

*А. В. Климова<sup>1</sup>, З. А. Михайловская<sup>1,2</sup>, Е. С. Буянова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет

<sup>2</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН

e-mail: bbgiongchy@gmail.com

## **СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА (Sr/Ca)<sub>1-1,5x-y</sub>Bi<sub>x+y</sub>Φ<sub>x</sub>Mo<sub>1-y</sub>V<sub>y</sub>O<sub>4</sub> и Sr<sub>1-1,5x-y</sub>Bi<sub>x</sub>Φ<sub>x</sub>Mo<sub>1-y</sub>V<sub>y</sub>O<sub>4-d</sub> С ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРОЙ**

Шеелитоподобные соединения с общей формулой ABO<sub>4</sub>, и в частности молибдаты щелочноземельных металлов, обладают широким спектром физико-химических характеристик. Например, материалы на основе таких соединений могут использоваться как фотокатализаторы и пигменты, ионные проводники, в материалах для СВЧ-приборов, фотолюминесцентных устройств и т. д. Настоящая работа посвящена синтезу, описанию структуры и аттестации общей электропроводности твердых растворов на основе CaMoO<sub>4</sub> и SrMoO<sub>4</sub> со структурой шеелита.

В ходе работы по стандартной твердофазной технологии были получены твердые растворы, отвечающие общим формулам (Ca/Sr)<sub>1-1,5x-y</sub>Bi<sub>x+y</sub>Φ<sub>x</sub>Mo<sub>1-y</sub>V<sub>y</sub>O<sub>4</sub> и Sr<sub>1-1,5x-y</sub>Bi<sub>x</sub>Φ<sub>x</sub>Mo<sub>1-y</sub>V<sub>y</sub>O<sub>4-d</sub>, где Φ – катионная вакансия. Отжиг порошков проводили ступенчато в диапазоне температур 500–700 °С в течение 12 часов на каждой стадии.

Рентгенофазовый анализ образцов был проведен с использованием дифрактометра Bruker Advance D8 (ЦКП «Урал-М» ИМЕТ УрО РАН, детектор VANTEC, CuKα-излучение, Ni-фильтр, θ/θ геометрия) в интервале углов 2θ = 6–120 ° с шагом 0,02103 ° и эффективным временем сканирования 200 с/шаг. Согласно полученным данным, сложные оксиды формируют тетрагональную фазу (пр. гр. I<sub>4/a</sub>) при низких концентрациях висмута до

$(x + y) \leq 0,4$ , при большей концентрации висмута зафиксировано ее сверхструктурное упорядочение в той же пр. гр.  $I_4/a$ . Для образцов состава  $\text{Ca}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Phi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  наблюдается более широкая область гомогенности, чем для  $\text{Sr}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Phi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  и  $\text{Sr}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_x\text{Phi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ . Расчет параметров элементарной ячейки образцов показал, что одновременное допирование висмутом и ванадием приводит к немонотонному росту всех параметров элементарной ячейки для системы на основе  $\text{CaMoO}_4$ . У составов на основе  $\text{SrMoO}_4$  наблюдается сжатие элементарной ячейки.

Структурные изменения молибдатов, замещенных висмутом и ванадием, изучены методом рамановской спектроскопии. Обнаружено, что общее сжатие элементарной ячейки составов на основе  $\text{SrMoO}_4$  приводит к более заметному искажению фрагментов структуры, тогда как рост параметров элементарной ячейки  $\text{Ca}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Phi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  может привести к минимизации искажений. Легирование молибдатов кальция и стронция Bi и V приводит к уширению пиков и появлению дополнительных мод в спектре комбинационного рассеяния света, что связано с искажением тетраэдров  $\text{MoO}_4$  (рис. 1).

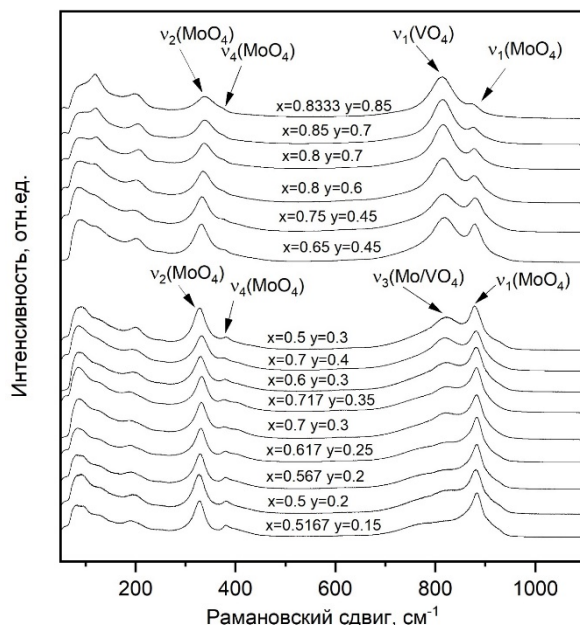


Рис. 1. Рамановские спектры твердого раствора  $\text{Ca}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Phi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$

Электропроводящие свойства исследуемых систем измерены методом импедансной спектроскопии. Измерения проводились на таблетированных образцах с платиновыми электродами в интервале температур 650–300 °С в режиме охлаждения. Анализ построенных по результатам обработки годографов импеданса температурных зависимостей электропроводности (рис. 2) показал повышение общей электропроводности твердых растворов состава  $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Ф}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  с увеличением содержания висмута и ванадия в образцах. Противоположная зависимость обнаружена при введении висмута и ванадия в анион-дефицитную систему  $\text{Sr}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_x\text{Ф}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ . Понижение электропроводящих характеристик  $\text{Sr}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_x\text{Ф}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$  может быть связано с тем, что анионные вакансии препятствуют участию междоузельного кислорода в переносе заряда.

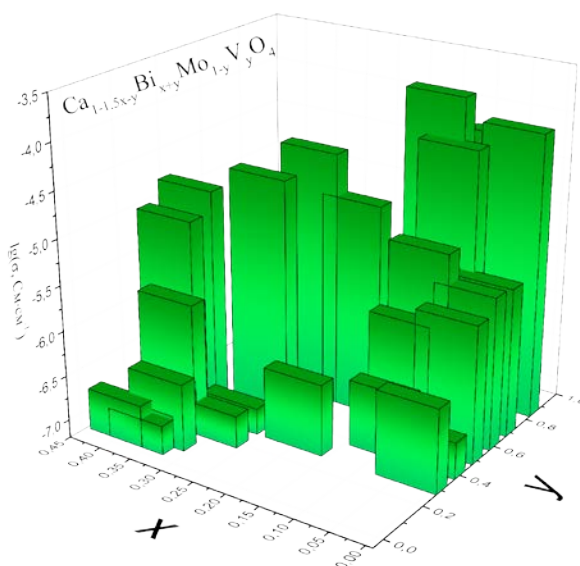


Рис. 2. Зависимость общей электропроводности от содержания допантов в системе  $\text{Ca}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Ф}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  при 450 °С

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ИГГ УрО РАН (тема № 124020300057-6).*