

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Пийр Ирина Вадимовна,
доктор химических наук

Сыктывкар – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	13
1.1 Структурный тип пирохлора и термическая устойчивость $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	13
1.2 Квантово-химическое моделирование свойств стехиометрического и допированного $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	16
1.3 Оптические свойства висмутсодержащих соединений со структурой типа пирохлора.....	23
1.4 Электрофизические свойства соединений на основе титаната висмута со структурой типа пирохлора	32
ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ.....	44
2.1 Синтез Sc, In-содержащих титанатов висмута.....	44
2.2 Рентгенофазовый анализ образцов.....	44
2.3 Электронно-микроскопический и энерго-дисперсионный анализ Sc, In-содержащих титанатов висмута	45
2.4 Анализ элементного состава образцов	45
2.5 Исследование допированных титанатов висмута методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).....	45
2.6 Определение пикнометрической плотности допированных соединений	46
2.7 Определение кажущейся плотности, открытой и общей пористости образцов	47
2.8 Спектроскопия поглощения в оптическом диапазоне	47

2.9 Методики измерения электрофизических характеристик	48
2.10 Квантово-химическое моделирование: модели и методы расчета	50
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	53
3.1 Синтез и аттестация допированных титанатов висмута	53
3.2 Распределение допантов по кристаллографическим позициям пирохлора...	60
3.3 Квантово-химический расчет параметров строения $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$) со структурой типа пирохлора	69
3.3.1 Энергетика образования и структурные свойства.....	69
3.3.2 Электронная и зонная структура	73
3.4 Оптические свойства: результаты теоретического расчета и экспериментального изучения	76
3.5 Результаты изучения электрофизических свойств допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора.....	81
3.5.1 Температурная зависимость проводимости	81
3.5.2 Исследования $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$) методом импеданс-спектроскопии	87
3.5.2.1 Импеданс спектры и проводимость $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$)	87
3.5.2.2 Диэлектрические характеристики и релаксационные процессы в $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$).....	92
3.6 Подвижность кислорода в $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ по результатам исследования изотопного гетерообмена с C^{18}O_2	103
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	106
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	109
ВЫВОДЫ	112
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	114

ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	129
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	132
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	140
ПРИЛОЖЕНИЕ Г.....	141

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы

Соединения на основе титаната висмута со структурой типа пирохлора $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, представляют интерес как потенциально полезные функциональные материалы. Благодаря высокой диэлектрической проницаемости и малых диэлектрических потерь $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 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 пирохлора также применяется как буферный слой для улучшения электрических свойств сегнетоэлектрических материалов [3]. Соединения на основе пирохлора 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 °С [8], обусловленная неблагоприятным размерным фактором (соотношение катионов висмута и титана), ограничивает возможность получения его в виде плотной керамики для практического использования. Стабильность пирохлора 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 $T < 320$ °С, на примере допированных *d*- и *f*-элементами титанатов висмута со структурой типа пирохлора 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 пирохлора.

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 пирохлора 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 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.

Задачи работы

1. Определение условий образования однофазных допированных титанатов висмута $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$; $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$; $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$) со структурой типа пирохлора, синтез соединений.
2. Установление фазовой стабильности полученных соединений на воздухе и в восстановительных условиях (водород).
3. Исследование распределения атомов допанта (Sc, In) по катионным позициям структуры пирохлора.
4. Первопринципный квантово-химический расчет структурных, электронных и оптических свойств стехиометрического пирохлора $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и двух моделей пирохлоров с распределением допантов в позиции висмута и титана: $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$; $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$).
5. Исследование оптического поглощения титанатов висмута со структурой типа пирохлора $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$) и сопоставление полученных экспериментальных результатов с данными теоретических расчетов.
6. Изучение зависимости электропроводности и диэлектрических параметров титанатов висмута $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$) 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 $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$) и $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$ стабильные на воздухе в широком диапазоне температур, перспективные для использования в качестве компонентов электрохимических устройства 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 пироклора $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$).

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

4. В скандий- и индийдопированных титанатах висмута со структурой типа пироклора 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, соотнесенный 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 пироклора. 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 пироклора. 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 $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$).

Достоверность полученных результатов

Экспериментальные данные, используемые в работе, получены при использовании совокупности аттестованных приборов предназначенных для проведения физико-химических анализов по неоднократно апробированным методикам. Надежность экспериментальных результатов подтверждается их воспроизводимостью во время проведения аттестаций разными методиками. Так, распределение атомов Sc и In по кристаллографическим позициям определяли путем соотнесения пикнометрических и рентгенографических плотностей, а также в ходе полнопрофильного анализа дифрактограмм соединений, учитывая различные варианты распределения допантов. Достоверность результатов изучения оптических свойств подтверждена неоднократной съемкой спектров поглощения с разным шагом длины волны и полной воспроизводимостью результатов. Электрофизические измерения проводили с использованием установок, оснащенных разными измерительными устройствами, с хорошим согласием измеряемых величин.

Апробация работы

Результаты работы были доложены и обсуждены на научных мероприятиях: 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), 15th 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 имеющихся результатов были выполнены автором данной работы.

Аттестация синтезированных соединений была проведена с использованием оборудования ЦКП "Химия" Института химии Коми НЦ УрО РАН. Съемка дифрактограмм выполнена ст. науч. сотр., канд.геол.-мин.наук Грассом В.Э. и науч. сотр., канд.геол.-мин.наук Назаровой. Л.Ю. Электронная микроскопия и энергодисперсионный микроанализ проведен науч. сотр., канд. хим. наук

Истоминой Е.И. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии записаны науч. сотр., канд. хим. наук Белым В.А. Съемка данных методом импеданс-спектроскопии проведена ст. науч. сотр., доктором физ-мат. наук Секушиным Н.А.

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).

Экспериментальные исследования температурно-программированным изотопным обменом (ТРИЕ) и анализ данных с помощью изотопных кинетических уравнений выполнены сотрудниками Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН в лаборатории В.А. Садыкова по методикам и моделям обмена, разработанным в этом коллективе.

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.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Структурный тип пирохлора и термическая устойчивость $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Общую формулу соединений со структурой типа пирохлора можно записать в виде $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$. Структура описывается пространственной группой $Fd\bar{3}m$ (№ 227). Элементарная ячейка состоит из восьми формульных единиц ($Z = 8$). Структура пирохлора включает три типа атомов, расположенных в четырех кристаллографически неэквивалентных позициях [9]. Неэквивалентные атомы кислорода O' и O образуют две разные подрешетки – $\text{A}_2\text{O}'$ и B_2O_6 [10]. Подрешетка $\text{A}_2\text{O}'$ имеет структуру антикритабалита, координационное число (КЧ) для атомов O' равно 4, для атомов A $\text{КЧ} = 2$. Подрешетка B_2O_6 комбинируется из октаэдров BO_6 , соединенных вершинами, и образующих обширные пустоты. Она является достаточно жесткой, в то время как подрешетка $\text{A}_2\text{O}'$ менее прочная и в ней легко образуются вакансии атомов A и O' . Идеальная структура предполагает расположение всех атомов в центрах своих высокосимметричных позиций, как этого требует пространственная группа $Fd\bar{3}m$: атом висмута находится в позиции $16c$ (0;0;0), атом титана – в позиции $16d$ (0.5;0.5;0.5), атом кислорода O – в позиции $48f$ (0.125; 0.125; x), атом кислорода O' – в позиции $8a$ (0.125; 0.125; 0.125) [11]. На рисунке 1.1 приведена структура идеального кубического пирохлора титаната висмута, построенная с применением структурных данных [12].

Стабильность структуры пирохлора зависит от соотношения ионных радиусов атомов A и B . В случае пирохлора $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, образованного катионами A^{3+} и B^{4+} структура остается устойчивой при соотношении ионных радиусов, находящемся в пределах $1.46 < r(\text{A}^{3+})/r(\text{B}^{4+}) < 1.80$ (1 атм) [9]. Для титаната висмута со структурой типа пирохлора $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ данное соотношение равно 1.93 [13], оно не попадает в диапазон образования пирохлора «поле пирохлоров», и это является одной из причин нестабильности $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

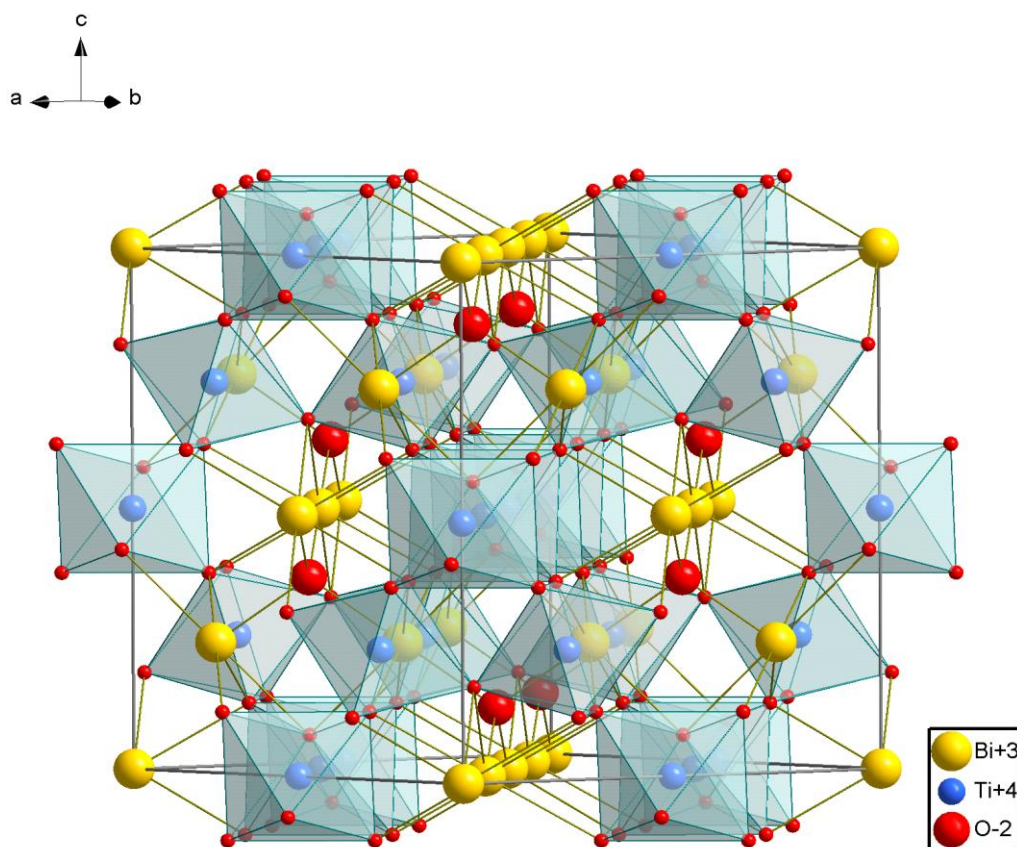


Рисунок 1.1 – Идеальная структура кубического пирохлора $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Структурные исследования экспериментально полученного пирохлора титаната висмута были предприняты Радославичем и соавт. [4]. Состав фазы пирохлора, полученной низкотемпературным синтезом с последующим обжигом при 600 °С, оказался $\text{Bi}_{1.74}\text{Ti}_2\text{O}_{6.624}$. Полнопрофильная обработка на основе данных рентгеновской и нейтронной дифракции показала близкие результаты. Лучшие факторы соответствия были получены при смещении атомов висмута из позиций 16с в позиции 96h. А-позиция в структуре пирохлора не характерна для нахождения неподеленной электронной пары катиона Bi^{3+} . Смещение катиона висмута может благоприятствовать расположению неподеленной пары электронов Bi^{3+} . Значение параметра элементарной ячейки, установленное при обработке данных нейтронной дифракции, составило 10.3523 (2) Å.

Синтез и структурные исследование стехиометрического пирохлора $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ были проведены А.Л. Гектором [6]. В ходе работы было обнаружено, что образец $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, полученный методом соосаждения, с последующим обжигом при 470 °С

содержит только фазу пирохлора. Увеличение температуры обжига на 10 °С привело к появлению примесной фазы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Неустойчивость синтезированного пирохлора Гектор объяснил большим значением соотношения ионных радиусов висмута и титана (1.93), которое не попадает в область стабильности пирохлора. В работе Гектора в ходе полнопрофильного анализа данных порошковой нейтронной дифракции, также как и в работе Радославича [4] показана возможность смещения атомов висмута и кислорода O' в позиции 96*g* и 32*e*, соответственно.

Термическая устойчивость $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ была детально исследована в работе Нино и соавт. [8]. Поликристаллическая керамика $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в виде плотных таблетированных образцов была получена методом соосаждения с последующим микроволновым спеканием. Образец был однофазным и не содержал никаких других примесей. С помощью ДТА и рентгенофазового анализа выявлено, что структура пирохлора является стабильной вплоть до температуры 612 °С, при $t = 670$ °С начинается формирование двух фаз $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ (рисунок 1.2), что видно из вставок рентгенограмм.

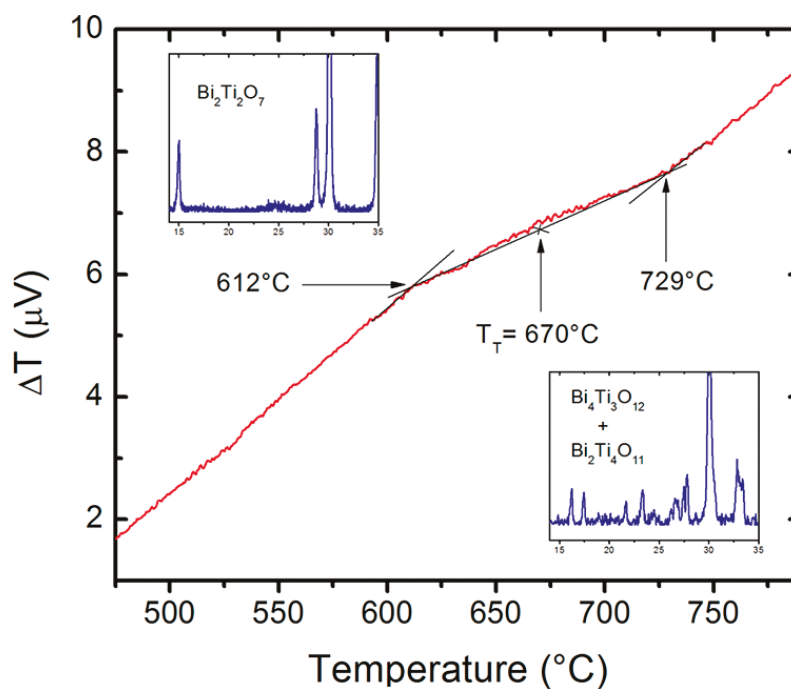


Рисунок 1.2 – Кривые ДТА $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (10 °/мин в N_2). Рентгенограммы для образца при температурах ниже 612 °С (слева) и выше 729 °С (справа) [8].

1.2 Квантово-химическое моделирование свойств стехиометрического и допированного $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Теоретическое рассмотрение в рамках теории функционала плотности (DFT) оказывается полезным инструментом систематического изучения и предоставления сведений о роли структуры, состава и атомной релаксации на свойства соединений со структурой типа пирохлора [14]. Несмотря на то, что экспериментальная работа содержит подробную информацию о структуре висмутовых пирохлоров, синтез этих фаз является нетривиальной задачей и сопровождается дефицитом атомов кислорода [4]. Сравнение между экспериментальными результатами и результатами расчетов методом DFT, выполненными для идеального бездефектного пирохлора, позволило авторам выявить отклонения в связи с наличием дефектов [14]. Теория DFT также помогает установить связь между электронной структурой и наблюдаемыми структурными особенностями висмутовых пирохлоров. Особый интерес представляет роль неподеленной пары электронов висмута в больших катионных смещениях для висмутсодержащих пирохлоров, как было показано в ряде экспериментальных работ [4,12,15]. Предполагается, что неподеленная пара электронов Bi создает стереохимическое сжатие, что приводит к искажению структуры от идеальной кубической формы [14].

Первопринципный расчет стабильности кубического пирохлора $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ был проведен в работе [16]. Авторы показали, что идеальная структура кубического пирохлора неустойчива по отношению к искажениям уже при 0 К. Показано, что наименьшей энергией основного состояния обладает моноклинная структура с пространственной группой C_m . Для $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ выявлена сильная поляризация в результате смещений Bi и O' ионов от идеальных позиций. В результате этого, по мнению авторов, титанат висмута в основном состоянии обладает сегнетоэлектрическими свойствами.

Подробные результаты расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT) структурных параметров, электронного строения висмутовых пирохлоров

$\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ ($\text{B} = \text{Ti}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Os}$ и Pt) для идеальной кубической, бездефектной структуры представлены в [14]. В работе рассмотрено влияние смещений атомов на стабильность соединений $\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$, и только для $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ обнаружен существенный выигрыш в энергии за счет атомных смещений. Для висмута среднее смещение составило $0.38 \text{ \AA}$, для атомов $\text{Ti} - 0.07 \text{ \AA}$, для атомов кислорода $\text{O}'_{8a} - 0.11 \text{ \AA}$, и общий выигрыш в энергии составил $0.146 \text{ эВ/на атом Bi}$. Авторы отмечают, что катионное смещение в $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ соответствует поведению характерному для спин-замороженного состояния ("spin-ice") сложных висмутовых пирохлоров, в которых присутствуют две длинные и две короткие связи в каждом $\text{Bi}_4\text{O}'$ тетраэдре. Показано, что катион висмута может занимать попеременно две из трех позиций Вайкоффа: либо пару $96g$ и $192i$, либо $96h$ и $192i$. Для любых моделирований элементарной ячейки, авторы не наблюдали все три типа смещения Bi , что указывает на существование сильной корреляции между смещениями висмута. В ходе исследования электронной структуры показано, что основной движущей силой для смещения является степень взаимодействия $\text{Bi}-\text{O}'$. В $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, наблюдается сильное перекрывание s и p -орбиталей Bi с $2p$ орбиталями O , что приводит к асимметричной электронной структуре вокруг катиона Bi . Эта асимметричная электронная структура связана со смещением катионов в $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Найденная энергия запрещенной зоны составила 1.8 эВ , что заметно меньше значения установленного Яо и соавт. по данным спектроскопии поглощения – 2.95 эВ [17].

Продолжая цикл работ по теоретическому изучению титаната висмута со структурой пирохлора, группа авторов под руководством Ж.Х. Нино в 2013 году опубликовала работу по изучению динамических катионных перескоков в кубическом пирохлоре [18]. Было показано, что для $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ кубическая структура (пространственной группа $Fd\bar{3}m$) с учетом атомных смещений является наиболее стабильной. Атом Bi находился в позиции $96g$ (x, x, z), которая характеризуется шестью эквивалентными положениями, создающими несколько локальных минимумов. Используя возможности пакета VASP, были исследованы

переходные состояния прыжков катиона Bi между эквивалентными минимумами и определен энергетический барьер прыжков 0.11–0.21 эВ, рассчитана относительная энергия шести локальных минимумов позиции $96g$ (рисунок 1.3). Затушеванные точки на рисунке 1.3 изображают относительные энергии для каждого из шести минимумов для $96g$ позиции, которые были нормированы к самой низкой энергетической структуре ($s1$). Катион может двигаться налево в $s6$, $s5$ и $s4$ или направо в $s2$, $s3$ и $s4$, начиная от глобального минимума ($s1$), который расположен в центре рис. 1.4. Конечное положение смещенного катиона висмута показано для каждого из минимумов на вставке к рисунку 1.3.

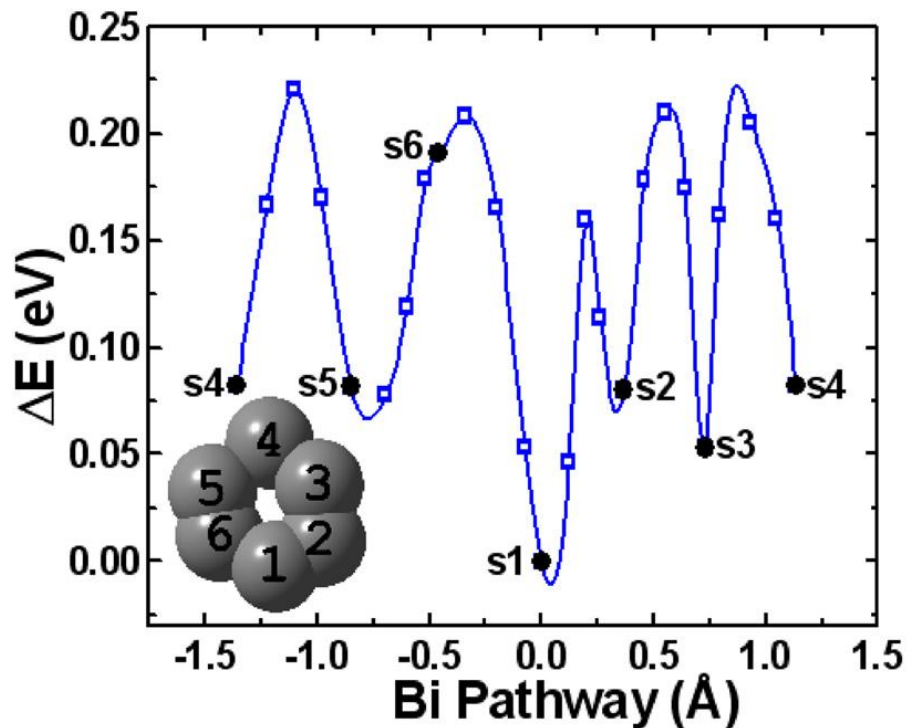


Рисунок 1.3 – Затушеванные точки представляют относительную энергию для каждого из шести минимумов, центрированных на положении $s1$. Сплошная линия представляет собой энергетический профиль для атомных перескоков в $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурами вдоль пути, показанных в виде незатушеванных квадратов [18].

Характеристическое сморщенное кольцо для позиции $96g$ сохраняется, включая смещения составляющих вдоль $\text{O}'\text{--Bi--O}'$ осей перпендикулярно к изображению, показанному на рис. 1.4. Для всех переходных состояний А-катион

смещается из высокосимметричной позиции с сохранением беспорядка по типу β -кристобалита. Энергетические барьеры, связанные с движением висмута между эквивалентными положениями в пределах $96g$ позиции Вайкоффа и получающаяся статическая атомная неупорядоченность обуславливает присутствие диэлектрической релаксации в $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Авторы отмечают, что полученные ими результаты противоречат данным расчетных работ других авторов, где сообщается о нестабильности кубической решетки титаната висмута, приводящей к моноклинной Cm или ромбической $Pna2_1$ структуре [16,19,20].

В работе Вэй и соавт. сообщается о подробном теоретическом изучении геометрических, электронных и оптических свойств для трех висмутсодержащих структур ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) с учетом допирования углеродом и азотом, для потенциального использования их как фотокаталитических материалов [21]. Расчет проводили, используя пакет CASTEP. Обмен-корреляционный потенциал был описан с помощью обобщенной градиентной аппроксимации (GGA) в форме PBE. Найденная величина запрещенной щели титаната висмута со структурой пирохлора $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ составила 2.89 (в точке Γ) и 2.46 эВ для прямого и непрямого перехода соответственно. Электронная и зонная структура для $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ показана на рисунке 1.4.

Из данных по электронным состояниям видно, что для $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ не характерно спин-поляризованное состояние (рис. 1.4а). Характер вкладов атомов О и Ti аналогичен TiO_2 , как показано этими авторами ранее [22], а именно: $2p$ -состояния кислорода и $3d$ -состояния Ti вносят основной вклад в валентную зону и зоны проводимости соответственно. $6s$ -состояние висмута преобладает главным образом в валентной зоне, тогда как $6p$ -состояние в зоне проводимости.

Допирование углеродом и азотом смоделировали путем замены атомов кислорода на С или N в количестве 2.27%. Для определения энергии, необходимой для замещения атомов О на С или N была вычислена энергии образования E_f согласно следующему уравнению 1.1:

$$E_f^X = E_{\text{X-doped}} - E_{\text{pure}} - n\mu_X + n\mu_O, \quad (1.1)$$

где $E_{X\text{-doped}}$ и E_{pure} полные энергии X (то есть, С или N) -допированного и недопированного $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ соответственно, μ_X и μ_O являются химическими потенциалами атомов X и O , n число замещающих атомов C и N . Было отмечено, что процесс допирования является энергетически выгодным, так как найденная энергия образования допированного пирохлора является отрицательной величиной. В результате внедрения C $2p$ и N $2p$ -состояний выше валентной зоны и смешивания с ней происходят изменения в электронной структуре допированного пирохлора, что приводит к сужению запрещенной зоны. В работе сделан вывод, что титанат висмута со структурой пирохлора допированный C или N элементами перспективен как фотокаталитически активное соединение.

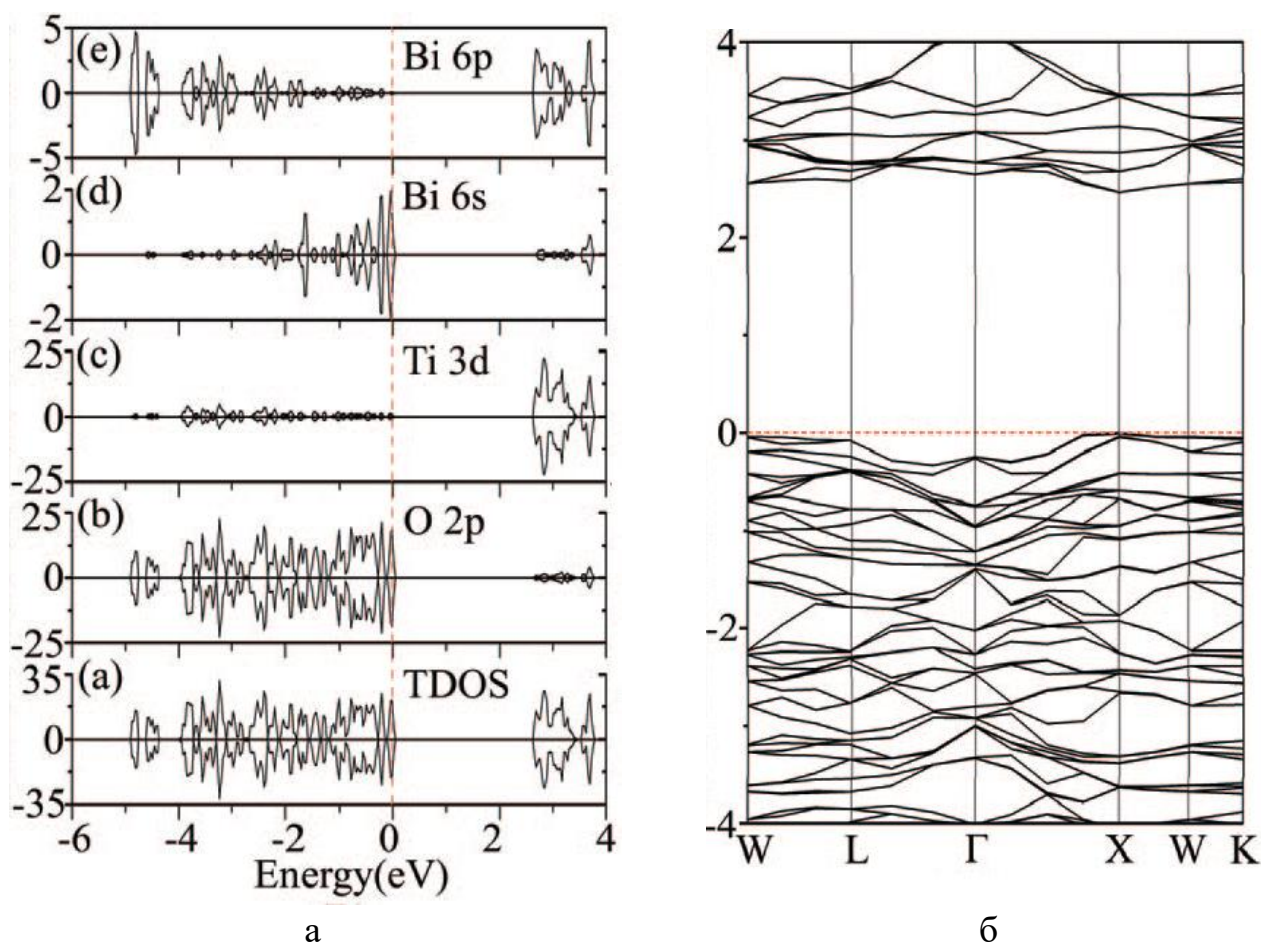


Рисунок 1.4. – Электронная (а) и зонная (б) структура $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ по результатам расчета [21].

В рамках теории функционала плотности Ш. Мурусан с соавторами выполнили теоретическое изучение стехиометрического титаната висмута со

структурой пироклора ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) и его допированных моделей как фотокатализаторов в видимом диапазоне излучения [23]. Оптическое поглощение $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ сравнивали с диоксидом титана TiO_2 (известным фотокатализатором). Установленное начало поглощения TiO_2 составляет 425 нм, в то время как для $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 495 нм. Можно отметить, что $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ демонстрирует как поглощение ультрафиолетового излучения, как и TiO_2 , а также поглощение видимого света в результате смещения края поглощения в длинноволновую область (красный сдвиг).

Было найдено, что $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ является прямозонным материалом с величиной запрещенной щели равной 2.6 эВ в точке X. Отмечено, что прямозонные материалы могут быть более эффективными в фотокаталитическом процессе, поскольку они способствуют минимизации процесса рекомбинации, происходящего за счет захвата возбужденных электронов при их переходе из валентной зоны в зону проводимости.

В работе также обсуждается замещение допантами В-позиций пироклора. Теоретические расчеты проводились путем замены 25% атомов Ti на 3d-элементы: Fe, Ni, Mn, Cr и V. Было показано, что замещение приводит к формированию межзонных состояний в запрещенной щели, благодаря чему облегчается перенос электронов из валентной зоны в зону проводимости в процессе фотовозбуждения. Кроме того замещение влияет на смешение электронных орбиталей, формирующих зоны, и как следствие на расположение краев зон, что в свою очередь приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и смещению края полосы поглощения к красной области спектра. Среди рассмотренных элементов-допантов при замещении на Fe межзонное состояние расположено ближе всех в валентной зоне. В результате появляется преимущество при смешении с валентной зоной для усиления процесса переноса электрона. Полученные теоретические результаты позволяют предположить, что титанат висмут со структурой пироклора может быть перспективным кандидатом для фотокаталитических применений.

В работе К. Фу и соавт. сообщается об изучении электронных и оптических свойств $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в виде наностержней для их использования в фотокатализе [24]. Расчет проводили, используя псевдопотенциальный метод (код SIESTA) с обобщенной градиентной аппроксимацией в форме PBE. Для объемной структуры $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ оптимизированный параметр ячейки составил 10.324 Å, величина запрещенной щели для прямого перехода в точке X – 2.85 эВ. Отмечено, что полученные значения соответствуют результатам экспериментальной [17] и расчетной [23] работы других авторов. Для рассмотренных наностержней энергия запрещенной зоны составила 2.60 и 2.69 эВ, меньше чем для объемной структуры пироклора. Исходя из рассчитанных оптических спектров выявлено, что для объемного пироклора начало поглощения расположено при 400 нм. Для наностержней поглощение наблюдается в диапазоне 400–500 нм. Авторы делают вывод, что наностержни $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ могут быть перспективными кандидатами для применения в фотокатализе.

В работе [25] и позднее в [26] авторы сообщают о проведении подробного исследования в рамках теории функционала плотности влияния допирования железом [25, 26], хромом и марганцем [26] на свойства фотокатализатора $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Показано, что замещение атомов Bi атомами Cr, Mn и Fe в пироклоре $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ энергетически более предпочтительно по сравнению с замещением этими атомами позиций Ti. В результате допирования происходит уменьшение величины запрещенной щели в среднем на 0.3 эВ. Авторы отмечают, что полученные ими результаты противоречат многочисленным экспериментальным исследованиям, где предполагалось, что в $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ всегда происходит замещение позиций Ti переходными элементами. С другой стороны полученные авторами результаты объясняют слабую фотокаталитическую активность таких соединений содержащих допанта за пределами "критической концентрации".

1.3 Оптические свойства висмутсодержащих соединений со структурой типа пирохлора

Экспериментальное изучение спектров поглощения дает обширную информацию о структуре энергетических зон твердых тел, о примесных и дефектных состояниях, о колебаниях решетки [27, с. 438]. По величине запрещенной щели, которую можно оценить по данным спектроскопии поглощения, соединение характеризуется как полупроводник или диэлектрик, определяются потенциальные области применения твердотельного материала.

В научной литературе имеется достаточно сведений об экспериментальном изучении оптического поглощения $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, синтезированного различными методами "мягкой химии". Однако лишь немногочисленные работы дают представления о влиянии допирования структуры пирохлора различными элементами на оптические свойства получаемых соединений. При этом наблюдается разброс в оценке энергии запрещенной зоны $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ различными авторами.

В статье [28] оптическую плотность $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ измеряли при длине волны 200–800 нм на Cary 5000 UV-VIS спектрофотометре (Varian Co.) при температуре окружающей среды. В качестве стандарта порошок использовали BaSO_4 . Цвет полученного $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ был бледно-желтый, найденная энергия запрещенной зоны 2.7 эВ. Это указывает на то, что сферы $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ обладают потенциалом к фотокаталитическому разложению органических компонентов в видимом свете.

В работе [29] УФ-видимые спектры поглощения были измерены на полусухих прессованных образцах La-допированных $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (BLTO) используя регистрирующий спектрофотометр Hitachi U-3500. Оцененная ширина запрещенной зоны BLTO составляет 3.4 эВ. Значение получено по следующей формуле 1.2:

$$\lambda_g (\text{нм}) = \frac{1240}{E_g (\text{эВ})} \quad (1.2)$$

где λ_g - край поглощения ширины запрещенной зоны и E_g - ширина запрещенной зоны.

UV-VIS спектр диффузного отражения наностержней титаната висмута был получен с помощью 3600 UV-VIS спектрометра (Shimadzu International Co.) [30]. Край поглощения наностержней $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ определен при 481 нм (рисунок 1.5). Отмечено, что ширина запрещенной зоны $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ рассчитана как 2.58 эВ, она гораздо меньше, чем у ZnO (3.02 эВ) и TiO_2 (3.18 эВ).

В статье [6] спектр поглощения микросфер $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ был зарегистрирован, используя УФ-спектрофотометр (Perkin Elmer Lambda 850). Край поглощения сфер $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ определен при 437 нм (рисунок 1.6). Энергия запрещенной зоны $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ была вычислена и составляла 2.83 эВ. Это приводит к красному сдвигу поглощения света по сравнению с TiO_2 марки P25, обусловленному, по мнению авторов, вкладом 6s электронов от Bi^{3+} .

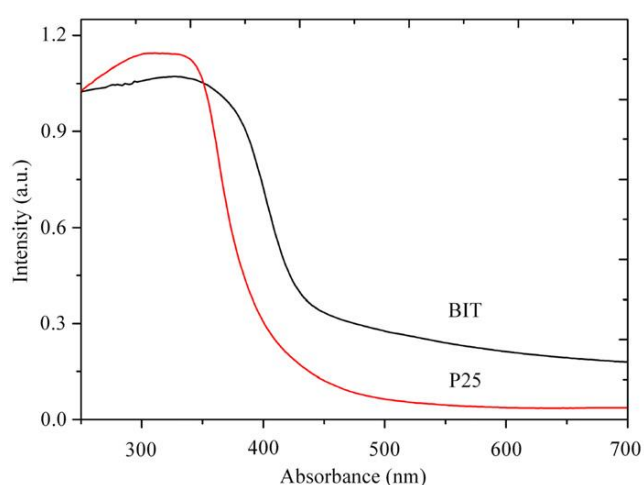
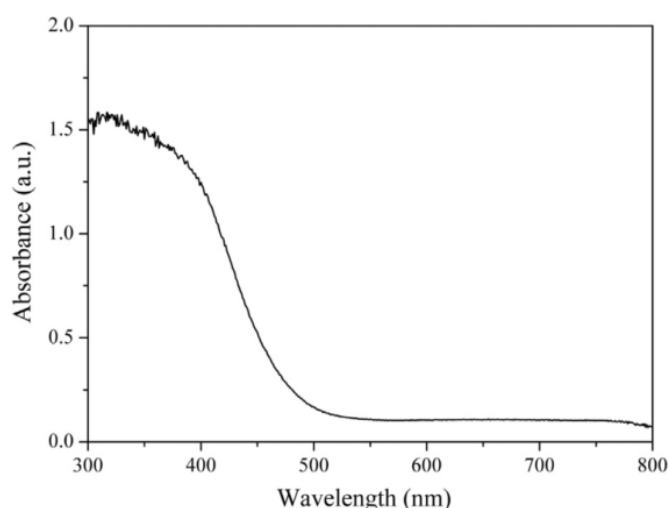


Рисунок 1.5 – UV-VIS спектр диффузного отражения наностержней $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [30]. Рисунок 1.6 – УФ спектры поглощения сфер $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в сравнении с P25 TiO_2 [6].

Оптические свойства порошка $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (ВТО) были исследованы по данным UV-VIS диффузного спектра отражения с ультрафиолетовым-2501РС спектрофотометром Shimadzu [31]. Оптический отклик на подготовленных фотокатализаторах ВТО и Fe-ВТО с различным содержанием Fe (1; 2; 3%) был измерен в режиме диффузного отражения, а функция Кубелка-Мунка была использована для получения параметров поглощения. На рисунке 1.7

приведены спектры поглощения различных фотокатализаторов. ВТО начинает поглощать при 440 нм. Все Fe-ВТО соединения показывают красное смещение начала поглощения по сравнению с ВТО. Авторы предполагают, что повышенное присутствие железа приводит к более заметному поглощению света. Причем отмечено, что эта связь линейна в изученной области концентраций Fe. Кроме того, есть небольшое снижение поглощения УФ-диапазона с увеличением концентрации Fe.

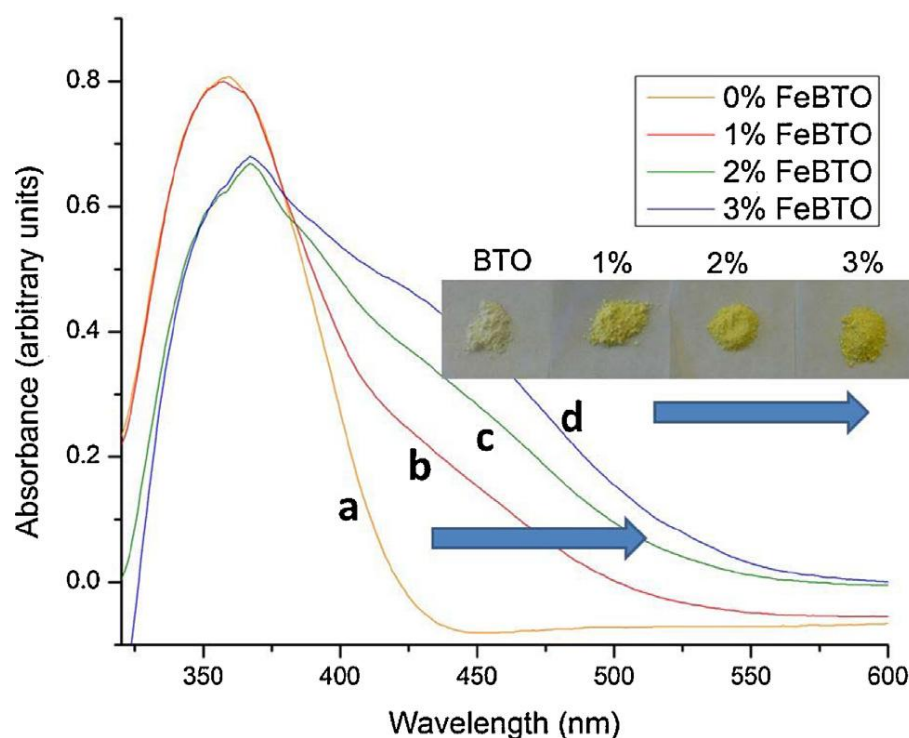


Рисунок 1.7 – Оптические спектры поглощения (a) ВТО, (b) 1% Fe-ВТО, (c) 2% Fe-ВТО, и (d) 3% Fe-ВТО [31].

В статье [32] измерения коэффициента пропускания тонкой пленки $\text{Bi}_{1.74}\text{Ti}_2\text{O}_{6.624}$ проводили с помощью спектрофотометра UV-VIS в диапазоне от 250 до 1700 нм. Исходя из значений коэффициентов пропускания, были рассчитаны показатель преломления, толщина и коэффициент поглощения кристаллических пленок. Вместе со спектром, соответствующим коэффициенту поглощения, на рисунке 1.8 также показана зависимость Тауца, которая позволяет рассчитать энергию оптической ширины запрещенной зоны, оцененную в данной работе как 2.83 эВ.

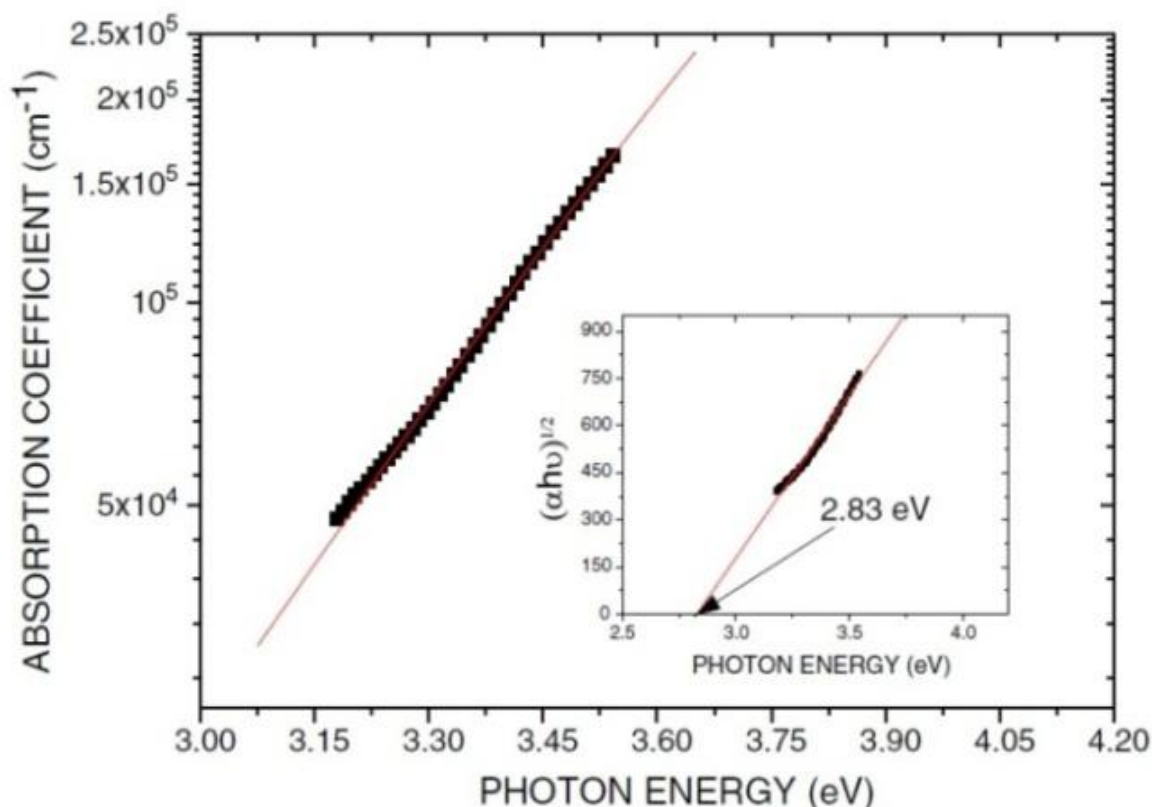


Рисунок 1.8 – Оптический край поглощения для тонкой пленки $\text{Bi}_{1.74}\text{Ti}_2\text{O}_{6.624}$ [32].

Измерения диффузного поглощения $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, подготовленного методом аэрозольного химического осаждения из газовой фазы (AACVD), были выполнены на Lambda 35 Perkin Elmer UV/Vis спектрометре [33]. Измерения проводили на отожженных пленках. Начало оптического поглощения для $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ происходит в пределах 430 нм (рисунок 1.9). Для оценки ширины запрещенной зоны использовали построение Тауца. Найденная величина для прямого перехода составила 2.74 эВ.

В статье [34] по спектрам поглощения в УФ-видимой области, измеренных с помощью Perkin Elmer Lambda 650S спектрофотометра, показано, что поглощение наночастиц $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ начинается примерно с 410 нм, что соответствует запрещенной щели 3.0 эВ.

Оптические свойства $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (BTO) и Mn-допированного $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Mn-BTO) были исследованы с помощью УФ-видимого спектрофотометра (Shimadzu UV-2501 PC) при длинах волн от 300 до 800 нм в работе [35].

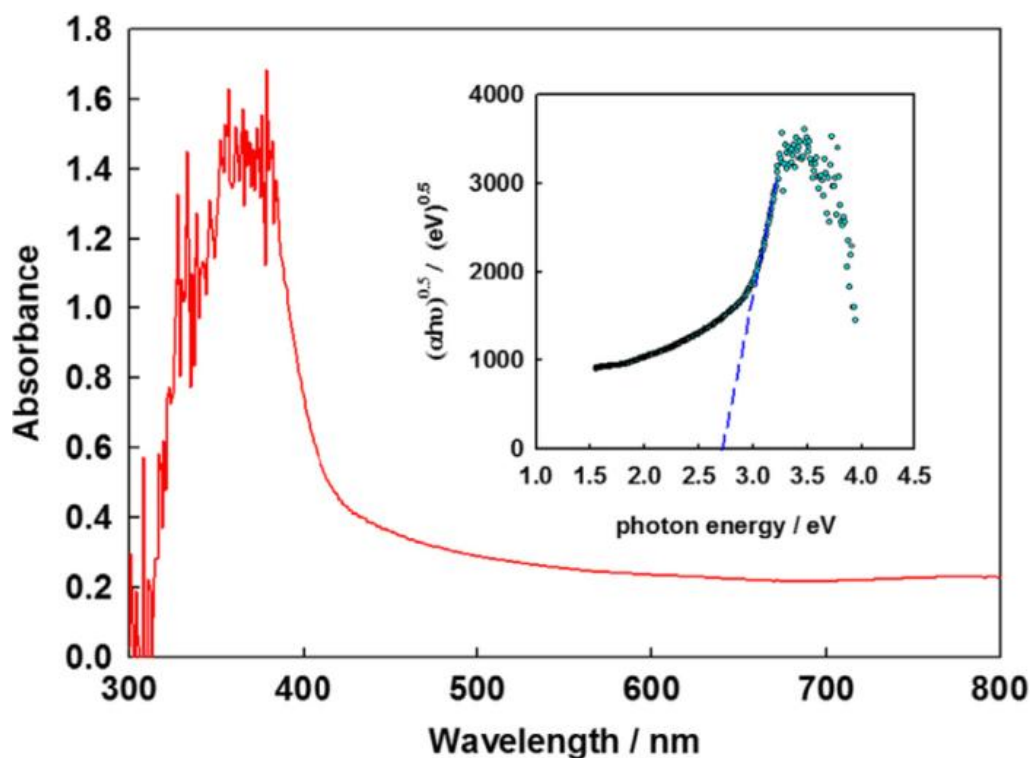


Рисунок 1.9 – UV-VIS спектр поглощения $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ подготовленного методом AACVD после отжига. На вставке показана зависимость Тауца для $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [33].

С целью изучения оптического поглощения, порошки сначала диспергировали в растворе, содержащем смесь ацетонитрила и воды. Затем добавляли поверхностно-активное вещество и нагревали до 400 °С, сжигая органику и получая однородные пленки. Ширина запрещенной зоны была вычислена по спектрам поглощения (рисунок 1.10а), используя выражение $E_g = hc / \lambda$, где E_g – оптическая ширина запрещенной зоны, h – постоянная Планка, λ – длина волны, соответствующая краю поглощения и c – скорость света. В случае ВТО, ширина запрещенной зоны оценена как 2.8 эВ. По сравнению с ВТО, образец Mn0.5%-ВТО показал красное смещение в оптическом поглощении на 50 нм. Отмечено, что существует линейная зависимость уменьшения ширины запрещенной зоны с увеличением концентрации марганца (рисунок 1.10б). Постепенное изменение цвета образцов согласуется с результатами исследований поглощения. Авторы связали сужение запрещенной зоны с образованием промежуточного состояния выше потолка валентной зоны, образованного $3d^5$ -электронами Mn^{2+} .

