## СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВА ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ СИСТЕМЫ SrMoO<sub>4</sub>-Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> СО СТРУКУТРОЙ ШЕЕЛИТА

Михайловская З.А.<sup>1,2</sup>, Замятин Д.А.<sup>1</sup>, Петрова С.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, zamyatin@igg.uran.ru <sup>2</sup>Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, zozoikina@mail.ru <sup>3</sup>Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, danaus@mail.ru

Типы кристаллических структур соединений типа АВО, очень разнообразны, причём диапазон структур весьма широк: от структур типа кварца, с тетраэдрическим окружением ионов А и В, до сложных оксидов, содержащих обособленную8-12 координированную А<sup>n+</sup> – катионную подрешетку, и изолированные (BO<sub>4</sub>)<sup>n-</sup> полиэдры, образующие анионную подрешетку [Уэллс, 1987]. В последнем случае можно выделить структурные типы шеелита (тетрагональная симметрия, пр. гр. 141/а) и фергусонита (моноклинная симметрия), включающих в себя такие сложные оксиды, как  $A^{1+}B^{7+}O_4$ ,  $A^{2+}B^{6+}O_4$ ,  $A^{3+}B^{5+}O_4$ . Также следует отметить, что подкласс соединений со структурой дефектного шеелита образует катион-дефицитные фазы [Guo et al., 2015; Sleight, Aykan, 1975 и анион-избыточные фазы, в результате чего общая формула шеелитоподобного соединения может быть далекой от АВО<sub>4</sub>. Вариации химического состава и относительная легкость замещения позиций металлов определяет большое число синтетических аналогов минералов со структурой шеелита. Химический состав и дефектность структуры позволяют регулировать функциональные характеристики полученных продуктов. Поэтому шеелитоподобные соединения привлекательны с точки зрения поиска новых материалов для оптики (лазерные материалы, люминофоры), энергетики (ионные проводники и фотокатализаторы), радиотехники (диэлектрики разнообразных диапазонов [Guo et al., 2015]).

Настоящее исследование посвящено получению и изучениюпроводящих и диэлектрических свойств шеелитоподобных соединений на основе SrMoO<sub>4</sub>. Допирование висмутом молибдата стронция возможно при образовании кислородно-избыточных фаз типа  $A_{1-x}Me^{+3}_{x}BO_{4+x/2}$  или путем формирования катион-дефицитных фаз  $A^{+2}_{1-3x}Me^{+3}_{2x}\Phi_{x}MoO_{4}$ , где  $\Phi$ =вакансия. Ранее было показано, что первый способ замещения возможен только при очень малых концентрациях висмута (x<0.05) [Wang et al., 2017], что незначительно скажется на транспортных и диэлектрических свойствах керамики, поэтому в настоящей работерассматривается катион-дефицитныймеханизм, позволяющий вводить значительные количества допанта. При этом катионные вакансии, характер их упорядочения и влияние на искаженность структуры становятся важным фактором в регулировании физико-химических свойств веществ. Единственный представитель серии $\mathrm{Sr}_{1-3x}\mathrm{Bi}_{2x}\mathrm{MoO}_4$ (x=0.04) был впервые исследован в работе [Sleight, Aykan,1975], где была отмечена его высокая каталитическая активность, но, несмотря на это, далее его подробного изучения не проводилось. Сходные же по составу и структуре соединения проявляют фотокаталитические и дилектрические свойства. В данной работе проведен синтез указанных твердых растворов и их аттестация, исследована структура, проводящие и диэлектрические характеристики.

Синтез сложных оксидов Sr<sub>1-3x</sub>Bi<sub>2x</sub>MoO<sub>4</sub> проведен по стандартной керамической технологии из гомогенных стехиометрических смесей Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ос.ч.), MoO<sub>2</sub> (ч.д.а.), CaCO<sub>3</sub> (ос.ч.), SrCO<sub>3</sub> (ос.ч.), последовательно отожженных в интервале температур 773-973 К. Аттестация образцов осуществлялась методом РФА с использованием дифрактометра BrukerAdvanceD8 с детектором VÅNTEC, CuK<sub>a</sub>-излучение, Ni-фильтр, q/q геометрия. Определены области гомогенности, параметры элементарной ячейки, для состава x=0.2 уточнена кристаллическая структура методом Ритвельда. Рамановские спектры получены на спектрометре HoribaLabRam HR800. Диэлектрические и проводящие свойства исследованы методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот ЗМГц-10Гц, Т=300 - 650°С.

