

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ухтинский государственный технический университет»

На правах рукописи

**Пискайкина Мария Михайловна**

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА Na-, Mg-, Zn-, Y-ДОПИРОВАННЫХ ТИТАНАТОВ  
ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук  
Пийр Ирина Вадимовна

Ухта – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	10
1.1 Основные характеристики структуры типа пирохлора.....	10
1.2 Структурные особенности и стабильность титаната висмута $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ..	13
1.3 Электрические свойства висмутсодержащих соединений со структурой типа пирохлора .....	17
1.4 Электрические свойства титанатов со структурой типа пирохлора .....	25
1.4.1 Диэлектрическое поведение титаната висмута $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .....	32
1.4.2 Электрические свойства допированных титанатов висмута со структурой пирохлора .....	39
1.5 Оптические свойства допированных титанатов висмута со структурой пирохлора .....	50
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА .....	57
2.1 Синтез Na-, Mg-, Zn-, Y-содержащих титанатов висмута .....	57
2.2 Рентгенофазовый анализ .....	57
2.3 Электронно-микроскопическое исследование .....	58
2.4 Методология исследования катионного распределения допантов по кристаллографическим позициям структуры пирохлора .....	58
2.5 Термогравиметрический анализ .....	62
2.6 Измерение оптических характеристик.....	62
2.7 Методология измерений электрических свойств и расчёта электрофизических характеристик .....	62
ГЛАВА 3. СТРОЕНИЕ Na-, Mg-, Zn-, Y-ДОПИРОВАННЫХ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА .....	67
3.1 Синтез и аттестация образцов допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора .....	67
3.2 Термическая стабильность соединений на воздухе.....	77

3.3 Катионное распределение атомов допантов по кристаллографическим позициям структуры пирохлора .....	80
3.4 Оптические свойства Na-, Mg-, Zn-, Y-содержащих титанатов висмута ..	86
ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Na-, Mg-, Zn-, Y-СОДЕРЖАЩИХ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА .....	89
4.1 Исследование Na-, Mg-, Zn-, Y-содержащих титанатов висмута методом импеданс-спектроскопии.....	89
4.2 Проводимость Na-, Mg-, Zn-, Y-допированных титанатов висмута на воздухе	111
4.2.1 Проводимость Na-, Mg-, Zn-, Y -содержащих титанатов висмута в разных газовых средах	119
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	122
ВЫВОДЫ .....	125
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	129
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	144
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	148
ПРИЛОЖЕНИЕ В .....	153
ПРИЛОЖЕНИЕ Г .....	161

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы и степень разработанности темы

Замещенные титанаты и ниобаты висмута интересны и перспективны как основа получения материалов для современных электронных, электрохимических устройств, фотокатализаторов. Исследование новых составов допированных висмутсодержащих титанатов со структурой типа пироклора представляет интерес для современного материаловедения, поскольку изменения зарядового состояния и его распределения в зависимости от природы допанта, локальной симметрии его окружения определяют свойства соединений. Диэлектрические характеристики определяют перспективность новых соединений как основы для создания высокочастотных керамических конденсаторов, накопительных конденсаторов для динамической памяти с произвольным доступом (DRAM) и других приложений. Титанат висмута  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  привлекателен как диэлектрик – потенциальный заменитель титаната свинца, однако, он имеет серьезные ограничения в использовании из-за невысокой термической стойкости и разложения при  $T \geq 612$  °С. Присутствие атомов допанта с меньшим чем висмут ионным радиусом приводит к стабилизации соединений. Получение допированных титанатов висмута оказывается возможным при существенно более низких температурах, чем получение титанатов редкоземельных элементов. Низкая температура обжига является важным технологическим преимуществом, в частности, при послойном нанесении компонентов для миниатюризации многослойных конденсаторов.

К настоящему времени изучено строение, электрическое поведение  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [1] и ряда допированных *p*-, *d*-элементами и некоторыми редкоземельными элементами титанатов висмута  $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (*M* – Sc, In, Cr, Fe, Cu, Y;  $0.05 \leq x \leq 0.6$ ). Для некоторых составов выполнен теоретический расчет из первых принципов структурных и электронных параметров и изучены их оптические свойства [2, 3]. Изученные допированные титанаты висмута характеризуются высокой диэлектрической константой (100-180), низкой величиной тангенса угла диэлектрических потерь ( $\tan\delta \sim 10^{-4}$ ) (1 МГц, 25 °С), близкими к нулю или

отрицательными величинами температурного коэффициента. Однако до сих пор не установлены закономерности влияния природы и количества допанта на физические свойства, а также механизмы диэлектрической релаксации и проводимости.

В настоящей работе объектами для синтеза и комплексного исследования являются допированные Na, Mg, Zn, Y титанаты висмута, установлена область, в которой формируется структура пирохлора, исследованы строение и свойства в зависимости от концентрации допанта, температуры и внешней среды, предложены вероятные механизмы проводимости и диэлектрической релаксации.

**Целью работы** является установление закономерностей влияния атомов натрия, магния, цинка, иттрия на строение, термическую стабильность, электрические, оптические и транспортные свойства  $\text{Bi}_{1.4}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Na}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ),  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ .

### **Задачи:**

1. Синтез натрий-, магний-, цинк-, иттрийсодержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора.

2. Установление областей формирования и термической стабильности натрий-, магний-, цинксодержащих титанатов висмута  $\text{Bi}_{1.4}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Na}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ), иттрийсодержащих титанатов висмута  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  со структурой типа пирохлора.

3. Изучение распределения допирующих атомов натрия, магния, цинка, иттрия в катионных позициях структуры типа пирохлора.

4. Исследование оптических свойств полученных соединений.

5. Изучение проводимости и диэлектрического поведения допированных натрием, магнием, цинком и иттрием титанатов висмута со структурой типа пирохлора в зависимости от температуры, среды и содержания допанта.

### **Научная новизна работы**

1. Впервые установлены области формирования твердых растворов титаната висмута со структурой типа пирохлора и получены:  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Na}, \text{Mg}, \text{Zn}; 0.05 \leq x(\text{Na}) \leq 0.1; 0.05 \leq x(\text{Mg}, \text{Zn}) \leq 0.20$ ),  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ .

2. Предложены модели распределения атомов натрия, магния, цинка, иттрия по кристаллографическим позициям структуры пирохлора в допированных титанатах висмута.

3. Получены данные об оптических и электрофизических свойствах титанатов висмута со структурой пирохлора, допированных атомами натрия, магния, цинка, иттрия.

4. Впервые установлена зависимость общей проводимости допированных атомами натрия, магния, цинка, иттрия титанатов висмута со структурой пирохлора от концентрации допанта, температуры, среды, выявлена протонная проводимость.

5. Выявлены возможные механизмы диэлектрической релаксации и проводимости допированных натрием, магнием, цинком, иттрием титанатов висмута со структурой пирохлора.

### **Достоверность полученных результатов**

Все экспериментальные данные получены с использованием комплекса аттестованных приборов и апробированных методик. Достоверность полученных экспериментальных данных подтверждается их воспроизводимостью, а также непротиворечивостью всего комплекса полученных результатов.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Получены новые сведения о строении, оптических и электрических свойствах термостабильных пирохлоров, допированных цинком, магнием, натрием и иттрием титанатов висмута. Результаты, полученные в работе, дополняют имеющиеся сведения о допированных титанатах висмута. Натрий-, магний-, цинк-, иттрийсодержащие титанаты висмута со структурой пирохлора обладают

хорошими диэлектрическими свойствами и могут быть полезны для применения в области электроники: создание высокочастотных конденсаторов для электронных приборов нового поколения, в качестве изолирующего слоя для (металл-оксид-полупроводник)-транзисторов. Ионная проводимость соединений дает основание для целенаправленного изучения их в качестве материалов для электрохимических приложений (мембраны, датчики) в области энергетики.

### **Методология и методы исследования**

При синтезе допированных титанатов висмута использовали шихту, полученную методом сжигания нитрат-органических прекурсоров. Фазовый и структурный анализ соединений выполняли методом рентгеновской дифракции. Термостойкость образцов исследовали методом дифференциальной синхронной калориметрии. Качественный и количественный анализ проводили методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа. Определение ширины запрещенной зоны пироксидов проводили методом спектроскопии диффузного отражения. Электрические свойства соединений исследовали двухконтактным методом при переменном токе и с помощью импеданс-спектроскопии при варьировании температуры и среды.

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

1. Условия синтеза однофазных натрий-, магний-, цинк-, иттрийсодержащих титанатов висмута со структурой типа пироксидов:  $\text{Bi}_{1.4}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ;  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Na}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ),  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ .

2. Распределение атомов допантов по кристаллографическим позициям структуры пироксидов в  $\text{Bi}_{1.4}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Na}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ),  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ .

3. Результаты исследования оптических и электрофизических свойств допированных титанатов висмута со структурой пироксидов.

4. Зависимости проводимости  $\text{Bi}_{1.4}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Na}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ),  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  от концентрации допанта, температуры и среды.

5. Вероятные механизмы проводимости и диэлектрической релаксации допированных натрием, магнием, цинком, иттрием титанатов висмута со структурой пироклора.

### **Апробация работы**

Результаты работы были доложены и обсуждены на научных мероприятиях: IV Всероссийская молодежная научная конференция (г. Сыктывкар, 2014), 12-е Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионика твердого тела» (г. Черноголовка, 2014), IX International conference of young scientists on chemistry (Saint Petersburg, 2015), V Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов» (г. Сыктывкар, 2015), Всероссийская научная конференция с международным участием «Второй Байкальский материаловедческий форум» (г. Улан-Удэ и оз. Байкал, с. Гремячинск, 2015), III Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (г. Черноголовка, 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), VI Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов» (г. Сыктывкар, 2016), IX Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы» (г. Сыктывкар, 2016), 12th international symposium on systems with fast ionic transport (ISSFIT-12), (Kaunas, Lithuania, 2016), XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, (г. Екатеринбург, 2016), Первая международная конференция по интеллектоёмким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) (г. Екатеринбург, 2017), Всероссийская научная конференция с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум» (г. Улан-

Удэ, оз. Байкал, 2022), XV Симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (г. Новосибирск, 2023 года).

### **Личный вклад автора**

Все результаты, представленные в диссертации, получены автором самостоятельно или при непосредственном участии. Интерпретация и обобщение полученных результатов, подготовка статей проводилась автором совместно с научным руководителем и соавторами работ. Аттестация и исследование свойств синтезированных соединений была проведена с использованием оборудования ЦКП "Химия" Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

### **Публикации**

По теме диссертационной работы опубликовано 22 печатные работы, из них: 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, 4 работы в сборниках материалов конференций, 14 тезисов докладов.

### **Структура и объем работы**

Диссертация изложена на 166 страницах машинописного текста, содержит 67 рисунков, 14 таблиц. Список цитируемой литературы включает 147 наименований. Работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы и приложений.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Основные характеристики структуры типа пирохлора

Оксидные соединения со структурой пирохлора и родственные фазы изучались в течение продолжительного времени. С середины XX века накоплен значительный объем экспериментальных данных. Соединения с общей формулой  $A_2B_2O_7$  ( $A$  и  $B$  – катионы металлов) представляют собой семейство фаз изоструктурных минералу пирохлору  $(NaCa)(NbTa)O_6F/(OH)$ . В данных соединениях возможны различные замещения в  $A$ ,  $B$  и  $O'$  позициях при условии электронейтральности и определенных соотношений ионных радиусов. Кристаллическая структура пирохлора также допускает вакансии в узлах  $A$  и  $O'$ , в результате чего возможны миграции ионов внутри твердого тела. Оксидные соединения со структурой пирохлора в зависимости от химического состава проявляют широкий спектр физических свойств. Это связано с тем, что элемент  $B$  может быть как переходным металлом с переменной степенью окисления, так и непереходным металлом, также в  $A$  позиции может находиться редкоземельный элемент ( $Ln$ ) или элемент с инертной неподелённой парой электронов. Электрическое поведение пирохлоров изменяется от высокоизолирующего состояния через полупроводниковое к металлическому. В зависимости от природы соединения, где катионы  $A$  и  $B$  находятся в максимальной положительной степени окисления, проявляются диэлектрические, пьезо- и сегнетоэлектрические свойства. Многие нестехиометрические пирохлоры обладают хорошей ионной проводимостью и могут рассматриваться в перспективе как твердые электролиты. Некоторые из дефектных соединений, содержащих  $d$  элементы, могут быть применимы как компоненты электродных материалов в силу присутствия в них ионной ( $O^{2-}$ ) и электронной проводимости. Устойчивость, а также «область стабильности пирохлора» определяется отношением ионных радиусов катионов  $A$  и  $B$  в  $A_2B_2O_7$ , которое должно варьироваться в области  $1.46 < r(A^{m+})/r(B^{n+}) < 1.78$  [4]. Для титанатов редкоземельных элементов это соотношение варьируется между  $r(Lu^{3+})/r(Ti^{4+}) = 1.61$  для  $Lu_2Ti_2O_7$  и  $r(Sm^{3+})/r(Ti^{4+}) = 1.78$  для  $Sm_2Ti_2O_7$  [5]. Более

крупные редкоземельные элементы (Nd–La) не образуют титанатов со структурой пирохлора, а кристаллизуются в структурном типе флюорита [6].

Структура пирохлора может быть описана несколькими различными способами. Пространственная группа идеальной структуры пирохлора  $F\bar{d}3m$  с числом формульных единиц  $Z = 8$ . Структура состоит из двух типов координационных кислородных многогранников, сформированных вокруг катионов, кубическое и октаэдрическое окружение вокруг катионов в позициях  $A$  и  $B$ , соответственно. Координационный полиэдр вокруг катионов  $A$  и  $B$  искажается в зависимости от значения кислородного параметра  $x$  (координаты). Крупные катионы  $A$  с ионным радиусом  $\sim 1 \text{ \AA}$  и в степенях окисления  $+2$ ,  $+3$  расположены в пределах искаженных кубов, которые содержат шесть равномерно распределенных анионов (атомов  $O$ ) при несколько меньшем удалении от центральных катионов и два атома  $O'$  уже на большем расстоянии. Меньшие катионы  $B$  с ионным радиусом  $\sim 0.6 \text{ \AA}$  и в степенях окисления  $+4$ ,  $+5$  расположены внутри октаэдров или тригональных антипризм с шестью анионами на одинаковом расстоянии от центральных катионов. Часто используется описание структуры пирохлора исходя из анион-дефицитной структуры флюорита. Катионы  $A$  и  $B$  образуют гранецентрированную кубическую решетку и упорядочены в направлении  $(110)$ . Во флюоритах семь атомов кислорода тетраэдрически координированы четырьмя катионами и равномерно распределены по восьми эквивалентным позициям. В структуре пирохлора имеют место две кислородные позиции: шесть атомов кислорода занимают позиции  $48f$ , окруженные двумя катионами  $A$  и двумя катионами  $B$ , а седьмой атом кислорода занимает позицию  $8b$  и окружен четырьмя катионами  $A$ . Оставшаяся незанятой позиция  $8a$  окружена  $B$  катионами. И, наконец, анионы  $48f$  смещены в сторону меньших катионов  $B$  на величину, задаваемую позиционным параметром  $x$  ( $48f$ ). В идеальной структуре флюорита  $x = 0.375$  [7].

В структуре пирохлора с общей формулой  $A_2B_2O_6O'$  с четырьмя неэквивалентными позициями атомов катионы металлов  $A$  и  $B$  занимают  $16d$  ( $\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}$ ) и  $16c$  ( $0; 0; 0$ ) позиции соответственно, а кислороды занимают  $48f$  ( $x; \frac{1}{8}; \frac{1}{8}$ ) и  $8b$

( $\frac{3}{8}$ ;  $\frac{3}{8}$ ;  $\frac{3}{8}$ ) позиции. Анионная подрешетка может быть завершена путем добавления недостающего кислорода в позицию  $8a$  с формированием структуры флюорита. Система описывается параметром элементарной ячейки  $a$  и параметром  $x$ , определяющим положение кислорода в позиции  $48f$ . Маленькие катионы  $B^{4+}$  окружены шестью атомами кислорода  $O_{48f}$ , образуя искаженный октаэдр, а крупные катионы  $A^{3+}$ , окруженные двумя кислородами  $O_{8b}$  и шестью атомами кислорода  $O_{48f}$ , образуют искаженный кубический многогранник. Атом кислорода  $O_{48f}$  координируется двумя  $A$  и двумя  $B$  позициями, а кислород  $O_{8b}$  находится внутри тетраэдра, образованного катионами  $A^{3+}$  [8].

В настоящее время структуру пирохлора  $A_2B_2O_6O'$  также представляют как две взаимопроникающие подрешетки, где первую подрешетку записывают как  $A_2O'$  и вторую –  $B_2O_6$ . Подрешетка  $A_2O'$  имеет структуру антикристаллита с координационным числом четыре для анионов  $O'$  и координационным числом два для катионов  $A$ . Подрешетка  $B_2O_6$  состоит из октаэдров  $BO_6$ , соединенных вершинами, и образующих обширные пустоты. Две подрешетки совмещаются таким образом, что анионы  $O'$  подрешетки  $A_2O'$  занимают центры пустот, а катионы  $A$  находятся в гексагональном окружении, образованном из атомов кислорода  $O$  подрешетки  $B_2O_6$ . Черными сферами обозначены катионы  $A$ , меньшими по размеру сферами показаны анионы  $O'$ , и в октаэдрах находятся катионы  $B$  с атомами кислорода, расположенными в шести вершинах октаэдра в идеальной структуре пирохлора (рисунок 1.1).

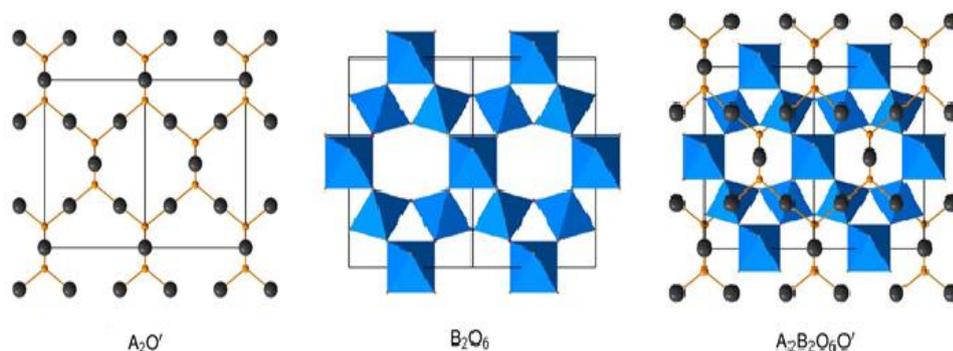


Рисунок 1.1 – Изображение структуры пирохлора в виде двух независимых подрешеток  $A_2O'$  и  $B_2O_6$  [9]

Поведение двух подрешеток рассматривается как независимое, но в равной степени влияющее на свойства соединений со структурой пироклора. Степень структурного беспорядка в значительной степени определяет электрические свойства в соединениях со структурой пироклора и с увеличением беспорядка увеличивается ионная проводимость. Разупорядоченность в этих твердых растворах в основном обусловлена разницей в размерах катионов, то есть соотношением ионных радиусов катионов в  $A$  позициях к ионным радиусам катионов в  $B$  позициях  $r(A^{m+})/r(B^{n+})$ .

## 1.2 Структурные особенности и стабильность титаната висмута $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Исследование фазообразования в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  впервые было выполнено в 60-х годах Сперанской с коллегами. Ими был предложен первый вариант фазовой диаграммы [10], который в современном виде был представлен только в 2011 году [11]. В последующих работах [12, 13] среди титанатов висмута были идентифицированы титанаты висмута состава:  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$  и  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

В 1998 году И. Радославичем методом соосаждения был синтезирован титанат висмута с незначительной примесью фаз  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  и  $\text{TiO}_2$  [14]. Методами рентгеновской и нейтронной дифракции соединение идентифицировано как  $\text{Bi}_{1.74}\text{Ti}_2\text{O}_{6.62}$  с параметром решетки 10.352 Å и плотностью 6.771 г/см<sup>3</sup>. Авторами [14] была предложена модель структуры с учетом смещения атомов висмута из позиций  $16a$  в позиции  $96h$ .

В 2002 году Хоу [15] синтезировал нанокристаллы  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  методом разложения металлоорганических прекурсоров с последующим отжигом при 550 °C в течение 5 минут, однако, на рентгенограмме была обнаружена примесная фаза  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . В работе [16] золь-гель методом был получен  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  в качестве основной фазы с небольшой примесью  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  и  $\text{TiO}_2$ . На основе полученных данных нейтронной и рентгеновской дифракции установлено, что основная фаза  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  является фазой кубического пироклора (пространственная

группа  $F\bar{d}3m$ ) с параметром элементарной ячейки  $a = 10.3735 \text{ \AA}$ . В результате анализа профиля рентгенограммы методом Ритвельда получены хорошие факторы соответствия.  $R_p = 6.5 \%$ ;  $R_{wp} = 8.6 \%$ ;  $\chi^2 = 2.6$ . Был определен химический состав фазы пирохлора  $\text{Bi}_{1.896}\text{Ti}_2\text{O}_{6.884}$ .

В 2003 году Су [17] был получен однофазный  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , синтезированный золь-гель методом. Установлено, что титанат висмута  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  начинает формироваться при температуре  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  и остается стабильным до  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . При температуре  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  наряду с фазой пирохлора появляются примеси  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ . При температурах  $850\text{-}1150 \text{ }^\circ\text{C}$  фаза  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  полностью исчезает. Превращение пирохлора  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  в смесь фаз  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  при увеличении температуры спекания и времени показывает, что  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  являются более термодинамически стабильными фазами по сравнению с  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Однако при температуре  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  снова появляется  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , что может быть обусловлено изменением состава порошка вследствие испарения висмута при высоких температурах.

В работе Гектора [18] в 2004 году методом соосаждения был получен  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Показано, что  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  очень чувствителен к температуре: фаза пирохлора может быть получена только до  $470 \text{ }^\circ\text{C}$ , изменение температуры даже на  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  приводит к образованию второй фазы  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Нестабильность  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  Гектор объяснил большой разницей ионных радиусов висмута и титана  $r(\text{Bi}^{3+})/r(\text{Ti}^{4+}) = 1.83$ . В результате проведенных исследований структуры Гектором предложена модель структуры  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  с учетом смещений атома висмута (рисунок 1.2).

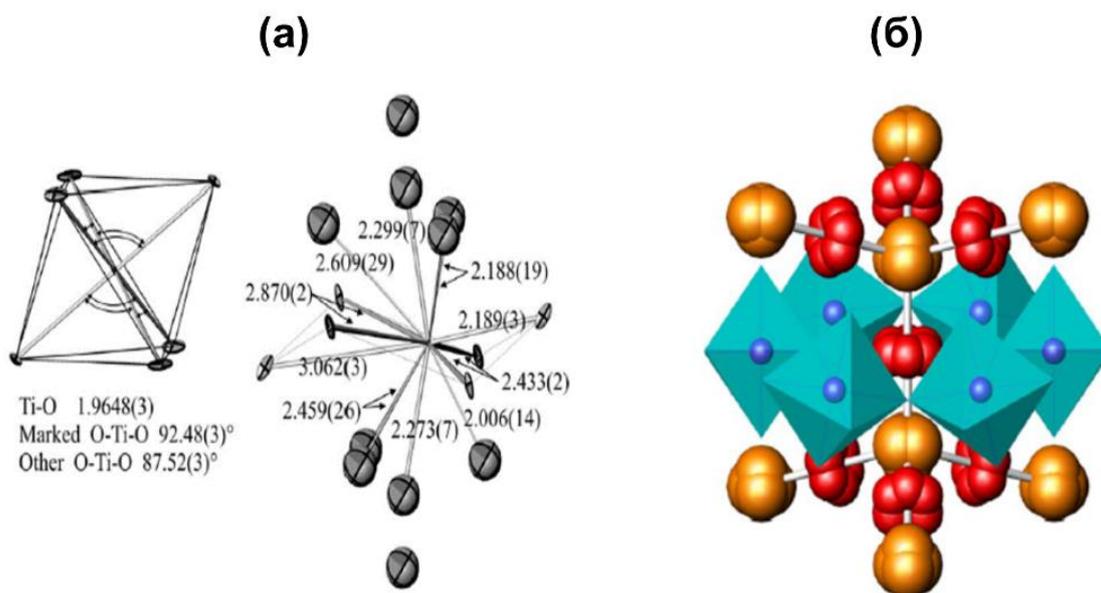


Рисунок 1.2 – Координационные сферы катионов с длинами связей и углами для  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  при 2 К. Висмут в координационном полиэдре представлен одной из шести возможных позиций, для кислорода указаны все положения с учетом возможного смещения (а); Схематическая структура  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , показывающая смещение Bi и O' из идеальных позиций (б) [18]

В работе [19] методами нейтронографии, уточнения структуры методом Ритвельда, метода максимальной энтропии, обратного моделирования методом Монте-Карло была выявлена структурная разупорядоченность  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  вследствие смещений атомов висмута и кислорода в подрешетке  $\text{Bi}_4\text{O}'$  из центров позиций идеального пирохлора. Структура  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'$  на рисунке 1.3 представлена в виде двух подрешеток. Одна подрешетка – это связанные вершинами октаэдры  $\text{TiO}_6$ , другая – связанные ребрами тетраэдры  $\text{Bi}_4\text{O}'$ . Подтверждены смещения катионов висмута из центров позиций идеальной структуры пирохлора на 0.4 Å перпендикулярно связи O'-Bi-O' и анионов кислорода O' к вершинам тетраэдра  $\text{Bi}_4\text{O}'$ . Было показано, что структурное разупорядочение, смещения атомов из своих позиций определяют диэлектрические свойства  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

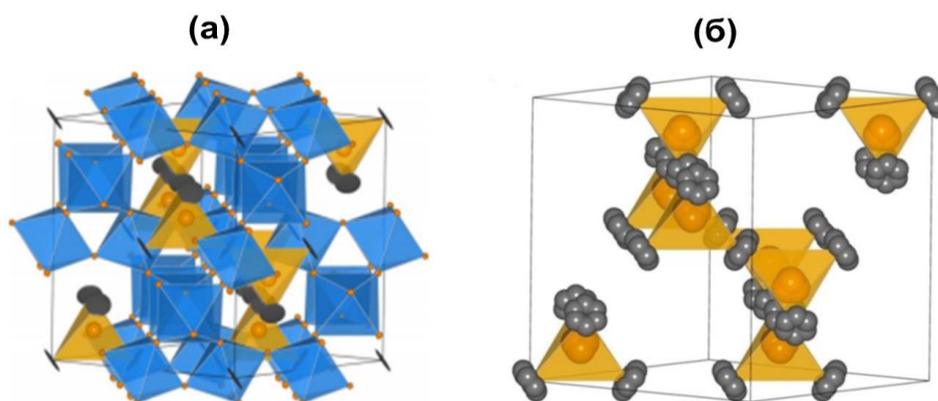


Рисунок 1.3 – (а) Структура  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'$  в виде двух подрешеток: синие октаэдры  $\text{TiO}_6$  и оранжевые тетраэдры  $\text{Bi}_4\text{O}'$ , черные диски – смещение  $\text{Bi}$  вдоль связи  $\text{O}'\text{-Bi-O}'$ ; (б) Подрешетка  $\text{Bi}_4\text{O}'$ , в вершинах тетраэдра атомы  $\text{Bi}$  с вариантами смещений, в центре тетраэдра – атомы  $\text{O}'$  [19]

В работе [11] методом соосаждения был синтезирован однофазный пирохлор  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  с параметром решетки  $10.335 \text{ \AA}$  после прокаливания при  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . В результате дифференциально-термического анализа был определен диапазон температур фазового перехода ( $612\text{-}729 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (рисунок 1.4).

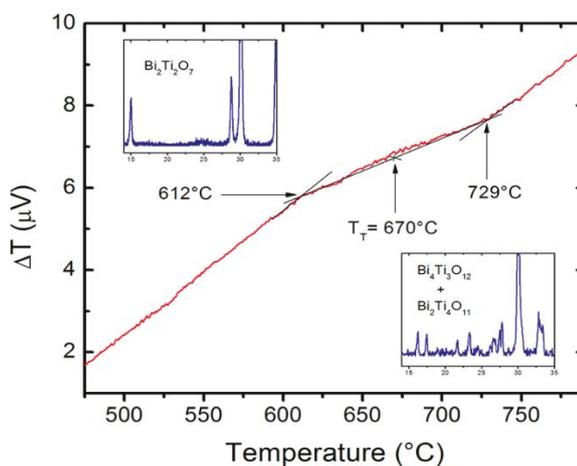


Рисунок 1.4 – Кривые ДТА порошка  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  в  $\text{N}_2$ ). Соответствующие рентгенограммы образца ниже  $612 \text{ }^\circ\text{C}$  (слева) и выше  $729 \text{ }^\circ\text{C}$  (справа) [11]

Фазовая диаграмма  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  была дополнена в 2011 году (рисунок 1.5). На диаграмме была выделена термодинамически нестабильная фаза  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

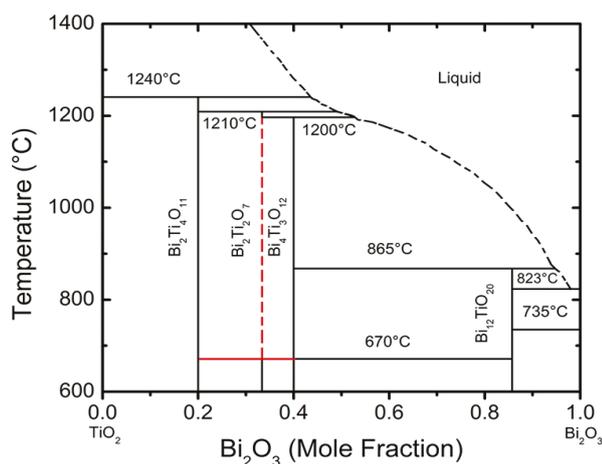


Рисунок 1.5 – Модифицированная фазовая диаграмма  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$  (красным отмечены изменения) [11]

К настоящему времени установлено, что титанат висмута  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  со структурой пироклора является диэлектриком, имеет высокую диэлектрическую постоянную ( $\epsilon = 115$  при 500 кГц) и низкие диэлектрические потери ( $\tan\delta < 0.01$ ) [11]. Однако термодинамическая нестабильность титаната висмута  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  из-за чувствительности к условиям и методу синтеза ограничивает его практическое применение. Как показали исследования [2, 20], одним из способов повышения термостабильности  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  является допирование элементами с различными радиусами, что влияет на соотношение  $r(A)/r(B)$  и в результате повышает стабильность допированных составов.

### 1.3 Электрические свойства висмутсодержащих соединений со структурой типа пироклора

В ряду висмутсодержащих пироклоров проявляются диэлектрические свойства, обусловленные особенностями их кристаллической структуры. Так висмут-ниобийсодержащий пироклор BZN ( $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$ ) характеризуется высокой диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = 80\text{--}150$  и низкими диэлектрическими потерями  $\tan\delta \sim 0.005$  [21]. Для этого соединения характерна диэлектрическая релаксация, которую часто связывают с некоторыми особенностями структуры и состава, такими как: сильная поляризация катиона в

позиции  $A$ , возможность химических замещений, смещение ионов из центров позиций идеальной структуры кубического пироклора ( $F\bar{d}3m$ ) [22]. Типичные соединения со структурой пироклора  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$ ,  $\text{Pb}_{1.83}\text{Mg}_{0.29}\text{Nb}_{1.71}\text{O}_{6.39}$  и  $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{6.975}$  [22-26] привлекли внимание многих исследователей из-за их высокой симметричной кубической структуры и широких возможностей применения.

На протяжении последних десятилетий проведены обширные исследования для объяснения общих для некоторых пироклоров и всех  $\text{Bi}$ -содержащих пироклоров явлений: катионного разупорядочения, температурно- и частотно-зависимой диэлектрической релаксации, соответствующей состоянию дипольного стекла [27-29]. При охлаждении ниже комнатной температуры материалы на основе этих соединений демонстрируют уменьшение действительной части диэлектрической проницаемости, сопровождающееся широким частотно-зависимым пиком в мнимой части. Вследствие этого проявляется релаксация в диапазоне сверхвысоких частот, при которой пики диэлектрических потерь ( $T_m$ ) смещаются в сторону понижения температуры с увеличением частоты (как наблюдалось в  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$ ), ограничивая тем самым частоту ГГц приложений [22]. Важно отметить, что этот пироклор нестехиометрический и не соответствует номинальному составу  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$  [29, 30].

Ченом и соавторами [31] были исследованы диэлектрические свойства пироклора  $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$  (рисунок 1.6). Относительная диэлектрическая проницаемость керамики  $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$  демонстрирует стабильную частоту отклика в измеряемом диапазоне частот 1 кГц – 1 МГц, что свидетельствует о том, что дипольная поляризация незначительна, и только электронные и решеточные поляризации действуют при высокой частоте. Следовательно, в качестве истинных диэлектрических свойств, следует использовать данные, оцениваемые на более высоких частотах.

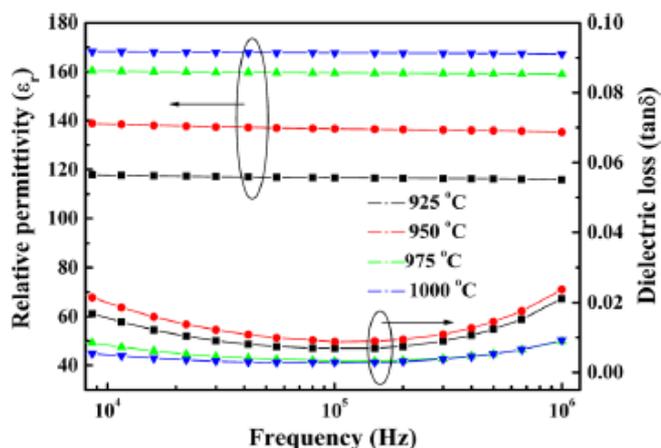


Рисунок 1.6 – Частотная и температурная зависимость диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_R$ ) и тангенса диэлектрических потерь ( $\tan\delta$ ) для пирохлора  $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$  [31]

Зависимость диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_R$ )  $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$  при 100 кГц и 1 МГц представляет собой плато с относительно слабой зависимостью от температуры при 250-430 К (рисунок 1.7а). Пирохлор  $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$  характеризуется высокой диэлектрической проницаемостью  $\sim 165$  и низким температурным коэффициентом ёмкости ТКЕ  $\sim 21$  ppm/°C при 100 кГц, автор предполагает перспективность данного материала в качестве конденсатора.

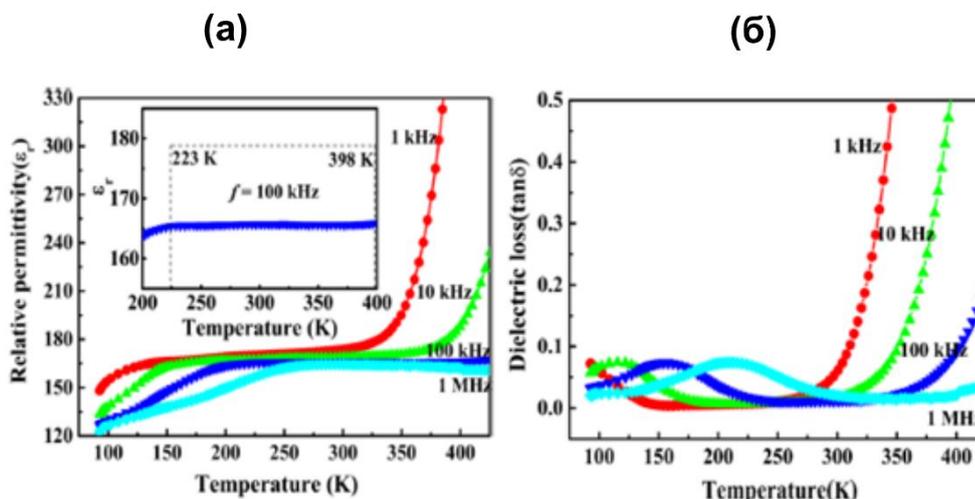


Рисунок 1.7 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_R$ ) (а) и диэлектрических потерь ( $\tan\delta$ ) (б) для пирохлора  $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$  при частотах 1 кГц-1 МГц [31]

Для объяснения наблюдаемой релаксации в Вi-содержащих пирохлорах были предложены несколько механизмов: неупорядоченные прыжки катионов на

эквивалентные  $A$  позиции смещенных атомов [30], переориентация неустойчивых диполей из-за взаимодействия в подструктуре в  $A_2O'$  [32] и механизм вращения «цепи»  $A-O'-A$  [33]. До недавнего времени считалось, что химическое разупорядочение (более одного вида катионов, совместно занимаемых позиции  $A$  или  $B$ ), сильно поляризуемые пары катионов, такие как  $Vi^{3+}$  и атомные смещения отвечают за поведение релаксации.

В работе [34] для изучения электротранспортных свойств полупроводниковых оксидов  $(CaCe_{1-2x}Mn_{2x})(Sn_{1-x}Mn_xNb)O_{7-\delta}$  ( $x = 0 - 0.4$ ) с двойным замещением в структуре пирохлора в зависимости от частоты в широком диапазоне температур была использована импедансная спектроскопия (рисунок 1.8). Подробное рассмотрение результатов данного исследования полезно для последующего анализа проводимости и явлений релаксации висмутсодержащих ниобатов и титанатов со структурой типа пирохлора.

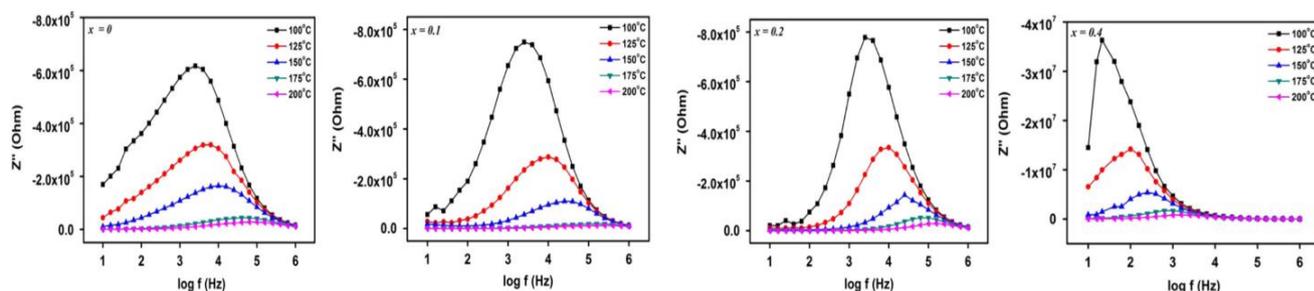


Рисунок 1.8 – Зависимость мнимой части импеданса ( $Z''$ ) образцов  $(CaCe_{1-2x}Mn_{2x})(Sn_{1-x}Mn_xNb)O_{7-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.4$ ) от частоты [34]

Ширина на полувысоте максимума мнимой части импеданса  $Z''$ , рассчитанная по спектрам импеданса, оказывается больше 1.14 декады частоты, характерной для идеальной дебаевской релаксации. Соединения показали заметное отклонение от идеального поведения дебаевского типа при замещении катионами Mn. Кроме того обнаружено, что кривые сливаются на высоких частотах независимо от температуры, что указывает на появление пространственного заряда. Асимметричное уширение пиков предполагает широкое распределение времени релаксации. Для составов при  $0 \leq x \leq 0.2$  пики на графиках проявляются в области довольно высоких частот, а при  $x = 0.3$  и  $0.4$  – на низких частотах. В

спектрах импеданса эффекты объёма зерен проявляются на высоких частотах, а эффекты границ зерен на низких частотах. Авторы предполагают, что составы в диапазоне  $0 \leq x \leq 0.2$  демонстрируют объёмные эффекты, а при  $x = 0.3$  и  $0.4$  проявляются эффекты границы зерен. Максимумы мнимой части импеданса ( $Z''$ ) смещаются к высоким частотам с повышением температуры, тогда как максимумы функций  $Z''$ , соответствующих границам зерен, проявляются в области низких частот. Таким образом, автор делает вывод о наличии зернограничнозависимых свойств составов при постепенном замещении Mn. Отделить вклад от объёма зерен, границы зерен и влияния электрода на релаксационные процессы в поликристаллических материалах позволяет анализ графиков Кола-Кола (рисунок 1.9).

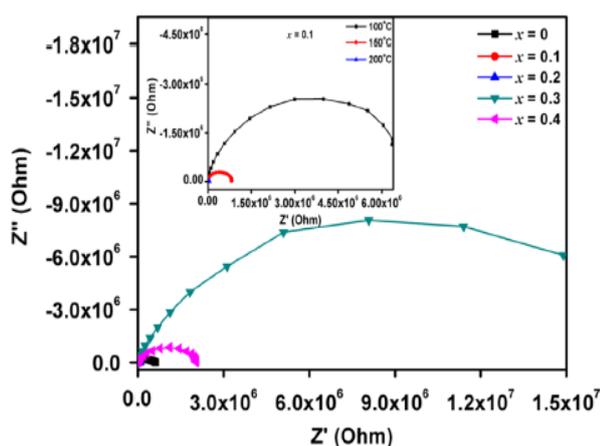


Рисунок 1.9 – Графики Кола-Кола для  $(\text{CaCe}_{1-2x}\text{Mn}_{2x})(\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Nb})\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0 - 0.4$ ) при  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . На вставке представлен график Кола-Кола для образца при  $x = 0.1$  при разных температурах [34]

Для образцов  $(\text{CaCe}_{1-2x}\text{Mn}_{2x})(\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Nb})\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0-0.4$ ) авторы наблюдали только одну полуокружность в спектре импеданса. Сопротивление уменьшается с ростом температуры для всех образцов. Сопротивление образцов уменьшается с замещением Mn для составов до  $x = 0.2$ , что авторы связывают с повышением концентрации носителей заряда при замещении Mn. При  $x = 0.3$  наблюдается увеличение сопротивления. Увеличение границы зерен для композиций с более высоким содержанием Mn выступает в качестве блокирующих барьеров для подвижности носителей заряда и приводит к увеличению сопротивления. В этой

работе С. Суми представлены результаты изучения механизма релаксации с использованием модульного анализа (рисунок 1.10). Поскольку спектры комплексного импеданса отражают компоненты с высоким сопротивлением, то эффекты, связанные с объёмом зерна, отсутствовали для образцов с высокими концентрациями Mn. Эффекты объёма зерна были выявлены и проанализированы с помощью модульного анализа. Модульный формализм подавляет поляризационные эффекты на границе раздела образец-электрод и, следовательно, спектры модуля описывают динамические свойства только объема (включая границы зерен) образца [35].

