



На правах рукописи

**Краснов Алексей Галинурович**

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ Sc-, In-СОДЕРЖАЩИХ  
ТИТАНАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА**

Специальность: 02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт химии Коми научного центра Уральского Отделения РАН

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент  
**Пийр Ирина Вадимовна**

Официальные оппоненты: **Красненко Татьяна Илларионовна**,  
доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт химии  
твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), ведущий научный  
сотрудник лаборатории оксидных систем

**Ананьев Максим Васильевич**,  
доктор химических наук, ФГБУН Институт  
высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
(г. Екатеринбург), заведующий лабораторией твердооксидных  
топливных элементов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский  
государственный университет»

Защита состоится «03» октября 2017 г. в 13:00 на заседании диссертационного совета  
Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Зал  
диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский  
федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
<http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=270313>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент



Л.К. Неудачина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность и степень разработанности темы работы

Соединения на основе титаната висмута со структурой типа пироклора  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , представляют интерес как потенциально полезные функциональные материалы. Благодаря высокой диэлектрической проницаемости и малым диэлектрическим потерями  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  является перспективным материалом при создании накопительных конденсаторов для динамической памяти с произвольным доступом (DRAM) и в качестве изолирующего слоя для МОП (металл-оксид-полупроводник)-транзисторов [1-2]. Титанат висмута со структурой типа пироклора также применяется как буферный слой для улучшения электрических свойств сегнетоэлектрических материалов [3]. Соединения на основе пироклора титаната висмута благодаря возможности создания высокой дефектности в подрешетках висмута и подвижного кислорода [4] могут быть перспективны как смешанные электронно-ионные проводники в области средних температур [5]. В наноразмерном состоянии  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  обладает высокой фотокаталитической активностью в видимой области спектра [6-7].

Термическая нестабильность  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  при температурах выше  $612\text{ }^\circ\text{C}$  [8], обусловленная неблагоприятным размерным фактором (соотношение радиусов катионов висмута и титана), ограничивает возможность получения его в виде плотной керамики для практического использования. Стабильность пироклора титаната висмута может быть достигнута путем замещения части атомов висмута на атомы других элементов с меньшим ионным радиусом.

В последние годы для стехиометрического  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  установлена структура, изучено диэлектрическое поведение при  $T < 320\text{ }^\circ\text{C}$ , на примере допированных *d*- и *f*-элементами титанатов висмута со структурой типа пироклора показано, что природа и количество допанта оказывает влияние на свойства получаемых соединений. К настоящему времени в литературе отсутствуют сведения о скандий- и индийсодержащих титанатах висмута со структурой типа пироклора. Отсутствуют, также, данные о квантово-химических расчетах параметров этих соединений.

В настоящей работе объектами получения и исследования являются допированные титанаты висмута состава  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ;  $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ;  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$ ). Для синтезированных однофазных соединений со структурой типа пироклора проведено изучение распределение атомов по кристаллографическим позициям, исследование оптических и электрофизических свойств. Выполнен теоретический расчет из первых принципов структурных, электронных и оптических свойств, результаты которого сопоставляются с экспериментальными данными.

Актуальность темы диссертационной работы подтверждена поддержкой исследований грантами РФФИ (проекты 13-03-00132 А; 14-03-31175 мол\_а; № 15-03-09173 А, 16-33-00153 мол\_а), программой Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере У.М.Н.И.К. (договор № 6275 ГУ2/2015 от 30.06.2015). Исследования включены в планы ФГБУН «Институт химии Коми НЦ УрО РАН» по темам «Физико-химические основы технологии керамических и композиционных материалов, включая наноматериалы, на основе синтетического и природного сырья» (регистрационный номер № 01201260994) и «Разработка физико-химических основ и высокоэффективных методов получения новых конструкционных, полифункциональных керамических, полимерных и композиционных материалов, включая наноматериалы, на основе синтетического и природного - минерального и растительного сырья» (регистрационный номер № 115022410061).

### **Цель и задачи работы**

Целью настоящей работы является установление закономерностей влияния допирования скандием, индием на фазовую устойчивость, строение, электрофизические и оптические свойства титаната висмута со структурой типа пирохлора.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определение условий образования однофазных допированных титанатов висмута  $\text{Vi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ;  $\text{Vi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ;  $\text{Vi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$ ) со структурой типа пирохлора, синтез соединений.
2. Установление фазовой стабильности полученных соединений на воздухе и в восстановительных условиях (водород).
3. Исследование распределения атомов допанта ( $\text{Sc}, \text{In}$ ) по катионным позициям структуры пирохлора.
4. Первопринципный квантово-химический расчет структурных, электронных и оптических свойств стехиометрического пирохлора  $\text{Vi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и двух моделей пирохлоров с распределением допантов в позиции висмута и титана:  $\text{Vi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ;  $\text{Vi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$ ).
5. Исследование оптического поглощения титанатов висмута со структурой типа пирохлора  $\text{Vi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$ ) и сопоставление полученных экспериментальных результатов с данными теоретических расчетов.
6. Изучение зависимости электропроводности и диэлектрических параметров титанатов висмута  $\text{Vi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$ ) от концентрации допанта, температуры, влажности атмосферы, определение доли ионной компоненты в общей проводимости.

### Научная новизна

1. Впервые получены скандий- и индийдопированные титанаты висмута со структурным типом пирохлора  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7.8}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.6$ ) и  $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7.8}$ ,  $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$  стабильные на воздухе в широком диапазоне температур, перспективные для использования в качестве компонентов электрохимических устройств и в фотокатализе.

2. Путем сопоставления экспериментальных данных и результатов *ab initio* расчетов установлено, что замещение атомов висмута в структуре пирохлора на атомы Sc или In энергетически благоприятно, тогда как замещение четверти позиций титана не выгодно. Предложен оптимальный вариант распределения атомов допанта по катионным позициям в структуре пирохлора  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7.8}$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$ ).

3. Получены данные о структурных, электронных, оптических свойствах пирохлоров с замещением атомами скандия, индия позиций висмута или титана.

4. В скандий- и индийдопированных титанатах висмута со структурой типа пирохлора при температурах ниже  $400\text{ }^\circ\text{C}$  преобладает электронная проводимость, выше  $400\text{ }^\circ\text{C}$  проявляется кислородно-ионный тип проводимости. В интервале  $p(\text{O}_2)=0.21\text{--}1$  атм среднее значение суммы ионных чисел переноса составляет 0.5 при  $500\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ . Выявлен высокотемпературный высокочастотный релаксационный процесс, однотипный для соединений с разной природой допанта, соотношенный с прыжковым характером кислородной проводимости.

### Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы заключается в установлении влияния процесса допирования скандием и индием на электрофизические и оптические свойства допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора. Полученные результаты по синтезу твердых растворов, их стабильности, изучению электрофизических и оптических свойствах носят справочный характер и расширяют теоретические представления физической химии твердооксидных соединений о взаимосвязи между химическим составом, строением, катионным распределением и свойствами веществ. Результаты исследований могут быть включены в содержание лекций и практических занятий по курсам физической химии, химии твердого тела, кристаллохимии.

Практическая значимость полученных результатов обуславливается потенциальными областями применения Sc-, In-содержащих титанатах висмута со структурой типа пирохлора. Малые величины диэлектрических потерь и достаточно высокая диэлектрическая постоянная позволяют рекомендовать данные соединения как высокочастотные фильтры и диэлектрические слои. Поглощение в видимом диапазоне электромагнитного спектра допированными

титанатами висмута обуславливает возможность их применения как фотокаталитически активных материалов. Благодаря смешанной электронно-ионной проводимости данные материалы могут быть перспективны как компоненты электронных и электрохимических устройств (мембран, газовых сенсоров).

### **Методология и методы исследования**

Синтез скандий-, индийсодержащих титанатов висмута проведен твердофазным способом. Фазовый состав образцов изучен методом порошковой рентгеновской дифракции, уточнение структуры выполнено методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Морфология поверхности, пористость и дисперсность образцов исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Элементный состав определяли в ходе энерго-дисперсионного микроанализа и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определена стабильность синтезированных соединений в атмосферах воздуха и водорода. Методом спектроскопии оптического поглощения получены спектры поглощения образцов. Электрофизические характеристики соединений исследованы двухзондовым методом при переменном токе и методом импеданс-спектроскопии. Квантово-химические расчеты проведены в рамках теории функционала плотности методом проекционных присоединенных волн по программе VASP с обобщенной градиентной аппроксимацией обменно-корреляционного функционала в форме PBE.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Условия образования скандий- и индийсодержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора. Области гомогенности твердых растворов замещения  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7.8}$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$ ).

2. Энергия образования, устойчивость, электронное строение допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора по результатам *ab initio* расчетов.

3. Модели распределения атомов допантов (скандий, индий) по катионным позициям структуры пирохлора.

4. Влияние допирования титаната висмута  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  атомами скандия и индия на электрофизические характеристики.

5. Поглощение электромагнитного излучения допированными титанатами висмута в оптическом диапазоне по результатам теоретического расчета и экспериментального исследования.

6. Смешанный тип проводимости  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7.8}$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$ ).