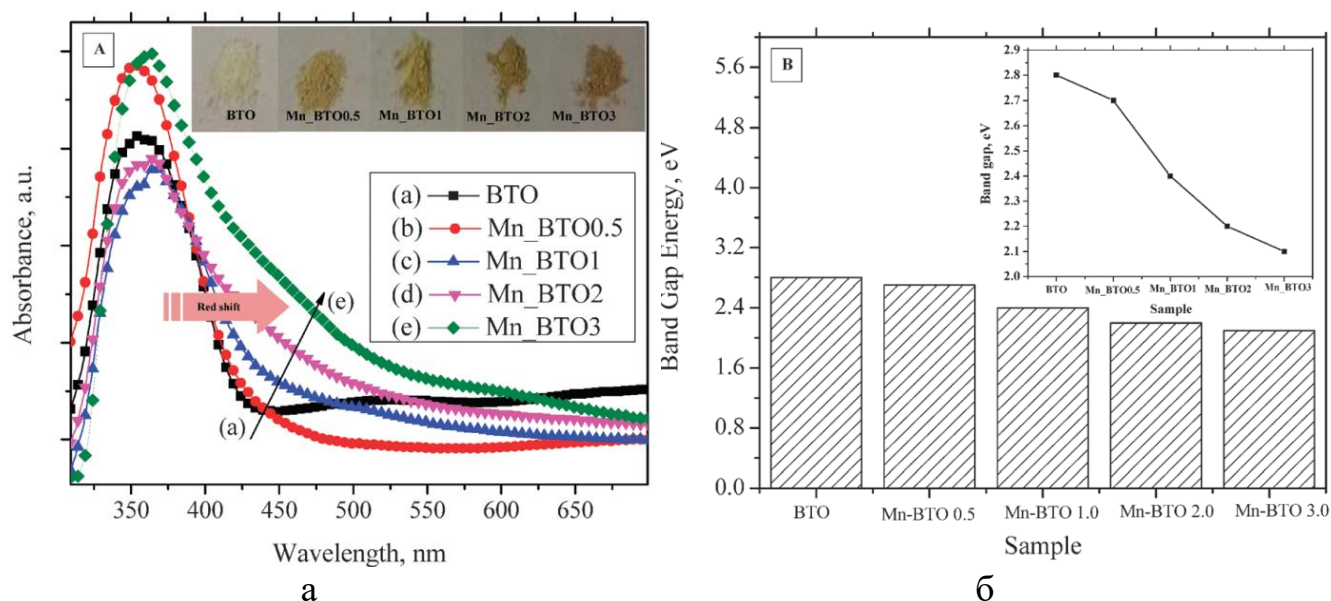


Рисунок 1.10 – (а) Спектры поглощения (а) ВТО и Mn-ВТО, показывающие красное смещение в абсорбции при различном содержании Mn (б) 0.5% масс, (с) 1% масс (д) 2% масс и (е) 3% масс. На вставке на рисунке показан коллаж из фотографий ВТО с различным содержанием Mn, указывающий на постепенное потемнение в соответствии со спектрами поглощения. (б) Изменение ширины запрещенной зоны ВТО и Mn-ВТО как функция концентрации марганца (вставка: линейное уменьшение ширины запрещенной зоны с ростом концентрации марганца) [35].

В статье [36] UV-VIS спектры диффузного отражения измеряли на Varian Cary 4000 UV спектрофотометре. Энергия запрещенной зоны была рассчитана путем анализа линейных участков по Тауцу. Для нестехиометрического " $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ " было сообщено о величине запрещенной щели для непрямого перехода равной 3.0 эВ (рисунок 1.11).

Измерение оптического поглощения наностержней $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, синтезированных при 650° С выявило красное смещение на 48 нм по сравнению с коммерческим диоксидом титана TiO_2 [7]. На вставке (рисунок 1.12) показана фотография белого TiO_2 и бледно-желтого $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Исходя из результатов расчетов по теории функционала плотности (DFT) сделан вывод, что уменьшение ширины запрещенной зоны в $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ на 0.4 эВ по сравнению с кристаллическим анатазом TiO_2 связано со сдвигом валентной зоны за счет вклада 6s электронов от Bi^{3+} .

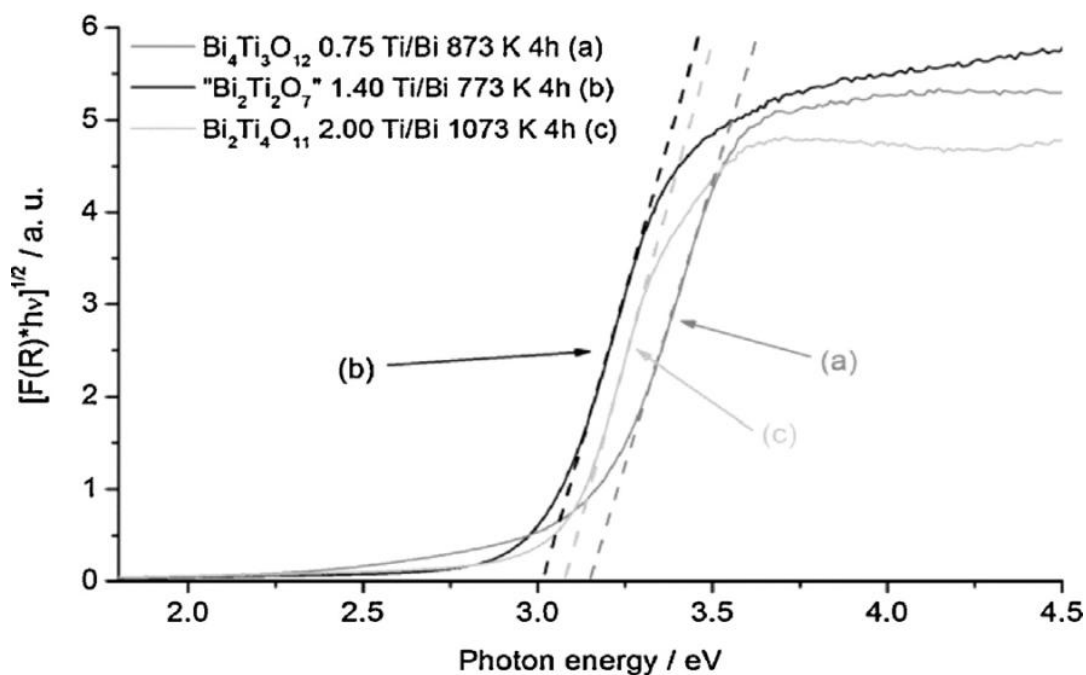


Рисунок 1.11 – Построения Тауца, рассчитанные исходя из UV-VIS спектров отражения для оценки ширины запрещенной зоны $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (a), $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ti/ Bi = 1.40) (б) и $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ (c) отожженных при 873K, 773K и 1073K в течение 4 ч соответственно [36].

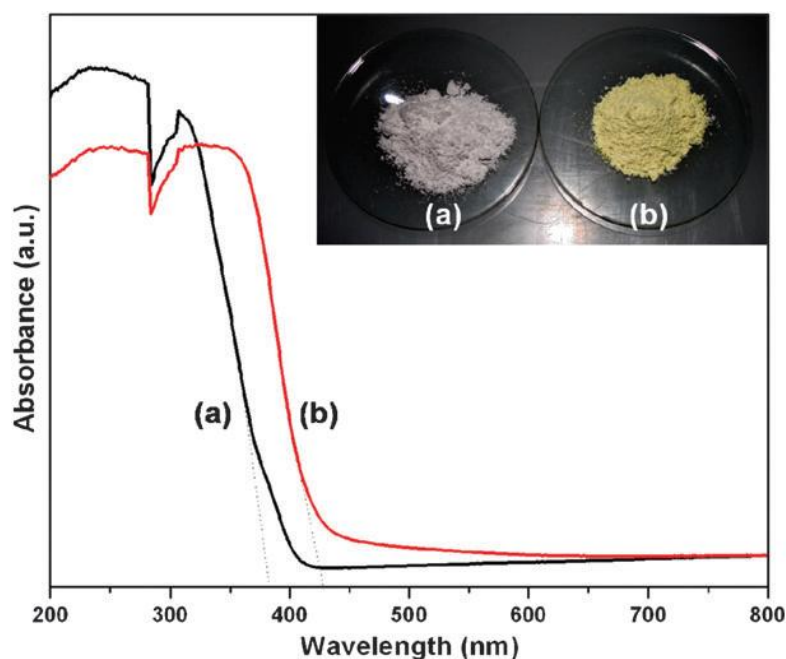


Рисунок 1.12 – Сравнение измерений поглощения (a) коммерческого TiO_2 (P-25) с (b) наностержней $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. На вставке представлены фотографии (a) TiO_2 (P-25) и (b) ВТО [7].

Таким образом, в ходе изучения оптического поглощения $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ различными авторами определена величина энергии запрещенной зоны в пределах 2.58–3.4 эВ. Наблюдаемый разброс может быть вызваны способами синтеза образцов (получаемая дисперсность частиц), методическими особенностями съемки спектров. Также, отмечено, что допирование $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ такими элементами как железо и марганец приводит к красному сдвигу в спектрах поглощения в результате сужения запрещенной зоны. Соединения на основе титанатов висмута со структурным типом пироклора перспективны как фотокаталитически активные материалы в видимой области спектра.

Сведения о синтезе скандий-, индий допированных титанатов висмута со структурой пироклора в литературе отсутствуют. Ряд работ посвящен изучению влияния скандия и индия как допантов на свойства ниобатов висмута со структурой пироклора.

Изучение свойств алюминий-, галлий- и индийсодержащих ниобатов висмута было начато в 2001 году японскими учеными Зоу З., Йе Д. и Аракава Х. [37, 38]. В работе [37] описан метод получения и описаны структурные и оптические свойства Bi_2MNbO_7 ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$). Работа [37] дополняется позже [38], где описаны фотокаталитические и фотофизические свойства данных соединений. Алюминий-, индий- и галлийсодержащие ниобаты висмута, получали керамическим методом. Обжиг шихты проводили при 1100 °С в течение двух дней [37, 38].

Полнопрофильный анализ Ритвельда, проведенный в работе [37] показал, что соединения Bi_2MNbO_7 ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) имеют кристаллическую структуру пироклора с пространственной группой $Fd\bar{3}m$. С уменьшением ионного радиуса металла ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) параметр элементарной решетки также уменьшается. Оптические свойства Bi_2MNbO_7 , где $M = \text{Al}, \text{In}, \text{Ga}$ измеряли с помощью UV-vis-спектрометра. По спектрам определена ширина запрещенной зоны 2.9 эВ, 2.7 эВ и 2.75 эВ для Al-, In- и Ga-содержащего образца соответственно. Подготовленные материалы имели схожую удельную поверхность по БЭТ – 0.51; 0.52 и 0.51 м²/г

для Al, Ga и In соответственно [38]. Полученные соединения обладают фотокаталитической активностью под действие УФ-излучения и подходят для получения водорода. Активность этих фотокатализаторов увеличивается с уменьшением ионных радиусов допантов при переходе от индия к галлию и алюминию

Изучение фотокаталитических свойств продолжили Л.Л. Гарза-Товар и соавт. [39]. Фотоаализаторы составов Bi_2MNbO_7 где $\text{M} = \text{In}, \text{Ga}$, полученные золь-гель методом, подвергли термообработке при температурах выше 400 °С. При температуре 800 °С была обнаружено только фаза чистого пирохлора. С помощью UV-vis-спектров были найдены значения ширины запрещенной зоны. Значения E_g для $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ и $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$ равны 3.01 эВ и 2.67эВ соответственно. В работе [40] были подтверждены данные, полученные ранее [39]. Было замечено, что сужение запрещенной зоны ($E_g \leq 2,5$ эВ) дает положительное влияние на фотокаталитические свойства.

Учеными из Бразилии были изучены индийсодержащие ниобаты висмута со структурой пирохлора [41]. Порошки и пленки $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ были получены разложением металлоорганических соединений при более низких температурах и меньшем времени термообработки, чем керамическим методом. При этом фаза пирохлора в пленках была получена при еще более низких температурах, чем в порошках.

В работе [42] вместе с галлийсодержащими ниобатами исследовали свойства индийсодержащих ниобатов висмута со структурой пирохлора. Образцы $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ и $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$ были получены золь-гель методом при термообработке 500°С. Фотоэлектрохимическую оценку проводили в обычной двухкамерной электрохимической ячейке с помощью полученных пленок в качестве фотоанода и серебряной пластины – катода. Величину фотокаталитической активности пленок $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ и $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$ оценивали по распаду красителя метилового оранжевого. Кинетику фотодеградационного процесса исследовали и сравнивали с такими же пленками TiO_2 , полученными по аналогичной методике. Пленки

показали следующую фотокаталитическую активность, уменьшающуюся в ряду $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7 > \text{TiO}_2 \geq \text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ [42].

Кроме ниобатов висмута, были исследованы танталлаты висмута, допированные индием и галлием. Исследования проводили Ванга Дж., Зоуб З., Йе Дз. в 2004-2005 годах [43,44]. В их работах керамическим методом был синтезирован фотокатализатор состава $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ с искаженной структурой пирохлора при температуре 1323 К. Для оценки фотокаталитической активности в процессе разложения воды использовали разные виды сокатализаторов. Сокатализаторы, диспергированные на поверхности оксидного полупроводника, повышают выделение водорода в каталитической реакции расщепления воды. В работах [43, 44] в качестве сокатализаторов были использованы Pt, NiO, RuO_2 в количествах 0.2 масс. %, 1 масс. % и 1 масс. % соответственно. Максимальную фотокаталитическую активность обнаружили для Pt/ $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$. Это означает, что платиновый сокатализатор в количествах 0,2 масс. % на поверхности $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$, является наиболее эффективным для подавления рекомбинации электронов и дырок.

1.4 Электрофизические свойства соединений на основе титаната висмута со структурой типа пирохлора

В работе [45] авторы провели исследование диэлектрических свойств $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в зависимости от температуры и частоты. Полученные результаты были сопоставлены с цинкосодержащим ниобатом висмута ($\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$ (BZN) [46]. Выявленные различия, показали, что главной причиной диэлектрической релаксации в висмутсодержащих пирохлорах является химическое разупорядочение, а не атомные смещения. В $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ диэлектрическая релаксация протекает при частотах ниже 10 кГц и температуре ~125 К. Диэлектрическая проницаемость при 100 кГц и 298 К равна 115, в то время как $\text{tg}\delta$ (диэлектрические потери) равен 0.0064. Полученные величины диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь близки с аналогичными величинами у цинкосодержащих ниобатов висмута (пирохлоров), таких как BZN,

для которого получены значения диэлектрической проницаемости 150 и тангенса диэлектрических потерь $\text{tg}\delta < 0.008$.

Диэлектрическое поведение BZN характерно для большинства висмутовых пироксенов [47-53]. Для них наблюдается низкотемпературная частотная дисперсия диэлектрической проницаемости, когда температура максимального значения (T_m) ее мнимой части (ϵ'') для определенного частотного диапазона смещается в область высоких температур с увеличением частоты измерения. Также, величина потерь при T_m , ширина и величина пика потерь увеличиваются с ростом частоты, а при $T > T_m$, диэлектрическая проницаемость BZN при разных частотах сходятся до одинакового значения при повышении температуры (рисунок 1.13а).

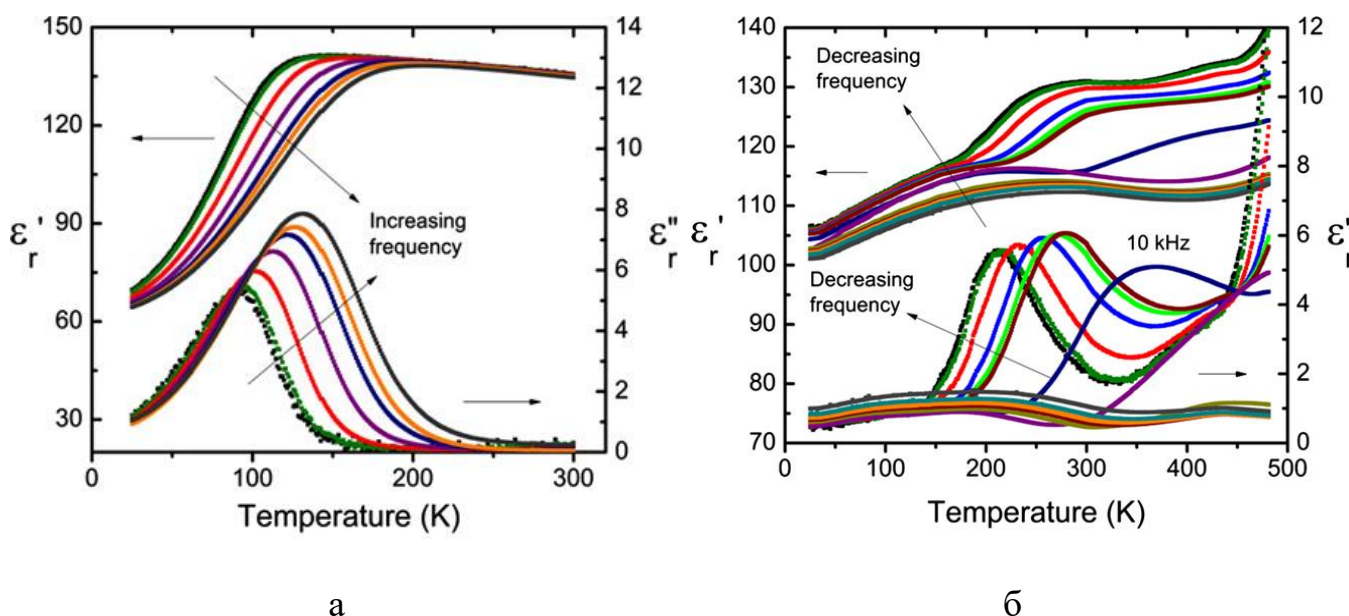


Рисунок 1.13 – Температурные зависимости мнимой и реальной части диэлектрической проницаемости при частотах: от 10 кГц до 2 МГц для BZN (а) и от 80 Гц до 2 МГц для $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (б) [45].

Противоположное поведение было найдено для $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Диэлектрическая проницаемость $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ при различных частотах не сходится, как в BZN, к одному значению (рисунок 1.13б). При 10 кГц проявляется максимум мнимой компоненты диэлектрической постоянной, который сдвигается в высокочастотную область при повышении температуры и не совпадает (как в

случае BZN) по форме и по температурному диапазону с пиком диэлектрических потерь (рисунок 1.136). Это дает авторам основание считать природу диэлектрической релаксации в $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ отличной от той, что проявляется в замещенных висмутсодержащих ниобатах – пироклорах, и соотнести ее с поляризацией пространственного заряда. На это же указывают результаты выполненного моделирования поведения релаксации в $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ – получены энергия активации 0.162 эВ и резонансная частота ~ 1 МГц. Данные характеристики согласуются с представлением о поляризации пространственного заряда, а не являются результатом дипольного или ионного разупорядочения, как в BZN [45].

С 2008 по 2012 году С. Куней и соавт. из Института Йозефа Стефана (Словения) сообщали об изучении фазообразования в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ [54] и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ [55]. Образцы получали твердофазным методом. По результатам исследований синтезированных соединений были построены фазовые диаграммы для тройных систем. Установлены пределы растворимости в Y- и Nd-содержащих твердых растворов на основе пироклора: $\text{Bi}_{(1.6-0.8x)}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{(6.4+0.3x)}$, где $0.03 < x < 2.00$ и $\text{Bi}_{(1.6-1.08x)}\text{Nd}_x\text{Ti}_2\text{O}_{(6.4-0.11x)}$, где $0.25 < x < 0.96$.

В дальнейшем эти авторы изучали диэлектрические свойства полученных однофазных соединений. В случае Y-содержащих образцов [56] диэлектрическая постоянная уменьшалась от 127 до 64 при увеличении содержания иттрия от 0.06 до 1.8 соответственно. Для соединений, содержащих от 0.06 до 0.58 иттрия, диэлектрические потери оставались постоянными на уровне $\text{tg}\delta \approx 6 \cdot 10^{-3}$, но с увеличением содержания Y до $x = 1.8$ потери уменьшались до $\text{tg}\delta \approx 7 \cdot 10^{-4}$. Для однофазных Nd-содержащих образцов [57] диэлектрическая константа уменьшалась от 98, при содержании неодима $x = 0.45$, до 87, при $x = 0.68$. Наименьшая диэлектрическая постоянная 77 была найдена для образца с максимальным количеством Nd ($x = 0.86$). Диэлектрические потери для всех составов оставались постоянными, со значениями ниже $7.5 \cdot 10^{-3}$. Для обеих

изучаемых Y- и Nd-содержащих систем измерения диэлектрических свойств соединений при частотах 1, 10 и 100 кГц показали схожие тенденции, что и при частоте 1 МГц. Авторами отмечено, что керамика на основе неодимсодержащего пирохлора является кандидатом для возможного использования в качестве LTCC (низкотемпературной совместно-обжигаемой керамики) в электронных компонентах [57].

В работе [2] К.Х. Чо и соавт. в 2012 году сообщили о получении органического тонкопленочного транзистора, содержащего затворный диэлектрик с высокой диэлектрической константой на основе марганецсодержащего титаната висмута со структурой пирохлора. Тонкие пленки недопированного и содержащего 3% Mn пирохлора титаната висмута получали методом импульсного лазерного осаждения при комнатной температуре. Допирование марганцем привело к увеличению диэлектрической константы от 42 до 49 и снижению диэлектрических потерь от 0.027 до 0.009 при 1 кГц по сравнению с недопированным пирохлором. Mn-содержащий образец проявил низкий ток утечки $2.1 \cdot 10^{-8}$ А/см² при налагаемом электрическом поле 0.3 МВ/см, в то время как пленки недопированного $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ показали значительно большее значение $4.3 \cdot 10^{-4}$ А/см², что связано с грубой поверхностью и большим количеством кислородных вакансий в образце $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Во многих исследованиях замещенных титанатов висмута со структурой типа пирохлора в качестве допантов в позиции висмута выступают 4f-элементы (лантаноиды), что можно объяснить близостью ионных радиусов лантаноидов (от 1.16 Å для La^{3+} до 0.985 Å для Yb^{3+} при к.ч. = 8) с ионным радиусом Bi^{3+} (1.17 Å при к.ч. = 8) а также одинаковым зарядовым состоянием [58-63].

Лантанзамещенный пирохлор титаната висмута интенсивно исследовали в 2004-2006 годах ученые под руководством С. Янг из университета Шаньдуня (КНР). За этот период в разных научных изданиях ими опубликованы статьи о получении La-замещенного $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ методом химического осаждения из раствора [58-60].

В 2004 году в журнале *Materials Letters* появилось сообщение [58] о синтезе и изучении изоляционных свойств тонких пленок La-замещенного $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (BLTO). По результатам РФА кристаллизация вещества начинается с 600 °С и при 800 °С BLTO пленки четко окристаллизованы. Пленка, обожженная при 800 °С, показала удельное сопротивление в диапазоне 10^{14} – 10^{13} Ом при приложенном напряжении смещения 0-5 В. У пленок с меньшей толщиной (до 870 нм) наблюдали меньший ток утечки, что говорит об их хороших изоляционных свойствах и стойкости к пробую.

В статье, опубликованной в 2005 году, сообщается о синтезе тонких пленок состава $(\text{La}_{0.05}\text{Bi}_{0.95})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и изучении их свойств [59]. Согласно данным РФА полученные образцы относятся к структуре пироклора, пленки имеют строгую (111) ориентацию. Обнаружено, что плотность тока утечки и диэлектрические свойства образцов зависят от их температуры отжига. Пленка, обожженная при 550 °С, показала наименьший ток утечки и более высокую диэлектрическую проницаемость ($3.31 \cdot 10^{-8}$ А/см² и 157 соответственно, при приложенном поле 100 кВ/см), по сравнению с пленками, обожженными при 650 и 750 °С.

В 2006 году С. Янг. и соавт. сообщили о подготовке La-допированных нанокристаллов $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ путем химического осаждения из раствора (CSD) [60]. Результаты исследования показали, что фаза $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ является более стабильной, чем чистый пироклор $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и устойчива при температуре 800 °С. По микрофотографиям СЭМ установлено, что размеры La-допированных нанокристаллов $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ около 200 нм. Из данных термического анализа выявлено, что кристаллизация фазы $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ начинается при 630 °С.

В работе [61] титанаты висмута, допированные церием, в виде пленок были выращены на кремниевых подложках методом химического осаждения раствора. Согласно результатам РФА, пленки имели строгое (111) направление. С увеличением температуры обжига от 550 °С до 750 °С увеличивается степень кристалличности образца, и, в сравнении с чистым $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, фаза $(\text{Bi}_{0.88}\text{Ce}_{0.12})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (ВСТО) является более стабильной, что объясняется заменой

атомов Вi атомами Се. Обнаружено, что изолирующие свойства пленок зависят от температуры их обжига и минимальный ток утечки наблюдали для пленки обожженной при 700 °С ($4.5 \cdot 10^{-10}$ А/см² при напряжении смещения 3 В) (рисунок 1.14).

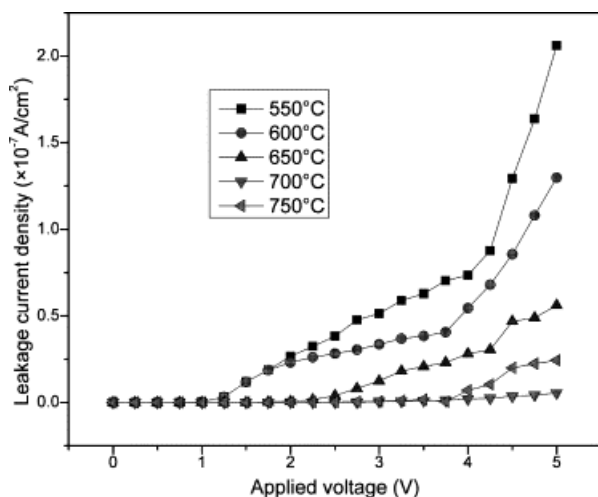


Рисунок 1.14 – Изменения плотности тока утечки пленок ВСТО обожженных при различных температурах [61]

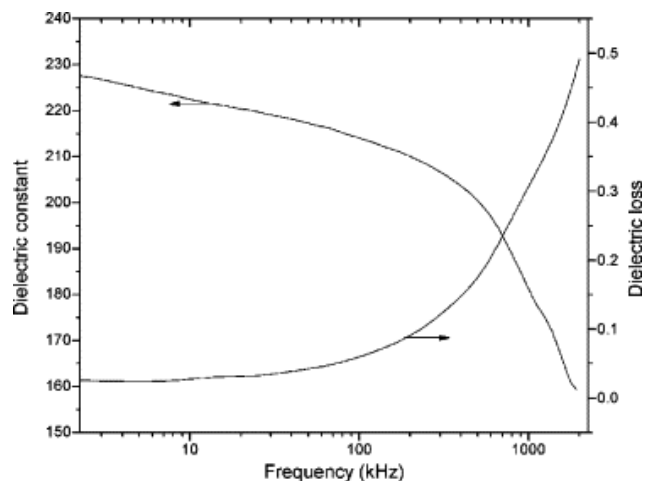


Рисунок 1.15 – Кривые диэлектрической константы и диэлектрических потерь тонкой пленки ВСТО обожженной при 700 °С в течение 30 мин [61]

Возможное объяснение заключается в том, что тонкая пленка, отоженная при такой температуре, имеет лучшую степень кристалличности. Кроме того, для образца ВСТО, обожженного при 700 °С (рисунок 1.15) при частоте 100 кГц, обнаружены максимальная диэлектрическая константа 214 и минимальные потери 0.06. В работе [62] однофазные церийсодержащие титанаты висмута состава $(\text{Bi}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ были получены на кремниевых подложках методом металлорганического разложения с использованием двух различных путей кристаллизации – путем последовательного слоевого обжига (SLA) при температуре 550 °С и с использованием традиционного обжига (SA) при температуре 650°C. Оба образца показали схожую высокую диэлектрическую проницаемость (144.6 и 134.5) и низкие диэлектрические потери (0.1 и 0.08) при частоте 100 кГц, а также низкие значения тока утечки $2.534 \cdot 10^{-7}$ и $1.854 \cdot 10^{-7}$ А/см² при приложенном напряжении 5 В (для пленки полученной

методом SLA и СА соответственно). В ходе исследований в диапазоне напряжений (0–6 В) не наблюдался пробой образцов, что указывает на их хорошие изоляционные свойства.

По результатам исследований тонких пленок Се-содержащих титанатов висмута [61, 62] авторы делают вывод о том, что такие материалы перспективны для использования в передовых МОП-транзисторах как кандидаты в изоляторы для будущих MFISFETs структур (металл-сегнетоэлектрик-диэлектрик-полупроводник).

Тонкие пленки состава $(\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Sm:ВТО) получали методом химического осаждения раствора на Pt подложке с (111) ориентацией [63]. Обжиг проводили при 300 °С с целью удаления растворителей, органики и др. летучих материалов. Финальный обжиг проводили при 600 °С в течение 5 минут путем быстрого термического процессора (RTP). На рентгенограмме полученной пленки наблюдаются рефлексы, соответствующие структуре пирохлора. Интенсивные и острые пики свидетельствуют о высокой степени кристалличности образца, а наиболее интенсивные пики (222) и (444) указывают на хорошую (111) ориентацию полученной пленки. По результатам исследования морфологии атомно-силовой микроскопией показано, что тонкие пленки Sm:ВТО хорошо окристаллизованы, не имеют трещин, пор и состоят из гомогенных зерен со средним размером 360 нм. Изучение зависимости плотности тока утечки от электрического поля выявило малое значение тока утечки. Ток возрастает очень слабо при значении поля 100 кВ/см и составляет порядка 10^{-9} А/см². Хорошие изоляционные свойства частично зависят от компактности упаковки зерен в пленке. Так, при значении наложенного поля 300 кВ/см, ток утечки пленки составляет порядка 10^{-8} А/см², что меньше, чем для пленки чистого $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (порядка 10^{-7} А/см²) [64].

В лаборатории керамического материаловедения Института химии Коми НЦ УрО РАН проводятся исследования допированных титанатов висмута со структурой пирохлора. Керамическим методом были получены титанаты висмута

допированные атомами хрома [65], марганца [66], железа [67], меди [68]. В ходе выполненных работ установлены концентрационные области образования фазы пирохлора: для $\text{Bi}_{1.6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{6.4+1.5x}$ при $0.016 < x < 0.16$; для состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ при $0.08 \leq x \leq 0.4$; для системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 : x\text{Mn}_2\text{O}_3 : y\text{TiO}_2$ в случае $y=2$ при $0.1 \leq x \leq 1$, а для $y=2.5$ при $0.01 \leq x \leq 1$; в тройной системе: $y\text{Bi}_2\text{O}_3 : x\text{CuO} : 2\text{TiO}_2$ при $y = 1$ однофазные твердые растворы были получены при содержании оксида меди в диапазоне $0.1 \leq x \leq 0.5$; в случае $y = 0.65$ при $0.1 \leq x \leq 0.8$. Установлено, что атомы хрома и железа находятся в степени окисления +3. Титанаты висмута допированные хромом и железом характеризуются небольшой изоморфной емкостью. Атомы меди и марганца распределяются в обе катионные позиции пирохлора (А и В) и находятся в зарядовом состоянии M^{2+} [69].

Для однофазных образцов были изучены электрофизические свойства (температурные зависимости проводимости и диэлектрической постоянной). В случае хромсодержащих образцов проводимость возрастает на 3–5 порядков в интервале от 120 до 750 °С и растет с увеличением содержания хрома. Энергии активации проводимости, измеренной при разных частотах электрического поля, для составов с разным содержанием хрома в области выше 800 К одинаковы и равны 0.59 эВ [65].

Для железосодержащих пирохлоров зависимость общей проводимости от температуры подчиняется уравнению Аррениуса при температуре выше 420 °С. Рассчитанная энергия активации проводимости в этой области уменьшается с увеличением содержания железа в образцах (1.24 эВ при $x=0.08$ и 0.83 эВ при $x=0.4$) и соответствует энергии активации кислородного транспорта в пирохлорах титанатов редкоземельных элементов [67].

Для образцов двух составов $\text{Bi}_{1.6}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_{6.4}$ и $\text{Bi}_{1.45}\text{Mn}_{1.1}\text{Ti}_{1.45}\text{O}_{6.18}$ были проведены измерения частотных и температурных зависимостей электрических параметров. Установлено, что по мере увеличения концентрации марганца от 0.8 до 1.1 проводимость возрастает, а энергия активации уменьшается от 0.58 эВ для $\text{Bi}_{1.6}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_{6.4}$ до 0.47 эВ для $\text{Bi}_{1.45}\text{Mn}_{1.1}\text{Ti}_{1.45}\text{O}_{6.18}$ [66].

В медьсодержащих титанатах висмута со структурой пирохлора обнаружена смешанная проводимость. Было показано, что уменьшение содержания меди приводит к увеличению E_a от 0.7 до 1.0 эВ, что связано с проявлением ионного транспорта в образцах с малой величиной допирования. Энергия активации проводимости при $T > 500$ °С соответствует энергии активации проводимости ионов кислорода в оксидных материалах [68]. Сопоставление удельной проводимости титанатов висмута со структурой типа пирохлора допированных Cr, Mn, Fe, Cu приведено на рисунке 1.16 [69]. Для указанных на рисунке 1.16 составов с содержанием допаната $x(M) < 0.4$ предполагается распределение хрома, железа, марганца и меди преимущественно в висмутовые позиции. Наиболее низкой проводимостью обладает Fe-содержащий образец (рисунок 1.16). Для Mn- и Cu-содержащих титанатов висмута при $x(Mn, Cu) \geq 0.4$ повышение концентрации допаната и, как следствие, распределение его в позициях титана, приводит к увеличению проводимости. В случае гетеровалентного допирования ожидается преобладание электронной составляющей проводимости в результате замещения атомов титана (В-позиций) атомами $3d$ -элементов с незаполненной d -оболочкой, приводящего к появлению дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне. Высокая проводимость для малодопированных соединений $(Bi_{1.6}Ti_2Cr_{0.20}O_{7.8})$ также обусловлена преобладанием электронной (примесной) проводимости [69].

По результатам исследований высокотемпературной проводимости в области 200-750 °С сделан вывод, что хром-, марганец-, железо-, медьсодержащие титанаты висмута со структурой типа пирохлора относятся к материалам со смешанной электронно-ионной проводимостью [65-70].

Для железосодержащего титаната висмута $Bi_{1.6}Fe_{0.30}Ti_2O_{7.8}$ было найдено увеличение проводимости во влажной среде в области температур 350–550 °С [70]. Наблюдаемый процесс авторы связали с проявлением протонной проводимости, характерной для оксидных соединений [71]. В литературе нет сведений по изучению протонного транспорта титаната висмута со структурой

типа пирохлора в силу его термической нестабильности. Однако имеются данные для пирохлоров других составов.

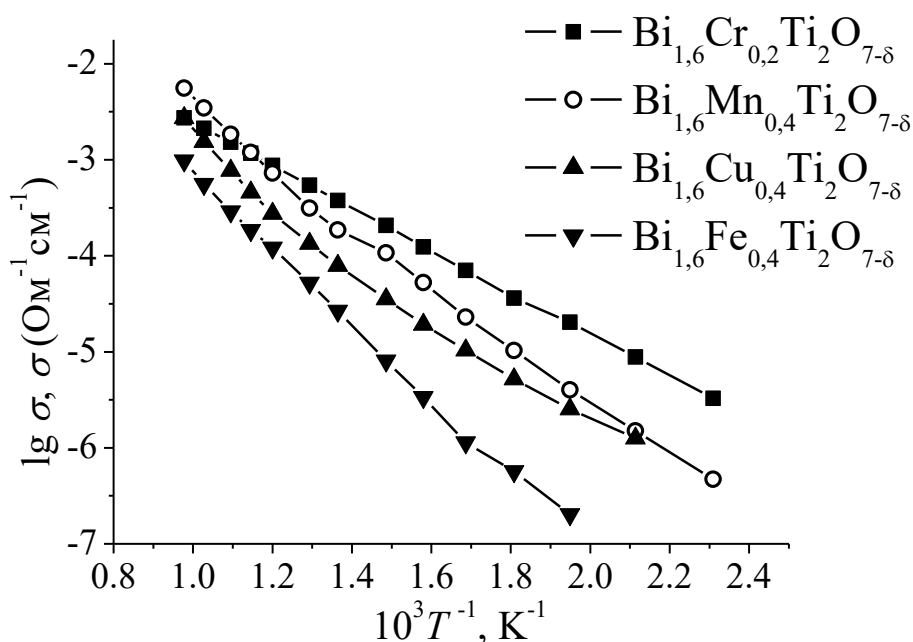


Рисунок 1.16 – Температурная зависимость проводимости допированных титанатов висмута со структурой пирохлора [69].

В работе [72] сообщается об изучении методом импеданс-спектроскопии электрической проводимости соединений со структурой пирохлора составов: $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_{1,92}\text{Ca}_{0,08}\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$, и $\text{Sm}_2\text{Sn}_{1,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{7-\delta}$. Исследования проводили во влажной и сухой атмосферах (O_2 и Ar) при температура 150–1000 °C. Для всех образцов выше 550 °C было обнаружено повышение объемной проводимости во влажных условиях, что соответствует протонной проводимости. Наличие протонов в структуре акцептор-допированных $\text{Sm}_{1,92}\text{Ca}_{0,08}\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Sm}_2\text{Sn}_{1,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{7-\delta}$ соединений было показано с помощью инфракрасной спектроскопии и термогравиметрического анализа. Также, протонная проводимость была подтверждена при изучении изотопных процессов с использованием тяжелой воды ($\text{O}_2/\text{D}_2\text{O}$ и $\text{Ar}/\text{D}_2\text{O}$). В образце $\text{Sm}_{1,92}\text{Ca}_{0,08}\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$ наблюдается наибольший уровень протонной проводимости. Объемная протонная проводимость при 300 °C составляет 2.6 и 1 $\text{мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ в насыщенной водой атмосфере Ar и O_2 соответственно. В сухих окислительных условиях для данного

образца характерна смешанная электронно-ионная проводимость. Электронная дырочная проводимость доминирует в сухих окислительных условиях для составов $\text{Sm}_2\text{Sn}_{1.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, в присутствии водяных паров они показывают протонную проводимость, причем проводимость лежит на несколько порядков ниже, чем для А-допированного образца $\text{Sm}_{1.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Аналогичный тренд наблюдался для титанатных систем [73]. Допированный в А-позиции образец $\text{Sm}_{1.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ показал более высокий уровень протонной проводимости, чем замещенный в В-позиции $\text{Sm}_2\text{Ti}_{1.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{7-\delta}$, что связано с высокой концентрацией протонов в А-допированных образцах. Такое поведение авторы связывают с различным числом и типом кислородных вакансий, образованных в соединениях в результате допирования разными ионами [73].

Протонную проводимость обнаружили и в пироклорах $\text{Ln}_{1.96}\text{Ca}_{0.04}\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Yb}$) [74]. Образцы были синтезированы методом твердофазных реакций. Для всех образцов найдено, что объемная проводимость выше во влажных условиях до температуры 500 °С. Показано, что величина протонной проводимости критически зависела от размера допанта-лантаноида и была максимальной для наибольшего по размеру иона лантана и среднего по размеру самария ($\sigma_{\text{H}^+} \approx 4 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300 °С). Для иона иттербия проводимость резко снижалась до $\sigma_{\text{H}^+} \approx 7 \cdot 10^{-9} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Результаты ТГА и ИК-спектроскопии показали, что тенденция к поглощению протонов сильно зависит от размера лантаноида и максимальна для $\text{La}_{1.96}\text{Ca}_{0.04}\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$. Авторы делают предположение, что и концентрация протонов, и их подвижность меняется в зависимости от размера А-иона.

Протонная проводимость в среднем диапазоне температур была обнаружена также в катион-неупорядоченном кислород-дефицитном церате лантана со структурой флюорита $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ [75], допированных цератах лантана со структурой разупорядоченного флюорита и пироклора [76], цирконате лантана со структурой пироклора и допированном в позиции циркония иттрием пироклоре $\text{La}_2\text{Zr}_{1.68}\text{Y}_{0.32}\text{O}_{6.84}$ [77], цирконате празеодима, допированного в А-позиции

кальцием [78] и в других замещенных цирконатах и титанатах редкоземельных элементов со структурой типа пирохлора [79].

Анализ литературы показал, что висмутсодержащие пирохлоры, в частности титанаты и ниобаты, активно исследуются в последние десятилетия как материалы перспективные для создания электронных и оптоэлектронных устройств нового поколения, как фотокатализаторы. Для стехиометрического $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ окончательно установлена структура, термическая устойчивость, изучено диэлектрическое поведение при $T < 320^\circ\text{C}$, выявлено отсутствие сегнетоэлектрических переходов. Также исследовались допированные титанаты висмута со структурой пирохлора, где допантами выступали элементы 3d-ряда и лантаноиды. Показано, что допирование позволяет повысить термическую стабильность фазы пирохлора и влияет на свойства получаемых соединений. Наибольшее внимание исследователей было сосредоточено на изучении диэлектрических и транспортных свойств допированных титанатов висмута, перспективных при использовании в качестве материалов для конденсаторов и высокочастотных фильтров, смешанных электронно-ионных проводников. На основе квантово-химических расчетов установлено, что допирование 3d-элементами приводит к длинноволновому сдвигу оптического поглощения в соединениях на основе титаната висмута со структурой типа пирохлора, что обуславливает их высокую фотокаталитическую активность в видимом диапазоне.

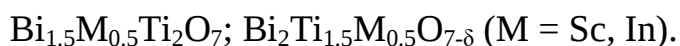
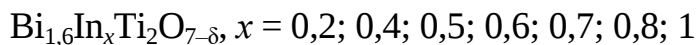
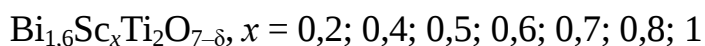
К настоящему времени в литературе отсутствуют сведения о скандий- и индийсодержащих титанатах висмута со структурой типа пирохлора. Отсутствуют, также, данные о квантово-химических расчетах параметров этих соединений. В связи с этим актуальной является цель настоящей работы, заключающаяся в изучении влияния допирования скандием, индием на фазовую устойчивость, строение, электрофизические и оптические свойства титаната висмута со структурой типа пирохлора.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Квалификация исходных реагентов: оксид висмута Bi_2O_3 (х.ч.), оксид титана TiO_2 (анатаз) (о.с.ч.), оксид скандия Sc_2O_3 (ОС-99.9), оксид индия In_2O_3 (ч.), спирт этиловый $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ч.д.а.).

2.1 Синтез Sc, In-содержащих титанатов висмута

Синтез Sc-, In-содержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора проводили твердофазным способом. Данный метод заключается в высокотемпературной обработке шихты, получаемой при механическом смешении реагентов. Исходными веществами в ходе синтеза выступали – Bi_2O_3 , TiO_2 (в модификации анатаза), Sc_2O_3 , In_2O_3 , расчет количества которых проводили в соответствии с элементным соотношением синтезируемых соединений:



Навески оксидов тщательно перетирали в агатовой ступке с целью получения однородной шихты. Для повышения скорости реакции взаимодействия между реагентами шихту прессовали в виде таблеток.

Термообработку таблеток проводили в муфельной печи СНОЛ 8.2/1300 при следующем температурном режиме: 650 °С (5 ч); 850 °С (5 ч); 1000 °С (5 ч); 1100 °С (12 ч); 1150 °С (12 ч). После каждой стадии обжига образцы перетирали и заново прессовали в виде таблеток. Промежуточное перетирание таблеток способствует более полному протеканию твердофазной реакции.

2.2 Рентгенофазовый анализ образцов

Методом рентгенофазового анализа (РФА) исследовали фазовый состав образцов с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (CuK_α - излучение

$\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, угловой интервал от 10 до 100 °, шаг – 0.05 °, время экспозиции 2 секунды). Идентифицирование фаз в синтезированных продуктах проводили по данным картотеки *ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)*. Анализ профиля дифрактограмм по методу Ритвельда выполнен с использованием пакета программ FullProf [80].

2.3 Электронно-микроскопический и энерго-дисперсионный анализ Sc, In-содержащих титанатов висмута

Методом сканирующей электронной микроскопии (прибор TESCAN VEGA 3 SBU) проведено исследование морфологии поверхности полученных образцов в виде порошка и отшлифованных таблеток. Определение локального элементного состава выполнено методом энерго-дисперсионного микроанализа (EDS) с использованием приставки X-act (Oxford Instruments).

2.4 Анализ элементного состава образцов

Для синтезированных образцов проведен химический анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с помощью спектрометра Spectrociros. В качестве источника атомизации использовали атомизатор с индуктивно-связанной плазмой (ИСП). Анализ проводили с использованием методики, представленной в работе [70]. По полученным экспериментальным данным был проведен расчет индексов в химических формулах исследованных соединений, сохраняя при этом значение индекса по титану равного двум, как в стехиометрическом титанате висмута $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

2.5 Исследование допированных титанатов висмута методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

Исследование образцов методом ДСК выполнено на приборе дериватограф Netzsch STA 409 PC/PG с компьютерной записью результата в области температур 25 – 1300 °С, скорость нагрева – 5 град/мин в воздушной атмосфере.

Для выявления термической устойчивости в восстановительных условиях проведены исследования в атмосфере водорода в температурном диапазоне 25 – 700 °С, скорость нагрева – 5 град/мин. В качестве стандарта во всех исследованиях выступал оксид алюминия.

2.6 Определение пикнометрической плотности допированных соединений

Сопоставление расчетной и экспериментальной пикнометрической плотности соединений позволяет определить распределение атомов допанта по кристаллографическим позициям структуры пирохлора. Замещение атомами допанта позиций висмута или титана влияет на количество вакантных позиций в подрешетке висмута и кислорода O' и определяет плотность. Так, распределение допанта в позиции висмута в изначально дефицитных по висмуту составах, приводит к уменьшению количества вакансий V_i и O' и, как следствие, увеличению плотности. Наоборот, попадание допанта в позиции титана вызывает увеличение количества вакансий V_i и O' и уменьшение плотности.

Значения пикнометрической плотности определены по методике ГОСТ 2211-65 на воздухе [81]. В качестве жидкости использовали толуол. Точность измерения ~3%. Расчет случайной составляющей погрешности при определении пикнометрической плотности проводили по следующим формулам:

$$S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2.1)$$

где $S(x)$ – стандартное отклонение единичного значения.

$$S(\bar{x}) = \frac{S(x)}{\sqrt{n}}; \Delta = S(\bar{x}) \cdot t, \quad (2.2)$$

где $S(\bar{x})$ стандартное отклонение среднего значения;

n – число измерений;

t – коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Значения рентгенографической плотности для различных вариантов распределения атомов допанта рассчитывали по формуле 2.3:

$$\rho_{\text{рент}} = \frac{1,66 Z M}{V}, \quad (2.3)$$

где $\rho_{\text{рент}}$ – рентгенографическая плотность, г/см³;

Z – число формульных единиц;

M – молярная масса соединения, г/моль;

V – объем элементарной ячейки, Å³.

Объем элементарной ячейки соединений рассчитывали на основании значений параметра элементарной ячейки (a), полученного при полнопрофильной обработки дифрактограмм.

2.7 Определение кажущейся плотности, открытой и общей пористости образцов

Определение кажущейся плотности, открытой, закрытой и общей пористости образцов в виде таблеток после завершающей стадии обжига выполнено согласно ГОСТ 2409-2014 [82].

2.8 Спектроскопия поглощения в оптическом диапазоне

Спектры поглощения записаны с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 1050 в диапазоне длин волн 190–1100 нм, шаг 5 нм с использованием интегрирующей сферы 150 mm InGaAs. Спектры поглощения записаны повторно два раза с меньшим шагом – 1 нм с целью проверки воспроизводимости результатов измерений. Съемка проводилась в неполяризованном свете. Исследование проводили в ресурсном центре «Оптические и лазерные методы исследования вещества» СПбГУ (г. Санкт-Петербург).

2.9 Методики измерения электрофизических характеристик

Для проведения исследования электрофизических свойств подготовили образцы в виде таблеток путем прессования. Спекание проводили при температуре 1160 °С в течение 6 часов. Торцы таблеток (толщина 1–2 мм, диаметр 12–13 мм) были покрыты серебряной пастой методом вжигания.

Температурные зависимости емкости (C_p) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg}\delta$) были сняты в интервале температур 200–750 °С при частотах налагаемого поля $f = 1\text{--}200$ кГц (мост переменного тока RLC МТ-4090 и анализатор иммитанса широкополосный Е7-28). Пределы измерений характеристик для моста RLC МТ-4090 составляют: сопротивление от 0.01 Ом до 500 МОм, емкость от 0.003 пФ до 80 мФ, тангенс угла потерь от 10^{-3} до 9999. Диапазон измерения величин анализатора иммитанса Е7-28: сопротивление от 0.01 Ом до 100 МОм, емкость от 0.003 пФ до 80 мФ, тангенс угла потерь от 10^{-4} до 9999,9.

Температуру в печи контролировали хромель-алюмелевой термопарой, присоединенной к регулятору-измерителю температуры ТП703-10у. Термостатирование в точке измерения проводили в течение 10 минут до достижения неизменности измеряемых характеристик.

Изучение электрофизических свойств выполнено в атмосфере влажного и сухого воздуха. Влажный воздух создавали путем его продувки над дистиллированной водой при комнатной температуре. Все измерения проведены после предварительного нагрева таблеток до 750 °С.

Удельную проводимость на переменном токе рассчитывали по формуле 2.4:

$$\sigma = 2\pi f \cdot C_p \cdot \operatorname{tg}\delta \cdot h/S \quad (2.4)$$

где σ – удельная электропроводность, См/м;

f – приложенная частота, Гц;

C_p – емкость, Ф;

$\operatorname{tg}\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь;

h – толщина таблетки, м;

S – площадь торца таблетки, м^2 .

Методом импеданс-спектроскопии проведены исследования образцов в диапазоне частот 1 Гц – 1 МГц и интервале температур 200–750 °С (импедансметр Z-1000P фирмы «Elins», диапазон измеряемого импеданса от 0.05 Ом до 50 МОм). Напряжение приложенного переменного тока составляло 10, 250 мВ. Термостатирование в точке измерения проводили в течение 20 минут.

Для образца состава $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ измерения методом импеданс-спектроскопии были проведены с использованием ALPHA-АТ анализатора (Novocontrol) с пассивной BDS 1200 ячейкой в Институте кристаллографии им. Шубникова (г. Москва). Анализатор характеризуется диапазоном измерения импеданса от 10^{-3} Ом до 10^{15} Ом. Синусоидальный переменный ток с потенциалом 100 мВ в диапазоне частот 1 Гц – 1.5 МГц использовали как рабочий сигнал. В качестве электродов была нанесена платина. Измерения проведены в воздушной атмосфере в интервале температур 190–700 °С в режиме охлаждения, после предварительного нагрева до 700 °С.

