейным детектором VANTEC при комнатной температуре в диапазоне углов 2θ 8–140° с шагом 0,014° с временем накопления сигнала 1 с/шаг. В качестве примера на рис. 1 приведена дифрактограмма образца $\text{Bi}_{3,6}\text{La}_{0,4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Параметры решетки, определенные путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности, представлены в таблице.

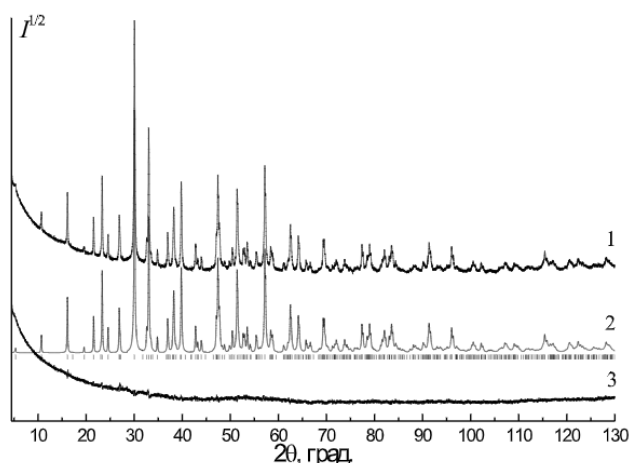


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма $\text{Bi}_{3,6}\text{La}_{0,4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$:

1 — экспериментальные; 2 — расчетные; 3 — разностные профили после уточнения методом Ритвельда. Штрихи указывают расчетное положение рефлексов

Параметры элементарных ячеек $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

x	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	Пространственная группа
0	5,4473	5,4082	32,8180	966,82	$Aba2$, $Z = 4$
0,4	5,4375	5,4147	32,8562	967,37	$Aba2$, $Z = 4$
0,8	3,83323	—	32,9002	483,42	$I4/mmm$, $Z = 2$
1,2	3,82839	—	32,9254	482,57	$I4/mmm$, $Z = 2$
1,6	3,82765	—	32,9316	482,47	$I4/mmm$, $Z = 2$

Примечание. Данные для $x = 0$ были получены нами ранее в работе [5].

Установили, что титанаты лантана-висмута с $x = 0$ и 0,4 характеризуются пространственной группой $Aba2$ ромбической сингонии. Выяснили, что при повышении концентрации лантана в образцах до 0,8 и выше происходит повышение симметрии до тетрагональной с пространственной

группой $I4/mmm$ (рис. 2). Видно, что замещение висмута лантаном приводит к уменьшению объема примитивной ячейки V/Z с 241,70 до 241,2350 Å³ от $x = 0$ до 1,6 соответственно.

Влияние температуры на теплоемкость титанатов $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$) $C_p = f(T)$ исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 Jupiter (NETZSCH, Германия). Экспериментальные данные в интервале температур 350–900 К представлены на рис. 3.

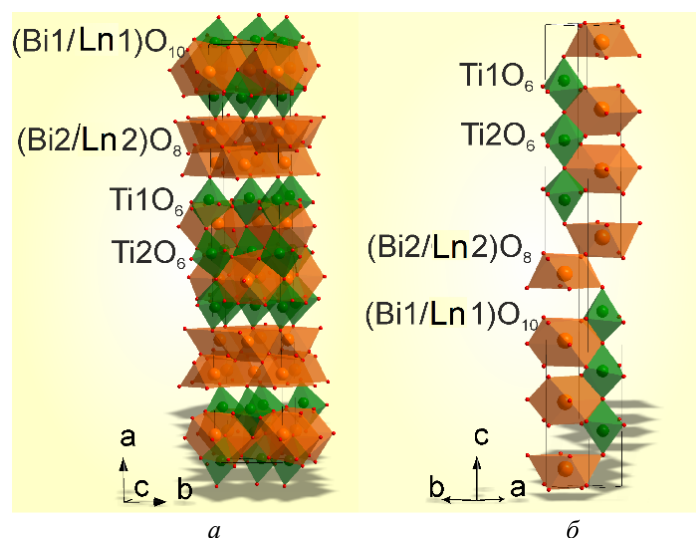


Рис. 2. Кристаллическая структура соединений $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$): a — низкосимметричная фаза $Aba2$; b — высокосимметричная фаза $I4/mmm$

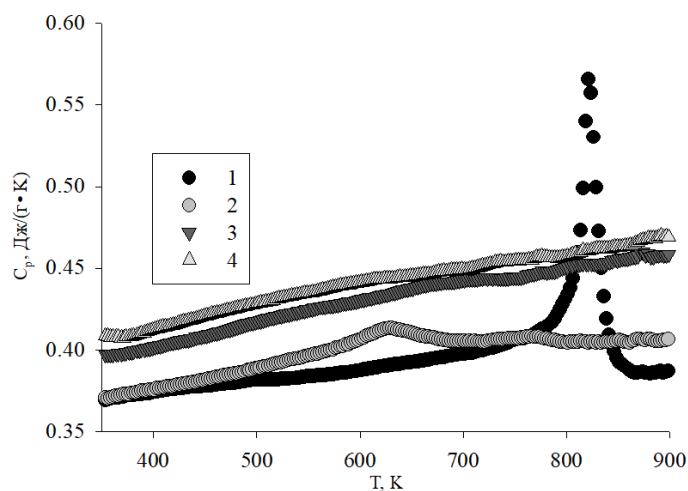


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$: 1 — $x = 0,4$; 2 — $x = 0,8$; 3 — $x = 1,2$; 4 — $x = 1,6$