**Апробация.** Результаты работы представлены на научных конференциях: 22-ая Всероссийская научная конференция ИГ Коми НЦ УрО РАН «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента» (г. Сыктывкар, 2013), II Всероссийская научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Человек и окружающая среда», (Сыктывкар, 2014), III Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (г. Черноголовка, 2015), Всероссийская научная конференция с международным участием «Второй Байкальский материаловедческий форум» (г. Улан-Удэ и оз. Байкал, с. Гремячинск, 2015), 15<sup>th</sup> European conference on solid state chemistry, (Vienna, Austria, 2015), 10-ый Всероссийский семинар с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (г. Санкт-Петербург, 2015), Вторая Всероссийская конференция (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов», (г. Новосибирск, 2015), Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов» (г. Сыктывкар, 2015-2016), IX Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы» (г. Сыктывкар, 2016), 13-е международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (г. Черноголовка, 2016), 12th international symposium on systems with fast ionic transport (ISSFIT-12), (Kaunas, Lithuania, 2016), Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016», включая XI Семинар СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (г. Екатеринбург, 2016), XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, (г. Екатеринбург, 2016).

#### **Личный вклад автора**

Синтез и аттестация свойств исследуемых соединений, наработка экспериментальных данных, обработка и представление результатов были выполнены автором.

Аттестация синтезированных соединений была проведена сотрудниками Института химии Коми НЦ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП "Химия".

Квантово-химические расчеты из первых принципов выполнены автором в лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. профессора А.Л. Ивановского Института химии твердого тела УрО РАН под руководством вед. науч. сотр., канд. физ-мат. наук Шеина И.Р.

Съемка спектров оптического поглощения и низкотемпературная импеданс-спектроскопия выполнены на базе ресурсных центров «Оптические и лазерные

методы исследования вещества» и «Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники» СПбГУ (г. Санкт-Петербург).

Исследование диффузии кислорода в образце  $\text{V}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  методом изотопного кислородного гетерообмена выполнено в лаборатории В.А. Садыкова Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Диссертант лично участвовал в обсуждении и интерпретации экспериментальных данных, апробации полученных результатов, занимался подготовкой публикаций по тематике данной работы.

### **Публикации**

Основные результаты диссертации представлены в 20 печатных работах, включая 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы, приложений. Материал изложен на 152 страницах машинописного текста, содержит 50 рисунков, 20 таблиц. Список цитируемой литературы включает 133 наименования.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и задачи исследования, отмечена научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** представлен обзор литературы по теме работы. В обзоре описываются особенности строения титаната висмута со структурой типа пироклора  $\text{V}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и его устойчивость. Представлены результаты квантово-химического моделирования из первых принципов свойств стехиометрического и допированного  $\text{V}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , выполнено обобщение результатов изучения оптических свойств висмутсодержащих соединений со структурой типа пироклора и констатируется высокая фотокаталитическая активность соединений на основе  $\text{V}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , обоснованная как теоретическими, так и экспериментальными работами. В главе проанализированы электрофизические свойства полученных ранее термостабильных допированных титанатов висмута перспективных как материалы, обладающие высокой диэлектрической проницаемостью, низкими диэлектрическими потерями, смешанной электронно-ионной (кислородной, протонной) проводимостью. Отмечено отсутствие в литературе данных по исследованию титанатов висмута со структурой типа пироклора допированных скандием или индием.

**Во второй главе** изложены условия твердофазного синтеза образцов, описаны методы аттестации и изучения свойств Sc, In-содержащих титанатов висмута со



структурой пирохлора, а также приведены используемые методы квантово-химических расчетов.

Твердофазным способом проведен синтез образцов:  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0.2 \leq x \leq 1$ );  $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ;  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$ ). Постадийный обжиг на воздухе с промежуточным перетирированием проводили в температурном режиме: 650 °C (5 ч); 850 °C (5 ч); 1000 °C (5 ч); 1100 °C (12 ч); 1150 °C (12 ч).

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошковых образцов выполнен с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000 ( $\text{CuK}_\alpha$  - излучение  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ , угловой интервал от 10 до 100 °, шаг – 0.05 °, время экспозиции 2 секунды). Уточнение структуры методом полнопрофильного анализа Ритвельда выполнено с использованием пакета программ FullProf.

Морфология поверхности, пористость и дисперсность образцов исследована методом сканирующей электронной микроскопии (прибор TESCAN VEGA 3 SBU). Локальный элементный состав определяли методом энерго-дисперсионного микроанализа (EDS), используя приставку X-act (Oxford Instruments).

Химический анализ образцов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) осуществлен с помощью спектрометра Spectrociros.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) соединений проведена на приборе дериватограф Netzsch STA 409 PC/PG в области температур 25–1300 °C, скорость нагрева – 5 град/мин в воздушной атмосфере и атмосфере водорода.

Значения пикнометрической плотности однофазных образцов определены по методике ГОСТ 2211-65. Определение кажущейся плотности, открытой, закрытой и общей пористости образцов в виде таблеток после завершающей стадии обжига выполнено согласно ГОСТ 2409-2014.

Спектры поглощения для соединений  $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$ ) записаны на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 1050 в диапазоне длин волн 190–1100 нм с использованием интегрирующей сферы 150 mm InGaAs.

Для исследования электрофизических свойств торцы таблетированных образцов (толщина 1–2 мм, диаметр 12–13 мм) покрывали серебряной пастой методом вжигания. Температурные зависимости емкости ( $C_p$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) снимали в интервале температур 200–750 °C при частотах налагаемого поля  $f = 1\text{--}200 \text{ кГц}$  (измеритель RLC МТ-4090 и анализатор иммитанса E7-28, верхняя граница измеряемого сопротивления 500 и 100 МОм соответственно). Измерения выполнены в атмосфере влажного и сухого воздуха. Влажный воздух создавали путем его продувки через дистиллированную воду при комнатной температуре. Измерения проведены в режиме охлаждения после предварительного нагрева таблеток до 750 °C. Среднее значение суммы ионных

чисел кислородного переноса определено методом электродвижущей силы (ЭДС) при  $p(\text{O}_2) = 0.21\text{--}1$  атм.

Методом импеданс-спектроскопии проведено изучение образцов в диапазоне частот 1 Гц–1 МГц и интервале температур 200–750 °С (импедансметр Z-1000P «Elins»), пределы измерений импеданса от 0.05 Ом до 50 МОм). Для образца состава  $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  измерения методом импеданс-спектроскопии проведены с использованием ALPHA-AT анализатора (Novocontrol) с пассивной BDS 1200 ячейкой в диапазоне частот 1 Гц–1.5 МГц с потенциалом 100 мВ. В качестве материала электродов наносили платину. Измерения проведены в воздушной атмосфере в интервале температур 190–700 °С в режиме охлаждения, после предварительного нагревания до 700 °С. Изучение электрофизических свойств в области температур от минус 150 до плюс 100 °С проводили на диэлектрическом спектрометре Novocontrol BDS. В качестве электродов на торцы таблеток наносили проводящий лак на основе серебра. Измерения проведены в цикле охлаждения от 100 °С до минус 150 °С с шагом 25 °С в диапазоне частот 1 Гц–10 МГц. Анализатор ALPHA-AT, используемый в приборах Novocontrol BDS, характеризуется диапазоном измерения импеданса от  $10^{-3}$  Ом до  $10^{15}$  Ом.

Подвижность кислорода и его способность к обмену на поверхности исследована с помощью температурно-программированного изотопного обмена (ТРИЕ) с молекулами  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  в проточном и закрытом реакторе.

Теоретические расчеты энергетических, структурных и электронных параметров проведены в рамках теории функционала плотности DFT (density functional theory) методом проекционных присоединенных волн PAW (Projector Augmented Wave) по программе Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) с обобщенной градиентной аппроксимацией GGA (Generalized Gradient Approximation) обменно-корреляционного функционала в форме PBE. Было рассмотрено пять моделей со структурой типа пирохлора:  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$ ). Допирование моделировали замещением в 22-атомной ячейке  $\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  атома Bi (Ti) атомом Sc или In. В расчетах использовали энергию *cut-off* в 400 эВ и *k*-сетку размером  $8 \times 8 \times 8$ . Оптимизацию параметров решетки и координат ионов проводили до тех пор, пока остаточные силы на атомах не становились меньше чем 0.5 мэВ/Å. После проведения оптимизации геометрии выполнены расчеты полной и парциальных плотностей состояний и зонной структуры. Расчет спектров поглощения проведен методом DFPT (Density Functional Perturbation Theory) при помощи преобразования Крамерса-Кронинга, интегрируя мнимую часть диэлектрической функции.

**В третьей главе** приведены результаты и обсуждения экспериментального и теоретического изучения свойств Sc-, In- допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора.

В ходе синтеза твердофазным способом получено 10 составов скандий- и индийсодержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора:  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2; 0.4; 0.5; 0.6$ );  $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ , где  $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$  (рисунок 1).