Обнаружено, что при синтезе сложных оксидов серии  $Sr_{1-3x}Bi_{2x}MoO_4$  формирование тетрагональной фазы, изоструктурной  $SrMoO_4$  (пр. гр.  $I4_1/a$ ), наблюдается в пределах  $0.025 \le x < 0.15$ . При увеличении концентрации висмута (x > 0.15) в области малых углов на дифрактограмме появляются дополнительные рефлексы, которые могут быть описаны в рамках сверхструктурного упорядочения, используя элементарную ячейку большего размера ( $a'=\sqrt{5a}$ ,  $b'=\sqrt{5b}$ , V'=5V) (пр. гр. I41/a). На примере  $Sr_{0.4}Bi_{0.4}MoO_4$  показано (табл. 1), что сверхструктурное упорядоченики А занимает исключительно висмут, в то время как

| Параметры | a = 11.936(2) Å; $b = 11.936(2)$ Å; $c = 11.935(4)$ Å; V =1700.474 Å <sup>3</sup> ; Z=4 |         |        |        |      |
|-----------|---|---------|--------|--------|------|
| Позиция   | x   | У       | Z      | Beq.   | Occ. |
| Bil       | 0.3978  | -0.0553 | 0.3792 | 1.291  | 0.24 |
| Sr1       | 0.3978  | -0.0553 | 0.3792 | 1.291  | 0.49 |
| Mol       | 0.5   | 0.25    | 0.375  | 0.5156 | 1    |
| Bi2       | 0.0   | 0.25    | 0.625  | 1.291  | 1    |
| Mo2       | 0.2876  | 0.1614  | 0.6132 | 1.291  | 0.99 |
| 01        | 0.1758  | 0.1408  | 0.6506 | 1.2    | 1    |
| 02        | 0.3126  | 0.0455  | 0.5568 | 1.2    | 1    |
| O3        | 0.0989  | 0.1744  | 0.4571 | 1.2    | 1    |
| 04        | 0.3124  | 0.2597  | 0.4752 | 1.2    | 1    |
| 05        | 0.4495  | 0.1409  | 0.4663 | 1.2    | 1    |

Таблица 1. Координаты атомов и кристаллографическая информация для Sr<sub>0.4</sub>Bi<sub>0.4</sub>MoO<sub>4</sub> со сверхструктурным упорядочением, полученные на основе рентгеноструктурного анализа



Рис. 1. Рамановские спектры серии Sr<sub>1-3x</sub>Bi<sub>2x</sub>MoO<sub>4</sub> для x=0, 0.025, 0.05, 0.1, 0.175, 0.2(а) и зависимость ширины на половине высоты рамановских линий (б)

при малых концентрациях допанта распределение по катионным позициям строго статистическое. При дальнейшем росте концентрации висмута ( $x \ge 0.225$ ) происходит выделение второй фазы со структурой Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub>. При 0.025 $\le x \le 0.225$  наблюдается линейное уменьшение объема элементарной ячейки, связанное с замещением ионом меньшего размера и введением катионных вакансий ( $r_{sr2+}=1.26$ Å,  $r_{Bi3+}=1.17$ Å).