Изучение электрофизических свойств в области температур от минус 150 до плюс 100 °С проводили, используя диэлектрический спектрометр Novocontrol BDS. Измерения выполнены в ресурсном центре «Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники» СПбГУ (г. Санкт-Петербург). С целью улучшения контакта с электродом, на торцы таблеток был нанесен проводящий лак на основе серебра. Исследуемый образец помещали между двумя электродами ячейки ZGS (Alpha active cell), затем эту систему погружали в криостат. Нагревание и охлаждение обеспечивалось системой Quatro Qryosystem. Измерения были проведены в цикле охлаждения от 100 °С до -150 °С с шагом 25 °С в диапазоне частот 1 Гц–10 МГц. Использовался анализатор импеданса (диапазон измерений от 10^{-3} Ом до 10^{15} Ом) с высоким разрешением и функцией смещения по постоянному напряжению/току ALPHA-АТ,

Среднее значение суммы ионных чисел кислородного переноса определено методом электродвижущей силы (ЭДС). Изучение выполнено в интервале

парциального давления кислорода $p(\text{O}_2) = 0.21$ –1 атм. Расчет проводили по формулам 2.5 и 2.6:

$$E = \frac{RT}{4F} \sum \bar{t}_{\text{ион}} \ln \frac{P_{\text{O}_2}^{\text{чист}}}{P_{\text{O}_2}^{\text{возд}}}, \quad (2.5)$$

$$\sum \bar{t}_{\text{ион}} = \frac{E_m}{T} 30,435, \quad (2.6)$$

где $P_{\text{O}_2}^{\text{возд}} = 0.21$ – парциальное давление кислорода в воздухе, атм;

$P_{\text{O}_2}^{\text{чист}} = 1$ – парциальное давление кислорода в баллоне, атм;

$\sum \bar{t}_{\text{ион}}$ – среднее значение суммы ионных чисел переноса.

Подвижность кислорода и реакционная способность поверхности порошкообразного образца $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ (фракция 0.25-0.5 мм) была исследована с помощью температурно-программированного изотопного обмена (ТРИЕ) с молекулами C^{18}O_2 в проточном и закрытом реакторе. Состав газа на выходе был проанализирован с помощью SRS QMS200 (для закрытого реактора) и UGA-200 (для проточного реактора) (Stanford Research Systems, США) масс-спектрометров. Фракция молекул $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ $f_{16-18}(t)$ и фракция атомов ^{18}O $\alpha(t)$ в выходящем потоке в зависимости от времени (изотопные кинетические кривые) были проанализированы с помощью изотопных кинетических уравнений [83-88].

Экспериментальные исследования температурно-программированным изотопным обменом (ТРИЕ) и анализ данных с помощью изотопных кинетических уравнений выполнены сотрудниками Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН в лаборатории В.А. Садыкова.

2.10 Квантово-химическое моделирование: модели и методы расчета

Суть теории функционала плотности (DFT): энергия основного состояния системы взаимодействующих частиц в заданном внешнем поле представляется как однозначный функционал, зависящий только от электронной плотности частиц. В основу метода положены две теоремы Хоэнберга-Кона (1964 г.)

Теорема 1: Для каждой системы взаимодействующих частиц во внешнем потенциале электронная плотность частиц определена однозначным образом (то есть внешний потенциал является однозначным функционалом плотности, существует однозначное соответствие между ними).

Теорема 2: Универсальный функционал полной энергии системы может быть выражен через плотность взаимодействующих частиц. Основное состояние системы минимизирует его значение [89].

Электронная плотность полностью определяет все свойства электронной структуры системы в невырожденном основном состоянии. При этом существует взаимно однозначное соответствие между плотностью основного состояния многоэлектронной системы, находящейся во внешнем потенциале, и самим потенциалом. Полная энергия системы, записанная как функционал электронной плотности, имеет минимум, равный энергии основного состояния при плотности равной электронной плотности основного состояния. Преимущество такого подхода заключается в том, что электронная плотность зависит от 3 переменных, а многоэлектронная волновая функция – от $3N$ переменных.

Теоретические расчеты в ходе данной работы были 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) [90,91] с обобщенной градиентной аппроксимацией GGA (Generalized Gradient Approximation) обменно-корреляционного функционала в форме PBE [192].

В качестве начальной структуры были использованы данные для стехиометрического $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (пространственная группа $Fd\bar{3}m$, $Z = 8$), представленные в работе А. Гектора [12]. Допирование моделировали путем замещения в 22-атомной ячейке $\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ атома висмута (титана) атомом Sc или In, что соответствует 25 ат.% замещению. В расчетах была использована энергия *cut-off* в 400 эВ и k -сетка размером $8 \times 8 \times 8$.

Для оценки энергий образования фаз $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_2\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$) были определены энергии основного состояния чистых металлов (кристаллические структуры $\alpha\text{-Ti}$ и $\alpha\text{-Sc}$ – пространственная группа $P6_3/mmc$, $Z=2$; In – пространственная группа $I4/mmm$, $Z=2$, Bi – пространственная группа $R\bar{3}m$, $Z=6$). Для индия использовали уменьшенную в два раза, в случае висмута уменьшенную в 3 раза элементарную ячейку. Энергия *cut-off* составляла: $\text{Sc} - 154.76$ эВ, $\text{In} - 239.21$ эВ, $\text{Ti} - 178.33$ эВ, $\text{Bi} - 105.04$ эВ. В случае Ti и Sc использовали k -сетку $16 \times 16 \times 12$; In $20 \times 20 \times 20$, Bi $16 \times 16 \times 16$.

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 для рассматриваемых моделей пироксенов.

Исследование оптических свойств материалов позволяет получить полезную информацию, касающуюся их применения в оптоэлектронных устройствах. Комплексная диэлектрическая функция $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ описывает оптический отклик материалов. Вещественная компонента диэлектрической функции ε' связана с электронной зонной структурой и определяет оптические свойства. Действительная часть диэлектрической проницаемости ε_1 получается преобразованием Крамерса-Кронига. Действительная и мнимая части диэлектрической функции позволяют рассчитать все другие оптические параметры, такие как показатель преломления, отражательная способность, оптическая проводимости и коэффициент поглощения [93].

Расчет спектров поглощения в рамках пакета VASP был проведен методом DFPT (Density Functional Perturbation Theory) при помощи преобразования Крамерса-Кронинга [94], интегрируя мнимую часть диэлектрической функции.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Синтез и аттестация допированных титанатов висмута

В ходе работы твердофазным способом получены образцы составом: $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0.2-1$), $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{6.75}$, где $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$.

На рентгенограммах образцов серий $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ при содержании скандия или индия $0.2 \leq x \leq 0.6$ после прокаливании при 1100°C и выше наблюдаются пики, соответствующие только рефлексам структуры пирохлора (карточка ICSD 50983) (рисунок 3.1). При увеличении концентрации допантов ($x = 0.7-1$) наряду с основной фазой кубического пирохлора происходило формирование небольшого количества примесных фаз: титаната скандия $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (карточка ICSD 9610) или титаната индия In_2TiO_5 (карточка ICSD 74316). Рентгенограммы образцов состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_1\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_1\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, полученные после обжига при 1190°C в течение 5 часов представлены в приложении А. На них произведена расшифровка рефлексов с их соотношением к структуре пирохлора и структуре примесной фазы.

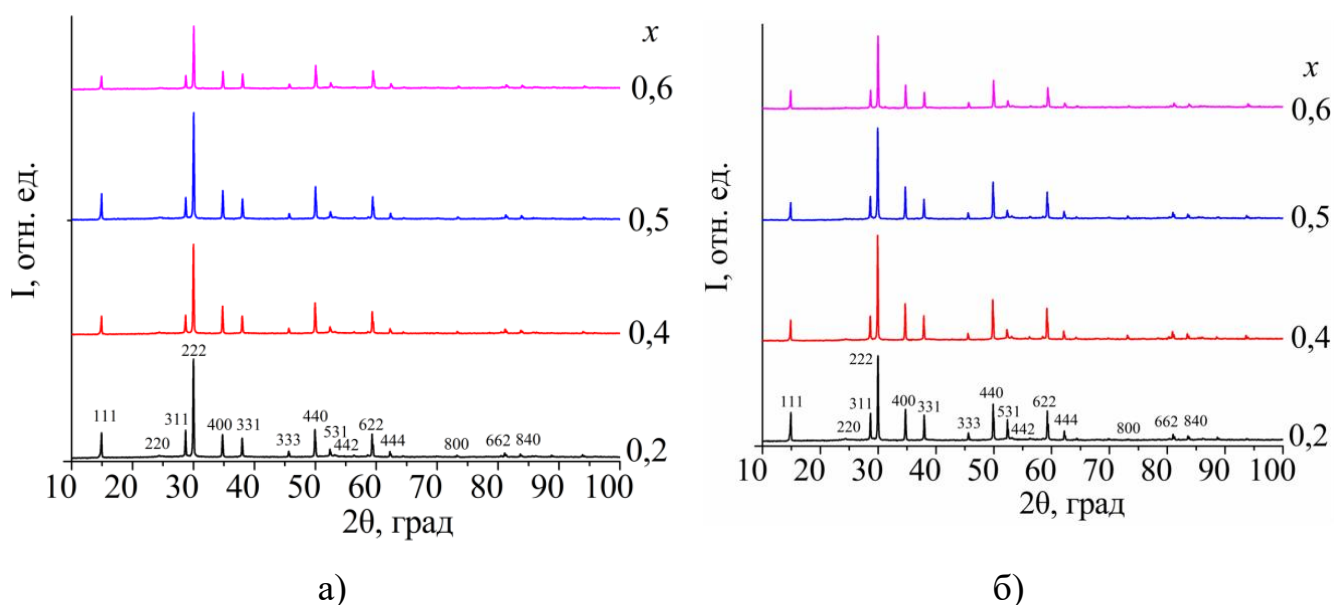


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы образцов $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, (а); $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (б).

Для соединений с составом $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$) по данным рентгенофазового анализа (рисунок 3.2) получены однофазные соединения, со структурой типа пирохлора. Однофазный скандийсодержащий образец был

получен после обжига при 1150 °С, в то время как для получения однофазного $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ потребовалось дополнительное прокаливание в течение 12 часов при 1160 °С. В ходе термообработки соединений номинального состава $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$) образуются твердые растворы $\text{Bi}_{4-x}\text{M}_y\text{Ti}_{3-z}\text{O}_{12-\delta}$ (ICSD 87808) с примесью оксида допируемого элемента M_2O_3 , где ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$). Формирование соединений со структурой типа пирохлора не происходит.

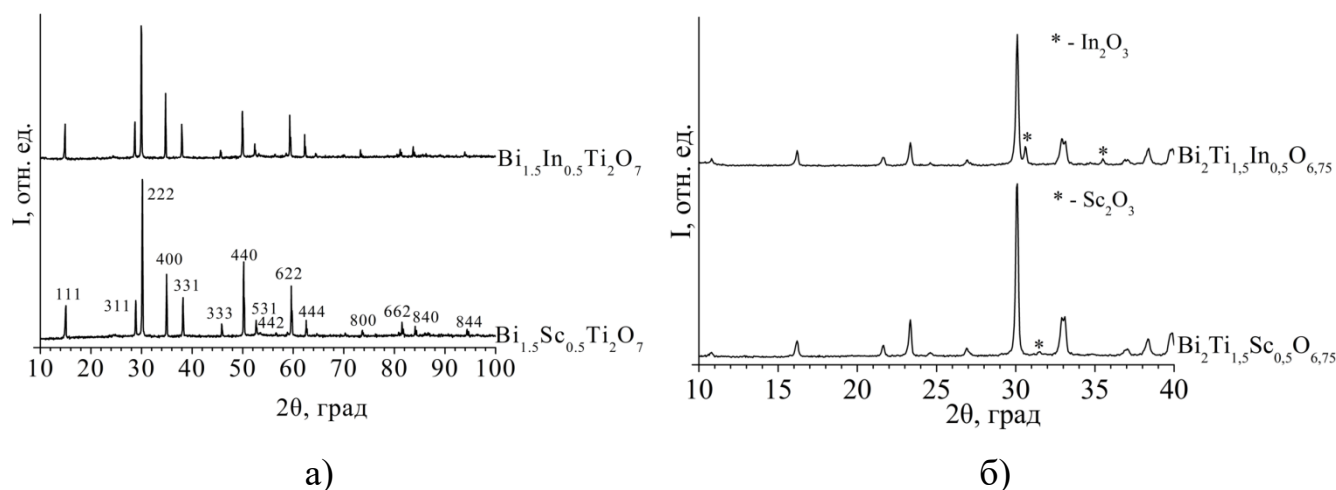


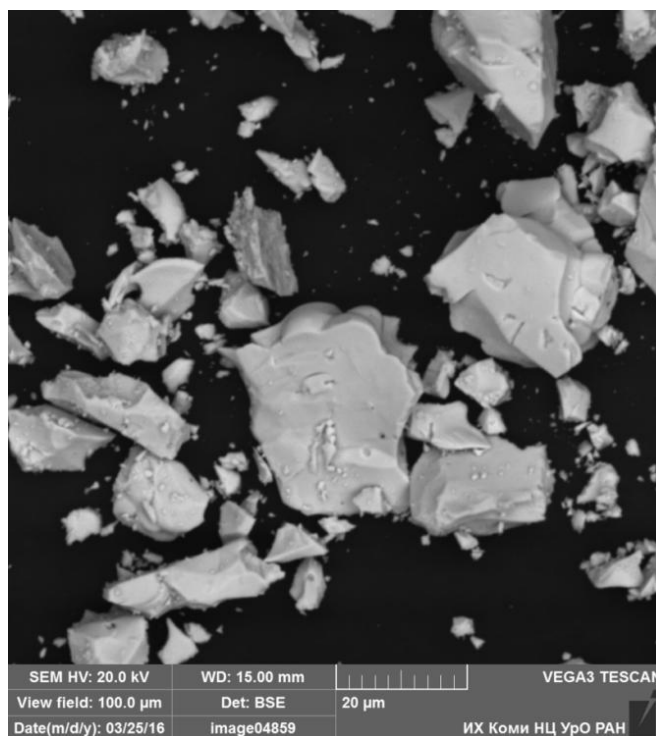
Рисунок 3.2 – Рентгенограммы образцов $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (а); $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{6.75}$ (б), где $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$.

Анализ образцов методами СЭМ и EDS выявил в скандийсодержащих образцах $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ при $x \geq 0.5$ присутствие примесной фазы (не более 1.5 %), которая была идентифицирована как $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Для образцов $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$) (рисунок 3.3) примесных фаз не обнаружено. СЭМ изображения для однофазных соединений со структурой пирохлора состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0.2–0.4$), $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0.2–0.6$) приведены в приложении А.

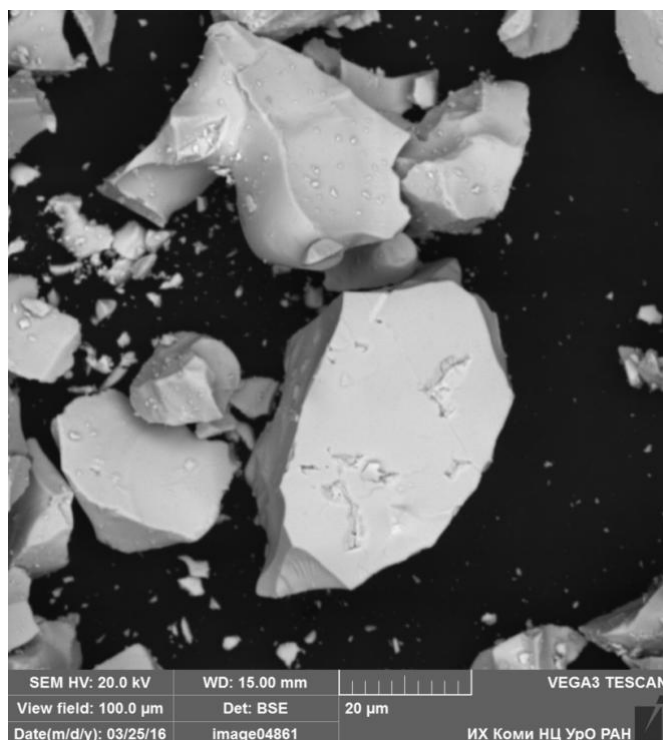
По результатам энергодисперсионного-микроанализа (EDS), показано, что после проведения синтеза локальный элементный состав однофазных объектов $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0.2–0.6$); $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$) близок к исходному (таблица 3.1).

Химический анализ был проведен методом АЭС-ИСП на образце $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ в шести параллельных пробах. Химическая формула, рассчитанная по результатам анализа, имеет вид: $\text{Bi}_{1.71 \pm 0.02}\text{In}_{0.42 \pm 0.01}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$. Содержание элементов в

соединении близко к теоретически заданному, а расхождения можно объяснить погрешностью проведения синтеза.



а)



б)

Рисунок 3.3 – СЭМ-изображения образцов: а) $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$; б) $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Таблица 3.1 – Исходный и экспериментально определенный составы образцов после синтеза

Исходный состав	Локальный состав по данным EDS
$\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Bi}_{1.65}\text{Sc}_{0.48}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
$\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Bi}_{1.67}\text{In}_{0.49}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	$\text{Bi}_{1.88}\text{Sc}_{0.20}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Bi}_{1.96}\text{Sc}_{0.41}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1.79}\text{Sc}_{0.45}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1.64}\text{Sc}_{0.45}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	$\text{Bi}_{1.78}\text{In}_{0.19}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Bi}_{1.70}\text{In}_{0.34}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$

Продолжение таблицы 3.1

$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1.81}\text{In}_{0.49}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1.54}\text{In}_{0.48}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$

Результаты исследований методом ДСК и ТГ в атмосфере воздуха приведены на рисунках 3.4 и 3.5. Для всех образцов на кривых ДСК отсутствуют фазовые переходы, отвечающие изменению структуры. В процессе нагревания до 1200 °С у некоторых образцов наблюдаются небольшие монотонные потери по массе (от 0,4 до 2 %), что возможно связано структурной воды. Выше 1200 °С начинается инконгруэнтное плавление образцов. Найденные температуры плавления представлены в таблице 3.2.

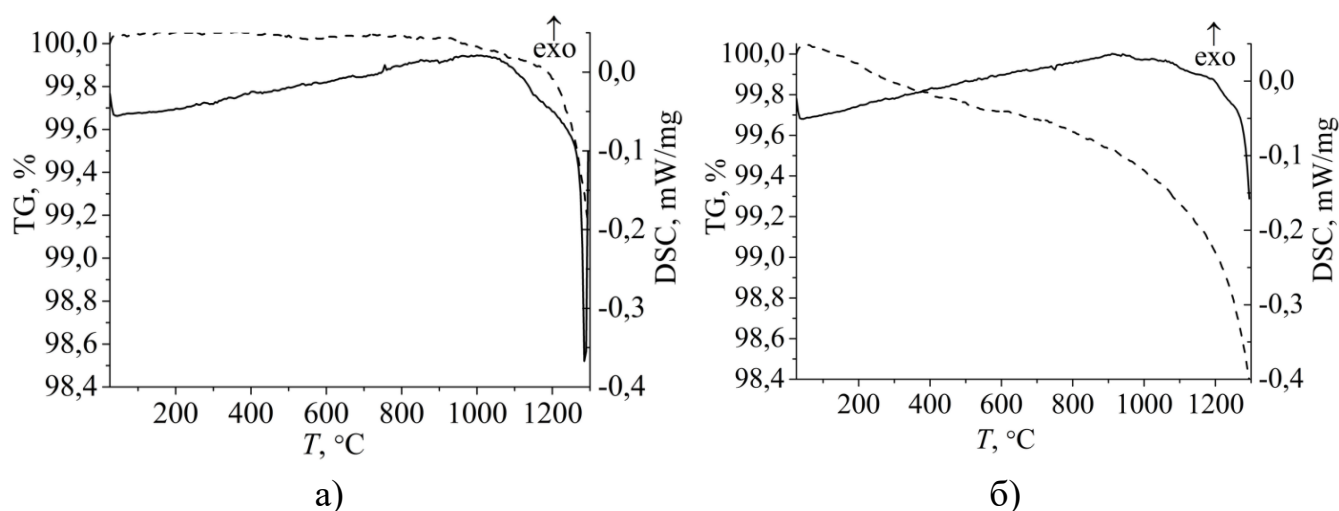
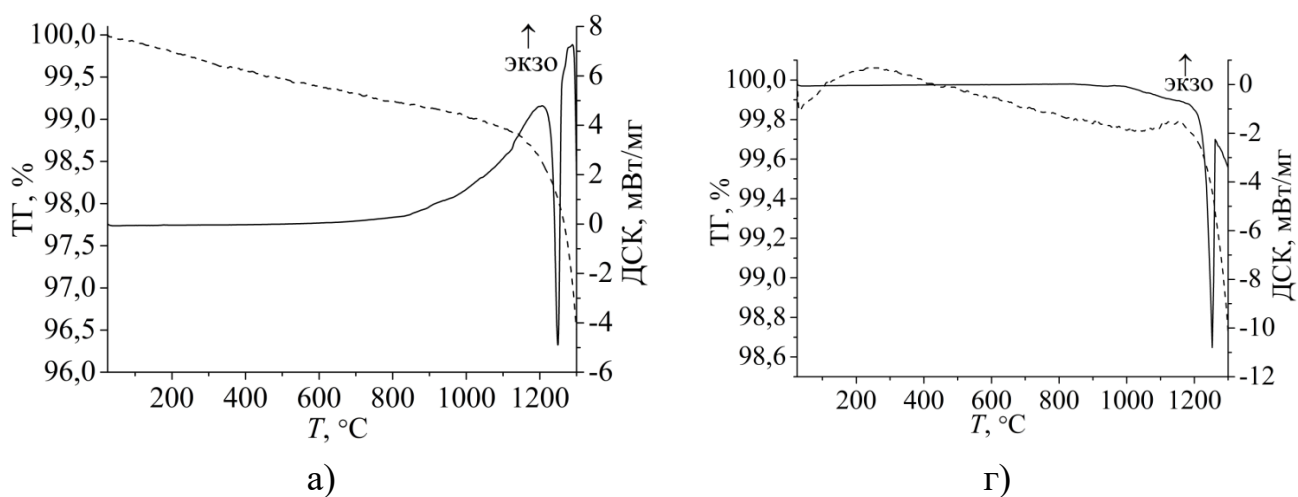


Рисунок 3.4 – Кривые ДСК образцов: а) $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$; б) $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$



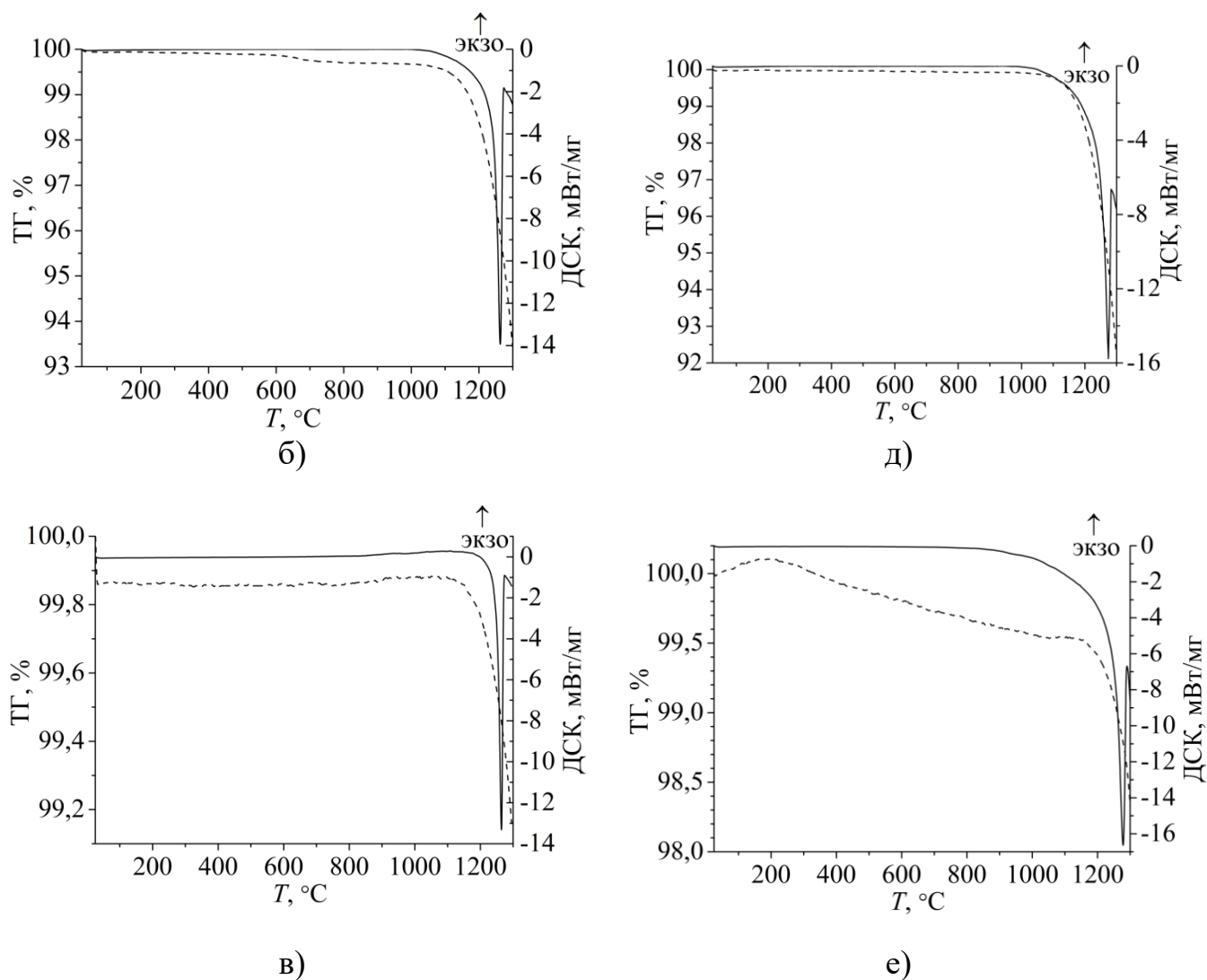


Рисунок 3.5 – Кривые ДСК и ТГ образцов: а) $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$; б) $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$; в) $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Bi}_{1.56}\text{Sc}_{0.44}\text{Ti}_{1.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{6.98}$); г) $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$; д) $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$; е) $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Bi}_{1.56}\text{In}_{0.44}\text{Ti}_{1.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_{6.98}$);

Таблица 3.2 – Температура инконгруэнтного плавления

Образец	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
$\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	1287
$\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	1278
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	1233
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$	1254
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	1250
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	1268

Продолжение таблицы 3.2

$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	1232
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$	1248
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	1262
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	1291

Таким образом, скандий- и индийсодержащие титанаты висмута со структурой типа пироклора устойчивы на воздухе до точки инконгруэнтного плавления. С увеличением концентрации допанта (Sc, In) происходит увеличение температуры плавления соединений, следовательно, повышается их термическая стабильность.

Термическая стабильность соединений в восстановительной атмосфере изучена при нагревании в токе водорода. На кривых ДСК и ТГ исследованных образцов (рисунок 3.6.) в области температур 300–500 °С наблюдается широкий экзоэффект, который обусловлен процессом восстановления катионов висмута до металлического состояния: $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = \text{Bi}_{(\text{металл})} + \text{H}_2\text{O}$ [95, с. 203]. Небольшой эндоэффект при 550 °С может быть связан с испарением формирующейся в ходе восстановления воды (сопровождается потерей по массе выше 500 °С) и плавлением восстановленного металлического висмута ($T_{\text{пл}}(\text{Bi}) = 271$ °С [95, с. 203]).

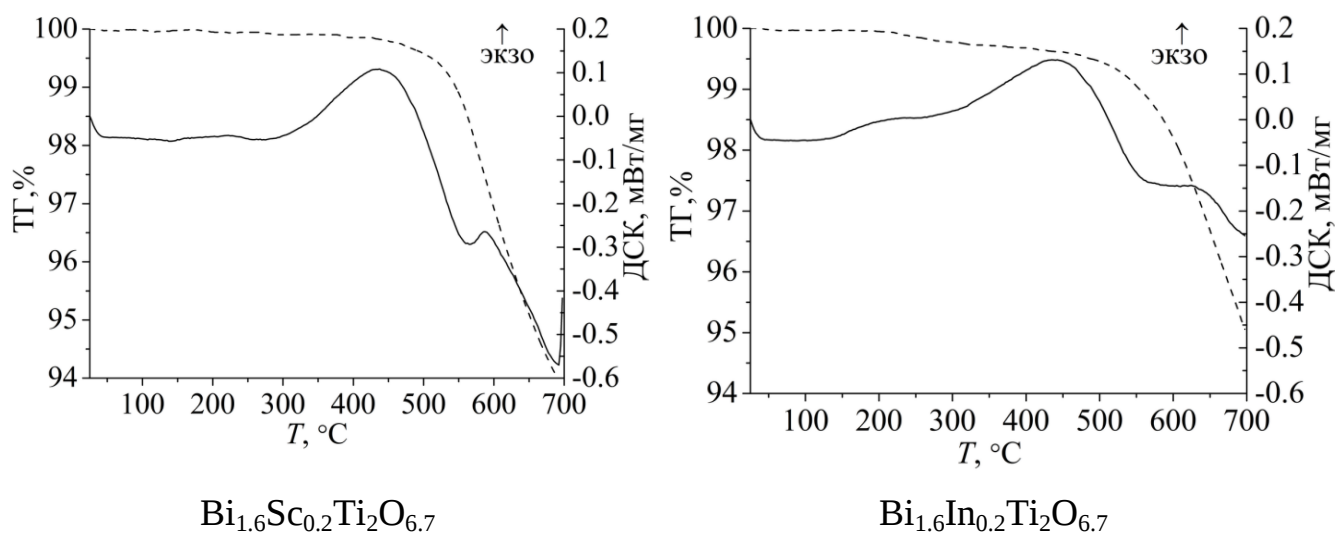
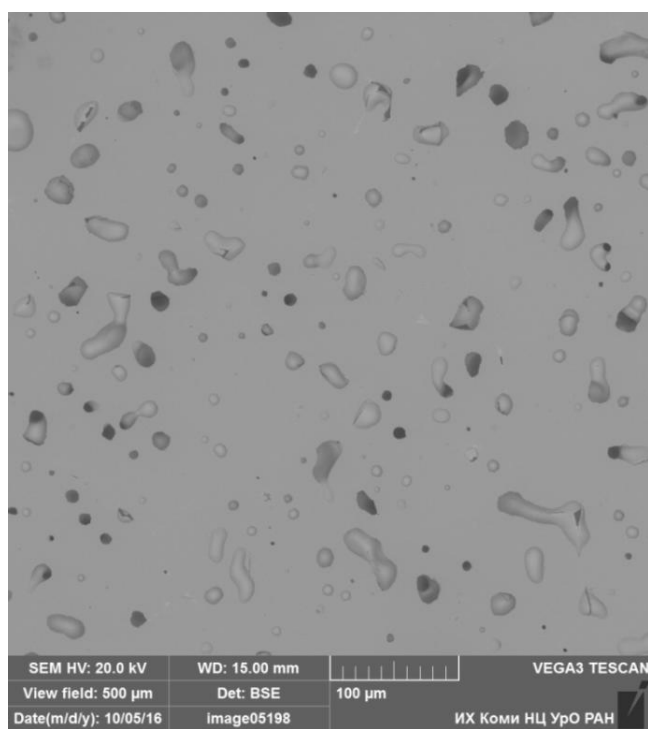


Рисунок 3.6 – Кривые ДСК и ТГ образцов в восстановительной атмосфере.

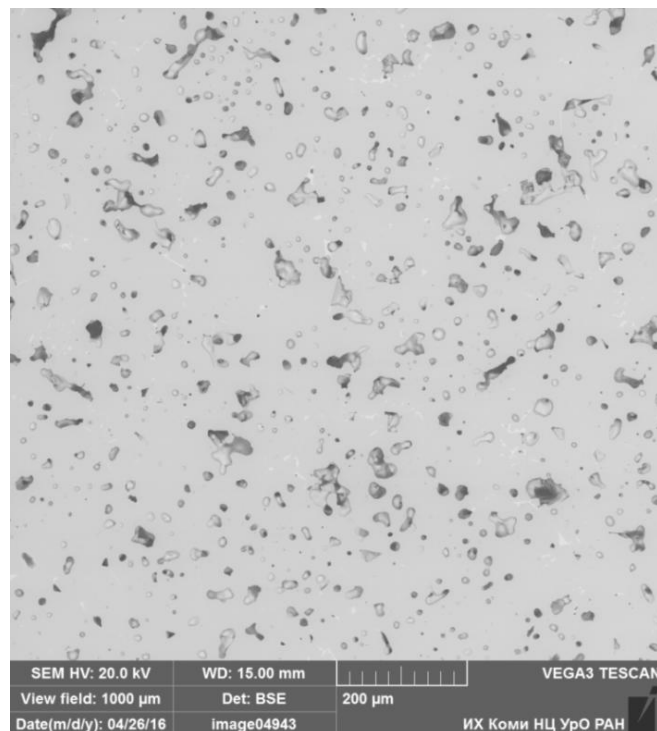
В восстановительных условиях (атмосфера водорода) допированные титанаты висмута со структурой типа пирохлора стабильны до температуры 300 °С. Природа допанта не влияет на стабильность соединений, которая в основном обусловлена устойчивостью катионов висмута к восстановительному процессу.

Полученные однофазные допированные титанаты висмута со структурой пирохлора были спрессованы в виде цилиндрических таблеток и подвергнуты спеканию для получения плотных образцов с целью изучения их электрофизических свойств.

Съемку изображения СЭМ с поверхности отполированных таблеток составов $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ и $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ проводили в режиме универсального вакуума. Для обоих образцов величина открытой пористости находится на уровне 12-14 % (рисунок 3.7). Полученные данные близки с результатами определения кажущейся плотности и пористости (таблица 3.3). Образцы, спеченные в виде таблеток, представляют собой плотную керамику с относительной плотностью в пределах 86-92%.



а)



б)

Рисунок 3.7 – СЭМ-изображения поверхности отполированных таблеток образцов: 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 3.3 – Расчетные, кажущиеся и теоретические плотности образцов

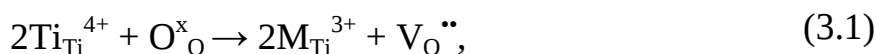
Образец	$\rho_{расч.},$ г/см ³	$\rho_{каж.},$ г/см ³	$\rho_{отн} \pm \Delta, \%$
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	6.738	6.1	90.58 $\pm$ 0.03
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$	7.046	6.5	92.08 $\pm$ 0.01
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	6.581	6.0	90.79 $\pm$ 0.14
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$	6.753	5.8	86.54 $\pm$ 0.03

Таким образом, в ходе синтеза получено 10 составов скандий- и индийсодержащих титанатов висмут со структурой пироклора. В результате синтеза элементный состав продуктов сохраняется и близок к заданному. Допированные пироклоры стабильны в воздушной атмосфере вплоть до температур плавления ($T_{пл} > 1200$ °C). В условиях восстановительной атмосферы стабильность соединений ограничена процессом восстановления висмута, начинающимся при 300 °C. В ходе высокотемпературного спекания получены плотные таблетированные керамические образцы (относительная плотность ~90%) для выполнения электрофизических измерений.

3.2 Распределение допантов по кристаллографическим позициям пироклора

Структура типа пироклора $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ характеризуется наличием двух неэквивалентных катионных позиций: А-позиции занимает крупный по размерам катион (Bi^{3+}), в В-позициях находится меньший катион (Ti^{4+}). Попадание катионов допанта в ту или другую подрешетку пироклора зависит от ионного радиуса и зарядового состояния катиона-заместителя. Известно, что в титанате висмута со структурой типа пироклора возможна высокая степень дефектности по подрешетке висмута [4, 32, 36]. Изначально задаваемый при синтезе дефицит висмута способствует заселению атомами допанта А-позиций. При попадании скандия или индия в позиции висмута происходит изовалентное замещение

($\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Sc}^{3+}(\text{In}^{3+})$). В случае распределения скандия (индия) в позиции титана замещение будет гетеровалентным. Для компенсации заряда необходимо формирование кислородных вакансий согласно квазихимическому уравнению:



где $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$. Такое гетеровалентное замещение будет приводить к существенному уменьшению плотности соединений [96, с. 450].

Распределение атомов допанта (Sc, In) по кристаллографическим позициям было изучено двумя способами: путем сопоставления пикнометрической и теоретической плотности соединений, в ходе анализа профиля рентгенограмм по методу Ритвельда.

В ходе проведения полнопрофильного анализа были рассмотрены различные варианты распределения атомов допантов по катионным позициям структуры пироклора. Рассмотренные варианты для соединений $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ таковы: все атомы допанта в А-позициях; 80% атомов допанта в А-позициях, 20% атомов допанта в В-позициях. Также учитывались смещения А-атомов из позиций 16с в 96h или 96g, смещения атомов кислорода О' из позиции 8a в позицию 32e. В ходе обработки заселенности атомных позиций фиксировали в соответствии с элементным составом рассматриваемых моделей, также как и параметр теплового смещения для атома кислорода О' по примеру полнопрофильного анализа нейтронограммы $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [12]. В таблицах 3.4 и 3.5 представлены результаты полнопрофильной обработки дифрактограмм соединений $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ для различных вариантов распределения допанта с учетом смещений А-атомов, атома кислорода О' и без смещений.

Таблица 3.4 – Результаты полнопрофильной обработки дифрактограммы $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ для моделей: (1) – все атомы скандия в А-позициях без смещений; (2) – все атомы скандия в А-позициях, учитывая смещения А-атомов из 16с в 96h; (3) – все атомы скандия в А-позициях, учитывая смещения А-атомов из 16с в 96g, атомов О' из 8a в 32e; (4) - 80% атомов Sc в А-позициях, 20% атомов Sc в В-позициях, учитывая смещения А-атомов из 16с в 96h; (5)- 80% атомов Sc в А-

позициях, 20% атомов Sc в В-позициях, учитывая смещения А-атомов из 16с в 96g, атомов О' из 8а в 32е

Модель	Атом	Положение	x	y	z	$B_{iso}, \text{\AA}^2$	Заселенность
1	$\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$						
	Bi/Sc	16c	0	0	0	1.47	0.75/0.25
	Ti/Sc	16d	0.5	0.5	0.5	1.14	1/0
	O	48f	0.125	0.125	0.437	2.55	1
	O'	8a	0.125	0.125	0.125	0.1	1
	$a = 10.3105 \text{\AA}; R_p = 5.32\%; R_{wp} = 6.99\%; \chi^2 = 2.91$						
2	$\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$						
	Bi/Sc	96h	0	0.022	-0.022	0.01	0.75/0.25
	Ti/Sc	16d	0.5	0.5	0.5	1.42	1/0
	O	48f	0.125	0.125	0.437	0.54	1
	O'	8a	0.125	0.125	0.125	0.1	1
	$a = 10.3105 \text{\AA}; R_p = 4.93\%; R_{wp} = 6.49\%; \chi^2 = 2.51$						
3	$\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$						
	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
	$a = 10.3104 \text{\AA}; R_p = 4.86\%; R_{wp} = 6.33\%; \chi^2 = 2.39$						
4	$\text{Bi}_{1.43}\text{Sc}_{0.38}\text{Ti}_{1.9}\text{Sc}_{0.10}\text{O}_{6.67}$						
	Bi/Sc	96h	0	0.021	-0.021	0.01	0.715/0.19
	Ti/Sc	16d	0.5	0.5	0.5	2.61	0.95/0.05
	O	48f	0.125	0.125	0.432	1.48	1
	O'	8a	0.125	0.125	0.125	0.1	0.67
	$a = 10.3105 \text{\AA}; R_p = 4.96\%; R_{wp} = 6.53\%; \chi^2 = 2.53$						
5	$\text{Bi}_{1.43}\text{Sc}_{0.38}\text{Ti}_{1.9}\text{Sc}_{0.10}\text{O}_{6.67}$						
	Bi/Sc	96g	0	0.016	-0.024	0.01	0.715/0.19
	Ti/Sc	16d	0.5	0.5	0.5	2.52	0.95/0.05
	O	48f	0.125	0.125	0.419	1.53	1
	O'	32e	0.125	0.125	0.125	0.1	0.67
	$a = 10.3104 \text{\AA}; R_p = 4.92\%; R_{wp} = 6.46\%; \chi^2 = 2.48$						

Примечание: □ – катионная вакансия

Таблица 3.5– Результаты полнопрофильной обработки дифрактограммы $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ для моделей: (1) – все атомы индия в А-позициях без смещений; (2) – все атомы индия в А-позициях, учитывая смещения А-атомов из 16с в 96h; (3) – все атомы индия в А-позициях, учитывая смещения А-атомов из 16с в 96g, атомов О' из 8a в 32e; (4) - 80% атомов In в А-позициях, 20% атомов In в В-позициях, учитывая смещения А-атомов из 16с в 96h; (5)- 80% атомов In в А-позициях, 20% атомов In в В-позициях, учитывая смещения А-атомов из 16с в 96g, атомов О' из 8a в 32e

Модель	Атом	Положение	x	y	z	B _{iso} , Å ²	Заселенность
1	Bi_{1.5}In_{0.5}Ti₂O₇						
	Bi/In	16c	0	0	0	1.17	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	4.30	1
	O'	8a	0.125	0.125	0.125	0.1	1
	<i>a</i> = 10.3271; R _p = 5.76%; R _{wп} = 7.94%; χ ² = 3.38						
2	Bi_{1.5}In_{0.5}Ti₂O₇						
	Bi/In	96h	0	0.021	-0.021	0.01	0.75/0.25
	Ti/In	16d	0.5	0.5	0.5	0.70	1/0
	O	48f	0.125	0.125	0.437	1.36	1
	O'	8a	0.125	0.125	0.125	8.88	1
	<i>a</i> = 10.3270 Å; R _p = 5.32%; R _{wп} = 7.31%; χ ² = 2.87						
3	Bi_{1.5}In_{0.5}Ti₂O₇						
	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
	<i>a</i> = 10.3269 Å; R _p = 5.25%; R _{wп} = 7.07%; χ ² = 2.68						
4	Bi_{1.43}In_{0.38}Ti_{1.9}In_{0.10}O_{6.67}						
	Bi/In	96h	0	0.021	-0.021	0.01	0.715/0.19
	Ti/In	16d	0.5	0.5	0.5	3.19	0.95/0.05
	O	48f	0.125	0.125	0.437	3.29	1
	O'	8a	0.125	0.125	0.125	0.1	0.67
	<i>a</i> = 10.3270 Å; R _p = 5.38%; R _{wп} = 7.35%; χ ² = 2.90						

Продолжение таблицы 3.5

5	$\text{Bi}_{1.43}\text{In}_{0.38}\text{Ti}_{1.9}\text{In}_{0.10}\text{O}_{6.67}$						
	Bi/In	96g	0	0.021	-0.021	0.01	0.715/0.19
	Ti/In	16d	0.5	0.5	0.5	3.22	0.95/0.05
	O	48f	0.125	0.125	0.437	3.66	1
	O'	32e	0.125	0.125	0.125	0.1	0.67
$a = 10.3270 \text{ \AA}; R_p = 5.36\%; R_{wp} = 7.31\%; \chi^2 = 2.87$							

Оптимальные результаты полнопрофильной обработки дифрактограмм 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 3-го варианта распределения атомов допанта (рисунок 3.8). Данный вариант предполагает распределение всех атомов допанта в A(Bi)-позиции, отсутствие вакансий в катионной A- и в кислородной O' подрешетках, учитывая смещения атомов висмута и допанта из позиций 16c в позиции 96g, а атомов O' из позиций 8a в позиции 32e. Попадание атомов допанта в позиции титана приводит к ухудшению параметров соответствия (модели 4 и 5).

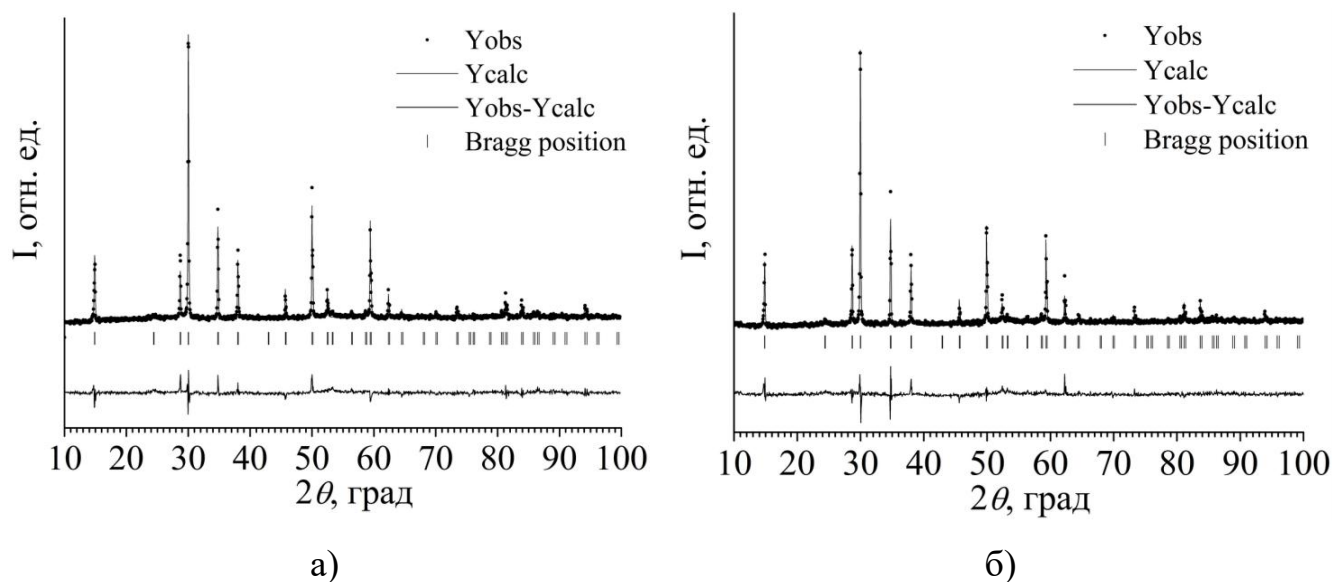


Рисунок 3.8 – Результат полнопрофильного анализа дифрактограмм а) $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$; б) $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – теоретическая дифрактограмма; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальной и теоретической дифрактограммами.

Результаты обработки дифрактограмм однофазных соединений составов $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ $x = 0.2\text{--}0.6$ для вариантов распределения допанта с наиболее оптимальными факторами представлены в таблицах 3.6 и 3.7.

Таблица 3.6 – Оптимальные результаты обработки дифрактограмм соединений $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7.6}$, $x=0.2-0.6$

Атом	Положение	x	y	z	B _{iso} , Å ²	Заселенность
(Bi _{1.6} Sc _{0.2□0.2})Ti ₂ O _{6.7}						
Bi/Sc	96 <i>h</i>	0	0.026	-0.026	0.01	0.8/0.1
Ti/Sc	16 <i>d</i>	1/2	1/2	1/2	4.32	1/0
O	48 <i>f</i>	1/8	1/8	0.428	1.14	1
O'	8 <i>a</i>	1/8	1/8	1/8	0.10	0.7
<i>a</i> = 10.3309 Å; R _p = 5.77 %; R _{wp} = 7.79; %; χ ² = 4.36						
(Bi _{1.6} Sc _{0.4□0})Ti ₂ O ₇						
Bi/Sc	96 <i>g</i>	0.016	0.016	-0.026	0.01	0.8/0.2
Ti/Sc	16 <i>d</i>	1/2	1/2	1/2	1.09	1/0
O	48 <i>f</i>	1/8	1/8	0.422	0.01	1
O'	32 <i>e</i>	0.288	0.288	0.288	1.00	1
<i>a</i> = 10.3277 Å; R _p = 5.52 %; R _{wp} = 7.25; %; χ ² = 3.53						
Bi _{1.6} Sc _{0.5} Ti ₂ O _{7-δ} ≡ (Bi _{1.56} Sc _{0.44□0})(Ti _{1.95} Sc _{0.05})O _{6.98}						
Bi/Sc	96 <i>h</i>	0	0.026	-0.026	0.01	0.78/0.22
Ti/Sc	16 <i>d</i>	1/2	1/2	1/2	1.27	0.975/0.025
O	48 <i>f</i>	1/8	1/8	0.436	0.1	1
O'	8 <i>a</i>	1/8	1/8	1/8	0.1	0.98
<i>a</i> = 10.3187 Å; R _p = 5.22%; R _{wp} = 6.94; %; χ ² = 3.61						
Bi _{1.6} Sc _{0.6} Ti ₂ O _{7-δ} ≡ (Bi _{1.52} Sc _{0.48□0})(Ti _{1.90} Sc _{0.1})O _{6.95}						
Bi/Sc	96 <i>h</i>	0	0.021	-0.021	0.01	0.76/0.24
Ti/Sc	16 <i>d</i>	1/2	1/2	1/2	1.64	0.95/0.05
O	48 <i>f</i>	1/8	1/8	0.437	0.10	1
O'	8 <i>a</i>	1/8	1/8	1/8	0.10	0.95
<i>a</i> = 10.3100 Å; R _p = 4.87%; R _{wp} = 6.50 %; χ ² = 2.91						

Таблица 3.7 – Оптимальные результаты обработки дифрактограмм соединений $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, $x=0.2-0.6$

Атом	Положение	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$	Заселенность
$(\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\square_{0.2})\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$						
Bi/In	96h	0	0.021	-0.021	0.01	0.8/0.1
Ti/In	16d	1/2	1/2	1/2	5.04	1/0
O	48f	1/8	1/8	0.429	3.22	1
O'	8a	1/8	1/8	1/8	0.1	0.7
$a = 10.3362 \text{ \AA}; R_p = 6.49\%; R_{\text{wp}} = 8.90 \%; \chi^2 = 4.84$						
$(\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\square_0)\text{Ti}_2\text{O}_7$						
Bi/In	96g	0.014	0.014	-0.027	0.1	0.8/0.2
Ti/In	16d	1/2	1/2	1/2	0.01	1/0
O	48f	1/8	1/8	0.430	0.1	1
O'	32e	0.290	0.290	0.290	0.1	1
$a = 10.3487 \text{ \AA}; R_p = 5.84\%; R_{\text{wp}} = 7.77\%; \chi^2 = 3.52$						
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta} \equiv (\text{Bi}_{1.56}\text{In}_{0.44}\square_0)(\text{Ti}_{1.95}\text{In}_{0.05})\text{O}_{6.98}$						
Bi/In	96h	0	0.023	-0.023	0.01	0.78/0.2
Ti/In	16d	1/2	1/2	1/2	0.15	0.975/0.025
O	48f	1/8	1/8	0.437	0.1	1
O'	8a	1/8	1/8	1/8	0.1	0.98
$a = 10.3455 \text{ \AA}; R_p = 5.92\%; R_{\text{wp}} = 8.13 \%; \chi^2 = 3.61$						
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta} \equiv (\text{Bi}_{1.52}\text{In}_{0.48}\square_0)(\text{Ti}_{1.90}\text{In}_{0.1})\text{O}_{6.95}$						
Bi/In	96h	0	0.021	-0.021	0.01	0.76/0.24
Ti/In	16d	1/2	1/2	1/2	1.46	0.95/0.05
O	48f	1/8	1/8	0.437	0.10	1
O'	8a	1/8	1/8	1/8	0.10	0.95
$a = 10.3262 \text{ \AA}; R_p = 4.92\%; R_{\text{wp}} = 6.44\%; \chi^2 = 2.24$						

Видно, что допант преимущественно заселяет вакантные А (Bi)-позиции, а при превышении количества допанта над стехиометрическим составом пирохлора ($x > 0.4$) наряду с попаданием в А-позиции, возможно размещение части атомов скандия, индия и в В-позиции. Результаты полнопрфильного анализа для всех рассмотренных вариантов распределения допантов в случае составов $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0.2-0.6$) представлены в приложении Б.