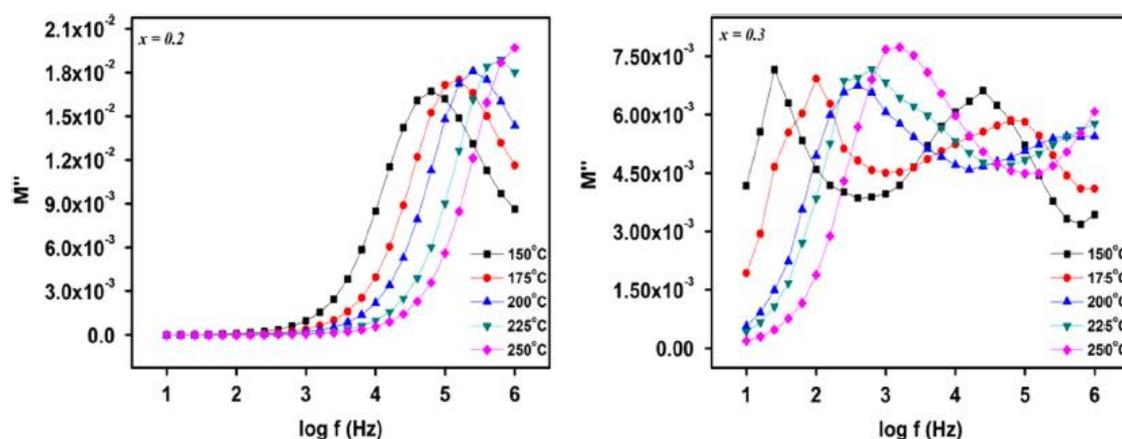


Рисунок 1.10 – Изменение мнимой части модуля  $M''$  с частотой для  $(\text{CaCe}_{1-2x}\text{Mn}_{2x})(\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Nb})\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.3$ ) при разных температурах [34]

Наличие единственного пика на частотной зависимости мнимой части модуля импеданса  $M''$  для состава  $x = 0.2$  представляет собой объемный (зерновой) вклад, в то время как вклады зерен и границ зерен можно четко видеть при  $x = 0.3$  [34]. Эффекты на границе зерен ограничены внутри низкочастотной области, а эффекты объёма зерен быстро выходят за пределы спектра, так что для температур более  $200^\circ\text{C}$  в спектре преобладают эффекты границы зерен. Диапазон частот ниже максимума  $M''$  представляют собой частоты, при которых носители заряда могут перемещаться на дальние расстояния, а на частотах выше максимума  $M''$ , носители заряда заключены в потенциальные ямы (захвачены дефектами) и могут выполнять только локализованное скачкообразное движение в коротком диапазоне [36]. Чёткий пик  $M''$  в соответствии с характерной релаксацией сдвигается в сторону

более высоких частот при повышении температуры. Сдвиг максимума  $M''$  соответствует релаксации проводимости. По результатам исследования авторов [34] способ (механизм) определения электрического переноса посредством локализованной или нелокализованной проводимости может быть выявлен с помощью формализма импеданса и модуля в результате совмещения их частотных зависимостей (рисунок 1.11).

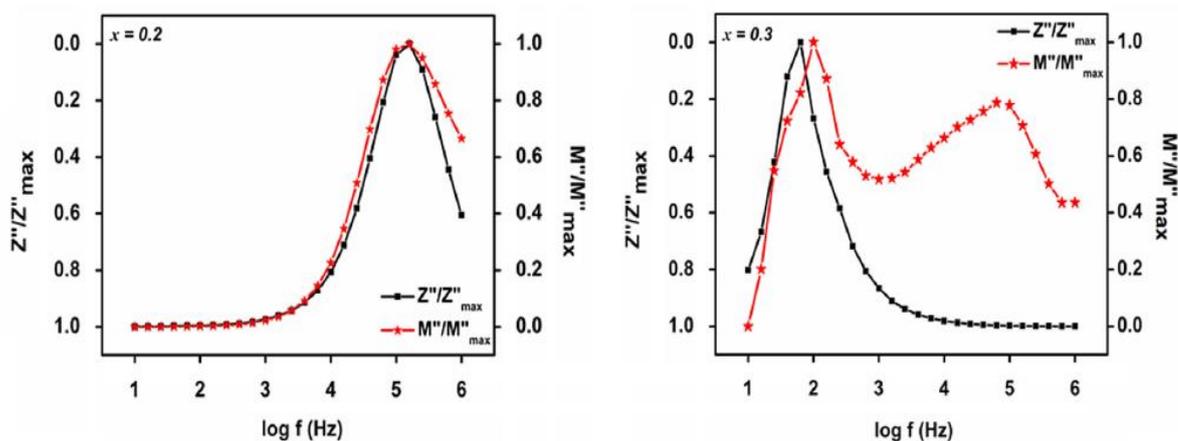


Рисунок 1.11 – Изменение нормированных параметров  $M''/M''_{\max}$  и  $Z''/Z''_{\max}$  от частоты при 175 °С для  $(\text{CaCe}_{1-2x}\text{Mn}_{2x})(\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Nb})\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2$  и  $0.3$ ) [34]

Полное перекрытие двух пиков нормированных параметров  $M''/M''_{\max}$  и  $Z''/Z''_{\max}$  при  $x = 0$  (не показано) и при  $x = 0.2$  (рисунок 1.11) предполагает дальнейшее перемещение носителей заряда при релаксации. С увеличением содержания Mn наблюдается отклонение от «идеального перекрытия», что является признаком отклонения от идеального (дебаевского) поведения. Таким образом, при использовании модульного формализма подтверждено преобладающее локализованное движение электронов при замещении Mn. Другие составы демонстрируют несколько иные положения пиков, указывающие на наличие как дальней, так и локализованной релаксации [37]. Только один пик, соответствующий границе зерен, можно наблюдать в  $Z''/Z''_{\max}$  при  $x = 0.3$ , тогда как спектр  $M''/M''_{\max}$  показывает два пика, соответствующие границе и объёму зерен. Для образца  $(\text{CaCe}_{1-2x}\text{Mn}_{2x})(\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Nb})\text{O}_{7-\delta}$  для  $x = 0.2$  выявлено частотнонезависимое поведение проводимости в диапазоне частот, увеличивающемся с ростом температуры (рисунок 1.12).

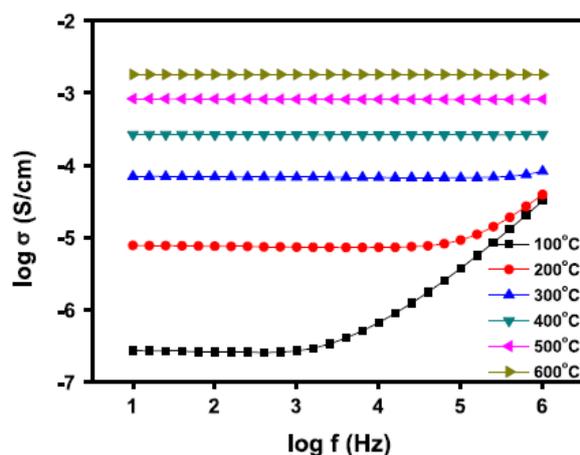


Рисунок 1.12 – Частотная зависимость проводимости при различных температурах для  $(\text{CaCe}_{1-2x}\text{Mn}_{2x})(\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Nb})\text{O}_{7-\delta}$  при  $x = 0.2$  [34]

Для анализа механизма проводимости на переменном токе часто используется универсальный закон, предложенный Йоншером, который применим к широкому кругу неупорядоченных твердых тел. Степенной закон Йоншера для электропроводности сформулирован в работе [38]:

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) + A\omega^n, \quad (1.1)$$

где  $\sigma(\omega)$  – полная проводимость,  $\sigma(0)$  – частотно-независимая проводимость, а коэффициент  $A$  и показатель  $n$  ( $0 < n < 1$ ) являются зависящими от температуры константами и определяются типом материала.

Частотно-зависимое поведение определяется перескоком электронов между заряженными дефектами. Эта частотная дисперсия проводимости хорошо объяснена моделью скачкообразной релаксации, предложенной Функе [39]. Согласно этой модели на низких частотах электроны претерпевают последовательное и успешное скачкообразное движение в течение периода времени, которое вносит вклад в частотно-независимую постоянную проводимости. С увеличением частоты наряду с успешными прыжками неудачные прыжки или прыжки назад также появляются в поле, и соотношение между успешными и неудачными прыжками создает дисперсию проводимости на высоких частотах при пониженных температурах. Предложено считать, что механизм проводимости в объеме зерен относится к скоррелированному барьерному скачкообразному типу.

## 1.4 Электрические свойства титанатов со структурой типа пироклора

Возникший первоначальный интерес к исследованию титанатов редкоземельных элементов со структурой пироклора был связан с предполагаемым наличием у них уникальных сегнетоэлектрических свойств при низких температурах, как у ниобата кадмия  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  со структурой кубического пироклора [40], а также достаточно высокой ионной проводимостью.

Интенсивно исследовались электрические свойства редкоземельных титанатов висмута со структурой пироклора. В 1979 году Уемацу и соавторы [41] впервые показали, что при высокой температуре проводимость  $\text{Y}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0 - 0.67$ ) в системе  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  кислород-ионная, а не электронная. Наиболее высокой проводимостью обладают разупорядоченные пироклоры, содержащие 40-45 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $\text{Y}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-\delta}$ ;  $x = 0.286-0.48$ ) Проводимость пироклора  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (33 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ )  $6 \times 10^{-4}$  См/см при 800 °С, что превышает проводимость флюорита  $\text{Y}_2\text{TiO}_5$  (50 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ )  $1 \times 10^{-4}$  См/см при той же температуре (рисунок 1.13).

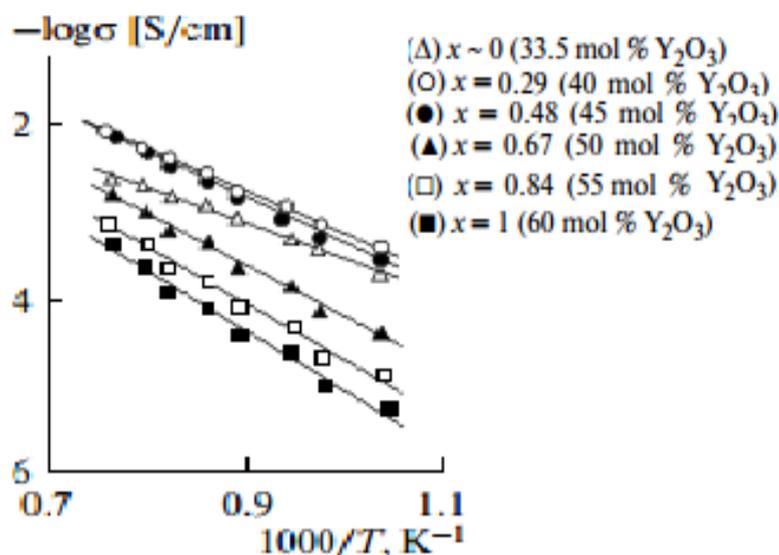


Рисунок 1.13 – Зависимость проводимости  $\text{Y}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0-0.67$ ) от обратной температуры [41]

В 1994-1995 Крамером и коллегами [42, 43] был синтезирован и охарактеризован  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  со структурой пироклора. Используя метод импедансной спектроскопии было показано, что при 1000 °С проводимость

$Gd_2Ti_2O_7$  является ионной и довольно низкой  $\sim 1 \times 10^{-4}$  См/см. Таким образом,  $Gd_2Ti_2O_7$  нельзя рассматривать как твердый электролит. Ионная проводимость пироксенов состава  $Gd_xTi_2O_7$  ( $1.72 \leq x \leq 2.1$ ) были изучены Мори и соавт. [44]. Согласно полученным результатам эти материалы обладают низкой проводимостью на воздухе  $\sim 1.8 \times 10^{-4}$  См/см при  $1000^\circ\text{C}$ , и, следовательно, не могут рассматриваться в качестве твердых электролитов.

Измерения электрического сопротивления титанатов РЗЭ, включая титанаты иттрия, самария, лантана, скандия, проводились Бриксером [45]. Величина электропроводности указывает на преобладающий ионный тип проводимости, обусловленный диффузией заряженных ионов. Автором получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости титанатов РЗЭ, автор отметил высокие значения диэлектрической постоянной соединений при комнатной температуре ( $\epsilon \sim 30-40$ ).

В работе Циотера и соавторов [46] методом Печини синтезированы материалы со структурой пироксена состава  $M_2Ti_2O_7$  ( $M - Y, Gd, Sm$ ). Объемную проводимость образцов оценивали методом импедансной спектроскопии (рисунок 1.14).

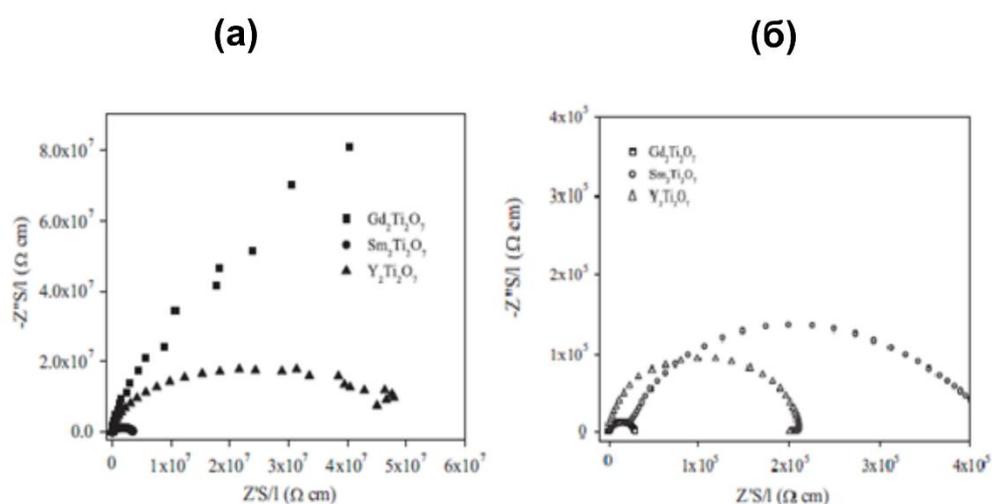


Рисунок 1.14 – Графики Найквиста участков электрохимического импеданса для  $M_2Ti_2O_7$  соединений, измеренных при  $400^\circ\text{C}$  на воздухе (а) и в 2 %  $H_2$  в Ar (б) [46]

Отклики образцов различны в наблюдаемом диапазоне частот. Для описания спектров импеданса использовали эквивалентную схему ( $R-CPE$ ), включающую резистор параллельно с элементом постоянной фазы. Постоянные времени  $Gd_2Ti_2O_7$  и  $Y_2Ti_2O_7$  можно отнести к объемной проводимости, их емкость составляет  $(4.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-11}$  Фсм<sup>-2</sup> и  $(1.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-11}$  Фсм<sup>-2</sup> соответственно. Вероятно, что зернограничные и электродные процессы являются слишком медленными, чтобы быть обнаруженными в этих случаях. Вместе с тем у  $Sm_2Ti_2O_7$  обнаружено две постоянных времени, импеданс-спектр для  $Sm_2Ti_2O_7$  показывает два вклада: объёмный и по границам зерен. Среди исследованных титанатов  $M_2Ti_2O_7$  ( $M - Y, Gd, Sm$ ) образец  $Sm_2Ti_2O_7$  также обладает самым низким сопротивлением. Для всех образцов наблюдается уменьшение сопротивления в восстановительной атмосфере, величина которого зависит от природы  $A$  катиона. Частота релаксации на воздухе увеличивается в порядке  $Gd_2Ti_2O_7 < Y_2Ti_2O_7 < Sm_2Ti_2O_7$  (рисунок 1.15), аналогично увеличению электропроводности. При 400 °С на воздухе частота релаксации  $Gd_2Ti_2O_7$  находится за пределами нижней границы исследуемого диапазона частот.

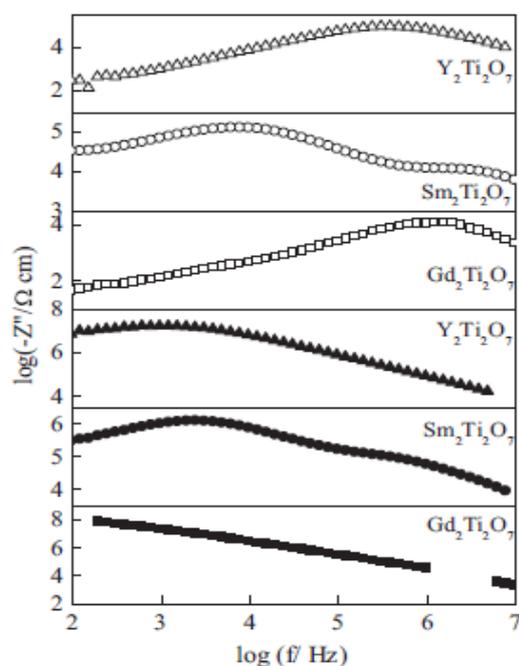


Рисунок 1.15 – Частотная зависимость мнимого импеданса для  $M_2Ti_2O_7$ . Измерения при 400 °С на воздухе (полные символы) и 2 %  $H_2/Ar$  смеси (пустые символы) [46]

Наличие широких и асимметричных пиков на графике  $\log(-Z'') - \log f$  (рисунок 1.15) указывает на распределение времени релаксации [47]. Это согласуется с наличием вогнутых полудуг на графиках Найквиста, часто приписываемых гомогенным образцам. В восстановительной атмосфере с уменьшением сопротивления образцов наблюдается сдвиг частот релаксации в сторону более высоких значений. Самое высокое смещение частоты релаксации показывает  $Gd_2Ti_2O_7$ , далее следует  $Y_2Ti_2O_7$ , в то время как для  $Sm_2Ti_2O_7$  можно заметить очень небольшие сдвиги для частот релаксации, соответствующих процессам как по объему, так и по границам зерен. Увеличение температуры также приводит к изменениям в частотах релаксации в сторону более высоких значений, соответствующее и объему, и границе зерен.

Анализ аррениусовских зависимостей объемной проводимости  $M_2Ti_2O_7$  ( $M - Y, Gd, Sm$ ) от температуры на воздухе (рисунок 1.16а) и в восстановительной атмосфере (рисунок 1.16б) показал, что пироксид  $Sm_2Ti_2O_7$  характеризуется самой высокой проводимостью в исследованном диапазоне температур и самой низкой энергией активации проводимости, в то время как  $Gd_2Ti_2O_7$  обладает самой низкой проводимостью и характеризуется самой высокой энергией активации (таблица 1.1).

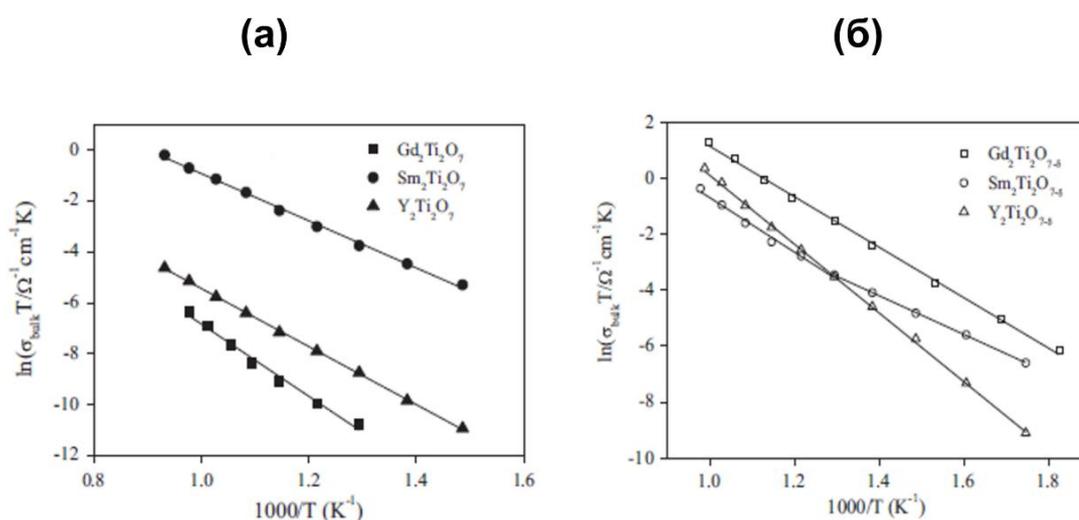


Рисунок 1.16 – Температурная зависимость объемной проводимости  $M_2Ti_2O_7$  на воздухе (а) и в восстановительной атмосфере (б) [46]

Поскольку процесс объемной проводимости на воздухе (при высоких парциальных давлениях кислорода) для всех исследованных образцов обладает высокой энергией активации, автор [46] делает вывод о преобладании кислород-ионной проводимости.

Таблица 1.1 – Значения энергии активации объемной проводимости на воздухе и в восстановительной атмосфере для  $M_2Ti_2O_7$  [46]

Формула	$E_a$ , эВ		
	воздух	$H_2/Ar$	
		< 500 °C	> 500 °C
$Gd_2Ti_2O_7$	1.22	0.77	0.77
$Sm_2Ti_2O_7$	0.81	0.59	0.84
$Y_2Ti_2O_7$	0.94	1.06	1.06

В некоторых работах [48-50] было показано, что кислород-ионная проводимость ряда пироксенов при высоких температурах определяется образованием в структуре достаточного количества кислородных вакансий и наличием подвижных анионов кислорода, за счет которых при повышении температуры осуществляется прыжковый механизм проводимости. На упорядоченность структуры пироксена  $A_2B_2O_7$  и количество вакансий влияют такие факторы как соотношение ионных радиусов катионов  $A^{3+}$  и  $B^{4+}$  и ковалентность связи  $B-O$  [51]. Увеличение соотношения  $r_{A^{3+}}/r_{B^{4+}}$  и увеличение ковалентности связи  $B-O$  приводит к упорядоченности в пироксенах. Неэмпирические расчёты Хиао и соавт. [52] показали, что ковалентность связи  $Ti-O$  в  $Gd_2Ti_2O_7$  выше, чем в  $Sm_2Ti_2O_7$ , и меньше чем в  $Y_2Ti_2O_7$  [53]. Из-за небольшой разницы соотношения  $r_{A^{3+}}/r_{B^{4+}}$  для этих двух титанатов со структурой пироксена автор предполагает, что ковалентность связи  $Ti-O$  является определяющим фактором упорядоченности пироксена. Поэтому пироксен  $Gd_2Ti_2O_7$  более упорядоченный, чем  $Sm_2Ti_2O_7$ , что согласуется с более низкой проводимостью  $Sm_2Ti_2O_7$  на воздухе. Тем не менее, наиболее важным фактором, влияющим на упорядочение структуры, является соотношение  $r_{A^{3+}}/r_{B^{4+}}$ . Поэтому пироксен

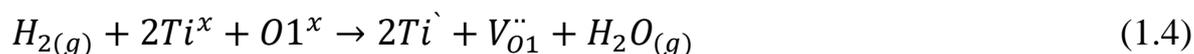
$Y_2Ti_2O_7$  более неупорядоченный и его проводимость на воздухе ниже, чем для  $Gd_2Ti_2O_7$ .

Ионную проводимость в пирохлорах  $M_2Ti_2O_7$  на воздухе связывают с образованием анионных дефектов Френкеля. Этот тип дефектов состоит в смещении кислорода, расположенного в позициях  $48f$  ( $O1$ ) или  $8a$  ( $O2$ ) в незанятые позиции  $8b$  ( $O3$ ), последняя из которых рассматривается как междоузлие [47]:



Пирзада и др. [54] смоделировали кислород-ионную проводимость в структуре пирохлора. Ионная проводимость осуществляется с помощью прыжкового механизма: ионы кислорода перепрыгивают с занимаемой позиции  $48f$  на вакантную позицию  $48f$  вдоль  $\langle 100 \rangle$ . Такой путь является наиболее энергетически выгодным.

В восстановительной атмосфере наблюдается сильное увеличение объемной проводимости для  $Gd_2Ti_2O_7$  и  $Y_2Ti_2O_7$  за счет уменьшения энергии активации проводимости (рисунок 1.16б и таблица 1.1). Увеличение объемной проводимости в восстановительной атмосфере связано с изменением степени окисления титана  $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$  и, вследствие этого, увеличением концентрации ионных и электронных носителей заряда, такое поведение характерно для проводников  $n$ -типа [55]. Кислородные вакансии создаются в основном в позициях  $O1$ , поскольку связи ионов  $O1$  в решетке являются более слабыми, чем связи анионов  $O2$  [56]:



Для каждой вакансии  $O1$  два катиона  $Ti^{4+}$  восстанавливается до  $Ti^{3+}$  для компенсации заряда.

В работах [49, 50, 57] показано, что образованию кислородных вакансий в пирохлорах  $R_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_{7-\delta}$  ( $R - Y, Gd$ ) и  $(Yb_{1-x}Sc_x)Ti_2O_{7-\delta}$  способствует близость катионных радиусов заселяющих позиции катионов. В структуре пирохлора  $Ln_2M_2O_{7-\delta}$  возникновение дефектов в катионной подрешетке структуры

способствует появлению дополнительных кислородных вакансий в позиции O2 (48f). Как сообщалось Крамером и Туллером [42] гетеровалентное замещение гадолиния на кальций в пирохлоре  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.1$ ) приводит к увеличению его ионной проводимости на три порядка величины: с  $2 \cdot 10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-2}$  См/см при температуре 740 °С.

Важным способом влияния на дефекты, разупорядочение и электрофизические свойства является гетеровалентное допирование. В одной из работ Шляхтиной А.В. и соавторов [58] были синтезированы методом соосаждения и керамическим методом образцы состава  $(\text{Yb}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $(\text{Yb}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $x = 0; 0.05; 0.1$ ) и исследованы их электрические свойства (рисунок 1.17).

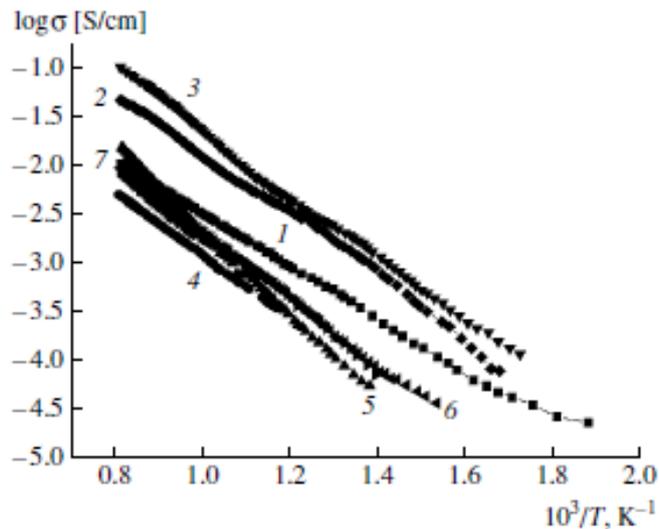


Рисунок 1.17 – Температурная зависимость проводимости при 1 МГц для (1)  $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , (2)  $(\text{Yb}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , (3)  $(\text{Yb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , (6)  $(\text{Yb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , (7)  $(\text{Yb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , синтезированные керамическим методом; (4)  $(\text{Yb}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , (5)  $(\text{Yb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , синтезированные методом соосаждения [58]

Представленные результаты (рисунок 1.17) свидетельствуют о том, что среди полученных материалов  $(\text{Yb}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $(\text{Yb}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.05; 0.1$ ) самыми высокими значениями проводимости  $\sim 0.1$  См/см при 1000 °С и  $4 \cdot 10^{-2}$  См/см при 740 °С характеризуется состав  $(\text{Yb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , синтезированный керамическим методом при 1400 °С. Образцы  $(\text{Yb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $(\text{Yb}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , полученные методом соосаждения при 1400 °С, имеют более низкую проводимость при 740 °С:

$1.25 \cdot 10^{-3}$  и  $2.5 \cdot 10^{-3}$  См/см соответственно. Гетеровалентное замещение иттербия барием приводит к значительным искажениям структуры пирохлора. Электропроводность пирохлоров состава  $(Yb_{1-x}Ba_x)_2Ti_2O_7$  ( $x = 0.05; 0.1$ ), приготовленных из механоактивированных смесей, практически не зависит от уровня допирования и составляет  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  См/см при  $740^\circ\text{C}$ .

Распределение атомов допирующих элементов в двух катионных позициях структуры пирохлора (антиструктурное разупорядочение) наблюдалось в соединениях оксида висмута с оксидами элементов (Nb, Ti, Sn, и др.) [59-63].

#### 1.4.1 Диэлектрическое поведение титаната висмута $Bi_2Ti_2O_7$

Титанат висмута  $Bi_2Ti_2O_7$  со структурой типа пирохлора привлекает внимание исследователей в связи с интересным сочетанием практически полезных свойств: высокой диэлектрической константой, низкими диэлектрическими потерями, относительно низкими температурами синтеза. Исследование диэлектрических свойств недопированного в *A* и *B* позициях кубического пирохлора  $Bi_2Ti_2O_7$  представляет особый интерес, так как позволяет выделить необходимые условия для диэлектрической релаксации в пирохлорах. В работе Рота и соавторов [64] установлено, что пирохлоры могут демонстрировать диэлектрическую релаксацию даже при отсутствии сильно поляризуемого катиона в позиции *A* и (или) элементов с неподеленной электронной парой. Моделирование показало, что для  $Bi_2Ti_2O_7$  характерно разупорядочение за счет смещения атомов из своих позиций [11, 65, 66], причем наличие замещающих катионов не является обязательным требованием для такого разупорядочения. Расчеты, полученные с помощью теории функционала плотности (DFT), продемонстрировали возможность атомных (ионных) скачков внутри эквивалентных кристаллографических позиций  $Bi_2Ti_2O_7$ , характеризующихся низкой энергией активации [66]. Было показано, что атомные смещения являются необходимым условием для релаксации. В таблице 1.2 представлены составы пирохлоров, в которых установлена релаксация и её возможные причины.

Таблица 1.2 – Возможные причины релаксации в пироклорах разного состава [66]

	Сильная поляризация <i>A</i> позиции	Атомные смещения	Замещение в <i>A</i> позиции	Замещение в <i>B</i> позиции	Диэлектрическая релаксация
$(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$	да	да	да	да	да
$(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Ta}_{1.5})\text{O}_7$	да	да	да	да	нет
$(\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_{0.5})(\text{Mg}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$	да	да	да	да	да
$\text{Bi}_{1.56}\text{Fe}_{1.09}\text{Nb}_{1.15}\text{O}_7$	да	да	да	да	да
$\text{Ca}_{1.46}\text{Ti}_{1.46}\text{Nb}_{1.03}\text{O}_7$	нет	да	да	да	да
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [67]	да	да	нет	нет	да

В работе [11] представлено исследование диэлектрического поведения  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  без замещений в *A* и *B* позициях структуры пироклора. Получены относительно высокие значения диэлектрической проницаемости при комнатной температуре  $\varepsilon' = 128$  при 1 кГц,  $\varepsilon' = 115$  при 500 кГц и низкие значения тангенса диэлектрических потерь  $\tan\delta < 0.01$ . Диэлектрическая проницаемость возрастает с понижением частоты. Некоторые авторы в своих работах сообщают о наличии сегнетоэлектрических свойств пироклора  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [15, 16]. Однако, Су и Лу в своей работе [17] не получили петлю гистерезиса, характерную для сегнетоэлектриков, а возможность сегнетоэлектрического поведения может быть обусловлено присутствием примесных фаз  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ .

Температурные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости пироклоров ниобата  $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$  (BZN) и титаната  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  при фиксированной частоте показаны на рисунке 1.18а для BZN и на рисунке 1.18б, в для  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [1]. В замещенных висмутсодержащих ниобатах (пироклорах) максимум реальной части диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon_r'$ ) относительно острый и кривые на разных частотах, как правило, сходятся при высокой температуре. Для BZN авторами наблюдалась низкотемпературная частотная дисперсия диэлектрической релаксации, максимум  $\varepsilon''$  смещается в сторону более высоких температур при увеличении частоты, величина потерь при

$T_m$  (температура, при которой наблюдается максимум  $\varepsilon''$ ) и ширина пика потерь возрастает с ростом частоты.

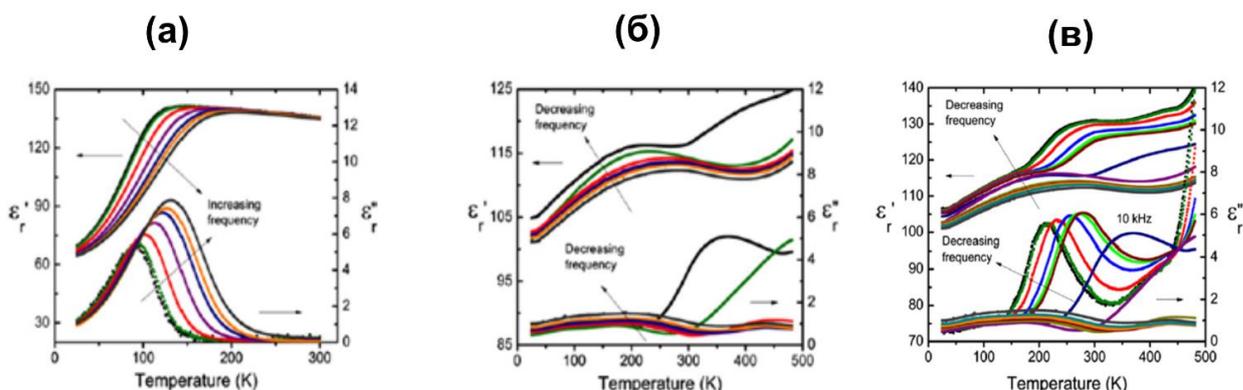


Рисунок 1.18 – Температурная зависимость мнимой и действительной части диэлектрической проницаемости при частотах 10 кГц – 2 МГц для BZN (а) и  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (б), при частотах 80 Гц – 2 МГц для  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (в) [1]

Как видно на рисунке 1.18б для титаната висмута такое поведение диэлектрической проницаемости не характерно: кривые остаются разделенными и пик диэлектрической проницаемости смягчается. Форма пика диэлектрических потерь не соответствует типичному пику от процессов релаксации. Тем не менее, для  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  можно выявить сходные черты с другими пироклорами: сдвиг  $T_m$  в область более высоких температур с увеличением частоты и увеличение диэлектрических потерь при более высокой частоте. Таким образом, подтверждается, что в  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  наблюдается диэлектрическая релаксация. В работе [66] представлены результаты расчетов, подтверждающих прыжковый механизм возникновения диэлектрической релаксации за счет переходов между эквивалентными позициями при смещении атомов висмута, возникающими в результате понижения кубической симметрии. Наблюдение диэлектрической релаксации в титанате висмута указывает, что атомные смещения в позициях структуры пироклора являются ключевым фактором её релаксации.

Вблизи комнатной температуры относительная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon'$  для  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  достигает плато или широкого максимума (за исключением низких частот, например, при 10 кГц) и не сопровождается откликом в мнимой части, как и в случае BZN. Диэлектрическая проницаемость  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

при разных частотах не сходится к общему значению как в VZN при частоте 10 кГц (самая низкая частота на рисунке 1.18в) и наблюдается начало пика мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon''$ . Увеличение проводимости препятствует дальнейшему анализу. При низких частотах (менее 10 кГц) имеет место диэлектрическая релаксация. Форма кривых потерь не соответствует наблюдаемой картине для VZN, в Vi-содержащих пирохлорах пики потерь также появляются при низкой температуре, что не относится к  $\text{Vi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , предполагая другое происхождение релаксации. Диэлектрическая проницаемость в  $\text{Vi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  начинает уменьшаться при относительно высоких температурах в отличие от VZN (и многих других известных Vi-содержащих пирохлоров). В результате анализа диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь в области температур 400-600 К для мнимой части диэлектрической проницаемости признаков релаксации обнаружено не было (рисунок 1.19). Тем не менее, наблюдается чёткое изменение этой величины вблизи 512 К при отсутствии фазовых изменений.

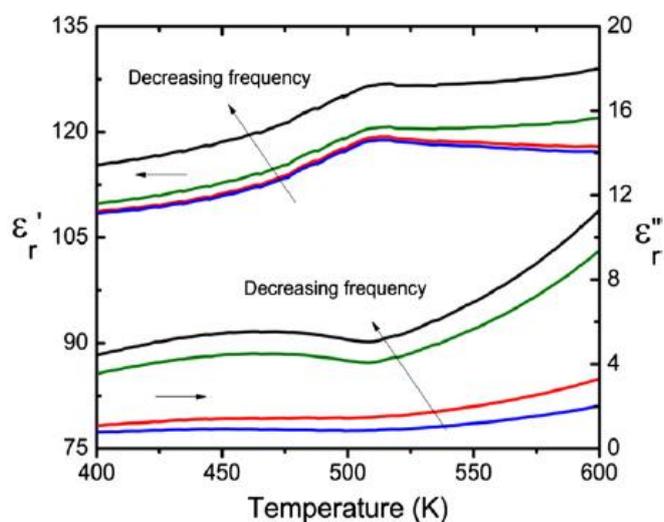


Рисунок 1.19 – Температурная зависимость мнимой и действительной части диэлектрической проницаемости  $\text{Vi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  при 80, 100, 500 и 1000 кГц [1]

На примере необычного характера диэлектрического отклика  $\text{Vi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  можно дифференцировать проводимость и релаксацию с использованием частотно-зависимых участков электрического модуля, сопротивления, проводимости и тангенса угла диэлектрических потерь (рисунок 1.20а-г).

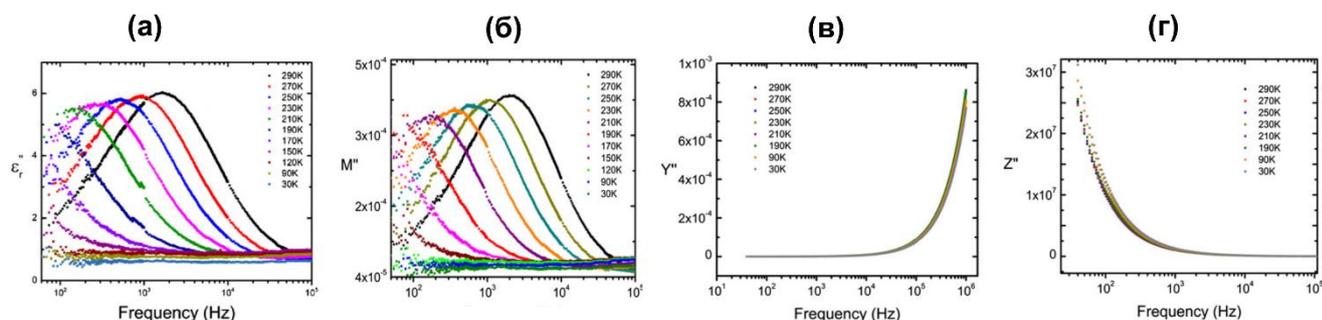


Рисунок 1.20 – Частотная зависимость  $\tan\delta$  (а),  $M''$  (б),  $Y''$  (в),  $Z''$  (г)  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  при различных температурах [1]

На рисунке 1.20а до 150 К максимум мнимой части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''$  отсутствует, при  $T > 150$  К пик  $\varepsilon''$  становится яснее, а при 290 К – зависимость  $\varepsilon''$  показывает типичную форму пика релаксации в представленном диапазоне частот. При 290 К на зависимости  $M''(f)$  виден четкий пик (рисунок 1.20б), в то время как  $Z''$  в том же диапазоне частот не проходит через максимум (рисунок 1.20г). Из анализа частотных зависимостей диэлектрических функций очевидно, что в  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  происходит релаксация. Для  $\varepsilon''$  и  $M''$  (рисунок 1.20а, б) отображаются пики на аналогичных частотах в отличие от  $Y''$  и  $Z''$  (рисунок 1.20в-г). Действительная часть диэлектрической проницаемости увеличивается с двумя видимыми плато при температурах выше 200 К (рисунок 1.18б, в) [1]. Это постепенное увеличение диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon_r'$ ) наряду с поведением пика ( $\varepsilon''$ ) доказывает, что релаксация имеет место. Тем не менее, отличием  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  от типичной релаксорной диэлектрической керамики, такой как BZN [68], является то, что релаксация происходит на частотах ниже  $10^4$  Гц, что, как правило, связывают с механизмом пространственной поляризации [69]. Если это явление связано с пространственной поляризацией, а не дипольной или ионной, как показано для BZN, то становится очевидным, что на механизмы релаксации в  $\text{Bi}$ -,  $\text{Nb}$ -содержащих пироклорах в большей степени влияет химическое замещение. В пироклорах с замещением в обеих позициях ( $A$  и  $B$ ) аналогичные энергии активации и характеристические частоты были вычислены из уравнения Аррениуса (0.112–0.259 эВ и  $10^{12}$ – $10^{15}$  Гц) [29, 32, 69-71]. В пироклорах с заменой только в позиции  $B$  установлены энергии активации 0.319–0.559 эВ и частоты  $10^{16}$ – $10^{20}$  Гц

[33, 72]. В противоположность этому титанат висмута – соединение без химического замещения, имеет энергию активации 0.16 эВ [1], которая хорошо вписывается в первую группу, тем не менее, характеристическая частота ( $9.91 \cdot 10^5$  Гц) отличается на порядок величины, по сравнению с любым другим Вi-содержащем пирохлором и, следовательно, она не может рассматриваться как эквивалент дипольной диэлектрической релаксации. Исследование диэлектрической релаксации в Ca-Ti-(Nb, Ta)-O пирохлорах [64] показало, что присутствие неподелённых электронных пар или высокополяризуемых катионов, таких как  $\text{V}^{3+}$  не является необходимым условием для возникновения релаксации, так как в этих пирохлорах присутствуют атомные смещения и замещающие катионы. В работе Турнера [1] анализ диэлектрических свойств  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  показал, что сочетание атомных смещений и высокой поляризуемости катионов в А позиции не достаточно для того, чтобы возникла диэлектрическая релаксация в соответствии с дипольным или ионным механизмом, как установлено для Вi-, Nb-содержащих пирохлоров.

В работе Буша, Таланова [67] впервые были измерены диэлектрические свойства монокристалла  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , а также показано, что диэлектрическая релаксация описывается эмпирическим законом Фогеля-Фулчера, что характерно для канонических релаксоров.

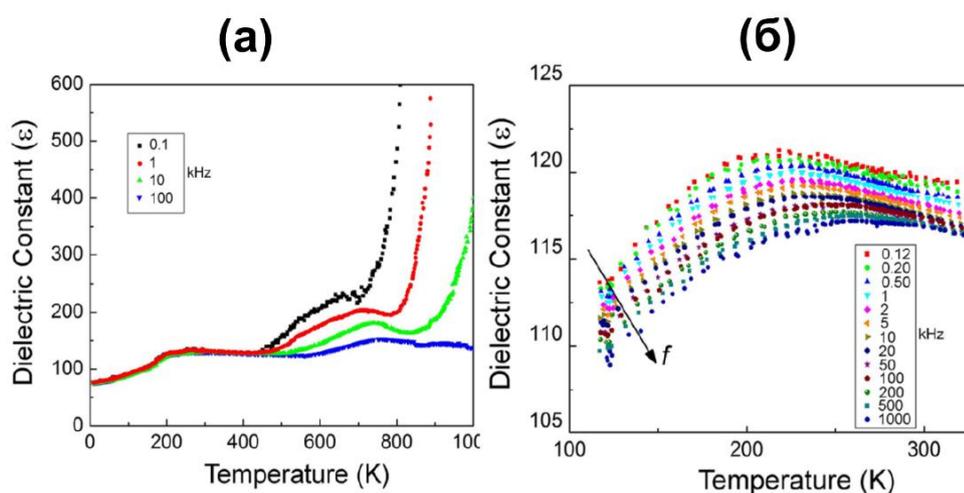


Рисунок 1.21 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристалла  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , измеренные при охлаждении (а), ступенчатая частотно-зависимая аномалия монокристалла  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (б) [67]

На рисунке 1.21а показана температурная зависимость диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) монокристалла  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , измеренная на разных частотах при охлаждении. Выявлено две диэлектрических аномалии: сильно релаксирующий максимум при  $T = 500\text{-}800$  К и ступенчатая частотно-зависимая аномалия при  $T \approx 200$  К. Высокотемпературная аномалия характеризуется значительным сдвигом максимальной температуры ( $T_m$ ) (более 150 К) с частотой. Ступенчатая частотно-зависимая аномалия наблюдается при  $T = 220$  К при  $f = 1$  кГц (рисунок 1.21б), что сравнимо с предыдущими результатами, полученными на керамических образцах [1, 11]. Максимальные значения  $\epsilon \sim 116$  (при  $f = 500$  кГц), а  $\tan\delta < 0,01$ , что также очень близко к результатам в указанных работах, где  $\epsilon = 115$  [11]. Полученные экспериментальные результаты хорошо описываются эмпирическим уравнением Фогеля-Фулчера:

$$f = f_0 \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{k \cdot (T_m - T_{VF})}\right], \quad (1.5)$$

где  $f_0$  – частота попыток преодоления потенциального барьера,  $E_a$  – энергия активации,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T_{VF}$  – температура Фогеля-Фулчера.