Несмотря на сверхструктурное упорядочение, изменения группы симметрии в ряду  $Sr_{1-3x}Bi_{2x}MoO_4$ не происходит (для всех *x* пр. гр.  $I4_1/a$ ), которая соответствует точечной группе  $C_{4h}$ . Расчет по теории групп даёт 26 колебаний Г=3Ag+5Au+5Bg+3Bu+5Eg+5Eu, из которых тринадцать (3Ag, 5Bg и 5Eg) проявляются в рамановском спектре. Рамановские спектры SrMoO<sub>4</sub> и Sr<sub>0.4</sub>Bi<sub>0.4</sub>MoO<sub>4</sub> схожи по строению (рис. 1a), однако в случае Sr<sub>1-3x</sub>Bi<sub>2x</sub>MoO<sub>4</sub> линии явно более широкие. Низкочастотные моды (с 1 по 6 на рис. 1) относятся к внешним колебаниям металл-кислородных полиэдров по связям O-Mo-O и O-Sr-O [Hardcastle, Wachs, 1991; Porto, Scott, 1967], а средне- и высокочастотные – к внутренним Mo-O связям (с 7 по 13 моды на рис. 1). При этом  $v_2$  и  $v_4$  – частоты симметричных и асимметричных деформационных колебаний,  $av_1$ и  $v_3$ -частоты симметричных и асимметричных валентных колебаний связи Mo-O. При замещении стронция на висмут в спектре проявляется большее число линий, при этом моды 16 и 17 также относятся к  $v_1$  и  $v_3$  в искаженных MoO<sub>4</sub> тетраэдрах аналогично [Guo et al., 2015]. Моды 14 и 15 относятся к валент-



Рис. 2. Температурные (а) и концентрационные при 550 °C (б) зависимости электропроводности серии  $Sr_{1-3x}Bi_{2x}MoO_4$ 

ным колебаниям связи по длинной и короткой связи Bi-O соответственно [Hardcastle, Wachs, 1991; Guo et al., 2015]. Показано, что в фазе со сверхструктурным напряжением происходит сужение некоторых линий (рис. 1б), т.е. снимается часть искажений как в молибден-кислородных, так и в висмут-кислородных полиэдрах. Указанные изменения в структуре коррелируют с изменениями электропроводящих характеристик веществ (см. рис. 2). Так, при росте концентрации висмута наблюдается тренд к увеличению электропроводности, при этом до x=0.3 энергия активации проводимости меньше, чем у матричного соединения, что обеспечивается более легким ионным транспортом за счет искажений молибден-кислородных полиэдров. При дальнейшем росте концентрации висмута симметрия части металл-кислородных полиэдров возрастает, и энергия активации вновь увеличивается. Однако при x>0.3 наблюдается даже больший рост электропроводности, связанный, по-видимому, с упорядочением поляризационных центров в кристалле, в качестве которых выступают ионы висмута, и, как следствие, значительным увеличением подвижности ионов кислорода. С точки зрения данных материалов как СВЧ-диэлектриков, повышение проводимости в мегагерцовых диапазонах благоприятно с точки зрения более быстрых потерь наведенных зарядов, которые могут скапливаться на антенных элементах средств беспроводной связи.

Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» при финансовой поддержке темы № АААА-А19-119071090011-6 государственного задания ИГГ УрО РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

- Уэллс А. Структурная неорганическая химия: В 3-х т. Т. 2: Пер с англ. М: Мир, 1987. 696 с.
- Guo J., Randall C.A., Zhang G. et al. Correlation between vibrational modes and dielectric properties in (Ca<sub>1-3x</sub>Bi<sub>2x</sub>Φ<sub>x</sub>)MoO<sub>4</sub> Ceramics // J. Europ. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 4459–4464.
- Hardcastle F.D., Wachs I.E. Molecular structure of molybdenum oxide in bismuth molybdates by Raman spectroscopy // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 10763–10772.
- Porto S.P.S., Scott J.F. Raman spectra of CaWO<sub>4</sub>, SrWO<sub>4</sub>, CaMoO<sub>4</sub>, and SrMoO<sub>4</sub> // Phys.Review. 1967. V. 157. P. 716–719.
- Sleight J.A.W., Aykan K. New nonstoichiometric molybdate, tungstate, and vanadate catalysts with the scheelite-type structure // Solid State Chem. 1975. V. 13. P. 231–236.
- Wang Y., Xu H., Shao C., Cao J. Doping induced grain size reduction and photocatalytic performance enhancement of SrMoO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup> // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 392. P. 649–657.