Таким образом, на основании результатов полнопрофильного анализа для соединений $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$, можно говорить о преимущественном распределении всех атомов допанта в А-позиции пирохлора. Для соединений $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ допант преимущественно заселяет вакантные А (Bi)-позиции ($x \leq 0.4$), при превышении количества допанта над стехиометрическим составом пирохлора ($x > 0.4$) наряду с попаданием в А-позиции, возможно размещение части атомов скандия, индия и в В-позиции.

Пикнометрические плотности соединений были сопоставлены со значениями теоретической рентгенографической плотности, рассчитанной для различных вариантов размещения атомов допанта (Sc, In) по катионным позициям структуры пирохлора. Параметр элементарной ячейки соединений серий $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ приняли равным 10.3170 Å, в случае составов $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ – 10.338 Å. Погрешность определения пикнометрической плотности не превышает ~2%. Полученные значения пикнометрической плотности соответствуют значениям теоретической плотности, рассчитанной для определенного варианта распределения атомов допанта по кристаллографическим позициям структуры пирохлора. Реальная граница диапазона, в котором случайная составляющая погрешности результата измерения пикнометрической плотности находится с заданной вероятностью ($P = 0,95$) составляет не более 1,5% от среднего значения, полученного в ходе двух измерений в условиях повторяемости.

Как видно из рисунка 3.9 значения пикнометрической плотности образцов $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ в концентрационном диапазоне до $x = 0.4$ совпадают со значениями плотностей, соответствующих варианту распределения всех атомов скандия (индия) в А-позиции структуры пирохлора. При $x > 0.4$ наряду с попаданием в А-позиции, возможно размещение части атомов допантов и в В-позиции.

Величины пикнометрической плотности $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ близки к значениям рассчитанных плотностей, соответствующих варианту распределения всех атомов допанта (100%) в позиции атомов Bi (таблица 3.8). Сопоставление

факторов соответствия приведено для вариантов, учитывающих смещения атомов висмута и допанта в позиции 96*g*, атомов O' - 32*e*.

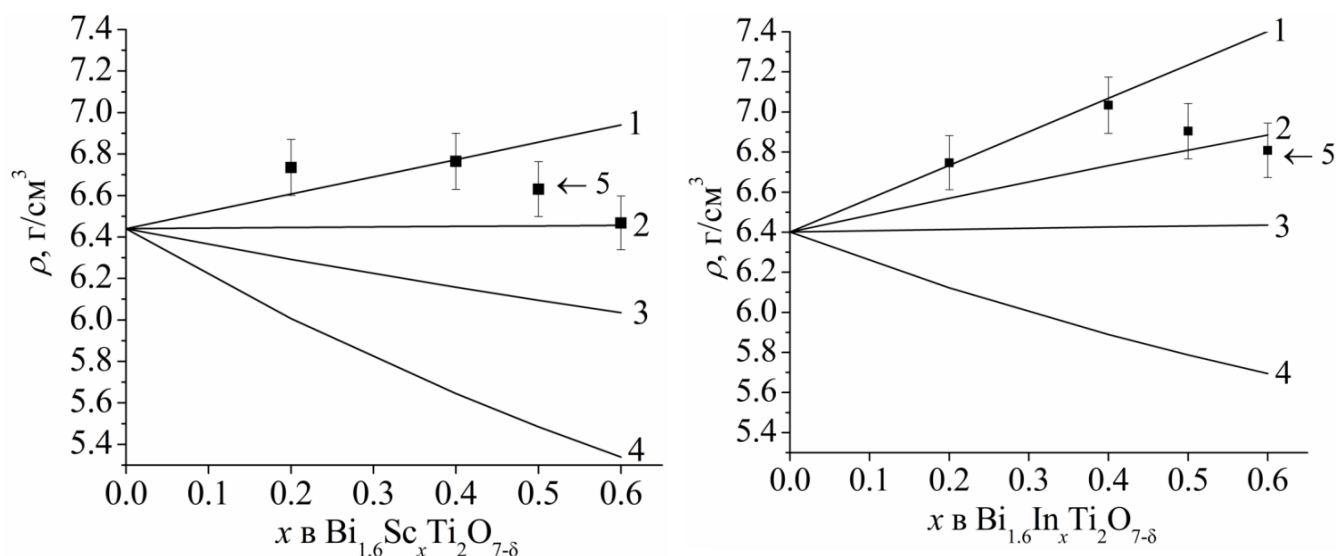


Рисунок 3.9 – Концентрационная зависимость пикнометрических и рентгенографических плотностей для различных вариантов распределения атомов допанта: (1) – все атомы допанта распределены в А-позиции; (2) – 75% атомов допанта в А-позициях, 25% в В-позициях; (3) – 50 % атомов допанта в А-позициях, 50% в В-позициях; (4) – 100% атомов допанта в В-позициях; (5) – $\rho_{\text{пикн}}$.

Таблица 3.8 – Рассчитанные ($\rho_{\text{расч}}$) и пикнометрические плотности $\rho_{\text{пикн}}$

Формулы с учетом распределения допанта	Допант в А-поз., %	Допант в В-поз., %	$\rho_{\text{расч.}}$, г/см ³	$\rho_{\text{пикн.}} \pm \Delta$, г/см ³	Факторы соответствия (R_p ; R_{wp} ; χ^2)
$(\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\square_0)\text{Ti}_2\text{O}_7$	100	0	6.59	6.56 ± 0.09	4.86%; 6.33%; 2.39
$(\text{Bi}_{1.43}\text{Sc}_{0.38}\square_{0.19})(\text{Ti}_{1.90}\text{Sc}_{0.10})\text{O}_{6.67}$	80	20	6.27		4.96%; 6.53%; 2.53
$(\text{Bi}_{1.33}\text{Sc}_{0.22}\square_{0.44})(\text{Ti}_{1.78}\text{Sc}_{0.22})\text{O}_{6.22}$	50	50	5.86		—
$(\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\square_0)\text{Ti}_2\text{O}_7$	100	0	6.98	6.92 ± 0.10	5.25%; 7.07%; 2.68
$(\text{Bi}_{1.43}\text{In}_{0.38}\square_{0.19})(\text{Ti}_{1.90}\text{In}_{0.10})\text{O}_{6.67}$	80	20	6.65		5.36%; 7.31%; 2.87
$(\text{Bi}_{1.33}\text{In}_{0.22}\square_{0.44})(\text{Ti}_{1.78}\text{In}_{0.22})\text{O}_{6.22}$	50	50	6.20		—

Примечание: $\square$ – катионная вакансия

Таким образом, в исследованных соединениях со структурой типа пирохлора определено распределение допанта ($M = \text{Sc}, \text{In}$) по катионным позициям. В соединениях $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ при $x = 0.2\text{--}0.4$; $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ атомы скандия и индия попадают в позиции висмута. Для составов $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ при $x = 0.5\text{--}0.6$ атомы допанта заполняют все вакантные позиции висмута и частично попадают в позиции титана. Полученные результаты для всех соединений согласуются с данными полнопрофильного анализа, что свидетельствует об адекватном выборе модели распределения атомов допанта.

3.3 Квантово-химический расчет параметров строения $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$ ($M = \text{Sc}, \text{In}$) со структурой типа пирохлора

3.3.1 Энергетика образования и структурные свойства

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

Параметр элементарной ячейки $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, полученный в ходе оптимизации структуры методом DFT, равен 10.3223 Å. Данная величина согласуется с экспериментальным значением 10.3591 Å (расхождение 0.4 %), установленным при исследовании структуры стехиометрического пирохлора титаната висмута с помощью нейтронной дифракции при температуре 2 К [12] (таблица 3.9).

Значения оптимизированных и экспериментально установленных в ходе данной работы параметров элементарных ячеек соединений со структурой типа пирохлора $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Sc}, \text{In}$) также близки (расхождение 1%) и коррелируют с величинами радиусов ионов скандия и индия, замещающих висмут: $R_{\text{ion}}(\text{Bi}) = 1.17$ Å, $R_{\text{ion}}(\text{Sc}) = 0.87$ Å, $R_{\text{ion}}(\text{In}) = 0.92$ Å [13] (таблица 3.9). Расхождение можно объяснить тем, что оптимизация структурных параметров в ходе расчета проводится при 0 К, в тоже время экспериментальная дифракционная картина синтезированных образцов была получена при температуре 298 К, в связи, с чем тепловые колебания атомов становятся существенными [12, 20]. Параметры ячеек замещенных соединений во всех

случаях оказываются меньшими, чем параметр ячейки для $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Таблица 3.9 – Параметры элементарной ячейки для $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и допированных титанатов висмута

Состав	a (расчет), Å (0 K)	a (эксперимент), Å
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	10.3223	10.3591 (2 K) [12] 10.3795 (290 K)[12]
$\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	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	—

Схожие тенденции наблюдаются для серий составов $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$ ($x = 0.2\text{--}0.6$). В таблице 3.10 представлены значения параметра элементарной ячейки, определенные в ходе полнопрофильной обработки дифрактограмм соединений с помощью пакета программ *FullProf*. Параметры элементарных ячеек для всех замещенных образцов титанатов висмута меньше параметра ячейки стехиометрического $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ – 10.3795 Å (290 K) [12].

Таблица 3.10 – Параметры элементарной ячейки $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0.2\text{--}0.6$)

Состав	a , Å
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	10.3309
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$	10.3277
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	10.3187
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	10.3100
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	10.3362
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$	10.3486
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	10.3455
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	10.3262

Полученные результаты свидетельствуют о том, что замещение позиций

висмута элементами с меньшим ионным радиусом (Sc, In) приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки по сравнению со стехиометрическим $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, что является одним из факторов стабилизации фазы пироклора титаната висмута.

В структуре пироклора $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ можно выделить шесть одинаковых по длине связей В-О, шесть одинаковых связей А-О и две эквивалентные связи А-О' для каждого А-катиона. Обычно расстояние А-О' меньше чем А-О. Важно отметить, что угол между связями В-О-В изменяется в пределах 120-140 ° и обычно близок к 135 ° [4]. Детальный анализ длин связей и величины угла между связями $\widehat{\text{TiOTi}}$ пироклоров по результатам первопринципного расчета ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$, $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$) и полнопрфильного анализа дифрактограмм однофазных соединений с 25% ат. замещением ($\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$) синтезированных в настоящей работе представлен в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Длины связей и углы между связями по результатам DFT расчетов и полнопрфильного анализа экспериментальных дифрактограмм

Состав	Параметр решетки a , Å	$d(\text{A-O}_{48f})$, Å	$d(\text{A-O}'_{8a})$, Å	$d(\text{Ti-O}_{48f})$, Å	$\widehat{\text{TiOTi}}$ (°)
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (расчет)	10.3223	2.568	2.235	1.982	134.1
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (эксперимент 2 К) [12]	10.3591	2.559	2.289	1.964	137.5
$(\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5})\text{Ti}_2\text{O}_7$ (расчет)	10.2086	Bi-O 2.554 (2 связи) 2.508 (4 связи)	Bi-O 2.286	1.976 (2 связи)	132.4 (O_{48f} -Bi)
		Sc-O 2.477	Sc-O 1.994	1.965 (4 связи)	132.2 (O_{48f} -Sc)
$\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (эксперимент 298 К)	10.3105	2.655	2.320	1.934	140.9
$(\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5})\text{Ti}_2\text{O}_7$ (расчет)	10.2136	Bi-O 2.537 (2 связи) 2.528 (4 связи)	2.287	1.974 (2 связи)	132.4 (O_{48f} -Bi)
		In-O 2.539	In-O 2.022	1.972 (4 связи)	133.7 (O_{48f} -In)
$\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (эксперимент 298 К)	10.3271	2.660	2.236	1.937	141.0

В случае $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ теоретически рассчитанные длины и углы связей совпадают с экспериментальными данными структурных параметров полученных при анализе профиля нейтронограммы Гектором и соавт. [12]. Попадание допанта – скандия или индия приводит к уменьшению длины связи А-О в полиэдре AO_8 по сравнению со стехиометрическим $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, что также обуславливает уменьшение элементарной ячейки.

Энергия основного состояния, отвечающая оптимизированным параметрам ячеек и координатам ионов, была приведена к числу формульных единиц входящих в состав расчетных ячеек (таблица 3.12).

Оценка энергий образования замещенных пироксенов, выполнена на основе расчета изменения полной энергии системы в соответствии с уравнениями реакций [97]:

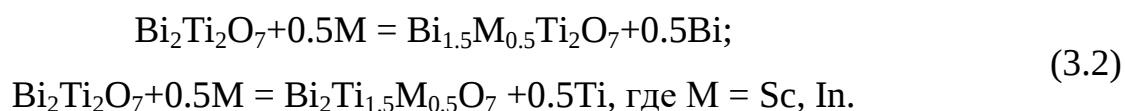


Таблица 3.12 – Энергия основного состояния оптимизированных систем, приведенная к формульной единице

Система	Энергия основного состояния, эВ/форм. ед.
Bi	-3.8675
Ti	-7.7648
Sc	-6.2030
In	-2.5601
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	-81.6844
$\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	-85.5227
$\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	-81.2847
$\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_7$	-80.4890
$\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_7$	-76.2453

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 Bi на атомы Sc или In является энергетически предпочтительным процессом (таблица 3.13).

Таблица 3.13 – Энергия образования фаз замещенных пироксенов

Фаза	ΔE , 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

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 устойчивых кристаллических структур типа пироксена данного состава не существует. Данный теоретический расчет подтверждается экспериментальными результатами по синтезу фаз данных составов, представленными в разделе 3.1. Рассмотрение свойств моделей пироксенов, допированных в позиции титана $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$ далее не приводится.

3.3.2 Электронная и зонная структура

На рисунках 3.10–3.12 представлены энергетические зоны, полные и парциальные плотности электронных состояний стехиометрического $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и замещенных по позициям висмута $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Sc}, \text{In}$) пироксенов. Так, для $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ наблюдается прямой электронный переход в точке X (рисунок 3.10а) с величиной запрещенной щели (E_g) равной 2.55 эВ. Данное значение хорошо согласуется с результатами, полученными ранее в ходе первопринципных расчетов электронного строения $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: 2.6 эВ [25] и 2.85 эВ [24], где был также найден прямой переход в точке X. Экспериментально установленное значение этой величины варьируется в диапазоне от 2.58 до 2.83 эВ [6, 7, 30, 31, 33, 35, 98] и близко к рассчитанному значению в данной работе.

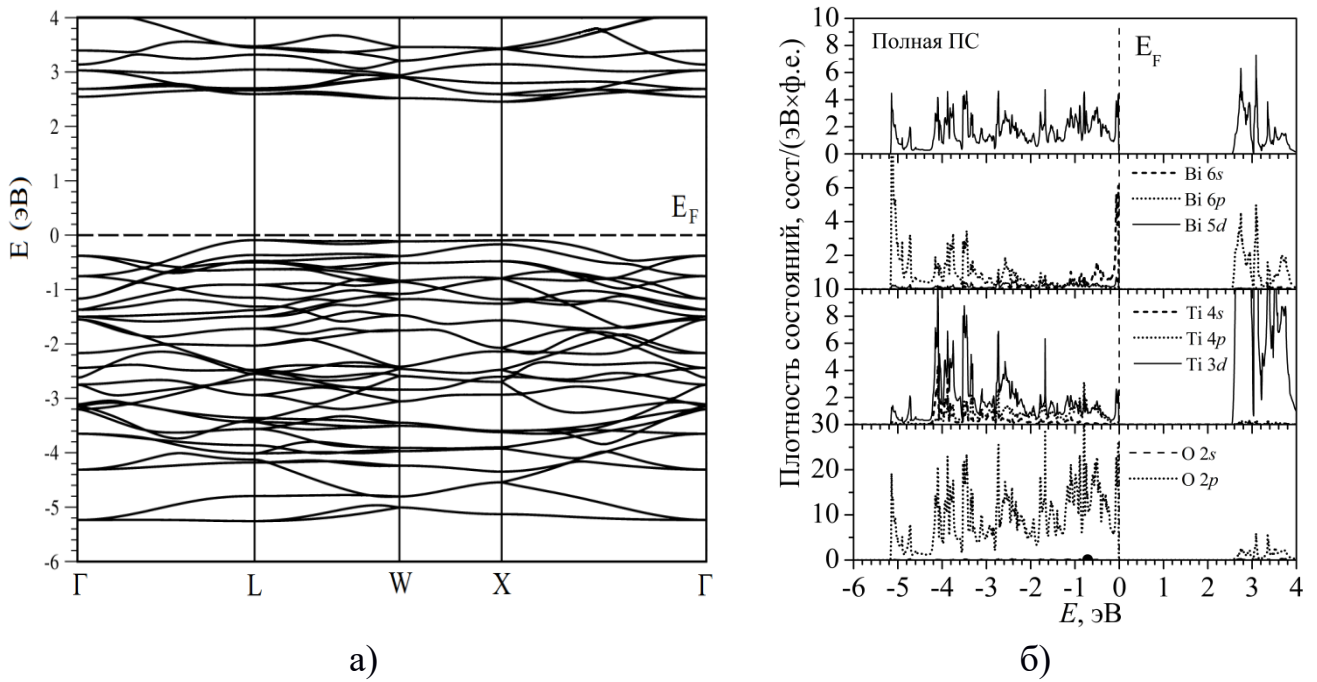


Рисунок 3.10 – Энергетические зоны (а); полная и парциальные плотности электронных состояний (б) $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Основной вклад в формирование валентной зоны $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (в пределах -5.2–0 эВ ниже уровня Ферми) дает перекрывание Ti 3d-орбиталей с O 2p-орбиталями с примесью Bi 6s-, Bi 6p- орбиталей (рисунок 3.10б). Образование зоны проводимости в диапазоне 2.55–4.2 эВ выше уровня Ферми происходит за счет перекрывания O 2p-орбиталей с незаполненными Bi 6p- и Ti 3d- орбиталями. Полученная в ходе расчетов картина электронного строения $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ близка к таковой в представленных ранее работах [23, 24, 14, 19, 21].

Как видно из рисунка 3.11а для $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ величина запрещенной щели составляет 2.32 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 3.11б) при этом вклад Sc 4s-, Sc 4p- состояний в этих зонах незначителен.

Для случая $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$, в отличие систем, рассмотренных выше, электронный переход будет непрямым (X – L) со значением энергии 2.21 эВ (рисунок 3.12а).

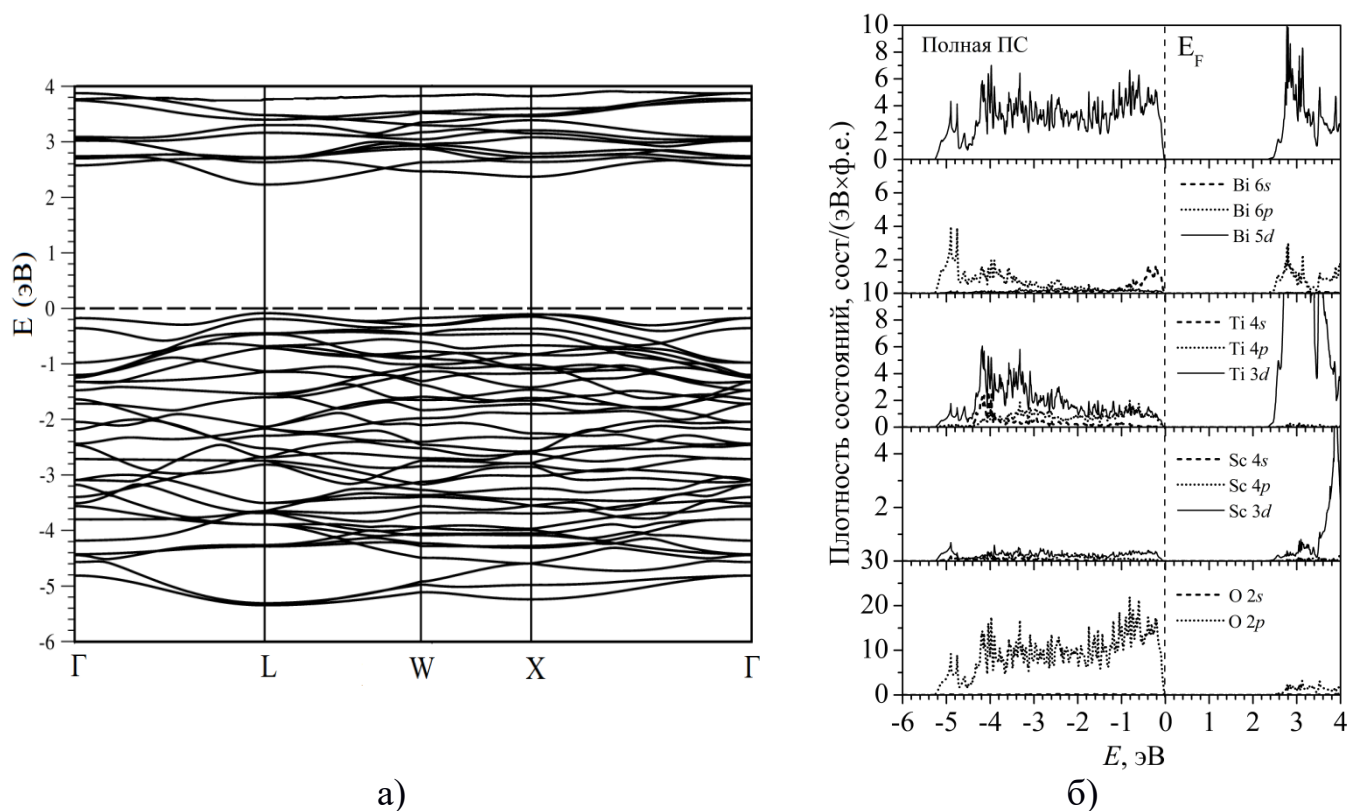


Рисунок 3.11 – Энергетические зоны (а); полная и парциальные плотности электронных состояний (б) $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$.

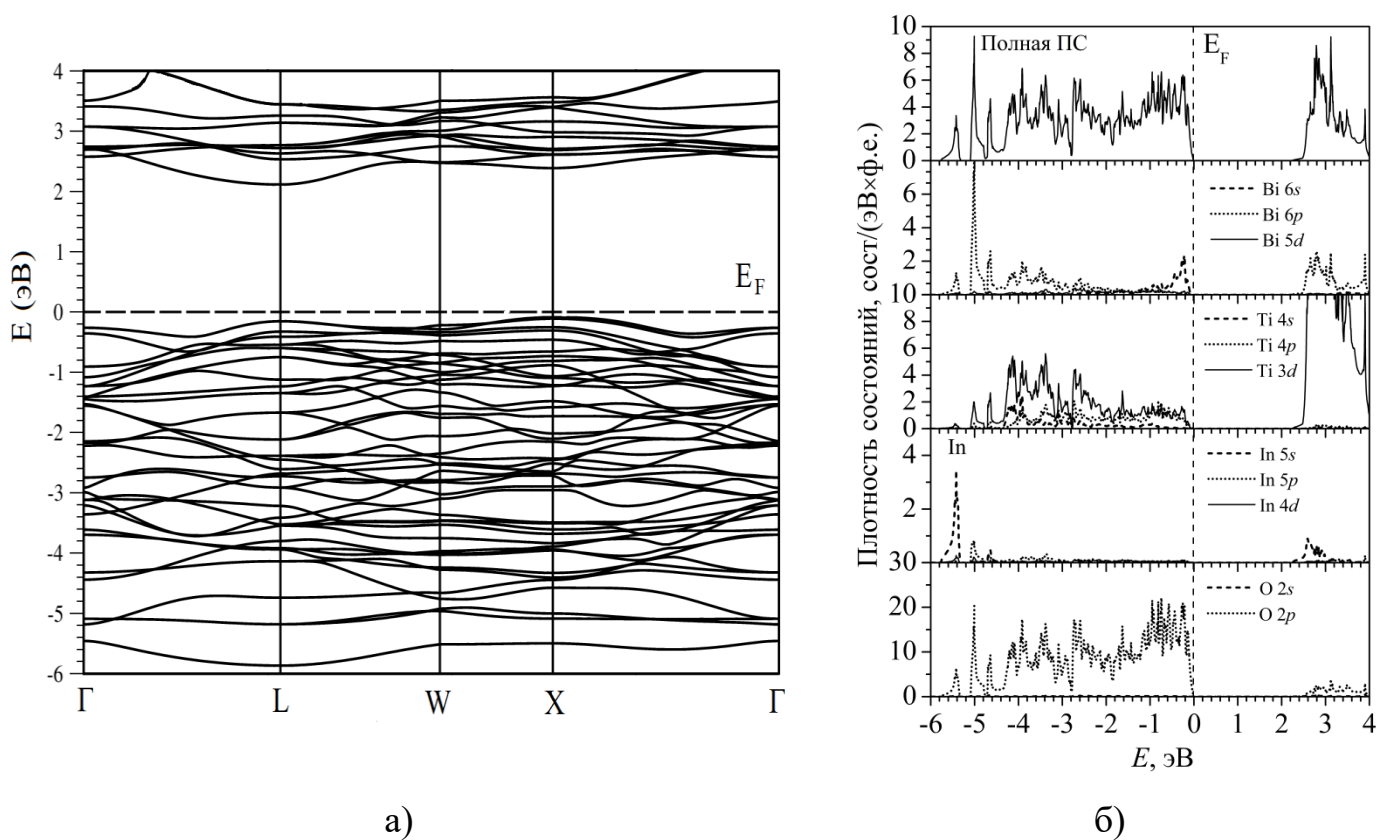


Рисунок 3.12 – Энергетические зоны (а); полная и парциальные плотности электронных состояний (б) $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Анализ плотностей состояний показал, что In 5s- и In 5p- состояния участвуют в формировании валентной зоны и частично зоны проводимости (рисунок 3.12б), при этом вклад 4d-орбиталей незначителен.

Представленные выше результаты по электронной структуре стехиометрического $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и замещенных моделей $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ получены для спин-ограниченного базиса. Расчеты, выполненные в спин-поляризованном приближении, показывают, что в данных системах отсутствует образование локальных магнитных моментов на атомах.

3.4 Оптические свойства: результаты теоретического расчета и экспериментального изучения

Для возможности применения новых соединений в качестве оптически активных материалов, фотокатализаторов и т.д. важно знать их оптические поведение – то есть реакцию твердых тел на высокочастотное электромагнитное поле. Оптический отклик соединений на внешнее электромагнитное поле описывается его диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega)$, которая имеет комплексный характер $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ и позволяет извлекать дополнительную информацию, например, дисперсию показателя преломления, зависимость коэффициента поглощения от частоты поля и т.д.

Мнимая часть $\text{Im}(\varepsilon) = \varepsilon''$ диэлектрической функции рассчитывается в VASP численно, после этого вычисляется действительная часть $\text{Re}(\varepsilon) = \varepsilon'$ с помощью преобразования Крамерса-Кронига. Исследование зависимости диэлектрической проницаемости от частоты дает важную информацию о свойствах диэлектриков. Мнимая часть диэлектрической функции $\varepsilon''(\omega)$ связана со спектром поглощения и равна нулю в тех областях, где эффективное поглощение отсутствует. Судя по положениям максимумов пиков на зависимости $\varepsilon''(\omega)$, говорят о механизмах диэлектрической поляризуемости характерных для данного вещества, также можно получить количественные данные о вкладах этих механизмов [99, с. 503].

Рассчитанные действительные и мнимые части диэлектрической функции пироксенов $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ представлены на рисунке 3.13.

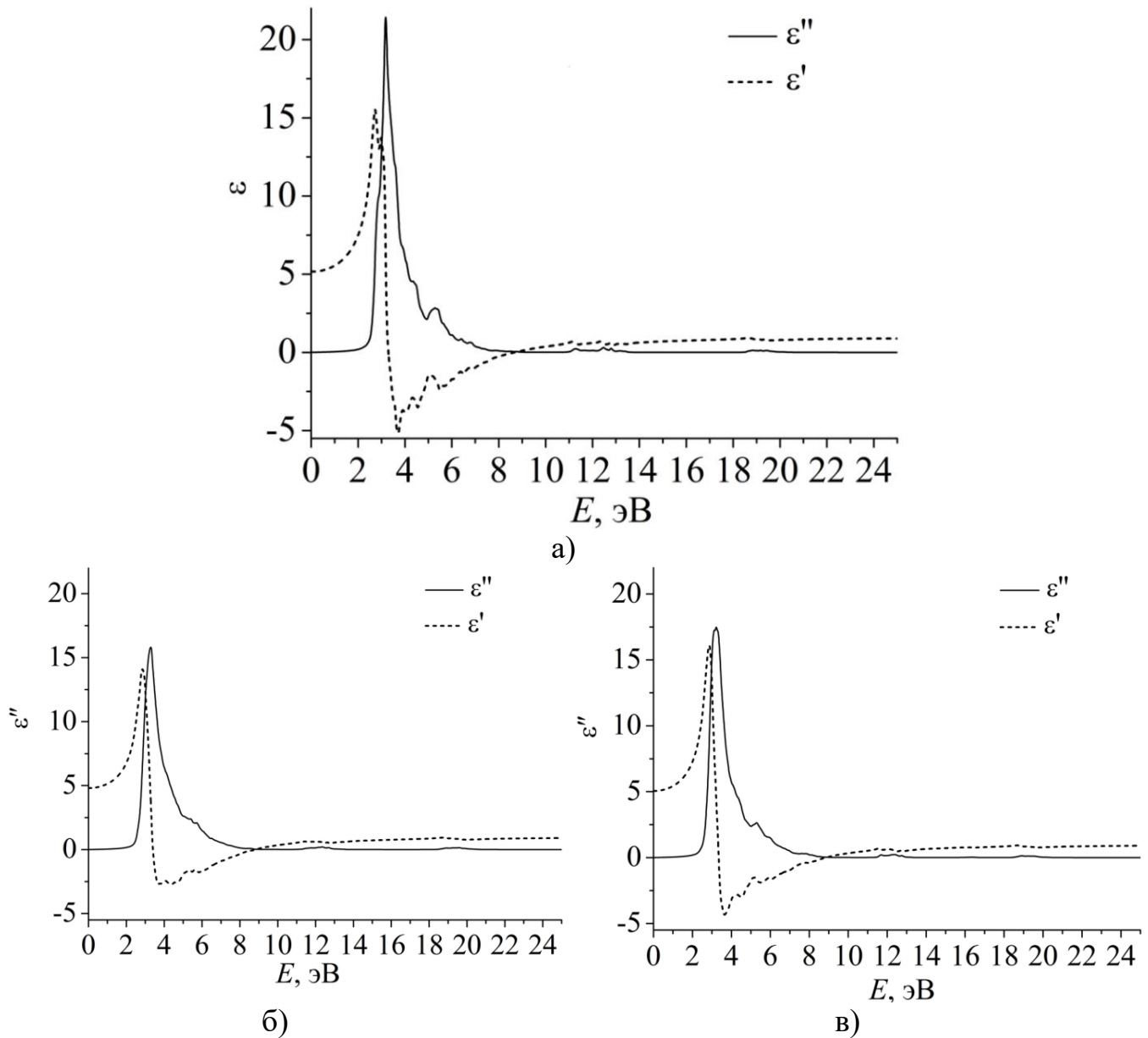


Рисунок 3.13 – Вычисленная вещественная и мнимая часть диэлектрической функции а) $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; б) $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$; в) $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Наблюдаемый максимум мнимой части для всех моделей лежит в оптическом диапазоне (2–6 эВ или 200–600 нм или $5 \cdot 10^{14}$ – 10^{15} Гц). Диэлектрическая проницаемость в оптической области обусловлена только электронной упругой поляризуемостью. Других типов поляризуемости, связанных с ионной упругой или дипольной упругой поляризацией для данных соединений не наблюдается [27, 99, 100].

Значение действительной части в пределе нулевой энергии (или, другими словами, бесконечная длина волны) равно n^2 (где n – является показателем преломления среды). Найденный показатель преломления (n) для $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ оценивается как 2.27, что близко с экспериментальным значением $n = 2.693$ для пирохлора состава $\text{Bi}_{1.74}\text{Ti}_2\text{O}_{6.624}$ [32]. В случае пирохлоров $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ величина показателя преломления вычислена как 2.19 и 2.25 соответственно.

Спектры поглощения, представленные на рисунке 3.14, показывают хорошее совпадение экспериментальных данных и результатов теоретических расчетов DFT в области энергий 1–5 эВ. Также видно, 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 имеют схожий вид. Максимальное поглощение наблюдается в области энергий излучения 3–5 эВ или 250–410 нм (ближнее ультрафиолетовое излучение, синий свет).

Спектры поглощения для данных соединений были записаны повторно с различной величиной шага длины волны (приложение В). Было найдено, что измерения хорошо воспроизводятся.

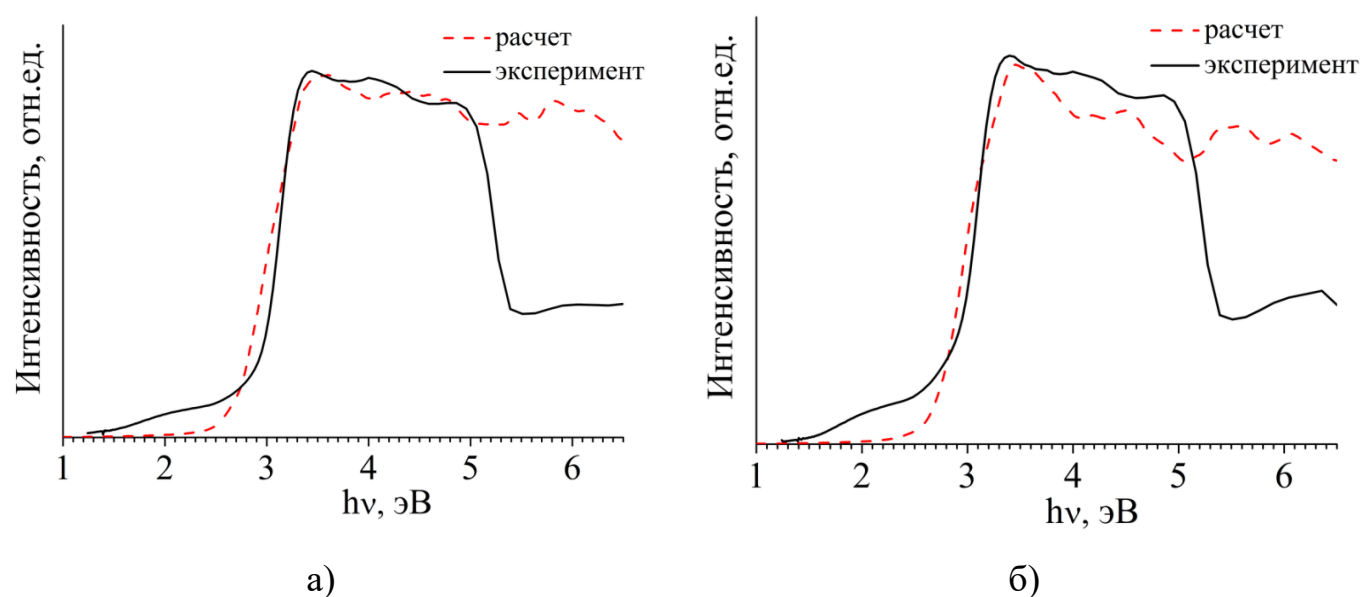


Рисунок 3.14 – Спектры оптического поглощения а) $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$, б) $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Потолок валентной зоны и дно зоны проводимости в допированных скандием (рисунок 3.11а) и индием (рисунок 3.12а) пирохлорах имеют больше чем одно экстремальное значение, поэтому, оптические межзонные переходы могут включать как прямые, так и непрямые переходы [101]. Ранее при проведении квантово-химических расчетов зонной структуры $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ было показано наличие нескольких экстремумов в валентной зоне и зоне проводимости [21, 23, 25], следовательно, в допированных Sc, In-пирохлорах можно ожидать как прямые, так и непрямые оптические переходы.

По экспериментальным данным поглощения выполнено построение Тауца (рисунок 3.15) в координатах $(\alpha \cdot h\nu)^n$ от $h\nu$, где $n = 1/2$ и 2 относится к непрямому разрешенному и прямому разрешенному переходам соответственно [32, 102, 103].

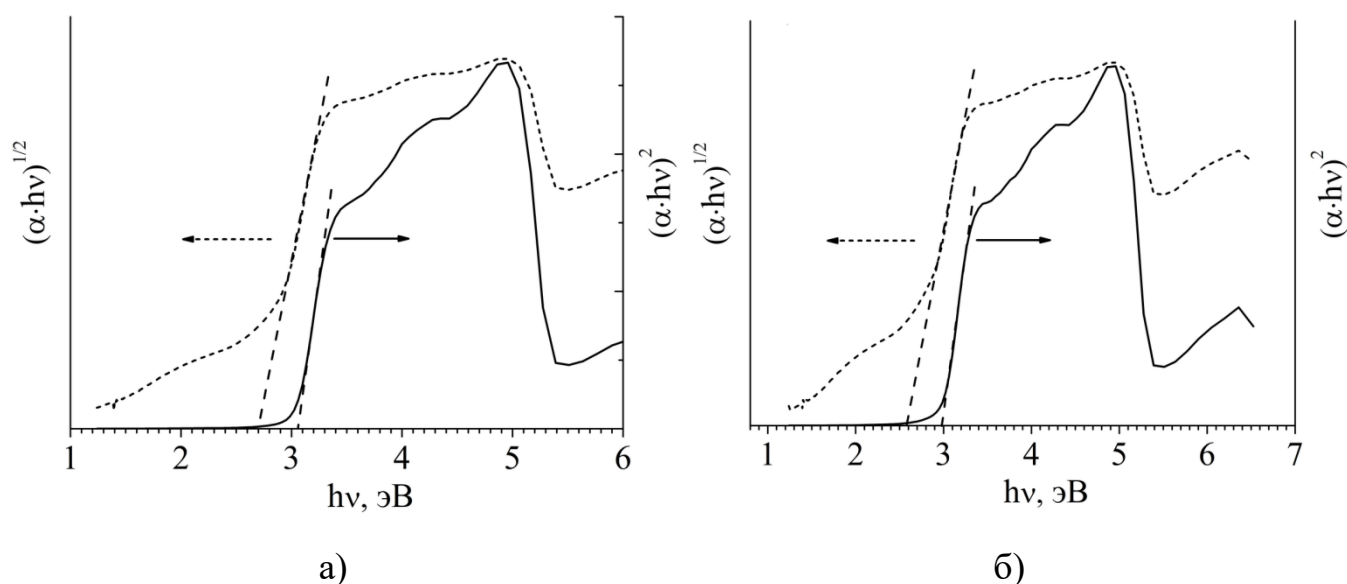


Рисунок 3.15 – Построение Тауца по данным оптического поглощения: (а) $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$; (б) $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Полученные значения оптической ширины запрещенной зоны для $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ представлены в таблице 3.14 в сравнении со значениями ширины запрещенной зоны, рассчитанными методом DFT в ходе данной работы.

Таблица 3.14 – Значение величины запрещенной щели по данным оптического поглощения и 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)

Найденные экспериментальные величины запрещенной зоны близки с рассчитанными значениями, однако величины, полученные в рамках DFT расчетов немного меньше. Известно, что метод DFT недооценивает величину запрещенной зоны [14]. По величинам энергии запрещенной щели скандий и индий допированные титанаты висмута со структурой типа пирохлора можно отнести к классу диэлектриков. Энергии квантов видимого света ($\lambda \geq 380$ нм) окажется достаточно для фотовозбуждения электронов из валентной зоны в зону проводимости, следовательно, рассматриваемые соединения могут быть перспективны в качестве фотокатализаторов в видимой области спектра при их получении в наноразмерном состоянии

Таким образом, проведено сопоставление результатов исследования структурных, оптических параметров допированных скандием, индием (25 % ат.) титанатов висмута со структурой типа пирохлора с данными первопринципных квантово-химических расчетов структурных, электронных, и оптических свойств. Показано, что замещение допантом позиций висмута энергетически благоприятно и приводит к образованию устойчивой кристаллической структуры типа пирохлора. По результатам расчета электронной и зонной структуры определены величины запрещенной щели для прямого и непрямого электронного перехода, которые коррелируют с экспериментальными результатами изучения оптического поглощения. Рассмотренные допированные пирохлоры $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$; $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ перспективны как фотокаталитически активные в видимом

диапазоне излучения вещества.

3.5 Результаты изучения электрофизических свойств допированных титанатов висмута со структурой типа пироклора

3.5.1 Температурная зависимость проводимости

Для проведения исследования электрофизических свойств использовали спеченные в виде таблеток образцы с относительной плотностью 86–92 % от теоретического значения. На основе полученных температурных зависимостей емкости (C_p) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) построены зависимости удельной проводимости в координатах $\lg\sigma - f(10^3/T)$ для однофазных образцов $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$. (рисунок 3.16). Измерения выполнены в воздушной атмосфере посредством моста переменного тока RLC МТ-4090 и анализатора иммитанса Е7-28 на частотах 1, 10, 100, 200 кГц. Величины проводимости образцов находятся в пределах чувствительности используемых приборов, воспроизводятся при повторных измерениях.

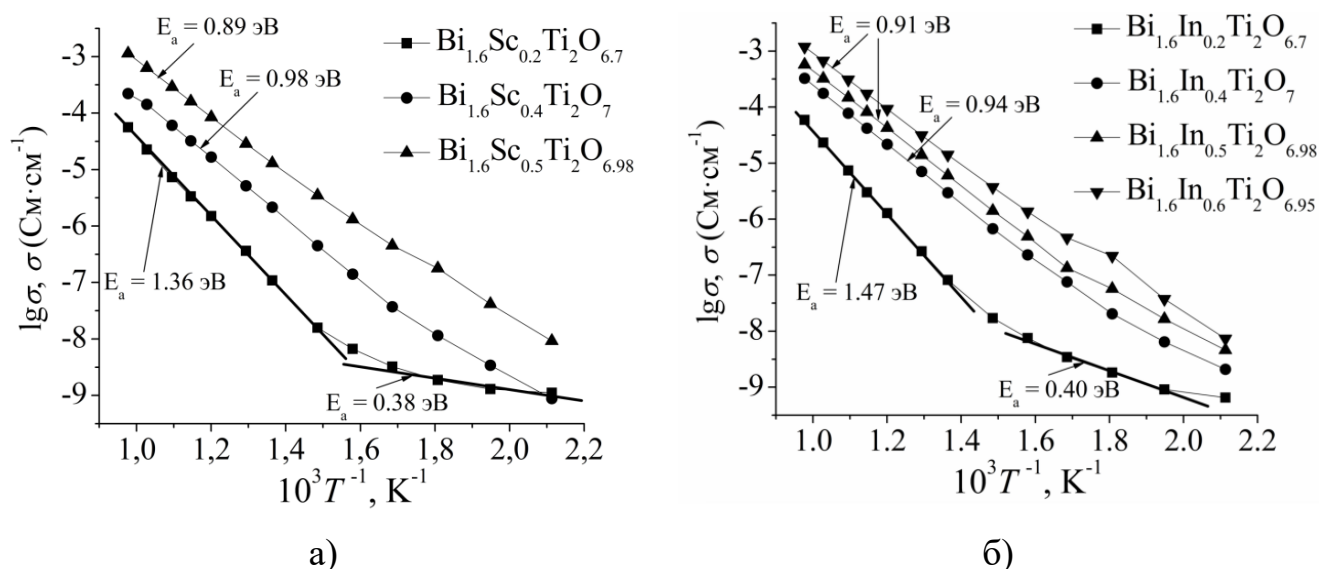


Рисунок 3.16 – Температурные зависимости удельной проводимости а) $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$; б) $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ при частоте 1 кГц.

Примечание: индекс при кислороде рассчитан, с учетом распределения атомов допанта в вакантные позиции висмута, и частичного заселения позиций титана (при $x \geq 0.5$).

Для образцов, содержащих значительное число вакансий в А-подрешетке (например, $(\text{Bi}_{1.6}\text{M}_{0.2}\square_{0.2})\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$, где $\square$ – вакансия, $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$), на кривых температурной зависимости проводимости (рисунок 3.16) прослеживаются два линейных участка, подчиняющихся закону Аррениуса, с различной энергией активации, что свидетельствует о проявлении двух типов проводимости. В низкотемпературной области (до 300 °C) $E_a = 0.38\text{--}0.40$ эВ (таблица 3.15), что соответствует энергии активации характерной для примесной электронной проводимости в оксидных материалах [104, 105]. Электронный тип проводимости обусловлен присутствием заряженных дефектов как в катионной (А), так и в анионной (О') подрешетках. В диапазоне температур 500–750 °C энергия активации проводимости соединений $(\text{Bi}_{1.6}\text{M}_{0.2}\square_{0.2})\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ составляет 1.36; 1.47 эВ ($\text{M} = \text{Sc}$ и In соответственно). Эти значения близки к энергии активации кислородной проводимости по прыжковому типу в диэлектрике со структурой типа пирохлора $\text{Bi}_3\text{Zn}_{1.84}\text{Nb}_3\text{O}_{13.84}$ (1.59 эВ) [48] и других соединениях со структурным типом пирохлора [51, 106–114].

Для скандий- и индийсодержащих пирохлоров при увеличении содержания допанта наблюдается возрастание общей проводимости и уменьшение энергии активации во всем исследованном диапазоне температур. Рост проводимости при увеличении концентрации допанта от 0.2 до 0.4 может быть вызван увеличением числа подвижных атомов кислорода О' в результате заселения трехзарядных ионов скандия и индия в изначально вакантные позиции висмута. Данный факт подтверждается изучением ионных чисел переноса. В интервале парциального давления кислорода $p(\text{O}_2) = 0.21\text{--}1$ атм среднее значение суммы ионных чисел переноса для рассмотренных образцов с ростом температуры увеличивается и выходит на плато при 500–550 °C (рисунок 3.17). Видно, что увеличение концентрации допанта от 0.2 до 0.4 и, следовательно, увеличение числа атомов кислорода О' приводит к увеличению значения ионных чисел переноса.

Таблица 3.15 – Энергия активации проводимости $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$ (1 кГц, 200-750 °C)

Соединение	E_a , эВ
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	0.38 (240-360°C) 1.37 (400-750 °C)
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$	0.98
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	0.89
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	0.40 (200-360°C) 1.47 (500-750 °C)
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$	0.94
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	0.91
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	0.91

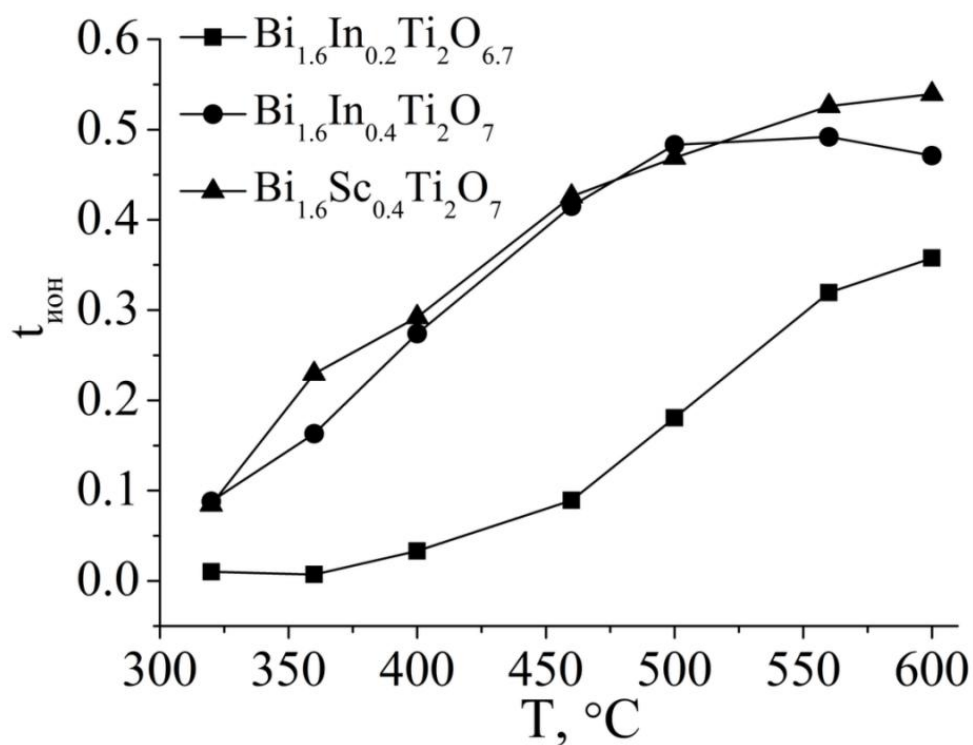
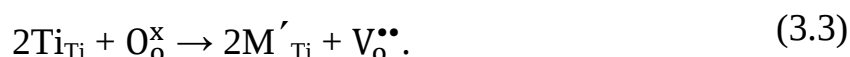


Рисунок 3.17 – Температурная зависимость среднего значения суммы ионных чисел переноса.