В каноническом релаксоре  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  эти параметры имеют четкое физическое значение –  $T_{VF}$  связана с температурой замерзания динамики дипольной переориентации и перехода в релаксорное состояние при охлаждении [73]. Однако закон Фогеля–Фулчера для зависимости  $T_m$  от частоты может выполняться и в системах без замораживания динамики диполей [74]. Для установления реального механизма диэлектрической релаксации в  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  по мнению авторов необходимо исследование температурной зависимости, времени релаксации, а также функции распределения в широком диапазоне частот. В случае монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  рассчитанная величина  $f_0 \sim 10^{12}$  находится в пределах порядка фононной частоты и сравнима с результатами, полученными для других Bi-содержащих пироксенов (BZN) из анализа Аррениуса [30, 29, 67, 75]. Значение  $E_a = 0.11$  эВ для монокристалла  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  выше, чем значение, определенное для канонического релаксора  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  ( $E_a = 0.071$  эВ [14]) и релаксорных сегнетоэлектриков со спонтанным переходом в сегнетоэлектрическое состояние.

Использование для описания частотных зависимостей  $T_m$  уравнения Фогеля-Фулчера позволило продемонстрировать значительное отклонение поведения  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  от модели некоррелированных (или слабо коррелированных) диполей, подчиняющейся уравнению Аррениуса.

#### 1.4.2 Электрические свойства допированных титанатов висмута со структурой пирохлора

Исследования допированных титанатов висмута оказываются полезными для преодоления термодинамической нестабильности  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , а также для изучения влияния структурного разупорядочения на диэлектрические свойства. Введение определенных количеств некоторых металлов, способных занимать *A* и *B* позиции структуры пирохлора  $A_2B_2O_7$ , приводит к повышению термической устойчивости допированных титанатов висмута [76, 77], а также в зависимости от характера и количества допанта влияет на свойства соединения.

В 2012 году были получены керамическим методом марганецсодержащие титанаты висмута со структурой пирохлора [78]. Анализ профиля рентгенограммы методом Ритвельда показал, что атомы марганца распределяются как в позиции висмута, так и в позиции титана, что увеличивает стабильность кристаллической структуры пирохлора марганецсодержащих титанатов висмута и способствует образованию твердых растворов в достаточно широком концентрационном диапазоне. При увеличении концентрации марганца с  $x = 0.8$  до  $x = 1.1$  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  $\text{Bi}_{1.45}\text{Mn}_{1.1}\text{Ti}_{1.45}\text{O}_{6.18}$ . В то же время область дисперсии расширяется примерно до одной декады частоты. Результаты исследований указывают на электронно-ионный тип проводимости.

Железосодержащие допированные титанаты висмута  $\text{Bi}_{1.6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  со структурой пирохлора были получены керамическим методом в концентрационном диапазоне  $0.08 \leq x \leq 0.40$ . Установлено, что атомы железа преимущественно занимают позиции висмута, но с увеличением содержания

железа ( $x > 0.3$ ) часть атомов занимает позиции титана [79]. Методом Мёссбауэровской спектроскопии установлено, что все атомы железа находятся в степени окисления +3, однако они характеризуются различным типом ближайшего окружения. Установлено, что проводимость железосодержащих титанатов висмута смешанная (электронно-ионная) и зависит от частоты налагаемого поля при температурах 300-700 К (рисунок 1.22а). С ростом температуры эта зависимость становится менее выраженной, а при температурах выше 800 К проводимость образцов не зависит от частоты.

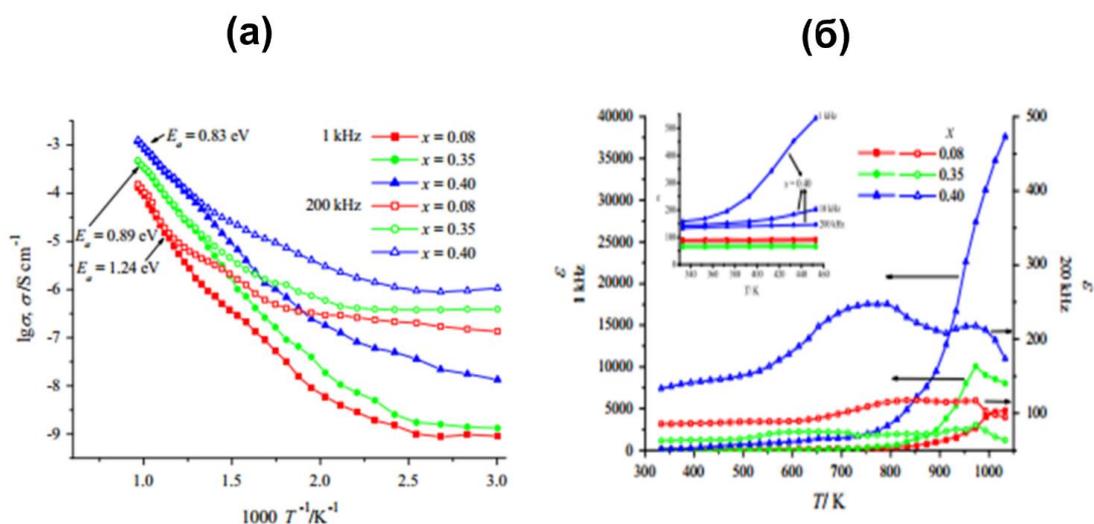


Рисунок 1.22 – Температурная зависимость проводимости  $\text{Bi}_{1.6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  при 1 кГц и 200 кГц (а); диэлектрической постоянной  $\text{Bi}_{1.6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  от температуры при 1 кГц (полные значки) и при 200 кГц (пустые значки) (б). На вставке температурная зависимость диэлектрической проницаемости при  $T < 450$  °С [79]

Более интенсивное увеличение проводимости в области высоких температур наряду с сильной поляризацией образцов, проявляющейся в резком увеличении диэлектрической проницаемости, и величина энергии активации проводимости указывают на преобладание кислород-ионной проводимости при температурах выше 500 °С (рисунок 1.22б).

Медьсодержащие титанаты висмута  $\text{Bi}_y\text{Cu}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  со структурой пироклора были получены керамическим методом в концентрационном диапазоне  $1.4 \leq y \leq 2$  и  $0.08 \leq x \leq 0.6$  [20]. Методом NEXAFS установлено, что атомы меди находятся в виде  $\text{Cu}^{2+}$ . Показано, что атомы меди распределяются в двух катионных позициях

(*A*, *B*) в структуре пирохлора в исследуемом концентрационном диапазоне. Возможно формирование соединений с частично вакантными *A* позициями. Незначительная часть атомов меди восстанавливается до  $\text{Cu}^+$ . Распределение атомов меди в позициях висмута (*A* позиции) и титана (*B* позиции) наряду с дефицитом висмута по отношению к стехиометрическому мольному соотношению в образцах приводит к повышению степени кислородного дефицита, связанного с подвижными ионами кислорода ( $\text{O}'$ ) и является причиной возникновения кислород-ионной проводимости. Медьсодержащие титанаты висмута обладают электронной и кислород-ионной проводимостью с высокой долей электронной проводимости, вследствие чего общая проводимость увеличивается с ростом содержания меди в образцах (рисунок 1.23). Значения проводимости  $\text{Bi}_{1.55}\text{Cu}_{0.61}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  близки к значениям проводимости  $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [42, 58, 80, 81] и  $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  [6] и с практически одинаковыми энергиями активации. Величина ионной проводимости в исследованных образцах определяется уровнем недостатка кислорода  $\text{O}'$ , который растет с увеличением содержания меди.

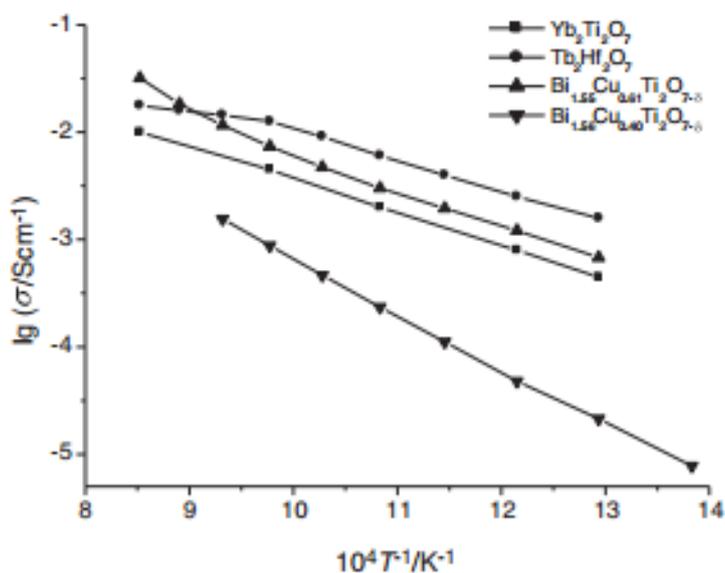


Рисунок 1.23 – Температурная зависимость проводимости синтезированных медьсодержащих титанатов висмута со структурой пирохлора  $\text{Bi}_{1.55}\text{Cu}_{0.61}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{1.56}\text{Cu}_{0.40}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ , а также  $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  [20]

Исследование проводимости от парциального давления кислорода дает дополнительную информацию о её характере. На рисунке 1.24 представлена зависимость проводимости медьсодержащих титанатов висмута со структурой пирохлора от парциального давления кислорода при 750 °С.

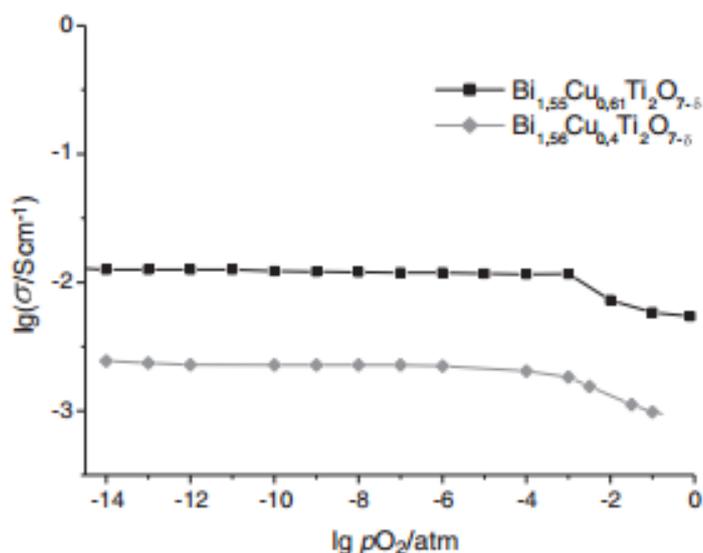


Рисунок 1.24 – Зависимость проводимости образцов  $\text{Bi}_{1.55}\text{Cu}_{0.61}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{1.56}\text{Cu}_{0.40}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  от  $\lg p_{\text{O}_2}$  при 750 °С [20]

Значения проводимости пирохлоров  $\text{Bi}_{1.56}\text{Cu}_{0.40}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Bi}_{1.55}\text{Cu}_{0.61}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  в диапазоне средних значений  $p_{\text{O}_2}$  остаются постоянными и увеличиваются с содержанием меди от  $2.5 \cdot 10^{-3}$   $\text{С}\cdot\text{см}^{-1}$  до  $12.6 \cdot 10^{-3}$   $\text{С}\cdot\text{см}^{-1}$ . Очевидно, что эти значения соответствуют ионной (кислородной) проводимости соединений. Проводимость обоих образцов возрастает с уменьшением  $p_{\text{O}_2}$  от 0.21 до  $1 \cdot 10^{-4}$  атм. Это может быть связано с частичным восстановлением ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$  при образовании дополнительных кислородных вакансий. Зависимости проводимости от  $p_{\text{O}_2}$  были идентичны в обоих измерениях при откачке и закачке кислорода в систему [82]. Это показывает, что все структурные изменения в пирохлорах являются обратимыми и эти материалы стабильны в широком диапазоне парциальных давлений кислорода.

В работе [83] были получены хромсодержащие титанаты висмута со структурой пирохлора  $\text{Bi}_{1.6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{6.4+1.5x}$  ( $0.016 \leq x \leq 0.16$ ), исследовано состояние атомов хрома, а также электрические и магнитные свойства соединений.

Установлено, что атомы хрома преимущественно распределяются в позициях висмута. Диэлектрическая константа  $\text{Bi}_{1.6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{6.4+1.5x}$  ( $0.016 \leq x < 0.16$ ) оказалась ниже, чем у титаната висмута  $\varepsilon(\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7) = 128$  [11]. Заметное увеличение диэлектрической проницаемости наблюдается при температурах выше 500 К (рисунок 1.25) и возрастает с увеличением содержания хрома в образце. В диапазоне температур выше 800 К энергия активации проводимости для образцов с различным содержанием хрома составляет  $\sim 0.59$  эВ. Резкое увеличение диэлектрической проницаемости наблюдается в этом диапазоне температур, что возможно связано с ионной проводимостью.

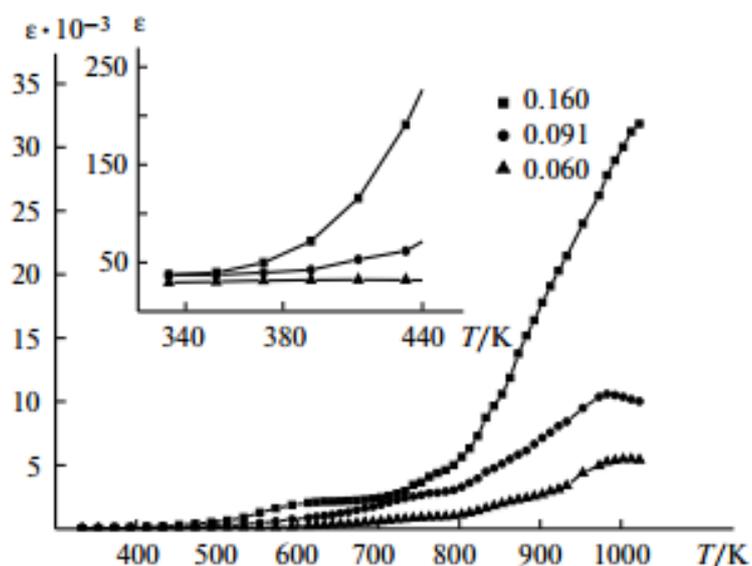


Рисунок 1.25 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости при 1 кГц для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{6.4+1.5x}$  ( $0.016 \leq x \leq 0.16$ ) [83]

В работах [84, 85] представлены результаты синтеза, изучения структуры и электрофизических свойств титанатов висмута  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M = \text{In}, \text{Li}$ ) [84]. Электрофизические свойства допированных титанатов висмута изучались методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот  $1-10^6$  Гц. Проводимость полученных литийсодержащих титанатов висмута варьируется в области от  $10^{-9}$  до  $10^{-3}$  См/см в интервале температур 200-750 °С (рисунок 1.26).

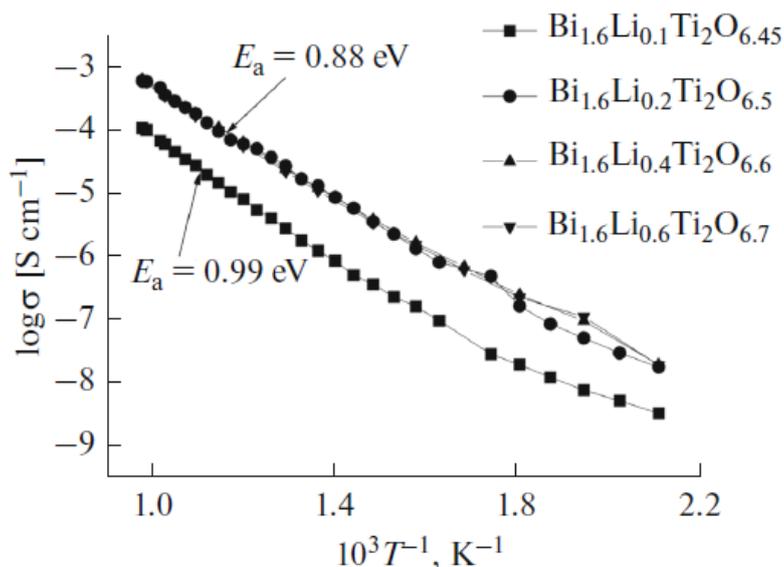
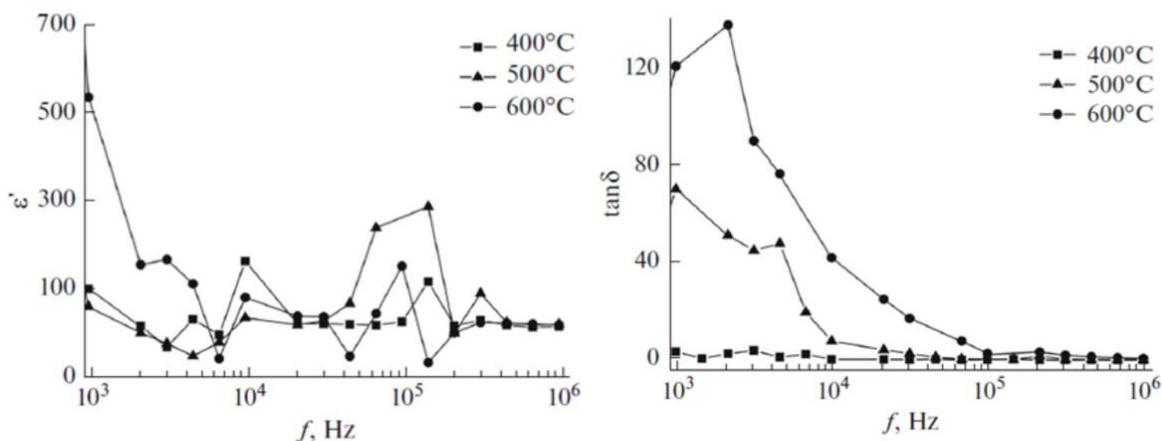


Рисунок 1.26 – Температурная зависимость общей проводимости  $\text{Bi}_{1.6}\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  при 1 кГц [84]

В диапазоне температур до  $\sim 400$  °С проводимость преимущественно электронного типа с энергией активации 0.40 эВ. При более высоких температурах энергия активации проводимости колеблется от 0.88 до 1.47 эВ и соответствует энергии, необходимой для активации кислород-ионной проводимости с помощью прыжкового механизма. Для легированных литием титанатов висмута электропроводность возрастает по мере увеличения содержания лития от  $x = 0.1$  до  $x = 0.2$  и затем становится независимой от его количества, что можно объяснить гетеровалентным характером замещения, в результате которого образуется заметная доля кислородных вакансий в отличие от изовалентного замещения висмута индием при  $x < 0.4$ . Для  $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  общая проводимость возрастает с увеличением содержания индия [84], а энергия активации уменьшается во всем температурном диапазоне, что автор связывает с увеличением доли электронной составляющей проводимости, когда часть ионов индия  $\text{In}^{3+}$  занимает положение титана  $\text{Ti}^{4+}$  ( $x > 0.4$ ). Для обоих образцов  $\varepsilon'$  уменьшается с увеличением частоты и при  $f > 100$  кГц практически не зависит от частоты и температуры (рисунок 1.27). Достаточно высокие значения реальной части диэлектрической проницаемости для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Li}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  при  $f < 10$  кГц связывают с силами поляризационных процессов.

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


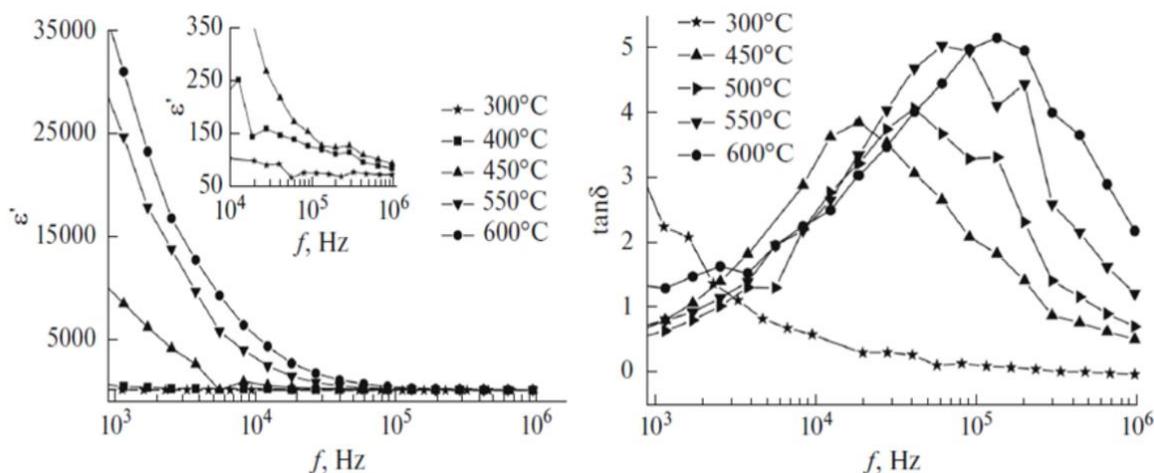
$$\text{Bi}_{1.6}\text{Li}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5} \text{ (б)}$$


Рисунок 1.27 – Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\tan\delta$ ) при разных температурах для  $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$  (а) и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Li}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (б) [84]

В низкочастотном диапазоне ( $f < 10$  кГц) также наблюдается высокая дисперсия тангенса угла диэлектрических потерь для  $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$  (рисунок 1.27а). В высокочастотном диапазоне ( $f > 100$  кГц)  $\tan\delta$  уменьшается и становится независимым от температуры и частоты при 400-500 °С. Для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Li}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  наблюдаются максимум тангенса угла диэлектрических потерь в частотном диапазоне 10 кГц – 1 МГц (рисунок 1.27б), который сдвигается в область высоких частот с ростом температуры, что свидетельствует о диэлектрической релаксации в образце [86].

Модульный анализ диэлектрических характеристик  $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Li}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  в температурном диапазоне 300-600 °С выявил максимумы  $M''$ , которые с повышением температуры смещаются в область высоких частот (рисунок 1.28).

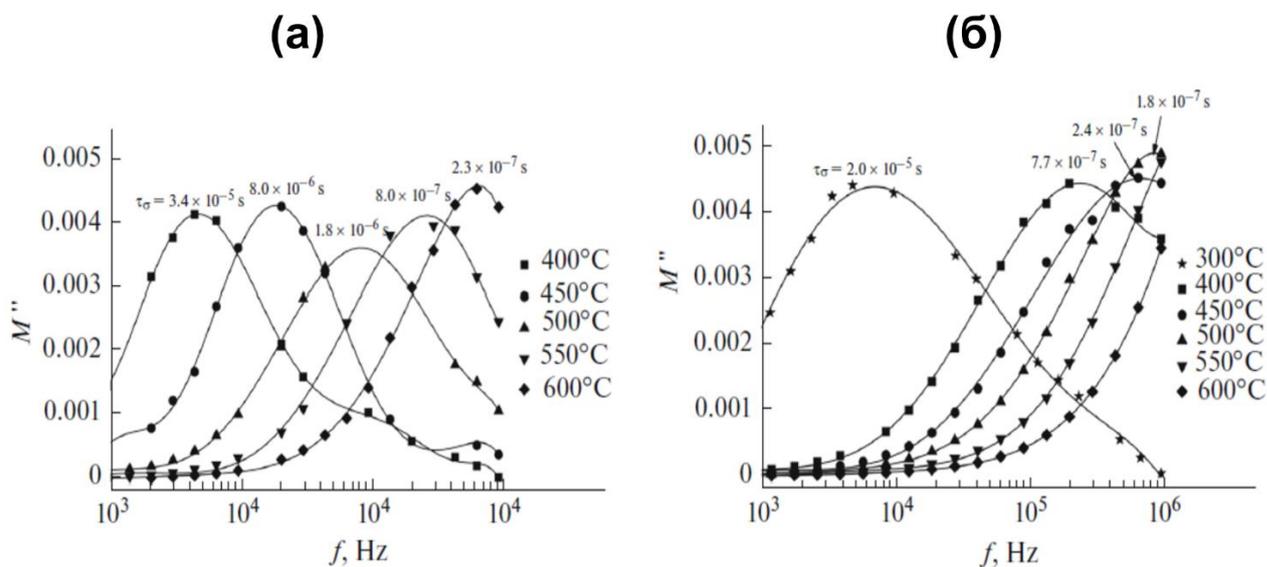


Рисунок 1.28 – Частотная зависимость мнимой части электрического модуля для  $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$  (а) и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Li}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (б) [84]

Высота и ширина пика зависимости  $M''(f)$  почти не зависят от температуры, поэтому динамические процессы в образцах имеют один и тот же тип. Ширина пика на половине высоты для  $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$  составляет  $< 1.2$  декады логарифма частоты, что близко к значению, типичному для дебаевского максимума (1.14 порядка частоты). Для литийсодержащего образца наблюдается сильное смещение максимумов  $M''$  в высокочастотную область (рисунок 1.28б), что соответствует меньшим (примерно на порядок) временам релаксации при данной температуре. Это подтверждает, что поляризационные эффекты связаны со скачкообразным механизмом транспорта ионов кислорода в образцах как было показано ранее для  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$  [87]. Для стехиометрического  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  диэлектрическая релаксация наблюдается в низкотемпературной области ( $T < 25$  °С) и авторы объясняют это явление поляризацией пространственного заряда, а не дипольным или ионным разупорядочением [1].

### 1.4.3 Протонная проводимость соединений

Протонпроводящие системы привлекают к себе большое внимание в течение последних десятилетий как потенциальные материалы для электролитов в высокотемпературных топливных элементах и паровых электролизерах или смешанных электронно-протонных проводниках в газоразделительных мембранах [88]. В центре внимания как претенденты в протонопроводящие электролиты в течение многих лет были системы со структурой перовскита [89-92], например,  $\text{Sr}_2(\text{Sc,Nb})\text{O}_{6-\delta}$ ,  $\text{Ba}_3(\text{Ca,Nb})\text{O}_{9-\delta}$  [93],  $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{Ln}$  – трехвалентные редкоземельные катионы) [94], акцепторно-легированные [95] и  $\text{BaZrO}_3$  [96, 97], которые показали довольно высокие значения протонной проводимости  $\sim 10^{-3}$  См/см в диапазоне средних температур (до 600 °С). Концентрация протонных дефектов в данных соединениях повышается за счет акцепторного легирования. Протоны, распределяясь в структуре оксидов, становятся подвижными при высоких температурах, что приводит к протонной проводимости [98].

Соединения со структурой пирохлора представляют интерес для дальнейшего понимания механизма протонной проводимости с точки зрения особенностей структуры пирохлора: за счет двух подрешеток с различным кислородным окружением. Несмотря на большое количество исследований, связанных с высокой кислород-ионной проводимостью в системах со структурой пирохлора  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  [42, 99-101], мало работ посвящено исследованию протонной проводимости.

Исследования протонной проводимости в пирохлорах были сосредоточены на акцептор-допированных производных  $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , где  $\text{Ln}$  – лантаноиды и Y, а B – Zr и Ti. В работе [102] авторы пришли к выводу о зависимости протонной проводимости в пирохлоре  $\text{Ln}_{1.96}\text{Ca}_{0.04}\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Ln}$  – La, Sm и Yb) от размера лантаноидов. Для 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  $\text{Sm}_2\text{Sn}_{1.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{7-\delta}$  сообщается о повышении объемной проводимости в атмосфере влажного воздуха при температурах до 550 °С, что характеризует значительный уровень протонной проводимости в пирохлорах [51]. Самый высокий уровень протонной проводимости наблюдается при легировании в A позиции для  $\text{Sm}_{1.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$ , в

сухой атмосфере образец характеризуется смешанной электронно-ионной проводимостью. Электронно-дырочная проводимость доминирует в атмосфере сухого воздуха у образцов  $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и  $\text{Sm}_2\text{Sn}_{1.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{7-\delta}$ , значения проводимости на два порядка ниже, чем у  $\text{Sm}_{1.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$  (рисунок 1.29). Недопированный образец  $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и допированный в B позиции  $\text{Sm}_2\text{Sn}_{1.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{7-\delta}$  демонстрируют значительную протонную проводимость во влажном воздухе при низких температурах (200-500 °C). Неожиданное увеличение проводимости нелегированного образца  $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  во влажном воздухе обсуждается в контексте структурного беспорядка и возможного заполнения анионных позиций структуры пирохлора  $\text{OH}^-$  группами.

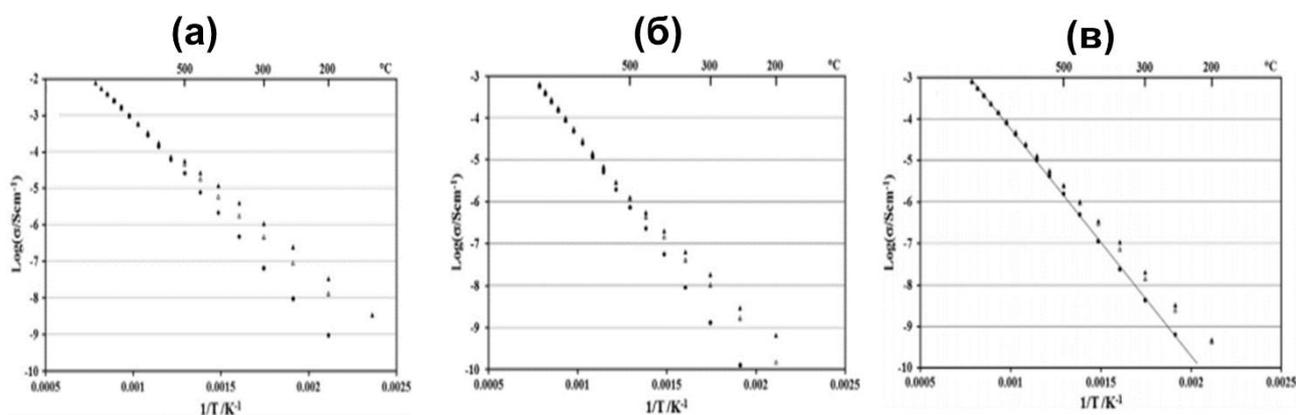


Рисунок 1.29 – Температурная зависимость проводимости  $\text{Sm}_{1.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$  (а),  $\text{Sm}_2\text{Sn}_{1.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{7-\delta}$  (б) и  $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  (в) в атмосфере сухого (●) и влажного (▲) воздуха и в атмосфере  $\text{D}_2\text{O}$  (Δ) [51]

В работе Хан и соавт. [103] была исследована проводимость в цирконатах лантана со структурой пирохлора  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , допированных Sc, Y, Nd, Sm и Gd в позиции Zr, изучена взаимосвязь между содержанием Y и протонной проводимостью. Среди образцов, легированных различным содержанием Y, пирохлор  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1})_2\text{O}_{7-\delta}$  показал самую высокую объемную проводимость  $3.68 \cdot 10^{-4}$  См/см при 600 °C в атмосфере влажного  $\text{H}_2$ .

В работе [104] было представлено исследование, основанное на теории переходного состояния, механизма протонной проводимости цирконата лантана  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  со структурой пирохлора, который характеризуется высокой протонной

проводимостью при допировании кальцием в позиции лантана ( $6.8 \cdot 10^{-4}$  См/см при 873 K) [105] среди редкоземельных пироксидов ( $RE_2X_2O_7$ , где  $RE$  – La, Nd, Sm, Yb, Gd, Y, а  $X$  – Ti, Sn, Zr, Ce). Было оценено влияние взаимодействия допанта-протона на подвижность протонов и проводимость для различных катионов щелочноземельных металлов (Mg, Ca, Sr, Ba) в позициях La и Zr и ионов иттрия (Y) в позициях Zr. Результаты расчетов показали высокий потенциал оксидов со структурой пироксидов в качестве протонных проводников с точки зрения протонной подвижности, близкой по величине к современным перовскитам. Локальное координационное окружение кислородных ионов, т.е. искаженный октаэдр по ионам Zr и La вокруг O1 против правильного тетраэдра La вокруг O2 может привести к различию в положении и энергии протонов вокруг них [104]. Показано, что предпочтительнее для протонов связанные вершинами ионы O1, а не изолированные O2, и что протонпроводящая сеть располагается вдоль октаэдрической подрешетки  $ZrO_6$  в структуре пироксидов. Такая избирательность протонов была отмечена и в других сложных оксидах, например, для  $La_3NbO_7$  и  $LaP_3O_9$  [106, 107]. В случае с замещением в позиции La кажущаяся энергия активации имеет тенденцию к уменьшению с увеличением ионного радиуса допирующей примеси, а ионный радиус порядка 1 Å дает минимум энергии активации для замещения Zr. Для любой допирующей примеси энергия узлов, как правило, ниже вокруг допанта, что означает то, что протоны стабилизируются вокруг допанта за счет электростатического взаимодействия, другими словами, захвачены допирующей примесью. Определена энергия активации в допированных Ca пироксидов  $\sim 0.6-0.7$  эВ, в допированных Y  $\sim 0.7-0.9$  эВ. Различия в энергиях активации могут быть обусловлены тем, что часть допанта может находиться на поверхности зерен, что уменьшит концентрацию в объеме, кроме того, допанты могут образовывать кластерные структуры в кристаллической решетке. Оба фактора могут изменить эффект протонного захвата, что приводит к различной подвижности протонов и проводимости.

Помимо дефектов катионной подрешетки в структуре пироклора  $A_2B_2O_{7-\delta}$  присутствуют вакансии кислорода (уравнения 1.6, 1.7):



При гетеровалентном замещении в позиции катионов возможно возникновение несобственной (примесной) проводимости, в результате чего образуются «полезные» вакансии кислорода, способствующие реализации протонного переноса. При этом концентрация возникающих протонных носителей напрямую зависит от количества вакансий в структуре сложного оксида. Согласно литературным данным в протонпроводящих сложных оксидах водород локализуется на ионах кислорода, образуя гидроксильные группы ( $OH^-$ ) [108].

Сложные оксиды со структурой пироклора могут быть перспективны в качестве протонных проводников из-за низкого потенциального барьера для протонной проводимости и невысоких значений энергий ассоциации с допантом, как, например, в  $La_2Zr_2O_7$ .

### **1.5 Оптические свойства допированных титанатов висмута со структурой пироклора**

Титанат висмута со структурой типа пироклора  $Bi_2Ti_2O_7$  (ВТО) и его твердые растворы являются перспективными фотоактивными соединениями в диапазоне видимого света, что было предсказано в ходе первопринципных расчетов [109-114]. Авторы определили, что ширина запрещенной зоны  $Bi_2Ti_2O_7$  находится в диапазоне 2.58-3.28 эВ [14, 115, 116].

Существует несколько преимуществ титаната висмута  $Bi_2Ti_2O_7$  в качестве фотокатализатора, среди которых – способность образовывать нестехиометрические соединения. Структура пироклора пригодна для допирования различными элементами, что влияет на электронную структуру

получаемых соединений и, следовательно, на электропроводность [109, 114, 117, 118]. Кроме того, допирование позволяет управлять подвижностью электронов/дырок. Титанат висмута  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  является широкополосным полупроводником, его зона проводимости и валентная зона имеют подходящие уровни энергии для создания фотокатализаторов эффективного типа с гетеропереходом между  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и другими полупроводниками (например,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) [113, 119-125]. В работе [126] было предсказано теоретически и доказано экспериментально, что нестехиометрические пирохлоры  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_{7-1.5x}$  ( $x = 0, 0.5$ ) представляют собой широкополосные полупроводники, обладающие способностью быть фотокаталитически активными при облучении видимым светом. Оптимизированные кристаллические структуры моделей ВТО, а также допированные соединения, были использованы для дальнейшего анализа электронной структуры и оптических свойств. Согласно электронной зонной структуре  $\text{Bi}_{1.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.25}$  характеризуется прямым Г-Г и непрямым К-Г электронным переходом с энергиями запрещенной зоны 2.92 и 2.87 эВ соответственно (рисунок 1.30а). Для  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  наблюдается прямой электронный переход X-X с  $E_g^{np} = 3.42$  эВ (рисунок 1.30б). Известно, что полупроводники с прямым переходом запрещенной зоны являются более эффективными фотокатализаторами. Вероятность прямых переходов намного выше, чем не прямых, поскольку в них участвуют только электроны и фотоны, а в не прямых дополнительно принимают участие фононы.

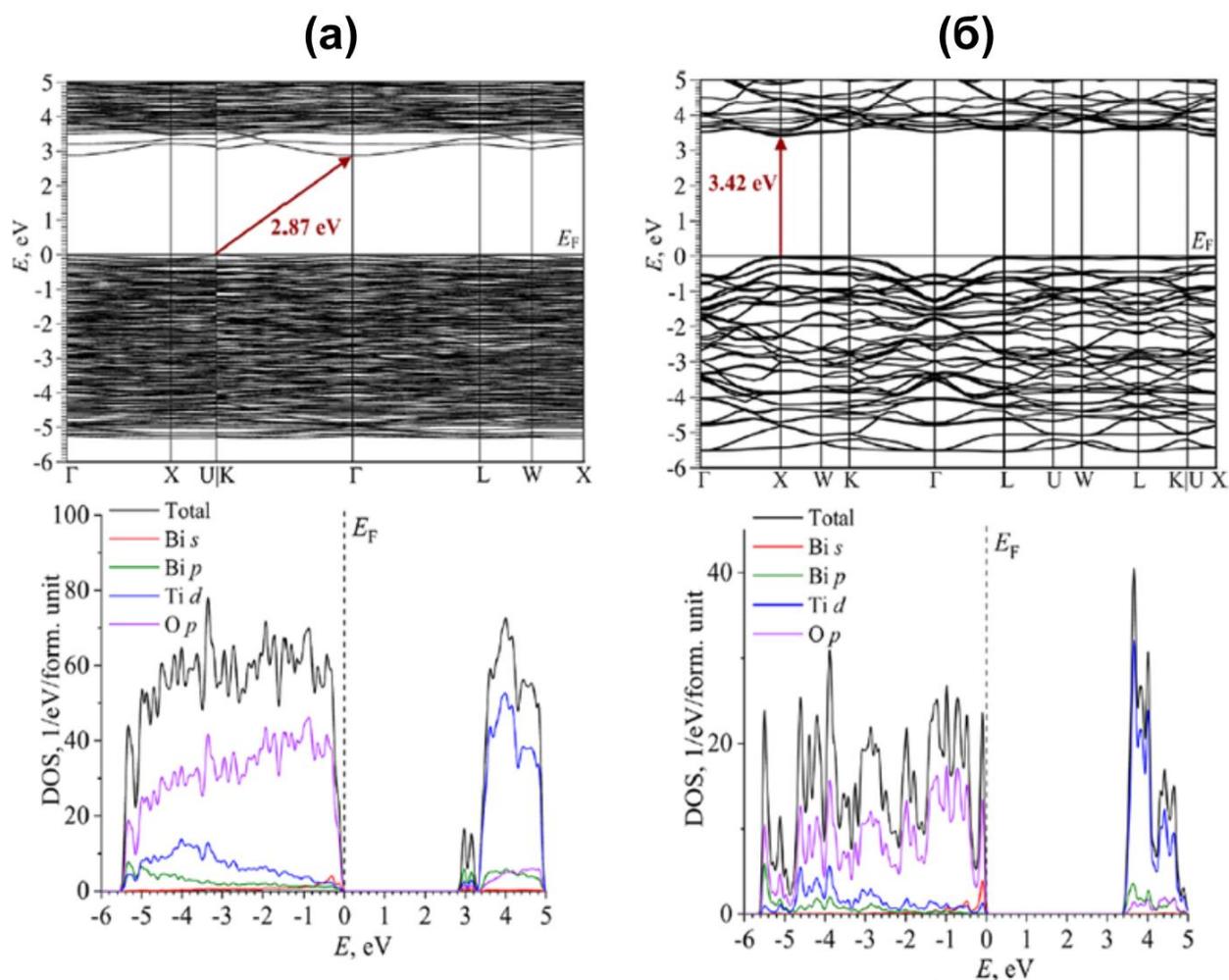


Рисунок 1.30 – Электронные зонные структуры, полная и частичная плотности состояний для моделей  $\text{Bi}_{1.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.25}$  (а) и  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (б) (уровень Ферми установлен на 0 эВ) по HSE03 расчёту [126]

Плотность состояний DOS для пирохлоров  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_{7-1.5x}$  ( $x = 0, 0.5$ ) аналогичны друг другу, валентные зоны состоят из основного вклада орбиталей O 2p, перекрывающихся с орбиталями Ti 3d, и примеси орбиталей Bi 6s и 6p. Доминирующий вклад в зону проводимости приходится на 3d-состояния Ti. Кроме того, перекрытие орбиталей O 2p с незанятыми орбиталями Bi 6p также происходит в зоне проводимости. Другие атомные орбитали вносят очень низкий вклад в плотность состояний. Экспериментальные значения оптической ширины запрещенной зоны были оценены с помощью метода Тауца (рисунок 1.31б, вставка). Ширина запрещенной зоны прямого и непрямого электронного переходов составляют 2.92 и 2.87 эВ для  $\text{Bi}_{1.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.25}$  и ширина запрещенной зоны прямого электронного переходов 3.42 эВ для  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Похожие результаты были получены

в работе [112] с использованием в расчёте электронной структуры гибридного функционала HSE06 – значения запрещенной зоны прямых переходов пироксидов  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_{1.75}\text{Ti}_2\text{O}_{6.62}$  составляют 3.7 и 3.4 эВ соответственно.