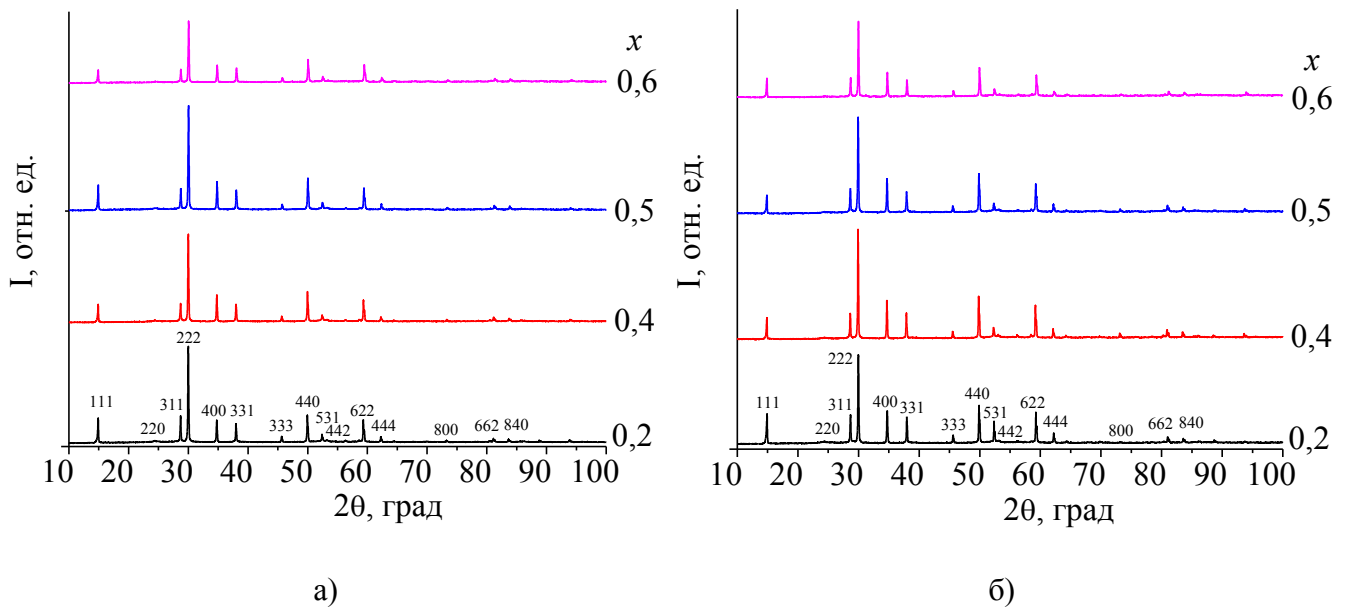
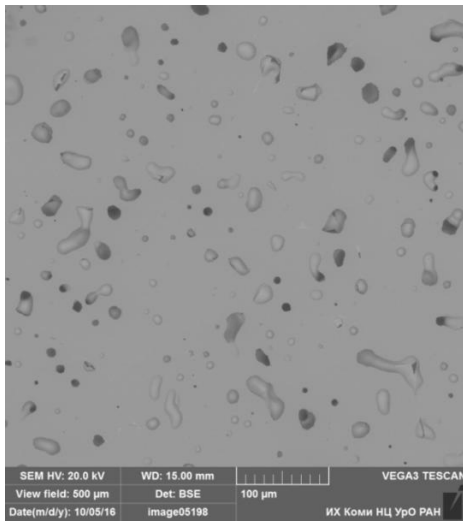


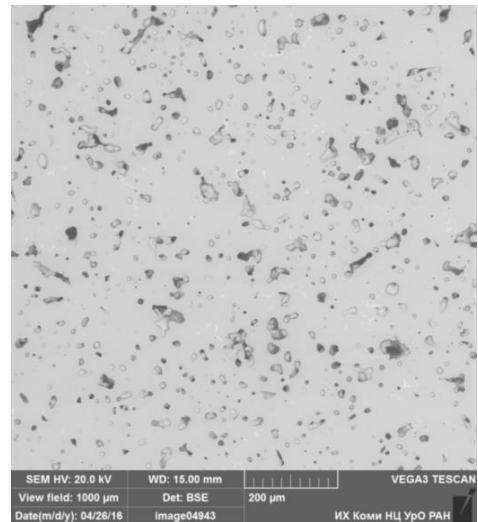
Рисунок 1 – Рентгенограммы образцов  $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ , (а);  $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (б).

Для составов, предусматривающих допирование в позиции титаната, показано, что формирование структуры пирохлора не происходит. При синтезе однофазных соединений элементный состав продуктов сохраняется близким к заданному. Так, для образца  $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$  химическая формула, рассчитанная по результатам АЭС-ИСП анализа, имеет вид:  $\text{Bi}_{1.71\pm 0.02}\text{In}_{0.42\pm 0.01}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ . По результатам ДСК исследований установлено, что допированные пирохлоры стабильны в воздушной атмосфере вплоть до температур плавления ( $T_{nl} > 1200^\circ\text{C}$ ). В условиях восстановительной атмосферы стабильность соединений ограничена процессом восстановления висмута, начинающимся при  $300^\circ\text{C}$ . В ходе высокотемпературного спекания были получены плотные таблетированные керамические образцы (относительная плотность  $\sim 90\%$ ) для выполнения электрофизических измерений (рисунок 2).

При уточнении структуры рассматривали различные варианты распределения атомов допанта по катионным позициям структуры пирохлора с учетом смещений А-атомов, атома кислорода  $\text{O}'$  и без смещений. Оптимальные результаты полнопрофильной обработки соединений  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  получены для варианта предполагающего распределение всех атомов допанта в  $\text{A}(\text{Bi})$ -позиции, отсутствие вакансий в катионной А- и в кислородной  $\text{O}'$  подрешетках, учитывая смещения атомов висмута и допанта из позиций  $16c$  в позиции  $96g$ , а атомов  $\text{O}'$  из позиций  $8a$  в позиции  $32e$  (таблица 1). Моделирование распределения атомов допанта в позиции титана приводило к ухудшению факторов соответствия.



а)



б)

Рисунок 2 – СЭМ-изображение шлифованной поверхности керамики: а)  $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ ; б)  $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ .

Таблица 1 – Результаты полнопрофильной обработки дифрактограммы  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  для модели, в которой все атомы скандия распределены в А-позициях с учетом смещения А-атомов из 16с в 96g, атомов О' из 8а в 32е

Атом	Положение	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{iso}, \text{Å}^2$	Заселенность
$\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$						
Bi/Sc	96g	0.014	0.014	-0.025	0.01	0.75/0.25
Ti/Sc	16d	0.5	0.5	0.5	1.54	1/0
O	48f	0.125	0.125	0.422	0.1	1
O'	32e	0.270	0.270	0.270	0.1	1
$a = 10.3104 \text{ Å}; R_p = 4.86 \%; R_{wp} = 6.33 \%; \chi^2 = 2.39$						
$\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$						
Bi/In	96g	0.014	0.014	-0.025	0.01	0.75/0.25
Ti/In	16d	0.5	0.5	0.5	0.57	1/0
O	48f	0.125	0.125	0.437	0.10	1
O'	32e	0.269	0.269	0.269	0.10	1
$a = 10.3269 \text{ Å}; R_p = 5.25 \%; R_{wp} = 7.07 \%; \chi^2 = 2.68$						

Сопоставление теоретической и пикнометрической плотности соединений  $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  при  $x = 0.2-0.4$  ( $M = \text{Sc}, \text{In}$ ) позволяет сделать вывод, что атомы Sc и In попадают в позиции висмута. Для составов  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  при  $x = 0.5-0.6$  атомы допанта заполняют все вакантные позиции висмута и частично попадают в позиции титана. Полученные результаты сравнения плотностей для всех соединений согласуются с результатами профильного анализа, что свидетельствует об адекватном выборе модели распределения атомов допанта.

В ходе расчетов из первых принципов были рассмотрены пять моделей пироксенов: стехиометрический  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ; замещенные по позициям Bi или Ti (25% ат.) пироксены  $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$  ( $M = \text{Sc}, \text{In}$ ). Рассчитанный

параметр элементарной ячейки  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  согласуется с экспериментальным значением  $10.3591 \text{ \AA}$  из работы [8]. Значения оптимизированных и экспериментально установленных в ходе данной работы параметров ячеек  $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$ ) близки и коррелируют с величинами радиусов ионов  $\text{Sc}$  и  $\text{In}$ , замещающих висмут:  $R_{\text{ion}}(\text{Bi}) = 1.17 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{ion}}(\text{Sc}) = 0.87 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{ion}}(\text{In}) = 0.92 \text{ \AA}$  (таблица 2). Параметры ячеек замещенных соединений во всех случаях, включая составы  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$  при  $x = 0.2\text{--}0.6$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$ ), оказываются меньшими, чем параметр ячейки для  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Полученные результаты свидетельствуют о том, что замещение позиций  $\text{Bi}$  элементами с меньшим ионным радиусом ( $\text{Sc}, \text{In}$ ) является одним из факторов стабилизации фазы пирохлора.

Рассчитанные энергии образования фаз для  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  являются отрицательными, т.е. замещение атомов  $\text{Bi}$  на атомы  $\text{Sc}$  или  $\text{In}$  является энергетически предпочтительным процессом (таблица 3). Для  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_7$  эти энергии положительны и, следовательно, энергетически устойчивой кристаллической структуры типа пирохлора для данных составов не существует, что подтверждается экспериментальными результатами по синтезу соединений указанных составов.