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 200–750 °С изменяется от 0.94 до 0.98 эВ. Данные значения оказываются близки к энергии активации проводимости для титанатов со структурой типа пироклора: $\text{Sm}_{1.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (1 эВ) [115]; $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1.04 эВ) [116]; $(\text{Y}_{1.94}\text{Li}_{0.18})\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1.08 эВ) [117].

При увеличении концентрации допанта $x > 0.4$, часть ионов скандия и индия попадают в позиции титана Ti^{4+} , как было показано в разделе. 3.2. В ходе такого гетеровалентного замещения титана на скандий или индий компенсация положительного заряда возможна в результате образования положительно заряженной кислородной вакансии согласно квазихимическому уравнению 3.3:



В результате этого наблюдаемое повышение проводимости, скорее всего, связано с повышением доли ее электронной составляющей.

Таким образом, все полученные соединения характеризуются проводимостью в диапазоне от 10^{-9} до 10^{-3} См/см (1 кГц) при температурах 200–750 °С. В низкотемпературной области ($\sim$ 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 и соответствует энергии, необходимой для активации кислородной проводимости по прыжковому механизму [48].

На основе данных измерения электрических характеристик (C_p , $\text{tg}\delta$) во влажной атмосфере построены температурные зависимости удельной проводимости в координатах $\lg\sigma - f(10^3/T)$ при частоте налагаемого поля 1 кГц (рисунок 3.18) и 100 кГц (рисунок 3.19).

Для соединений с дефектностью в позициях висмута и, следовательно, с вакансиями в подрешетке O' , наблюдается увеличение проводимости во влажной атмосфере в области температур 240–640 °С при различных частотах налагаемого переменного тока, что связано с реализацией протонного транспорта (рисунки 3.18а, 3.18в, 3.19а, 3.12в). При полном заселении А-позиций катионами висмута и

допанта ($\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\square_0\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'_1$), вакансии в подрешетке O' отсутствуют, и в этом случае температурные зависимости проводимости при нагревании во влажной и сухой атмосфере совпадают, следовательно, протонный перенос отсутствует (рисунки 3.18б, 3.18г, 3.19б, 3.12г).

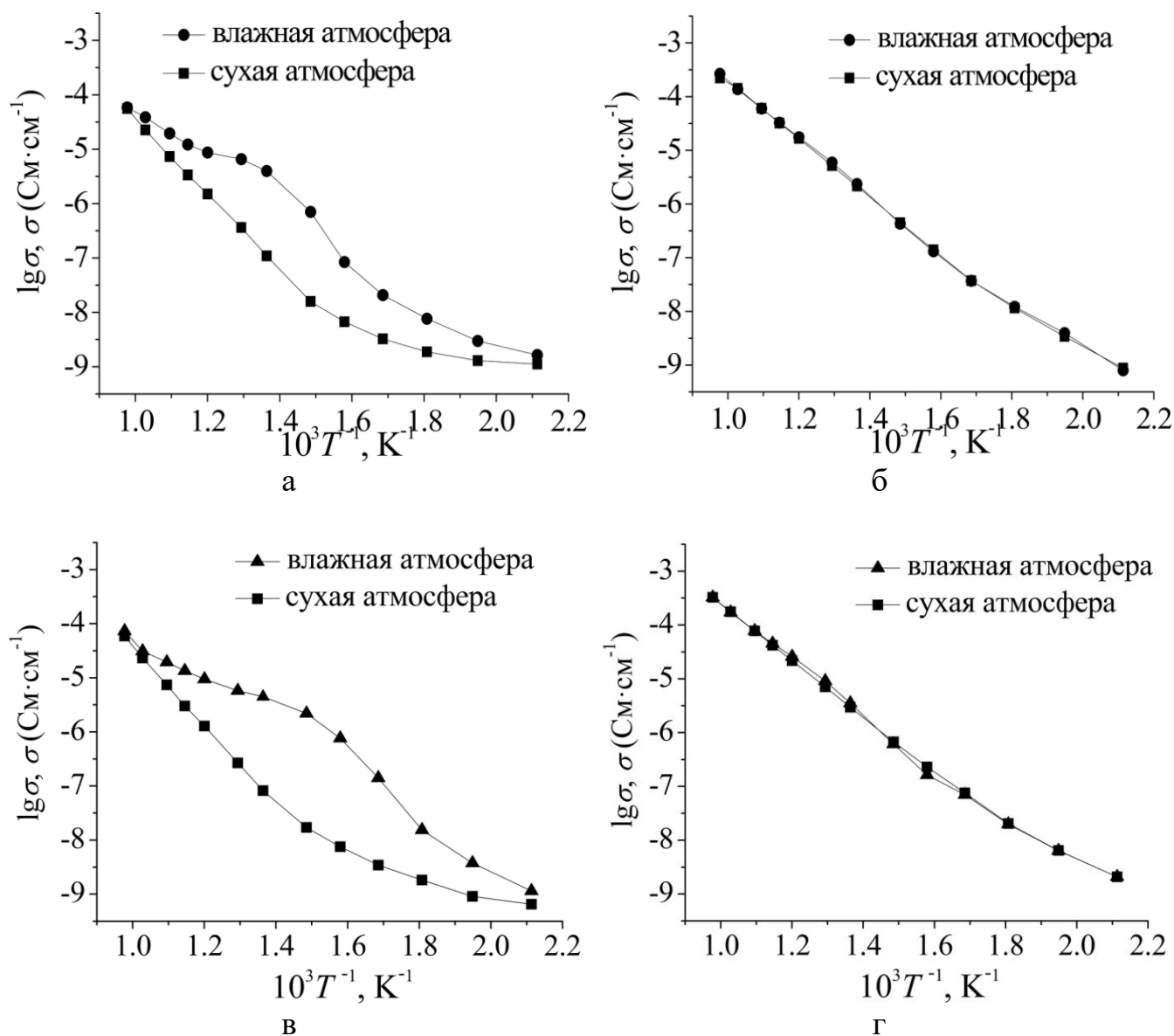


Рисунок 3.18 – Температурные зависимости удельной проводимости образцов при частоте 1 кГц: а) $(\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\square_{0.2})\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'_{0.7}$; б) $(\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\square_0)\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'_1$; в) $(\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\square_{0.2})\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'_{0.7}$; г) $(\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\square_0)\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'_1$.

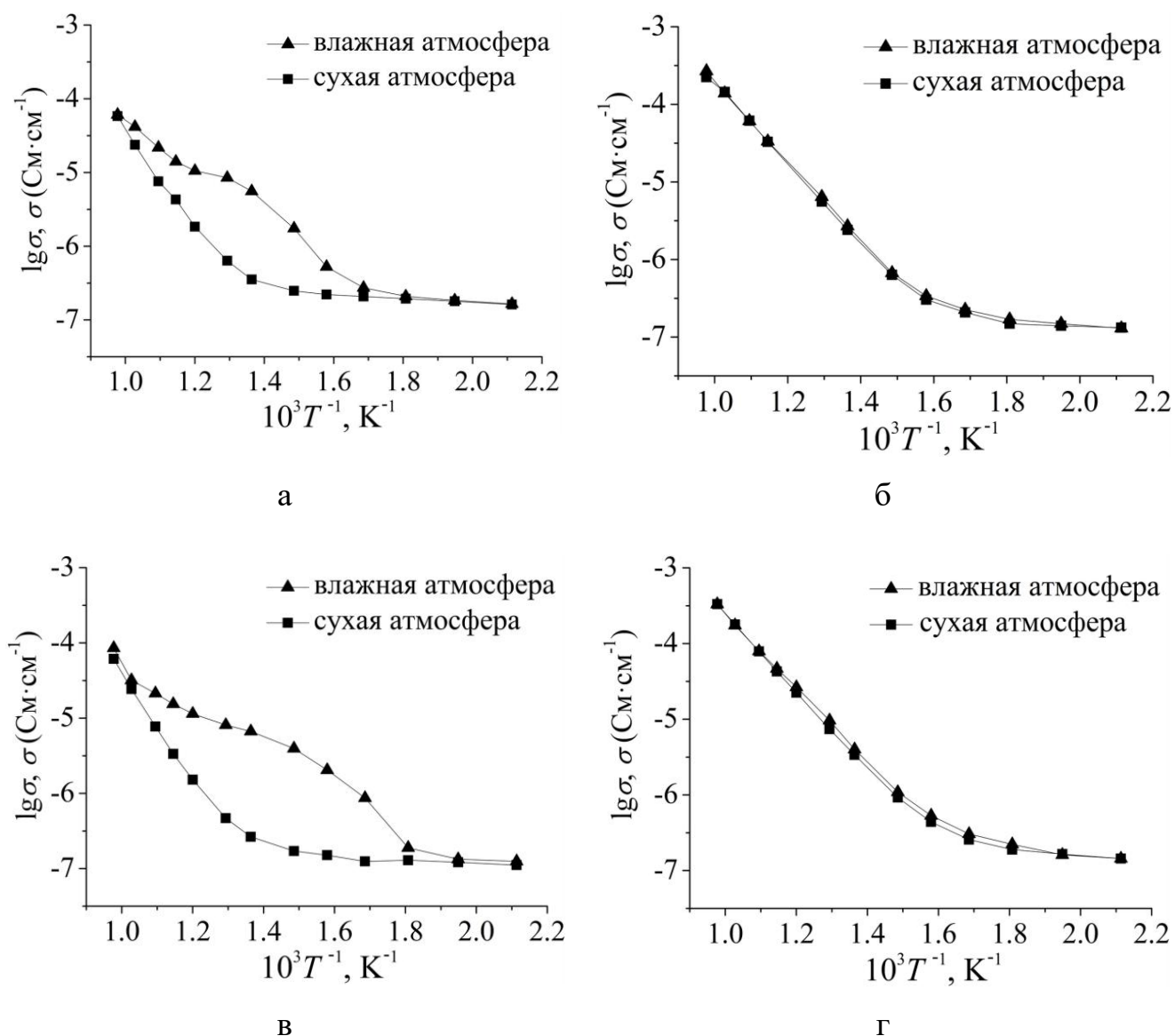


Рис. 3.19. Температурные зависимости удельной проводимости образцов при частоте 100 кГц: а) $(\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\square_{0.2})\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'_{0.7}$; б) $(\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\square_0)\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'_1$; в) $(\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\square_{0.2})\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'_{0.7}$; г) $(\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\square_0)\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'_1$.

Появление протонного транспорта в оксидных соединениях, обладающих кислородными вакансиями, вызвано образованием протонных дефектов в результате диссоциативной абсорбции воды. Вода из газовой фазы адсорбируется на поверхности оксида и диссоциирует на гидроксильный ион и протон; гидроксильный ион входит в кислородную вакансию, а протон образует ковалентную связь с кислородом решетки. Квазихимическую реакцию

образования двух положительно заряженных протонных дефектов ($OH_o^\bullet$) в символике Крёгера-Винка можно представить следующим образом [118]:



Таким образом полученные новые скандий-, индийсодержащие титанаты висмута со структурой пироклора, обладающие кислородными вакансиями, можно отнести к классу высокотемпературных протонных проводников [119, 120].

3.5.2 Исследования $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ ($M = Sc, In$) методом импеданс-спектроскопии

Соединения $Bi_{1.6}Sc_xTi_2O_{7-\delta}$ ($x = 0.4; 0.6$) и $Bi_{1.6}In_xTi_2O_{7-\delta}$ ($x = 0.2; 0.4; 0.6$) были исследованы методом импеданс-спектроскопии в области температур 200–700 °C в диапазоне частот от 1 Гц до 1 МГц. Рассмотрим результаты исследований на примере соединений $Bi_{1.6}In_{0.2}Ti_2O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.6}In_{0.6}Ti_2O_{7-\delta}$. Для остальных составов результаты импеданс-спектроскопии приведены в приложении Г.

3.5.2.1 Импеданс спектры и проводимость $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ ($M = Sc, In$)

Годографы импеданса для образцов $Bi_{1.6}In_{0.2}Ti_2O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.6}In_{0.6}Ti_2O_{7-\delta}$ представлены на рисунке 3.20. Спектр импеданса характеризуется наличием одной дуги полуокружности в случае $Bi_{1.6}In_{0.2}Ti_2O_{7-\delta}$ и двух дуг полуокружностей для $Bi_{1.6}In_{0.6}Ti_2O_{7-\delta}$. Точка пересечения полуокружностей и оси вещественной части импеданса Z' с повышением температуры смещается в направлении начала координат комплексной плоскости, что указывает на уменьшение сопротивления образца.

Моделирование электрохимических процессов в допированных титанатах висмута проводили в программе Zview. Для образца $Bi_{1.6}In_{0.2}Ti_2O_{6.7}$ экспериментальные данные хорошо совпадают с результатами моделирования при использовании схемы состоящей из одного параллельно связанного RC-элемента (рисунок 3.21). Найденный порядок емкости отвечает объемному сопротивлению отдельных зерен образца. Следует отметить, что при

температурах ниже 300 °С образец обладает высоким сопротивлением ($>10^{10}$ Ом) и поведение годографов импеданса стремится к идеальной емкости.

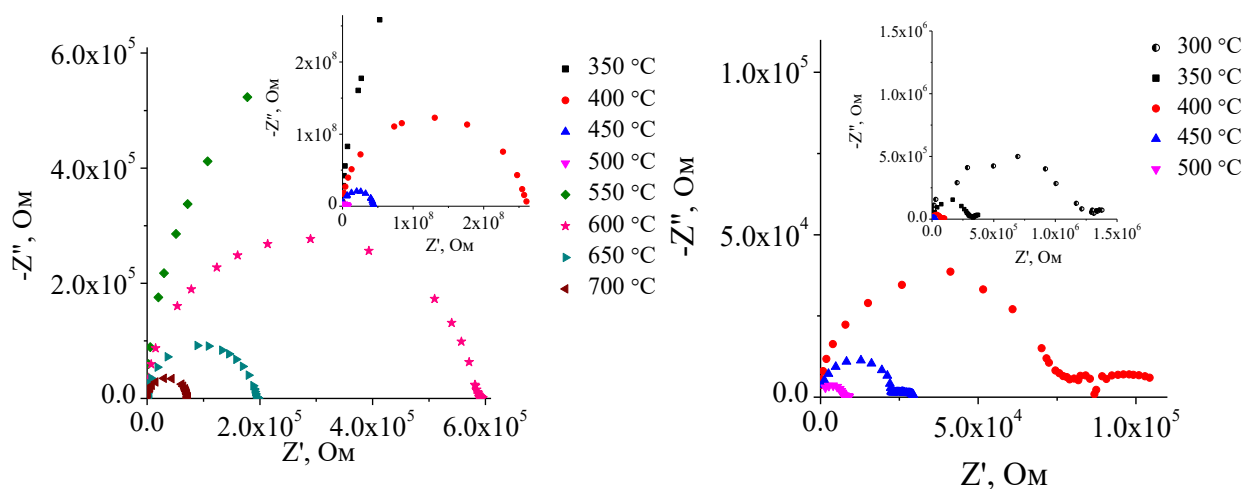


Рисунок 3.20 – Годографы импеданса а) $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$; б) $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$.

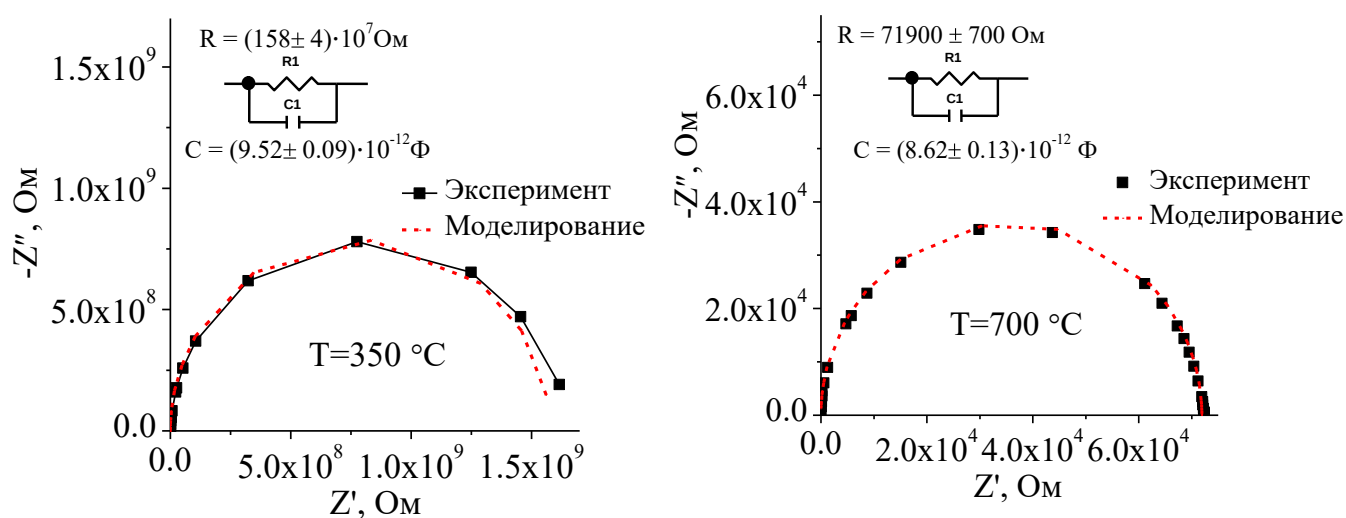


Рисунок 3.21 – Экспериментальные и теоретические кривые годографов образца $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ при температурах: а) 350 °C; б) 700 °C.

В случае соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ моделирование проводили с использованием эквивалентной электрической цепи состоящей из комбинации двух параллельных R - CPE -элементов (рисунок 3.22).

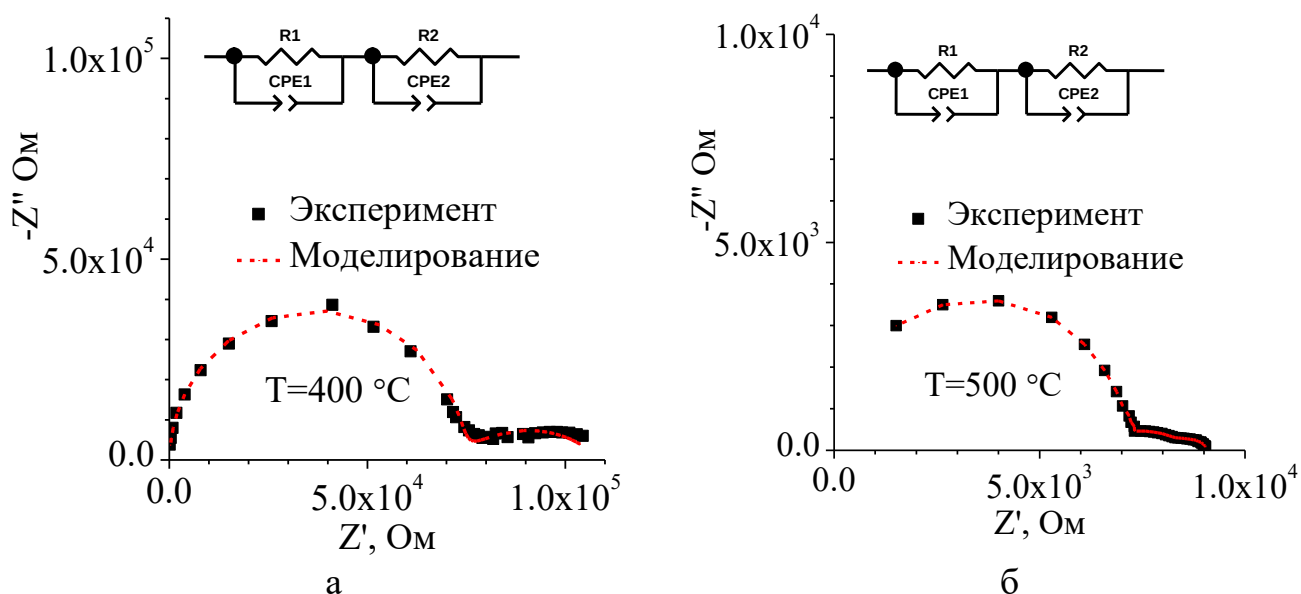


Рисунок 3.22 – Экспериментальные и теоретические кривые годографов образца $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ при температурах: а) 400 °C; б) 500 °C.

Импеданса элемента с постоянной фазой описывается выражением:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T \times (i\omega)^p}. \quad (3.5)$$

CPE элемент определяется двумя значениями: $CPE-T$ и $CPE-P$. Для $CPE-P = 1-\varepsilon$, где $0 \ll \varepsilon < (0.1-0.2)$ элемент CPE дает импеданс чистого или распределенного емкостного элемента. При значениях $CPE-P = 0.5 \pm \varepsilon$ (область W), CPE моделирует импеданс идеальной или деформированной диффузии (элемент Варбурга). Полученные в ходе обработки параметры при температурах 400, 450, 500 °C представлены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Параметры $R-CPE$ -элементов, полученные в ходе моделирования для $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ при температурах 400 °C и 500 °C.

$T, ^\circ\text{C}$	$R_1, \text{Ом}$	CPE_1-T, Φ	CPE_1-P	$R_2, \text{Ом}$	CPE_2-T, Φ	CPE_2-P
400	73000 ± 500	$(4.38 \pm 0.03) \cdot 10^{-11}$	1	35600 ± 1700	$(2.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	0.492 ± 0.024
450	22400 ± 110	$(1.318 \pm 0.024) \cdot 10^{-11}$	1	7420 ± 270	$(4.8 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$	0.508 ± 0.026
500	6980 ± 30	$(4.37 \pm 0.026) \cdot 10^{-11}$	1	2120 ± 60	$(1.00 \pm 0.13) \cdot 10^{-5}$	0.443 ± 0.018

Найдено, что результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными. Для образца $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ величины SPE_1 и SPE_2 имеют порядок 10^{-11} и 10^{-5} – 10^{-6} Ф, на основании чего можно отнести дугу годографа в высокочастотной области к объемной проводимости образца, а низкочастотную дугу к процессу, происходящему на границе образец-электрод.

Расчет частотно-независимой проводимости (объемной проводимости или проводимости зерна σ_{DC}) был выполнен на основе данных полученных при обработке годографов импеданса по формуле:

$$\sigma_{\text{DC}} = \frac{1}{R_b} \frac{h}{S}, \quad (3.6)$$

где σ_{DC} – объемная проводимость,

R_b – объемное сопротивление зерна,

h – толщина образца,

S – площадь образца равная $S = \pi r^2$ (r – радиус).

На рисунке 3.23 представлена температурная зависимость проводимости на постоянном токе.

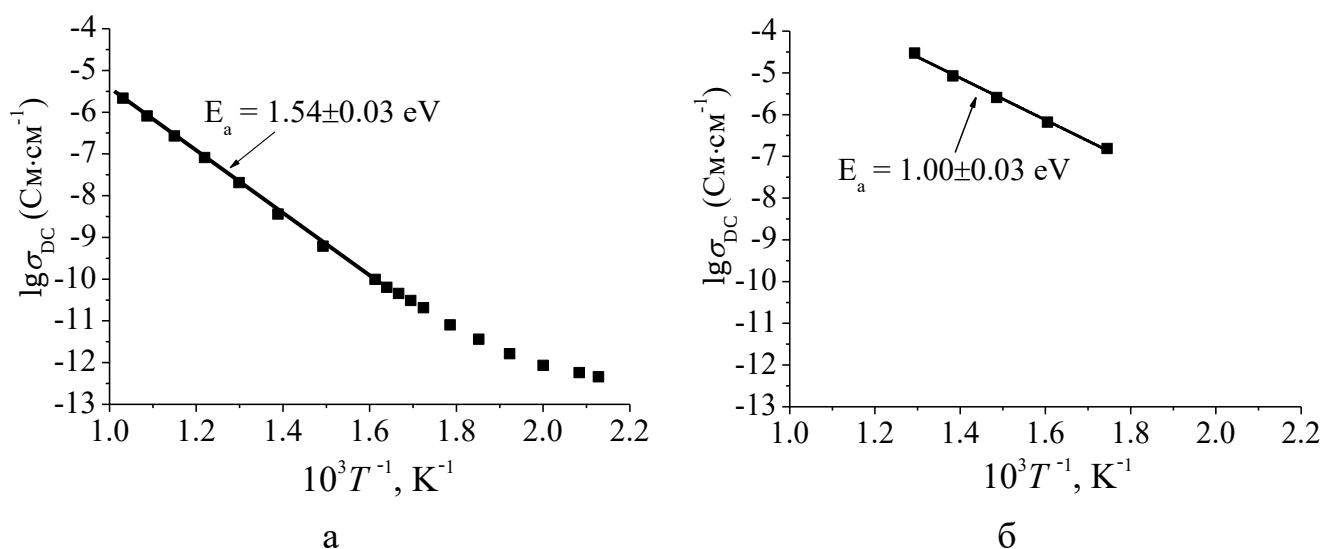


Рисунок 3.23 – Зависимость проводимости на постоянном токе от обратной температуры: а) $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$; б) $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$.

В случае образца $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ энергия активации объемной проводимости, найденная по уравнению Аррениуса 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 (рисунок 3.16б). Для соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ значение энергии активации объемной проводимости – 1.00 эВ, также близко к таковому, полученному при изучении проводимости на переменном токе – 0.91 эВ (1 кГц). Подобные величины энергии активации необходимы для прыжкового типа проводимости в случае наличия кислородных вакансий в структуре пироклора [48, 121].

На рисунке 3.24 представлены частотные зависимости проводимости на переменном токе (АС). Расчет АС проводимости проводили исходя из импеданс-данных по формуле 3.7:

$$\sigma_{\text{AC}} = \left(\frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \right) \frac{h}{S}, \quad (3.7)$$

где h – толщина образца, S – площадь образца равная $S = \pi r^2$ (r – радиус).

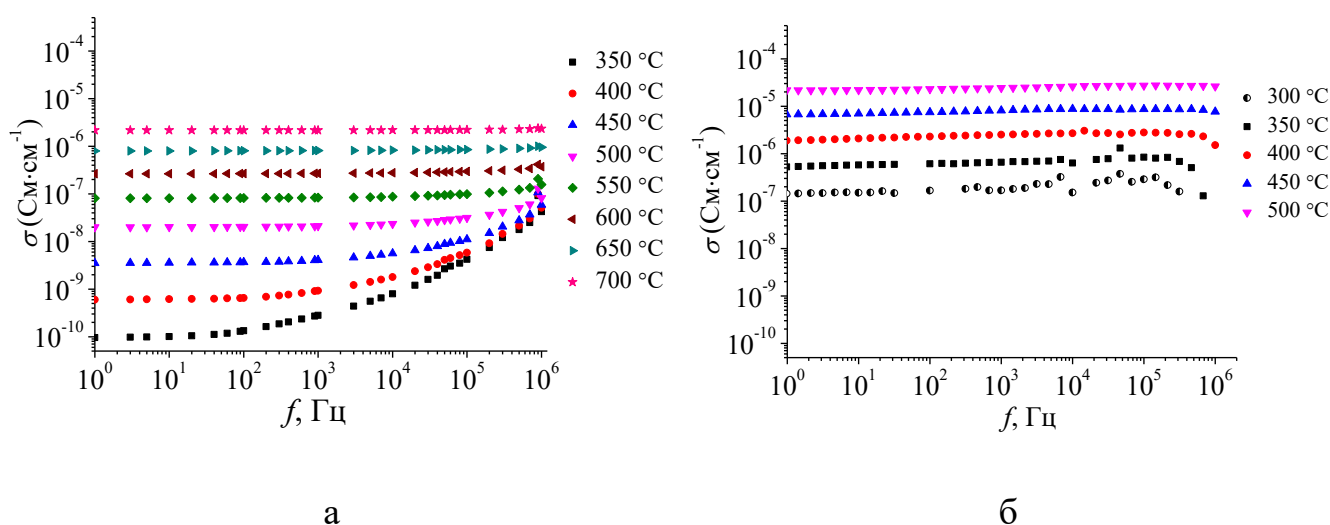


Рисунок 3.24 – Частотные зависимости удельной проводимости на переменном токе при различных температурах: а) $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$; б) $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Видно, что для образца $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ проводимость практически не зависит от частоты при температурах $T > 300$ °С в области частот 1 Гц – 1 МГц. В случае образца $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ частотно-независимое поведение наблюдается при температурах выше 550 °С. При температурах ниже 550 °С проводимость зависит от частоты, что является характерным для диэлектриков и наблюдается в

соединениях со структурой пирохлора [105, 106, 110]. Такое поведение, получившее название "универсальный диэлектрический отклик Йоншира"[122] связано с влиянием ион-ионной корреляции на динамику ионных перескоков [123].

3.5.2.2 Диэлектрические характеристики и релаксационные процессы в $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$)

Титанат висмута со структурой типа пирохлора характеризуется двумя структурными фрагментами $\text{Bi}_2\text{O}'$ и Ti_2O_6 , в которых титан-кислородные октаэдры сильно искажены, а в подрешетке $\text{Bi}_2\text{O}'$ возможно создание вакансий, как по висмуту, так и по кислороду. Наличие 6s неподеленной электронной пары висмута, атомные смещения из центров высокосимметричных позиций и катионное распределение определяют возможность сильных поляризационных явлений в соединениях на основе титаната висмута со структурой пирохлора [45]. Сравнение результатов высокотемпературной импеданс-спектроскопии, полученных в настоящей работе, со стехиометрическим титанатом висмута $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ не представляется возможным, так как в литературе отсутствуют сведения в силу его термической нестабильности. Результаты сопоставляются с другими известными висмутсодержащими пирохлорами. Для сравнения поведения Sc-, In-допированных титанатов висмута со стехиометрическим $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ проводили исследование диэлектрических характеристик при температурах от -150 до 100 °C

Высокотемпературный поляризационный процесс выявлен при анализе поведения вещественной части диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. На частотных зависимостях вещественной части диэлектрической проницаемости (рисунок 3.25) ниже 100 Гц наблюдается высокая дисперсия, что ряд авторов, исследовавших пирохлоры на основе ниобата цинка, связывает с проводимостью прыжкового типа в диэлектрическом материале [48, 120]. Это может быть обусловлено наличием атомных дефектов в кубической решетке пирохлора в виде кислородных вакансий [48].

Для всех образцов величина ε' уменьшается с ростом частоты и при $f > 100$ кГц практически не зависит как от частоты, так и от температуры, что является собственной характеристикой диэлектрического материала, так как колебательная система не успевает перестроиться при данных частотах налагаемого поля. Аналогичное поведение наблюдалось в висмутсодержащем пирохлоре $\text{Bi}_3\text{Zn}_{1.84}\text{Nb}_3\text{O}_{13.84}$ [48].

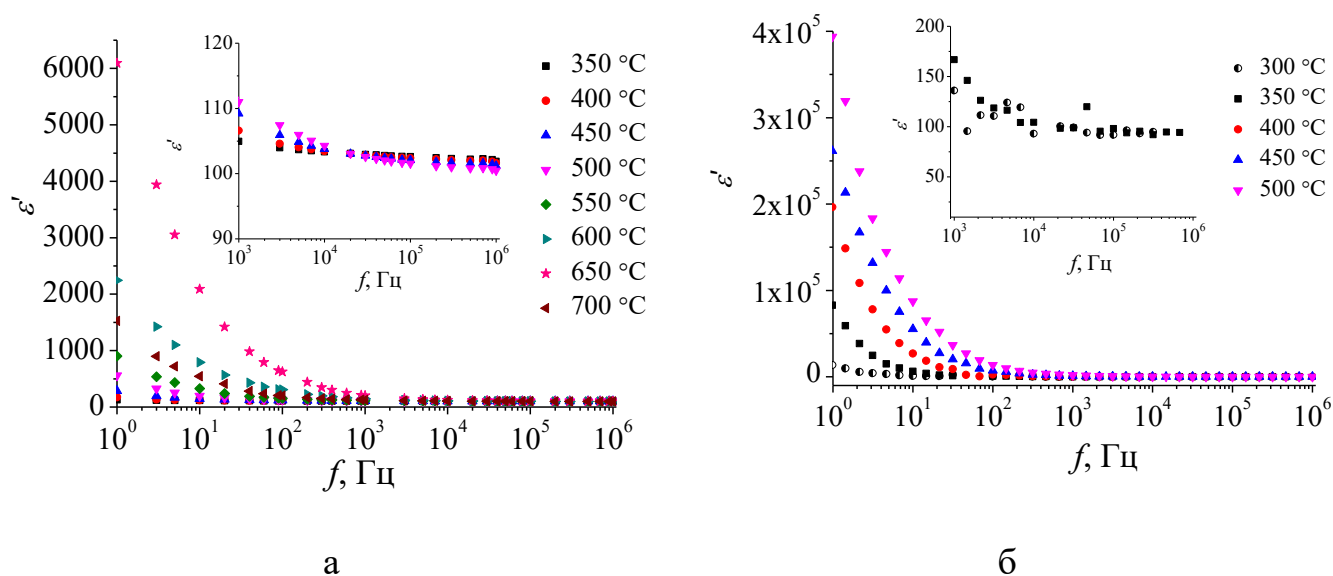


Рисунок 3.25 – Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости при различных температурах: а) $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$; б) $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Для частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне ($f < 1$ кГц) также характерна сильная дисперсия (рисунок 3.26). Во всех допированных титанатах висмута при высоких частотах ($f > 100$ кГц) тангенс потерь уменьшается и перестает зависеть от температуры и частоты.

Из данных приведенных на рисунке 3.26 видно, что диэлектрические потери сильно зависят от частоты и уменьшаются с увеличением частоты для обоих соединений. В случае соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь проходят через максимум, который смещается с увеличением температуры в область высоких частот (рисунок 3.26б).

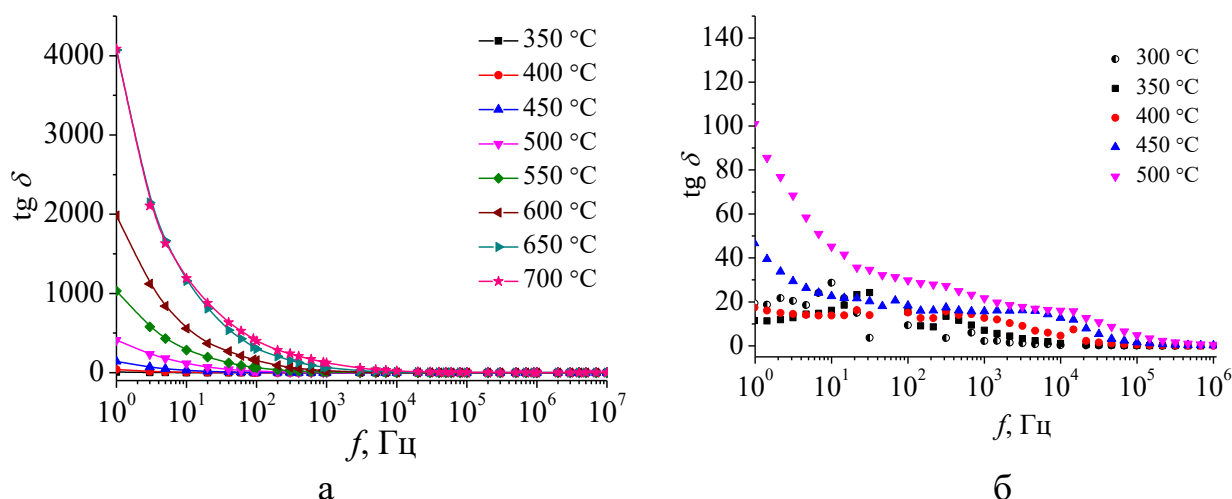


Рисунок 3.26. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь при различных температурах: а) $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$; б) $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Для соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ (рисунок 3.27а) ниже 500 °С во всем исследованном частотном диапазоне наблюдается частотно-независимое поведение тангенса потерь, так же как и для диэлектрика ниобата цинка (рисунок 3.27б). При температуре выше 500 °С в области частот $f < 100$ кГц для индийсодержащего титаната висмута также проявляется заметный рост тангенса потерь в результате увеличения количества термически активированных носителей заряда [48]. Такая зависимость тангенса потерь от частоты связана с потерями за счет проводимости [51].

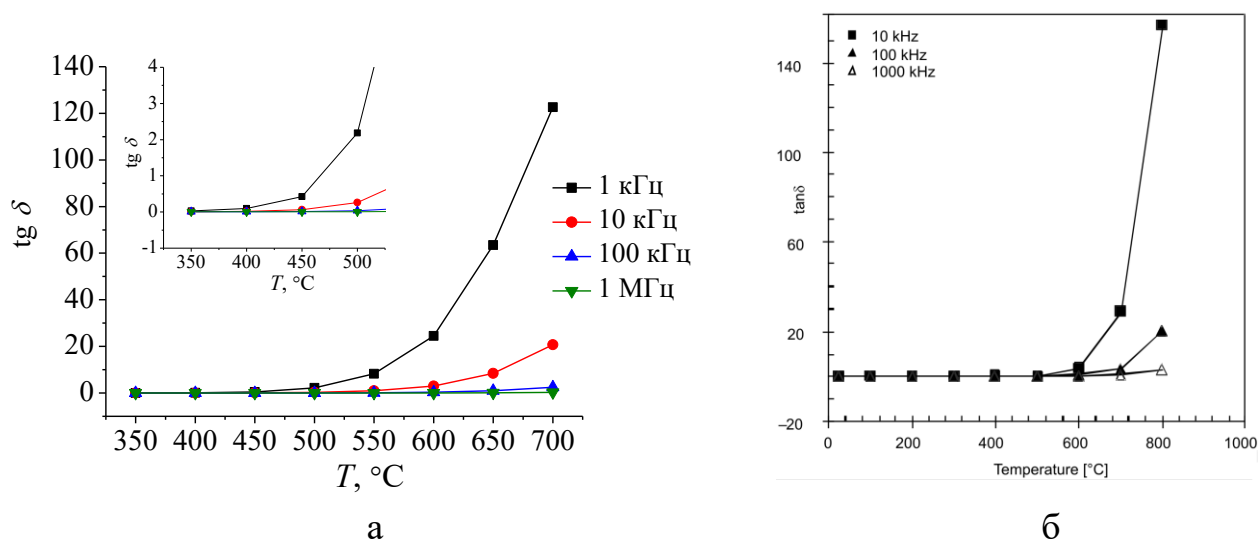


Рисунок 3.27 – Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь при некоторых частотах: (а) $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$; (б) литературные данные $\text{Bi}_3\text{Zn}_{1.84}\text{Nb}_3\text{O}_{13.84}$ [48].

На рисунке 3.28 представлена зависимость мнимой части импеданса (Z'') от частоты при различных температурах. Кривые характеризуются наличием максимумов при определенной частоте, что говорит о наличии релаксационного процесса в материале. Наблюдаемое значительное уширение пиков с ростом температуры свидетельствует о существовании температурно-зависимого релаксационного процесса. Величина Z'' постепенно уменьшается со сдвигом максимума в высокочастотную область, что может быть признаком накопления объемного заряда в материале [121].

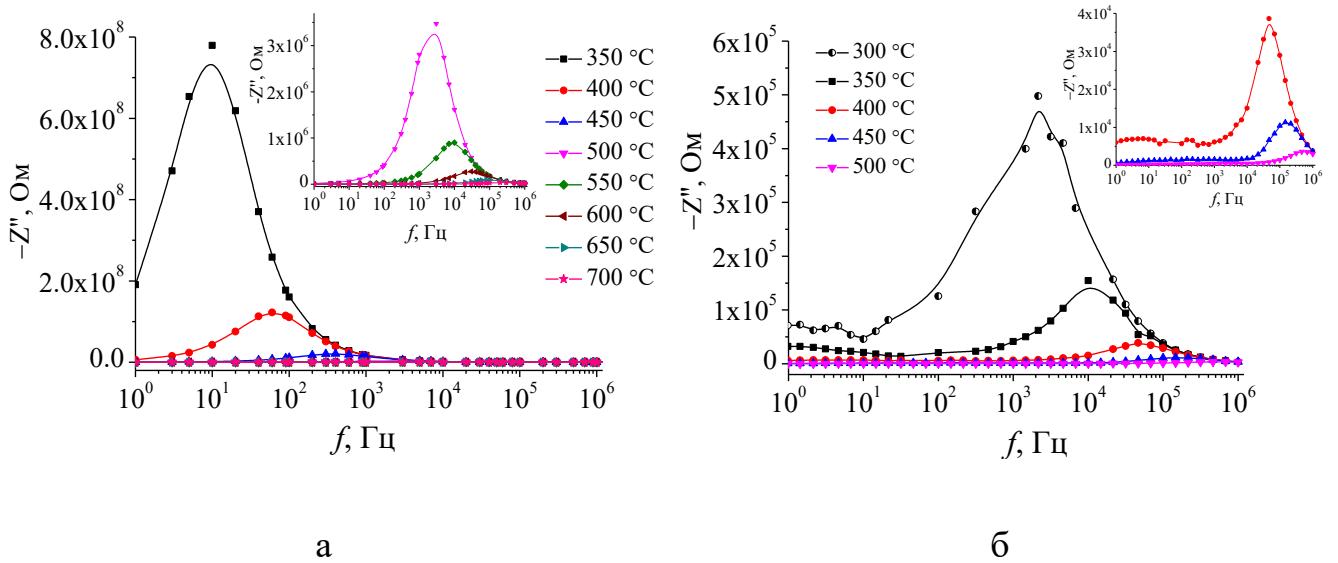


Рисунок 3.28 – Частотные зависимости мнимой части импеданса: а) $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$; б) $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Для более детального анализа релаксационного процесса использовали формализм электрического модуля:

$$M^* = M' + iM'' = i\omega C_o Z^*, \quad (3.8)$$

$$M' = \omega C_o Z'', \quad (3.9)$$

$$M'' = \omega C_o Z', \quad (3.10)$$

где (Z', M') и (Z'', M'') – действительные и мнимые части импеданса и электрического модуля;

$\omega = 2\pi f$ – круговая частота.

Исследование зависимости мнимой компоненты электрического модуля M'' от частоты в интервале температур 300–700 °С выявило наличие релаксационных

максимумов, которые сдвигаются в область высоких частот при повышении температуры (рисунок 3.29).

Высота и ширина пиков 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 $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ составляет около 1.2 декады логарифма частоты, что близко к значению типичному для дебаевского максимума (1.14 порядка частоты). Подобное релаксационное поведение было выявлено ранее в ниобате цинка $\text{Bi}_3\text{Zn}_{1.84}\text{Nb}_3\text{O}_{13.84}$ [48].

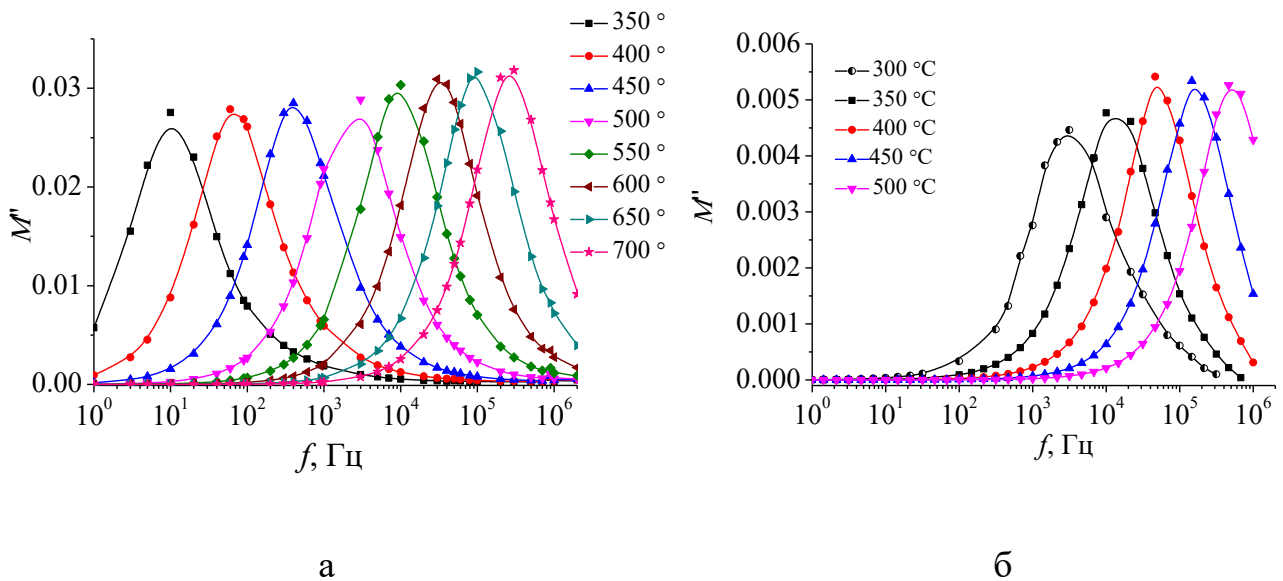


Рисунок 3.29 – Частотные зависимости мнимой части электрического модуля:
а) $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$; б) $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Время релаксации проводимости τ_σ рассчитывали по формуле 3.11:

$$\tau_\sigma \times 2\pi f_{\max} = 1, \quad (3.11)$$

где $f_{\max}$ – частота, при которой наблюдается максимум M'' и Z'' ;

τ_σ – время релаксации.

Изменение частоты релаксационного максимума от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$f_{\max} = f_0 \exp[-E_a/kT], \quad (3.12)$$

где f_0 – характеристическая частота;

E_a – энергия активации;

k – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура.

Построение Аррениуса для диэлектрической релаксации выполнено по максимумам зависимости мнимой части импеданса ($-Z''(f)$) (рисунок 3.30), а также по максимумам зависимости мнимой части электрического модуля $M''(f)$.

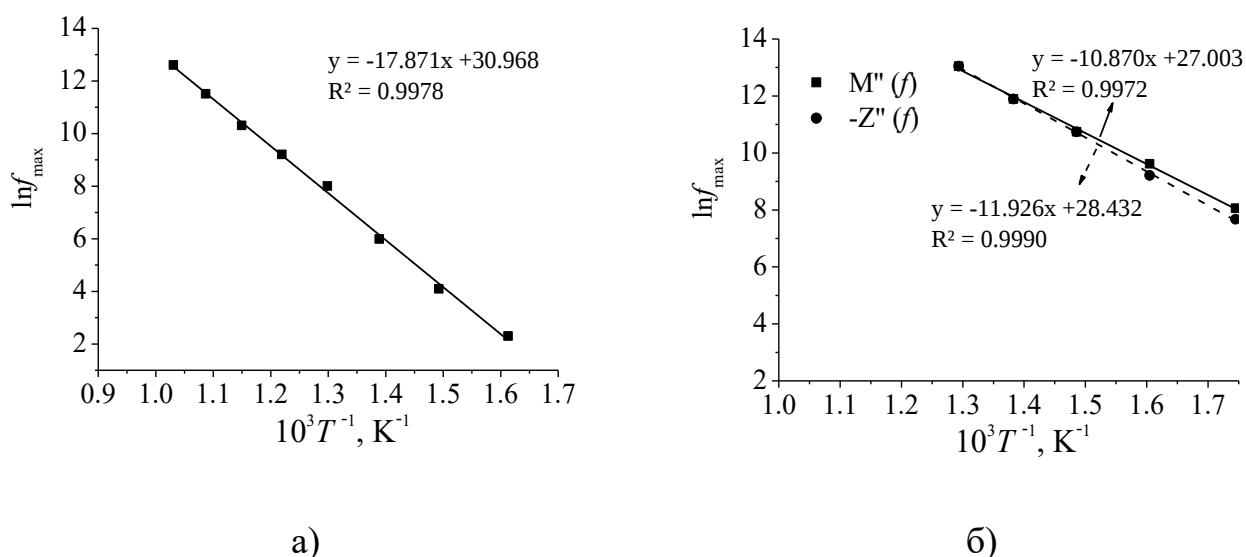


Рисунок 3.30 – Зависимость частоты релаксационного максимума от обратной температуры: а) $Bi_{1.6}In_{0.2}Ti_2O_{6.7}$; б) $Bi_{1.6}In_{0.6}Ti_2O_{7-\delta}$.

В случае образца $Bi_{1.6}In_{0.2}Ti_2O_{6.7}$ максимумы на зависимостях ($-Z''(f)$) и $M''(f)$ полностью совпадают, что отражается в одной линейной зависимости $\ln f_{\max} (1/T)$ на рисунке 3.30а.

В таблице 3.17 представлены значения энергии активации релаксационного процесса, значения характеристических частот, найденные по максимумам зависимости мнимой части электрического модуля $M''(f)$; энергии активации проводимости на переменном токе (1 кГц) и постоянном токе (объемная проводимость σ_{DC} , рассчитанная по данным импеданс-спектроскопии). Для каждого исследованного состава значения энергии активации проводимости, найденные по результатам измерений полученных с помощью разных измерительных установок (мост переменного тока RLC-Meter, импедансметр Z-1000P, диэлектрический спектрометр Novocontrol BDS) согласуются между собой, что подтверждает воспроизводимость результатов. Найденные величины энергии

активации проводимости и энергии активации релаксационного процесса совпадают для каждого соединения, что свидетельствует о возможности перескоков носителей заряда (ионов кислорода) на дальние расстояния при высоких температурах [48, 121] и о связи высокотемпературного релаксационного процесса с ионным транспортом. Установленные величины характеристических частот для Sc-, In-допированных титанатов висмута лежат в области 10^{10} – 10^{13} Гц и близки к таковым для других висмутсодержащих пироксенов.