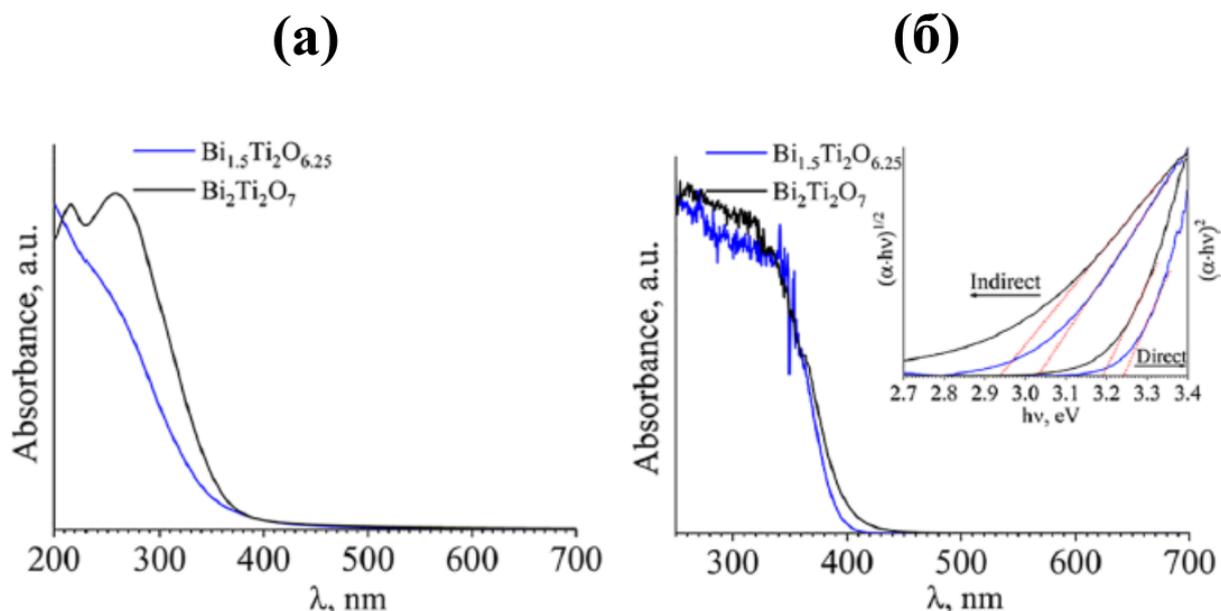


Рисунок 1.31 – УФ–видимые спектры поглощения  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_{7-1.5x}$  ( $x = 0, 0.5$ ): (а) расчет DFPT/HSE03; (б) эксперимент. Графики Тауца экспериментальных данных показаны на вставке [126]

В работе [2] описаны экспериментальные и рассчитанные (DFT-HSE03) оптоэлектронные свойства пироксидов состава  $\text{Bi}_{1.6}\text{Li}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Bi}_{1.5}\text{Na}_{0.125}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ . Данные хорошо согласуются между собой, а соединения характеризуются как широкозонные полупроводниковые материалы. На рисунке 1.32 представлена электронная структура, включая энергетические полосы, общую и частичную плотности состояний  $\text{Bi}_{1.5}\text{Li}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

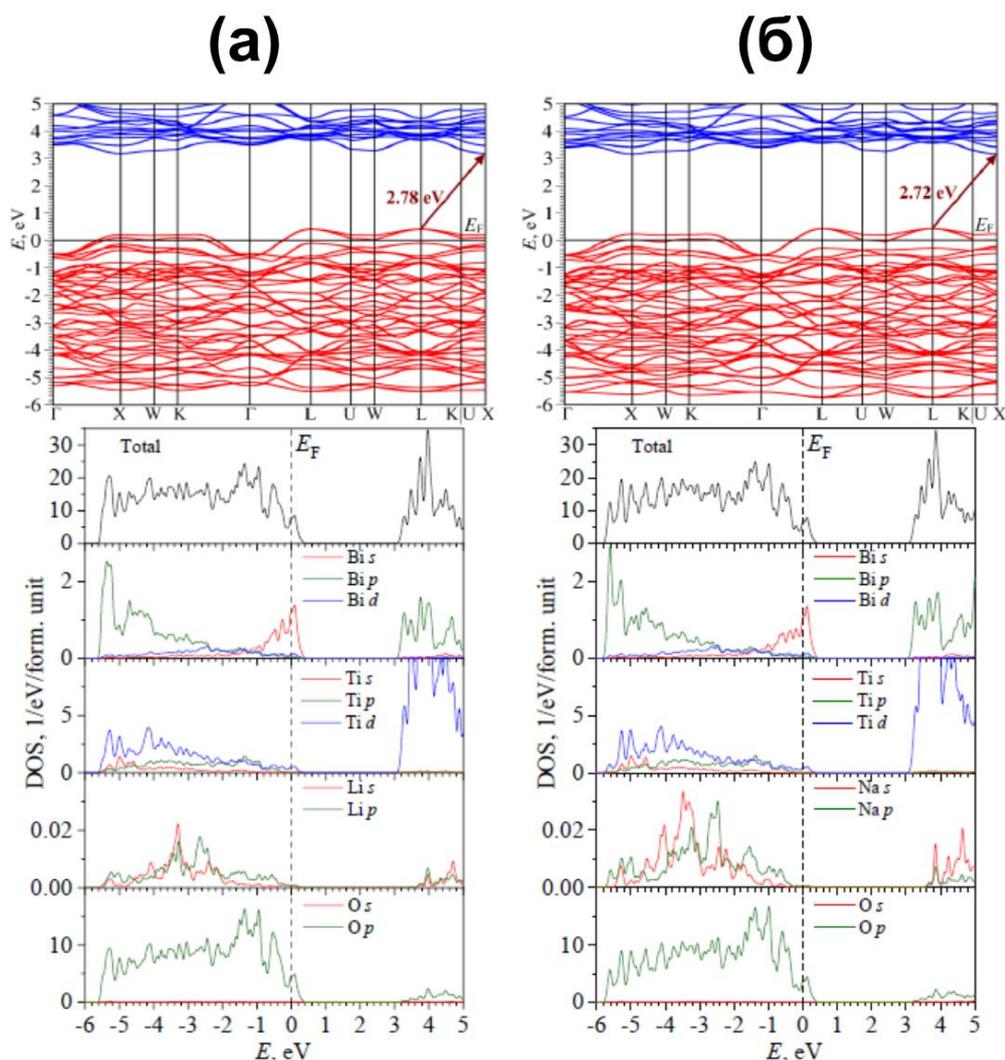


Рисунок 1.32 – Электронные зонные структуры, полная и частичная плотности состояний для моделей  $\text{Bi}_{1.5}\text{Li}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  (а) и  $\text{Bi}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  (б) (уровень Ферми установлен на 0 эВ) в функционале HSE03 [2]

Из-за наличия нескольких максимумов в верхней части валентной зоны и нижней части зоны проводимости электронные межзонные переходы могут быть как прямого, так и непрямого типа. В соединениях  $\text{Bi}_{1.6}\text{Li}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Bi}_{1.5}\text{Na}_{0.125}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  может осуществляться как прямой электронный переход X-X с  $E_g^{\text{пр}} = 2.97$  эВ и  $E_g^{\text{пр}} = 2.93$  эВ, так и не прямой электронный переход L-X с  $E_g^{\text{непр}} = 2.76$  эВ и  $E_g^{\text{непр}} = 2.72$  эВ соответственно. Как показано в DOS картине, перекрытие орбиталей Ti 3d, O 2p с примесью орбиталей Bi 6s и Bi 6p дает основной вклад в формирование валентной зоны для обеих моделей. Зона проводимости образуется из-за перекрытия орбиталей O 2p с незаполненными орбиталями Bi 6p и Ti 3d. Атомы Li

и Na, расположенные в узлах A структуры пирохлора, вносят свои *s*-, *p*-состояния в валентные зоны и зоны проводимости, хотя их содержание невелико. Гетеровалентное замещение  $\text{Bi}^{3+}$  на  $\text{Li}^+(\text{Na}^+)$  приводит к смещению максимума валентной зоны вверх в запрещенную зону, образуя примесные состояния из-за отсутствия двух электронов. Экспериментальные спектры поглощения представлены на рисунке 1.33.

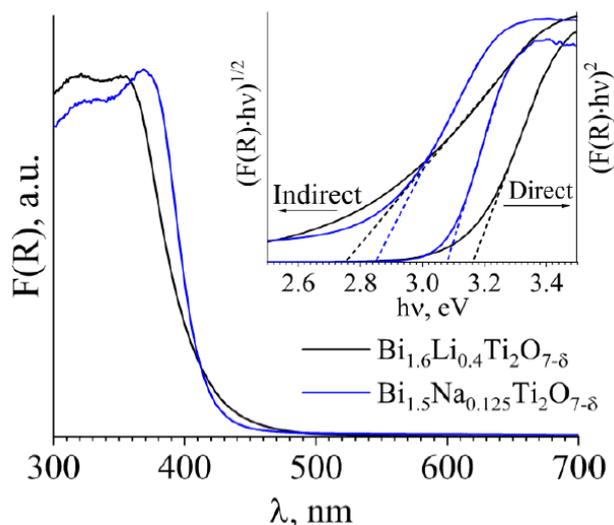


Рисунок 1.33 – Экспериментальные спектры поглощения пирохлоров титаната висмута, легированных Li и Na [2]. Соответствующие зависимости Тауца показаны на вставке

Край полосы поглощения  $\text{Bi}_{1.5}\text{Na}_{0.125}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  расположен на  $\sim 460$  нм, в то время как для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Li}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  он смещен в красный свет на 5 нм. Этот сдвиг может привести к уменьшению ширины запрещенной зоны при переходе от Li-легирования к Na-легированию. На основе зависимостей Тауца определены значения запрещенной зоны прямых и непрямых переходов, которые составляют  $E_g^{\text{пр}} = 3.08$  эВ и  $E_g^{\text{непр}} = 2.85$  эВ для  $\text{Bi}_{1.5}\text{Na}_{0.125}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $E_g^{\text{пр}} = 3.16$  эВ и  $E_g^{\text{непр}} = 2.75$  эВ для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Li}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  [2].

Обзор научной литературы показал, что допированные титанаты висмута в настоящее время интенсивно исследуются как перспективные материалы для различных электронных устройств, имеют потенциал в качестве электронно-ионных, протонных проводников и фотокатализаторов. Структура пирохлора  $A_2B_2O_7$  допускает значительные вариации в соотношении ионных радиусов

катионов  $A$  и  $B$ , что отражается на количестве структурных дефектов и, соответственно, влияет на функциональные свойства соединений. Допирование также повышает устойчивость термодинамически нестабильного титаната висмута  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Диэлектрическая проницаемость пироксенов замещенных ниобатов висмута со структурой пироксена рассматривается как результат проявления ионной и электронной поляризации. Концентрация и природа допанта влияет на вклад ионов в диэлектрическую проницаемость, поскольку разные катионы в одной позиции имеют разные значения ионных радиусов и поляризуемости. Изменение концентрации и соотношения этих катионов в образце ведет к различным значениям диэлектрической проницаемости и в случае допированных титанатов висмута.

Определение концентрационной области формирования структуры пироксена в Na-, Mg-, Zn-, Y-допированных титанатах висмута, изучение влияния распределения допантов на оптические, электрофизические свойства титанатов висмута в сравнении и механизмы переноса заряда является целью и задачами настоящего исследования.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1 Синтез Na-, Mg-, Zn-, Y-содержащих титанатов висмута

Образцы допированных титанатов висмута  $\text{Bi}_{2-y}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Mg}, \text{Zn}; y = 0; 0.4; 0.6; 0.05 \leq x \leq 0.8$ ),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.5$ ),  $\text{Bi}_{1.4}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2; 0.4$ ),  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.25; 0.5$ ) и  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  синтезированы методом сжигания нитрат-органических прекурсоров (метод Печини) [127]. В качестве реактивов использовали нитраты натрия ( $\text{NaNO}_3$ ), висмута ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), магния ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), цинка ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), иттрия ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), диоксид титана в модификации анатаз ( $\text{TiO}_2$ ), лимонную кислоту ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), которые смешивали в стехиометрических количествах. Суспензию из исходных реагентов тщательно перемешивали в фарфоровой чашке при нагревании ( $T \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ), затем добавляли в качестве органической добавки лимонную кислоту, перемешивали до воспламенения смеси с образованием пепла, который затем прессовали под давлением 1 МПа в диски (толщина 1-3 мм, диаметр 10-13 мм). Полученные таблетки помещали в корундовые тигли и подвергали высокотемпературной обработке в муфельной печи СНОЛ 7.2/1100 с промежуточным перетирированием и прессованием при температурах: 650 °C (5 ч), 850 °C (5 ч), 1050 °C (20 ч), 1100 °C (20 ч) (1400 °C (5 ч) для  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ).

### 2.2 Рентгенофазовый анализ

Для полученных образцов был проведен рентгенофазовый анализ на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения с  $\lambda = 1.54056$  нм и в угловом интервале от 10 до 100° с шагом 0.05° и временем экспозиции 3 с.

Межплоскостные расстояния  $d/n$  рассчитывали по формуле Вульфа-Брегга:

$$d/n = \frac{\lambda}{2 \sin(2\theta/2)}, \quad (2.1)$$

где  $\lambda = 1.58056$  нм – длина волны рентгеновского излучения;

$2\theta$ , ° – величина угла отражения, соответствующего максимальной интенсивности профиля линии.

Идентификация рентгенограмм проводилась по рентгенографическим данным картотеки *ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)*. Моделирование структур проводились с помощью пакета программ *FullProf* [128].

### **2.3 Электронно-микроскопическое исследование**

Фазовый и количественный состав полученных образцов дополнительно изучили при помощи сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU. Микрофотографии снимали в режимах SE и BSE. В режиме SE детектор улавливает вторичное излучение электронов и вторично возбужденное излучение, что позволяет получать характеристики о рельефе поверхности сканируемого образца. В режиме BSE детектор сканирует по энергии и углу наклона, в результате которого накапливается контрастное изображение поверхности сканируемого образца, необходимое для уточнения состава.

### **2.4 Методология исследования катионного распределения допантов по кристаллографическим позициям структуры пирохлора**

#### **Анализ профиля рентгенограмм по методу Ритвельда**

Для однофазных соединений со структурой пирохлора был проведен анализ профиля рентгенограмм методом Ритвельда с использованием пакета программ *FullProf* [128]. Обработка экспериментальной рентгенограммы образца была проведена после того, как задана теоретическая модель. Принцип метода состоит в том, чтобы использовать независимые измерения интенсивности в каждой точке дифрактограммы, описывая профиль линии с использованием аналитических функций [129] вместо использования интегральной интенсивности рефлексов. Параметры функций, включающие структурные, приборные и другие характеристики, уточняются с помощью нелинейного метода наименьших

квадратов. Уточнение рентгенограммы длится до тех пор пока отклонение между экспериментальной и рассчитанной рентгенограммами не будет минимальным. Соответствие теоретической и экспериментальной рентгенограммы можно количественно оценить с помощью факторов соответствия –  $R$ -факторов ( $R_p$ ,  $R_{wp}$ ). Профильный фактор  $R_p$  рассчитывается по формуле:

$$R_p = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)} \quad (2.2)$$

Весовой фактор  $R_{wp}$  рассчитывается следующим образом:

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{\sum_i w_i [y_i(obs)]^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

где  $y_i(calc)$  – рассчитанная интенсивность,

$y_i(obs)$  – наблюдаемая интенсивность с шагом  $i$ ,

$w_i$  – вес.

В идеале окончательный  $R_{wp}$  должен быть максимально приближенным к статистически ожидаемому значению  $R_{exp}$ :

$$R_{exp} = \left\{ \frac{(N - P)}{\sum_i^N w_i y_i(obs)^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

где  $N$  – количество наблюдений,

$P$  – количество параметров.

Коэффициент  $R_{exp}$  показывает качество данных, т.е. статистический подсчет.

Таким образом, соотношение двух факторов  $R_p$  и  $R_{wp}$  – индикатор точности обработки, который согласно литературным данным должен стремиться к 1 [130]:

$$\kappa^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.5)$$

Распределение атомов допирующих металлов исходя из их ионных радиусов в кристаллической структуре пироклора может осуществляться как в позиции висмута (подрешетка  $\text{Bi}_2\text{O}'$ ), так и в позиции титана (подрешетка  $\text{Ti}_2\text{O}_6$ ). Также для определения распределения атомов допанта в твердых растворах со структурой пироклора были определены пикнометрические плотности образцов и рассчитаны

их рентгенографические (теоретические) плотности исходя из определенных моделей катионного распределения атомов допантов по кристаллографическим позициям структуры пирохлора.

### Методика определения пикнометрической плотности

Пикнометрическая плотность в значительной степени зависит от дефектов кристаллической решетки. При распределении допанта в различных кристаллографических позициях структуры пирохлора при гетеровалентном замещении меняется количество вакансий в подрешетке висмута и, соответственно, число атомов кислорода  $O'$ . Распределение атомов допирующих металлов в подрешетке  $Bi_2O'$  приводит к уменьшению вакансий, и как следствие, увеличению плотности. При распределении допирующего металла с отличной от титана степенью окисления в позициях титана увеличивается число катионных и анионных вакансий в подрешетке  $Bi_2O'$  и, следовательно, уменьшается плотность образца.

Пикнометрическую плотность однофазных образцов определяли согласно методике по ГОСТ 2211-65 [131]. Определение пикнометрической плотности проводили с использованием толуола в качестве рабочей, химически инертной к пробе жидкости. Тщательно промытые и просушенные пикнометры ополаскивали толуолом и повторно просушивали при температуре 250 °С. После охлаждения взвешивали с точностью до 0.0002 г ( $m_n$ , г). Толуол заливали в пикнометры чуть выше метки. Затем пикнометры термостатировали при комнатной температуре в течение 1 часа. После этого жидкость в пикнометре доводили до метки и взвешивали пикнометр ( $m_{n+m}$ , г). Плотность толуола при этом измеряли ареометром в цилиндре на 100 см<sup>3</sup>. С использованием этих данных рассчитывали объем пикнометра по следующей формуле:

$$V_{\Pi} = \frac{m_{\Pi+m} - m_{\Pi}}{\rho_m}, \quad (2.6)$$

где  $V_{\Pi}$  – объем пикнометра, см<sup>3</sup>;

$\rho_m$  – плотность толуола, измеренная ареометром, г/см<sup>3</sup>.

После определения объема пикнометра его высушивали и использовали для определения пикнометрической плотности образцов. Высушенный пикнометр наполняли примерно на 1/3 объема тщательно перетертым и просушенным порошком анализируемого вещества. Пикнометр вместе с порошком взвешивали до постоянной массы ( $m_{n+\varepsilon-60}$ , г), заливали толуолом, термостатировали при комнатной температуре в течение 1 часа и взвешивали ( $m_{n+\varepsilon-60+m}$ , г). Измерения проводили в двух параллелях. Погрешность определения пикнометрической плотности составляет не более 2 %. Пикнометрическую плотность рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\text{пикн}} = \frac{m_{\text{п+в-во}} - m_{\text{п}}}{V_{\text{п}} - V_m} \quad (2.7)$$

Расчет стандартного отклонения при определении пикнометрической плотности и случайной погрешности с  $P = 0.95$  провели по формулам:

$$S_r(\bar{x}) = \frac{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}}{N \cdot \mu_N} \quad (2.8)$$

$$\pm \Delta_r(\bar{x}) = t \cdot S(\bar{x}), \quad (2.9)$$

где  $S_r(\bar{x})$  – стандартное отклонение;

$(x_{\text{max}} - x_{\text{min}})$  – размах значений двух измерений; для  $N = 2$ ;  $\mu_N = 1.128$ ;

$\Delta_r(\bar{x})$  – случайная погрешность при доверительной вероятности ( $P = 0.95$ );

$t$  – коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности  $P = 0.95$  ( $t = 12.7$  при  $N = 2$ ).

Рентгенографическая плотность образцов была рассчитана по формуле:

$$\rho_{\text{рент}} = \frac{1.66 \cdot Z \cdot M(C)}{V} \quad (2.10)$$

где  $\rho_{\text{рент}}$  – рентгенографическая плотность, г/см<sup>3</sup>;

$Z$  – число формульных единиц;

$M(C)$  – молярная масса соединения, г/моль;

$V$  – объем элементарной ячейки, Å<sup>3</sup>.

## 2.5 Термогравиметрический анализ

Методом дифференциальной синхронной калориметрией (ДСК) были определены температуры плавления образцов на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG при программируемом изменении температуры печи 25-1300 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин. Некоторые соединения исследовались в диапазоне температур: нагревание  $25 \leq T$  (°С)  $\leq 1300$ , охлаждение  $1300 \leq T$  (°С)  $\leq 500$  со скоростью нагрева/охлаждения 5 °С/мин. Прокаливание образцов проводилось в платиновых тиглях на воздухе. При программируемом изменении температуры определялись тепловые эффекты  $\Delta H$  и изменение массы  $\Delta m$ .

## 2.6 Измерение оптических характеристик

Спектры диффузного отражения в УФ–видимом диапазоне регистрировали с помощью спектрофотометра Shimadzu 2600i, оснащенного интегрирующей сферой ISR-2600. В качестве эталона со 100 % отражением был использован BaSO<sub>4</sub>. Спектры оптического поглощения были пересчитаны в функцию  $F(R)$  пропорциональную коэффициенту поглощения  $\alpha$  в соответствии с формулой Кубелки-Мунка:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}, \quad (2.11)$$

где  $R$  – коэффициент диффузного рассеяния.

Далее строили кривые Тауца, по которым рассчитывали ширину запрещенной зоны прямого и непрямого электронного переходов образцов.

## 2.7 Методология измерений электрических свойств и расчёта электрофизических характеристик

Для однофазных образцов со структурой пирохлора были проведены исследования электрофизических характеристик (электропроводность  $\sigma$ ,

диэлектрическая константа  $\varepsilon$ ) двухконтактным методом, используя мост переменного тока – измеритель LCR цифровой МТ-4090. Для измерений однофазные образцы были сформированы в виде таблеток диаметром 12-13 мм и толщиной 1-2 мм и обожжены при температуре 1100 °С для получения плотной керамики. На предварительно отшлифованную поверхность спеченных образцов наносили серебряную пасту. Покрытые серебряной пастой таблетки прокаливали для выведения органического растворителя при температуре 550 °С в течение часа в муфельной печи СНОЛ 7.2/1100. Качество покрытия таблеток серебром проверяли мультиметром. Показания емкости ( $C_p$ , Ф) и тангенса угла диэлектрических потерь были сняты в режиме нагрева и охлаждения в температурном интервале  $160 \leq T$  (°С)  $\leq 750$  ( $\Delta T = 20-40$  °С) при частотах налагаемого поля  $f = 1-200$  кГц. Температуру в печи контролировали хромель-алюмелевой термопарой, подсоединенной к регулятору-измерителю температуры ТП703-10у. Показания прибора оставались неизменными при термостатировании в течение 10-15 минут в каждой точке измерения.

Удельные величины  $\varepsilon$  и  $\sigma$  рассчитывали по формулам (2.12-2.14):

$$\varepsilon = \frac{C_p \cdot h}{S \cdot \varepsilon_0}, \quad (2.12)$$

$$\sigma = DC_p 2\pi\omega, \quad (2.13)$$

$$\omega = 2\pi f, \quad (2.14)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость;

$\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума, Фм<sup>-1</sup>;

$\sigma$  – удельная электропроводность, Ом<sup>-1</sup>м;

$f$  – приложенная частота, Гц;

$\omega$  – круговая частота, Гц;

$h$  – толщина таблетки, м;

$S$  – площадь торца таблетки, м<sup>2</sup>.

Результаты измерений в виде зависимостей  $\sigma(T)$  и  $\varepsilon(T)$  представлены в главе 3 и в ПРИЛОЖЕНИЯХ В, Г.

Измерения на переменном токе в разных газовых средах (в аргоне, на воздухе, в кислороде) проводили двухконтактным методом. Аргон и кислород в измерительную ячейку поступали из баллона (содержание основного компонента 99.999 %).

Зависимость проводимости от парциального давления кислорода обычно представляют в виде  $lg\sigma = f(lgP_{O_2})$ . Тангенс угла наклона, может изменяться от нуля, что отвечает ионной проводимости, до значений  $\pm 1/6$ , характеризующих электронную проводимость  $n$ - или  $p$ -типа:

$$\frac{1}{m} = \frac{d \lg \sigma}{d \lg P_{O_2}} = \frac{d \lg C_k}{d \lg P_{O_2}}, \quad (2.15)$$

где  $C_k$  – концентрация  $k$ -ого дефекта,  $1/m$  – некоторая константа, определяемая типом разупорядочения кристалла.

Дополнительно часть образцов исследовали методом импеданс-спектроскопии. Измерения выполнены с помощью импедансметра Z-1000P фирмы «Elins» в диапазоне частот от 0.1 Гц до 1 МГц в температурном интервале 20-620 °С ( $\Delta T = 20$  °С). Термостатирование проводилось с помощью терморегулятора измерителя ТП703 фирмы «ВАРТА». В низкотемпературном интервале от -100 до 100 °С данные импеданс-спектроскопии были получены с использованием ALPHA-AT спектрометра Novocontrol BDS в ЦКП – Научный парк СПбГУ.

Для описания частотно-зависимых свойств материалов используют четыре основных параметра: комплексная диэлектрическая проницаемость ( $\varepsilon$ ), комплексный импеданс ( $Z$ ), полная проводимость ( $Y$ ), а также комплексная функция электрического модуля ( $M$ ). Эти величины связаны следующим образом [132]:

$$\varepsilon = \varepsilon' + j\varepsilon'' \quad (2.16)$$

$$M = M' + jM'' = \varepsilon^{-1} \quad (2.17)$$

$$Z = Z' + jZ'' = \mu^{-1}\varepsilon^{-1} \quad (2.18)$$

$$Y = Y' + jY'' = \mu\varepsilon, \quad (2.19)$$

где  $\mu = j\omega C_c$ ,

$\omega = 2\pi f$  – угловая частота,

$C_c$  – геометрическая ёмкость,

$j = \sqrt{-1}$ .

При использовании соотношений 2.17-2.19 все диэлектрические функции представляются как графики в комплексной плоскости в виде полуокружностей [133, 134]. Диэлектрический отклик при релаксации может быть описан с помощью различных моделей релаксации, включая релаксации Дебая [135], релаксации Коула-Коула [136], релаксации Дэвидсона-Коула [137].

Температурный коэффициент емкости (ТКЕ или  $\alpha_\epsilon$ ) определяется по уравнению:

$$TKE = \frac{\epsilon_R(T_2) - \epsilon_R(T_1)}{\epsilon_R(T_1) \cdot (T_2 - T_1)}, \quad (2.20)$$

где  $\epsilon_R(T_1)$  – диэлектрическая проницаемость при  $T_1$  (К),

$\epsilon_R(T_2)$  – диэлектрическая проницаемость при  $T_2$  (К),  $T_1 < T_2$ .

Для определения механизма проводимости были проанализированы частотные зависимости проводимости. Проводимость образцов зависит от частоты и подчиняется степенному закону Йоншера [38]:

$$\sigma(\omega, T) = \sigma_{dc} (1 + k\omega^{n(T)}), \quad (2.21)$$

где  $\sigma_{dc}$  – проводимость образца на постоянном токе,  $k$  – коэффициент поправки,  $n$  – экспоненциальный параметр ( $0 < n < 1$ ),  $\omega$  – угловая частота.

По данным импедансной спектроскопии рассчитаны значения проводимости для образцов по формуле:

$$\sigma = \left( \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \right) \cdot \frac{h}{S}, \quad (2.22)$$

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

Для анализа релаксационного процесса использовали формализм электрического модуля:

$$M = M' + iM'' = i\omega C_o Z, \quad (2.23)$$

$$M' = \omega C_o Z'', \quad (2.24)$$

$$M'' = \omega C_0 Z', \quad (2.25)$$

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

$C_0$  – геометрическая емкость вакуума;

$\omega = 2\pi f$  – угловая частота.

Время релаксации проводимости  $\tau_\sigma$  рассчитывали по формуле:

$$\tau_\sigma \times 2\pi f_{\max} = 1, \quad (2.26)$$

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

$\tau_\sigma$  – время релаксации.

Изменение частоты релаксационного максимума от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$f_{\max} = f_0 \exp[-E_a/kT], \quad (2.27)$$

где  $f_0$  – характеристическая частота;

$E_a$  – энергия активации;

$k$  – постоянная Больцмана;

$T$  – абсолютная температура.

## ГЛАВА 3. СТРОЕНИЕ Na-, Mg-, Zn-, Y-ДОПИРОВАННЫХ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА

### 3.1 Синтез и аттестация образцов допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора

#### 3.1.1 Состав и структура

Титанаты висмута, допированные натрием, магнием, цинком и иттрием, были получены при прокаливании шихты, полученной методом сжигания нитрат-органических прекурсоров (метод Печини). Условия синтеза представлены в главе 2.1, синтезированные составы представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Состав образцов и концентрационная область формирования твердых растворов со структурой пирохлора

Общая формула	$x$	Область $x^*$ по данным РФА, соответствующая образованию структуры пирохлора
$\text{Bi}_{1.2}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	0.3	-
$\text{Bi}_{1.4}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	0.2, 0.3, 0.4	-
$\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	0.05, 0.08, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4	0.05-0.1
$\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6	0.2-0.6
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	0.05, 0.08, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8	0.05-0.3
$\text{Bi}_{2.0}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8	-
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8	0.05-0.6
$\text{Bi}_{2.0}\text{Zn}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$	0.1, 0.4	-
$\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	0.5	0.5
$\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	0.25, 0.5	-
$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	**	

\* Составы, в которых не указана область гомогенности, помимо фазы пирохлора присутствует фаза слоистого перовскита,

\*\*  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  по данным РФА является однофазным.

В зависимости от природы допанта получены однофазные составы титанатов висмута со структурой типа пирохлора в различных диапазонах концентрации допанта и соотношения  $n(\text{Bi})/n(\text{Ti})$  (таблица 3.1). Диапазон концентраций натрия

( $x$ ), в котором формируется структура пирохлора в  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  по результатам рентгенофазового анализа соответствует области  $0.05 \leq x \leq 0.1$  (рисунок 3.1а).

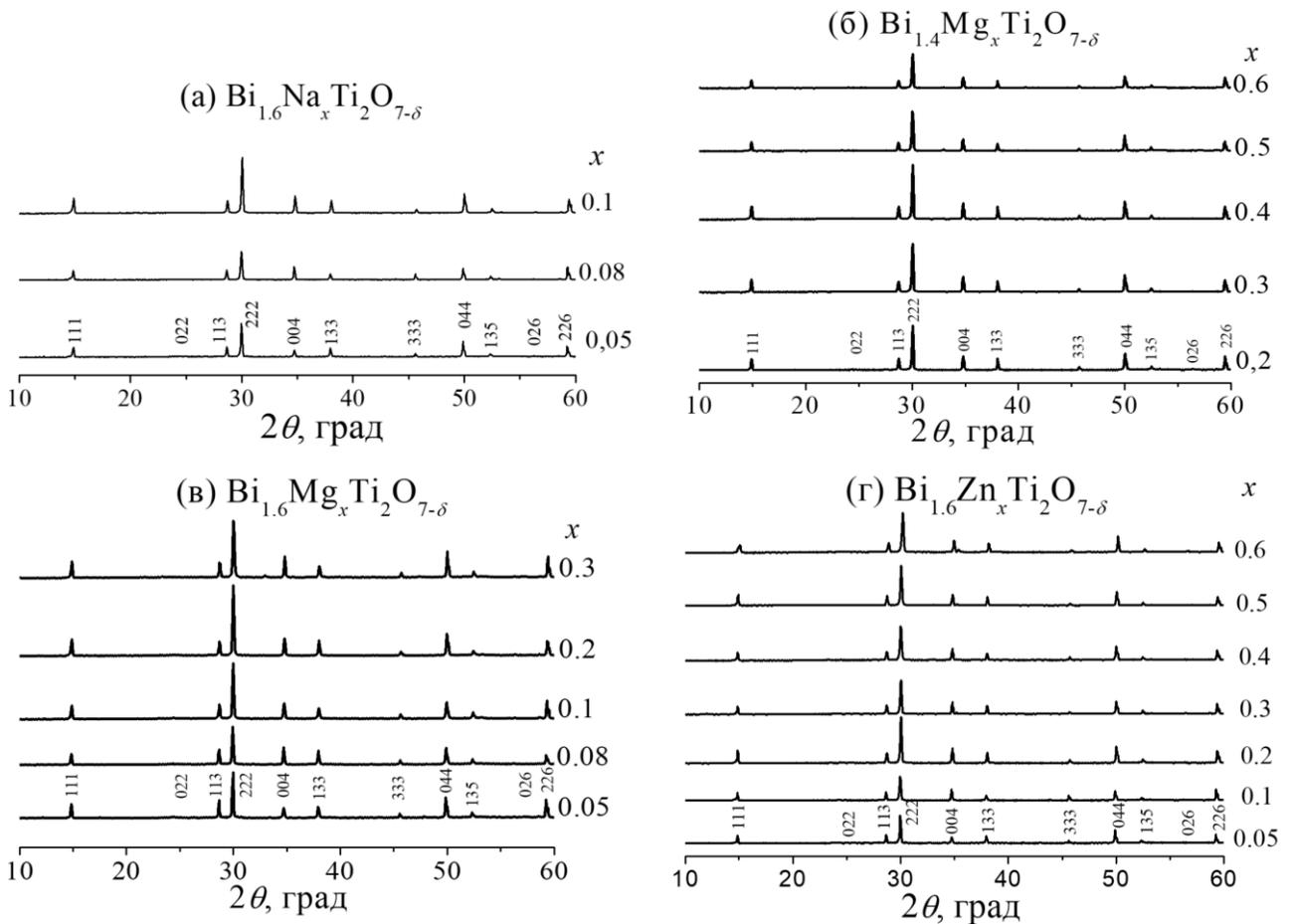


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы образцов  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (а),  $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (б),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (в),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (г)

В случае магнийсодержащих титанатов висмута соединения со структурой пирохлора образуются в составах с дефицитом по висмуту до 20 % ( $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ) при содержании магния в области  $0.05 \leq x \leq 0.3$  (рисунок 3.1б), и в составах с дефицитом висмута до 30 % ( $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ) при содержании магния в области  $0.2 \leq x \leq 0.6$  (рисунок 3.1в). В системах с эквимольным соотношением висмута и титана  $n(\text{Bi})/n(\text{Ti}) = 1:1$  однофазные соединения со структурой пирохлора не образуются, основной фазой является стабильный титанат висмута  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  со структурой слоистого перовскита или его твердые растворы  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mg}_x\text{O}_{12-\delta}$ .

В составах  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  твердые растворы со структурой пирохлора образуются при содержании цинка в области  $0.05 \leq x \leq 0.6$  (рисунок 3.1г).

В системах с эквимольным отношением висмута и титана  $n(\text{Bi})/n(\text{Ti}) = 1:1$  так же, как и в случае магнийсодержащих титанатов висмута,  $n(\text{Bi})/n(\text{Ti}) = 0.7:1$   $\text{Bi}_{2-y}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Na, Zn}$ ;  $y = 0; 0.6$ ;  $0.1 \leq x \leq 0.8$ ) однофазные соединения со структурой пирохлора не образуются, основной фазой в таких системах является стабильный титанат висмута  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  со структурой слоистого перовскита или его твердые растворы  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$  ( $M - \text{Na, Zn}$ ). Таким образом, однофазные цинк- и натрийсодержащие титанаты висмута со структурой пирохлора образуются при дефиците висмута 20 %. Рентгенограммы неоднородных образцов представлены в приложении (ПРИЛОЖЕНИЕ А).

Для иттрийсодержащих титанатов висмута однофазный состав получен только при меньшем соотношении  $n(\text{Bi})/n(\text{Ti})$  для состава  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ . В составах  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.25, 0.5$ ) помимо фазы пирохлора обнаружена примесная фаза слоистого перовскита (рисунок 3.2).

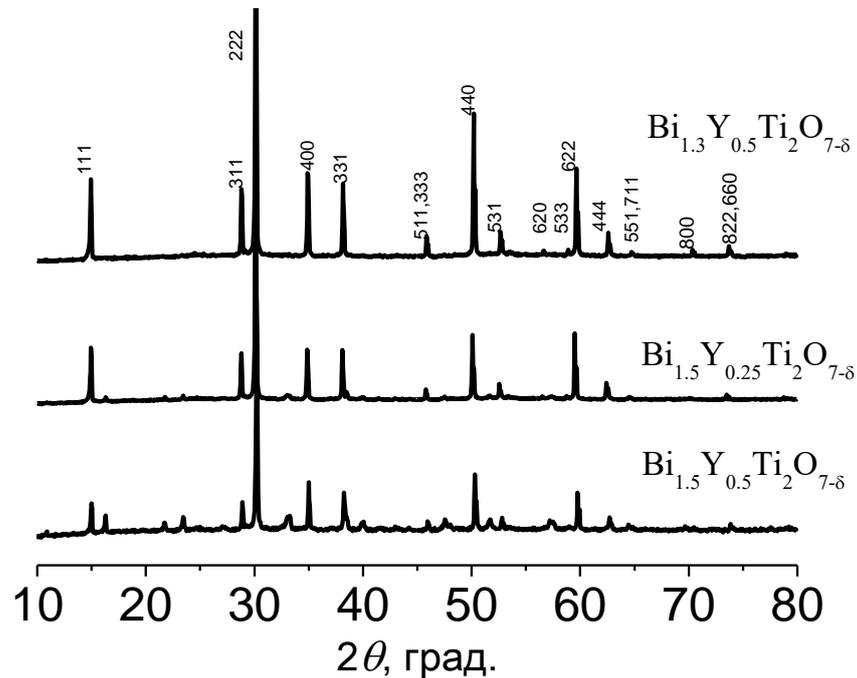


Рисунок 3.2 – Рентгенограммы иттрийсодержащих титанатов висмута

Таким образом, область однофазных (по РФА) соединений для структуры пирохлора соответствует составам  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Na, Mg, Zn}$ ,  $0.05 \leq x(\text{Na}) \leq 0.1$ ;  $0.05 \leq x(\text{Mg}) \leq 0.30$ ;  $0.05 \leq x(\text{Zn}) \leq 0.6$ ) и  $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0.2 \leq x(\text{Mg}) \leq 0.6$ ) и  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$

### 3.1.2 Параметры элементарной ячейки

Полученные рентгенограммы для однофазных образцов допированных титанатов висмута  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M$  – Mg, Na, Zn),  $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  были индцированы на основе структуры кубического пирохлора (пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ). Параметры элементарных ячеек полученных составов приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Параметры элементарных ячеек образцов ( $Fd\bar{3}m$ ,  $T = 25$  °C)

№	Состав	$a$ , Å	№	Состав	$a$ , Å
1	$\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.3}$	10.3053(3)	13	$\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{6.42}$	10.3432(3)
2	$\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{6.4}$	10.3104(5)	14	$\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$	10.3404(1)
3	$\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$	10.3128(1)	15	$\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$	10.3358(4)
4	$\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$	10.3129(5)	16	$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$	10.3354(5)
5	$\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	10.3130(1)	17	$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$	10.3360(4)
6	$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$	10.3372(6)	18	$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$	10.3165(5)
7	$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.48}$	10.3306(5)	19	$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	10.3162(4)
8	$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$	10.3309(3)	20	$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_{6.8}$	10.3183(3)
9	$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$	10.3178(4)	21	$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.9}$	10.3117(4)
10	$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	10.3176(4)	22	$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_7$	10.2895(4)
11	$\text{Bi}_{1.50}\text{Y}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_{6.625}$	10.3108(3)	23	$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [18]	10.37949(4)
				$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [67]	10.3714(3)
12	$\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	10.27576(1)	24	$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	10.062(1)

Значения параметров элементарных ячеек  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M$  – Na, Mg, Zn) при соотношении висмута к титану  $n(\text{Bi}):n(\text{Ti}) = 0.8:1.0$  близки до  $x = 0.1$ , далее с увеличением содержания натрия (или магния, или цинка) наблюдается уменьшение параметра решетки, что связано с различием катионных радиусов [138]. Для образцов состава  $\text{Bi}_{1.4}\text{Ti}_2\text{Mg}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2-0.6$ ) значения параметров решетки ниже, чем для вышеупомянутых образцов. Это может быть связано с тем, что данные составы являются более висмутдефицитными (30 %), параметры данных

соединений практически не меняются с увеличением концентрации магния. Параметры элементарной ячейки с увеличением содержания иттрия и с уменьшением содержания висмута уменьшаются в соответствии с величинами ионных радиусов висмута и иттрия ( $r(\text{Bi}^{3+}) = 1.11 \text{ \AA}$  и  $r(\text{Y}^{3+}) = 1.01 \text{ \AA}$  (КЧ = 8)). Из таблицы 3.2 видно, что параметры элементарных ячеек, рассчитанные для всех однофазных составов меньше, чем значение параметра элементарной ячейки титаната висмута  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [11, 18].

Однофазные допированные натрием, магнием и цинком титанаты висмута получают при условии 20 % дефицита висмута в достаточно узком интервале концентраций допанта. Допирование при 20 % дефицита висмута приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки с увеличением концентрации допанта. В случае иттрийсодержащих титанатов висмута однофазный образец получен при 35 % дефиците висмута.

### 3.1.3 Электронно-микроскопическое исследование образцов

Более детально фазовый, а также количественный состав ряда полученных образцов изучили при помощи сканирующего электронного микроскопа. Для исследования были взяты порошки, сколы и отшлифованные таблетки.

Микрофотографии натрийсодержащих образцов  $\text{Bi}_{1.4}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.1; 0.2$ ) (вторая фаза по РФА ~ 5 %) и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$  представлены на рисунке 3.3.

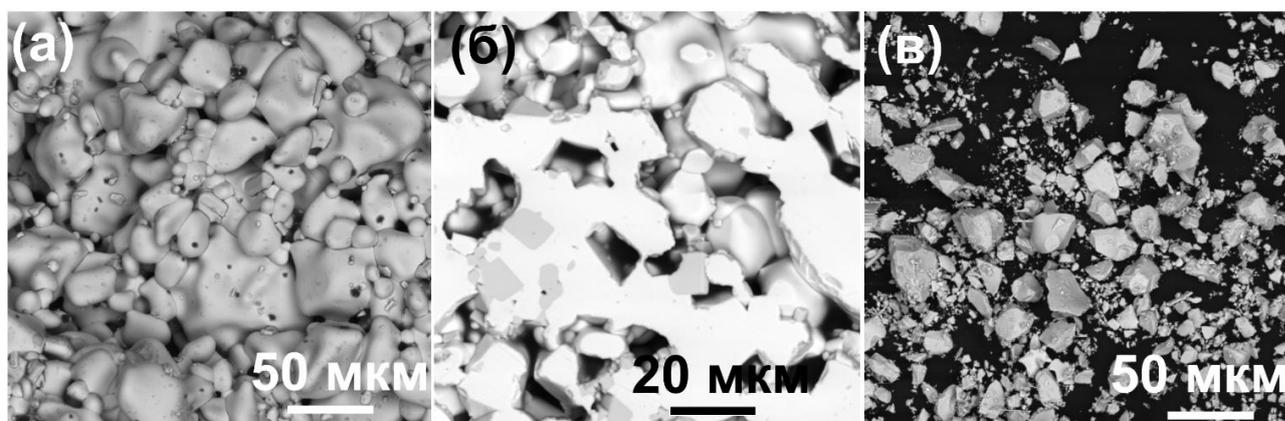


Рисунок 3.3 – Микрофотографии  $\text{Bi}_{1.4}\text{Na}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.15}$  (а),  $\text{Bi}_{1.4}\text{Na}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.2}$  (б),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$  (в)

Образец  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$  является однофазным, агломераты размером 10-20 мкм, состав образца близок к теоретическому. Натрийсодержащий образец  $\text{Bi}_{1.4}\text{Na}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.15}$  содержит примесную фазу диоксида титана  $\text{TiO}_2$  (не более 5 %), на микрофотографиях проявляется в виде темных кристаллов (рисунок 3.3а). В образце  $\text{Bi}_{1.4}\text{Na}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.2}$  обнаружена вторая фаза состава  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  со структурой типа перовскита (рисунок 3.3б). Агломераты фазы пироклора варьируются в области 10-20 мкм, пористость образца до 50 %.

Исследование магнийсодержащих образцов методом сканирующей электронной микроскопии выявило в некоторых образцах наличие незначительного количества примесных фаз (рисунки 3.4-3.7).

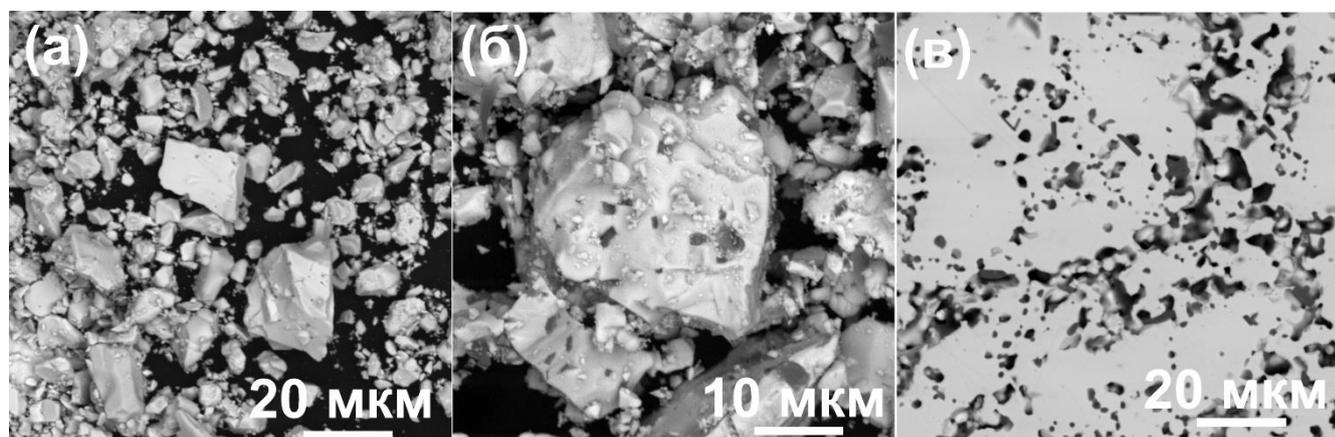


Рисунок 3.4 – Микрофотографии  $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.2}$  (а),  $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.3}$  (б),  $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{6.4}$  (в)

В образце  $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.2}$ , как и в случае РФА, обнаружена вторая фаза, состав которой соответствует титанату висмута  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  (рисунок 3.4а). В образцах  $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.3}$  (рисунок 3.4б) и  $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{6.4}$  (рисунок 3.4в) состав примеси соответствует титанату магния  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ . Содержание примеси в образцах состава  $\text{Bi}_{1.4}\text{Ti}_2\text{Mg}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2 - 0.3$ ) не превышает 2 %. Пористость образцов 30-35 %.