Из рис. 3 видно, что для твердых растворов с $x = 0,4$ и $0,8$ на кривых $C_p = f(T)$ имеются экстремумы при T_{max} , равные 821 и 630 К соответственно, а при содержании La при $x \geq 1,2$ экстремумов не наблюдается. Подобные зависимости свойственны и исследованным ранее титанатам висмута, замещенным неодимом и празеодимом [6]. Экстремумы на кривых можно объяснить сегнетоэлектрическими фазовыми переходами.

Выводы

Методом твердофазного спекания получены твердые растворы $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$). Параметры решеток определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации

производной разности. Установлено, что при введении в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ иона La^{3+} при $x \geq 1,2$ кристаллическая решетка изменяется с ромбической на тетрагональную. Впервые определены температурные зависимости теплоемкости полученных твердых растворов в интервале температур 350–900 К. Отметим, что на температурной зависимости теплоемкости для $\text{Bi}_{3,6}\text{La}_{0,4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_{3,2}\text{La}_{0,8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ наблюдаются экстремумы, вероятно соответствующие переходу сегнетоэлектрик-параэлектрик.

Список источников

1. Zhang N. Preparation and Properties of the Ferroelectric Materials Based on BIT // *Adv. Mater. Res.* 2013. Vol. 91. P. 146–149.
2. Калинин А. Н. Применение BiFeO_3 и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ в сегнетоэлектрической памяти, фазовращателях фазированной антенной решетки и СВЧ-транзисторах HEMT // *Неорганические материалы*. 2013. Т. 49, № 10. С. 1113–1125.
3. Novel rare earth activator ions-doped perovskite-type $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ phosphors: Facile synthesis, structure, multicolor emissions, and potential applications / G. Wang [et al.] // *J. Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 877. P. 1–12.
4. Ting J. Synthesis and structural studies of lanthanide substituted bismuth-titanium pyrochlores // *J. Solid State Chem.* 2009. Vol. 182. P. 836–840.
5. Теплоемкость соединений системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ / Л. Т. Денисова [и др.] // *Неорганические материалы*. 2020. Т. 56, № 6. С. 630–637.
6. Синтез, структура и теплоемкость твердых растворов $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0,4, 0,8, 1,2, 1,6$) / Л. Т. Денисова [и др.] // *Неорганические материалы*. 2021. Т. 57, № 7. С. 749–754.

References

1. Zhang N. Preparation and Properties of the Ferroelectric Materials Based on BIT. *Advanced Materials Research*, 2013, Vol. 91, pp. 146–149.
2. Kalinkin A. N. *Primenenie BiFeO_3 i $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ v segnetoelektricheskoy pamjati, fazovrashhateljah fazirovannoj antennoj reshetki i SVCh-tranzistorah HEMT* [Application of BiFeO_3 and $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ in ferroelectric memory, phase shifters of a phased array antenna and HEMT microwave transistors]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2013, Vol. 49, No. 10, pp. 1113–1125. (In Russ.).
3. Wang G., Jia G., Wang J., Kong H., Lu Y., Zhang C. Novel rare earth activator ions-doped perovskite-type $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ phosphors: Facile synthesis, structure, multicolor emissions, and potential applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, Vol. 877, pp. 1–12.
4. Ting J. Synthesis and structural studies of lanthanide substituted bismuth-titanium pyrochlores. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, Vol. 182, pp. 836–840.
5. Denisova L. T., Kargin Yu. F., Chumilina L. G., Belousova N. V., Denisov V. M. *Teploemkost' soedinenij sistemy $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$* [Heat capacity of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ system compounds]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2020, Vol. 56, No. 6, pp. 630–637. (In Russ.).
6. Denisova L. T., Chumilina L. G., Kargin Yu. F., Belousova N. V., Denisov V. M., Vasiliev G. V. *Sintez, struktura i teploemkost' tverdyh rastvorov $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$)* [Synthesis, structure and heat capacity of solid solutions $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0,4, 0,8, 1,2, 1,6$)]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2021, Vol. 57, No. 7, pp. 749–754. (In Russ.).

Информация об авторах

Г. В. Васильев — аспирант;
Л. Т. Денисова — кандидат химических наук, зав. кафедрой.

Information about the authors

G. V. Vasiliev — Post-graduate student;
L. T. Denisova — PhD (Chemistry), Head of the Department.

Статья поступила в редакцию 01.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 01.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.