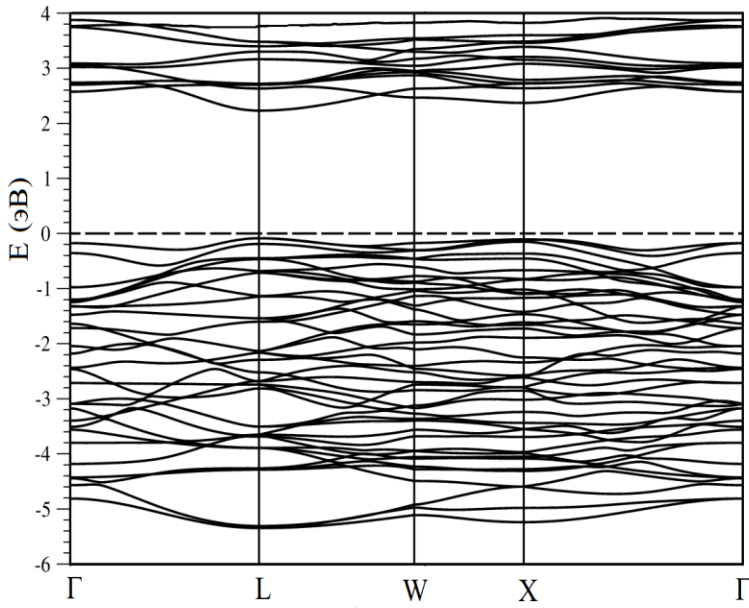
Таблица 2 – Параметры элементарной ячейки  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и замещенных титанатов висмута

Состав	$a$ (расчет), $\text{\AA}$ (0 K)	$a$ (эксперимент), $\text{\AA}$
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	10.3223	10.3591 (2 K) [8] 10.3795 (290 K)[8]
$\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	10.2086	10.3104±0.0001 (298 K)
$\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	10.2136	10.3269±0.0002 (298 K)
$\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_7$	10.4440	–
$\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_7$	10.4663	–

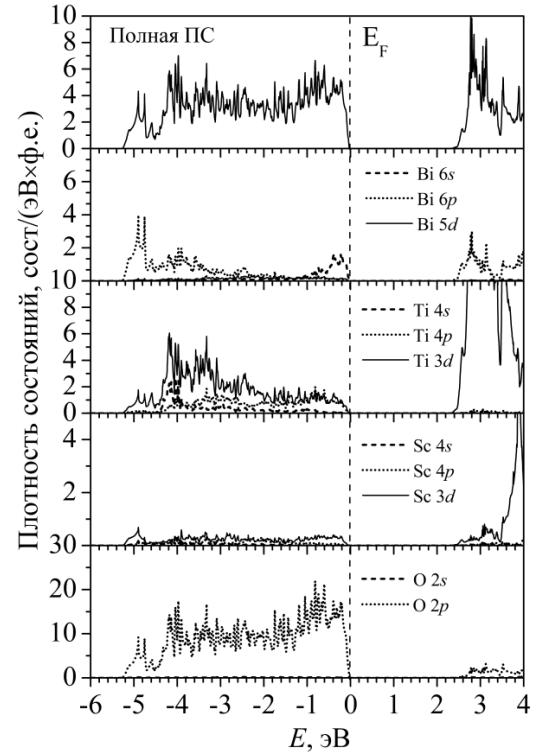
Таблица 3. – Энергия образования фаз замещенных титанатов висмута

Фаза	$\Delta E$ , эВ/форм. ед.
$\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	-2.67
$\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	-0.25
$\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_7$	0.41
$\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_7$	2.84

На рисунках 3 и 4 представлены результаты расчетов энергетического зонного строения и плотностей электронных состояний для  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Величина запрещенной щели для  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  (рисунок 3а) составляет  $2.32 \text{ эВ}$  вдоль направления  $L$  (прямой электронный переход). При замещении атомов висмута на скандий его  $3d$ -состояния участвуют в формировании валентной зоны и зоны проводимости (рисунок 3б) при этом вклад  $\text{Sc } 4s$ -,  $\text{Sc } 4p$ - состояний в этих зонах незначителен. Для случая  $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ , электронный переход будет непрямым ( $X - L$ ) со значением энергии  $2.21 \text{ эВ}$  (рисунок 4а). Анализ плотностей состояний показал, что  $\text{In } 5s$ - и  $\text{In } 5p$ - состояния участвуют в формировании валентной зоны и частично зоны проводимости (рисунок 4б), при этом вклад  $4d$ -орбиталей незначителен.

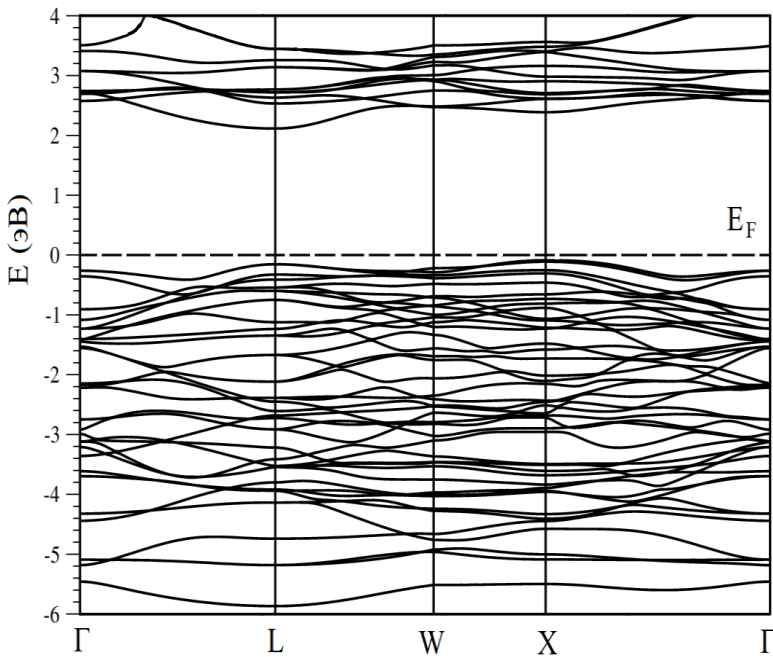


а)

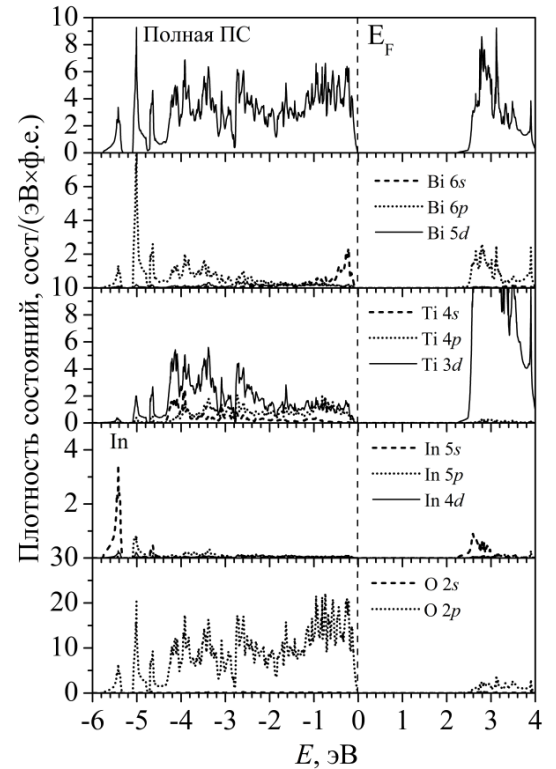


б)

Рисунок 3 – Энергетические зоны (а); полная и парциальные плотности электронных состояний (б)  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ .



а)



б)

Рисунок 4 – Энергетические зоны (а); полная и парциальные плотности электронных состояний (б)  $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ .



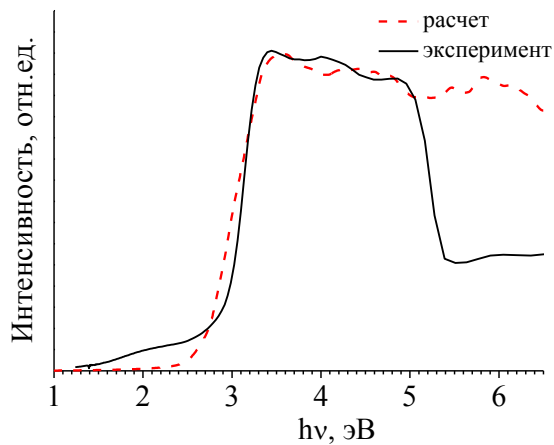


Рисунок 5 – Спектры оптического поглощения  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$

Экспериментальные величины запрещенной зоны близки с рассчитанными значениями, однако величины, полученные в рамках DFT расчетов, оказываются немного меньше (таблица 4).

Таблица 4 – Величины запрещенной щели замещенных титанатов висмута по данным оптического поглощения и по результатам расчетов DFT

Соединение	$E_g$ (эксперимент), эВ		$E_g$ (теория), эВ	
	прямой переход	непрямой переход	прямой переход	непрямой переход
$\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	3.05	2.70	2.32 (L→L)	2.25 (X→L)
$\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	2.97	2.60	2.24 (X→X)	2.21 (X→L)

Согласно величинам энергии запрещенной щели титанаты висмута со структурой типа пироклора допированные скандием и индием можно отнести к классу диэлектриков. Рассмотренные допированные пироклоры  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  перспективны как вещества фотокаталитически активные в видимом диапазоне излучения.