Образцы  $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (рисунок 3.5а, б) и  $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  (рисунок 3.5в, г) являются неоднородными, наряду с фазой пироклора присутствует вторая фаза – титанат магния  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ . Пористость образцов до 10 %.

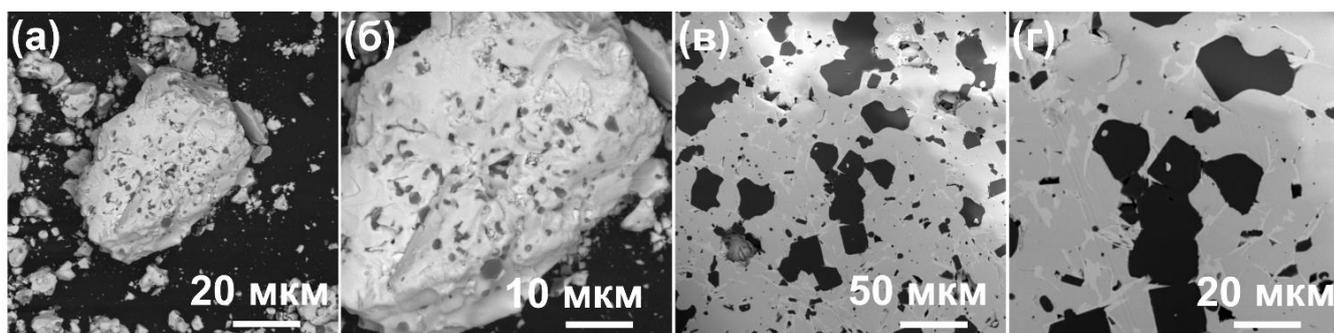


Рисунок 3.5 – Микрофотографии порошка  $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (а, б) и скола таблетки  $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  (в, г)

Образцы  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.1; 0.2$ ) являются однофазными (рисунок 3.6). Пористость образцов 15-20%.

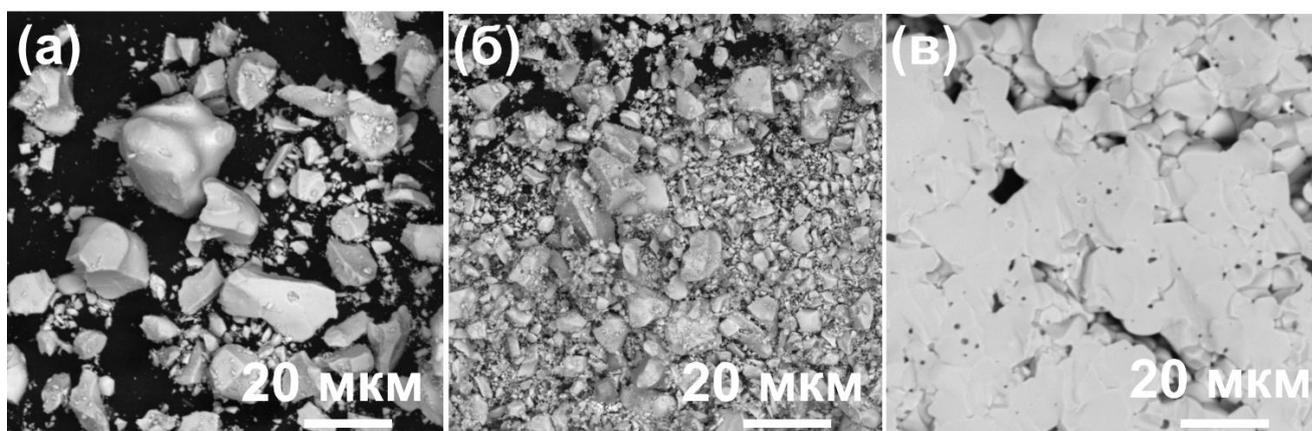


Рисунок 3.6 – Микрофотографии порошка  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (а), порошка (б) и скола таблетки (в) для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$

В образце  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  найдены участки, содержащие помимо фазы пирохлора примесную фазу титаната магния  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  (рисунок 3.7) не более 1 %.

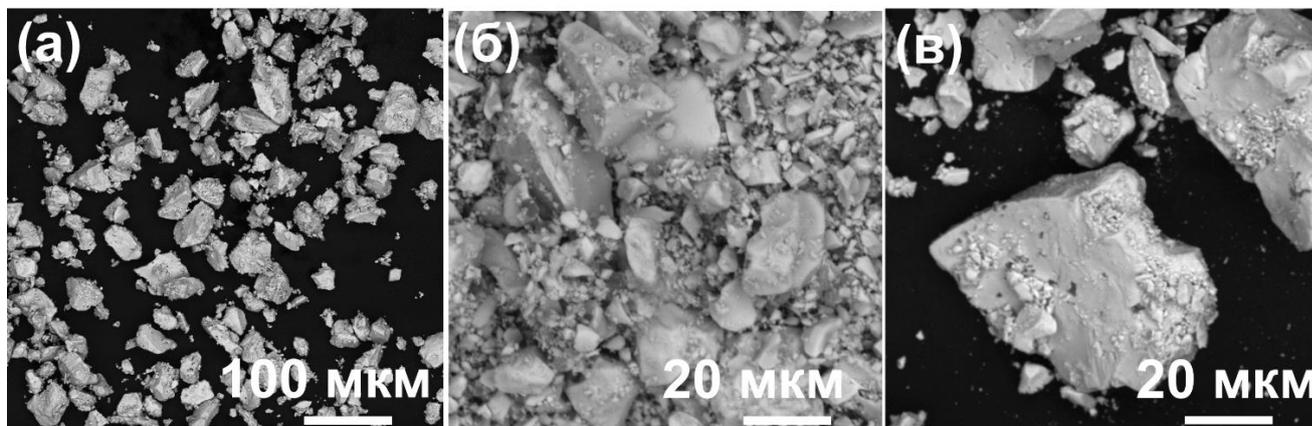


Рисунок 3.7 – Микрофотографии  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$

Микрофотографии цинксодержащих титанатов  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.1-0.5$ ) представлены на рисунках 3.8-3.9. Установлено, что образцы состава  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.1; 0.2$ ) являются однофазными, агломераты размером 10-20 мкм. По полученным микрофотографиям была оценена пористость таблеток, которая для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  составила 35-40 %.

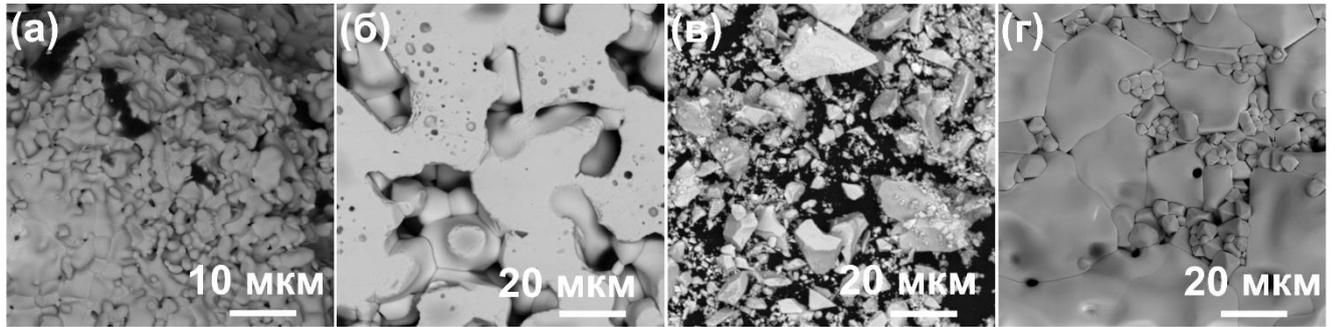


Рисунок 3.8 – Микрофотографии порошка (а) и шлифа таблетки (б) для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$ , порошка (в) и шлифа таблетки (г) для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$

В образцах  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.3; 0.4; 0.5$ ) найдены участки, содержащие помимо фазы пирохлора примесные фазы (рисунок 3.9) не более 5 %: диоксида титана  $\text{TiO}_2$  (на микрофотографиях проявляется в виде темных кристаллов) и слоистого перовскита  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.56}\text{Zn}_{0.38}\text{O}_{12-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{3.53}\text{Zn}_{1.50}\text{Ti}_2\text{O}_{12-\delta}$  (на микрофотографиях – светлые участки пластинчатой структуры). Пористость таблетки  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_{6.8}$  составила 15 %, агломераты размером 10-20 мкм.

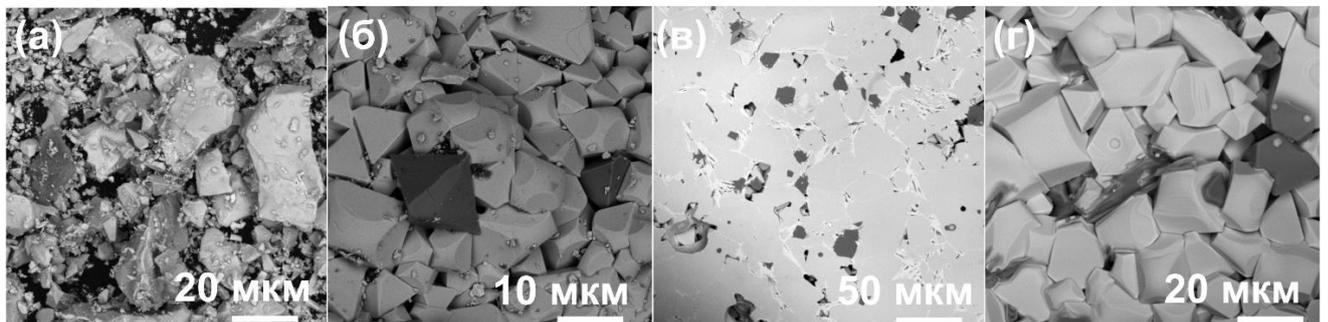


Рисунок 3.9 – Микрофотографии порошка для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  (а), порошка (б) и шлифа таблетки (в) для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_{6.8}$ , порошка (г)  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.9}$

По результатам СЭМ установлено, что соединение  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  является однофазным и кристаллизуется в структурном типе пирохлора (рисунок 3.10а), пористость образца 15-20 %. Составы  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_{6.625}$  и  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  (рисунок

3.10б, в) содержат примесную фазу слоистого перовскита  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Состав основной фазы  $\text{Bi}_{1.27}\text{Y}_{0.60}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  и близок к составу  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ , что указывает на формирование структуры пирохлора с 10 % вакансий в позициях висмута.

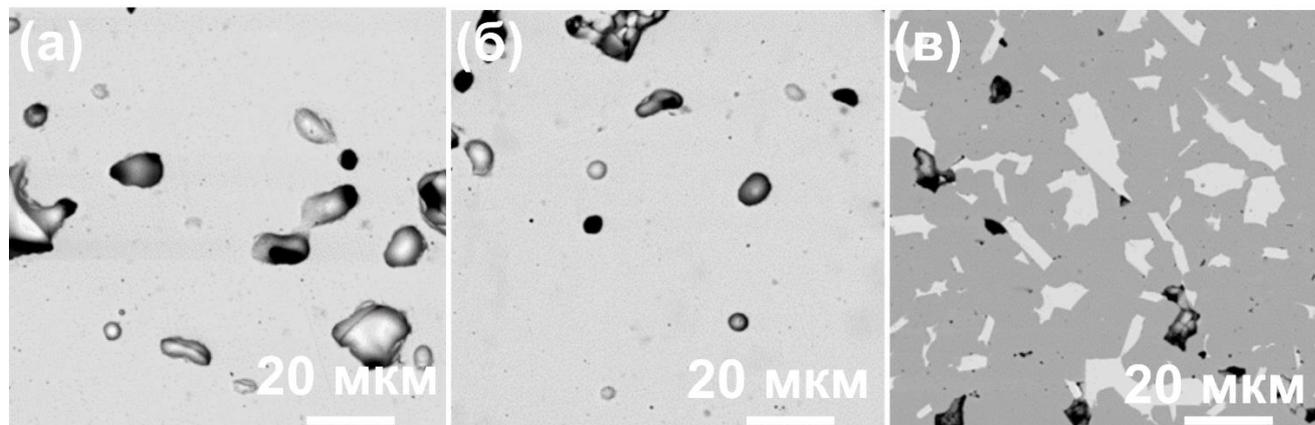


Рисунок 3.10 – Микрофотографии шлифов для  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  (а),  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_{6.625}$  (б),  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  (в)

Электрофизические свойства соединений зависят от плотности спеченных таблеток. Открытая, закрытая и общая пористость таблеток (после завершающей стадии обжига) допированных титанатов висмута определена методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 2409-2014 [139] (таблица 3.3). Полученные данные не противоречат результатам определения пористости образцов по микрофотографиям (таблица 3.3). Образцы, спеченные в виде таблеток, подготовленные для исследования электрофизических свойств, представляют собой керамику с относительной плотностью в пределах 69-73 %.

Таблица 3.3 – Открытая, закрытая и общая пористость образцов, спеченных в виде таблеток

Состав	$P_{\text{общ}}, \%$	$P_{\text{отк}}, \%$	$P_{\text{зак}}, \%$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$	37	28	9
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.50}$	36	28	8
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.50}$	37	25	12

В таблице 3.4 представлены результаты по установлению состава исследуемых соединений по данным EDS анализа.

Таблица 3.4 – Теоретические и экспериментально полученные составы допированных титанатов висмута

Теоретический состав	Состав по данным EDS анализа		Пористость, %
	Фаза пирохлора	Примесная фаза (ат.%)	
$\text{Bi}_{1.4}\text{Na}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.2}$	$\text{Bi}_{1.4}\text{Na}_{0.14}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (~ 5)	50
$\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$	$\text{Bi}_{1.65}\text{Na}_{0.11}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	-	-
$\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.2}$	$\text{Bi}_{1.72}\text{Mg}_{0.17}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ (~ 5)	30-35
$\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.3}$	$\text{Bi}_{1.52}\text{Mg}_{0.19}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{MgTi}_2\text{O}_5$ (менее 2)	30-35
$\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{6.4}$	$\text{Bi}_{1.55}\text{Mg}_{0.16}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{MgTi}_2\text{O}_5$ (менее 2)	30-35
$\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$	$\text{Bi}_{1.57}\text{Mg}_{0.23}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (~ 5)	10
$\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	$\text{Bi}_{1.40}\text{Mg}_{0.21}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (~ 5)	-
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$	$\text{Bi}_{1.74}\text{Mg}_{0.11}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	-	15-20
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$	$\text{Bi}_{1.62}\text{Mg}_{0.17}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	-	15-20
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	$\text{Bi}_{1.78}\text{Mg}_{0.29}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{MgTi}_2\text{O}_5$ (менее 1)	-
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$	$\text{Bi}_{1.72}\text{Zn}_{0.10}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	-	35-40
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$	$\text{Bi}_{1.75}\text{Zn}_{0.18}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	-	35-40
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	$\text{Bi}_{1.64}\text{Zn}_{0.23}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{3.53}\text{Zn}_{1.50}\text{Ti}_2\text{O}_{12-\delta}, \text{TiO}_2$ (~ 3)	-
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_{6.8}$	$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.12}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.56}\text{Zn}_{0.38}\text{O}_{12-\delta}, \text{ZnTiO}_3$ (~ 5)	15
$\text{Bi}_{1.50}\text{Y}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_{6.625}$	$\text{Bi}_{1.51}\text{Y}_{0.27}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	-	-
$\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	$\text{Bi}_{1.34}\text{Y}_{0.56}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	-	15-20
$\text{Bi}_{1.50}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Bi}_{1.27}\text{Y}_{0.60}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12-\delta}$ (~ 13)	15-20

Таким образом, исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии выявило в некоторых образцах, содержащих натрий, магний, цинк, присутствие примесных фаз до 5 %, в иттрийсодержащем образце  $\text{Bi}_{1.50}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_7$  – до 13 %. Состав основной фазы для всех соединений близок к заданному.

На основании результатов РФА и СЭМ установлены области гомогенности пирохлоров состава  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M$  – Na, Mg, Zn;  $x(\text{Na}) \leq 0.1$ ;  $x(\text{Mg}) \leq 0.20$ ;  $x(\text{Zn}) \leq 0.2$ ). В системах с меньшим содержанием висмута  $\text{Bi}_{1.4}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M$  – Na, Mg;  $0.2 \leq x(M) \leq 0.3$ ) содержание примесной фазы составляет 1-5 %. Иттрийсодержащий титанат висмута состава  $\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  является однофазным и кристаллизуется в структурном типе пирохлора.

### 3.2 Термическая стабильность соединений на воздухе

Для ряда полученных однофазных соединений со структурой пирохлора проведено ДСК исследование в области температур 25-1300 °С. Известно, что температура плавления титаната висмута  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  со структурой пирохлора равна 1210 °С [11].

На кривых ДСК и ТГ натрийсодержащих пирохлоров  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$  зафиксированы эндотермические эффекты при температурах плавления соединений (~ 1239 °С) и изменением массы образцов. Для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$  наблюдается незначительное увеличение массы ~ 0.35 % до 1054 °С, а затем её уменьшение на 1.24 %, суммарная потеря массы составляет менее 1 %. Для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.10}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$  зафиксировано уменьшение массы порядка 4 % (рисунок 3.11).

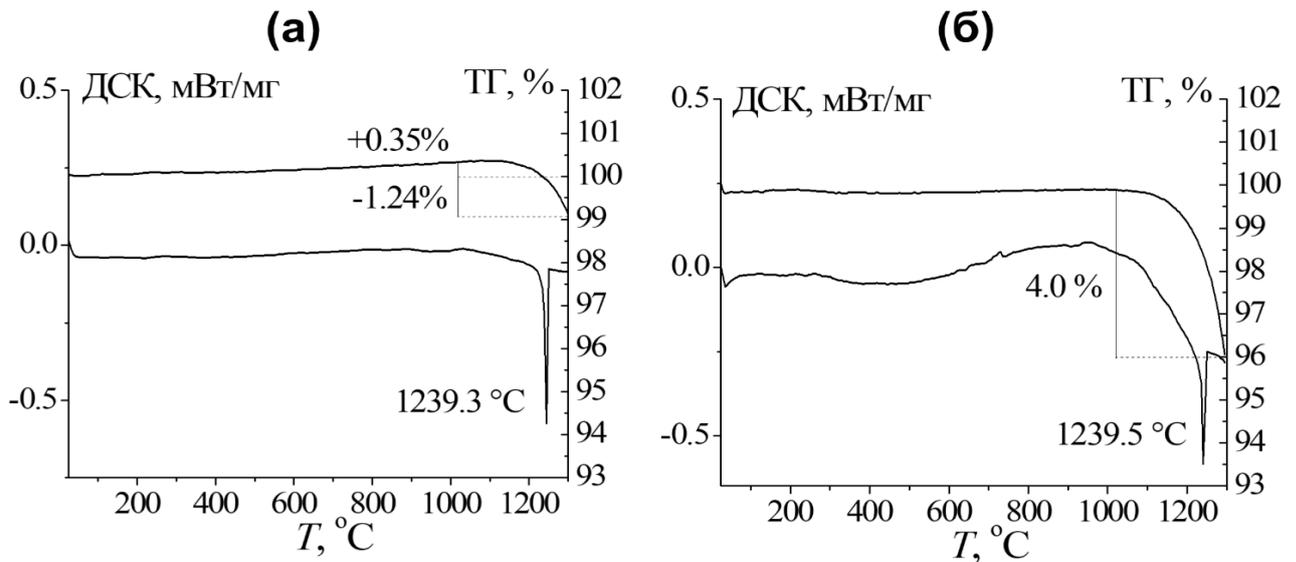


Рисунок 3.11 – Термограмма  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$  (а) и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$  (б) в режиме нагревания

На кривых ДСК и ТГ магнийсодержащего пирохлора  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  отсутствуют эффекты, связанные с фазовыми переходами, что свидетельствует о стабильности структуры пирохлора вплоть до температуры плавления 1240,2 °С. При 620 °С зафиксирована потеря массы образца (рисунок 3.12), что вероятнее всего связано с потерей структурной воды, которая может поглощаться образцом и

занимать кислородные вакансии (O') структуры пирохлора, общая потеря массы образцом составляет 1.3 %.

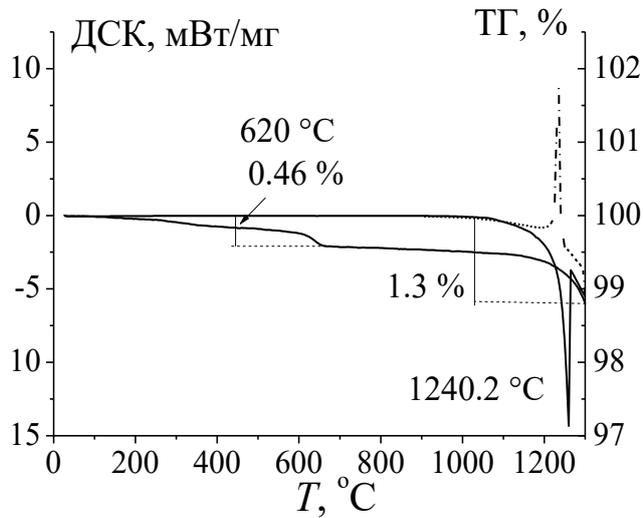


Рисунок 3.12 – Термограмма  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  в режиме нагревания и охлаждения

На ДСК зависимости цинксодержащего пирохлора  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  зафиксированы интенсивные эндотермические (при нагревании) и экзотермические (при охлаждении) эффекты (рисунок 3.13а), указывающие на фазовые превращения. При  $1235\text{ }^\circ\text{C}$  происходит плавление соединения с разложением. На рентгенограмме (рисунок 3.13б), полученной после кристаллизации расплава, обнаружены фазы пирохлора, слоистого перовскита  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{12-\delta}$  и диоксида титана. На кривой ТГ зафиксирована потеря массы порядка 6.5 %, что может быть связано с инконгруэнтным разложением соединения.

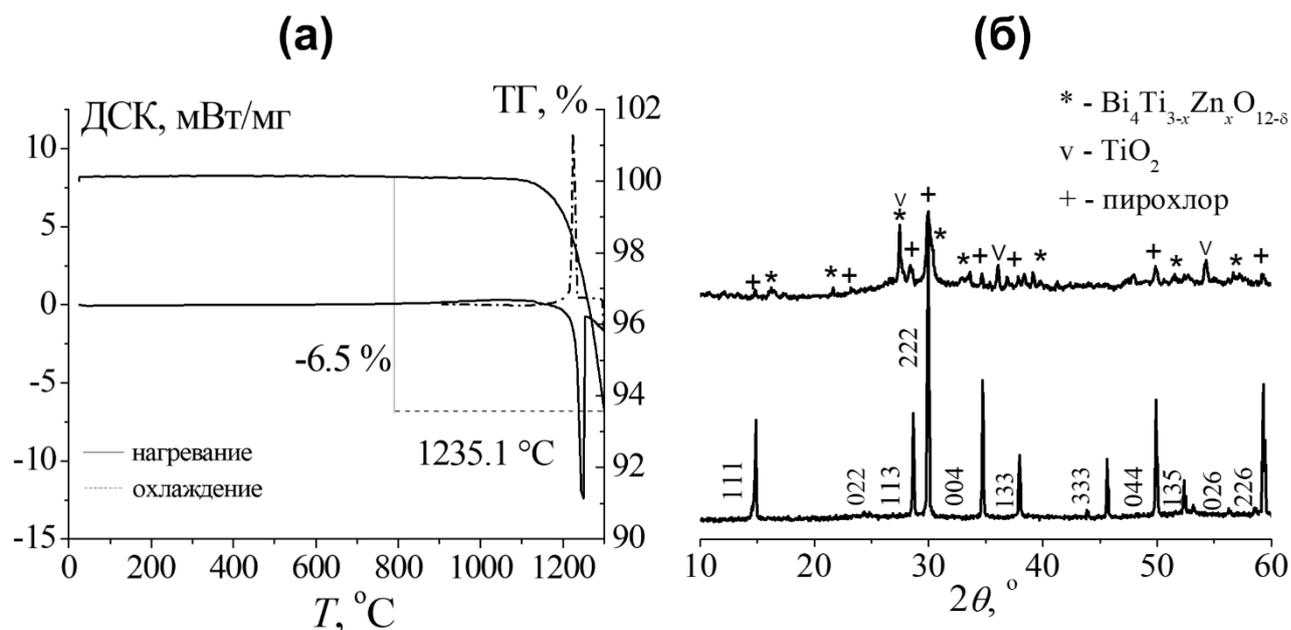


Рисунок 3.13 – Термограммы  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (а) в режиме нагревания и охлаждения и (б) рентгенограммы (298 К)  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  до плавления (снизу) и после кристаллизации (сверху)

Таблица 3.5 – Температуры перитектик твердых растворов  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M$  – Na, Mg, Zn)

Состав	$T$ , °C
$\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$	1239.3
$\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$	1239.5
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$	1240.2
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$	1235.1

Таким образом, анализируя полученные данные ДСК и ТГ изученных образцов можно сделать вывод о стабильности пирохлоров, допированных натрием, магнием и цинком вплоть до температур их плавления  $\sim 1230$  °C (таблица 3.5). На кривых ТГ для всех образцов (рисунки 3.11-3.13) наблюдаются потери массы (от 1 до 6.5 %), что может быть связано с инконгруэнтным плавлением соединений при температурах выше 1230 °C. На кривых ДСК и ТГ соединения  $\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  в диапазоне температур до 1300 °C эффекты отсутствуют.

### 3.3 Катионное распределение атомов допантов по кристаллографическим позициям структуры пирохлора

#### 3.3.1 Сопоставление пикнометрической плотности допированных титанатов висмута с рентгенографической плотностью соединений для разных вариантов катионного распределения

Определение пикнометрических плотностей было выполнено для однофазных образцов  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Na}, \text{Mg}, \text{Zn}; x(\text{Na}) \leq 0.1; x(\text{Mg}) \leq 0.20; x(\text{Zn}) \leq 0.2$ ) и  $\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ , а также для составов с содержанием примеси до 5 % (ПРИЛОЖЕНИЕ А). При сопоставлении пикнометрических и рентгенографических плотностей образцов для разных моделей распределения допанта по кристаллографическим позициям структуры пирохлора можно определить распределение атомов натрия, магния, цинка и иттрия в структуре.

Для сопоставления рентгенографических и пикнометрических плотностей однофазных образцов формульный состав твердых растворов был приведен к виду, соответствующему структуре пирохлора  $A_2B_2O_7$ . На основании полученных значений пикнометрических плотностей допированных титанатов висмута можно определить наиболее вероятное распределение атомов допанта в структуре пирохлора (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Распределение атомов допантов ( $M = \text{Na}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Y}$ ) по позициям  $A(\text{Bi})$  и  $B(\text{Ti})$  по полученным значениям пикнометрических плотностей

Исправленная формула	$\omega(M/\text{Bi}), \%$	$\omega(M/\text{Ti}), \%$	$\rho_{\text{рент.}}, \text{г/см}^3$	$\bar{\rho}_{\text{пикн.}}, \text{г/см}^3$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{6.425}, a = 10.3432(3) \text{ \AA}$				
$(\text{Bi}_{1.56}\square_{0.44})(\text{Na}_{0.05}\text{Ti}_{1.95})\text{O}_{6.27}$	0	100	6.28	6.44
$(\text{Bi}_{1.58}\text{Na}_{0.025}\square_{0.395})(\text{Na}_{0.025}\text{Ti}_{1.98})\text{O}_{6.35}$	50	50	6.36	
$(\text{Bi}_{1.60}\text{Na}_{0.05}\square_{0.35})\text{Ti}_2\text{O}_{6.425}$	100	0	6.43	
$\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}, a = 10.3358(4) \text{ \AA}$				
$(\text{Bi}_{1.52}\square_{0.48})(\text{Na}_{0.10}\text{Ti}_{1.90})\text{O}_{6.14}$	0	100	6.15	6.46
$(\text{Bi}_{1.56}\text{Na}_{0.05}\square_{0.39})(\text{Na}_{0.05}\text{Ti}_{1.95})\text{O}_{6.29}$	50	50	6.30	
$(\text{Bi}_{1.60}\text{Na}_{0.10}\square_{0.30})\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$	100	0	6.45	

Продолжение таблицы 3.6

Исправленная формула	$\omega(M/Bi)$ , %	$\omega(M/Ti)$ , %	$\rho_{рент.}$ , г/см <sup>3</sup>	$\bar{\rho}_{пикн.}$ , г/см <sup>3</sup>
$Bi_{1.6}Mg_{0.05}Ti_2O_{6.45}$ , $a = 10.3372(6)$ Å				
$[Bi_{1.56}\square_{0.44}][Mg_{0.05}Ti_{1.95}]O_{6.29}$	0	100	6.27	6.46
$[Bi_{1.58}Mg_{0.02}\square_{0.40}][Mg_{0.02}Ti_{1.98}]O_{6.37}$	50	50	6.35	
$[Bi_{1.60}Mg_{0.05}\square_{0.35}]Ti_2O_{6.45}$	100	0	6.43	
$Bi_{1.6}Mg_{0.1}Ti_2O_{6.5}$ , $a = 10.3309(3)$ Å				
$[Bi_{1.52}\square_{0.48}][Mg_{0.10}Ti_{1.90}]O_{6.19}$	0	100	6.17	6.49
$[Bi_{1.56}Mg_{0.05}\square_{0.39}][Mg_{0.05}Ti_{1.95}]O_{6.34}$	50	50	6.32	
$[Bi_{1.60}Mg_{0.10}\square_{0.30}]Ti_2O_{6.50}$	100	0	6.47	
$Bi_{1.6}Ti_2Mg_{0.2}O_{6.7}$ , $a = 10.3178(4)$ Å				
$[Bi_{1.45}\square_{0.55}][Mg_{0.18}Ti_{1.82}]O_{6.00}$	0	100	5.94	6.63
$[Bi_{1.52}Mg_{0.10}\square_{0.38}][Mg_{0.10}Ti_{1.90}]O_{6.29}$	50	50	6.22	
$[Bi_{1.60}Mg_{0.20}\square_{0.20}]Ti_2O_{6.60}$	100	0	6.54	
$Bi_{1.6}Zn_{0.05}Ti_2O_{6.45}$ , $a = 10.3354(5)$ Å				
$(Bi_{1.56}\square_{0.44})(Zn_{0.05}Ti_{1.95})O_{6.29}$	0	100	6.30	6.48
$(Bi_{1.58}Zn_{0.02}\square_{0.40})(Zn_{0.02}Ti_{1.98})O_{6.37}$	50	50	6.38	
$(Bi_{1.60}Zn_{0.05}\square_{0.35})Ti_2O_{6.45}$	100	0	6.46	
$Bi_{1.6}Zn_{0.1}Ti_2O_{6.5}$ , $a = 10.3360(4)$ Å				
$(Bi_{1.52}\square_{0.48})(Zn_{0.10}Ti_{1.90})O_{6.19}$	0	100	6.20	6.56
$(Bi_{1.56}Zn_{0.05}\square_{0.39})(Zn_{0.05}Ti_{1.95})O_{6.34}$	50	50	6.35	
$(Bi_{1.60}Zn_{0.10}\square_{0.30})Ti_2O_{6.50}$	100	0	6.51	
$Bi_{1.6}Zn_{0.2}Ti_2O_{6.6}$ , $a = 10.3165(5)$ Å				
$(Bi_{1.45}\square_{0.55})(Zn_{0.18}Ti_{1.82})O_{6.00}$	0	100	6.04	6.65
$(Bi_{1.52}Zn_{0.10}\square_{0.38})(Zn_{0.10}Ti_{1.90})O_{6.29}$	50	50	6.32	
$(Bi_{1.60}Zn_{0.20}\square_{0.20})Ti_2O_{6.60}$	100	0	6.63	
$Bi_{1.30}Y_{0.50}Ti_2O_{6.7}$ , $a = 10.27576(1)$ Å				
$(Bi_{1.04}\square_{0.96})(Y_{0.40}Ti_{1.65})O_{5.16}$	0	100	5.07	6.39
$(Bi_{1.16}Y_{0.22}\square_{0.62})(Y_{0.22}Ti_{1.78})O_{5.84}$	50	50	5.65	
$(Bi_{1.30}Y_{0.50}\square_{0.20})Ti_2O_{6.70}$	100	0	6.37	

Значения пикнометрических плотностей исследованных образцов допированных титанатов висмута со структурой пирохлора близки к значениям

рентгенографических плотностей, соответствующих распределению атомов допанта в кристаллографических позициях пирохлора, когда все атомы допанта распределяются в  $A(\text{Bi})$  позициях структуры пирохлора (таблица 3.6).

Данные сопоставления пикнометрических и рентгенографических плотностей для натрий-, магний-, цинксодержащих титанатов висмута  $\text{Bi}_{2-y}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Na}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ) представлены в виде концентрационных зависимостей для четырех моделей распределения атомов допирующих металлов в позициях пирохлора: (1) – все атомы  $M$  распределяются в позициях висмута ( $\text{Bi}_{2-y}\text{M}_x$ ) $\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ , (2) – 3/4 атомов  $M$  распределяются в позициях висмута и 1/4 в позициях титана ( $\text{Bi}_{2-y}\text{M}_{0.75x}$ )( $\text{Ti}_2\text{M}_{0.25x}$ ) $\text{O}_{7-\delta}$ , (3) – атомы  $M$  в равных долях распределяются в позициях висмута и титана ( $\text{Bi}_{2-y}\text{M}_{0.5x}$ )( $\text{Ti}_2\text{M}_{0.5x}$ ) $\text{O}_{7-\delta}$  и (4) – все атомы  $M$  распределяются в позициях титана  $\text{Bi}_{2-y}$ ( $\text{Ti}_2\text{M}_x$ ) $\text{O}_{7-\delta}$  (рисунок 3.14).

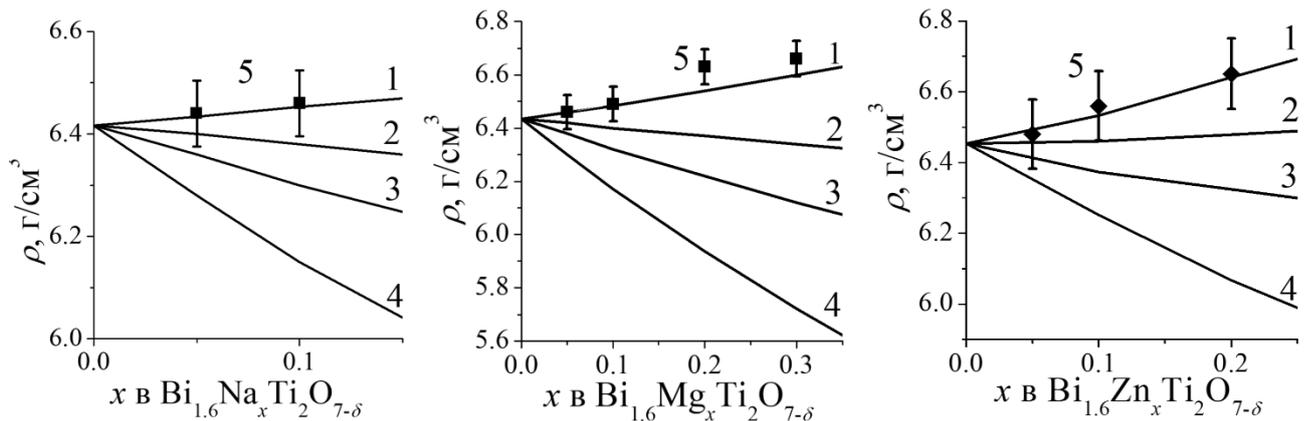


Рисунок 3.14 – Концентрационная зависимость пикнометрических (5) и рентгенографических плотностей допированных титанатов висмута для моделей распределения атомов металла в структуре пирохлора: 1 –  $(\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x)\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ; 2 –  $(\text{Bi}_{2-y}\text{M}_{0.75x})(\text{M}_{0.25x}\text{Ti}_2)\text{O}_{7-\delta}$ ; 3 –  $(\text{Bi}_{2-y}\text{M}_{0.5x})(\text{M}_{0.5x}\text{Ti}_2)\text{O}_{7-\delta}$ ; 4 –  $\text{Bi}_{2-y}(\text{M}\text{Ti}_2)\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Na}, \text{Mg}, \text{Zn}$ )

На представленных выше концентрационных зависимостях плотностей видно, что атомы натрия, магния и цинка преимущественно распределяются в позициях висмута.

Формирование структуры пирохлора ограничивается соотношением катионных радиусов  $1.46 \leq r(A^{m+})/r(B^{n+}) \leq 1.78$  [4]. При допировании происходит

уменьшение суммарного радиуса катионов в  $A$  позициях структуры пирохлора: для натрийсодержащего пирохлора с наиболее вероятным составом  $[\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.1}\square_{0.30}]\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$  согласно определению пикнометрической плотности в  $A$  позициях распределяется 80 % Bi, 5 % Na, 15 % вакансий и  $r_{sum} = 0.94 \text{ \AA}$  (вместо  $r_{\text{Bi}^{3+}} = 1.11 \text{ \AA}$  [138]), для магний- и цинксодержащих пирохлоров  $[\text{Bi}_{1.60}\text{M}_{0.20}\square_{0.20}]\text{Ti}_2\text{O}_{6.60}$  ( $M = \text{Mg}, \text{Zn}$ ) в  $A$  позициях распределяется 80 % Bi, 10 %  $M$  ( $M = \text{Mg}, \text{Zn}$ ), 10 % вакансий с  $r_{sum} = 0.95 \text{ \AA}$  и  $r_{sum} = 0.96 \text{ \AA}$ , соответственно. Для иттрийсодержащего пирохлора с вероятным составом  $[\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\square_{0.20}]\text{Ti}_2\text{O}_{6.70}$  в  $A$  позициях распределяется 65 % Bi, 25 % Y, 10 % вакансий и  $r_{sum} = 0.97 \text{ \AA}$ .

Для Na-, Mg-, Zn-, Y-содержащих соединений с предельной концентрацией допанта соотношение  $r(A^{m+})/r(\text{Ti}^{4+})$  варьируется в области 1.55-1.60 ( $r_{sum}/r_{\text{Ti}^{4+}} = 1.55$  для натрийсодержащего пирохлора,  $r_{sum}/r_{\text{Ti}^{4+}} = 1.57$  для магнийсодержащего пирохлора,  $r_{sum}/r_{\text{Ti}^{4+}} = 1.59$  для цинксодержащего пирохлора, и  $r_{sum}/r_{\text{Ti}^{4+}} = 1.60$  для иттрийсодержащего пирохлора), что меньше величины  $r_{\text{Bi}^{3+}}/r_{\text{Ti}^{4+}} = 1.83$  для  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и приводит к повышению устойчивости структуры пирохлора.

### 3.3.2 Анализ профиля рентгенограмм по методу Ритвельда

Для однофазных соединений состава  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$ ,  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$ ,  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  и  $\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  был проведен анализ профиля рентгенограмм по методу Ритвельда с использованием пакета программ *FullProf* [128] для различных моделей катионного распределения. При проведении обработки фиксировали распределение атомов допанта по кристаллографическим позициям структуры пирохлора. Для выбора стартовой модели структуры были выбраны координаты атомов идеальной структуры пирохлора незамещенного титаната висмута  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [18] без смещений (1 модель), а также учитывались смещения атомов  $A$  (Bi и допанта) из позиций  $16c$  в  $96h$  (2 модель) или  $96g$  (3 модель) и атомов  $O'$  из позиции  $8a$  в позицию  $32e$ . Дополнительно были рассмотрены варианты распределения атомов допанта в равных долях в позициях  $A$  и  $B$  (4 модель), и вариант 100 % распределения атомов допанта в позициях титана (5 модель). Результаты полнопрофильной обработки рентгенограмм допированных титанатов висмута со

структурой пирохлора представлены в ПРИЛОЖЕНИИ Б. Наилучшие модели распределения допантов и структурные параметры представлены в таблице 3.7, а соответствующие им рентгенограммы на рисунке 3.15.

Таблица 3.7 – Структурные параметры уточнения рентгенограммы по методу Ритвельда для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$ ,  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$ ,  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  и  $\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$

Модель	Атом	Позиция	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	Заселенность
2	<b><math>(\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.1}\square_{0.3})\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}</math>; <math>R_p = 4.76\%</math>; <math>R_{wp} = 6.78\%</math>; <math>R_{exp} = 3.99\%</math>; <math>\chi^2 = 2.88</math>;</b> $a = 10.3358(4) \text{Å}$						
	Bi/Na	96h	0	0.02604	-0.02604	0.23	0.067/0.004
	Ti	16d	0.5	0.5	0.5	1.50	0.083
	O	48f	0.125	0.125	0.430	0.47	0.25
	O'	32e	0.127	0.127	0.127	0.24	0.019
2	<b><math>(\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\square_{0.3})\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}</math>; <math>R_p = 4.46\%</math>; <math>R_{wp} = 5.93\%</math>; <math>R_{exp} = 3.81\%</math>; <math>\chi^2 = 2.42</math>;</b> $a = 10.3309(3) \text{Å}$						
	Bi/Mg	96h	0	0.025	-0.025	0.40	0.067/0.004
	Ti	16d	0.5	0.5	0.5	1.51	0.083
	O	48f	0.125	0.125	0.435	2.00	0.25
	O'	32e	0.127	0.127	0.127	0.50	0.021
3	<b><math>(\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\square_{0.3})\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}</math>; <math>R_p = 5.15\%</math>; <math>R_{wp} = 7.45\%</math>; <math>R_{exp} = 4.09\%</math>; <math>\chi^2 = 3.32</math>;</b> $a = 10.3360(4) \text{Å}$						
	Bi/Zn	96g	0.006	0.006	-0.026	1.64	0.067/0.004
	Ti	16d	0.5	0.5	0.5	2.27	0.083
	O	48f	0.125	0.125	0.434	2.30	0.25
	O'	32e	0.127	0.127	0.127	1.00	0.020
3	<b><math>(\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\square_{0.2})\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}</math>; <math>R_p = 2.55\%</math>; <math>R_{wp} = 3.78\%</math>; <math>R_{exp} = 2.09\%</math>; <math>\chi^2 = 3.27</math>;</b> $a = 10.27576(1) \text{Å}$						
	Bi/Y	96g	0.018	0.018	-0.024	1.41	0.054/0.021
	Ti	16d	0.5	0.5	0.5	1.27	0.083
	O	48f	0.125	0.125	0.429	0.33	0.25
	O'	32e	0.127	0.127	0.127	0.45	0.029

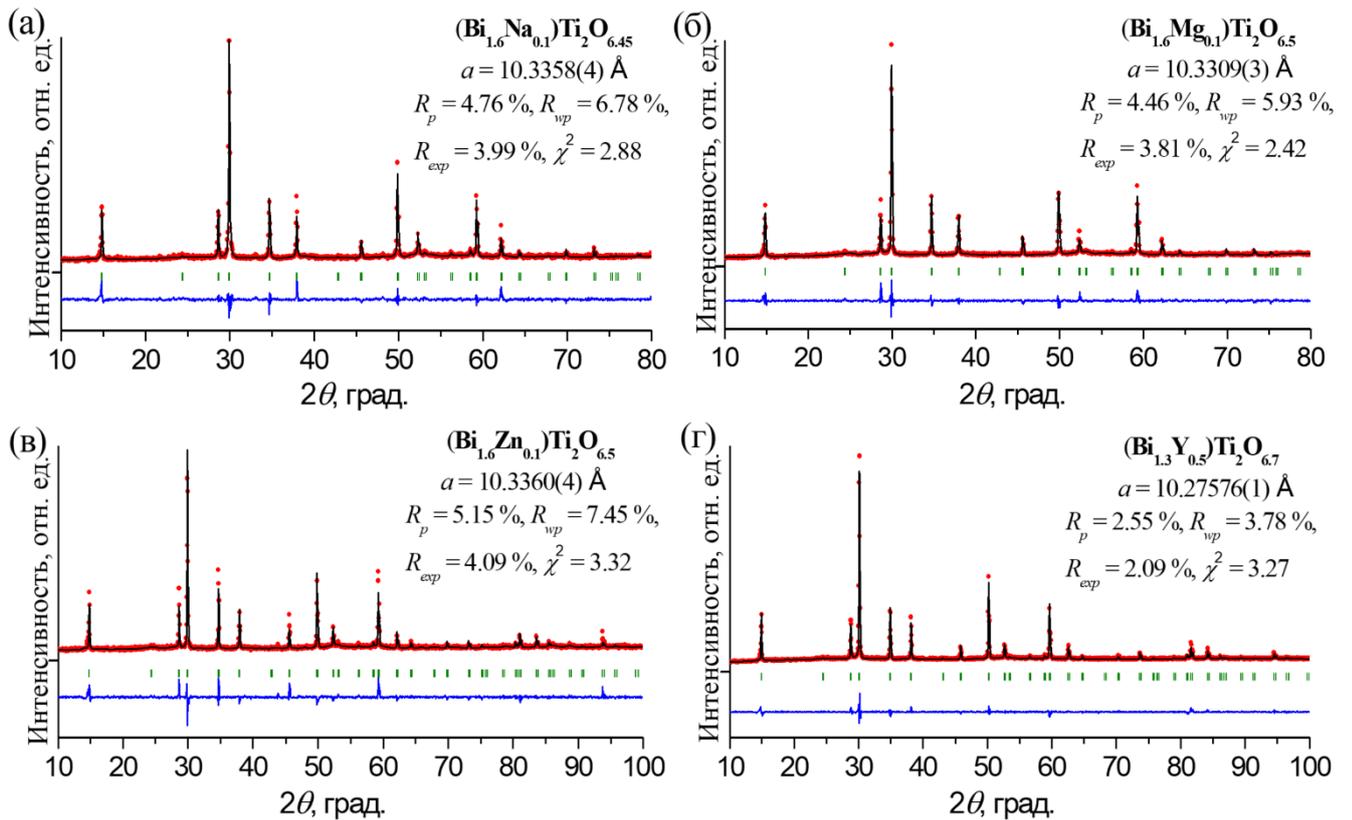


Рисунок 3.15 – Теоретическая и экспериментальная рентгенограммы и их разностный профиль для  $(\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.1}\square_{0.3})\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$  (а),  $(\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\square_{0.3})\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (б),  $(\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\square_{0.3})\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (в) и  $(\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\square_{0.2})\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  (г)

На основании результатов полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвельда установлено предпочтительное распределение катионов натрия и магния (*s*-допантов) в позициях висмута ( $96h$  в  $Fd\bar{3}m$ ), цинка и иттрия (*d*-допантов) в позициях висмута ( $96g$  в  $Fd\bar{3}m$ ) со смещением атомов  $\text{O}'$  из позиции  $8a$  в позицию  $32e$ . Распределение допантов по кристаллографическим позициям структуры пирохлора определенное на основании полнопрофильного анализа рентгенограмм, результатах определения пикнометрических плотностей и сопоставления их с рентгенографическими плотностями хорошо согласуются между собой.