Таблица 3.17 – Рассчитанные энергии активации по данным температурной зависимости времен релаксации ($E_{a(\tau)}$) и проводимости ($E_{a(T)}$)

Соединение	T (рел. проц.)	$E_{a(\tau)}$, эВ	f_0 , Гц	$E_{a(T)}$ (1 кГц), эВ	$E_{aDC(T)}$, эВ
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$	400-600	1.09 ± 0.03	$9.18 \cdot 10^{11}$	1.08 ± 0.01	1.15 ± 0.05
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	350-500	0.66 ± 0.02	$1.93 \cdot 10^{10}$	0.95 ± 0.01	0.68 ± 0.03
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	350-700	1.54 ± 0.03	$2.81 \cdot 10^{13}$	1.47 ± 0.02	1.50 ± 0.02
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$	400-600	1.25 ± 0.05	$1.03 \cdot 10^{13}$	1.05 ± 0.01	1.12 ± 0.02
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	300-500	0.94 ± 0.02	$5.34 \cdot 10^{11}$	1.00 ± 0.03	0.94 ± 0.01
$\text{Bi}_3\text{Zn}_{1.84}\text{Nb}_3\text{O}_{13.84}$ [48]	500-850	1.55	$5.5 \cdot 10^{12}$	—	1.59
$\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ [111]	400-700	1.37	$1.65 \cdot 10^{13}$		1.37

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 °С и диапазоне частот 1 Гц–10 МГц. На основании результатов измерений рассчитаны частотные и температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ' , ϵ''), тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), мнимой компоненты электрического модуля (M''). Результаты исследований низкотемпературного поведения диэлектрических характеристик в Sc-, In-

содержащих титанатах висмута со структурой пироклора позволяют провести сопоставление с данными для стехиометрического $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [45]. Рассмотрим тенденции основных электрофизических характеристик в зависимости от частоты и температуры на примере соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ (рисунок 3.31). Для остальных составов проявляются схожие тенденции. Данные представлены в приложении Г.

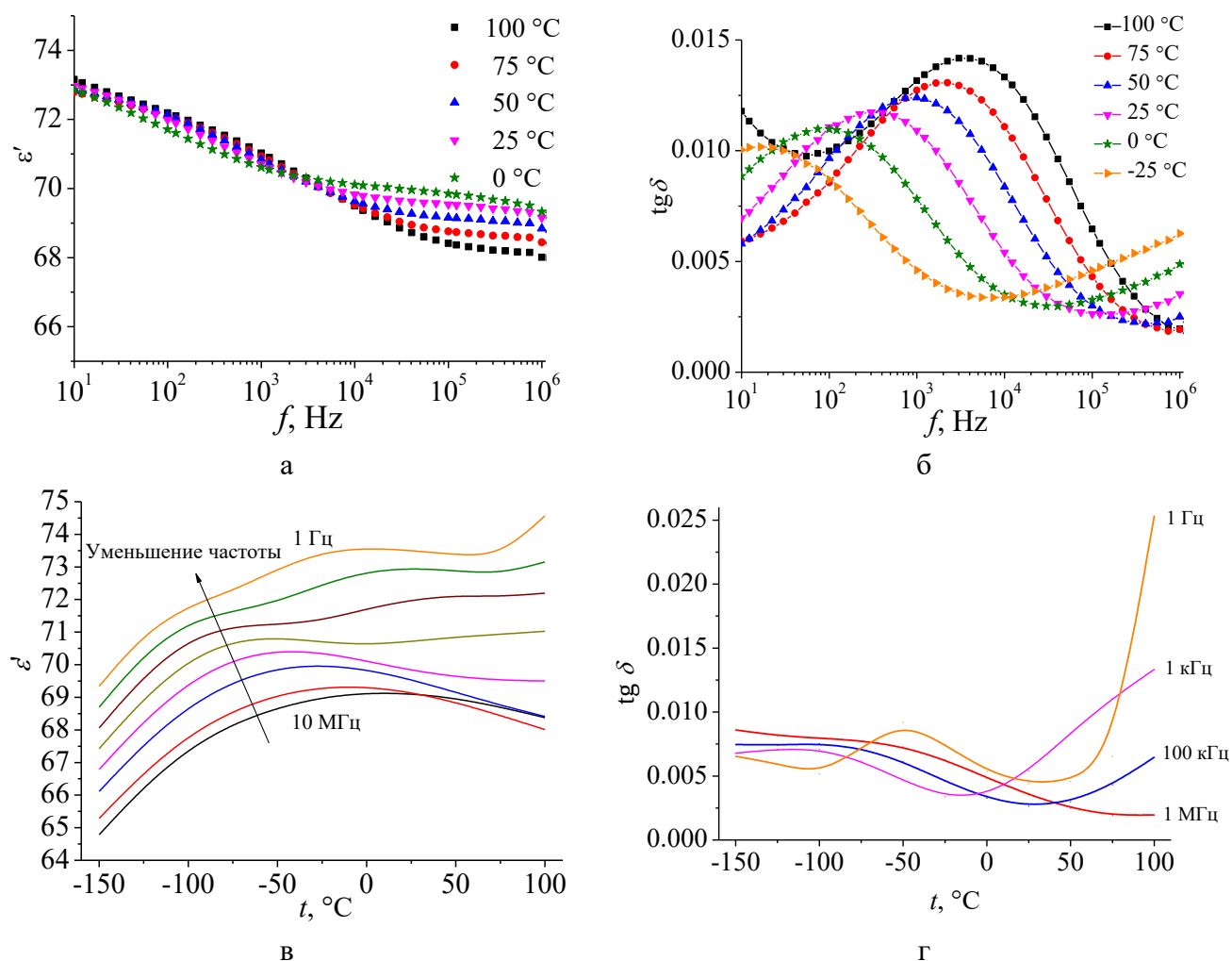


Рисунок 3.31 – Частотные (а, б) и тепературные (в, г) зависимости действительной части диэлектрической проницаемости и тангенса потерь $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$.

В диапазоне температур от минус 75 до плюс 50 °C на частотной зависимости тангенса потерь (рисунок 3.31б) проявляется релаксационный максимум, также как и в случае $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ свидетельствующий о протекании сильного поляризационного процесса [45]. Найденные значения вещественной частим

диэлектрической проницаемости и тангенса потерь при 298 К приведены в таблице 3.18 в сравнении с известными литературными данными для соединений со структурным типом пироклора. Величины диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь близки с аналогичными величинами для стехиометрического пироклора $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, а также с характеристикам для титанатов висмута допированных иттрием и неодимом, благодаря чему исследованные соединения можно рекомендовать как диэлектрические материалы.

Таблица 3.18 – Диэлектрические характеристики соединений со структурой типа пироклора при 298 К

Соединение	Частота	ε'	$\text{tg}\delta$
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	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
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [45]	100 кГц	115	0.0064
$\text{Bi}_{(1.6-0.8x)}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{(6.4+0.3x)}$ $x = 0.06\text{--}1.8$ [56]	1 МГц	127–64	0.006–0.0007
$\text{Bi}_{(1.6-1.08x)}\text{Nd}_x\text{Ti}_2\text{O}_{(6.4-0.11x)}$ $x = 0.45\text{--}0.67$ [57]	1 МГц	98-87	0.0075

Наличие максимумов на частотной зависимости мнимой компоненты электрического модуля M'' свидетельствует о протекании в образце низкотемпературного ($T = -75\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$) релаксационного процесса (рисунок 3.32а). Видно, что с увеличением температуры максимумы сдвигаются в высокочастотную область, при этом происходит их сужение. Зависимость частоты релаксационного максимума от температуры (рисунок 3.32б) хорошо описывается с помощью уравнения Аррениуса (уравнение 3.12).

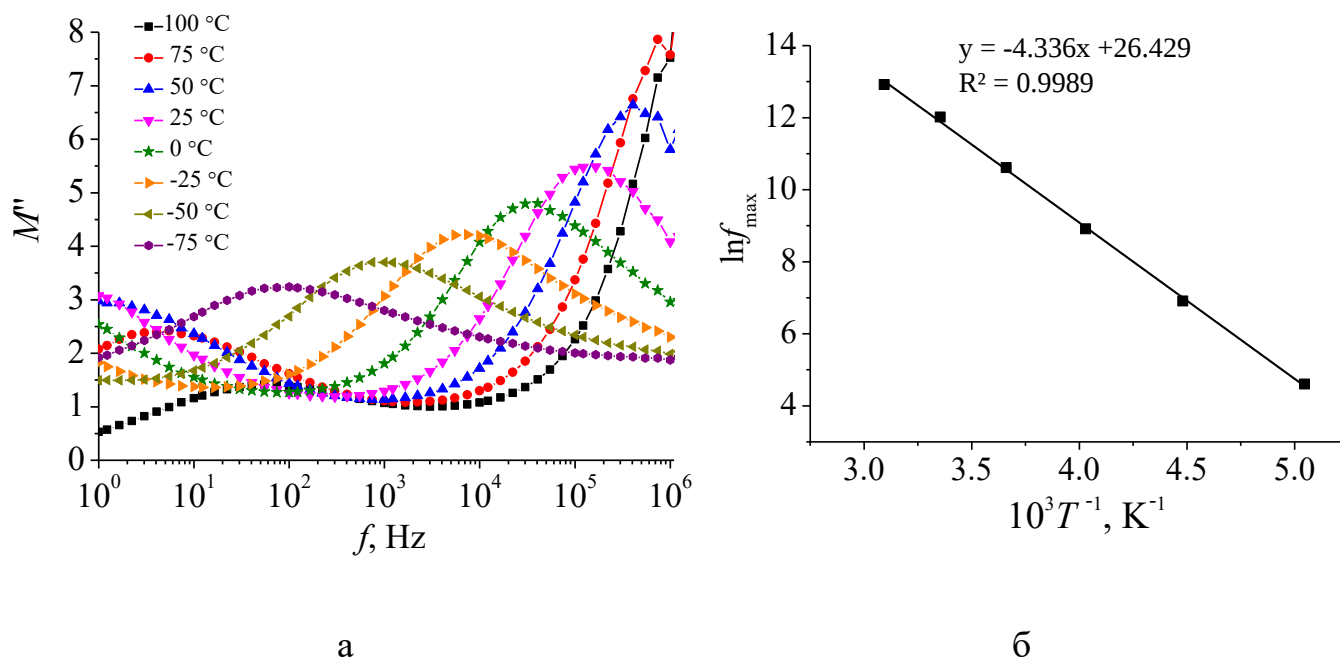


Рисунок 3.32 – Частотная зависимость мнимой части электрического модуля (а) и построение Аррениуса диэлектрической релаксации (б) $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$.

Рассчитанные значения энергии активации и характеристической частоты низкотемпературного релаксационного процесса для изученных соединений в сравнении с литературными данными приведены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Энергии активации и характеристические частоты низкотемпературного релаксационного процесса

Соединение	T (рел.проц.)	$E_{a(\tau)}$, эВ	f_0 , Гц
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	-75–50	0.30 ± 0.01	$5.66 \cdot 10^{10}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$	0–100	0.68 ± 0.03	$2.33 \cdot 10^{13}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	-75–50	0.37 ± 0.01	$3.01 \cdot 10^{11}$
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [22]	-60–20	0.16	$9.91 \cdot 10^5$
$\text{Bi}_{1.11}\text{Nd}_{0.45}\text{Ti}_2\text{O}_{6.54}$ [57]	-40–40	0.30	$2.86 \cdot 10^{12}$
$\text{Bi}_{0.88}\text{Nd}_{0.67}\text{Ti}_2\text{O}_{6.60}$ [57]		0.33	$2.68 \cdot 10^{13}$
$(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ [126]	-260–25	0.136	$3 \cdot 10^{12}$

Явление диэлектрической релаксации в $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [45] Нино и соавт. связали с поляризацией пространственного заряда, а не дипольным или ионным разупорядочением, как в цинковом ниобате висмута $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ [126]. Найденная Нино и соавт. энергия активации релаксационного процесса для $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (0.162 эВ) согласуется с расчетными значениями, полученными в рамках теории функционала плотности (0.11-0.21 [18]) эВ, и близка к таковой в BZN (0.136 эВ [126], 0.202 эВ [124]). Однако, характеристическая частота ~ 1 МГц для титаната висмута на несколько порядков ниже, чем для ниобата висмута BZN (10^{12} Гц), что делает некорректным сравнение энергий активации, так как вероятно, имеют место различные механизмы релаксации. Найденная Нино и соавт. низкая характеристическая частота скачка предполагает наличие поляризации пространственного заряда на границах зерен, либо взаимодействие между поверхностью образца и электродом [45]. Для цинкового ниобата висмута BZN характеристическая частота релаксационного процесса в низкотемпературной области составляет порядка 10^{12} Гц, и, ее связывают с частотой перескока динамически неупорядоченных А-атомов в пределах $\text{A}_2\text{O}'$ подструктуры (каждый из атомов занимает одну из 6 эквивалентных позиций) [124–128].

Параметры низкотемпературного релаксационного процесса для изученных нами соединений хорошо соотносятся с таковыми для цинкового ниобата висмута и неодимсодержащего титаната висмута. Можно заключить, что для скандий- и индийсодержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора низкотемпературный релаксационный процесс связан с прыжками А-ионов в пределах $\text{A}_2\text{O}'$ подрешетки, так как при полнопрофильной обработке дифрактограмм было показано, что А-атомы имеют тенденцию к смещению из своих высокосимметричных позиций 16с в позиции 96h или 96g. Отличие в величинах энергии активации может быть вызвано наличием структурных дефектов в образце, поскольку ранее было отмечено, что структурные дефекты играют существенную роль в диэлектрических релаксационных процессах [129].

3.6 Подвижность кислорода в $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ по результатам исследования изотопного гетерообмена с C^{18}O_2

Изучение изотопного обмена кислорода в образце $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ проводили с целью выявления возможности транспорта кислорода. Исследование и моделирование процессов кислородного изотопного обмена с C^{18}O_2 выполнено в г. Новосибирск в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Полученный материал опубликован в работе [130].

По данным термопрограммированного изотопного обмена (ТРИЕ) в закрытом и проточном реакторе, наблюдаемый процесс обмена кислорода в образце $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ начинается при $T \sim 400$ °С (рисунок 3.33). Суммарный процесс гетерообмена кислорода ограничен поверхностным обменом при температурах ниже 450 °С и объемной диффузией при более высоких температурах (см. п. 3.5). Установлено, что с точки зрения подвижности кислород решетки однороден, так как характеризуется единственным коэффициентом диффузии во всем объеме. Найденные параметры по уравнению Аррениуса (рисунок 3.34) для процесса диффузии кислорода приведены таблице 3.20. Эти значения близки или даже выше по сравнению с величинами для таких ионных и смешанных ионно-электронных проводников, как электролит $\text{Y}_2(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{7-\delta}$ и его наноккомпозиты $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ [131].

Несмотря на сосуществование двух различных типов кислорода (О и О') в структуре пирохлора $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ наблюдается только один канал миграции кислорода. Подобная ситуация наблюдается в оксидах со структурой Радделсдена-Поппера A_2BO_4 , в которых проявляется кооперативный механизм миграции кислорода [131, 132]. В работе [133] показано, что скачки кислорода между позициями $48f \leftrightarrow 48f$ структуры пирохлора энергетически выгодны и приводят к непрерывному пути диффузии кислорода, в то время как скачки $8a \leftrightarrow 48f$ обладают в несколько раз большим миграционным барьером и не образуют непрерывный путь.

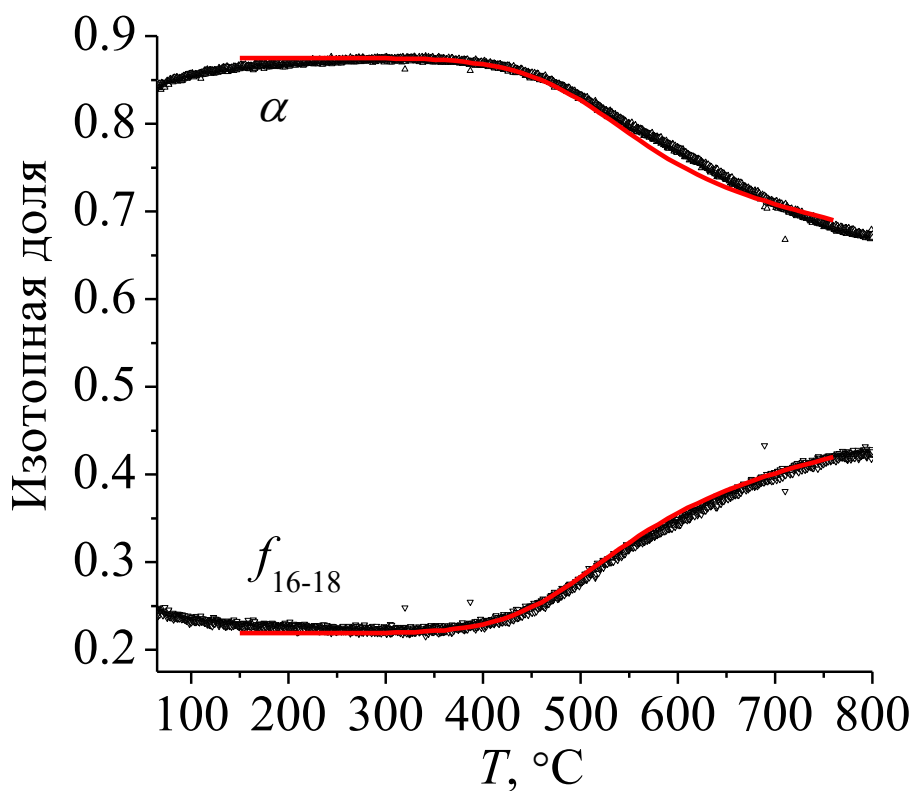


Рисунок 3.33 – Термопрограммированный изотопный обмен с $C^{18}O_2$ в проточном реакторе для образца – $Bi_{1.6}Sc_{0.2}Ti_2O_{6.7}$. Точки – эксперимент, линии – расчет.

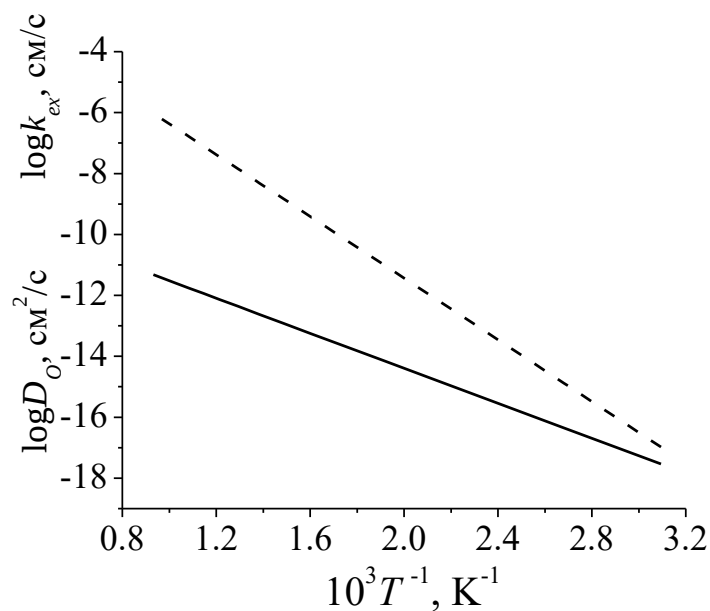


Рисунок 3.34 – Построение Аррениуса коэффициента диффузии кислорода (D_O) и константы поверхностного обмена (k_{ex}) образца $Bi_{1.6}Sc_{0.2}Ti_2O_{6.7}$.

Таблица 3.20 – Значения коэффициента диффузии кислорода и константа поверхностного обмена при 427 °С ($D_{O|427\text{ °С}}$, $k_{ex|427\text{ °С}}$), преэкспоненциальный множитель ($D_{O,0}$, $k_{ex,0}$) и эффективные энергии активации ($E_{a,D}$, $E_{a,k}$)

Состав	$D_{O 427\text{ °С}}$, см ² /с	$D_{O,0}$, см ² /с	$E_{a,D}$, эВ	$k_{ex 427\text{ °С}}$, см/с	$k_{ex,0}$, см/с	$E_{a,k}$, эВ
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	$1.78 \cdot 10^{-13}$	$2.26 \cdot 10^{-9}$	0.57	$2.91 \cdot 10^{-9}$	0.0504	1.01

Таким образом, наблюдаемая высокая кислородная диффузия при $T > 450\text{ °С}$ согласуется с результатами исследования высокотемпературной электропроводимости, приведенными в разделе 3.5, и подтверждает наличие ионного транспорта в допированных титанатах висмута со структурой пироклора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование посвящено синтезу допированных титанатов висмута состава $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$; $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$; $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$), изучению их электрофизических и оптических свойств в сопоставлении с результатами расчетов из первых принципов структурных, электронных и оптических свойств.

Для моделей пироксенов $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$; $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$) выполнены квантово-химические расчеты из первых принципов. Показано, что замещение скандием и индием позиций висмута энергетически благоприятно и приводит к образованию кристаллической структуры типа пироксена ($\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$). Рассчитанные энергии образования для $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_7$ и $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_7$ положительны, то есть отсутствует энергетически устойчивая структура типа пироксена для данных составов.

Впервые с помощью твердофазного синтеза получены титанаты висмута со структурой типа пироксена допированные скандием и индием. Установлены области гомогенности, которые оказались достаточно широкими ($0.2 \leq x \leq 0.6$ для составов $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$) за счет возможности распределения допантов как в вакансии висмута (при $x \leq 0.4$), так и в подрешетку титана при большем содержании допанта ($x > 0.4$) с появлением дополнительных вакансий в подрешетке висмута. Показана возможность замещения 25% атомов висмута в $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ с образованием стабильных допированных соединений со структурой типа пироксена. Замещение позиций титана на скандий или индий в изначально стехиометрическом составе $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ не приводит к формированию структуры пироксена, что связано с размерным фактором и неблагоприятным координационным окружением. Установлено, что синтезированные Sc-, In-содержащие титанаты висмута со структурой пироксена $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, $0.2 \leq x \leq 0.6$; $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$; ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$) термостабильны на воздухе вплоть до температуры плавления ($> 1200^\circ\text{C}$) и в восстановительной атмосфере водорода до 350°C .

Для соединений $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ выполнено экспериментальное исследование и теоретический расчет спектров поглощения электромагнитного излучения в видимой и ближней ультрафиолетовой области. Теоретические и экспериментальные спектры поглощения согласуются между собой. Установлено, что величины оптической запрещенной щели для прямого и непрямого перехода в $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (3.05 и 2.70 эВ), $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (2.97 и 2.60 эВ соответственно) находятся в видимом диапазоне ($\lambda \leq 3.2$ эВ), что предполагает перспективность использования этих соединений в качестве фотокатализаторов в видимой области спектра.

По результатам изучения комплекса электрофизических характеристик установлено, что рассматриваемые соединения относятся к смешанным электронно-ионным проводникам. Наличие вакансий в подрешетке висмута и подвижного кислорода (при $x < 0.4$) приводит к доминированию электронного типа проводимости в низкотемпературной ($T < 400$ °C) области, выше 400 °C проявляется ионная проводимость, обусловленная прыжковым механизмом кислородной проводимости. Кроме того в таких соединениях выявлено значительное увеличение проводимости во влажной атмосфере в области температур 240–640 °C, что указывает на возможность протонного транспорта. В составах с концентрацией допанта $x \geq 0.4$ проводимость в области температур 200–750 °C складывается из электронной и ионной компоненты. Выполнен частотный анализ высокотемпературной диэлектрической релаксации, которая свидетельствует о возможности перескоков носителей заряда (ионов кислорода) на дальние расстояния и о связи высокотемпературного релаксационного процесса с ионным транспортом. С помощью метода изотопного обмена установлено, что с точки зрения подвижности кислород решетки однороден, а наблюдаемая высокая кислородная диффузия при $T > 450$ °C согласуется с результатами исследования проводимости и подтверждает ионный перенос в допированных титанатах висмута со структурой пироклора.

Достаточно высокие значения вещественной части диэлектрической проницаемости и низкие величины диэлектрических потерь при комнатной температуре, а также независимость диэлектрических характеристик от температуры и частоты в области высоких частот ($f > 100$ кГц) позволяют рекомендовать рассматриваемые соединения как диэлектрические материалы, высокочастотные фильтры.

В дальнейшем планируется более подробное исследование протонного транспорта в среднем диапазоне температур, рассмотрение возможных механизмов проводимости в ходе теоретических расчетов методом DFT, отработка методики получения в наноразмерном состоянии допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора с целью изучения их фотокаталитических свойств в видимом диапазоне,

В заключении, автор выражает благодарность научному руководителю в.н.с., доц., д.х.н. Пийр Ирине Вадимовне за неоценимые советы при выполнении и обсуждении диссертационной работы, сотрудникам Института химии Коми НЦ УрО РАН, лично к.х.н. Королевой Марии Сергеевне, д.х.н. Рябкову Юрию Ивановичу, д.х.н. Секушину Николаю Александровичу. Автор благодарит ведущего научного сотрудника Института химии твердого тела УрО РАН к.ф.-м.н. Шеина Игоря Роленовича за советы и рекомендации по проведению квантово-химических расчетов, сотрудника Института кристаллографии им. Шубникова к.ф.-м.н. Гребенева Вадима Вячеславовича, коллектив лаборатории д.х.н. профессора Садыкова Владислава Александровича Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ТГ - термогравиметрия

РФА – рентгенофазовый анализ

СЭМ – сканирующая электронная спектроскопия

ЭДС – электродвижущая сила

ГОСТ – государственный стандарт

EDS - энерго-дисперсионная спектроскопия

ИСП – атомизатор с индуктивно-связанной плазмой

DFT – теория функционала плотности

VASP – пакет Vienna *Ab initio* Simulation Package

PAW – метод проекционных присоединенных волн

GGA – обобщенная градиентная аппроксимация обменно-корреляционного функционала

PBE – форма обменно-корреляционного функционала Perdew-Burke-Ernzerhof

масс, % – массовая доля, выраженная в процентах

ос.ч. – квалификация реактивов, «особо чистый»

ч.д.а. – квалификация реактивов, «чистый для анализа»

ч. – квалификация реактивов, «чистый»

См – сименс, единица измерения электропроводности, Ом⁻¹

Å – ангстрем, единица длины, 10⁻¹⁰ м

нм – нанометр, единица длины, 10⁻⁹ м

E_a – энергия активации

k – константа Больцмана равная 1,38·10⁻²³ Дж/К

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,3144 Дж/(моль·К)

T – абсолютная температура (в градусах Кельвина)

$T_{пл}$ – температура плавления

f – частота, Гц

ω – круговая частота

λ_g – край поглощения ширины запрещенной зоны

λ – длина волны

E_g – ширина запрещенной зоны

$\rho_{рент}$ – рентгенографическая плотность, г/см³;

Z – число формульных единиц;

M – молярная масса соединения, г/моль;

V – объем элементарной ячейки, Å³.

σ – удельная электропроводность

C_p – емкость, Ф;

$\text{tg}\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь

h – толщина таблетки, м;

S – площадь торца таблетки, м².

$P_{O_2}^{возд} = 0.21$ – парциальное давление кислорода в воздухе, атм;

$P_{O_2}^{числ} = 1$ – парциальное давление кислорода в баллоне, атм;

$\Sigma \bar{t}_{ион}$ – среднее значение суммы ионных чисел переноса.

$\rho_{пикн}$ – пикнометрические плотности

d – длина связи

$\varepsilon(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость вещества

ε' – вещественная часть диэлектрической проницаемости вещества

ε'' – мнимая часть диэлектрической проницаемости вещества

n – показатель преломления среды

α – коэффициент поглощения

$\sigma_{ДС}$ – объемная проводимость,

R_b – объемное сопротивление зерна

σ_{gb} – зернограничная проводимость

r – радиус

τ_σ – время релаксации.

M^* – электрический модуль

M – действительная часть электрического модуля;

M'' – мнимая действительная часть электрического модуля

Z' – действительная часть импеданса

Z'' – мнимая действительная часть импеданса

$f_{\max}$ – частота, при которой наблюдается максимум M'' и Z''

f_0 – характеристическая частота;

$D_{O|427\text{ }^{\circ}\text{C}}$ – коэффициента диффузии кислорода при 427 °C

$k_{ex|427\text{ }^{\circ}\text{C}}$ – константа поверхностного обмена при 427 °C

$D_{O,0}, k_{ex,0}$ – преэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса

$E_{a,D}$ – эффективная энергия активации диффузии

$E_{a,k}$ – эффективная энергия активации поверхностного обмена

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены однофазные допированные титанаты висмута со структурой типа пирохлора $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$) и $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$. Установлена их стабильность на воздухе до температуры плавления ($T_{\text{пл}} \sim 1230\text{--}1290^\circ\text{C}$) и в атмосфере водорода до 350°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 $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, при котором допант преимущественно заполняет вакантные позиции висмута при $x \leq 0.4$. При большем содержании допанта 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 ($\lambda \leq 3.2$ эВ). Соединения перспективны в качестве фотокатализаторов в видимой области спектра.

6. Проводимость допированных титанаты висмута со структурой типа пирохлора $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$) обусловлена электронными и ионными (при $T > 400^\circ\text{C}$) носителями заряда и возрастает с увеличением содержания допанта

(Sc, In). Релаксационный процесс (400–600 °C), выявленный при анализе диэлектрических характеристик (ϵ' , $\operatorname{tg}\delta$, M''), согласуется с прыжковым характером кислородной проводимости.

СПИСОК 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. Eurenus, K.E.J. Investigation of proton conductivity in $\text{Sm}_{1.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{Sm}_2\text{Ti}_{1.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{7-\delta}$ pyrochlores / K.E.J. Eurenus, E. Ahlberg, I. Ahmed, S.G. Eriksson, C.S. Knee // *Solid State Ionics.* – 2010. – V. 181. – P. 148–153.
6. 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.
7. Murugesan, S. Robust synthesis of bismuth titanate pyrochlore nanorods and their photocatalytic applications / S. Murugesan, V. Subramanian // *Chem. Commun.* – 2009. – № 34. – P. 5109–5111.
8. 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.
9. Subramanian, M.A. Oxide pyrochlores - a review / M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. SubbaRao // *Prog. Solid St. Chem.* – 1983. – V. 15. – P. 55–143.

10. Vanderah, T.A. An unexpected crystal-chemical principle for the pyrochlore structure / T.A. Vanderah, I. Levin, M.W. Lufaso // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – V. 15. – P. 2895-2901.
11. McCauley, R.A. Structural characteristics of pyrochlore formation / R.A. McCauley // *J. Appl. Phys.* – 1980. – V. 51. – № 1. – P. 290–294.
12. 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.
13. Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Cryst.* – 1976. – A32. – P. 751–767.
14. Hinojosa, B.B. First-principles study of cubic Bi pyrochlores / B.B. Hinojosa, J.C. Nino, A. Asthagiri // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* – 2008. – V. 77. P. 1–14.
15. Avdeev, M. Static disorder from lone-pair electrons in $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$ ($\text{M} = \text{Cu}; \text{Co}; x = 0, 0.4$) pyrochlores / M. Avdeev, M.K. Haas, J.D. Jorgensen, R.J. Cava // *J. Solid St. Chem.* – 2002. – V. 169. – P. 24-34.
16. Fennie, C.J. Lattice instabilities in cubic pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ / C.J. Fennie, R. Seshadri, K.M. Rabe // *Materials Science. arXiv.org > cond-mat > arXiv:0712.1846v1*
17. Yao, W.F. Photocatalytic property of bismuth titanate $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ / W.F. Yao, H. Wang, X.H. Xu, J.T. Zhou, X.N. Yang, Y. Zhang, S.X. Shang // *Appl. Cat. A: Gen.* – 2004. – V. 259. – P. 29–33.
18. Hinojosa, B.B. Capturing dynamic cation hopping in cubic pyrochlores / B.B. Hinojosa, A. Asthagiri, J.C. Nino // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 99. – P. 82903–082903-3.
19. Patterson, C.H. First-principles calculation of the structure and dielectric properties of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ / C.H. Patterson // *Phys Rev B.* – 2010. – V. 82. – P. 155103–155103-10.
20. Shoemaker, D.P. Atomic displacements in the charge ice pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ studied by neutron total scattering / D.P. Shoemaker, R. Seshadri, A.L. Hector, A. Llobet, Th. Proffen, C.J. Fennie // *Phys.Rev.B.* – 2010. – V. 81. – P. 144113–144113-9.

21. Wei, W. First-Principles Characterization of Bi-based Photocatalysts: $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, and $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ / W. Wei, Y. Dai, B. Huang // J. Phys. Chem. C. – 2009. – V. 113. – P. 5658–5663.
22. Yang, K. Study of the Nitrogen Concentration Influence on N-Doped TiO_2 Anatase from First-Principles Calculations / K. Yang, Y. Dai, B. Huang // J. Phys. Chem. C. – 2007. – V. 111. – № 32. – P. 12086–12090.
23. Murugesan S. Band-engineered bismuth titanate pyrochlores for visible light photocatalysis / S. Murugesan, M.N. Huda, Y. Yan, M.M. Al-Jassim, V. Subramanian // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114. – P. 10598–10605.
24. Fu, Q. Surface effect on electronic and optical properties of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanowires for visible light photocatalysis / Q. Fu, T. He, J.L. Li, G.W. Yang // J. Appl. Phys. – 2012. – V. 111. – P. 124306–124306-6
25. Mayfield, C.L. Free energy dependence of pure phase iron doped bismuth titanate from first principles calculations / C.L. Mayfield, V.R. Subramanian, M.N. Huda // J. Phys.: Condens. Matter. – 2015. – V. 27. – P. 315502–315502-10
26. Mayfield, C.L. Free energy landscape approach to aid pure phase synthesis of transition metal ($\text{X}=\text{Cr}$, Mn and Fe) doped bismuth titanate ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) / C.L. Mayfield, M.N. Huda // J. Cryst. Growth. – 2016. – V. 444. – P. 46–54.
27. Павлов, П.В. Физика твердого тела / П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов – М.: Высш. шк., 2000. – 494 с.
28. Ren, J., Liu G., Wang Y. Shi Q. A novel method for the preparation of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore / J. Ren, G. Liu, Y. Wang, Q. Shi // Mat. Lett. – 2012. – V. 76. – P. 184–186.
29. Yang, X.N. A study of La-doped $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanocrystals prepared by chemical solution deposition technique / X.N. Yang, N.G. Qu, H.B. Wang, B.B. Huang, J.Y. Wei // Mat. Lett. – 2006. – V. 60. – P. 2886–2888.
30. Pei, L.Z. Bismuth titanate nanorods and their visible light photocatalytic properties / L.Z. Pei, H.D. Liu, N. Lin, H.Y. Yu // Journal of Alloys and Comp. – 2015. – V. 622. – P. 254–261.

31. Allured, B. Enhancing the visible light absorbance of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ through Fe-substitution and its effects on photocatalytic hydrogen evolution / B. Allured, S. Delacruz, T. Darling, M.N. Huda, V. Subramanian // *Appl. Catal. B: Environmental*. – 2014. – V. 144. – P. 261–268.
32. Pinzon, M. Influence of the parameters of fabrication on the optical properties of $\text{Bi}_{1.7}\text{Ti}_2\text{O}_{6.624}$ thin films / M.J. Pinzon, J.E. Alfonso, J.J. Olaya // *Thin Solid Films*. – 2013. – V. 549. – P. 8–11.
33. McInnes, A., S. Sagu J., Wijayantha K.G.U. Fabrication and photoelectrochemical studies of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore thin films by aerosol assisted chemical vapour deposition / A. McInnes, J.S. Sagu, K.G.U. Wijayantha // *Mater. Lett.* – 2014. – V. 137. – P. 214–217.
34. Bencina, M. Intensive visible-light photoactivity of Bi- and Fe-containing pyrochlore nanoparticles / M. Bencina, M. Valant, M.W. Pitcher, M. Fanetti // *Nanoscale*. 2014. V. 6. P. 745–748.
35. Gupta, S. Mn-modified $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ photocatalysts: bandgap engineered multifunctional photocatalysts for hydrogen generation / S. Gupta, D.L. Leon, V. Subramanian // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 12719–12727.
36. Merka, O. Photocatalytic hydrogen production with non-stoichiometric pyrochlore bismuth titanate / O. Merka, D.W. Bahnemann, M. Wark // *Catal. Today*. – 2014. – V. 225. – P. 102–110.
37. Zou, Z. Preparation, structural and optical properties of a new class of compounds, Bi_2MNbO_7 (M=Al, Ga, In) / Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa // *Mater. Sci. Eng., B*. – 2001. – V. 79. – P. 83–85.
38. Zou, Z. Photocatalytic and photophysical properties of a novel series of solid photocatalysts Bi_2MNbO_7 (M =Al, Ga and In) / Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V. 333. – P. 57–62.
39. Garza-Tovar, L. Photocatalytic degradation of methylene blue on Bi_2MNbO_7 (M = Al, Fe, In, Sm) sol–gel catalysts / L. Garza-Tovar, L. Torres-Martinez, D.B. Rodriguez, R. Gomez, G. Angel // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2006. – V. 247. – P. 283–290.

40. Ropero-Vegaa, J.L. Photophysical and photocatalytic properties of $\text{Bi}_2\text{M}\text{NbO}_7$ ($\text{M} = \text{Al, In, Ga, Fe}$) thin films prepared by dip-coating / J.L. Ropero-Vegaa, K.L. Rosas-Barrerab, J.A. Pedraza-Avellaa, D.A. Laverde –Catano, J.E. Pedraza-Rosas, M.E. Nino-Gymez // *Mater. Sci. Eng., B.* – 2010. – V. 174. – P. 196–199.
41. Teixeira, Z. Preparation and characterization of powders and thin films of $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ and $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ pyrochlore oxides / Z. Teixeira, L. Otubo, R.F. Gouveia, O.L. Alves // *Mater. Chem. Phys.* – 2010. – V. 124. – P. 552–557.
42. Rosas-Barrera, K.L. Photocatalytic degradation of methyl orange using $\text{Bi}_2\text{M}\text{NbO}_7$ ($\text{M} = \text{Al, Fe, Ga, In}$) semiconductor films on stainless steel / K.L. Rosas-Barrera, J.L. Ropero-Vega, J.A. Pedraza-Avella, M.E. Nino-Gomez, J.E. Pedraza-Rosas, D.A. Laverde-Catano // *Catal. Today.* – 2011. – V.166. – P. 135–139.
43. Wang, J. Some structural and photophysical properties of two functional double oxides $\text{Bi}_2\text{M}\text{TaO}_7$ ($\text{M} = \text{Ga and In}$) / J. Wang, Z. Zou, J. Ye // *J. Alloys Compd.* – 2004. – V. 377. – P. 248–252.
44. Wang, J. Surface modification and photocatalytic activity of distorted pyrochlore-type $\text{Bi}_2\text{M}(\text{M} = \text{In, Ga and Fe})\text{TaO}_7$ photocatalysts / J. Wang, Z. Zou, J. Ye // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2005. – V. 66. – P. 349–355.
45. 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.
46. Osman, Electrical characterization and equivalent circuit analysis of $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{1.5})\text{O}_7$ Pyrochlore, a relaxor ceramic / R.A.M. Osman, A.R. West // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 109. – P. 074106–074106-8.
47. Nguyen, H.B. The disordered structures and low temperature dielectric relaxation properties of two misplaced-displacive cubic pyrochlores found in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--M}^{\text{II}}\text{O--Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Mg, Ni}$) systems / H.B. Nguyen, L. Norèn, Y. Liu, R.L. Withers, X. Wei, M.M. Elcombe // *Journal of Solid State Chem.* – 2007. – V. 80. – P. 2558–2565.
48. 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.

49. Nobre, M.A.L. Dielectric properties of $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ ceramics at high temperature / M.A.L. Nobre, S. Lanfredi // *Mater. Lett.* – 2001. – V. 47. – № 6. P. 362–366.
50. Nobre, M.A.L. The effect of temperature on the electric conductivity property of $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ pyrochlore type phase / M.A.L. Nobre, S. Lanfredi // *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* – 2002. – V. 13. – № 4. – P. 235–238.
51. 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.
52. Nobre, M.A.L. Thermistor ceramic with negative temperature coefficient based on $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$: An inverse spinel-type phase / M.A.L. Nobre, S. Lanfredi // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 81. – P. 451–453.
53. Clayton, J. The Electrical and Defect Properties of $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ Pyrochlore: A Grain-Boundary Phase in ZnO-Based Varistors / J. Clayton, H. Takamura, R. Metz, H.L. Tuller, B.J. Wuensch // *J. Electroceram.* – 2001. – V. 7. – № 2. – P. 113–120.
54. Kunej, S. Subsolidus Phase Equilibria in the Pyrochlore-Rich Part of the Bi_2O_3 – TiO_2 – Y_2O_3 System / S. Kunej, D. Suvorov // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – V.91. – P. 3472–3475.
55. Kunej, S. Phase Relations in the Pyrochlore-Rich Part of the Bi_2O_3 – TiO_2 – Nd_2O_3 System / S. Kunej, S.D. Scapin, D. Suvorov // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – V.92. – P. 2373–2377.
56. 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.
57. 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.
58. Yang, X.N. Leakage current behavior of La-doped $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films by a chemical solution deposition method / X. Yang, B. Huang, H. Wang, S. Shang, W. Yao, J. Wei // *Mater. Lett.* – 2004. – V. 58. – № 29. – P. 3725–3728.

59. Yang, X. La-substitution $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films grown by chemical solution deposition / X. Yang, H. Wang, B. Huang, S. Shang // *Mater. Res. Bull.* – 2005. – V. 40. – № 5. – P. 724–730.
60. Yang X. A study of La-doped $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanocrystals prepared by chemical solution deposition technique / X. Yang, N. Qu, H. Wang, B. Huang, J. Wei // *Mater. Lett.* – 2006. – V. 60. – № 23. – P. 2886–2888.
61. Jing, X. Growth and electrical properties of Ce-doped $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films by chemical solution deposition / X. Jing, B. Huang, H. Yang, J. Wei // *Appl. Surf. Sci.* 2008. V.255. P.2651–2654.
62. Wang, J.C. The influence of crystallization route on the Ce-doped $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin film by metal organic decomposition / J.C. Wang, H.C. Yang, G.D. Hu, W.B. Wu, L. Cheng // *J. Alloys Compd.* – 2010. – V.494. – P. 285–288.
63. Sui, H.T. Preparation and electrical properties of Sm-doped $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films prepared on Pt (111) substrates / H.T. Sui, D.M. Yang, H. Jiang, Y.L. Ding, C.H. Yang // *Ceram. Int.* – 2013. – V.39. –P. 1125–1128.
64. Sui, H.T. Insulating properties of rapid thermally processed $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films by a chemical solution decomposition technique / H.T. Sui, D.M. Yang, H. Jiang, Y.L. Ding, C.H. Yang // *Ceram. Int.* – 2012. – V.29. – P.1012–1020.
65. Королева, М.С. Синтез и свойства хромсодержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора / М.С. Королева, И.В. Пийр, Ю.И. Рябков, Д.А. Королев, Н.В. Чежина // *Известия Академии Наук. Серия химическая.* – 2013. – № 2. – С. 410–413.
66. Piir, I.V. Bismuth manganese titanate: Crystal structure and properties / I.V. Piir, N.A. Sekushin, V.E. Grass, Y.I. Ryabkov, N.V. Chezhina, S.V. Nekipelov, V.N. Sivkov, D.V. Vyalikh // *Solid State Ionics.* – 2012. – V. 225. – P. 464–470.
67. Piir, I.V. Bismuth iron titanate pyrochlores: thermostability, structure, properties / I.V. Piir, M.S. Koroleva, Yu.I. Ryabkov, D.A. Korolev, N.V. Chezhina, V.G. Semenov, V.V. Panchuk // *J. Solid State Chem.* – 2013. – V. 204. – P. 245-250.

68. Piir, I.V. Chemistry, structure and properties of bismuth copper titanate pyrochlores / I.V. Piir, M.S. Koroleva, Yu.I. Ryabkov, E.Yu. Pikalova, S.V. Nekipelov, V.N. Sivkov, D.V. Vyalikh // *Solid State Ionics*. – 2014. – V. 262. – P. 630-635.
69. Пийр И.В. Катионзамещенные титанаты и ниобаты висмута с каркасной (тип пирохлора) и перовскитоподобной слоистой структурами: кристаллохимические, электрические и магнитные свойства: дисс. ... д-ра. хим. наук : 02.00.21 / Пийр Ирина Вадимовна. – Санкт-Петербург, 2016. – 261 с.
70. Королева М.С. Структура и физико-химические свойства допированных титанатов висмута $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ (M – Cr, Fe): дисс. ... канд. хим. Наук: 02.00.04 / Королева Мария Сергеевна. – Сыктывкар, 2014. – 177 с.
71. Иванов-Шиц А.К. Ионика твердого тела: В 2 т. Том 2. / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. Ун-та, 2010. – 1000 с.
72. Eurenus, K.E.J. Proton conductivity in $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ pyrochlores / K.E.J. Eurenus, E. Ahlberg, C.S. Knee // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – P. 1577–1585.
73. Eurenus, K.E.J. Investigation of proton conductivity in $\text{Sm}_{1.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{Sm}_2\text{Ti}_{1.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{7-\delta}$ pyrochlores / K.E.J. Eurenus, E. Ahlberg, I. Ahmed, S.G. Eriksson, C.S. Knee // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – P. 148–153.
74. Eurenus, K. E. J. Proton conductivity in $\text{Ln}_{1.96}\text{Ca}_{0.04}\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$ (Ln = La , Sm , Yb) pyrochlores as a function of the lanthanide size / K.E.J. Eurenus, E. Ahlberg, C.S. Knee // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – P. 1258–1263.
75. Besikiotis, V. Crystal structure, hydration and ionic conductivity of the inherently oxygen-deficient $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ / V. Besikiotis, C.S. Knee, I. Ahmed, R. Haugsrud, T. Norby // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 228. – P. 1–7.
76. Besikiotis, V. Conductivity and hydration trends in disordered fluorite and pyrochlore oxides: A study on lanthanum cerate – zirconate based compounds / V. Besikiotis, S. Ricote, M. Hjorth, T. Norby, R. Haugsrud // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 229. – P. 26–32.

77. Labrincha, J.A. Protonic conduction in $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -based pyrochlore materials / J.A. Labrincha, J.R. Frade, F.M.B. Marques // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 99. – P. 33–40.
78. Vasundhara, K. Structure , thermal and electrical properties of calcium doped pyrochlore type praseodymium zirconate / K. Vasundhara, S.N. Achary, A.K. Tyagi // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2015. – V. 40. – P. 4252–4262.
79. Shimura, T. Ionic conduction in pyrochlore-type oxides containing rare earth elements at high temperature / T. Shimura // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 88. – P. 685–689.
80. Rodriguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction + FullProf / J. Rodriguez-Carvajal // *Physica B: Condensed Matter*. – 1993. – V. 192. – P. 55–69.
81. ГОСТ 2211-65 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения плотности. Введ. 30.06. 1966. М.: Издательство стандартов, 1994. 12с.
82. ГОСТ 2409-2014 Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. Введ. 1.09. 2015. М.: Стандартинформ, 2014. 8 с.
83. Sadykov, V.A. Perovskites and Their Nanocomposites with Fluorite-Like Oxides as Materials for Solid Oxide Fuel Cells Cathodes and Oxygen-Conducting Membranes: Mobility and Reactivity of the Surface/Bulk Oxygen as a Key Factor of Their Performance, in: M. Borowski (Ed.), *Perovskites: Structure, Properties and Uses* / V.A. Sadykov, S.N. Pavlova, T.S. Kharlamova, V.S. Muzykantov, (N.F. Uvarov, Yu.S. Okhlupin), A.V. Ishchenko, A.S. Bobin, N.V. Mezentseva, G.M. Alikina, A.I. Lukashevich, T.A. Krieger, T.V. Larina, N.N. Bulgakov, V.M. Tapilin, V.D. Belyaev, E.M. Sadvorskaya, A.I. Boronin, V.A. Sobyenin, O.F. Bobrenok, A.L. Smirnova, O.L. Smorygo, J.A. Kilner.– Nova Science Publishers. – 2010. – P. 67–178.
84. Sadykov, V.A. Cathodic materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells based on praseodymium nickelates-cobaltites / V.A. Sadykov, N.F. Ereemeev, E.M. Sadvorskaya, A.S. Bobin, Yu.E. Fedorova, V.S. Muzykantov, N.V. Mezentseva, G.M.

- Alikina, T.A. Krieger, V.D. Belyaev, V.A. Rogov, A.S. Ulikhin, Yu.S. Okhlupin, N.F. Uvarov, O.F. Bobrenok, N. McDonald, J. Watton, A. Dhir, R. Steinberger – Wilckens, J. Mertens, I.C. Vinke, // Russ. J. Electrochem. – 2014. V. 50. –P. 669–679.
85. Sadykov, V.A. Oxygen mobility and surface reactivity of $\text{PrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskites and their nanocomposites with $\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ by temperature-programmed isotope exchange experiments / V. A. Sadykov, N. Ereemeev, E. Sadovskaya, A. Bobin, A. Ishchenko, V. Pelipenko, V. Muzykantov, T. Krieger, D. Amanbaeva // Solid State Ionics. – 2015. – V. 273. – P. 35–40.
86. Sadykov, V.A. Temperature-programmed C^{18}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.
87. Frolov, D.D. Oxygen exchange on nanocrystalline tin dioxide modified by palladium / D.D. Frolov, Y.N. Kotovshchikov, I. V. Morozov, A.I. Boltalin, A.A. Fedorova, A. V. Marikutsa, M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, E.M. Sadovskaya, A.M. Abakumov, // J. Solid State Chem. – 2012. – V. 186. – P. 1–8.
88. Sadovskaya, E.M. Kinetics of the $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ isotope exchange over vanadia–titania catalyst / E.M. Sadovskaya, V.B. Goncharov, Y.K. Gulyaeva, G.Y. Popova, T. V. Andrushkevich // J. Mol. Catal. A Chem. – 2010. – V. 316. – P. 118–125.
89. Wills, J. M. Full-Potential Electronic Structure Method Energy and Force Calculations with Density Functional and Dynamical Mean Field Theory / J. M. Wills, M. Alouani, P. Andersson, A. Delin, O. Eriksson, A. Grechnev, Full-Potential Electronic Structure Method. – Berlin, Germany: Springer. – 2010. – V.167. – 197 P.
90. Kresse, G. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmuller // Phys Rev B.– 1996. –V. 54. P. 11169–11186.
91. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert //Phys Rev B. – 1999. – V. 59 1758–1775.