Для изучения электрофизических свойств Sc-, In-содержащих титанатов висмута использовали спеченные в виде таблеток образцы с относительной плотностью 86–92 %. Величины проводимости образцов находятся в пределах измерений использованных установок и хорошо воспроизводятся. Установлено, что соединения характеризуются проводимостью в диапазоне от  $10^{-9}$  до  $10^{-3}$  См/см при температурах 200–750 °С (рисунок 6). До 400 °С реализуется преимущественно электронная проводимость со значением энергии активации ~0.40 эВ. Выше 400 °С энергия активации проводимости изменяется в пределах от 0.88 до 1.47 эВ. Для скандий- и индийсодержащих пироклоров при увеличении содержания допанта наблюдается возрастание проводимости и уменьшение энергии активации во всем исследованном диапазоне температур. Рост проводимости при увеличении количества допанта от 0.2 до 0.4 (изовалентное

Спектры поглощения  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ , представленные на рисунке 5, показывают хорошее совпадение экспериментальных данных и результатов теоретических расчетов DFT в области энергий 1–5 эВ. Найдено, что для обоих соединений  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  экспериментальные и расчетные спектры поглощения коррелируют. Максимальное поглощение наблюдается в области энергий излучения 3–5 эВ или 250–410 нм.

замещение) может быть вызван увеличением количества мобильного атомов кислорода.

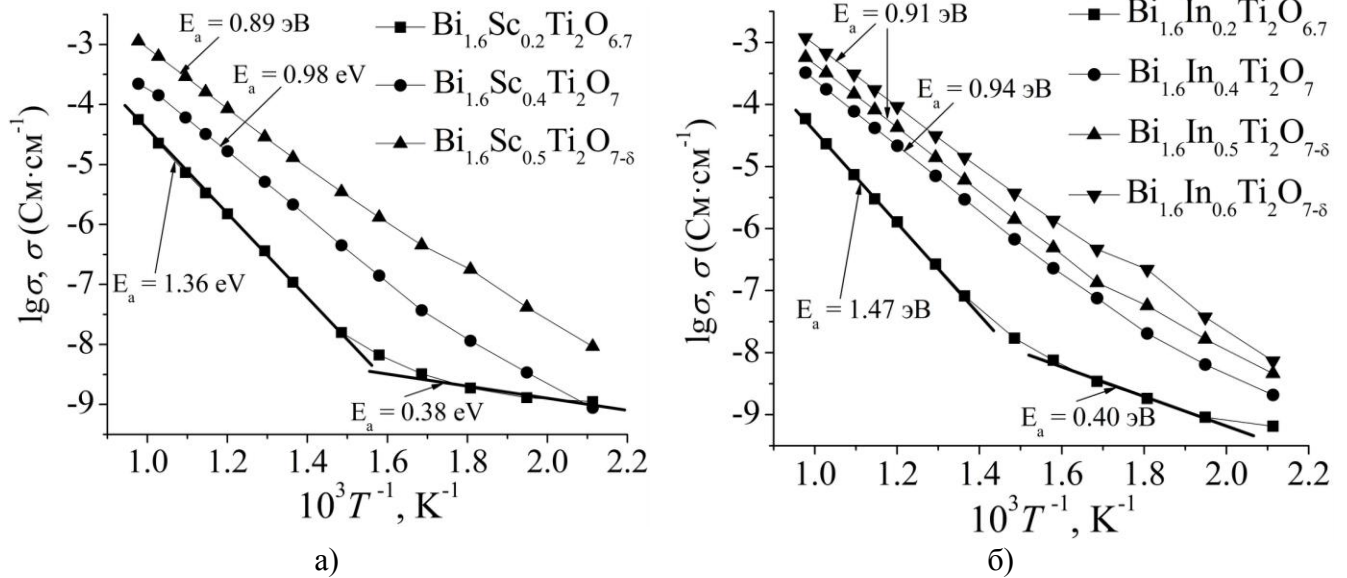


Рисунок 6 – Температурные зависимости проводимости а)  $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ; б)  $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  при частоте 1 кГц.

В интервале парциального давления кислорода  $p(\text{O}_2) = 0.21\text{--}1$  атм среднее значение суммы ионных чисел переноса с ростом температуры увеличивается и выходит на плато при  $500\text{--}550$  °С (рисунок 7). Увеличение доли допанта ( $x$ ) от 0.2 до 0.4 приводит к увеличению значения

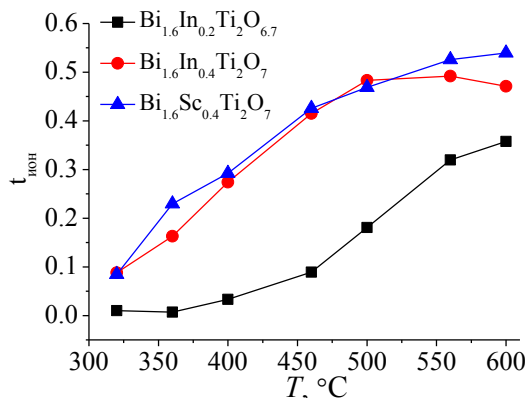
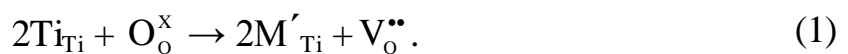


Рисунок 7 – Температурная зависимость среднего значения суммы ионных чисел переноса.

ионных чисел переноса. Энергия активации для соединений  $(\text{Bi}_{1.6}\text{M}_{0.4})\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$ ) в интервале температур  $200\text{--}750$  °С изменяется от 0.94 до 0.98 эВ. Данные значения оказываются близки к энергии активации проводимости для титанатов со структурой типа пирохлора:  $\text{Sm}_{1.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (1 эВ);  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (1.04 эВ);  $(\text{Y}_{1.94}\text{Li}_{0.18})\text{Ti}_2\text{O}_7$  (1.08 эВ). При увеличении концентрации допанта  $x > 0.4$ , часть ионов скандия и индия попадают в позиции титана  $\text{Ti}^{4+}$ . В ходе гетеровалентного замещения компенсация положительного заряда может происходить в результате образования положительно заряженной кислородной вакансии согласно квазихимическому уравнению 1:



Наблюдаемое повышение проводимости и некоторое понижение энергии активации может быть связано с увеличением доли ее электронной составляющей.



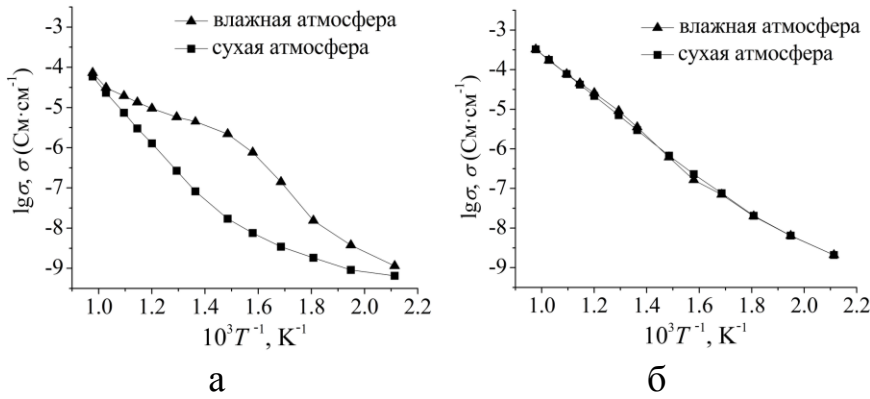


Рисунок 8 – Температурные зависимости проводимости образцов при частоте 1 кГц: а)  $(\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\square_{0.2})\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'_{0.7}$ ; б)  $(\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\square_0)\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'_1$ .

тока, что связано с реализацией протонного транспорта (рисунок 8а). При полном заселении А-позиций катионами Вi и допанта  $(\text{Bi}_{1.6}\text{M}_{0.4}\square_0\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'_1)$ , вакансии в подрешетке O' отсутствуют, и, в этом случае, температурные зависимости проводимости при нагревании во влажной и сухой атмосфере совпадают (рисунок 8б).

Соединения  $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.4; 0.6$ ) и  $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2; 0.4; 0.6$ ) исследовали методом импеданс-спектроскопии в области температур 200–700 °С в диапазоне частот от 1 Гц до 1 МГц. Для  $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  спектр импеданса характеризуется наличием одной дуги полуокружности (рисунок 9), которая хорошо описывается в ходе моделирования, с использованием схемы состоящей из одного параллельно связанного RC-элемента (программа Zview).