### 3.4 Оптические свойства Na-, Mg-, Zn-, Y-содержащих титанатов висмута

Для определения значений ширины запрещенной зоны пироксидов были исследованы экспериментальные спектры диффузного отражения. На основе построения Тауца для спектров оптического поглощения была определена ширина запрещенной зоны для прямых и непрямых разрешенных электронных переходов в допированных титанатах висмута. Зависимость между коэффициентом поглощения  $\alpha$  и энергией падающего фотона  $h\nu$  может быть записана в виде:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g), \quad (3.1)$$

где  $A$  – константа, зависящая от вероятности перехода, а  $n$  – показатель, характеризующий процесс оптического поглощения и равный 1/2 и 2 для непрямых и прямых разрешенных переходов соответственно.

Спектры поглощения, построенные в координатах Тауца для линеаризации соотношением (3.1), представлены на рисунке 3.16. Для определения величины запрещенной зоны линейный участок представленной зависимости экстраполирован до пересечения с осью абсцисс, рассчитанные значения  $E_g$  приведены в сравнении с литературными данными (таблица 3.8).

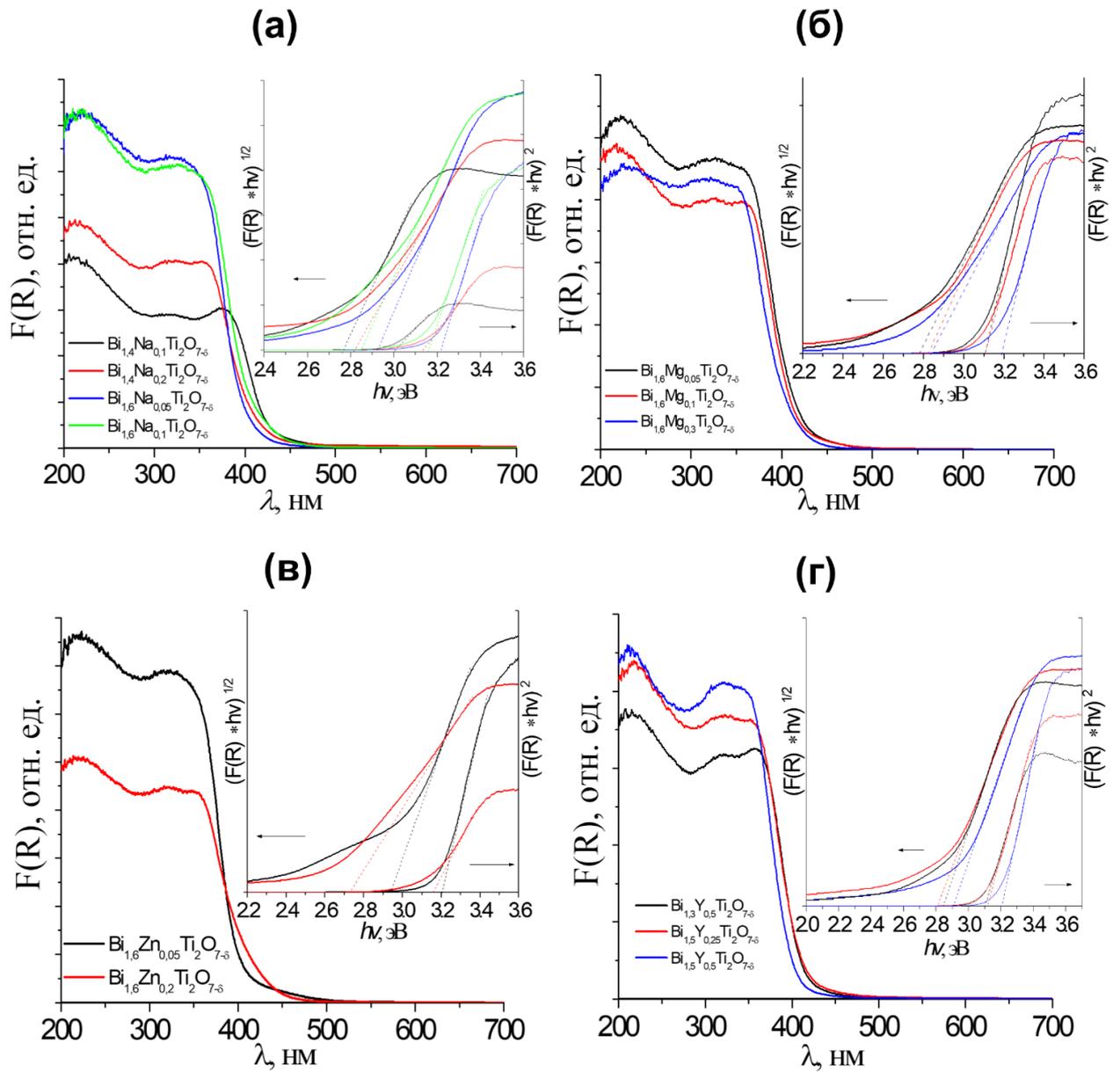


Рисунок 3.16 – Экспериментальные спектры поглощения пирохлоров титаната висмута, допированных Na (а), Mg (б), Zn (а), Y (б). Соответствующие зависимости Тауца приведены на вставке

Таблица 3.8 – Значение величины запрещенной зоны по экспериментальным данным оптического поглощения и литературные данные

Состав	$E_g$ , эВ	
	Прямой переход	Непрямой переход
TiO <sub>2</sub> [140]	3.24	-
Bi <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [126]	3.42*/3.19	-
Bi <sub>1.5</sub> Sc <sub>0.5</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [118]	2.42*/3.05	2.70
Bi <sub>1.5</sub> In <sub>0.5</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [118]	2.97	2.31*/2.60
Bi <sub>1.5</sub> Li <sub>0.5</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [2]	2.97*	2.78*
Bi <sub>1.6</sub> Li <sub>0.4</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub> [2]	3.16	2.75
Bi <sub>1.5</sub> Na <sub>0.5</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [2]	2.93*	2.72*
Bi <sub>1.5</sub> Na <sub>0.125</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub> [2]	3.08	2.85
Bi <sub>1.6</sub> Na <sub>0.05</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub>	3.22	2.95
Bi <sub>1.6</sub> Na <sub>0.1</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub>	3.17	2.86
Bi <sub>1.6</sub> Mg <sub>0.05</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub>	3.12	2.79
Bi <sub>1.6</sub> Mg <sub>0.1</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub>	3.12	2.82
Bi <sub>1.6</sub> Zn <sub>0.05</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub>	3.21	2.94
Bi <sub>1.6</sub> Zn <sub>0.2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub>	3.16	2.73
Bi <sub>1.3</sub> Y <sub>0.5</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub>	3.10	2.84
Y <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [141]	3.70	-

\* - DFT-HSE03 рассчитанные значения  $E_g$

На основании измерений оптического поглощения образцов установлено, что все титанаты висмута со структурой пироклора, допированные Na, Mg, Zn, Y являются условно «широкозонными» полупроводниками. С ростом концентрации допирующего элемента в титанате висмута происходит уменьшение ширины запрещенной зоны по сравнению с чистым пироклором Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Ширина запрещенной зоны допированного иттрием титаната висмута несколько меньше, чем для титаната висмута Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и существенно меньше, чем у титаната иттрия Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Для всех допированных титанатов висмута полоса поглощения находится в ближней УФ и видимой области спектра и соединения имеют перспективу использования в качестве фотокатализаторов.

## ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Na-, Mg-, Zn-, Y-СОДЕРЖАЩИХ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА

Для всех синтезированных однофазных допированных титанатов висмута со структурой пироклора и ряда составов с незначительным количеством примесных фаз проведено исследование электропроводности в интервале температур  $160 \leq T$  ( $^{\circ}\text{C}$ )  $\leq 750$  на переменном токе с использованием мостовой схемы на воздухе, в различных газовых средах (кислород, аргон, во влажном воздухе). Для ряда соединений выполнены исследования с помощью импеданс-спектроскопии в низкотемпературном (от  $-150$  до  $100$   $^{\circ}\text{C}$ ) и высокотемпературном ( $160$ - $750$   $^{\circ}\text{C}$ ) интервалах для выявления и изучения релаксационных процессов, вычисления диэлектрических характеристик. Методики измерений представлены в главе 2.7. Обсуждение результатов проводится на примере отдельных однофазных составов. Соответствующие обработанные данные в виде графических зависимостей для других твердых растворов представлены в ПРИЛОЖЕНИЯХ В, Г.

### 4.1 Исследование Na-, Mg-, Zn-, Y-содержащих титанатов висмута методом импеданс-спектроскопии

На основе данных низкотемпературной импеданс-спектроскопии (Novocontrol BDS) изучено диэлектрическое поведение образцов  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_6$  в области температур от  $-150$  до  $100$   $^{\circ}\text{C}$  в диапазоне частот  $1$  Гц –  $10$  МГц. Для образцов установлено наличие ступенчатой частотно-зависимой аномалии диэлектрической проницаемости при температуре около  $100$ – $200$  К (рисунок 4.1а, б), характерной для большого числа висмутсодержащих пироклоров на основе ниобата висмута. Для обоих образцов наблюдается похожее поведение температурных и частотных зависимостей диэлектрических характеристик ( $\epsilon'$  и  $\tan\delta$ ). В более широком частотном интервале диэлектрические величины представлены на рисунке Г1 (ПРИЛОЖЕНИЕ Г). Экспериментальные значения действительной части диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь при  $298$  К и частоте  $1$  МГц для образца  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$

соответствуют  $\varepsilon' = 114$ ,  $\tan\delta = 0.007$ ; для образца  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  –  $\varepsilon' = 93$ ,  $\tan\delta = 0.006$ . В диапазоне температур от (-75) до 100 °С для обоих образцов проявляется температурно- и частотнозависимый поляризационный процесс, сопровождающийся релаксацией. Максимумы зависимостей действительной части диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь допированных магнием (цинком) титанатов висмута хорошо выражены. Для  $\varepsilon'$  с увеличением температуры и частоты наблюдается уменьшение величины и уширение пика релаксации. Величина диэлектрических потерь и ширина пика потерь возрастает с ростом частоты, максимумы пика обеих диэлектрических характеристик смещаются в сторону более высоких температур (рисунок 4.1а, б). Характеры температурной зависимости диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  в большей степени соответствуют диэлектрическому поведению пирохлора  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$  (BZN), который относят к сегнетоэлектрическим релаксорам с релаксацией дебаевского типа, чем поведению керамического  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [1] (рисунок 4.1в, г).

Частотные зависимости диэлектрической проницаемости допированных титанатов висмута  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  для разных частот сходятся к одному значению при температурах выше 300 К (рисунок 4.1а, б) как и в случае цинкового ниобата висмута  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$ , для которого кривые сходятся при температурах выше 200 К (рисунок 4.1в), в отличие от недопированного титаната висмута  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , у которого в данном температурном диапазоне кривые диэлектрической проницаемости не сходятся к общему значению (рисунок 4.1 г).

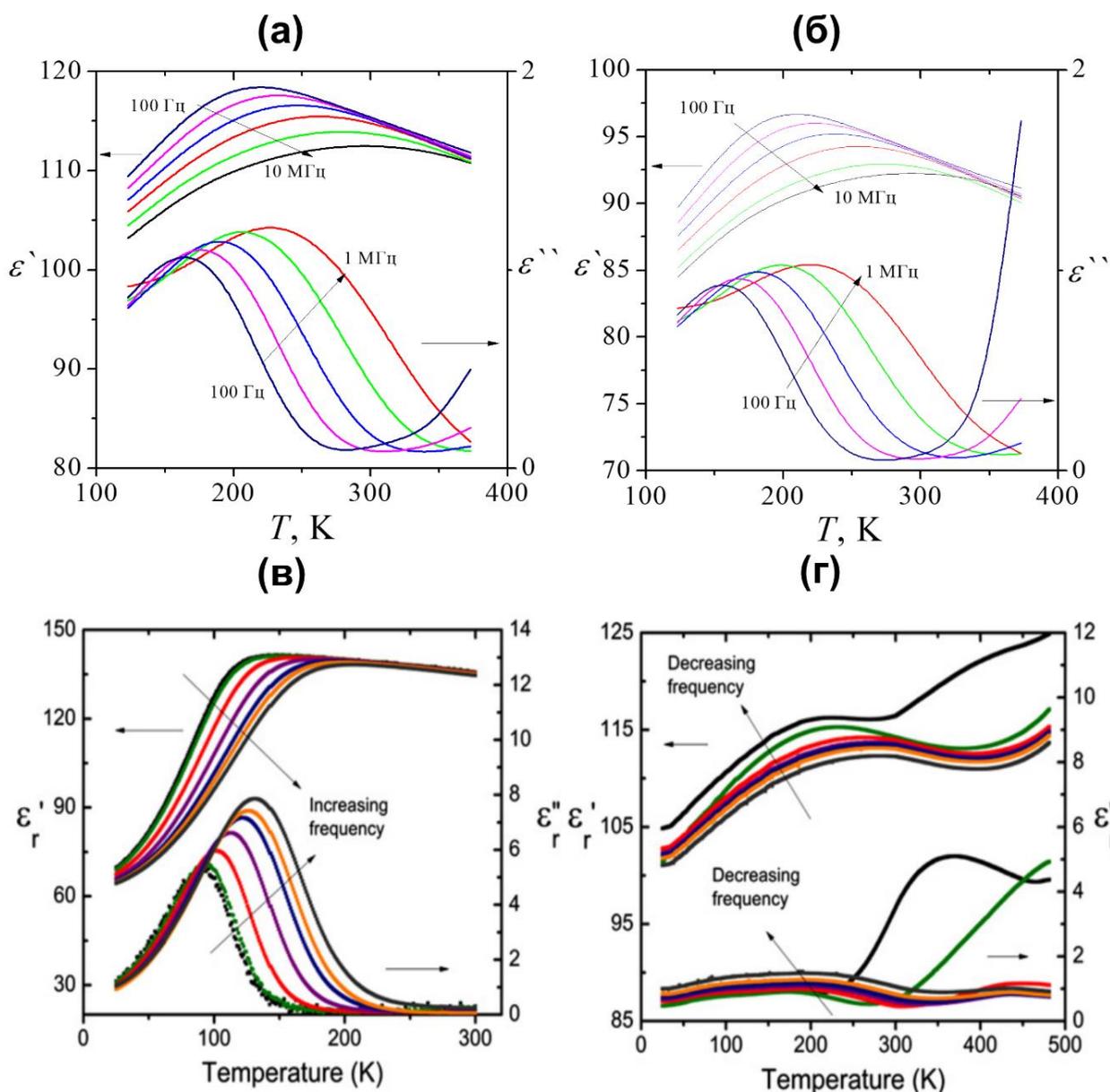


Рисунок 4.1 – Температурные зависимости мнимой и действительной части диэлектрической проницаемости при частотах 100 Гц – 1 МГц для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (а),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (б), 10 кГц-2МГц для  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$  (в),  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (г) [1]

Максимумы  $\epsilon''(T)$  допированных титанатов висмута проявляются при температурах 150-250 К (рисунок 4.1а, б), для  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$  максимумы  $\epsilon''$  наблюдаются при 100-150 К (рисунок 4.1в), а для титаната висмута  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  при данных температурах максимум  $\epsilon''$  отсутствует, диэлектрическая релаксация проявляется только при частотах ниже 10 кГц (рисунок 4.1г).

Характер температурной зависимости диэлектрической проницаемости ранее исследованных допированных титанатов висмута  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  ( $M - \text{Sc, In}$ ),

полученных в виде керамических образцов [142], соответствует диэлектрическому поведению недопированного керамического титаната висмута  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Для пироксенов состава  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  ( $M - \text{Sc}, \text{In}$ ) частотная дисперсия диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$  отмечается при температуре выше 300 К и при частотах ниже  $10^4$  Гц. Появление дисперсии в допированных составах может быть связано с термической активацией вакансий в структуре пироксена. В твердых растворах  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Sc}, \text{In}$ ) диэлектрическая релаксация происходит по типу релаксации  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , что связывают с механизмом пространственной поляризации вследствие атомных смещений в позициях  $A$  и  $O'$  структуры пироксена из-за понижения локальной симметрии атомов висмута при смещении центров позиций из  $16d$  в  $96g$  и перескоками атомов между шестью эквивалентными позициями [67]. Для твердых растворов с большим уровнем допирования  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Sc}, \text{In}; x = 0.4, 0.6$ ) диэлектрическое поведение с ростом температуры соответствует таковому для  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$ . Сочетание высокой поляризуемости катиона в  $A$  позиции и позиционных смещений в  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  ( $M - \text{Sc}, \text{In}$ ) оказывается недостаточным для диэлектрической релаксации с дипольным или ионным механизмом, как в пироксенах на основе ниобата висмута. Для  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Sc}, \text{In}, x = 0.4$  и  $0.6$ ) может происходить распределение части допантов в  $B$  позиции структуры пироксена и становится возможным проявление дипольного (или ионного) механизма релаксации, что наблюдается в случае замещенных разными элементами ниобатов висмута (пироксенов). Для соединений  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Sc}, \text{In}, x = 0.4$  и  $0.6$ ) ход кривых  $\varepsilon'(T)$  аналогичен полученным зависимостям для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$ , сходящимися и демонстрирующими частотнонезависимое поведение при температуре выше 50 °С (350 К). Важно отметить, что максимумы зависимостей  $\tan\delta(T)$  для  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Sc}, \text{In}, x = 0.4$  и  $0.6$ ) слабо выражены и более «размыты» в исследуемом частотном диапазоне [142], в отличие от таковых для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (рисунок 4.1а, б). Таким образом, можно констатировать, что как природа, так и катионное распределение допанта существенным образом влияют на диэлектрическое поведение соединений.

Для полученных соединений  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  выполнен анализ частотной и температурной зависимостей мнимой части импеданса  $Z''$  и мнимой части электрического модуля  $M''$ .

На частотных зависимостях  $M''$  проявляются релаксационные максимумы, которые смещаются в область высоких частот с ростом температуры, что типично для диэлектрика (рисунок 4.2). Наличие единственного максимума на частотных зависимостях электрического модуля  $M''$  для образцов  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  указывает на объёмный (зерновой) вклад в поляризацию [143].

Для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (рисунок 4.2а) наблюдается слабая зависимость высоты и ширины релаксационного максимума от температуры. Подобные результаты получены ранее для  $\text{Bi}_{1.6}M_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Sc}, \text{In}; x = 0.2, 0.4, 0.6$ ) [142], ширина и высота максимумов  $M''$  не меняются, практически не зависят от температуры, что указывает на однотипные процессы релаксации. Для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (рисунок 4.2б) температурная зависимость высоты максимума  $M''$  более выражена, высота  $M''$  с ростом температуры уменьшается, а ширина возрастает, что может быть связано с разориентацией структурных единиц (диполей, возможных ионных кластеров), отвечающих за поляризацию, а также с нарушением локального порядка.

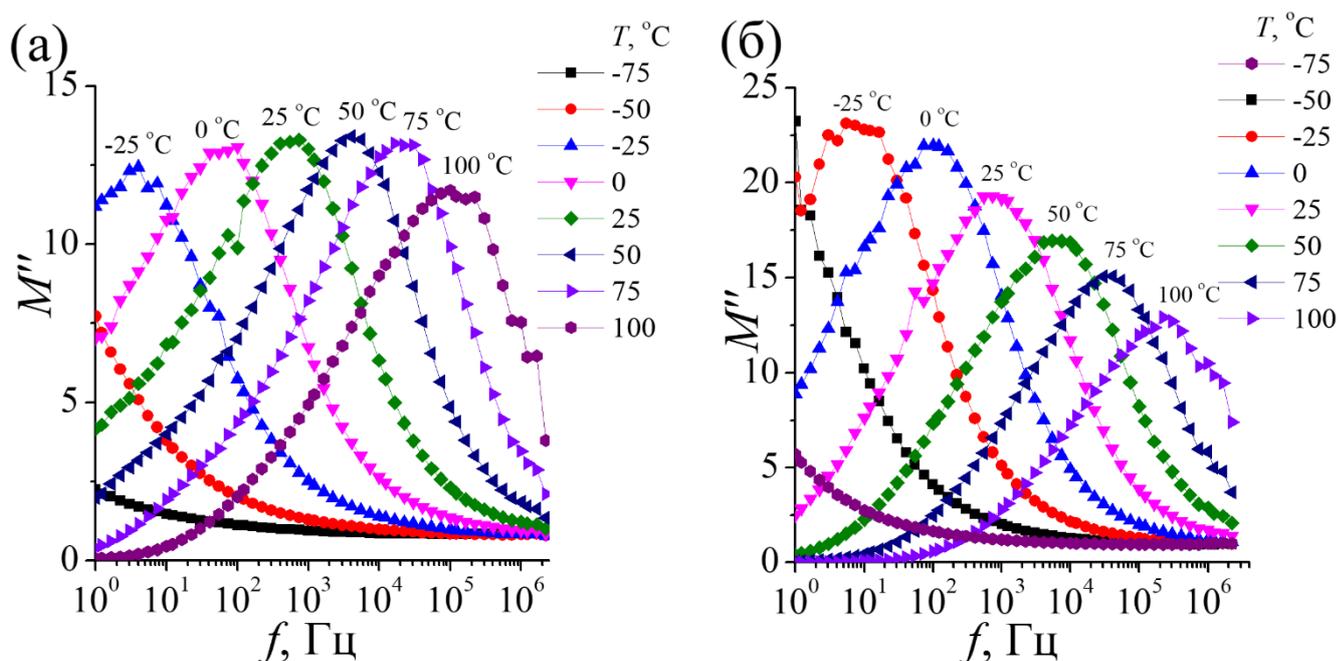


Рисунок 4.2 – Частотные зависимости мнимой части электрического модуля  $M''$  для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (а) и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (б)

Частотная зависимость релаксационных максимумов электрического модуля  $M''$  образцов  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  хорошо описывается с помощью уравнения Аррениуса (формулы 2.26-2.27, рисунок 4.3), как в случае пирохлора  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$  [75]. Вычисленные параметры низкотемпературного релаксационного процесса полученных составов: энергия активации процесса релаксации ( $E_{a(\tau)}$ , эВ) и характеристическая частота представлены в таблице 4.1 вместе с диэлектрическими характеристиками для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  в сопоставлении с литературными данными для цинкового ниобата висмута  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$ , стехиометрического титаната висмута  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и изученных ранее допированных индием и скандием титанатов висмута. Величины энергий активации релаксации Na-, Mg-, Zn-, Y-содержащих титанатов висмута близки между собой ( $\sim 0.6$  эВ) и близки к величинам In- и Sc-содержащих твердых растворов с  $x = 0.4, 0.6$ , соответствуют дебаевскому типу релаксации и однотипному с упомянутыми соединениями поведению диэлектрических характеристик  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''(T)$  в низкотемпературном диапазоне. Отличаются по величине  $E_{a(\tau)}$  ( $\sim 0.3$  эВ) In- и Sc-содержащие твердые растворы с  $x = 0.2$ , недопированный титанат висмута ( $E_{a(\tau)} \sim 0.11-0.16$  эВ) и цинксоодержащий ниобат висмута ( $E_{a(\tau)} \sim 0.136$  эВ).

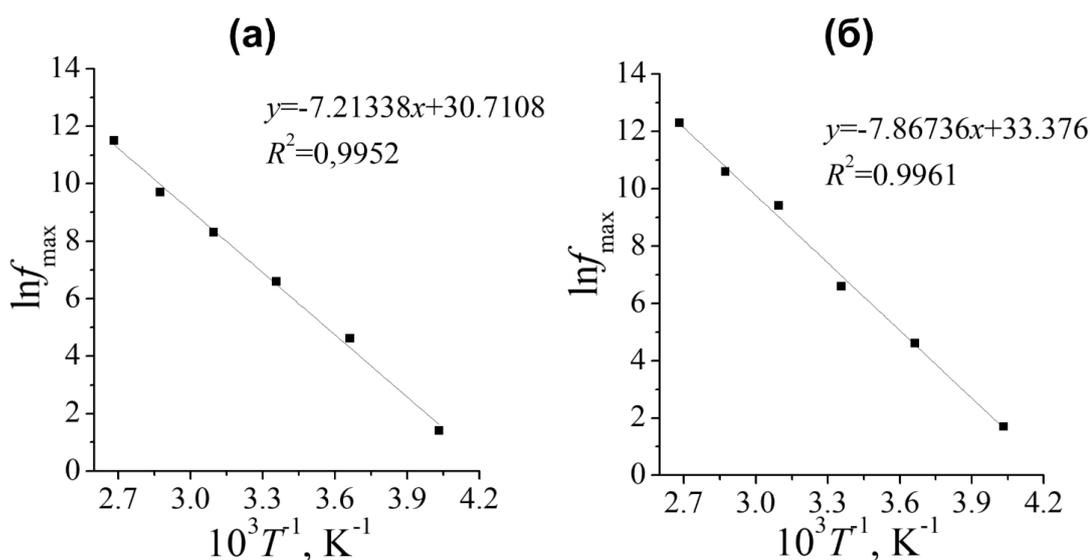


Рисунок 4.3 – Зависимость Аррениуса диэлектрической релаксации  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (а) и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (б)

Таблица 4.1 – Диэлектрические характеристики низкотемпературной релаксации допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора

Соединение	$\varepsilon'$ (298К, 1МГц)	$\tan\delta$	$T, ^\circ\text{C}$ (рел.проц.)	$E_{a(\tau)}, \text{эВ}$	$f_0, \text{Гц}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$	114	0.007	-25-100	$0.62\pm 0.02$	$(2.16\pm 0.14)\cdot 10^{13}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$	93	0.006	-25-100	$0.68\pm 0.03$	$(3.1\pm 0.8)\cdot 10^{13}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ [142]	71	0.0050	-75–50	$0.30\pm 0.01$	$(5.7\pm 1.9)\cdot 10^{10}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ [142]	98	0.0058	0–100	$0.68\pm 0.03$	$(2.3\pm 1.6)\cdot 10^{13}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ [142]	70	0.0057	0–100	$0.65\pm 0.03$	$(1.13\pm 0.12)\cdot 10^{13}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ [142]	69	0.0035	-100–50	$0.37\pm 0.01$	$(2.2\pm 0.5)\cdot 10^{11}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ [142]	98	0.0042	-25–100	$0.63\pm 0.02$	$(4.8\pm 2.3)\cdot 10^{12}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ [142]	89	0.0220	-20–50	$0.54\pm 0.03$	$(1.6\pm 1.1)\cdot 10^{11}$
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [1]	115	0.0064	-60–20	0.16	$9.91\cdot 10^5$
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (монокр.) [67]	130	–	-100–50	0.11	$10^{12}$
$(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ [75, 144]	170	$<0.0004$	-260–25	0.136	$3\cdot 10^{12}$

Значения характеристической частоты для допированных титанатов висмута коррелируют с характеристической частотой BZN. В пирохлорах – замещенных ниобатах висмута на диэлектрическую релаксацию в большей степени влияет замещение атомов висмута и ниобия в *A* и *B* позициях, при этом характеристические частоты находятся в пределах  $f_0 \sim 10^{12}$ - $10^{15}$  [29, 32, 69, 71]. Для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$   $f_0 \sim 10^{13}$ , как и в случае допирования скандием и индием  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (*M* – Sc, In), величина ширины на полувысоте максимума  $M'' \sim 1.14$ , что соответствует дебаевскому типу релаксации во всех рассматриваемых допированных титанатах висмута [87]. Значительно отличаются между собой значения  $f_0$  для керамического образца  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [80] и для монокристалла [67]. Для монокристалла значение  $f_0$ , вычисленное исходя из соотношения Фогеля–Флетча [67], близко к значениям  $f_0$  для пирохлоров – замещенных ниобатов висмута и, в частности, цинксодержащих ниобатов, определенных по уравнению Аррениуса

(формула 2.27). Описание процесса релаксации соотношением Аррениуса означает отсутствие корреляционных эффектов (или слабая корреляция) между диполями или прыжковыми движениями ионов. В отличие от стехиометрического  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , в котором все  $A$  позиции заняты ионами висмута, в допированных титанатах висмута эффекты замещения допантами кристаллографических позиций, очевидно, преобладают. Для анализа температурного характера процесса релаксации на рисунке 4.4 представлены приведенные графики электрического модуля  $M''/M''_{max}$  как функции приведенной частоты  $f/f_{max}$  в температурном диапазоне (-25)-100 °С.

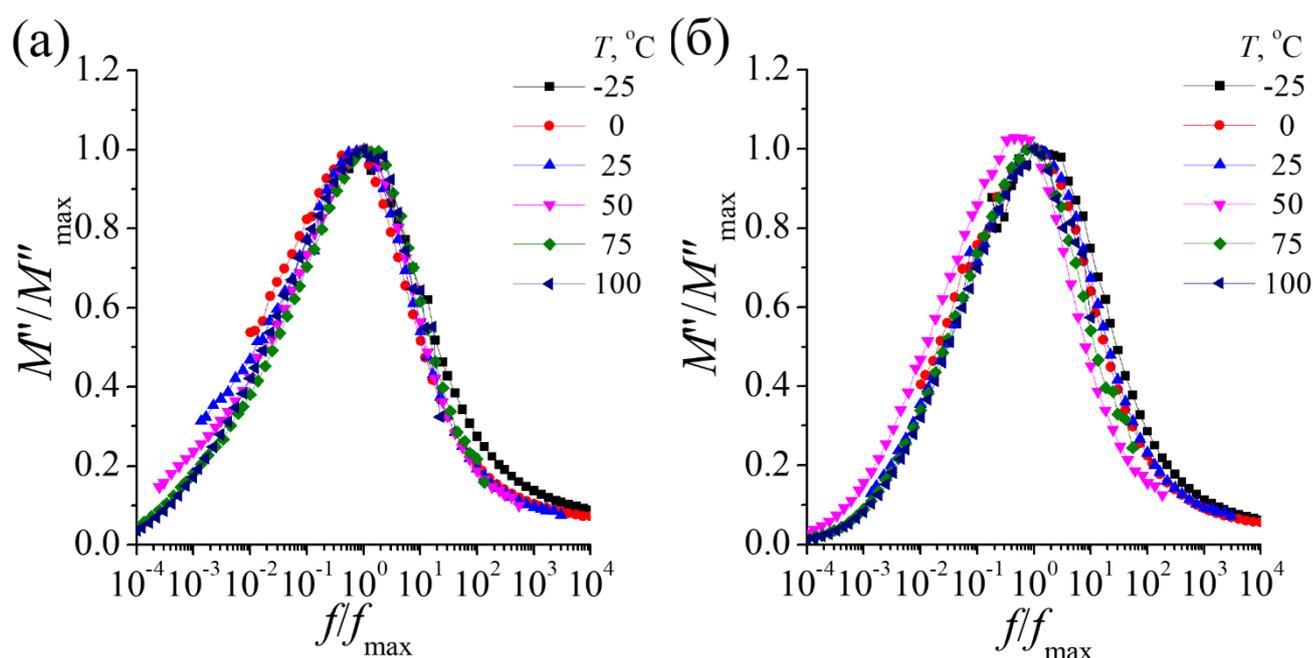


Рисунок 4.4 – Приведенные графики электрического модуля  $M''/M''_{max}$  как функция приведенной частоты  $f/f_{max}$  для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (а) и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (б)

Максимумы  $M''/M''_{max}$  накладываются друг на друга в диапазоне температур (-25)-100 °С, что указывает на независимость природы процесса релаксации от температуры и реализацию единого механизма релаксации.

В допированных титанатах висмута  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  при 25 °С максимумы мнимой части импеданса  $Z''$  и мнимой части электрического модуля  $M''$  не перекрываются (рисунок 4.5а, б),  $M''$  показывает четкий пик, в то время как  $Z''$  в том же диапазоне частот через максимум не проходит. Подобное релаксационное поведение было выявлено в керамическом образце  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  при 290 К (рисунок 4.5в) [1]. Отсутствие максимума  $Z''$  может быть связано с тем, что

в данном частотном и температурном диапазонах происходит поляризация пространственного заряда, релаксация проводимости не наблюдается, как и в случае  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , в котором диэлектрическая релаксация не связана с замещением катионов в позициях  $A$  или  $B$ , что является необходимым условием для дипольного и ионного механизма релаксации в пирохлорах и при высоких температурах обеспечивает проводимость соединений. [17, 18].

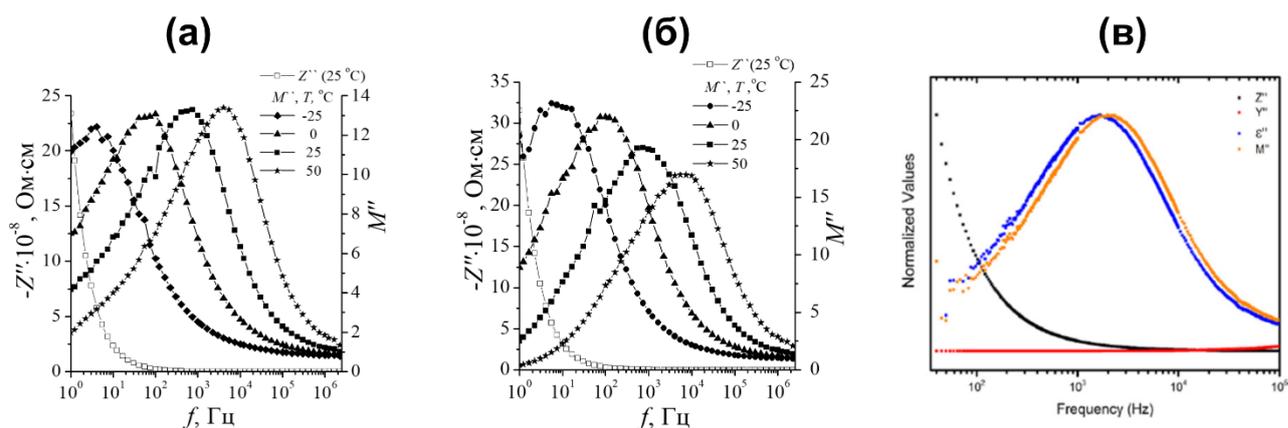


Рисунок 4.5 – Частотная зависимость мнимой части импеданса  $Z''$  при 25 °C и мнимой части электрического модуля  $M''$  при -25, 0, 25, 50 °C для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (а),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (б), при 290 К для  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (в) [1]

Низкая температура спекания, высокие величины действительной части диэлектрической проницаемости, низкий тангенс угла диэлектрических потерь делает Mg-, Zn-допированные титанаты висмута со структурой типа пирохлора перспективными в качестве диэлектрических материалов для конденсаторов, высокочастотных фильтров.

Электрические свойства пирохлоров  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.1; 0.2$ ),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.1; 0.2$ ),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$ ,  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  и  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  исследовали методом импеданс-спектроскопии в диапазоне частот 100 Гц – 10 МГц в температурном диапазоне 25-750 (600) °C (Z-1000P фирмы «Elins»).

В области температур ( $T < 200$  °C) для всех образцов спектры импеданса  $Z''(Z')$  выглядят как вертикальные линии, которые при  $T > 320$  °C превращаются в одну полуокружность. Спектры импеданса практически для всех образцов характеризуются наличием одной полуокружности, что указывает на то, что

проводимость обусловлена объемной проводимостью (ПРИЛОЖЕНИЕ Г, рисунок Г. 2-5). С ростом температуры сопротивление образцов уменьшается, в результате чего на графиках точка пересечения полуокружностей с осью действительной части импеданса  $Z'$  смещается в направлении начала координат комплексной плоскости.

Моделирование процессов электропереноса в допированных титанатах висмута проводили в программе Zview (рисунок 4.6). Удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных данных достигается при использовании эквивалентной схемы, состоящей из одного параллельно связанного  $RC$ -элемента.

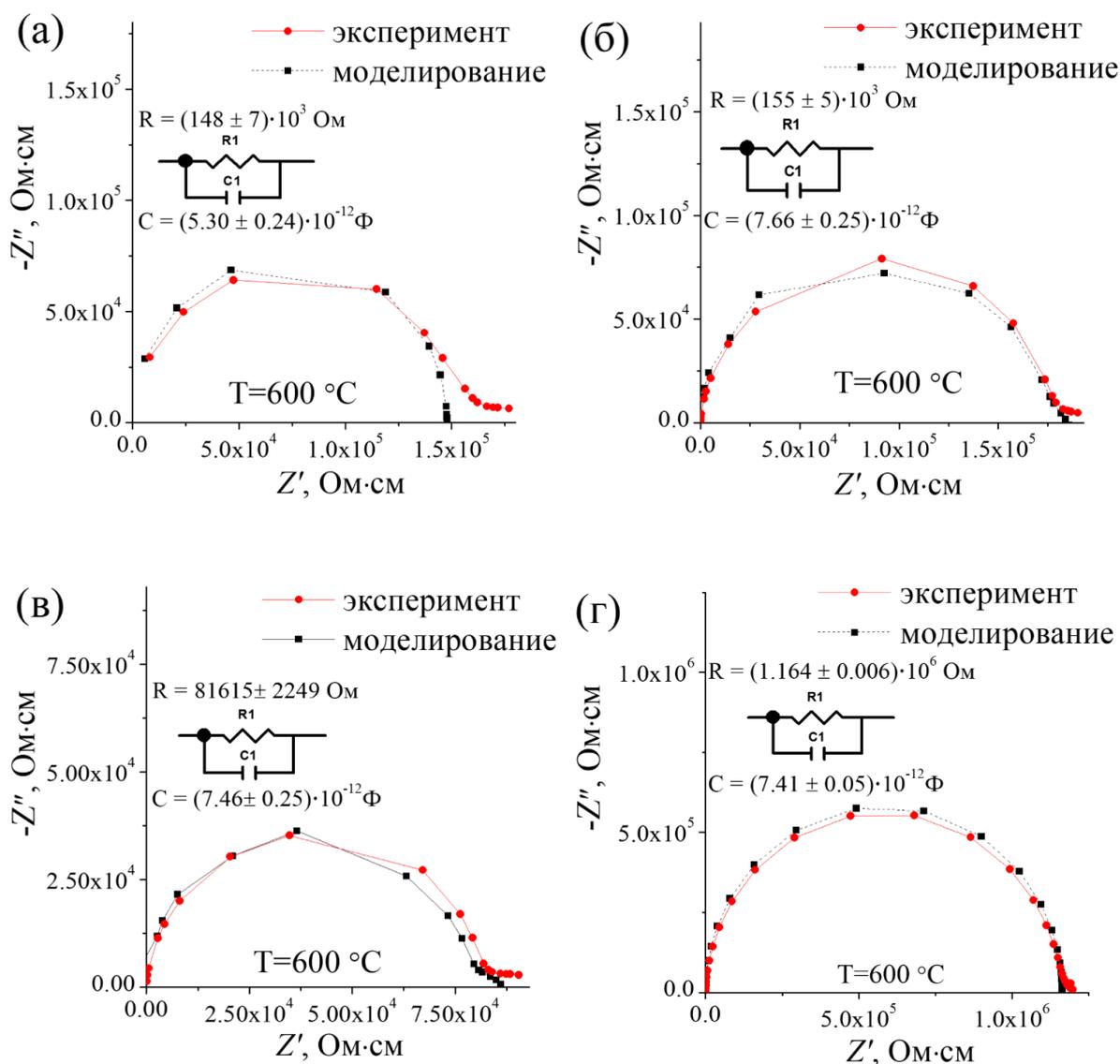


Рисунок 4.6 – Экспериментальные и теоретические импеданс-спектры для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$  (а),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (б),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (в),  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  (г)

Анализ функции  $Z''(f)$  допированных образцов при разных температурах показал её максимальное значение в диапазоне температур 320-750 °С. С повышением температуры максимум смещается в сторону высоких частот, что связано с термически активированным процессом релаксации, доминирующим в поликристаллических образцах [145]. Интенсивность пиков постепенно снижается по мере уменьшения сопротивления образцов ( $Z'' = R/2$ ) (рисунок 4.7).