92. Perdew, J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
93. Mahmood, A. First-principles study of electronic, optical and thermoelectric properties in cubic perovskite materials AgMO_3 ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) / A. Mahmood, S. M. Ramay, H. M. Rafique, Y. Al-Zaghayer, S. U. Khan // *Mod. Phys. Lett. B.* 2014– V. 28. – P. 1–12.
94. Gajdoš, M. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology / M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, and F. Bechstedt // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – P. 45112–045112-9.
95. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ 3-е изд., испр. / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Химия, 2000 – 480 с.
96. Вест, А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. Часть 2 Пер. с англ. / А. Вест. – М.: Мир, 1988. – 336 с.
97. Slassi, A. Ab initio study of a cubic perovskite: Structural, electronic, optical and electrical properties of native, lanthanum- and antimony-doped barium tin oxide / A. Slassi // *Materials Science in Semiconductor Processing.* – 2015. – V. 32. – P. 100–106.
98. Bian, Zh. Aerosol-spray assisted assembly of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ crystals in uniform porous microspheres with enhanced photocatalytic activity / Zh. Bian, Y. Huo, Y. Zhang, J. Zhu, Y. Lu, H. Li // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2009. – V. 91. – P. 247–253.
99. Блейкмор, Дж. Б. Физика твердого тела: Пер. с англ. / Дж. Б. Блейкмор. – М.: Мир, 1988. – 608 с.
100. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела. / Ч. Киттель – М.: Наука, 1978. – 791 с.
101. He, C. Crystal orientation dependent optical transmittance and band gap of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ single crystals / C. He, C. Deng, J. Wang, X. Gu, T. Wu, K. Zhu, Y. Liu // *Phys. B.* – 2016. – V. 483. – P. 44–47.
102. Scafetta, M.D. Band structure and optical transitions in LaFeO_3 : theory and experiment / M.D. Scafetta, A.M. Cordi, J.M. Rondinelli, S.J. May // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2014. – V. 26. – P. 505502–505502-7

103. Dolgonos, A. Direct optical band gap measurement in polycrystalline semiconductors : A critical look at the Tauc method / A. Dolgonos, T.O. Mason, K.R. Poeppelmeier // *J. Solid State Chem.* – 2016. – V. 240. – P. 43–48.
104. Hao, C.-K. Characterization and electrochemical properties of chromium substituted pyrochlore $Y_2Ti_{2-x}Cr_xO_{7-\delta}$ / C.-K. Hao, H.-E. Hung, C.-S. Lee // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2015. – V. 76. – P. 428–435.
105. Sumi, S. Impedance spectroscopic investigation on electrical conduction and relaxation in manganese substituted pyrochlore type semiconducting oxides / S. Sumi, P.P. Rao, P. Koshy, // *Ceram. Int.* – 2015. – V. 41. – P. 5992–5998.
106. Almeida, R.M. Ionic conductivity in $Bi_2Sn_2O_7$ ceramics / R.M. Almeida, C. William, A. Paschoal, J.T. Auletta, Z.R. Kann, M.W. Lufaso // *Ceram. Int.* – 2012. – V. 38.– P. 1275–1279.
107. Díaz-guillén, J.A. The effect of homovalent A-site substitutions on the ionic conductivity of pyrochlore-type $Gd_2Zr_2O_7$ / J.A. Díaz-guillén, A.F. Fuentes, M.R. Díaz-guillén, J.M. Almanza, J. Santamaría, C. León // *J. Power Sources.* – 2009. V. – 186. – P. 349–352.
108. López-Cota, F.A. Electrical and thermophysical properties of mechanochemically obtained lanthanide hafnates / F.A. López-Cota, N.M. Cepeda-Sánchez, J.A. Díaz-Guillén, O. J. Dura, M.A. López de la Torre, M. Maczka, M. Ptak, A.F. Fuentes // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2017.V. 00. – P. 1–11.
109. Liu, Z.-G. Influence of magnesia doping on structure and electrical conductivity of pyrochlore type / Z.-G. Liu, J.-H. Ouyang, K.-N. Sun, Y. Zhou // *Advances in Applied Ceramics.* – 2012. – V. 111. – P. 214–220.
110. Moreno, K.J. Cation size effects in oxygen ion dynamics of highly disordered pyrochlore-type ionic conductors / K.J. Moreno, A.F. M. R. Díaz-Guillén, K. J. Moreno, J. A. Díaz-Guillén, A. F. Fuentes, K. L. Ngai, J. Garcia-Barriocanal, J. Santamaria, C. Leon // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V.78.– P. 1–7.

111. Nobre, M.A.L. Negative temperature coefficient thermistor based on $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ ceramic: An oxide semiconductor at high temperature / M.A.L. Nobre, S. Lanfredi // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V82. – P. 2284–2286.
112. Savvin, S.N. Ionic and Electronic Conductivity of $(\text{Ho}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})_2\text{Ti}_2\text{O}_{6.9}$ Pyrochlore / S.N. Savvin, D.A. Belov, A.V. Shlyakhtina, L.G. Shcherbakova, J.C. Ruiz-Morales, P. Nuñez // *ECS Trans.* – 2009. – V.25. – P. 2699–2706.
113. Xia, X.-L. Influence of trivalent Gd and Dy codoping on the structure and electrical conductivity of pyrochlore-type $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / X.-L. Xia, Z.-G. Liu, J.-H. Ouyang, Y. Zheng // *J. Power Sources.* – 2012. – V. 217. – P. 316–321.
114. Xiong, X. Preparation, structure and electrical conductivity of the pyrochlore-type phase $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ codoped with bivalent magnesium and trivalent dysprosium cations / X. Xiong, Z. Liu, J. Ouyang, X. Xia, J. Xiang, X. Liu // *J. Alloys Compd.* – 2011. – V. 509. – P. 8392–8397.
115. Eurenus, K.E.J., Intermediate temperature ionic conductivity of $\text{Sm}_{1.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ pyrochlore / K.E.J. Eurenus, H. K. Bentzer, N. Bonanos, E. Ahlberg, C.S. Knee // *J Solid State Electrochem.* – 2011. – V. 15. – P.2571–2579
116. Wen, L.C. Compact Li-doped $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ prepared with $\text{LiO}_{0.5}$ self-flux / L.C. Wen, H.Y. Hsieh, S.C. Chang, M.Y. Lin, Y.H. Lee, W.P. Su, H.I. Kao, H.S. Sheu, L.Y. Jang, M.C. Lee, Y.S. Lee // *Solid State Ionics.* – 2014. – V. 50. –P. 297–302.
117. Wen, L.C. Preparation of compact Li-doped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ solid electrolyte / L.C. Wen, H.Y. Hsieh, Y.H. Lee, S.C. Chang, H.I. Kao, H.S. Sheu, I.N. Lin, J.C. Chang, M.C. Lee, Y.S. Lee // *Solid State Ionics.* – 2012. – V. 206. – P. 39–44.
118. Kreuer, K.D. Proton-conducting oxides / K.D. Kreuer // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2003. – V. 33. – P. 333–59.
119. Анимица, И.Е. Высокотемпературные протонные проводники со структурным разупорядочением кислородной подрешетки / И.Е. Анимица // *Электрохимия.* – 2009. – Т. 45. – № 6. – С. 712–721.
120. Кочетова, Н.А. Электрические свойства твердых растворов на основе танталата стронция с перовскитоподобной структурой. Протонная проводимость /

- Н.А. Кочетова, И.Е. Анимица, А.Я. Нейман // *Электрохимия*. – 2010. – Т. 46. – № 2. – С. 177–182.
121. Brahma, S. AC impedance analysis of $\text{LaLiMo}_2\text{O}_8$ electroceramics / S. Brahma, R.N.P. Choudhary, A.K. Thakur // *Phys. B Condens. Matter*. – 2005. – V. 355. – P. 188–201.
122. Jonscher, A.K. Dielectric Relaxation in Solids / A.K. Jonscher. – London: Chelsea Dielectrics Press Ltd., 1983. – 396 p.
123. Ngai, K.L. Basic Physics of the Coupling Model: Direct Experimental Evidences / K.L. Ngai, R.W. Rendell // *ACS Symposium Series*. – 1997. – V. 676. – P. 45–66.
124. Kamba, S. Anomalous broad dielectric relaxation in $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ pyrochlore / S. Kamba, V. Porokhonsky, A. Pashkin, V. Bovtun, J. Petzelt, J.C. Nino, S. Trolier-McKinstry, M.T. Lanagan, C. A. Randall // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. – 2002. – V. 66. – P. 054106–054106-8.
125. Cann, D.P. Investigation of the dielectric properties of bismuth pyrochlores / D.P. Cann, C.A. Randal, T.R. Shrout // *Solid State Commun.* – 1996. – V. 100. – №. 7. – P. 529–534.
126. Nino, J.C. Dielectric relaxation in $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ cubic pyrochlore / J.C. Nino, M.T. Lanagan, C.A. Randall // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 89. – 4512–4516.
127. Nino, J.C. Correlation between infrared phonon modes and dielectric relaxation in $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ cubic pyrochlore / J.C. Nino, M.T. Lanagan, C.A. Randall // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 81. 2002. P. 4404–4406.
128. Wang, H. Microwave dielectric relaxation in cubic bismuth based pyrochlores containing titanium / H. Wang, S. Kamba, H. Du, M. Zhang, C. Chia, S. Veljko, S. Denisov, F. Kadlec, J. Petzelt, X. Yao // *J. Appl. Phys.* – 2006. – V. 100. – P. 014105–014105-7.
129. Du, H. Observations on structural evolution and dielectric properties of oxygen-deficient pyrochlores / H. Du, H. Wang, X. Yao // *Ceram. Int.* – 2004. – V. 30. – P. 1383–1387.

130. 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.
131. Sadykov, V.A. Mechanism of Oxygen Transfer in Layered Lanthanide Nickelates $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln = La, Pr) and Their Nanocomposites with $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ and $\text{Y}_2(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{7-\delta}$ Solid Electrolytes / V.A. Sadykov, N.F. Ereemeev, V.V. Usol'tsev, A.S. Bobin, G.M. Alikina, V.V. Pelipenko, E.M. Sadovskaya, V.S. Muzykantov, N.N. Bulgakov, N.F. Uvarov // Russ. J. Electrochem. – 2013. – V. 49. – P. 645–651.
132. Minervini, L. Oxygen migration in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, / L. Minervini, R.W. Grimes, J.A. Kilner, K.E. Sickafus // J. Mater. Chem. – 2000. – V. 10. – P. 2349–2354.
133. Van Dijk, M.P. Oxygen ion and mixed conductivity in compounds with the fluorite and pyrochlore structure / M.P. van Dijk, K.J. de Vries, A.J. Burggraaf // Solid State Ionics. – 1983. – V. 9–10 – P. 913–919.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

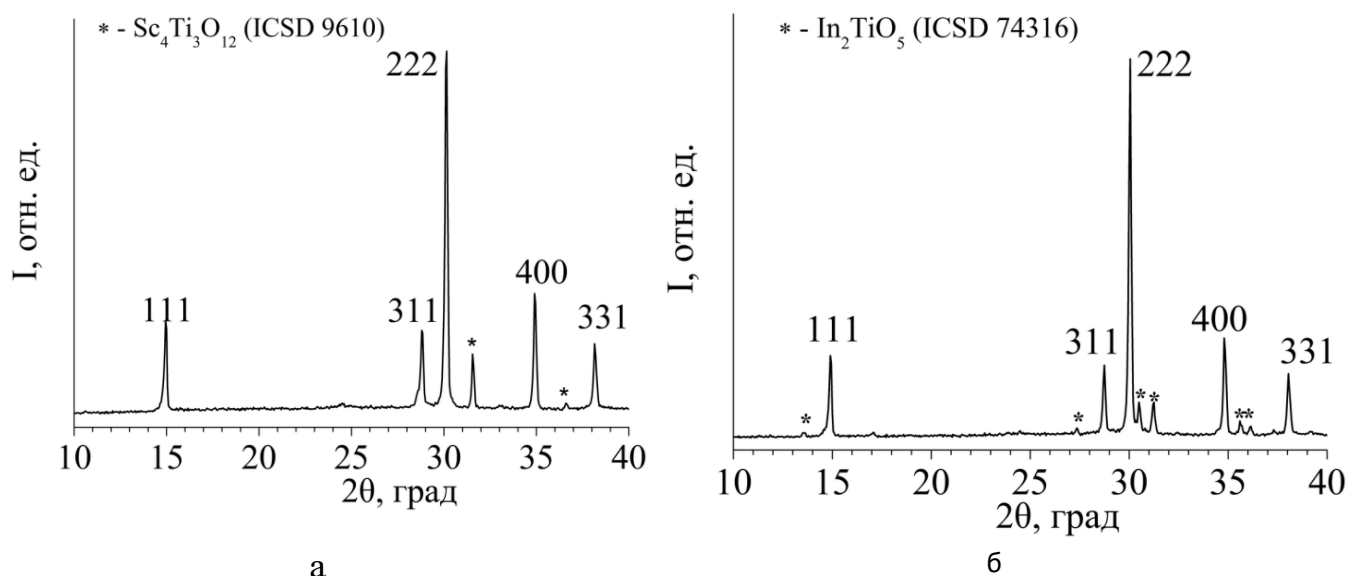
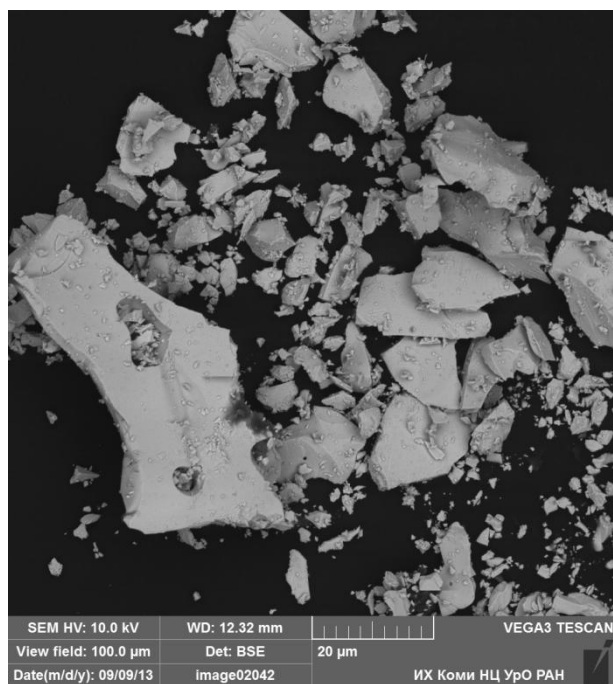
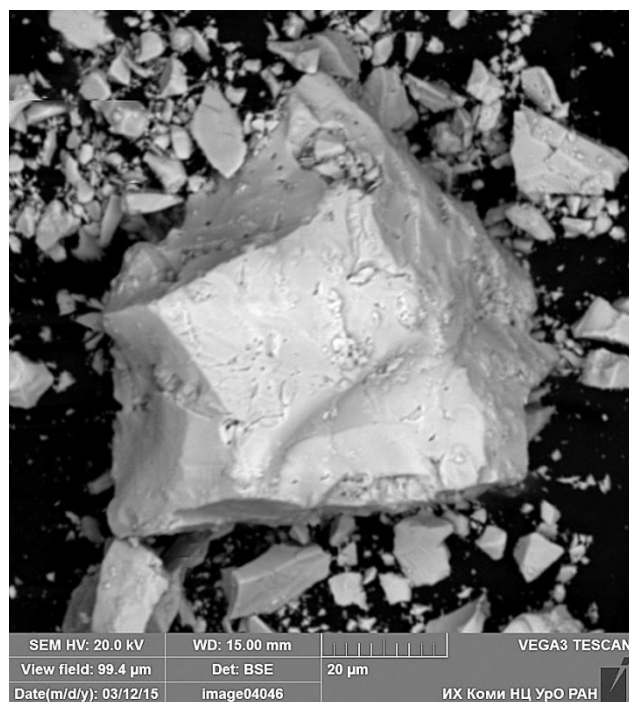
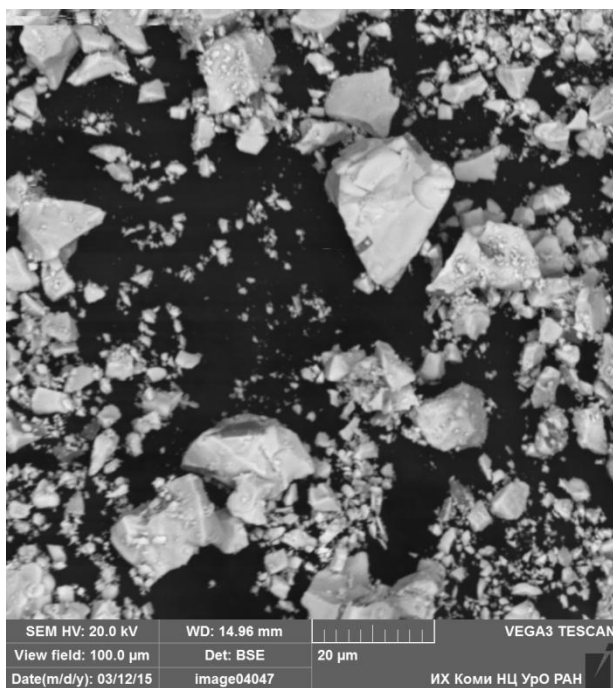


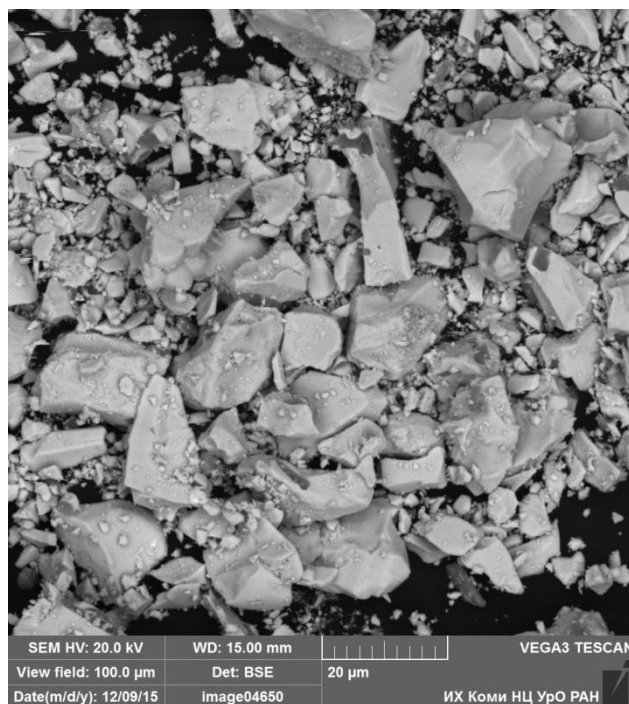
Рисунок А.1 – Рентгенограммы образцов $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_1\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, (а); $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_1\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (б) после обжига при 1190 °С 5 часов.

На представленных рентгенограммах наблюдаются две фазы: основная фаза пирохлора (карточка ICSD 50983) и примесь а) титаната скандия $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (карточка ICSD 9610); б) титаната индия In_2TiO_5 (карточка ICSD 74316).



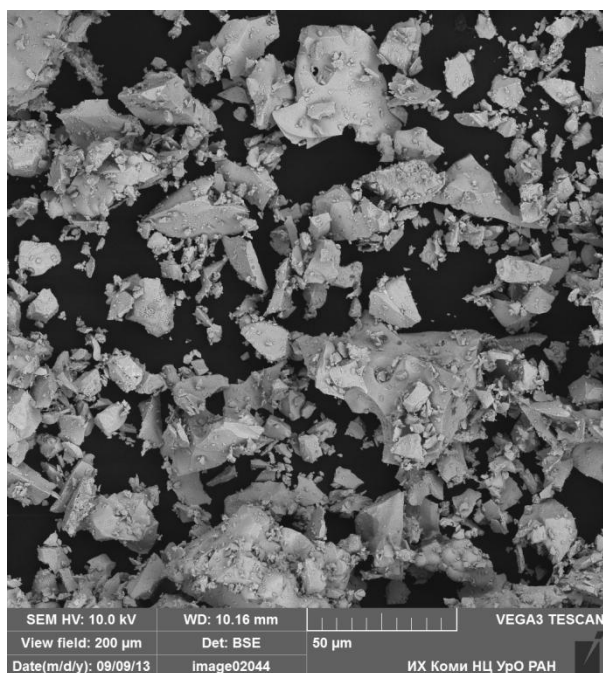
$$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$$


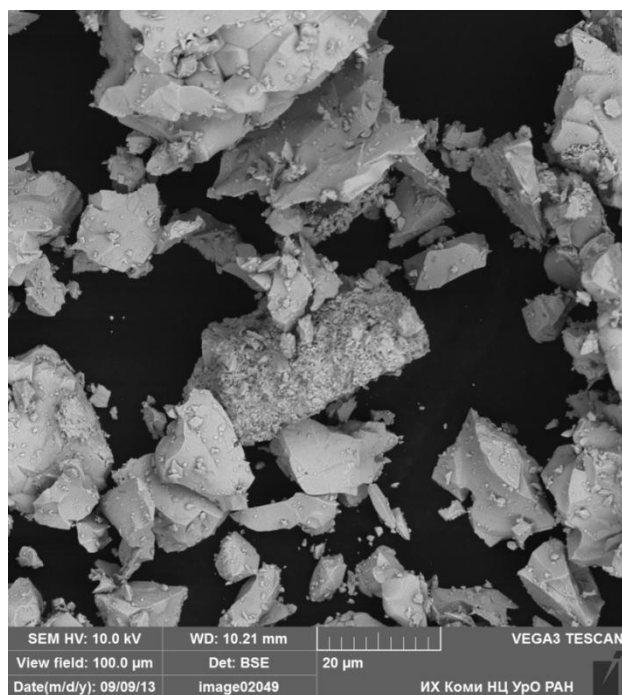
$$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$$


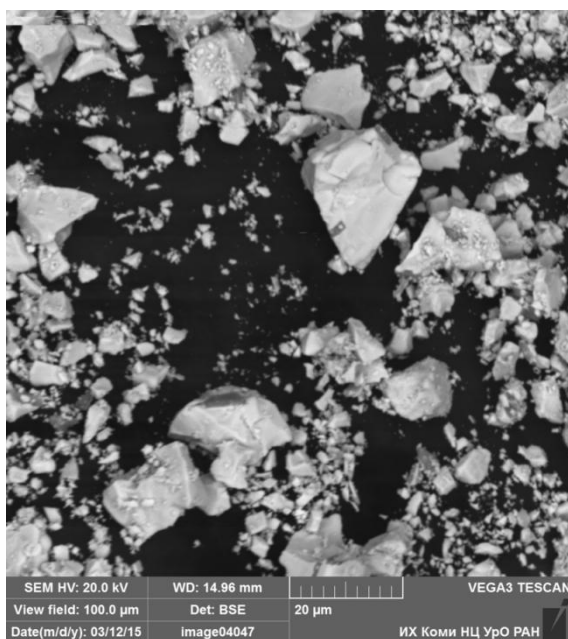
$$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$$


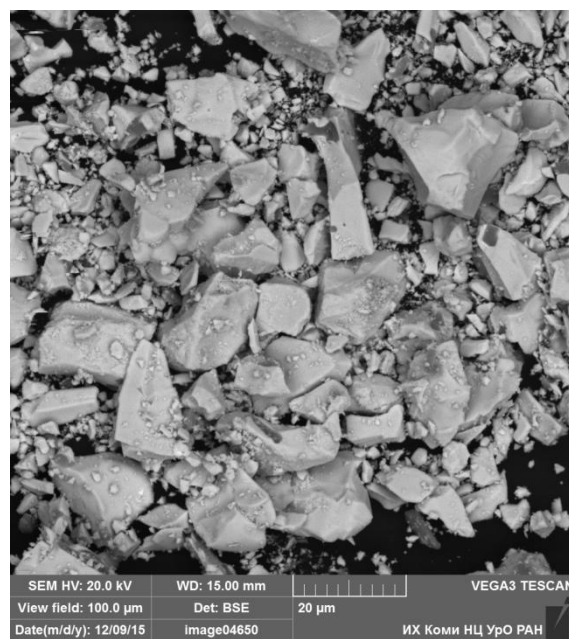
$$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$$

Рисунок А.2 – СЭМ-изображения образцов $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ после завершающего обжига.



$$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$$


$$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$$


$$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$$


$$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$$

Рисунок А.3 – СЭМ-изображения образцов $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ после завершающего обжига.

Таблица Б.1 – Результаты полнопрофильной обработки дифрактограммы $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ для моделей: (1) – все атомы скандия в А-позициях без смещений; (2) – все атомы скандия в А-позициях, учитывая смещения А-атомов из 16с в 96*h*; (3) – все атомы скандия в А-позициях, учитывая смещения А-атомов из 16с в 96*g*, атомов О' из 8*a* в 32*e*

Модель	Атом	Положение	x	y	z	B _{iso} , Å ²	Frac.
1	(Bi_{1.6}Sc_{0.2□0.2})Ti₂O_{6.7}						
	Bi/Sc	16c	0	0	0	0.41	0.8/0.1
	Ti/Sc	16d	1/2	1/2	1/2	1.70	1/0
	O	48f	1/8	1/8	0.425	1.21	1
	O'	8a	1/8	1/8	1/8	0.10	0.7
	<i>a</i> = 10.3302 Å; R _p = 6.49%; R _{wп} = 8.87%; χ ² = 5.66						
2	(Bi_{1.6}Sc_{0.2□0.2})Ti₂O_{6.7}						
	Bi/Sc	96 <i>h</i>	0	0.026	-0.026	0.01	0.8/0.1
	Ti/Sc	16d	1/2	1/2	1/2	4.32	1/0
	O	48 <i>f</i>	1/8	1/8	0.428	1.14	1
	O'	8a	1/8	1/8	1/8	0.10	0.7
	<i>a</i> = 10.3309 Å; R _p = 5.77 %; R _{wп} = 7.79; %; χ ² = 4.36						
5	(Bi_{1.6}Sc_{0.2□0.2})Ti₂O_{6.7}						
	Bi/Sc	96<i>g</i>	0.017	0.017	-0.027	0.01	0.8/0.1
	Ti/Sc	16<i>d</i>	1/2	1/2	1/2	4.81	1/0
	O	48<i>f</i>	1/8	1/8	0.408	2.46	1
	O'	32e	0.310	0.310	0.310	1.00	0.7
	<i>a</i> = 10.3277 Å; R _p = 5.52 %; R _{wп} = 7.25; %; χ ² = 3.53						

Таблица Б.2 – Результаты полнопрофильной обработки дифрактограммы $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ для моделей: (1) – все атомы скандия в А-позициях без смещений; (2) – 50% атомов Sc в А-позициях, 50% атомов Sc в В-позициях без смещений; (3) – все атомы скандия в А-позициях, учитывая смещения А-атомов из 16с в 96*h*; (4) – все атомы скандия в А-позициях, учитывая смещения А-атомов из 16с в 96*h*, атомов О' из 8*a* в 32*e*; (5) – все атомы скандия в А-позициях, учитывая смещения А-атомов из 16с в 96*q*, атомов О' из 8*a* в 32*e*

Модель	Атом	Положение	x	y	z	$B_{iso}, \text{\AA}^2$	Frac.
1	$(\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\square_0)\text{Ti}_2\text{O}_7$						
	Bi/Sc	16c	0	0	0	1.00	0.8/0.2
	Ti/Sc	16d	1/2	1/2	1/2	0.10	1/0
	O	48f	1/8	1/8	0.437	0.55	1
	O'	8a	1/8	1/8	1/8	0.10	1
	$a = 10.3275 \text{ \AA}; R_p = 6.03 \%; R_{wp} = 8.18 \%; \chi^2 = 4.49$						
2	$(\text{Bi}_{1.45}\text{Sc}_{0.18}\square_{0.37})(\text{Ti}_{1.82}\text{Sc}_{0.18})\text{O}_{6.36}$						
	Bi/Sc	16c	0	0	0	0.51	0.725/0.09
	Ti/Sc	16d	1/2	1/2	1/2	0.92	0.91/0.09
	O	48f	1/8	1/8	0.426	2.20	1
	O'	8a	1/8	1/8	1/8	0.10	0.36
	$a = 10.3274 \text{ \AA}; R_p = 5.98 \%; R_{wp} = 7.94\%; \chi^2 = 4.24$						
3	$(\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\square_0)\text{Ti}_2\text{O}_7$						
	Bi/Sc	96h	0	0.025	-0.025	0.01	0.8/0.2
	Ti/Sc	16d	1/2	1/2	1/2	0.83	1/0
	O	48f	1/8	1/8	0.437	0.01	1
	O'	8a	1/8	1/8	1/8	0.10	1
	$a = 10.3277 \text{ \AA}; R_p = 5.47 \%; R_{wp} = 7.30; \%; \chi^2 = 3.59$						
4	$(\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\square_0)\text{Ti}_2\text{O}_7$						
	Bi/Sc	96h	0	0.024	-0.024	0.01	0.8/0.2
	Ti/Sc	16d	1/2	1/2	1/2	1.09	1/0
	O	48f	1/8	1/8	0.422	0.01	1
	O'	32e	0.288	0.288	0.288	0.10	1
	$a = 10.3277 \text{ \AA}; R_p = 5.51 \%; R_{wp} = 7.25; \%; \chi^2 = 3.54$						
5	$(\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\square_0)\text{Ti}_2\text{O}_7$						
	Bi/Sc	96g	0.016	0.016	-0.026	0.01	0.8/0.2
	Ti/Sc	16d	1/2	1/2	1/2	1.09	1/0
	O	48f	1/8	1/8	0.422	0.01	1
	O'	32e	0.288	0.288	0.288	1.00	1
	$a = 10.3277 \text{ \AA}; R_p = 5.52 \%; R_{wp} = 7.25; \%; \chi^2 = 3.53$						

Таблица Б.3 – Результаты полнопрофильной обработки дифрактограммы $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ для моделей: (1) – 90% атомов Sc в А-позициях, 10% атомов Sc в В-позициях без смещений; (2) – 50% атомов Sc в А-позициях, 50% атомов Sc в В-позициях без смещений; (3) – 90% атомов Sc в А-позициях, 10% атомов Sc в В-позициях без смещений, учитывая смещения А-атомов из 16с в 96*h*; (4) – 90% атомов Sc в А-позициях, 10% атомов Sc в В-позициях без смещений, учитывая смещения А-атомов из 16с в 96*g*, атомов О' из 8*a* в 32*e*

Модель	Атом	Положение	x	y	z	B _{iso} , Å ²	Frac.
1	(Bi _{1.56} Sc _{0.44□₀})(Ti _{1.95} Sc _{0.05})O _{6.98}						
	Bi/Sc	16 <i>c</i>	0	0	0	1.35	0.78/0.22
	Ti/Sc	16 <i>d</i>	1/2	1/2	1/2	0.10	0.975/0.025
	O	48 <i>f</i>	1/8	1/8	0.437	0.42	1
	O'	8 <i>a</i>	1/8	1/8	1/8	0.10	0.98
	<i>a</i> = 10.3185 Å; R _p = 5.85%; R _{wп} = 7.89%; χ² = 4.66						
2	(Bi _{1.42} Sc _{0.22□₀.36})(Ti _{1.78} Sc _{0.22})O _{6.36}						
	Bi/Sc	16 <i>c</i>	0	0	0	1.11	0.71/0.11
	Ti/Sc	16 <i>d</i>	1/2	1/2	1/2	1.73	0.89/0.11
	O	48 <i>f</i>	1/8	1/8	0.416	2.63	1
	O'	8 <i>a</i>	1/8	1/8	1/8	0.01	0,36
	<i>a</i> = 10.3152 Å; R _p = 5.95 %; R _{wп} = 7.96%; χ² = 4.74						
3	(Bi _{1.56} Sc _{0.44□₀})(Ti _{1.95} Sc _{0.05})O _{6.98}						
	Bi/Sc	96<i>h</i>	0	0.026	-0.026	0.01	0.78/0.22
	Ti/Sc	16<i>d</i>	1/2	1/2	1/2	1.27	0.975/0.025
	O	48<i>f</i>	1/8	1/8	0.436	0.1	1
	O'	8<i>a</i>	1/8	1/8	1/8	0.1	0.98
	<i>a</i> = 10.3187 Å; R _p = 5.22%; R _{wп} = 6.94; %; χ² = 3.61						
4	(Bi _{1.56} Sc _{0.44□₀})(Ti _{1.95} Sc _{0.05})O _{6.98}						
	Bi/Sc	96 <i>g</i>	0.017	0.017	-0.026	0.01	0.78/0.22
	Ti/Sc	16 <i>d</i>	1/2	1/2	1/2	1.55	0.975/0.025
	O	48 <i>f</i>	1/8	1/8	0.416	0.1	1
	O'	32 <i>e</i>	0.291	0.291	0.291	0.1	0.98
	<i>a</i> = 10.3187 Å; R _p = 5.57%; R _{wп} = 7.49; %; χ² = 4.21						

Модель	Атом	Положение	x	y	z	B _{iso} , Å ²	Frac.
1	(Bi _{1.52} Sc _{0.48□₀})(Ti _{1.90} Sc _{0.10})O _{6.95}						
	Bi/Sc	16c	0	0	0	1.51	0.76/0.24
	Ti/Sc	16d	1/2	1/2	1/2	1.20	0.95/0.05
	O	48f	1/8	1/8	0.437	0.10	1
	O'	8a	1/8	1/8	1/8	0.10	0.95
	<i>a</i> = 10.3102 Å; R _p = 5.17%; R _{wп} = 6.94%; χ ² = 3.32						
2	(Bi _{1.39} Sc _{0.26□_{0.35}})(Ti _{1.74} Sc _{0.26})O _{6.35}						
	Bi/Sc	16c	0	0	0	1.40	0.695/0.13
	Ti/Sc	16d	1/2	1/2	1/2	3.18	0.87/0.13
	O	48f	1/8	1/8	0.420	1.32	1
	O'	8a	1/8	1/8	1/8	0.10	0.35
	<i>a</i> = 10.3100 Å; R _p = 5.18%; R _{wп} = 7.00%; χ ² = 3.38						
3	(Bi _{1.52} Sc _{0.48□₀})(Ti _{1.90} Sc _{0.10})O _{6.95}						
	Bi/Sc	96 <i>h</i>	0	0.021	-0.021	0.01	0.76/0.24
	Ti/Sc	16 <i>d</i>	1/2	1/2	1/2	1.64	0.95/0.05
	O	48 <i>f</i>	1/8	1/8	0.437	0.10	1
	O'	8 <i>a</i>	1/8	1/8	1/8	0.10	0.95
	<i>a</i> = 10.3100 Å; R _p = 4.87%; R _{wп} = 6.50 %; χ ² = 2.91						
4	(Bi _{1.39} Sc _{0.26□_{0.35}})(Ti _{1.74} Sc _{0.26})O _{6.35}						
	Bi/Sc	96 <i>h</i>	0	0.021	-0.021	0.01	0,695/0,13
	Ti/Sc	16 <i>d</i>	1/2	1/2	1/2	3.93	0,87/0,13
	O	48 <i>f</i>	1/8	1/8	0.422	0.10	1
	O'	8 <i>a</i>	1/8	1/8	1/8	0.10	0.35
	<i>a</i> = 10.3099 Å; R _p = 5.03%; R _{wп} = 6.76 %; χ ² = 3.15						

Таблица Б.5 – Результаты полнопрофильной обработки дифрактограммы $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ для моделей: (1) – все атомы индия в А-позициях без смещений; (2) – 75% атомов In в А-позициях, 25% атомов In в В-позициях без смещений; (3) – 50% атомов In в А-позициях, 50% атомов In в В-позициях без смещений; (4) – все атомы индия в А-позициях, учитывая смещения А-атомов из 16с в 96*h*; (5) – все атомы индия в А-позициях, учитывая смещения А-атомов из 16с в 96*g*, атомов О' из 8*a* в 32*e*

Модель	Атом	Положение	x	y	z	B _{iso} , Å ²	Frac.
1	(Bi _{1.6} In _{0.2□0.2})Ti ₂ O _{6.7}						
	Bi/In	16c	0	0	0	0.79	0.8/0.1
	Ti/In	16d	1/2	1/2	1/2	3.50	1/0
	O	48f	1/8	1/8	0.431	4.01	1
	O'	8a	1/8	1/8	1/8	0.01	0.7
	<i>a</i> = 10.3359; R _p = 6.75%; R _{wп} = 9.41%; χ ² = 5.41						
2	(Bi _{1.56} In _{0.15□0.29})(Ti _{1.95} In _{0.05})O _{6.54}						
	Bi/In	16c	0	0	0	0.74	0.78/0.075
	Ti/In	16d	1/2	1/2	1/2	5.02	0.975/0.025
	O	48f	1/8	1/8	0.417	5.54	1
	O'	8a	1/8	1/8	1/8	0.01	0.54
	<i>a</i> = 10.3362 Å; R _p = 6.80%; R _{wп} = 9.55 %; χ ² = 5.58						
3	(Bi _{1.52} In _{0.1□0.38})(Ti _{1.9} In _{0.1})O _{6.38}						
	Bi/In	16c	0	0	0	0.73	0.76/0.05
	Ti/In	16d	1/2	1/2	1/2	6.67	0.95/0.05
	O	48f	1/8	1/8	0.403	6.92	1
	O'	8a	1/8	1/8	1/8	0.1	0.38
	<i>a</i> = 10.3361 Å; R _p = 6.87%; R _{wп} = 9.73 %; χ ² = 5.79						
4	(Bi _{1.6} In _{0.2□0.2})Ti ₂ O _{6.7}						
	Bi/In	96h	0	0.021	-0.021	0.01	0.8/0.1
	Ti/In	16d	1/2	1/2	1/2	5.04	1/0
	O	48f	1/8	1/8	0.429	3.22	1
	O'	8a	1/8	1/8	1/8	0.1	0.7
	<i>a</i> = 10.3362 Å; R _p = 6.49%; R _{wп} = 8.90 %; χ ² = 4.84						
5	(Bi _{1.6} In _{0.2□0.2})Ti ₂ O _{6.7}						
	Bi/In	96g	0.012	0.012	-0.024	0.01	0.8/0.1
	Ti/In	16d	1/2	1/2	1/2	4.76	1/0
	O	48f	1/8	1/8	0.408	4.05	1
	O'	32e	0.277	0.277	0.277	0.1	0.7
	<i>a</i> = 10.3365 Å; R _p = 6.43%; R _{wп} = 9.04 %; χ ² = 5.00						

Таблица Б.6 – Результаты полнопрофильной обработки дифрактограммы $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ для моделей: (1) – все атомы индия в А-позициях без смещений; (2) – 50% атомов In в А-позициях, 50% атомов In в В-позициях без смещений; (3) – все атомы индия в А-позициях, учитывая смещения А-атомов из 16с в 96*h*; (4) – все атомы индия в А-позициях, учитывая смещения А-атомов из 16с в 96*g*, атомов О' из 8*a* в 32*e*

Модель	Атом	Положение	x	y	z	B _{iso} , Å ²	Frac.
1	(Bi _{1.6} In _{0.4□0})Ti ₂ O ₇						
	Bi/In	16c	0	0	0	1.80	0.8/0.2
	Ti/In	16d	1/2	1/2	1/2	0.01	1/0
	O	48f	1/8	1/8	0.437	0.49	1
	O'	8a	1/8	1/8	1/8	0.01	1
	<i>a</i> = 10.3480 Å; R _p = 6.22%; R _{wп} = 8.78%; χ ² = 4.50						
2	(Bi _{1.45} In _{0.18□0.37})(Ti _{1.82} In _{0.18})O _{6.36}						
	Bi/In	16c	0	0	0	1.06	0.725/0.09
	Ti/In	16d	1/2	1/2	1/2	3.03	0.91/0.09
	O	48f	1/8	1/8	0.428	3.40	1
	O'	8a	1/8	1/8	1/8	0.1	0.36
	<i>a</i> = 10.3478 Å; R _p = 6.36%; R _{wп} = 8.53%; χ ² = 4.23						
3	(Bi _{1.6} In _{0.4□0})Ti ₂ O ₇						
	Bi/In	96 <i>h</i>	0	0.023	-0.023	0.01	0.8/0.2
	Ti/In	16 <i>d</i>	1/2	1/2	1/2	0.1	1/0
	O	48 <i>f</i>	1/8	1/8	0.437	0.1	1
	O'	8 <i>a</i>	1/8	1/8	1/8	0.1	1
	<i>a</i> = 10.3486 Å; R _p = 5.73%; R _{wп} = 7.92%; χ ² = 3.65						
4	(Bi _{1.6} In _{0.4□0})Ti ₂ O ₇						
	Bi/In	96g	0.014	0.014	-0.027	0.1	0.8/0.2
	Ti/In	16d	1/2	1/2	1/2	0.01	1/0
	O	48f	1/8	1/8	0.430	0.1	1
	O'	32e	0.290	0.290	0.290	0.1	1
	<i>a</i> = 10.3487 Å; R _p = 5.84%; R _{wп} = 7.77%; χ ² = 3.52						

Модель	Атом	Положение	x	y	z	$B_{iso}, \text{\AA}^2$	Frac.
1	(Bi _{1.56} In _{0.44□₀})(Ti _{1.95} In _{0.05})O _{6.98}						
	Bi/In	16 <i>c</i>	0	0	0	1.19	0.78/0.2
	Ti/In	16 <i>d</i>	1/2	1/2	1/2	0.1	0.975/0.025
	O	48 <i>f</i>	1/8	1/8	0.437	0.1	1
	O'	8 <i>a</i>	1/8	1/8	1/8	0.1	0.98
	$a = 10.3455 \text{ \AA}; R_p = 6.36\%; R_{wp} = 8.88\%; \chi^2 = 4.30$						
2	(Bi _{1.52} In _{0.38□_{0.10}})(Ti _{1.90} In _{0.10})O _{6.81}						
	Bi/In	16 <i>c</i>	0	0	0	0.74	0.76/0.19
	Ti/In	16 <i>d</i>	1/2	1/2	1/2	0.10	0.95/0.05
	O	48 <i>f</i>	1/8	1/8	0.437	0.18	1
	O'	8 <i>a</i>	1/8	1/8	1/8	0.10	0.81
	$a = 10.3453 \text{ \AA}; R_p = 6.33\%; R_{wp} = 8.57\%; \chi^2 = 4.01$						
3	(Bi _{1.42} In _{0.22□_{0.36}})(Ti _{1.78} In _{0.22})O _{6.36}						
	Bi/In	16 <i>c</i>	0	0	0	0.61	0.71/0.11
	Ti/In	16 <i>d</i>	1/2	1/2	1/2	3.13	0.89/0.11
	O	48 <i>f</i>	1/8	1/8	0.425	2.58	1
	O'	8 <i>a</i>	1/8	1/8	1/8	1.00	0.36
	$a = 10.3454 \text{ \AA}; R_p = 6.40\%; R_{wp} = 8.56\%; \chi^2 = 4.00$						
4	(Bi _{1.56} In _{0.44□₀})(Ti _{1.95} In _{0.05})O _{6.98}						
	Bi/In	96 <i>h</i>	0	0.023	-0.023	0.01	0.78/0.2
	Ti/In	16 <i>d</i>	1/2	1/2	1/2	0.15	0.975/0.025
	O	48 <i>f</i>	1/8	1/8	0.437	0.1	1
	O'	8 <i>a</i>	1/8	1/8	1/8	0.1	0.98
	$a = 10.3455 \text{ \AA}; R_p = 5.92\%; R_{wp} = 8.13 \%; \chi^2 = 3.61$						

Таблица Б.8 – Результаты полнопрофильной обработки дифрактограммы $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7.8}$ для моделей: (1) – 83.3% атомов In в А-позициях, 16.7% атомов In в В-позициях без смещений; (2) – 50% атомов In в А-позициях, 50% атомов In в В-позициях без смещений; (3) – 83.3% атомов In в А-позициях, 16.7% атомов In в В-позициях, учитывая смещения А-атомов из 16с в 96*h*; (4) – 50% атомов In в А-позициях, 50% атомов In в В-позициях, учитывая смещения А-атомов из 16с в 96*h*; (5) – 83.3% атомов In в А-позициях, 16.7% атомов In в В-позициях, учитывая смещения А-атомов из 16с в 96*q*, атомов О' из 8*a* в 32*e*

Модель	Атом	Положение	x	y	z	$B_{iso}, \text{\AA}^2$	Frac.
1	$(\text{Bi}_{1.52}\text{In}_{0.48}\square_0)(\text{Ti}_{1.90}\text{In}_{0.10})\text{O}_{6.95}$						
	Bi/In	16 <i>c</i>	0	0	0	0.30	0.76/0.24
	Ti/In	16 <i>d</i>	1/2	1/2	1/2	0.10	0.95/0.05
	O	48 <i>f</i>	1/8	1/8	0.437	0.10	1
	O'	8 <i>a</i>	1/8	1/8	1/8	0.10	0.95
	$a = 10.3262 \text{ \AA}; R_p = 5.19\%; R_{wp} = 6.84\%; \chi^2 = 2.54$						
2	$(\text{Bi}_{1.39}\text{In}_{0.26}\square_{0.35})(\text{Ti}_{1.74}\text{In}_{0.26})\text{O}_{6.35}$						
	Bi/In	16 <i>c</i>	0	0	0	0.01	0.695/0.13
	Ti/In	16 <i>d</i>	1/2	1/2	1/2	4.90	0.87/0.13
	O	48 <i>f</i>	1/8	1/8	0.408	2.65	1
	O'	8 <i>a</i>	1/8	1/8	1/8	0.10	0.35
	$a = 10.3262 \text{ \AA}; R_p = 5.36\%; R_{wp} = 7.13\%; \chi^2 = 2.75$						
3	$(\text{Bi}_{1.52}\text{In}_{0.48}\square_0)(\text{Ti}_{1.90}\text{In}_{0.10})\text{O}_{6.95}$						
	Bi/In	96 <i>h</i>	0	0.021	-0.021	0.01	0.76/0.24
	Ti/In	16 <i>d</i>	1/2	1/2	1/2	1.46	0.95/0.05
	O	48 <i>f</i>	1/8	1/8	0.437	0.10	1
	O'	8 <i>a</i>	1/8	1/8	1/8	0.10	0.95
	$a = 10.3262 \text{ \AA}; R_p = 4.92\%; R_{wp} = 6.44\%; \chi^2 = 2.24$						
4	$(\text{Bi}_{1.39}\text{In}_{0.26}\square_{0.35})(\text{Ti}_{1.74}\text{In}_{0.26})\text{O}_{6.35}$						
	Bi/In	96 <i>h</i>	0	0.015	-0.015	0.01	0,695/0,13
	Ti/In	16 <i>d</i>	1/2	1/2	1/2	6.23	0,87/0,13
	O	48 <i>f</i>	1/8	1/8	0.407	3.68	1
	O'	8 <i>a</i>	1/8	1/8	1/8	0.1	0.35
	$a = 10.3262 \text{ \AA}; R_p = 5.27\%; R_{wp} = 6.97\%; \chi^2 = 2.64$						
5	$(\text{Bi}_{1.52}\text{In}_{0.48}\square_0)(\text{Ti}_{1.90}\text{In}_{0.10})\text{O}_{6.95}$						
	Bi/In	96 <i>g</i>	0.013	0.013	-0.022	0.01	0.76/0.24
	Ti/In	16 <i>d</i>	1/2	1/2	1/2	1.66	0.95/0.05
	O	48 <i>f</i>	1/8	1/8	0.415	0.10	1
	O'	32 <i>e</i>	0.293	0.293	0.293	0.10	0.95
	$a = 10.3262 \text{ \AA}; R_p = 4.92\%; R_{wp} = 6.46\%; \chi^2 = 2.26$						

ПРИЛОЖЕНИЕ В

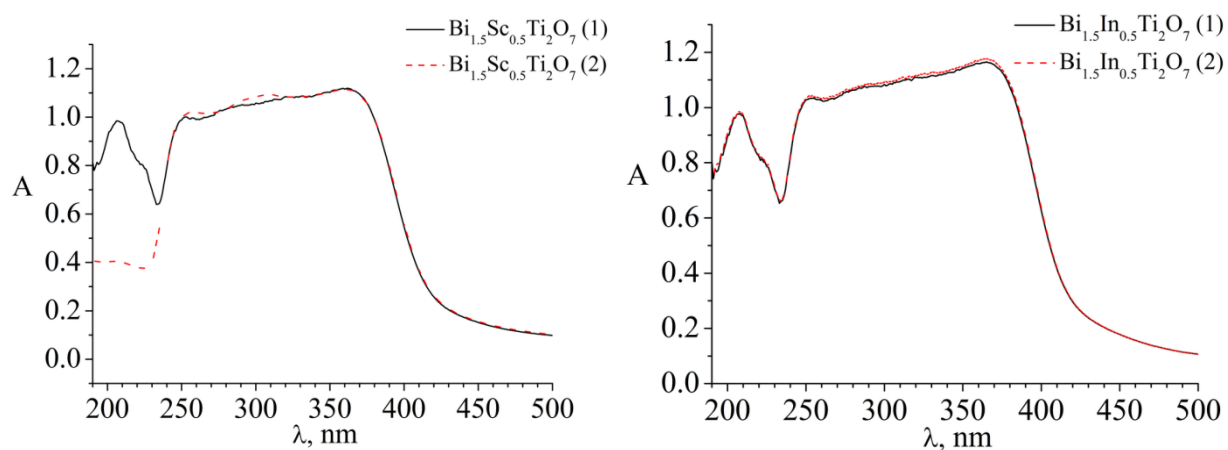
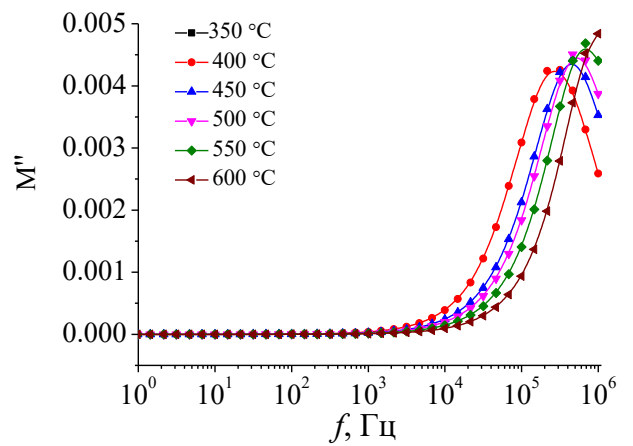
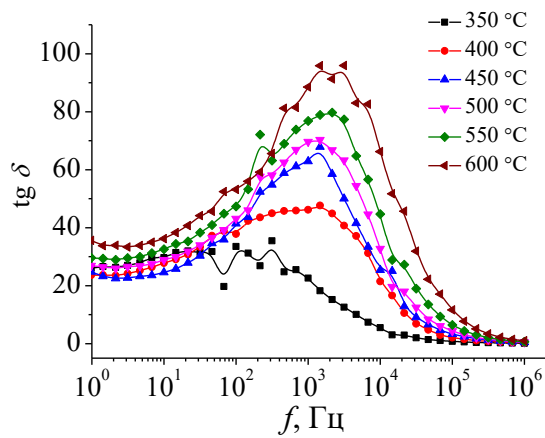
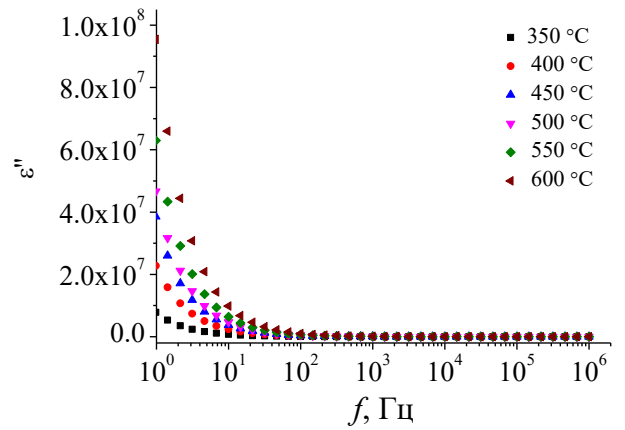
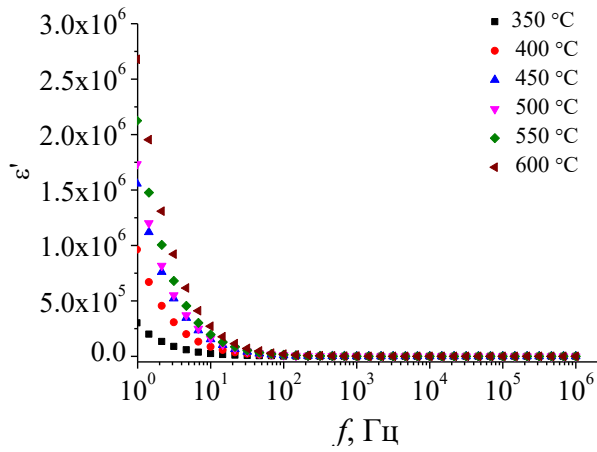
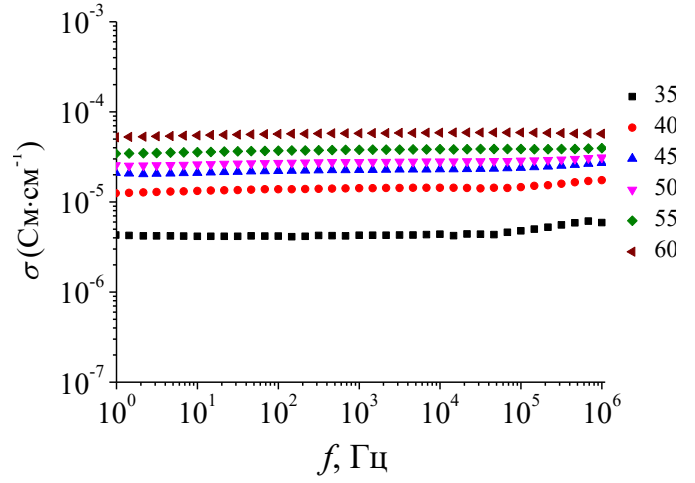
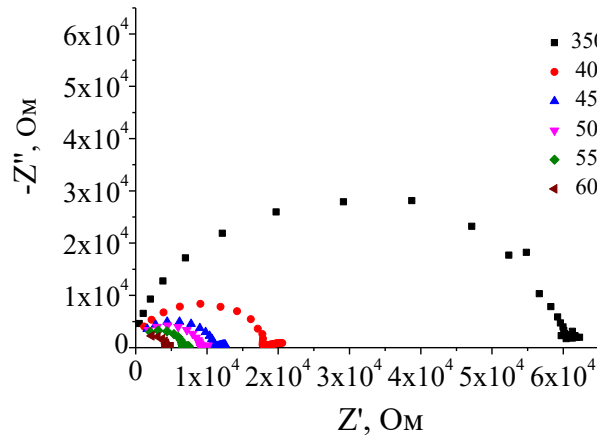


Рисунок В.1 – Спектры поглощения образцов (повторная съемка).