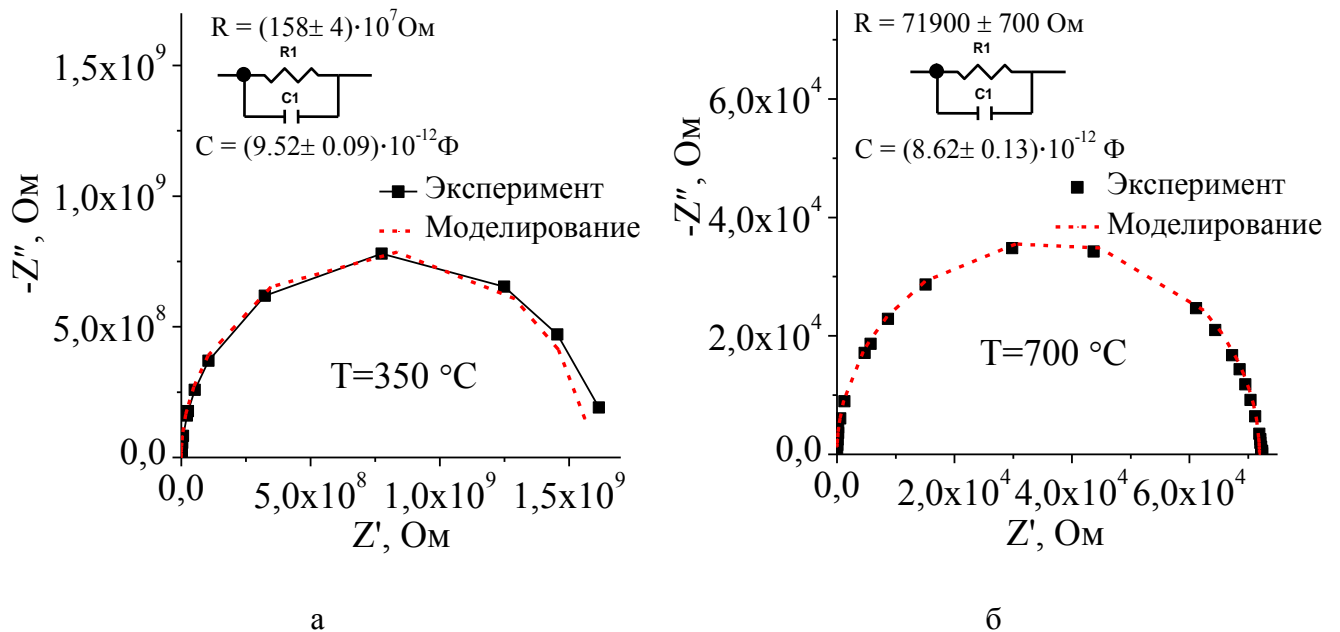


Рисунок 9 – Экспериментальные и теоретические кривые годографов образца  $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  при температурах: а) 350 °С; б) 700 °С.

Для соединений с дефектностью в позициях Вi и, следовательно, с вакансиями в подрешетке O'  $(\text{Bi}_{1.6}\text{M}_{0.2}\square_{0.2})\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'_{0.7}$ , наблюдается увеличение проводимости во влажной атмосфере в области температур 240–640 °С при различных частотах налагаемого переменного

Энергия активации проводимости на постоянном токе, рассчитанная из объемного сопротивления, для  $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  в диапазоне температур (350–700 °C), составляет 1.54 эВ и близка к значению, выявленному при изучении проводимости с помощью моста переменного тока при частоте 1 кГц – 1.47 эВ. Подобные величины энергии активации соотносятся с реализацией проводимости прыжкового типа при наличии кислородных вакансий в структуре пироклора [9].

Высокотемпературный поляризационный процесс выявлен при анализе поведения диэлектрических характеристик для всех Sc-, In-допированных титанатов висмута. На частотных зависимостях вещественной части диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в низкочастотном диапазоне ( $f < 1$  кГц) наблюдается сильная дисперсия (рисунок 10). При высоких частотах ( $f > 100$  кГц) во всех изученных соединениях величины  $\epsilon'$  и  $\text{tg}\delta$  перестают зависеть от частоты и температуры. Аналогичное поведение наблюдалось в диэлектрике висмутсодержащем пироклоре  $\text{Bi}_3\text{Zn}_{1.84}\text{Nb}_3\text{O}_{13.84}$  [9].

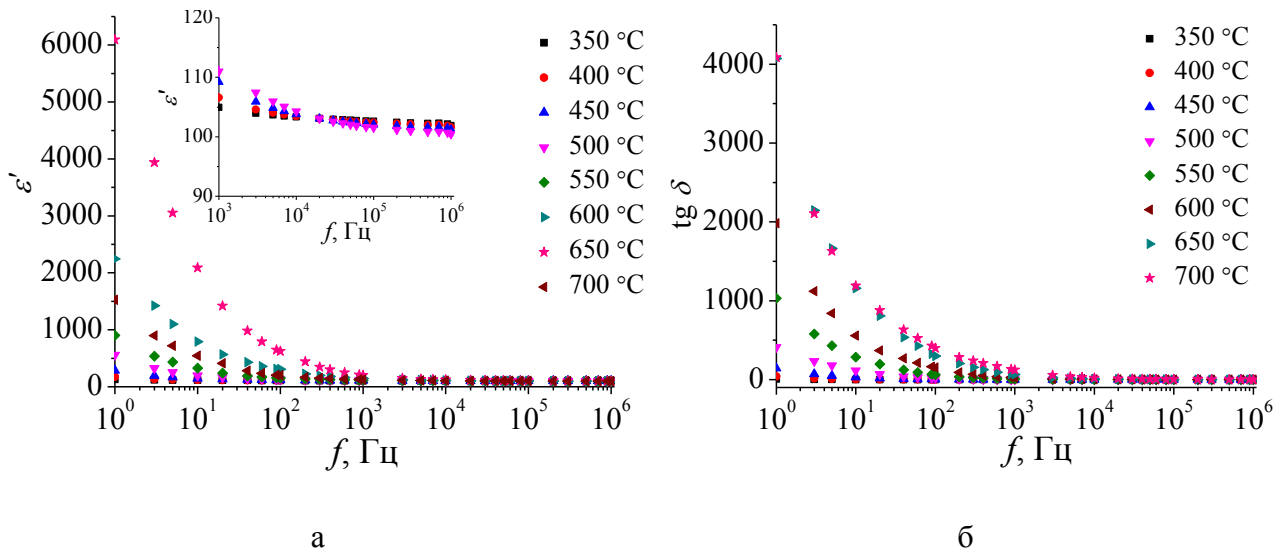


Рисунок 10 – Частотные зависимости для  $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ : а) действительной части диэлектрической проницаемости; б) тангенса угла потерь при различных температурах.

Для детального анализа релаксационного процесса использовали формализм электрического модуля. Исследование зависимости мнимой компоненты электрического модуля  $M''$  от частоты в интервале температур 300–700 °C выявило наличие релаксационных максимумов, которые сдвигаются в область высоких частот при повышении температуры (рисунок 11).

Высота и ширина пиков для каждого из соединений практически не зависят от температуры, следовательно, динамические процессы в образцах однотипны. Ширина пиков на половине высоты для образцов  $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7.6}$  составляет около 1.2 декады логарифма частоты, что близко к значению типичному для дебаевского максимума (1.14 порядка частоты).

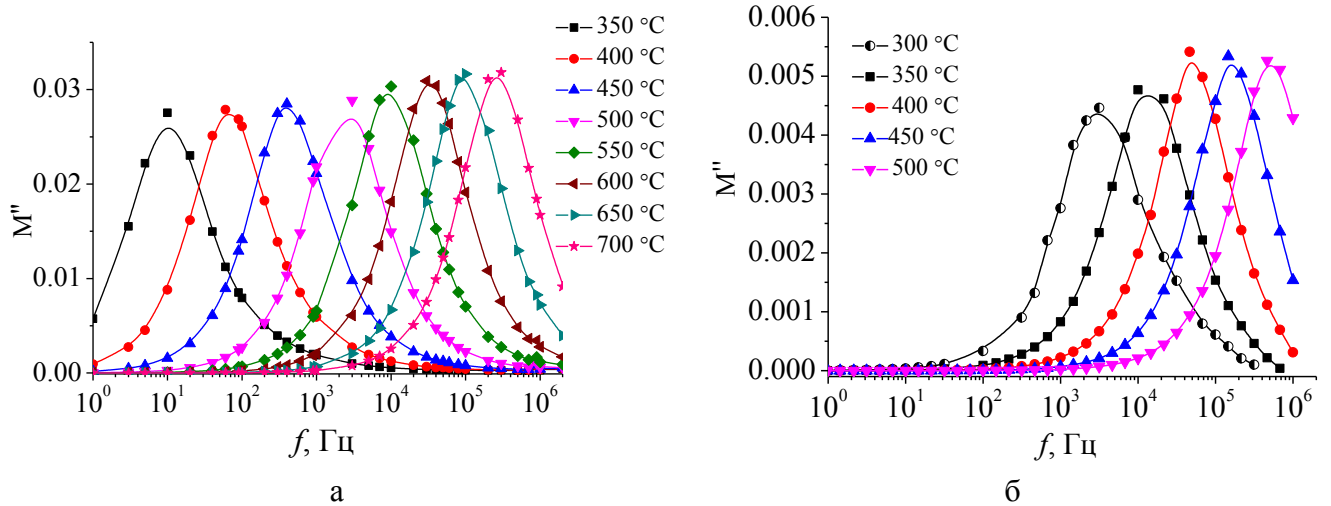


Рисунок 11 – Частотные зависимости мнимой части электрического модуля: а)  $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ ; б)  $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ .

В таблице 5 представлены значения энергии активации релаксационного процесса, значения характеристических частот, найденные по максимумам зависимости мнимой части электрического модуля  $M''(f)$ ; энергии активации проводимости на переменном и постоянном токе ( $\sigma_{\text{DC}}$ , рассчитанная из данных импеданс-спектроскопии).