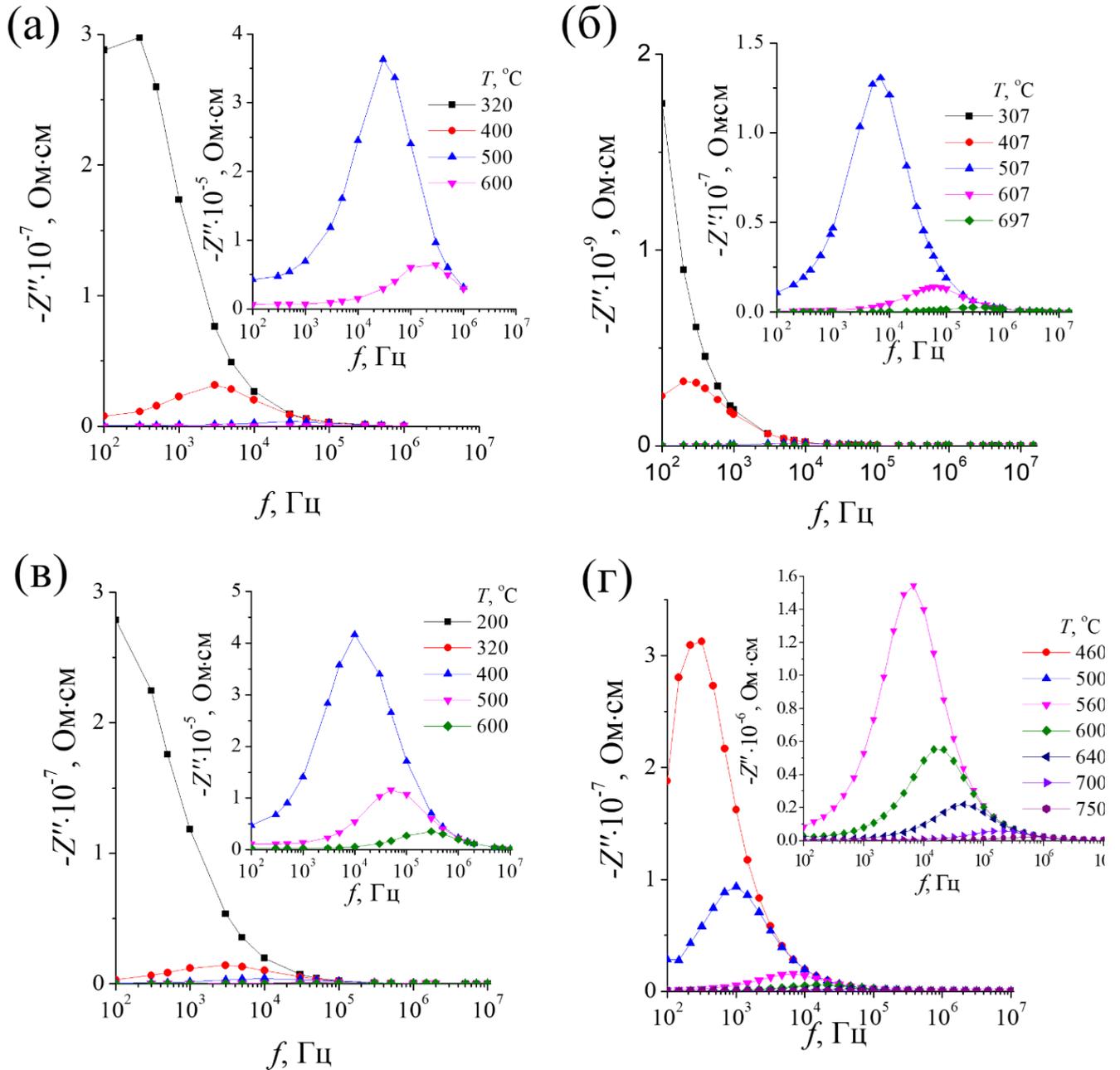


Рисунок 4.7 – Частотная зависимость мнимой части импеданса  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$  (а),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (б),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (в),  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  (г)

Значение мнимой части импеданса выше при более низких температурах в низкочастотной области и постепенно уменьшается с увеличением частоты и в высокочастотной области не зависит от температуры. Такое поведение связывают с высвобождением объемного заряда в образце с повышением температуры, что считается ответственным фактором за повышение проводимости на переменном токе при высокой температуре и частоте [143].

Для изучения объёмного отклика керамики были построены графики частотных зависимостей действительной и мнимой частей электрического модуля ( $M'$ ,  $M''$ ). Для всех образцов наблюдается увеличение значений  $M'$  (уравнение 2.24) с ростом частоты при температурах выше 200 °С. (графики представлены в Приложении Г, рисунки Г. 6-9). Анализ частотного изменения  $M''$  позволяет охарактеризовать процесс диэлектрической релаксации. Во всех случаях на частотной зависимости  $M''$  наблюдается один пик. Наличие единственного пика на зависимости  $M''(f)$  для всех исследованных допированных титанатов висмута наряду с видом спектров импеданса образцов свидетельствует об объёмном вкладе и об отсутствии зернограничного вклада в процесс релаксации. Для неоднородного Y-содержащего образца на частотной зависимости  $M''$  при температурах менее 600 °С проявляются два пика (рисунки Приложения Г11, Г12), соответствующих двум релаксационным процессам (объёмному и зернограничному). При более высоких температурах эффект зернограничной проводимости нивелируется, что может быть связано с увеличением ионного переноса.

Для всех исследованных однофазных соединений проявляются единичные релаксационные максимумы  $M''$ , которые сдвигаются в область высоких частот с повышением температуры (рисунок 4.8), что указывает на «объёмный» вклад в зависимость от температуры релаксацию. При понижении температуры максимум размывается (рисунок 4.8). Такое поведение характерно для диэлектриков релаксационного типа, которое было ранее выявлено в висмутсодержащих ниобатах пироклорах [1, 32].

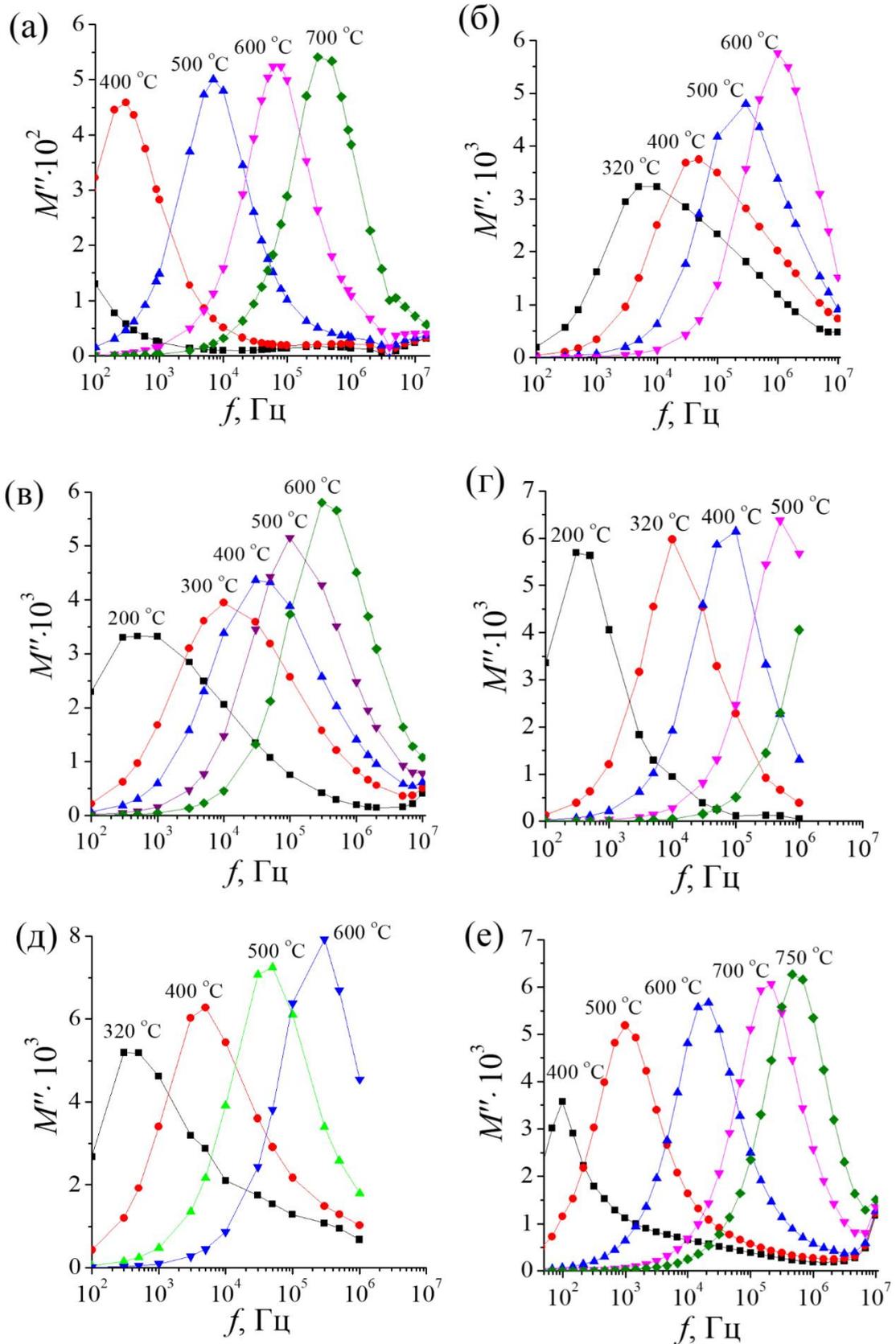


Рисунок 4.8 – Частотная зависимость  $M''$  для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (а) и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (б),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (в),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (г).  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$  (д),  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  (е)

Также наблюдается смещение максимума ( $M''$ ) в сторону высоких частот с увеличением концентрации допанта для цинк- и магнийсодержащих образцов (рисунки 4.8а-г). Для цинксодержащих титанатов висмута наблюдается слабая зависимость высоты и ширины релаксационного максимума от температуры с ростом концентрации допанта (рисунок 4.8в, г). Симметричность максимумов  $M''$  повышается и величина ширины на полувысоте максимума приближается к величине 1.15 для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$ , близкой к значению для дебаевской релаксации (1.14), указывающей на однородность распределения заряда в этом образце и более сложную картину распределения заряда для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  с соответствующим значением 1.25.

Для магнийсодержащих титанатов висмута сохраняется тенденция увеличения высоты максимума с ростом частоты (рисунок 4.8а, б). С увеличением концентрации допанта наблюдается уширение и появление асимметрии пиков, уменьшающейся с ростом температуры. Более выраженная зависимость высоты и ширины пика  $M''$  от температуры указывает на отклонение от идеальной дебаевской релаксации и может указывать на появление неоднородности заряда по объёму для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  при  $T < 500$  °С. Таким образом, следует отметить, что однородность распределения электрического заряда в объеме образцов достигается при высоких температурах  $T \geq 500$  °С, тогда как в области более низких температур при одинаковом состоянии окисления допантов Zn и Mg концентрационное поведение релаксации допированных соединений отличается, и проявляются нарушения электрической гомогенности. Это отличие фиксируется в более низких величинах энергии активации проводимости в высокотемпературном диапазоне в упомянутых составах по сравнению с отличными по концентрации соответствующими твердыми растворами (таблица 4.2).

Для иттрийсодержащего титаната висмута  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  ширина пика  $M''$  не зависит от частоты (рисунок 4.8е). Наблюдается отличие в форме пика при температуре 400 °С. При понижении температуры пик  $M''$  ассиметричный, что свидетельствует о присутствии другого типа релаксационного процесса и (или)

нарушения однородности распределения объемного заряда. Высота максимумов  $M''$  для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$ ,  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$ ,  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$ ,  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$ ,  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  с ростом температуры увеличивается. Ширина и высота максимумов  $M''$  в  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  слабо зависит от температуры.

Для всех однофазных образцов построены и проанализированы комбинированные графики частотных зависимостей (рисунок 4.9) мнимых составляющих комплексного импеданса и электрического модуля ( $Z''$  и  $M''$ ). Если керамика электрически однородна, то частотные максимумы  $Z''$  и  $M''$  должны совпадать, а их ширина на половине высоты соответствующего максимума должна быть равна 1.14 декады частоты, что соответствует идеальному дебаевскому отклику, представляющего объемные свойства материала [87].

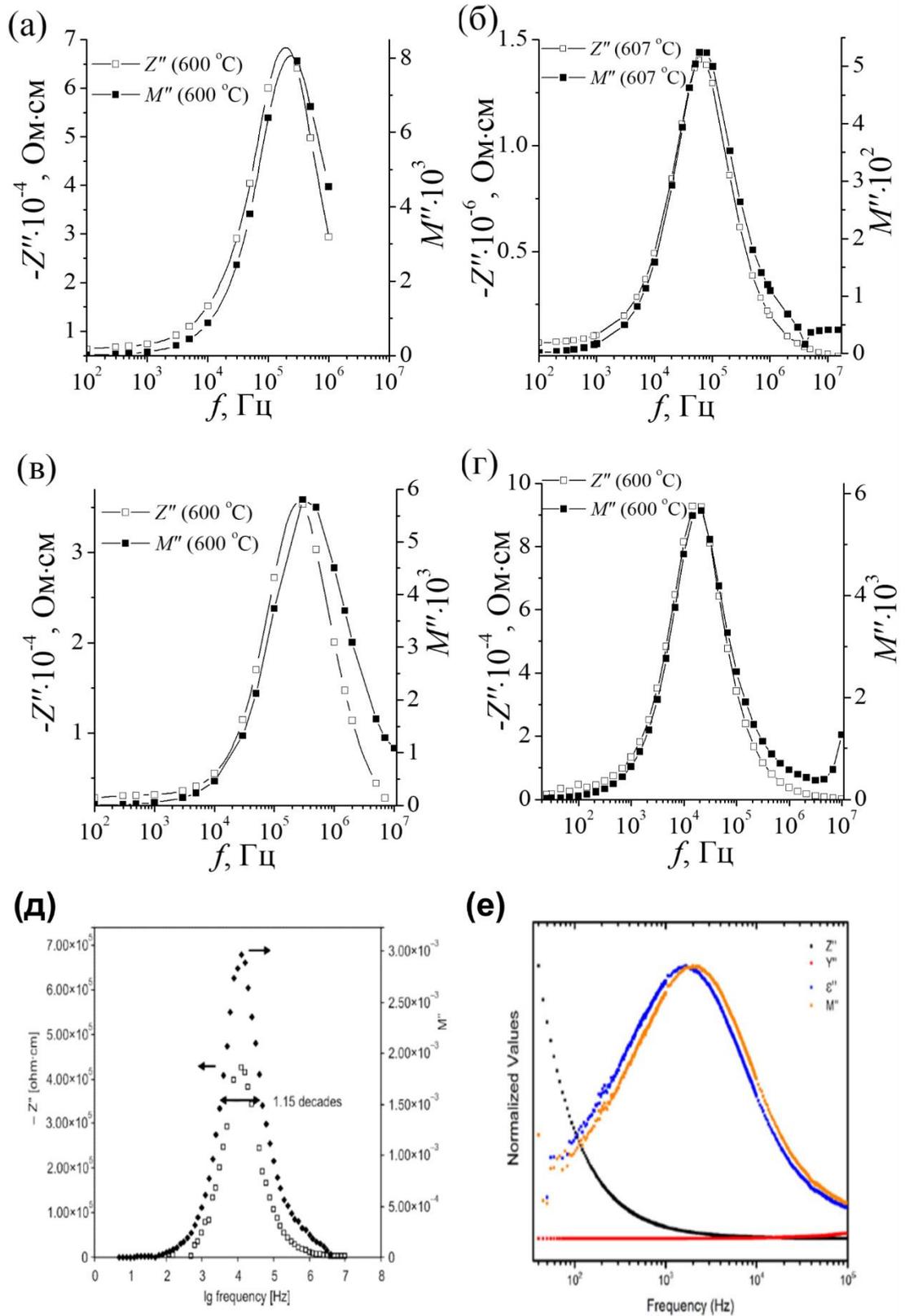


Рисунок 4.9 Частотная зависимость мнимой части импеданса  $Z''$  и мнимой части электрического модуля  $M''$  при 600 °C для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$  (а),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (б),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (в),  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  (г), литературные данные: при 549 °C для  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$  (д) [87], при 290 K для  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (е) [1]

Для всех исследованных образцов форма максимумов  $M''$  и  $Z''$  симметрична при  $T > 400$  °С, а полная ширина при половине высоты максимума (FWHM) соответствует 1.15 декады частоты для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$ ,  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$ ,  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$ ,  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$ ,  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  и с отклонением для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (1.25), что указывает на преобладание релаксации дебаевского типа. Максимумы  $Z''$  и  $M''$  перекрываются во всем диапазоне частот (рисунок 4.9а-г), что указывает на транспорт носителей заряда (проводимость). Подобное релаксационное поведение, а именно прохождение через максимум  $Z''$  и  $M''$  и совпадение этих пиков было выявлено ранее в ниобате цинка  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$  (рисунок 4.9д) [87]. В  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  при 290 К наблюдается четкий пик  $M''$ , в то время как  $Z''$  в том же диапазоне частот экспоненциально убывает с увеличением частоты (рисунок 4.9е) [1]. Релаксационное поведение всех допированных титанатов висмута при высоких температурах соответствует модели поведения Zn-замещенных ниобата висмута со структурой пирохлора и существенно отличается от поведения недопированного титаната висмута при 298 К. При высоких температурах релаксационное поведение  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  не обсуждается из-за его термической нестабильности.

На основании анализа частотных зависимостей  $Z''$  и  $M''$  установлено, что для всех исследуемых образцов диэлектрическое поведение однотипное и определяется объемом зёрен.

С целью анализа зависимости динамики процесса диэлектрической релаксации от температуры были построены приведенные графики электрического модуля  $M''/M''_{max}$  как функция от приведенной частоты  $f/f_{max}$  при разных температурах (рисунок 4.10).

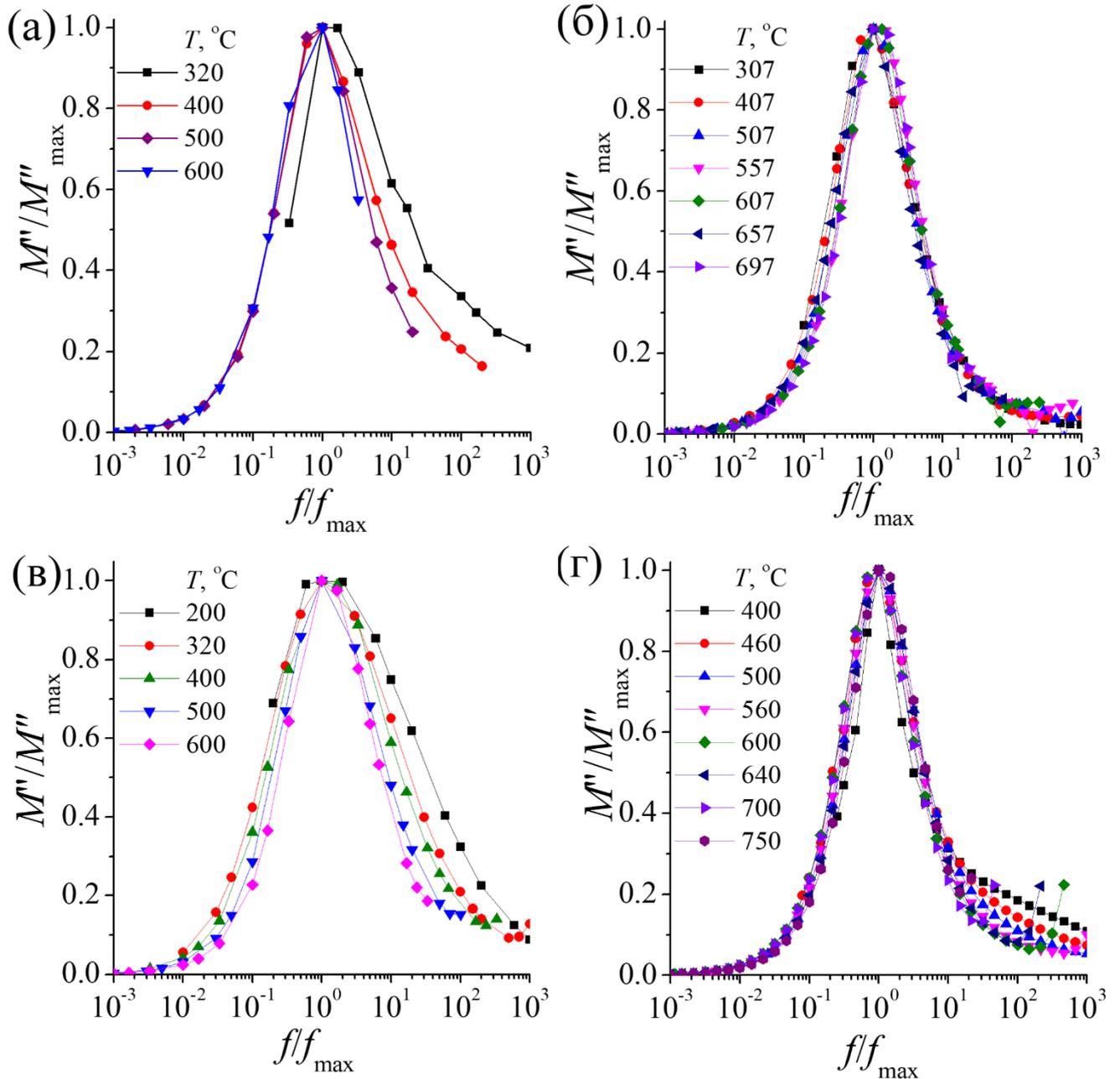


Рисунок 4.10 – Приведенные графики электрического модуля  $M''/M''_{max}$  как функция приведенной частоты  $f/f_{max}$  для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$  (а),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (б),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (в),  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  (г)

Графики  $M''/M''_{max} = f(f/f_{max})$  накладываются друг на друга в диапазоне температур 200-600 °С для цинксодержащих образцов, 300-700 °С для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$ , 400-750 °С для  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ , что указывает на то, что динамический процесс релаксации не зависит от температуры, определяется одним механизмом с одинаковой энергией активации в соответствующем температурном диапазоне. Распределение времен релаксации также является независимым от

температуры [34]. Наблюдается выраженная асимметрия пиков в низкочастотной области при  $T < 320$  °С для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (рисунок 4.10а, в), что отражает проявление дополнительных эффектов, влияющих на релаксацию (примешивание других типов релаксационных процессов).

Частотные зависимости релаксационных максимумов  $M''(f_{max})$  проанализировали с помощью уравнения Аррениуса (формулы 2.26-2.27), определили энергии активации процесса диэлектрической релаксации ( $E_{a(\tau)}$ , эВ) и характеристические частоты (рисунок 4.11).

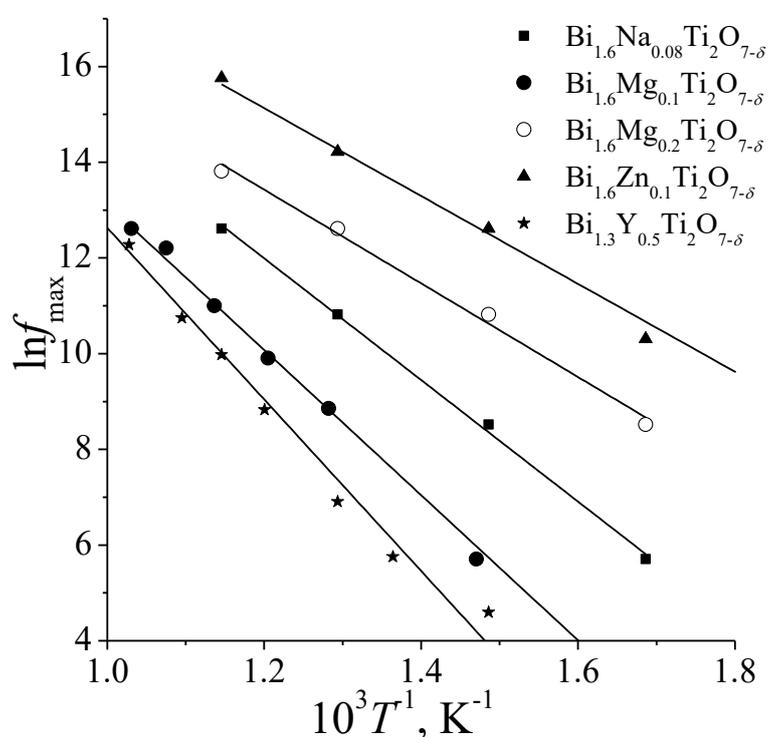


Рисунок 4.11 – Зависимость Аррениуса диэлектрической релаксации допированных титанатов висмута

Рассчитанные значения энергии активации процесса релаксации для исследованных образцов варьируются от 0.79 до 1.56 эВ в температурном диапазоне 400-750 °С. Параметры релаксации исследуемых соединений ( $E_{a(\tau)}$ ,  $f_0$ ) близки к параметрам релаксации для ниобата цинка  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$  [87]. Высокие значения  $E_a$  могут указывать на влияние кислородной проводимости в этих пирохлорах. Следует ожидать дипольного или даже ионного механизма диэлектрической релаксации вследствие активации кислородного переноса,

который присутствует при  $T > 400$  °С в допированных титанатах висмута  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M = \text{Mg}, \text{Sc}, \text{Cu}$ ), что было ранее установлено с помощью температурно-программированного изотопного обмена (ТПИЕ) с  $\text{CO}_2^{18}$  [146]. Полученные результаты согласуются с результатами исследования проводимости в высокотемпературной области ( $T > 400$  °С) и указывают на кислородную проводимость в допированных титанатах висмута со структурой пироклора.

Полученные в результате модульного анализа параметры диэлектрической релаксации ( $Ea_{(T)}, f_0$ ), характеристики диэлектрического поведения и проводимости, рассчитанные по импеданс-спектрам с последующей обработкой, представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Параметры диэлектрического поведения и проводимости исследованных образцов

Формула	$\epsilon'$ (25 °С)	$\tan\delta$ (25 °С)	ТСС, ppm/°С ( $\Delta T$ °С)	$Ea_{(T)}$ , эВ (400-750 °С)	$Ea_{(T)}$ , эВ (400-750 °С)	$f_0$ , Гц
$\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$	55	0.0065	- 39 (25-320)	0.95	1.09±0.03	$(6.8\pm 0.7)\cdot 10^{11}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$	67	0.0059	-116 (160-280)	1.35	1.37±0.03	$(1.91\pm 0.12)\cdot 10^{13}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$	86	0.0068	- 191 (25-320)	0.78	0.76±0.02	$(8.5\pm 0.4)\cdot 10^{10}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$	81	0.0050	- 254 (25-320)	0.64	0.79±0.02	$(2.24\pm 0.10)\cdot 10^{12}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$	80	0.0049	- 299 (25-320)	0.93	0.79±0.02	$(6.6\pm 0.6)\cdot 10^{10}$
$\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	89	0.0041	- 290 (160-280)	1.44	1.49±0.02	$(7.76\pm 0.18)\cdot 10^{12}$
$\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$ [87]	147	0.002	- 400 (25-400)	1.59	1.55	$5.5\cdot 10^{12}$
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [1]	115	0.0064	-	-	0.16	$9.91\cdot 10^5$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$ [142, 146]	71	0.0050	- 178 (25-100)	0.53	0.59	$1.77\cdot 10^9$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ [142]	98	0.0058	- 110 (25-100)	-	-	-
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ [84]	98	0.0042	-116 (25-100)	0.94	1.25	$1.03\cdot 10^{13}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Li}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$ [84]	-	-	-	0.88	0.94	$1.88\cdot 10^{12}$
$\text{Bi}_{(1.6-0.8x)}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{(6.4+0.3x)}$ $x = 0.06-0.58$ [3]	127-64	0.006	-230 -260	-	-	-

Основными характеристиками диэлектрических материалов и соединений являются величины действительной части диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. На рисунке 4.12 представлены температурные зависимости этих параметров.

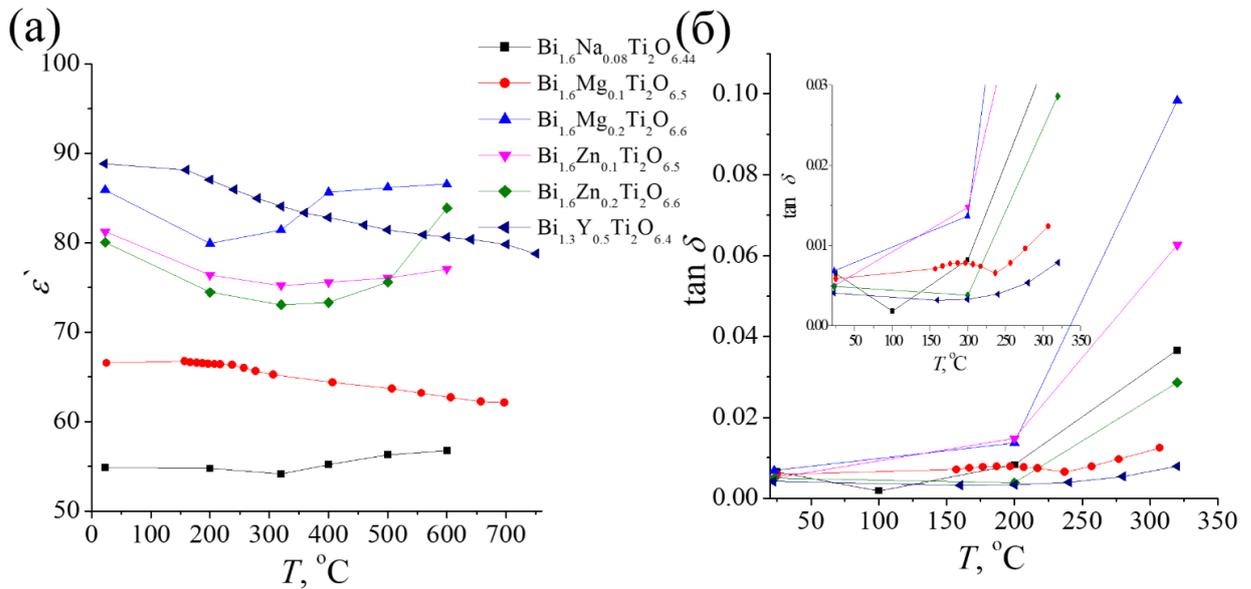


Рисунок 4.12 – Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) при 1 МГц для образцов допированных титанатов висмута

При температурах выше 200 °С наблюдается заметное увеличение тангенса угла диэлектрических потерь, как и в случае  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$  [87] за счет увеличения количества термически активированных носителей заряда. Однако для Y-содержащего образца тангенс потерь наименьший из всех образцов при комнатной температуре и почти не меняется до 300 °С, тогда как диэлектрическая постоянная наибольшая по сравнению с другими допированными титанатами висмута. Для полученных ранее твердофазным методом твердых растворов  $\text{Bi}_{(1.6-0.8x)}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{(6.4+0.3x)}$  с  $0.03 < x < 2.00$  определено, что диэлектрическая константа образцов при 20 °С уменьшается от 127 до 64 при увеличении концентрации иттрия от 0.06 до 1.8 [3]. Диэлектрические потери в образцах  $\text{Bi}_{(1.6-0.8x)}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{(6.4+0.3x)}$  при  $0.06 < x < 0.58$  составляют  $\sim 6 \cdot 10^{-3}$ . С ростом концентрации иттрия до  $x = 1.8$  величина диэлектрических потерь уменьшается до  $7 \cdot 10^{-4}$  [3]. Полученные нами

величины диэлектрических характеристик однофазного, близкого по составу и синтезированного методом сжигания цитратов иттрийсодержащего титаната висмута  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  коррелируют с вышеупомянутыми данными.

На частотных зависимостях действительной части диэлектрической проницаемости при частотах ниже 1 кГц для всех образцов с ростом температуры наблюдается дисперсия, наиболее высокая для иттрийсодержащего состава (рисунок 4.13), что может быть связано с наличием вакансий и мобильностью термоактивированных носителей заряда (наиболее вероятно ионов кислорода).

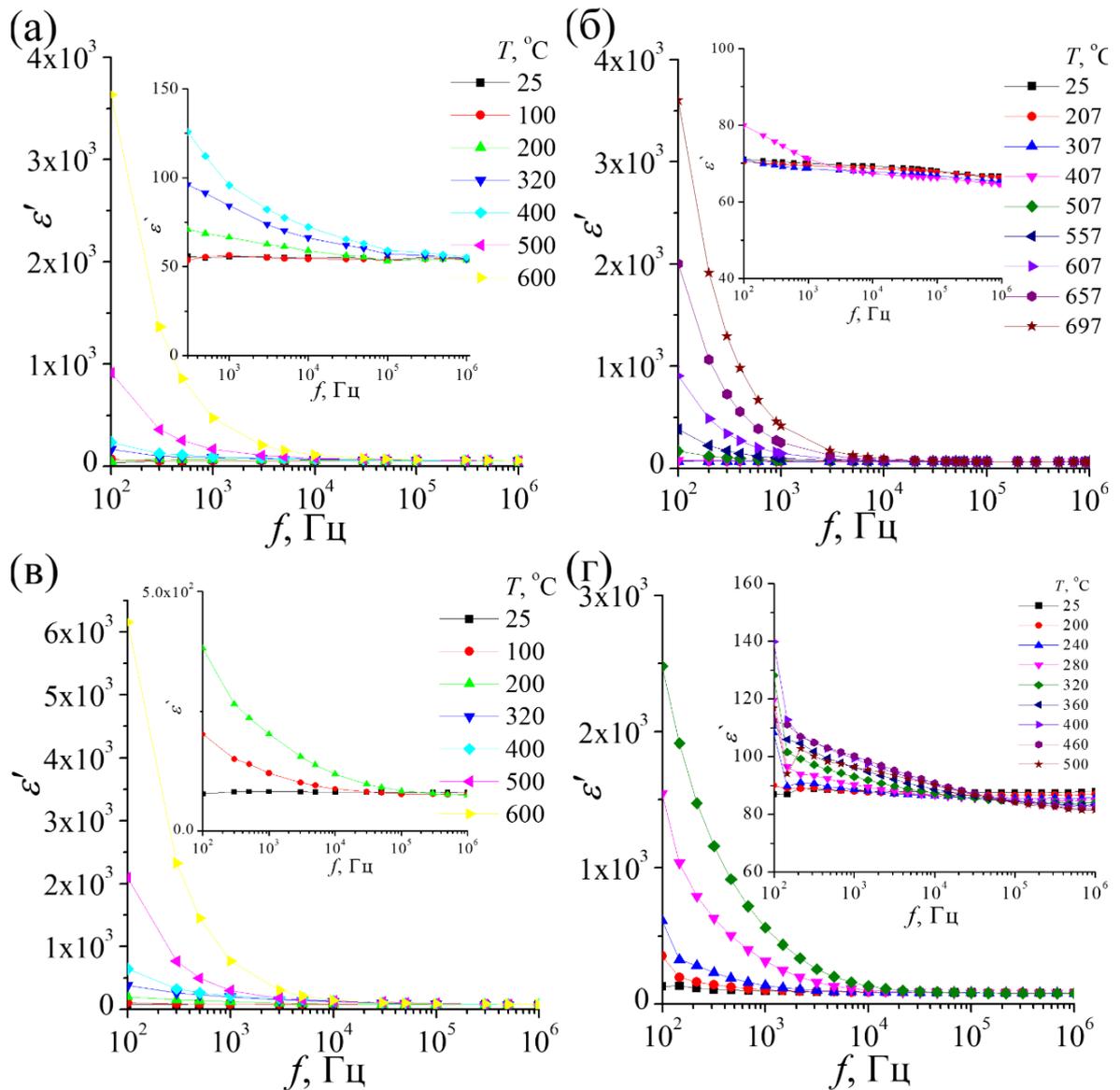


Рисунок 4.13 – Частотные и температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$  (а),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (б),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (в),  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  (г)

Для всех образцов с ростом частоты величина  $\varepsilon'$  уменьшается. Образцы при частотах выше 1 кГц демонстрируют частотно- и температурнонезависимое поведение как и цинксодержащий кубический пирохлор  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$  [87], в котором предполагается прыжковый механизм проводимости. Также при допировании меняется характер частотной зависимости диэлектрической константы. Характерная для недопированного титаната висмута при низких частотах дисперсия диэлектрической проницаемости в допированных составах менее выражена. Особенно этот эффект выражен для магнийсодержащих титанатов висмута.

#### **4.2 Проводимость Na-, Mg-, Zn-, Y-допированных титанатов висмута на воздухе**

Исследование проводимости проведено для твердых растворов состава  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Mg, Na, Zn}$ ,  $0.05 \leq x(\text{Mg}) \leq 0.20$ ;  $0.05 \leq x(\text{Na}) \leq 0.1$ ;  $0.05 \leq x(\text{Zn}) \leq 0.2$ ),  $\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ . На основании экспериментальных значений емкости ( $C_p$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\tan\delta$ ) от температуры при частотах налагаемого поля 1, 10, 100 и 200 кГц в температурном диапазоне 160-760 °С ( $\Delta T = 20-40$  °С) вычислены величины удельной проводимости ( $\sigma$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>) и построены их зависимости от обратной температуры ( $\lg\sigma(T^{-1})$ ). Результаты представлены на рисунке 4.14 для частоты 1 кГц. Данные по проводимости при 200 кГц и для образцов с небольшим содержанием примеси приведены в ПРИЛОЖЕНИИ В.

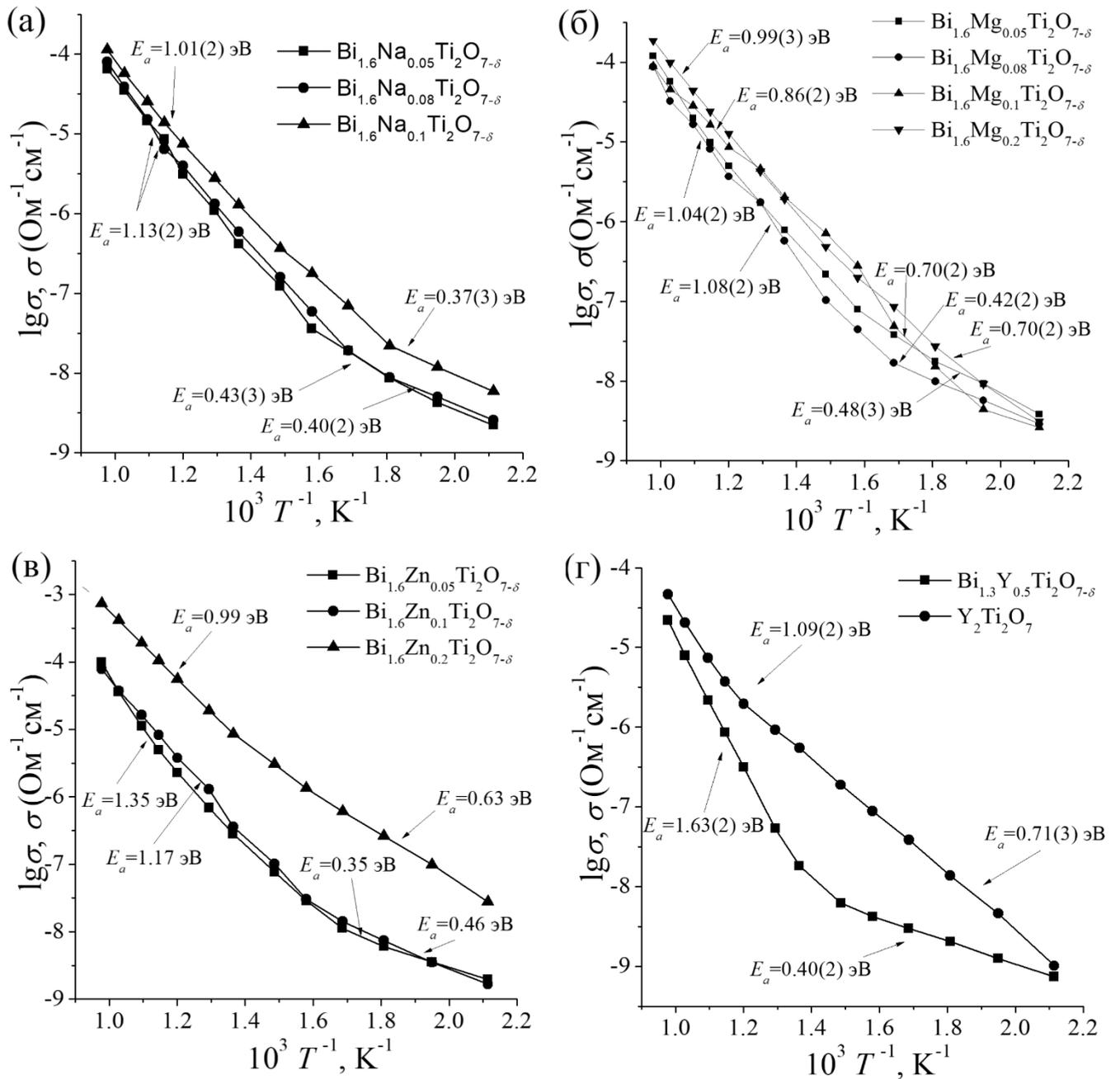


Рисунок 4.14 – Зависимость проводимости от обратной температуры для  $\text{Bi}_{1.6}M_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Mg, Na, Zn}$ ),  $\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  и  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  при 1 кГц

Проводимость натрийсодержащих пирохлоров  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.1$ ) зависит от температуры и слабо зависит от частоты переменного тока при  $T < 500$  °С. С увеличением содержания натрия в образцах проводимость практически не меняется. Температурная зависимость проводимости  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  совпадает с данными для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Li}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$  с рассчитанной энергией активации проводимости 0.99 эВ [84]. На зависимостях Аррениуса можно выделить два участка с энергиями активации, представленными в таблице 4.3. Проводимость натрийсодержащих

пирохлоров  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.05-0.1$ ) соответствует проводимости цинк- и магнийсодержащих пирохлоров в том же концентрационном диапазоне допанта ( $x \leq 0.1$ ).

Таблица 4.3 – Значения энергий активации для  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Mg, Na, Zn}$ ) и  $\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$

Состав	$E_a$ , эВ	
	Низкотемпературная область (200-360 °С)	Высокотемпературная область (500-750 °С)
$\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	0.43	1.13
$\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	0.40	1.13
$\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	0.37	1.01
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	0.48	1.04
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	0.42	1.08
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	0.70	0.86
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	0.68	0.99
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	0.35	1.35
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	0.46	1.17
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	0.63	0.99
$\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	0.40	1.63
$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	0.71	1.09

Для образцов состава  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ti}_2\text{Mg}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.20$ ) проводимость слабо зависит от концентрации магния (рисунок 4.14б). В высокотемпературной области ( $T \geq 500$  °С) проводимость не зависит от частоты. Температурные зависимости проводимости  $\lg\sigma(T^{-1})$  подчиняются закону Аррениуса с энергиями активации 0.86-1.08 эВ при 1 кГц (таблица 4.3).

Проводимость цинксодержащих пирохлоров  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.20$ ) зависит от температуры и слабо зависит от частоты переменного тока при  $T < 300$  °С. Видно, что с увеличением содержания цинка до  $x = 0.2$  проводимость увеличивается на 1.5 порядка во всем диапазоне температур (рисунок 4.14в), что

можно объяснить увеличением подвижных атомов кислорода  $O'$  подрешетки  $A_2O'$  при распределении атомов цинка в позициях висмута. Для цинксодержащих образцов при  $x > 0.2$  проводимость практически не меняется (ПРИЛОЖЕНИЕ В, рисунок В.2), что связано с отсутствием изменения состава фазы пироклора при дальнейшем замещении. Из зависимостей  $\lg\sigma(T^{-1})$  можно выделить два линейных участка, указывающих на разные типы проводимости в низкотемпературной и высокотемпературной области (таблица 4.3). Значения энергии активации в высокотемпературной области ( $T \geq 500$  °С) меняются в пределах 0.99-1.35 эВ при 1 кГц, что близко к значениям энергий активации кислород-ионной проводимости. Например, цинксодержащий ниобат  $Bi_{1.5}Zn_{0.92}Nb_{1.5}O_{6.92}$  со структурой пироклора является типичным диэлектриком с низкими диэлектрическими потерями ( $\tan\delta \leq 10^{-4}$ ), высокой энергией активации  $\sim 1.59$  эВ [87], характеризующей прыжковый тип проводимости при температурах выше 500 °С. Значения электропроводности цинксодержащих титанатов висмута изменяются в диапазоне от  $4 \cdot 10^{-9}$  См/см при 200 °С до  $2 \cdot 10^{-3}$  См/см при 750 °С.