Первый раз съемка спектров поглощения была выполнена с шагом по длине волны 5 нм. Повторная съемка проведена, используя шаг 1 нм. Видно, что спектры поглощения хорошо воспроизводятся.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г



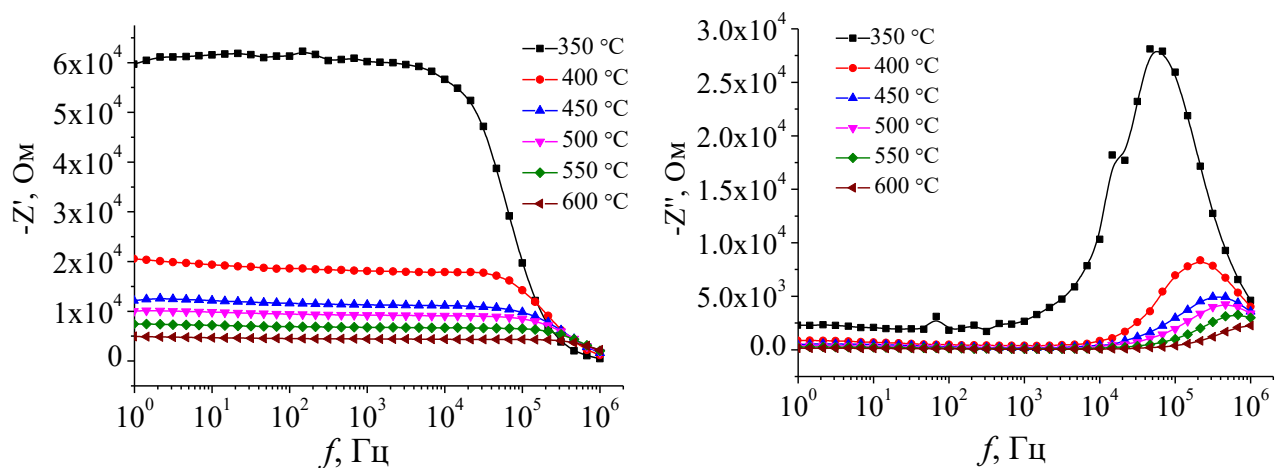
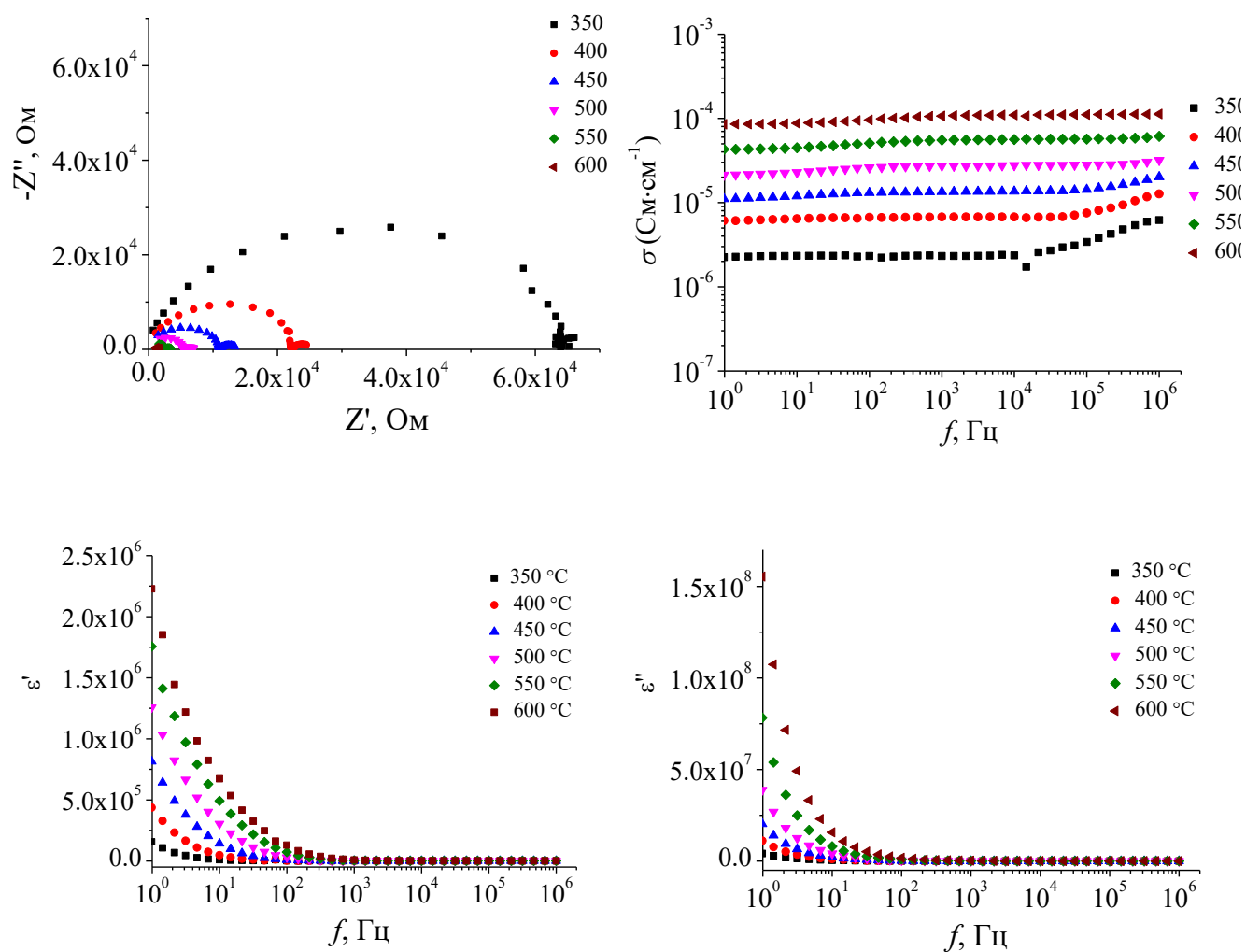


Рисунок Г.1 – Частотные зависимости электрофизических характеристик образца $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$.



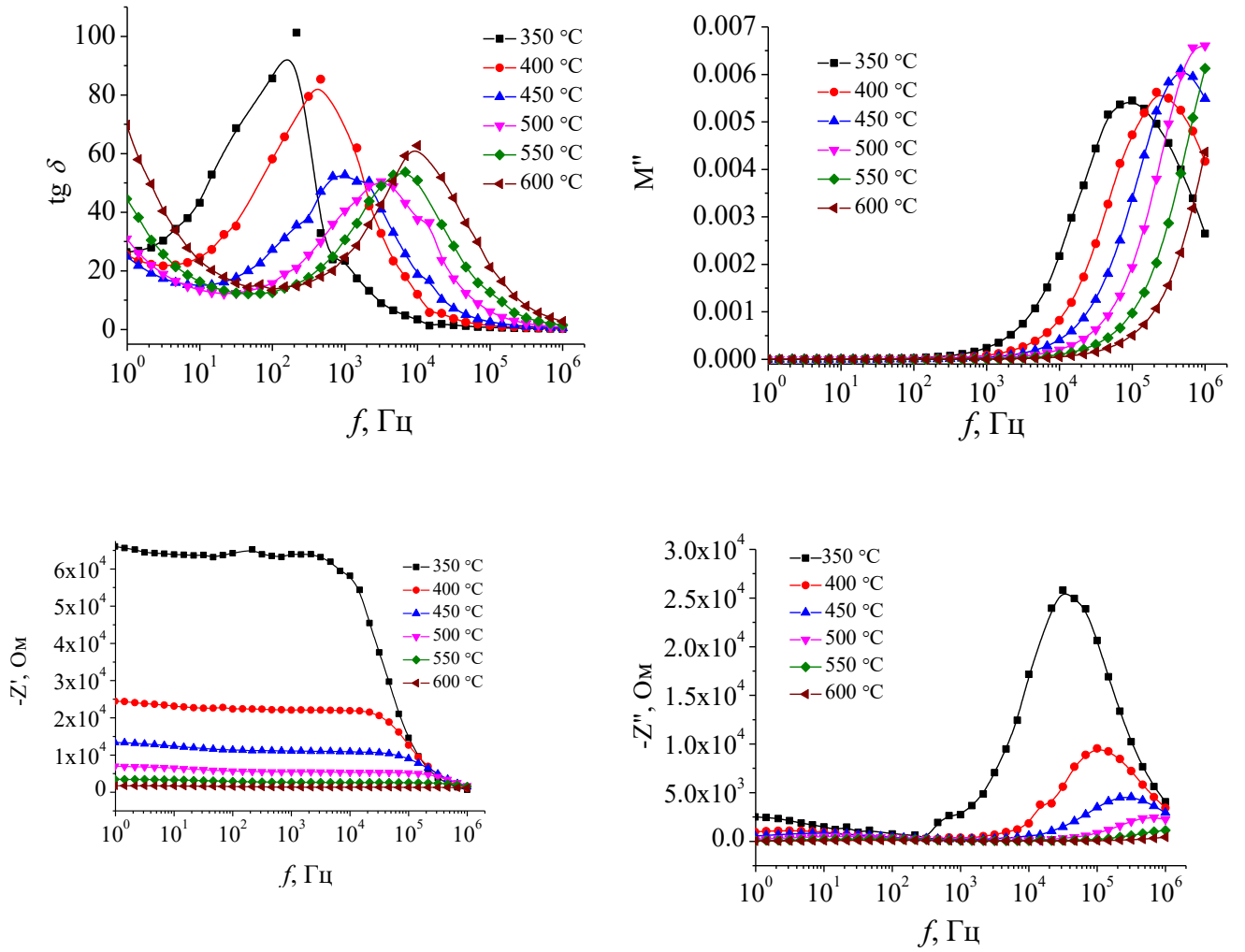
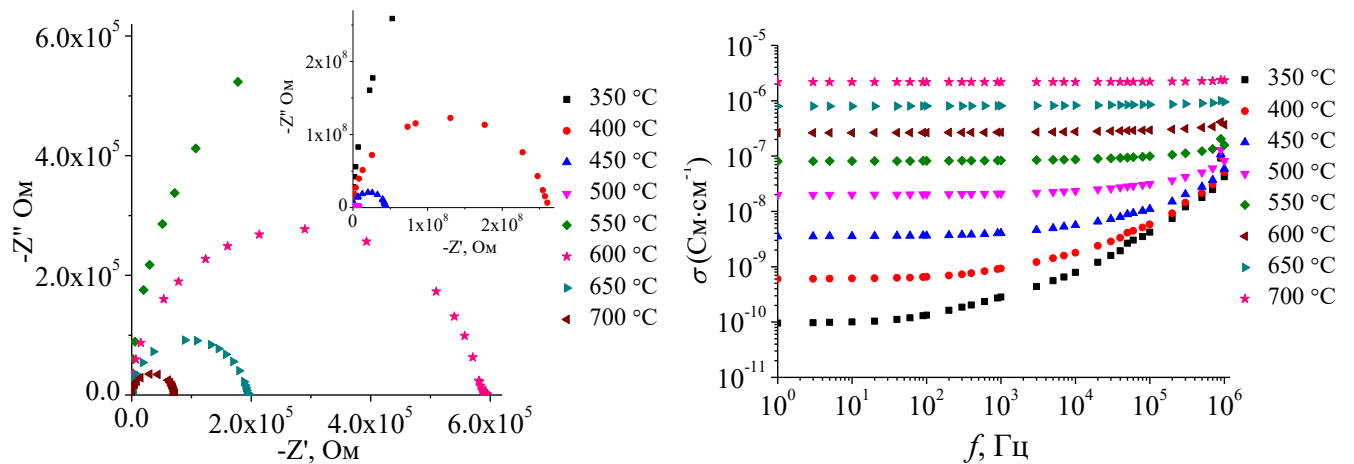


Рисунок Г.2 — Частотные зависимости электрофизических характеристик образца $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$.



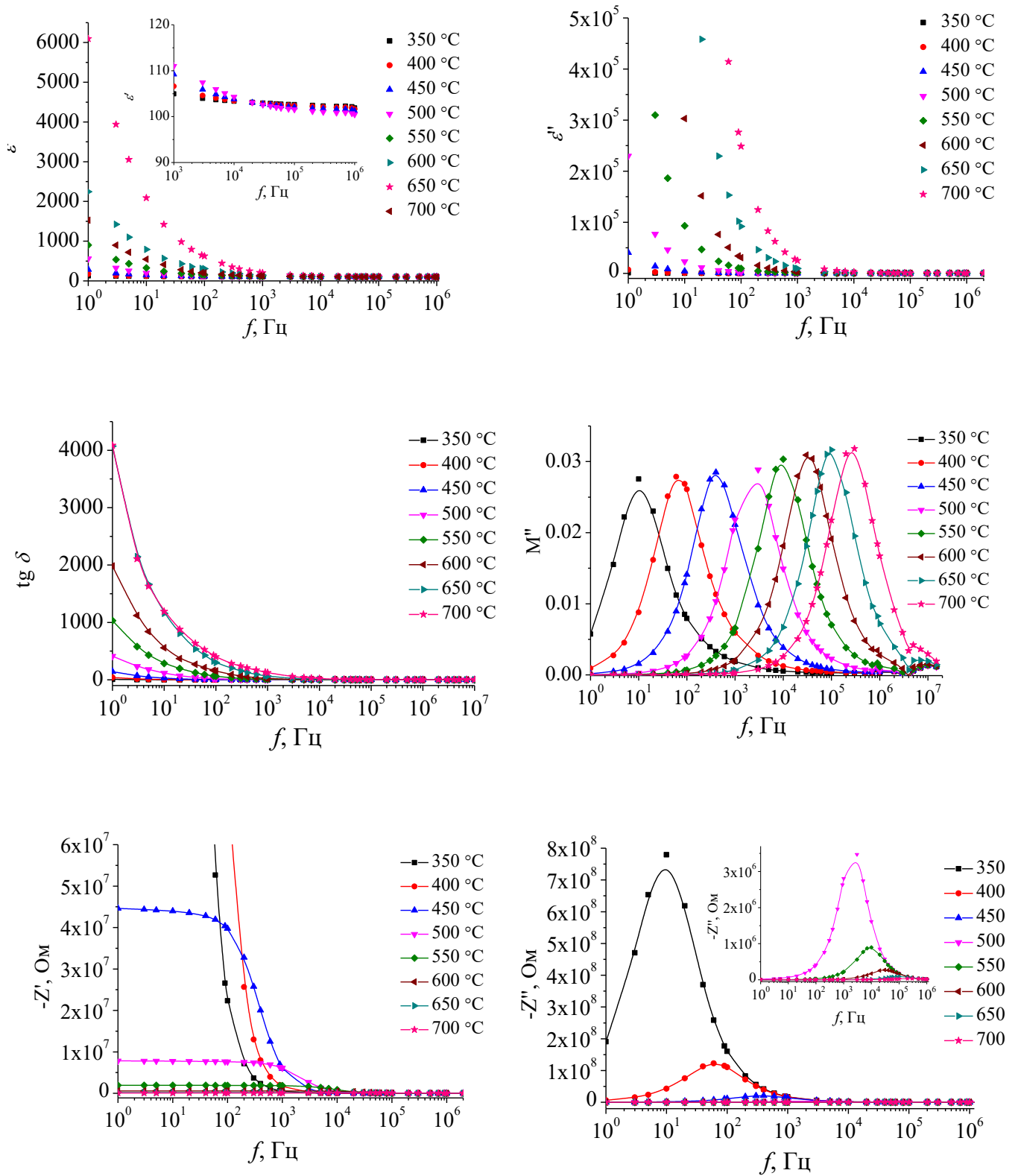
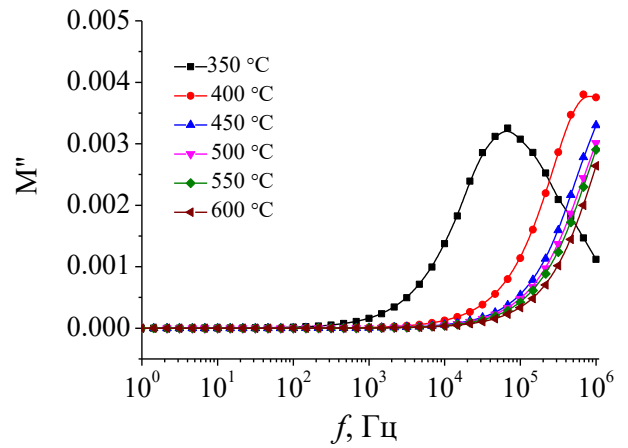
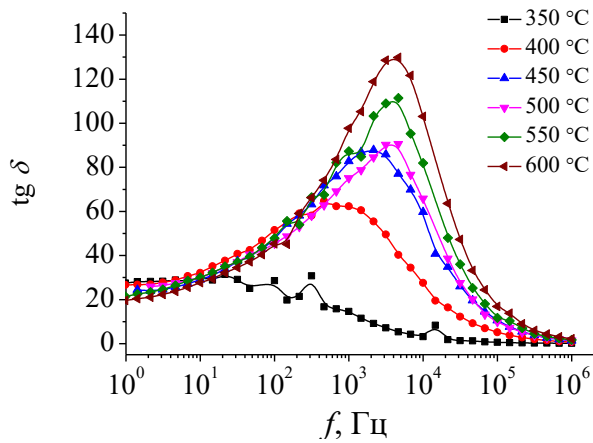
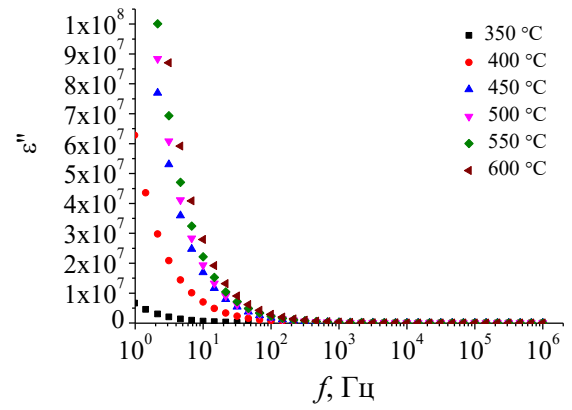
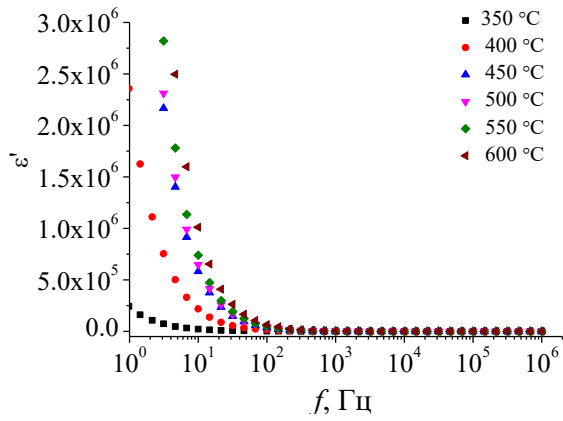
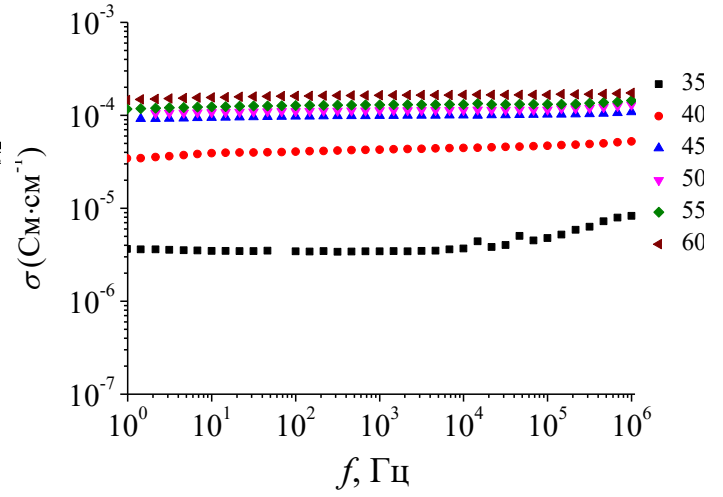
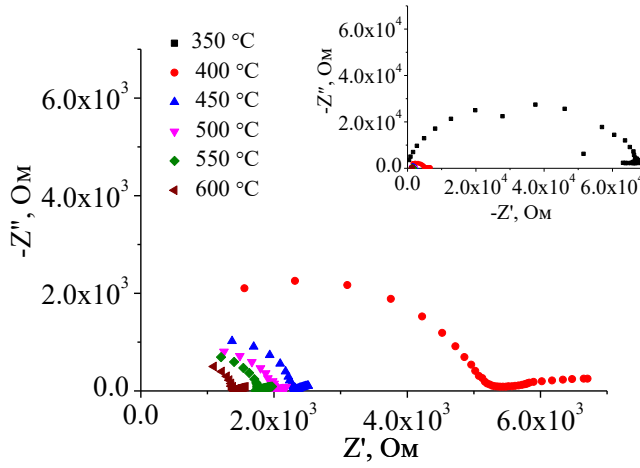


Рисунок Г.3 — Частотные зависимости электрофизических характеристик образца $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$.



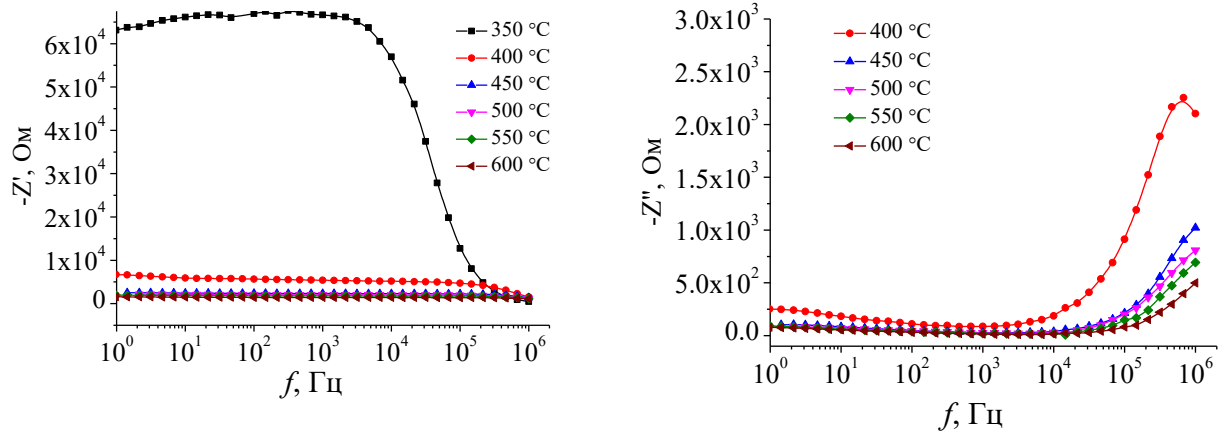
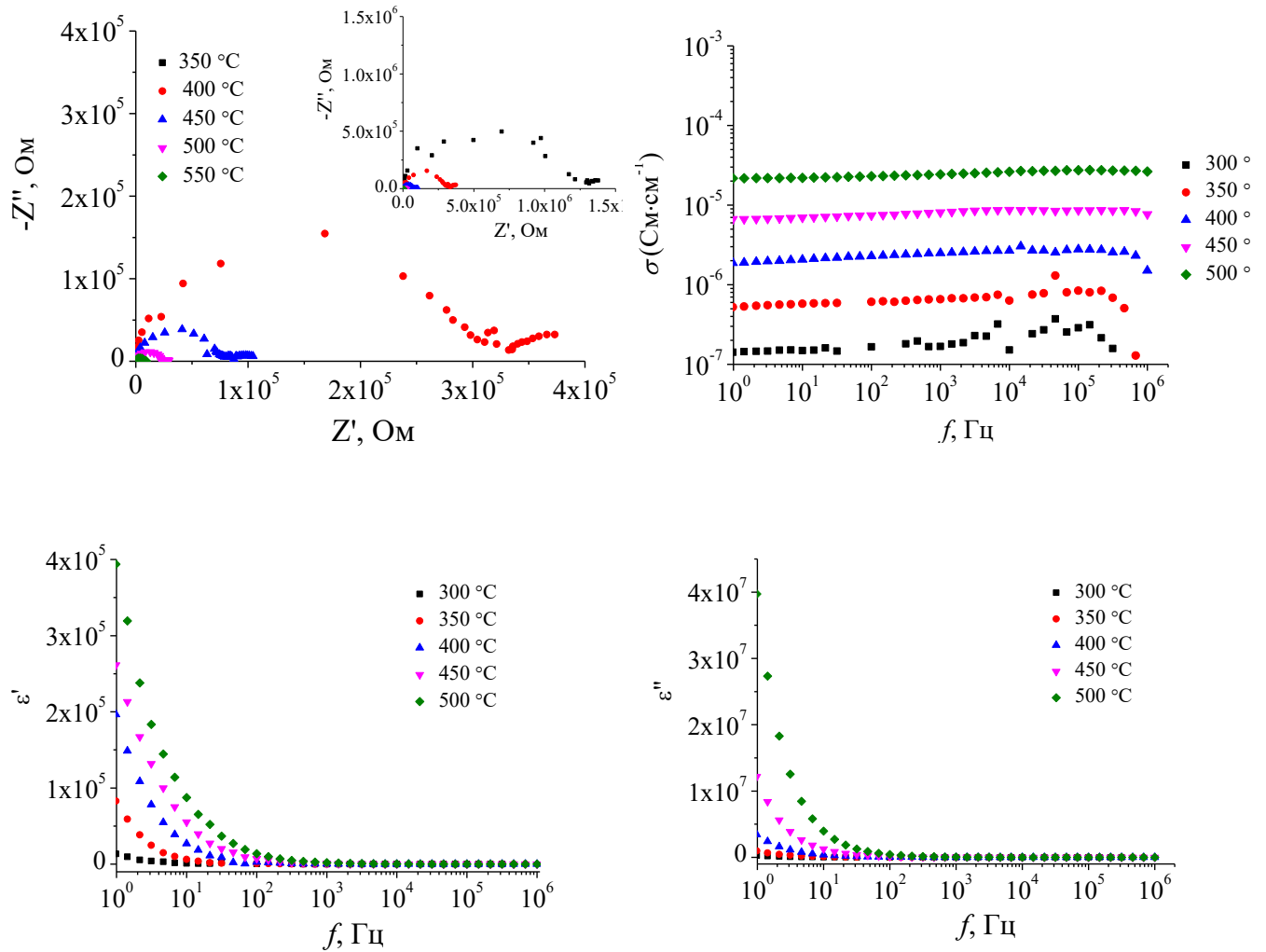


Рисунок Г.4 – Частотные зависимости электрофизических характеристик образца $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$



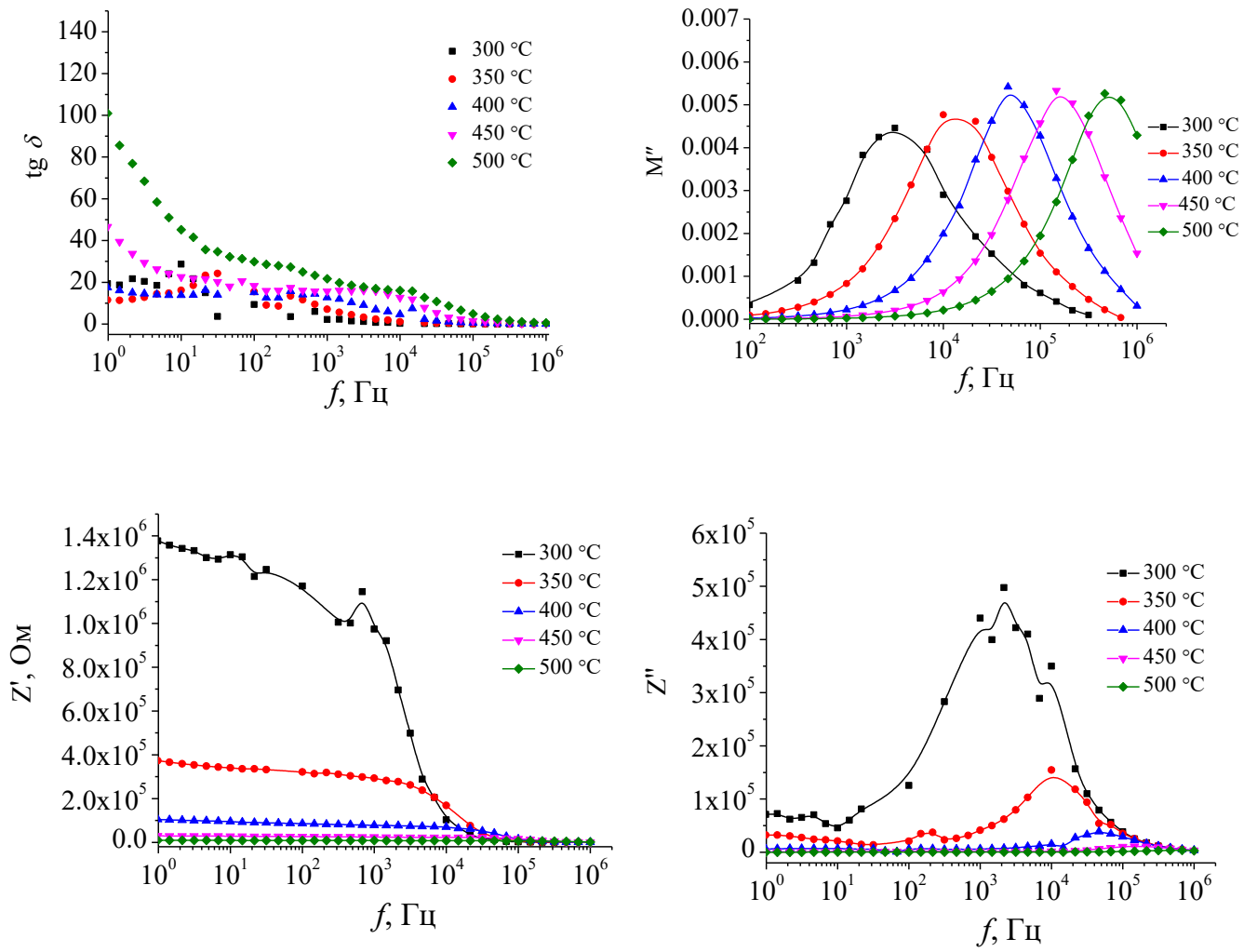
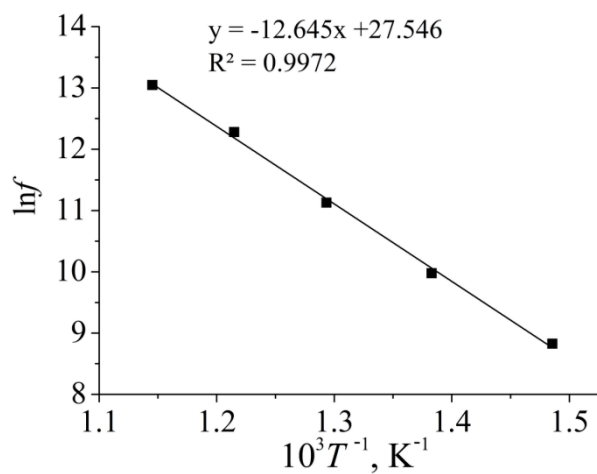
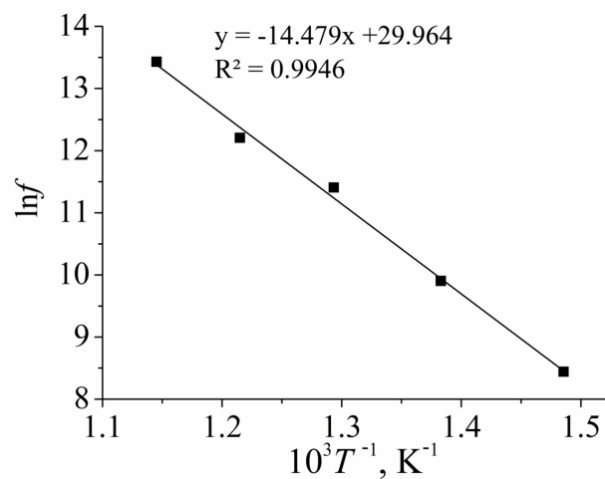


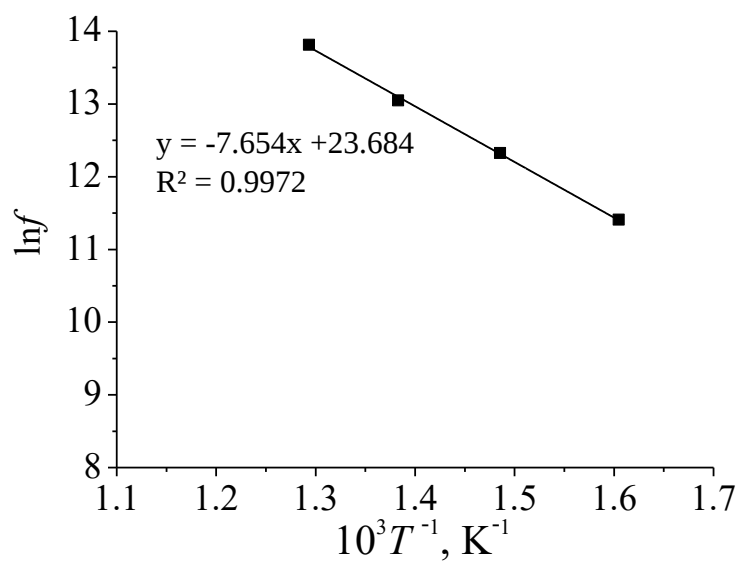
Рисунок Г.5 – Частотные зависимости электрофизических характеристик образца $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$.



а)



б)



г)

Рисунок Г.6 – Построение Аррениуса высокотемпературной диэлектрической релаксации: а) $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$; б) $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$; а) $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Анализ диэлектрических характеристик и релаксационного процесса в области температур от 150 до 100 °С.

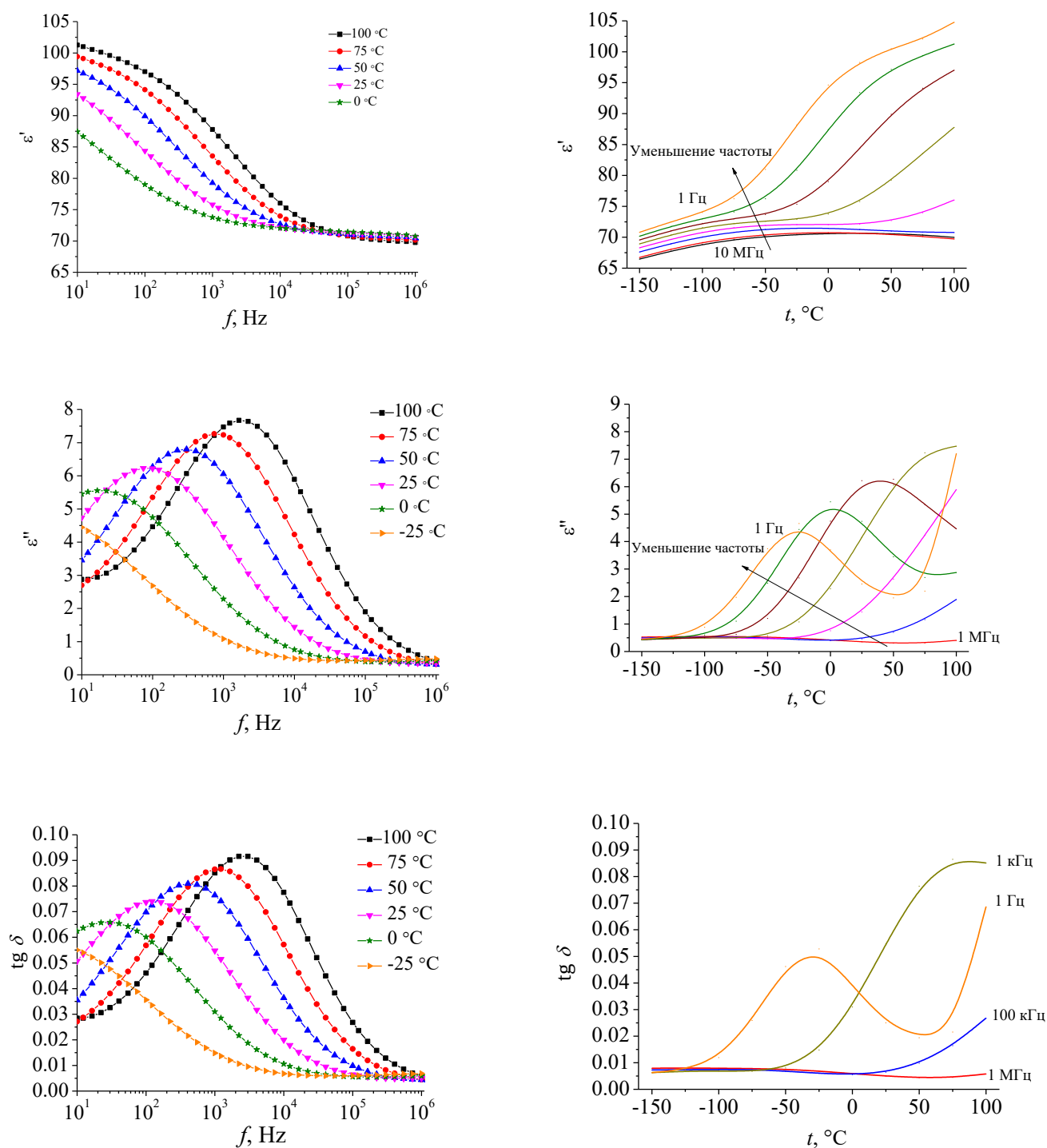
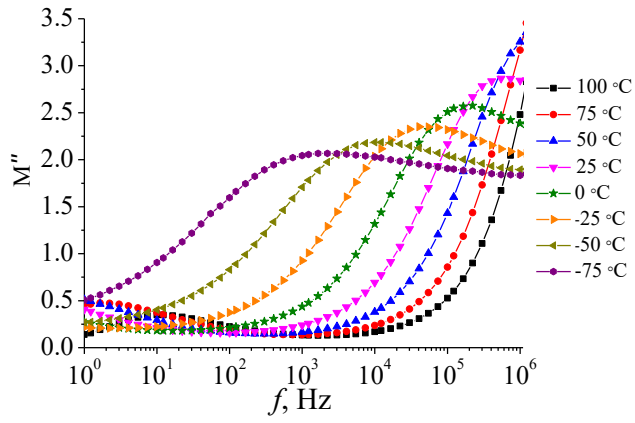
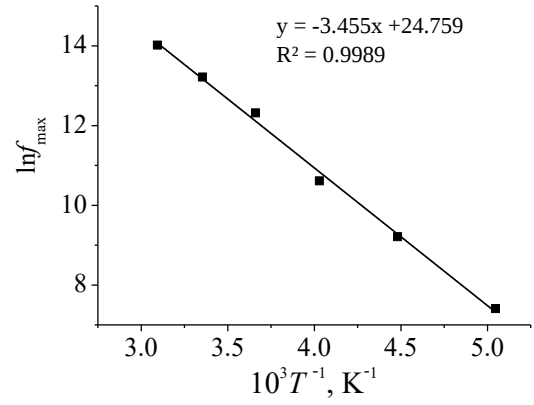


Рисунок Г.7 – Частотные и температурные зависимости диэлектрических характеристик образца $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ (1МГц; 100 кГц; 10 кГц; 1 кГц; 100 Гц; 10 Гц; 1 Гц).



а



б

Рисунок Г.8 – Частотная зависимость мнимой части электрического модуля (а) и построение Аррениуса диэлектрической релаксации (б) $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$

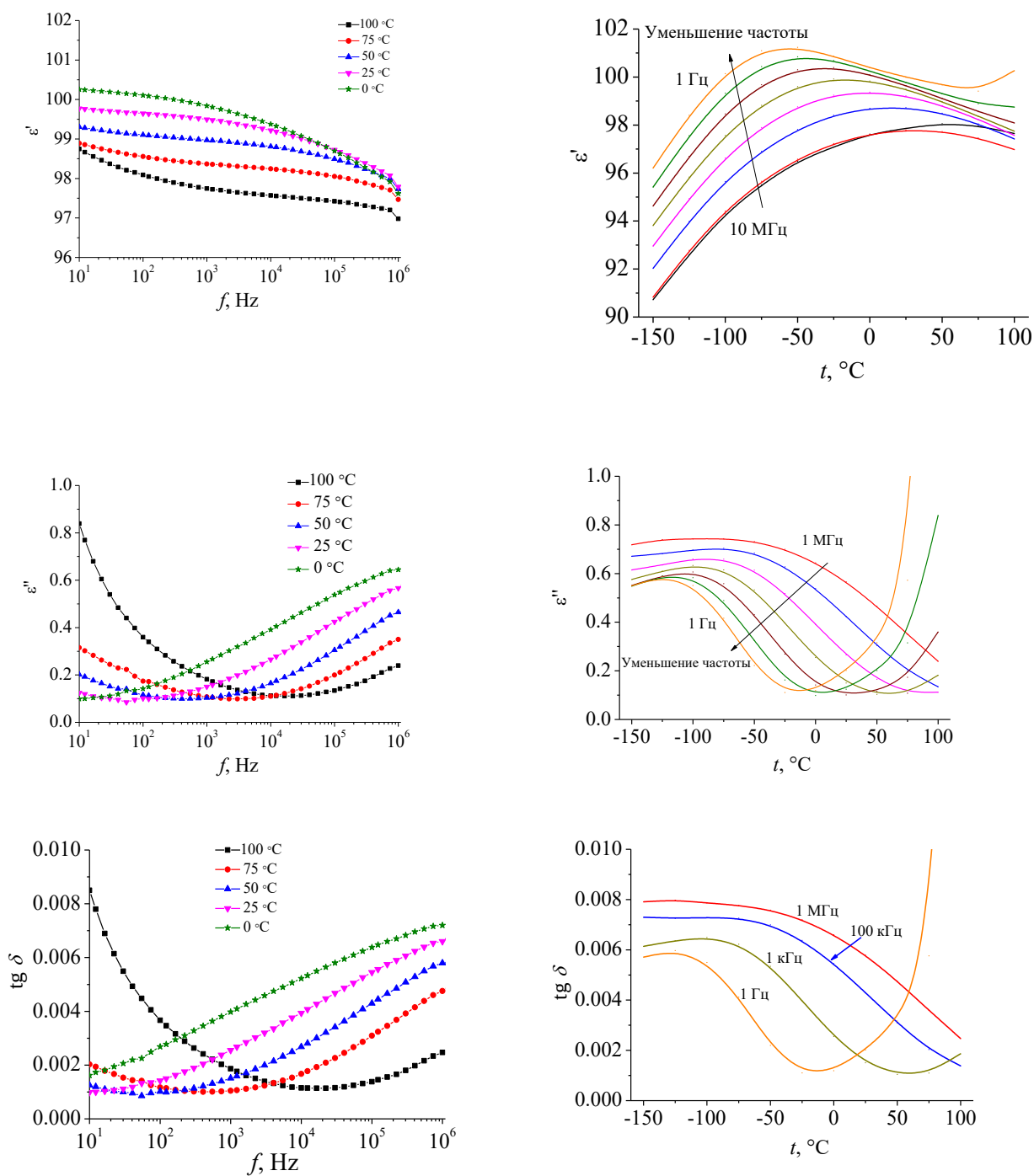
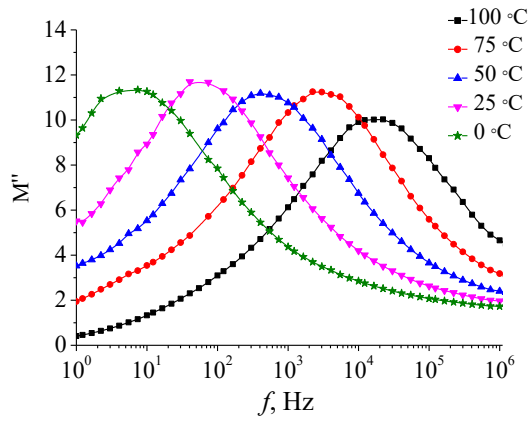
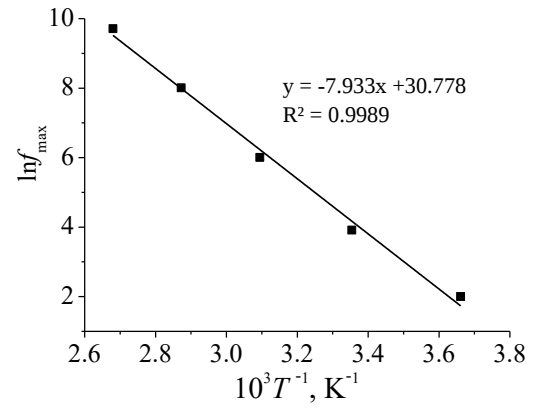


Рисунок Г.9 — Частотные и температурные зависимости диэлектрических характеристик образца $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1 МГц; 100 кГц; 10 кГц; 1 кГц; 100 Гц; 10 Гц; 1 Гц).



а



б

Рисунок Г.10 – Частотная зависимость мнимой части электрического модуля (а) и построение Аррениуса диэлектрической релаксации (б) $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$.