Таблица 5 – Рассчитанные энергии активации по данным температурной зависимости времен релаксации ( $E_{a(\tau)}$ ) и проводимости ( $E_{a(\Gamma)}$ )

Соединение	$T$ (рел.проц.)	$E_{a(\tau)}$ , эВ	$f_0$ , Гц	$E_{a(\Gamma)}$ (1 кГц), эВ	$E_{a\text{DC}(\Gamma)}$ , эВ
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$	400-600	$1.09 \pm 0.03$	$9.18 \cdot 10^{11}$	$1.08 \pm 0.01$	$1.15 \pm 0.05$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	350-500	$0.66 \pm 0.02$	$1.93 \cdot 10^{10}$	$0.95 \pm 0.01$	$0.68 \pm 0.03$
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	350-700	$1.54 \pm 0.03$	$2.81 \cdot 10^{13}$	$1.47 \pm 0.02$	$1.50 \pm 0.02$
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$	400-600	$1.25 \pm 0.05$	$1.03 \cdot 10^{13}$	$1.05 \pm 0.01$	$1.12 \pm 0.02$
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	300-500	$0.94 \pm 0.02$	$5.34 \cdot 10^{11}$	$1.00 \pm 0.03$	$0.94 \pm 0.01$
$\text{Bi}_3\text{Zn}_{1.84}\text{Nb}_3\text{O}_{13.84}$ [9]	500-850	1.55	$5.5 \cdot 10^{12}$	–	1.59
$\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ [10]	400-700	1.37	$1.65 \cdot 10^{13}$	–	1.37

Для каждого исследованного состава значения энергии активации проводимости находятся в хорошем согласии со значениями энергий активации релаксационного процесса. Это свидетельствует о возможности перескоков носителей заряда (ионов кислорода) на дальние расстояния при высоких температурах и о связи высокотемпературного релаксационного процесса с ионным транспортом.

Возможность кислородного транспорта в допированных титанатах висмута со структурой типа пирохлора была подтверждена с помощью изотопного обмена

[11] на образце  $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ . По результатам исследования установлено, что процесс обмена кислорода начинается при  $T \sim 400^\circ\text{C}$  (рисунок 12).

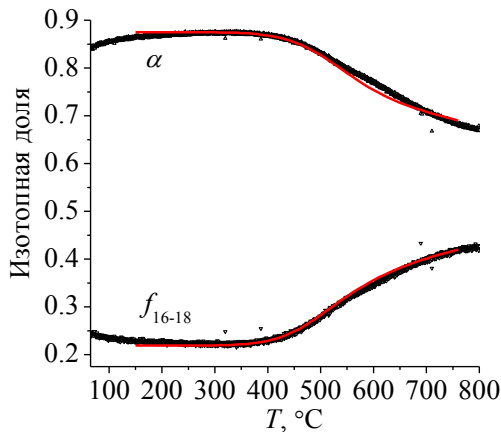


Рисунок 12 – ТРИЕ изотопный обмен с  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  в проточном реакторе для образца –  $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ . Точки – эксперимент, линии – расчет.

Показано, что с точки зрения подвижности кислород решетки однороден, так как характеризуется единственным коэффициентом диффузии во всем объеме ( $1.78 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ ), а энергия активации диффузии равна 0.57 эВ. Таким образом, наблюдаемая высокая кислородная диффузия при  $T > 450^\circ\text{C}$  согласуется с результатами исследования высокотемпературной электропроводимости и подтверждает наличие ионного транспорта в допированных титанатах висмута со структурой пироклора.

Для образцов  $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ ;  $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ ;  $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$  изучены диэлектрические характеристики в низкотемпературной области от минус 150 до плюс  $100^\circ\text{C}$  и диапазоне частот 1 Гц–10 МГц. Результаты исследований низкотемпературного поведения диэлектрических характеристик в Sc-, In-содержащих титанатах висмута со структурой пироклора (таблица 6) позволяют провести сопоставление с данными для стехиометрического  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

Таблица 6 – Диэлектрические характеристики соединений со структурой типа пироклора при 298 К

Соединение	Частота	$\varepsilon'$	$\text{tg}\delta$
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	100 кГц	70	0.0026
	1 МГц	69	0.0035
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	100 кГц	71	0.0065
	1 МГц	71	0.0050
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$	100 кГц	99	0.0043
	1 МГц	98	0.0058
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [12]	100 кГц	115	0.0064
$\text{Bi}_{(1.6-0.8x)}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{(6.4+0.3x)}$ , $x = 0.06-1.8$ [13]	1 МГц	127–64	0.006–0.0007
$\text{Bi}_{(1.6-1.08x)}\text{Nd}_x\text{Ti}_2\text{O}_{(6.4-0.11x)}$ , $x = 0.45-0.67$ [14]	1 МГц	98-87	0.0075

Величины диэлектрической проницаемости в Sc-, In-допированных титанатах висмута сопоставимы с аналогичными величинами для стехиометрического  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и с характеристиками для титанатов висмута допированных иттрием и неодимом. Тангенс угла диэлектрических потерь исследованных соединений оказался ниже, чем указанные литературные значения. Рассматриваемые в данной работе соединения можно рекомендовать как диэлектрические материалы.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые получены однофазные допированные титанаты висмута со структурой типа пирохлора  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7.8}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.6$ ) и  $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7.8}$ ,  $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$ . Установлена их стабильность на воздухе до температуры плавления ( $T_{\text{пл}} \sim 1230\text{--}1290^\circ\text{C}$ ) и в атмосфере водорода до  $350^\circ\text{C}$ .

2. На основании структурного анализа и сопоставления значений пикнометрической и теоретической плотности допированных титанатов висмута предложен оптимальный вариант распределения атомов допанта по катионным позициям структуры пирохлора  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7.8}$ , при котором допант преимущественно заполняет вакантные позиции висмута при  $x \leq 0.4$ . При большем содержании допанта  $x > 0.4$  частично замещаются позиции титана.

3. На основании *ab initio* расчетов установлено, что замещение допантом позиций висмута энергетически благоприятно, способствует образованию структуры типа пирохлора для  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ , что подтверждено синтезом соединений. Для составов  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_7$  соединения со структурой типа пирохлора не образуются, что согласуется с положительными значениями рассчитанных энергий образования.

4. В ходе расчета электронной и зонной структуры определены величины запрещенной щели для прямого – 2.65 эВ ( $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ), 2.42 эВ ( $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) и непрямого 2.31 эВ ( $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) электронных переходов, которые согласуются с величинами, полученными в результате изучения оптического поглощения.

5. По данным спектроскопии оптического поглощения величины оптической запрещенной щели для прямого и непрямого переходов – 3.05 и 2.70 эВ ( $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ), 2.97 и 2.60 эВ ( $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ), находятся в видимом диапазоне ( $E \leq 3.2$  эВ). Соединения перспективны в качестве фотокатализаторов в видимой области спектра.

6. Проводимость допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7.8}$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$ ) обусловлена электронными и ионными (при  $T > 400^\circ\text{C}$ ) носителями заряда и возрастает с увеличением содержания допанта (Sc, In). Релаксационный процесс ( $400\text{--}600^\circ\text{C}$ ), выявленный при анализе диэлектрических характеристик ( $\epsilon'$ ,  $\text{tg}\delta$ ,  $M''$ ), согласуется с прыжковым характером кислородной проводимости.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hardy, A. Properties and thermal stability of solution processed ultrathin, high-k bismuth titanate ( $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) films / A. Hardy, S. Van Elshocht, C. De Dobbelaere, J. Hadermann, G. Pourtois, S. De Gendt, V.V. Afanas'ev, M.K. Van Bael // *Mater. Res. Bull.* – 2012. – V. 47. – P. 511–517.
2. Cho, K.H. Significantly reduced leakage currents in organic thin film transistors with Mn-doped  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  high-k gate dielectrics / K.H. Cho, M.G. Kang, H.W. Jang, H.Y. Shin, C.Y. Kang, S.J. Yoon // *Phys. Status Solidi-Rapid Res. Lett.* – 2012. – V. 6. – P. 208–210.
3. Yang, C.H. Effects of a  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  seeding layer on properties of  $\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin film / C.H. Yang, H.T. Wu, D.M. Yang // *Mater. Lett.* – 2007. – V. 61. – P. 4166–4168.
4. Radosavljevic, I. Synthesis and structure of pyrochlore-type bismuth titanate / I. Radosavljevic, J.S.O. Evans, A.W. Sleight // *J. Solid State Chem.* – 1998. – V. 136. – P. 63–66.
5. Hou, J. Bismuth titanate pyrochlore microspheres: Directed synthesis and their visible light photocatalytic activity / J. Hou, Sh. Jiao, H. Zhu, R.V. Kumar // *J. Solid State Chem.* – 2011. – V. 184. – P. 154–158.
6. Murugesan, S. Robust synthesis of bismuth titanate pyrochlore nanorods and their photocatalytic applications / S. Murugesan, V. Subramanian // *Chem. Commun.* – 2009. – № 34. – P. 5109–5111.
7. Esquivel-Elizondo J.R.  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ : It is not what you have read / J.R. Esquivel-Elizondo, B.B. Hinojosa, J.C. Nino // *Chem. Mater.* – 2011. – V. 23. – P. 4965–4974.
8. Hector, A.L. Synthesis and structural study of stoichiometric  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pyrochlore / A.L. Hector, S.B. Wiggin // *J. Solid State Chem.* – 2004. – V. 177. – P. 139–145.
9. Tan, K.B. High temperature impedance spectroscopy study of non-stoichiometric bismuth zinc niobate pyrochlore / K.B. Tan, C.C. Khaw, C.K. Lee, Z. Zainal, Y.P. Tan, H. Shaari // *Materials Science-Poland.* – 2009. – V. 27. – № 3. – P. 825–837.
10. Nobre, M.A.L. Dielectric dispersion in  $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$  ceramic: a pyrochlore type phase / M.A.L. Nobre, S. Lanfredi // *Mat. Res.* – 2003. – V. 6. – № 2. – P. 157–161.
11. Sadykov, V.A. Temperature-programmed  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  SSITKA for powders of fast oxide-ion conductors: Estimation of oxygen self-diffusion coefficients / V.A. Sadykov, E. Sadovskaya, A. Bobin, T. Kharlamova, N. Uvarov, A. Ulikhin, C. Argirusis, G. Sourkouni, V. Stathopoulos // *Solid State Ionics.* – 2015. – V. 271. – P. 69–72.
12. Turner Ch.G. Dielectric properties and relaxation of  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  / Ch.G. Turner, J. Roberto Esquivel-Elizondo, J.C. Nino // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2014. – V. 97. – P. 1–6.
13. Kunej, S. Dielectric Properties of the  $\text{Bi}_{(1.6-0.8x)}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{(6.4+0.3x)}$  ( $0.03 > x > 2$ ) Pyrochlore Solid Solution / S. Kunej, D. Suvorov // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 92. – P. 959–961.
14. Kunej, S. Dielectric Properties of the Bismuth Neodymium Titanate Pyrochlore Solid Solution / S. Kunej, S.D. Scapin, D. Suvorov // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 95. – P. 1201–1203.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:**

1. Краснов, А.Г. Синтез катионсодержащих титанатов висмута и их фотокаталитические свойства / А.Г. Краснов, М.С. Королева, И.В. Пийр, Т.Е.Короткова // *Известия Коми научного центра УрО РАН.* – 2014. – № 2 (18). – С. 19–23. (0.25 п.л. / 0.15 п.л.).

2. Краснов, А.Г. Синтез и свойства допированных Sc, Mg титанатов висмута со структурой пирохлора / А.Г. Краснов, М.М. Пискайкина, И.В. Пийр // Журнал общей химии. – 2016. – Т. 86. – № 2. – С. 177–184. (0.4 п.л. / 0.28 п.л.).

3. Краснов, А.Г. Протонная проводимость в In, Mg-допированных титанатах висмута со структурой типа пирохлора / А.Г. Краснов, М.М. Пискайкина, И.В. Пийр // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – № 5 (24). – С. 687–692. (0.3 п.л. / 0.24 п.л.).

4. Краснов, А.Г. Экспериментальное исследование и ab initio расчет свойств Sc, In-допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора / А.Г. Краснов, И.Р. Шеин, И.В. Пийр // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – № 3. – С. 483–490. (0.35 п.л. / 0.28 п.л.).

5. Krasnov, A.G. The conductivity and ionic transport of doped bismuth titanate pyrochlore  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (M – Mg, Sc, Cu) / A.G. Krasnov, I.V. Piir, M.S. Koroleva, N.A. Sekushin, Y.I. Ryabkov, M.M. Piskaykina, V.A. Sadykov, E.M. Sadovskaya, V.V. Pelipenko, N.F. Ereemeev // Solid state ionics. – 2017. – V. 302. – P. 118–125. (0.4 п.л. / 0.2 п.л.).

#### **Материалы и тезисы докладов научных мероприятий:**

6. Краснов А.Г. Титанат висмута со структурой пирохлора допированный катионами скандия, индия (III) / А.Г. Краснов, А.Н. Мартюшева, И.В. Пийр // Материалы 22-й научной конференции Института геологии Коми НЦ УрО РАН “Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента”. – г. Сыктывкар. – 2013. – С. 92–94. (0.15 п.л. / 0.12 п.л.).

7. Краснов А.Г. Керамический синтез и электрофизические свойства Sc и In-содержащих титанатов висмута со структурой пирохлора / А.Г. Краснов, А.Н. Мартюшева // Тезисы докладов II Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Человек и окружающая среда”. – г. Сыктывкар. – 2014. – С. 35. (0.05 п.л. / 0.04 п.л.).

8. Краснов А.Г. Протонная проводимость Sc, In, Ga-допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора // Тезисы докладов V Всероссийской молодежной научной конференции “Химия и технология новых веществ и материалов”. – г. Сыктывкар. – 2015. – С. 27–29. (0.15 п.л. / 0.15 п.л.).

9. Краснов А.Г. Высокотемпературная протонная проводимость пирохлоров  $\text{Bi}_{2-y}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (M – Sc, In, Mg) / А.Г. Краснов, И.В. Пийр, М.М. Пискайкина // Сборник тезисов Третьей Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”. – г. Черногловка. – 2015. – С. 97–98. (0.1 п.л. / 0.07 п.л.).

10. Пийр И. В. Особенности строения допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора / И. В. Пийр, М.С. Королева, А. Г. Краснов, Н.А. Секушин, М.М. Пискайкина, Д.А. Королев // Материалы конференции “Второй Байкальский материаловедческий форум”. – г. Улан-Удэ и оз. Байкал, с. Гремячинск. – 2015. – С. 96–97. (0.1 п.л. / 0.04 п.л.).

11. Krasnov A.G. Synthesis and properties of  $\text{Bi}_{2-y}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (M – Sc, In) pyrochlores / A.G. Krasnov, I.V. Piir // Book of Abstracts 15<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry. – Vienna, Austria. – 2015. – P. 261. (0.05 п.л. / 0.04 п.л.).

12. Краснов А.Г. Электронная структура и фазовая стабильность  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , допированного Sc, Ga, In» / А.Г. Краснов, И.Р. Шеин, И.В. Пийр // Тезисы докладов 10-го Всероссийского семинара с международным участием “Термодинамика и материаловедение”. – г. Санкт-Петербург. – 2015. – С. 55. (0.05 п.л. / 0.035 п.л.).

13. Пийр И. В. Влияние допирования титаната висмута со структурой типа пирохлора на термостабильность соединений и ионный транспорт / И. В. Пийр, М.С. Королева, А. Г. Краснов,

М.М. Пискайкина, Н.А. Секушин // Тезисы докладов Второй Всероссийской конференции (с международным участием) “Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов”. – г. Новосибирск. – 2015. – С. 72. (0.05 п.л. / 0.02 п.л.).

14. Краснов А.Г. Определение края фундаментального поглощения в допированных титанах висмута со структурой типа пирохлора / А.Г. Краснов, М.С. Королева, М.М. Пискайкина // Тезисы докладов VI всероссийской молодежной научной конференции “Химия и технология новых веществ и материалов”. – г. Сыктывкар. – 2016. – С. 46. (0.05 п.л. / 0.035 п.л.).

15. Краснов А.Г. Синтез и свойства титанатов висмута допированных Sc, In, Ga со структурой типа пирохлора / А.Г. Краснов, К.О. Киреева, И.В. Пийр // Тезисы докладов IX Всероссийской конференции “Керамика и композиционные материалы”. – г. Сыктывкар. – 2016. – С. 336. (0.05 п.л. / 0.035 п.л.).

16. Пийр И.В. Электронный и ионный транспорт в допированных титанатах висмута со структурой типа пирохлора / И.В. Пийр, М.С. Королева, А.Г. Краснов, М.М. Пискайкина // Тезисы докладов IX Всероссийской конференции “Керамика и композиционные материалы”. – г. Сыктывкар. – 2016. – С. 372–373. (0.1 п.л. / 0.045 п.л.).

17. Краснов А.Г. Синтез, структура и электрофизические свойства  $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (M – Sc, In, Li) / А.Г. Краснов, И.В. Пийр, Н.А. Секушин // Труды 13-ого международного совещания “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”. – г. Черноголовка. – 2016. – С. 70. (0.05 п.л. / 0.035 п.л.).

18. Krasnov A.G. The conductivity and ionic transport in bismuth titanate pyrochlore doped with s-, p-, d-metals (Sc, Mg, In Cu) / A.G. Krasnov, I.V. Piir, M.S. Koroleva, N.A. Sekushin, M.M. Piskaykina, V.A. Sadykov, E.M. Sadovskaya, V.V. Pelipenko, N.F. Ereemeev // 12th international symposium on systems with fast ionic transport (ISSFIT-12). – Kaunas, Lithuania. – 2016. – P. 101. (0.05 п.л. / 0.0275 п.л.).

19. Краснов А.Г. Sc-, In-допированные титанаты висмута со структурой типа пирохлора: экспериментальное и теоретическое исследование свойств / А.Г. Краснов, И.Р. Шеин, И.В. Пийр // Сборник трудов всероссийской конференции “Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016”, включая XI Семинар СО РАН-УрО РАН “Термодинамика и материаловедение”. – г. Екатеринбург. – 2016. – С.187–188. (0.1 п.л. / 0.07 п.л.).

20. Краснов А.Г. Электрические свойства Mg-, Sc-, In-допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора / А.Г. Краснов, И.В. Пийр, М.М. Пискайкина, Н.А. Секушин // Тезисы докладов “XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии”. – г. Екатеринбург. – 2016. – Том 2а. С.379. (0.05 п.л. / 0.035 п.л.).