Ход температурной зависимости проводимости допированного иттрием титаната висмута коррелирует с ходом зависимостей допированных натрием, магнием и цинком титанатов висмута и существенно отличается от поведения титаната иттрия  $Y_2Ti_2O_7$ , который является ионным проводником (рисунок 4.14г) [41]. В допированном иттрием титанате висмута чётко можно выделить два участка с разными величинами энергии активации: низкотемпературная до 500 °С с энергией активации 0.40 эВ и высокотемпературная с  $E_a = 1.44$  эВ. Низкотемпературная область обусловлена преимущественно электронной проводимостью, а высокотемпературная – кислород-ионной проводимостью. Проводимость допированного иттрием титаната висмута в высокотемпературной области приближается к значениям проводимости группы титанатов висмута, допированных натрием, магнием и цинком, тогда как в низкотемпературной области проводимость существенно ниже. Близкие значения проводимости и аналогичный ход температурной зависимости иттрийсодержащего титаната висмута были выявлены для  $Bi_{1.6}M_{0.2}Ti_2O_{7-\delta}$  ( $M - Sc, In$ ). Также выделяются два

участка с разными величинами энергии активации: низкотемпературный (до 500 °С) с энергиями активации 0.38 эВ для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.4}$  [147] и 0.40 эВ для  $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.4}$ , [84] и высокотемпературный с  $E_a = 1.36$  эВ и  $E_a = 1.47$  эВ соответственно. При увеличении концентрации допанта в  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Sc}, \text{In}$ ) до  $x = 0.4, 0.6$  наблюдается увеличение проводимости на 1-1.5 порядка во всём температурном диапазоне. На основании ранее выполненных исследований по изотопному обмену кислорода в допированных титанатах  $\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.4}$ ,  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.4}$  можно полагать, что при  $T < 500$  °С происходит кислород-ионный перенос [146].

Допирование атомами  $s$ -,  $d$ -элементов приводит к незначительным (в пределах 0.3 порядка) изменениям проводимости в зависимости от природы и концентрации допанта. Более заметное увеличение проводимости наблюдается в случае  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  во всём интервале температур, возможно это связано с меньшей величиной запрещенной зоны (таблица 3.8). Для иттрийсодержащих составов ( $\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ) проводимость существенно отличается при  $T < 500$  °С. Допированный иттрием титанат висмута  $\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  характеризуется на один порядок меньшей проводимостью при  $T < 500$  °С по сравнению с другими допированными титанатами висмута и с титанатом иттрия.

Для определения механизма проводимости были проанализированы частотные зависимости проводимости. По данным импедансной спектроскопии рассчитаны значения проводимости в соответствии с законом Йоншера для образцов по формуле 2.21.

На низких частотах проводимость соответствует проводимости на постоянном токе  $\sigma_{dc}$ , когда заряд легко перемещается с течением времени. Значение экспоненциального параметра  $n$  в формуле 2.21 указывает на тип механизма проводимости: при  $n \leq 1$  прыжковый механизм включает в себя поступательное движение с внезапным скачкообразным перемещением, при  $n > 1$  – движение включает в себя локализованное перемещение между позициями.

На частотных зависимостях проводимости (рисунок 4.15) видно, что проводимость всех исследуемых образцов увеличивается с увеличением частоты.

С ростом температуры для всех образцов зависимость от частоты становится уменьшается.

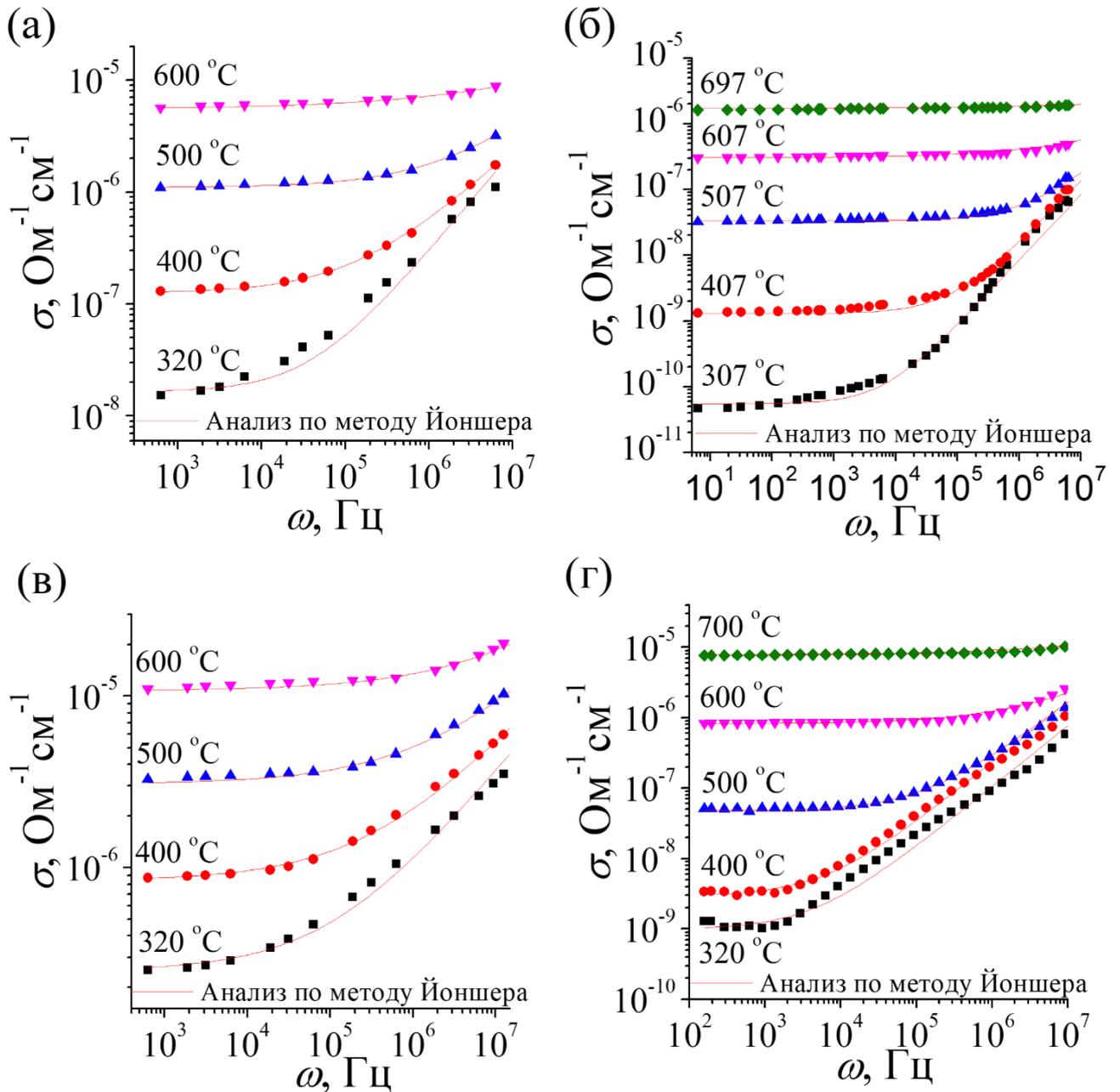


Рисунок 4.15 – Частотные зависимости проводимости  $\text{Vi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$  (а),  $\text{Vi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (б),  $\text{Vi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (в),  $\text{Vi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  (г)

Согласно обработке зависимости электропроводности от переменного тока в соответствии со степенным законом по формуле 2.21 значения  $n$  для всех образцов оказались меньше 1 и существенно уменьшаются при температурах более 500 °C (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Параметры обработки зависимости электропроводности от частоты переменного тока образцов в соответствии с законом Йоншера

Bi <sub>1.6</sub> Na <sub>0.08</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>6.44</sub>							
T, °C		$\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>		k		n	
320		1.64(5)·10 <sup>-8</sup>		1.13(5)·10 <sup>-12</sup>		0.901(2)	
400		1.25(6)·10 <sup>-7</sup>		3.59(5)·10 <sup>-11</sup>		0.685(1)	
500		1.1(1)·10 <sup>-6</sup>		1.39(5)·10 <sup>-10</sup>		0.615(2)	
600		5.5(2)·10 <sup>-6</sup>		1.50(1)·10 <sup>-10</sup>		0.342(5)	
Bi <sub>1.6</sub> Mg <sub>x</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub>							
T, °C	x = 0.1			T, °C	x = 0.2		
	$\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	k	n		$\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	k	n
307	5.5(3)·10 <sup>-11</sup>	8.5(5)·10 <sup>-15</sup>	0.999(3)	320	3.0(3)·10 <sup>-7</sup>	1.5(1)·10 <sup>-11</sup>	0.805(1)
407	1.3(3)·10 <sup>-9</sup>	3.0(2)·10 <sup>-14</sup>	0.95(2)	400	1.66(4)·10 <sup>-6</sup>	5.66(4)·10 <sup>-11</sup>	0.75(1)
507	3.35(3)·10 <sup>-8</sup>	4.0(1)·10 <sup>-13</sup>	0.795(2)	500	8.5(7)·10 <sup>-6</sup>	3.7(5)·10 <sup>-10</sup>	0.625(2)
607	3.05(5)·10 <sup>-7</sup>	4.4(1)·10 <sup>-10</sup>	0.395(1)	600	3.2(3)·10 <sup>-5</sup>	3(5)·10 <sup>-7</sup>	0.25(1)
697	1.7(5)·10 <sup>-6</sup>	5.0(2)·10 <sup>-9</sup>	0.25(2)				
Bi <sub>1.6</sub> Zn <sub>x</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub>							
T, °C	x = 0.1			T, °C	x = 0.2		
	$\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	k	n		$\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	k	n
320	2.5(4)·10 <sup>-7</sup>	2.63(2)·10 <sup>-10</sup>	0.588(2)	320	4.01(1)·10 <sup>-7</sup>	9.7(4)·10 <sup>-10</sup>	0.427(3)
400	8.4(5)·10 <sup>-7</sup>	9.12(2)·10 <sup>-10</sup>	0.529(1)	400	2.33(4)·10 <sup>-6</sup>	1.47(5)·10 <sup>-8</sup>	0.299(2)
500	3.08(6)·10 <sup>-6</sup>	2.03(3)·10 <sup>-9</sup>	0.498(1)	500	1.68(2)·10 <sup>-5</sup>	3.24(6)·10 <sup>-7</sup>	0.197(1)
600	1.08(7)·10 <sup>-5</sup>	5.05(6)·10 <sup>-9</sup>	0.455(2)	600	9.43(8)·10 <sup>-5</sup>	1.11(3)·10 <sup>-6</sup>	0.196(1)
Bi <sub>1.3</sub> Y <sub>0.5</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>6.7</sub>							
T, °C		$\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>		k		n	
320		9.9(2)·10 <sup>-10</sup>		6.95(5)·10 <sup>-13</sup>		0.863(3)	
400		2.95(2)·10 <sup>-9</sup>		1.58(4)·10 <sup>-12</sup>		0.861(1)	
500		4.75(2)·10 <sup>-8</sup>		3.65(1)·10 <sup>-12</sup>		0.806(1)	
600		8.2(2)·10 <sup>-7</sup>		3.0(1)·10 <sup>-10</sup>		0.525(2)	
700		7.8(4)·10 <sup>-6</sup>		1.0(2)·10 <sup>-8</sup>		0.35(3)	

По рассчитанным значениям  $\sigma_{dc}$  построены их зависимости от обратной температуры (рисунок 4.16а). Проводимость образцов увеличивается с повышением температуры. Для сравнения на рисунке 4.16б представлены экспериментальные температурные зависимости проводимости твёрдых растворов во всём диапазоне температур. Рассчитанные по Йоншеру  $\sigma_{dc}$  и экспериментально полученные значения проводимости на 1 кГц совпадают. В диапазоне низких ( $T < 400$  °С) и высоких ( $T > 400$  °С) температур разные зависимости Аррениуса указывают на два механизма проводимости.

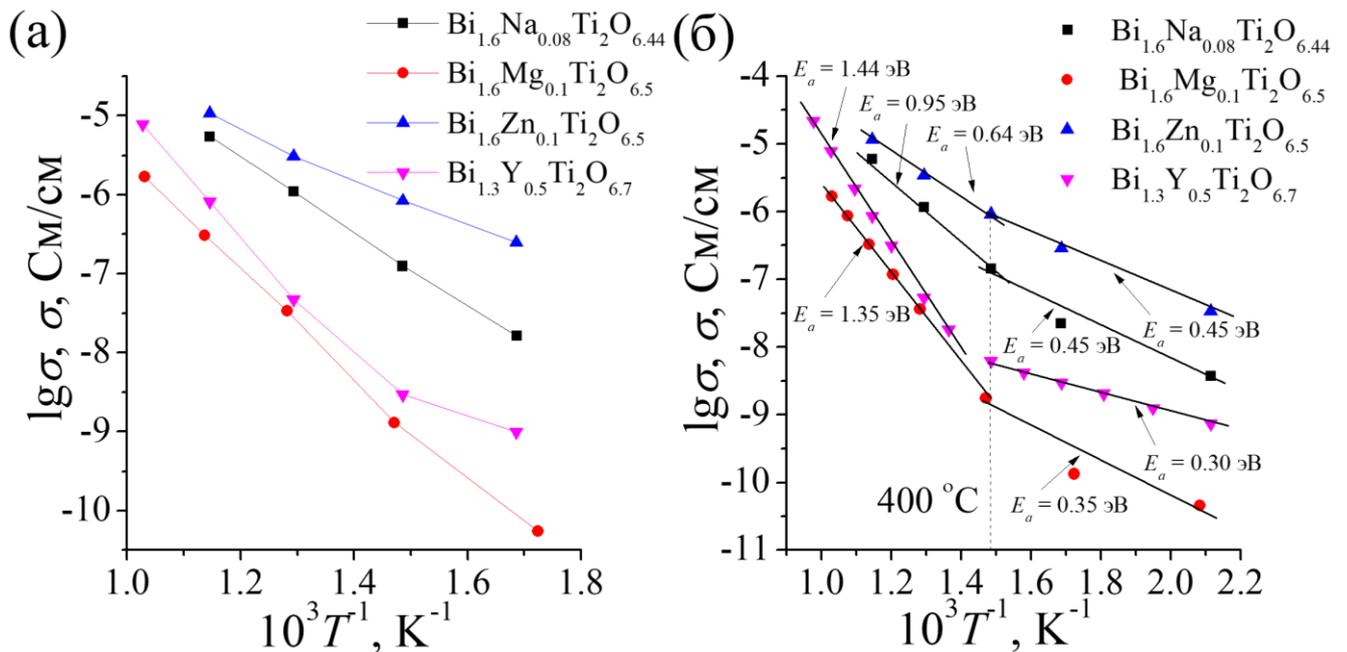


Рисунок 4.16 – Зависимость проводимости  $\sigma_{dc}$  от обратной температуры (а) и экспериментальная температурная зависимость проводимости допированных титанатов висмута при 1 кГц (б)

Таким образом, на основании анализа частотных зависимостей проводимости образцов по методу Йоншера полученные значения экспоненциального параметра ( $n$ ), указывающего на тип механизма проводимости, для всех образцов меньше 1 и существенно уменьшаются при температурах более 500 °С. Это даёт основание считать, что во всех составах реализуется прыжковый механизм проводимости. Можно говорить о поступательном движении носителей заряда при низких температурах, связанном с электронной компонентой

проводимости, и о прыжковом механизме проводимости при температурах выше 500 °С, когда проявляется кислород-ионная проводимость.

#### 4.2.1 Проводимость Na-, Mg-, Zn-, Y -содержащих титанатов висмута в разных газовых средах

Измерение проводимости на переменном токе в разных газовых средах (в аргоне, на воздухе, в кислороде) было проведено для соединений  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ti}_2\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{6.6}$  (рисунок 4.17).

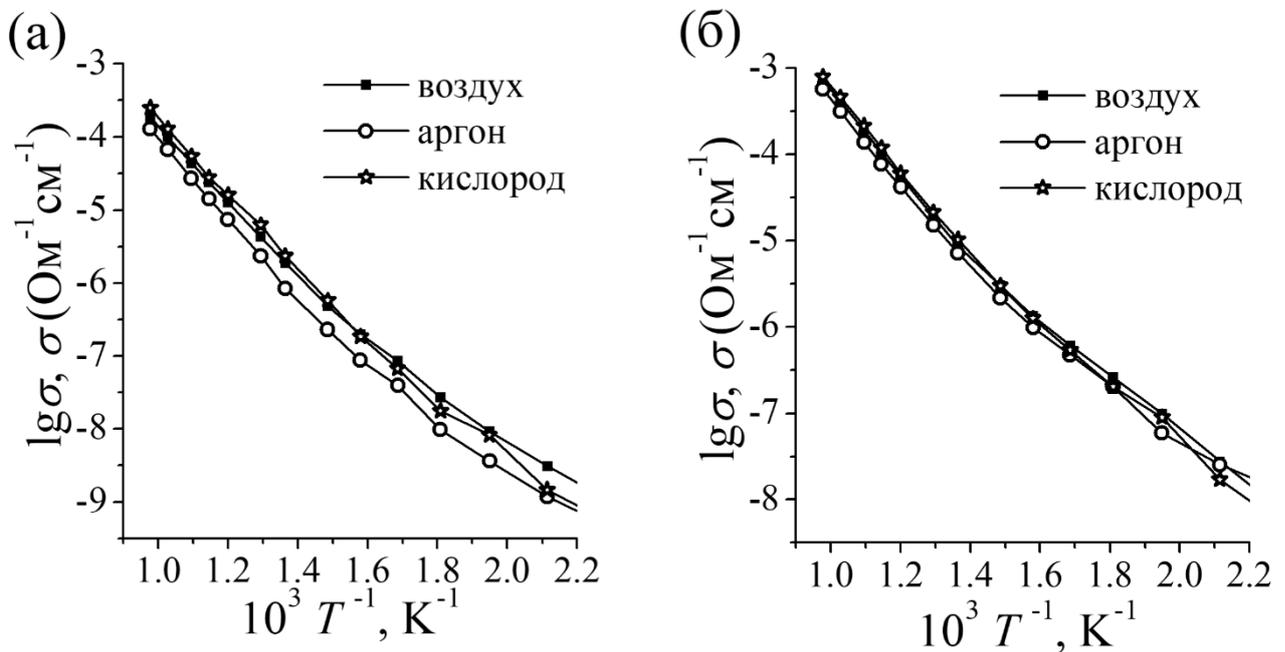


Рисунок 4.17 – Зависимость проводимости от обратной температуры для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (а),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (б) в разных газовых средах.  $\lg p(\text{O}_2/\text{Ar}) = -2$ ;  $\lg p(\text{O}_2/\text{воздух}) = -0.67$

Увеличение проводимости с ростом  $p(\text{O}_2)$  во всем температурном диапазоне допированного магнием титаната висмута  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  указывает на  $p$ -тип электронного транспорта. Проводимость  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  слабо зависит от парциального давления кислорода: в низкотемпературной области проводимость обусловлена электронами, а в высокотемпературной области проявляется кислородный тип транспорта. Значения энергий активации в атмосфере кислорода

и аргона близки к значению, полученному в результате измерений на переменном токе в температурном диапазоне 160-750 °С, и составляет 0.75 эВ.

Для составов  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.05; 0.1$ ),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$ ,  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$ ,  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  было проведено исследование проводимости во влажной атмосфере (рисунок 4.18).

Величина протонной проводимости связана с дефектностью соединения и вакансиями в кислородных позициях. По условиям синтеза исследуемые составы изначально являются висмутдефицитными, согласно результатам сопоставления пикнометрических и рентгенографических плотностей, а также полнопрофильного анализа по методу Ритвельда (глава 3.3) установлено, что атомы допантов распределяются в *A* позициях структуры пироклора, в результате чего содержат значительное количество вакансий в подрешетках висмута и  $\text{O}'$ :  $[\text{Bi}_{1.60}\text{Na}_{0.05}\square_{0.35}]\text{Ti}_2\text{O}_{6.425}$ ,  $[\text{Bi}_{1.60}\text{Na}_{0.10}\square_{0.30}]\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$ ,  $[\text{Bi}_{1.60}\text{Mg}_{0.05}\square_{0.35}]\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$ ,  $[\text{Bi}_{1.60}\text{Zn}_{0.10}\square_{0.30}]\text{Ti}_2\text{O}_{6.50}$ ,  $[\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.10}\square_{0.20}]\text{Ti}_2\text{O}_{6.70}$ , где  $\square$  – вакансии, что обуславливает проявление протонной проводимости в допированных титанатах висмута.

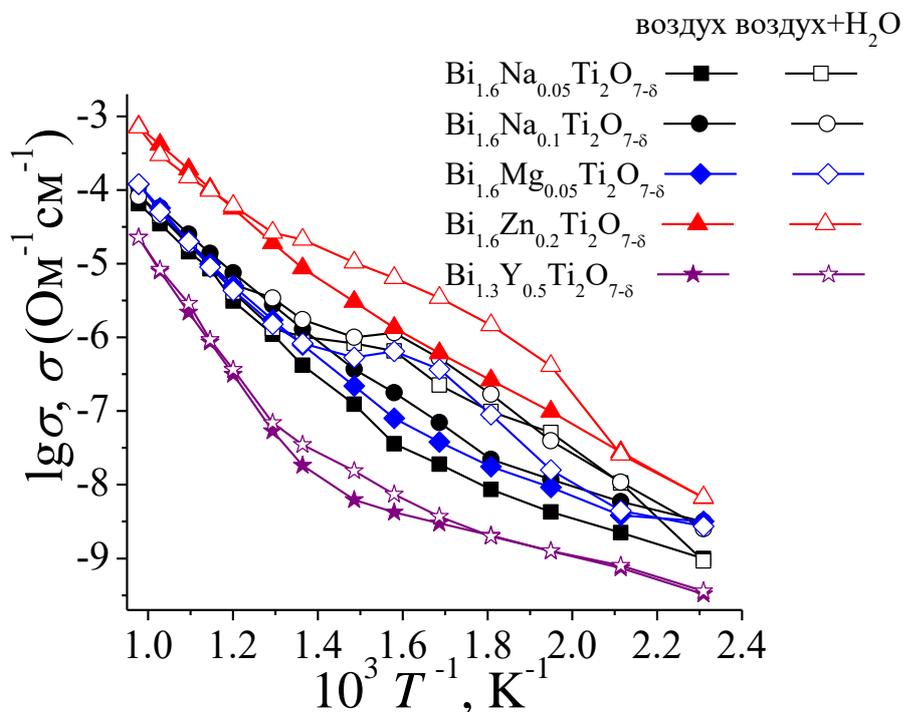


Рисунок 4.18 – Зависимость проводимости от обратной температуры для допированных титанатов висмута в атмосфере сухого и влажного воздуха

Во влажной атмосфере для натрийсодержащих титанатов висмута  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.05; 0.1$ ) наблюдается увеличение проводимости на  $\sim 1-1.5$  порядка величины в температурном диапазоне 200-500 °С (рисунок 4.18). В указанных составах проводимость демонстрирует типичное для протонной проводимости поведение с характерным снижением при повышении температуры ( $T > 500$  °С) в результате уменьшения концентрации протонов. Аналогичное поведение в атмосфере влажного воздуха наблюдается и для магнийсодержащего пирохлора  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$ , который наиболее чувствителен к присутствию паров воды в температурном диапазоне 200-460 °С.

Влияние влажности на проводимость  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  начинает проявляться в температурном диапазоне 200-500 °С и выражается увеличением проводимости на порядок. Как и в случае натрий-, магнийсодержащих пирохлоров, цинксодержащие титанаты висмута характеризуются значительным количеством вакансий. Показано, что допированный иттрием титанат висмута  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  также демонстрирует присутствие протонной проводимости в области 280-560 °С. Изменение проводимости для этого состава во влажной атмосфере менее выражено, что можно объяснить меньшим содержанием подвижных атомов кислорода вследствие изовалентного замещения.

Таким образом, в результате распределения допантов Na, Mg, Zn, Y в позициях висмута в допированных титанатах висмута со структурой пирохлора образуются вакансии кислорода, приводящие к росту кислородно-ионной проводимости в сухой атмосфере и появлению в области температур 200-500 °С протонной проводимости в атмосфере влажного воздуха. Этот факт позволяет прогнозировать перспективность использования исследованных соединений в качестве датчиков влажности с областью функционирования в указанном температурном диапазоне.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Титанаты висмута со структурой типа пирохлора, допированные натрием, магнием, цинком и иттрием получены впервые с помощью метода сжигания нитрат-органических прекурсоров. Установлены концентрационные области формирования структуры пирохлора для соединений  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Na, Mg, Zn}$ ;  $0.05 \leq x(\text{Na}) \leq 0.1$ ;  $0.05 \leq x(\text{Mg, Zn}) \leq 0.2$ ), синтезирован однофазный иттрийсодержащий титанат висмута состава  $\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  со структурой пирохлора. Установлено, что допированные цинком, натрием, магнием и иттрием титанаты висмута стабильны до температур, близких к температурам плавления.

На основании полнопрофильного анализа рентгенограмм, результатов определения пикнометрических плотностей и сопоставления их с рентгенографическими плотностями определено распределение допантов Na, Mg, Zn, Y в титанатах висмута по кристаллографическим позициям структуры пирохлора. Установлено, что в соединениях составов  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Na, Mg, Zn}$ ;  $0.05 \leq x(\text{Na}) \leq 0.1$ ;  $0.05 \leq x(\text{Mg, Zn}) \leq 0.2$ ) и  $\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  атомы натрия, магния, цинка и иттрия распределяются в позициях висмута. Выявлен разный тип смещения атомов допанта из  $A$  позиций: из позиций  $16c$  в позиции  $96h$  для  $s$ -допантов и из позиций  $16c$  в позиции  $96g$  для  $d$ -допантов.

На основании измерений оптического поглощения образцов установлено, что все титанаты висмута со структурой пирохлора, допированные Na, Mg, Zn, Y являются условно «широкозонными» полупроводниками с шириной запрещенной зоны прямого и непрямого электронных переходов, варьирующимися в диапазоне 3.10-3.22 и 2.73-2.95 эВ соответственно. С ростом концентрации допирующего элемента в титанате висмута происходит уменьшение ширины запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны допированного иттрием титаната висмута несколько меньше, чем для титаната висмута  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и существенно меньше, чем у титаната иттрия  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Для всех допированных титанатов висмута полоса поглощения находится в ближней ультрафиолетовой и видимой области спектра и соединения имеют перспективу использования в качестве фотокатализаторов, а по

диэлектрическим характеристикам они перспективны для создания высокочастотных керамических конденсаторов, накопительных конденсаторов для динамической памяти.

Допированные натрием, магнием, цинком и иттрием титанаты висмута со структурой кубического пироклора демонстрируют типичное диэлектрическое поведение до 200 °С. Действительная часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (при частоте 1 МГц) для всех составов при повышении температуры практически не меняется за исключением  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ , для которого наблюдается уменьшение  $\epsilon'$ . При комнатной температуре для всех образцов значения  $\epsilon'$  близки ( $\epsilon' \approx 80-98$ ), демонстрируют увеличение с ростом содержания допанта. Наблюдаются высокая дисперсия диэлектрической проницаемости, высокие диэлектрические потери на низких частотах и частотно-независимые диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери на высоких частотах. Эти явления можно отнести к диэлектрическому поведению материала, в котором реализуется механизм переноса заряда скачкообразного типа. Процесс низкотемпературной релаксации, обнаруженный для допированных магнием и цинком титанатов висмута, очевидно, связан со скачками катионов в позиции А подрешетки  $\text{A}_2\text{O}'$  структуры пироклора.

Установлено, что проводимость допированных титанатов висмута со структурой типа пироклора  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Na}, \text{Mg}, \text{Zn}; 0.05 \leq x(\text{Na}) \leq 0.1; 0.05 \leq x(\text{Mg}, \text{Zn}) \leq 0.2$ ),  $\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  обусловлена электронными и ионными (при  $T > 400$  °С) носителями заряда и возрастает с увеличением содержания допанта. Для всех исследованных составов в области температур 200-500 °С наблюдался эффект протонной проводимости.

Из анализа частотных зависимостей проводимости образцов в соответствии со степенным законом Йоншера установлено, что для всех составов реализуется поступательное (делокализованное) движение носителей заряда, связанное с электронной компонентой проводимости при низких температурах, и прыжковый механизм проводимости (локализованный транспорт заряда), обусловленный проявлением ионной проводимости при температурах выше 500 °С.

Результаты исследования свойств полученных в работе соединений и сопоставление их со свойствами ранее изученных допированных титанатов висмута позволяют сделать следующие заключения. Важными факторами, определяющими свойства допированных соединений, не считая размерного, являются состояние окисления допанта и его распределение по кристаллографическим позициям. Так, между соединениями с допантами  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  в *A* позициях наблюдается наибольшая схожесть оптических свойств, электропроводности и релаксационных процессов. Область образования фазы пирохлора при допировании  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  существенно выше, чем при допировании  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  из-за частичного распределения допантов в *B* позициях, что также определяет различия в релаксационных процессах, в частности, в частотной зависимости диэлектрических характеристик. Оба фактора – состояние окисления допантов и их распределение по катионным позициям также влияют на содержание вакансий и, соответственно, на реализацию ионной (кислородной и протонной проводимости) в соединениях.

## ВЫВОДЫ

1. Синтезированы однофазные допированные титанаты висмута и впервые установлены концентрационные области формирования структуры пирохлора для составов  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Na}, \text{Mg}, \text{Zn}; 0.05 \leq x(\text{Na}) \leq 0.1; 0.05 \leq x(\text{Mg}, \text{Zn}) \leq 0.2$ ),  $\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ . Установлена стабильность соединений на воздухе до температур, близких к температурам плавления  $\approx 1235\text{-}1240$  °С.

2. На основании результатов структурного анализа и сопоставления значений пикнометрической и рентгенографической плотностей допированных титанатов висмута установлено, что допанты Na, Mg, Zn, Y распределяются в позиции висмута.

3. В результате исследования оптических спектров диффузного отражения однофазных образцов установлено, что допированные Na, Mg, Zn, Y титанаты висмута являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны прямого и непрямого электронных переходов 3.10-3.22 эВ и 2.73-2.95 эВ, соответственно. Выявлено уменьшение энергетической щели с увеличением содержания допанта.

4. Проводимость пирохлоров  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Na}, \text{Mg}, \text{Zn}; 0.05 \leq x(\text{Na}) \leq 0.1; 0.05 \leq x(\text{Mg}, \text{Zn}) \leq 0.2$ ),  $\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  обусловлена электронными и ионными (при  $T > 400$  °С) носителями заряда и возрастает с увеличением содержания допанта. Для всех составов выявлена протонная проводимость в области температур 200-500 °С.

5. В результате применения метода модульного формализма установлено, что релаксационное поведение допированных титанатов висмута соответствует модели поведения релаксоров на основе ниобата висмута со структурой пирохлора и существенно отличается от характера релаксации недопированного титаната висмута.

6. По результатам анализа частотных зависимостей проводимости образцов допированных титанатов висмута в соответствии со степенным законом Йоншера установлено, что для всех составов реализуется поступательное движение носителей заряда, связанное с электронной компонентой проводимости при

низких температурах и прыжковым механизмом проводимости при температурах выше 500 °С.

### **ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШЕЙ РАЗРАБОТКИ ТЕМЫ**

Перспективным для дальнейших исследований является изучение влияния содопирования в одну или обе катионные подрешетки пироклора титаната висмута на электрические и оптические свойства, диэлектрические характеристики, процессы релаксации, а также изучение фотокаталитической активности допированных титанатов и гетероструктур.

## БЛАГОДАРНОСТИ

В заключении, автор выражает благодарность своему научному руководителю д.х.н. Пийр Ирине Вадимовне за полученный опыт, всестороннюю поддержку и помощь в интерпретации результатов, сотрудникам Института химии Коми НЦ УрО РАН, лично к.х.н. Королевой Марии Сергеевне, к.х.н. Краснову Алексею Галинуровичу за неоценимые советы и замечания в процессе подготовки и обсуждения диссертационной работы.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

ТГ – термогравиметрия;

РФА – рентгенофазовый анализ;

СЭМ – сканирующая электронная спектроскопия;

EDS – энерго-дисперсионная спектроскопия;

ГОСТ – государственный стандарт;

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

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

ч. – квалификация реактивов, «чистый»;

См – сименс, единица измерения электропроводности, Ом<sup>-1</sup>;

Å – ангстрем, единица длины, 10<sup>-10</sup> м;

$E_a$  – энергия активации;

$k$  – константа Больцмана равная  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К;

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

$T$  – абсолютная температура (в градусах Кельвина);

$T_m$  – температура максимума;

$T_{пл}$  – температура плавления;

$f$  – частота, Гц;

$\omega$  – круговая частота;

$\lambda$  – длина волны;

$E_g$  – ширина запрещенной зоны;

$\rho_{\text{рент}}$  – рентгенографическая плотность, г/см<sup>3</sup>;

$Z$  – число формульных единиц;

$M$  – молярная масса соединения, г/моль;

$V$  – объем элементарной ячейки, Å<sup>3</sup>;

$\sigma$  – удельная электропроводность;

$C_p$  – емкость, Ф;

$\tan\delta$  – тангенс угла диэлектрических потерь;

$h$  – толщина таблетки, м;

$\rho_{\text{пикн}}$  – пикнометрическая плотность;

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

$\varepsilon'$  – вещественная часть диэлектрической проницаемости вещества;

$\varepsilon''$  – мнимая часть диэлектрической проницаемости вещества;

$\sigma_{dc}$  – проводимость на постоянном токе;

$\tau_\sigma$  – 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;

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

$f_0$  – характеристическая частота.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Turner, C. Dielectric Properties and Relaxation of  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  / C. G. Turner, J. R. Esquivel-Elizondo, J. C. Nino // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2014. – Vol. 97. – P. 1763-1768.
2. Krasnov, A. G. Li- and Na-doped bismuth titanate pyrochlores: From the point of view ab initio calculation and experiment / A. G. Krasnov, M. S. Koroleva, I. R. Shein, I. V. Piir // *Solid State Ionics.* – 2022. – Vol. 379. – P. 115904.
3. 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.
4. Subramania, M.A. Oxide pyrochlores – A review / M.A. Subramania, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao // *J. Solid State Chem.* – 1983. – V. 15. – P. 55-143.
5. Brese, N.E. Bond-valence parameters for solids / N.E. Brese, M. O’Keeffe // *Acta Crystallogr. Section B.* – 1991. – P. 192-197.
6. Shlyakhtina, A.V. Structure and electrical conductivity of  $\text{Ln}_{2+x}\text{Hf}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm-Tb}; x = 0; 0,096$ ) / A. V. Shlyakhtina, M. V. Boguslavskii, S. Yu. Stefanovich, I. V. Kolbanev, A. V. Knotko, O. K. Karyagina, S. A. Borisov, L. G. Shcherbakova // *Inorganic Materials.* – 2006. – Vol. 42. – No. 5. – P. 519-527.
7. Minervini, L. Disorder in Pyrochlore Oxides / L. Minervini, R. W Grimes // *Journal of the American Ceramic Society.* – 2000. – V. 83. – P. 1873-1878.
8. Pruneda, J. M. First-principles study of structural, elastic, and bonding properties of pyrochlores / J. M. Pruneda, E. Artacho // *Physical review.* – 2005. – Vol. 72. – P. 085107.
9. Seshadri, R. Lone pairs in insulating pyrochlores: Ice rules and high-k behavior / R. Seshadri // *Solid State Sci.* – 2006. – V. 8. – P. 259-266.
10. Speranskaya, E. I. System  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  / E. I. Speranskaya, I. S. Rez, L. V. Kozlova, V. M. Skorikov, V. I. Slavov // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* – 1965. – Vol. 1. – No. 2. – P. 232-235.
11. Roberto Esquivel-Elizondo, J.  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ : it is not what you have read / J. Roberto Esquivel-Elizondo, B.B. Hinojosa, J.C. Nino // *Chemistry Mater.* – 2011. – V.

23(22). – P. 4965-4974.

12. Bruton, T. M. Study of the Liquidus in the System  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$  / T. M. Bruton // *J. Solid State Chem.* – 1974. – Vol. 9. – P. 173-175.

13. Masuda, Y. Crystal growth, dielectric and polarization reversal properties of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  single crystal / Y. Masuda, H. Masumoto, A. Baba, T. Goto, T. Hirai // *Japanese Journal of Applied Physics.* – 1992. – Vol. 31. – No. 9B. – P. 3108.

14. 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.

15. Hou, Y. Dielectric and ferroelectric properties of nanocrystalline  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  prepared by a metallorganic decomposition method / Y. Hou, M. Wang, X. H. Xu, D. Wang, H. Wang, S. X. Shang // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2002. – Vol. 85. – P. 3087.

16. Kim, S. S. Structural study of a sol-gel derived pyrochlore  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  using a Rietveld analysis method based on neutron scattering studies / S. S. Kim, M. H. Park, J. K. Chung, W.-J. Kim // *Journal of Applied Physics.* – 2009. – Vol. 105. – No. 6. – P. 061641-061645.

17. Su, W. F. Synthesis, phase transformation and dielectric properties of sol-gel derived  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ceramics / W. F. Su, Y. T. Lu // *Mater. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 80. – P. 632-637.

18. 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. – Vol. 177. – P. 139-145.

19. Shoemaker, D.P. Atomic displacements in the charge ice pyrochlore  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}^\cdot$  studied by neutron total scattering / D.P. Shoemaker, R. Seshadri, A.L. Hector, A. Llobet, Th. Proffen, C.J. Fennie // – 2010. – B 81. – P. 1441131-1441139.

20. 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.

21. Mergen, A. Crystal chemistry, thermal expansion and dielectric properties of  $(\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,5})(\text{Sb}_{1,5}\text{Zn}_{0,5})\text{O}_7$  pyrochlore / A. Mergen, W.E. Lee // *Materials Research*

Bulletin. – 1997. – Vol. 32. – No. 2. – P. 175-189.

22. Levin, I. Structural study of an unusual cubic pyrochlore  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$  / I. Levin, T.G. Amos, J.C. Nino, T.A. Vanderah, C.A. Randall, M.T. Lanagan // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2002. – Vol. 168. – No. 1. – P. 69-75.

23. Chen, M.H. Infrared study of the phonon modes in bismuth pyrochlores / M.H. Chen, D.B. Tanner, J.C. Nino // *Phys. Rev.* – 2005. – Vol. 72. – P. 054303-1-8.

24. Huo, D. Influence of sintering methods on microstructure and ionic conductivity of  $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{6.975}$  synthesized by co-precipitation / D. Huo, D. Gosset, D. Simèone, G. Baldinozzi, H. Khodja, B. Villeroy, S. Surble // *Solid State Ion.* – 2015. – Vol. 278. – P. 181-185.

25. Dong, H.L. Effects of substrate on the crystalline structure and microwave dielectric properties of  $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$  sol-gel thin films / H.L. Dong, L.X. Li, S.H. Yu, Y.X. Jin, D. Xu // *J. Alloys Compd.* – 2015. – Vol. 622. – P. 79-85.

26. Arenas, D.J. Raman study of phonon modes in bismuth pyrochlores / D.J. Arenas, L.V. Gasparov, W. Qiu, J.C. Nino, C.H. Patterson, D.B. Tanner // *Phys. Rev.* – 2010. – Vol. 82. – P. 214302-1-8.

27. Vanderah, T. A. Stability phase-fields and pyrochlore formation in sections of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  System / T. A. Vanderah, J. Guzman, J. C. Nino, R. S. Roth // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. Vol. 91. P. 3659-3662.

28. 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, R. L. Withers, L. Noren, Y. Liu, X. Y. Wei, M. M. Elcombe // *J. Solid State Chem.* – 2007. Vol. 180. P. 2558-2265.

29. Nino, J. C. Correlation between infrared phonon modes and dielectric relaxation in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  cubic pyrochlore / J. C. Nino, M. T. Lanagan, C. A. Randall, S. Kamba // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81. P. 4404-4406.

30. 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.* – 2002. – Vol. 66. – P. 054106-1-8.

31. Chen, X. Structure and dielectric properties of a novel defect pyrochlore  $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$  ceramic / X. Chen, D. Ma, G. Huang, G. Liu, H. Zhou // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2016. – Vol. 27. – P. 8619-8622.
32. Ang, C. Low-temperature dielectric relaxation in the pyrochlore  $(\text{Bi}_{3/4}\text{Zn}_{1/4})_2(\text{Zn}_{1/4}\text{Ta}_{3/4})_2\text{O}_7$  compound / C. Ang, Z. Yu, H. J. Youn, C. A. Randall, A. S. Bhalla, L. E. Cross, J. Nino, M. Lanagan // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 80. – P. 4807-4809.
33. Liu, Y. Displacive disorder and dielectric relaxation in the stoichiometric bismuth-containing pyrochlores,  $\text{Bi}_2\text{M}_{\text{III}}\text{NbO}_7$  (M=In and Sc) / Y. Liu, R. L. Withers, H. B. Nguyen, K. Elliott, Q. Ren, Z. Chen // *J. Solid State Chem.* – 2009. Vol. 182. – P. 2748-2755.
34. 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.
35. Vasile, B.S. Virgil aldica, microstructure and electrical properties of zirconia and composite nanostructured ceramics sintered by different methods / B.S. Vasile, E. Andronescu, C. Ghitulica, O.R. Vasile, L. Curechiu, R. Scurtu, E. Vasile, R. Trusca, L. Pall // *Ceram. Int.* – 2013. – V. 39. – P. 2535.
36. Brahma, S. AC impedance analysis of  $\text{LaLiMo}_2\text{O}_8$  electroceramics / S. Brahma, R. N. P. Choudhary, A. K. Thakur // *Phys. B: Condensed Matter* – 2005. – Vol. 355. – P. 188.
37. Baskaran, N. Conductivity relaxation and ion transport processes in glassy electrolytes / N. Baskaran // *J. Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 92. – P. 825.
38. Jonscher, A.K. The «universal» dielectric response / A.K. Jonscher // *Nature*. – 1977. – Vol. 267. – P. 673.
39. Funke, K. Jump relaxation in solid electrolytes / K. Funke // *Prog. Solid State Chem.* – 1993. – Vol. 22. – P. 111.
40. Комиссарова, Л.Н. Соединения редкоземельных элементов Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты / Л.Н. Комиссарова [и др.]. – М.: Наука, 1984. – 235 с.
41. Uematsu, K. Electrical conductivity of the system  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  / K. Uematsu, K.

Shinozaki, O. Sakurai, N. Mizutani, M. Kato // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1979. – Vol. 62. – P. 219.

42. Kramer, S.A. A novel titanate-based oxygen ion conductor:  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  / S.A. Kramer, H. L. Tuller // *Solid State Ionics.* – 1995. – Vol. 82. – P. 15-23.

43. Kramer, S.A. Conduction in titanate pyrochlores: role of dopants / S.A. Kramer, M. Spears, H.L. Tuller // *Solid State Ionics.* – 1994. – Vol. 72. – P. 59-66.

44. Mori, M. Compatibility of  $\text{Gd}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$  pyrochlores ( $1,72 \leq x \leq 2,0$ ) as electrolytes in high-temperature solid oxide fuel cells / M. Mori, G.M. Tompsett, N.M. Sammes, E. Suda, Y. Takeda // *Solid State Ionics.* – 2003. – Vol. 158. – P. 79-90.

45. Brixner, L. H. Preparation and Properties of the  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Type Rare Earth Titanate / L. H. Brixner // *Inorg. Chem.* – 1964. – Vol. 3. No. 7. – P. 1065-1067.

46. Cioatera, N. Changes in structure and electrical conductivity of rare-earth titanate pyrochlores under highly reducing atmosphere / N. Cioatera, E. A. Voinea, E. Panaintescu, A. Rolle, S. Somacescu, C. I. Spinu, R. N. Vannier // *Ceramics International.* – 2016. – Vol. 42. – P. 1492-1500.

47. Rajulu, K. C. V. Impedance spectroscopy study of BNKLT polycrystalline ceramic / K. C. V. Rajulu, B. Tilak, K. S. Rao // *Applied Physics A.* – 2012. – Vol. 106. – No. 3. – P. 533-543.

48. Wuensch, B.J. Connection between oxygen-ion conductivity of pyrochlore fuel-cell materials and structural change with composition and temperature / B.J. Wuensch, K.W. Eberman, C. Heremans, E. M. Ku, P. Onnerud, E.M.E. Yeo, S. Haile, J. K. Stalik, J.D. Jorgensen // *Solid State Ionics.* – 2000. – Vol. 129. – P. 111-133.

49. Wilde, R.J. Defect and diffusion in pyrochlore structural oxides / R.J. Wilde, C.R.A. Catlow // *Solid State Ionics.* – 1998. – Vol. 112. – P. 173-183.

50. Eberman, K.W. Order-disorder transformations induced by composition and temperature change in  $(\text{Sc}_z\text{Yb}_{1-z})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pyrochlores, prospective fuel cell materials / K.W. Eberman, B.J. Wuensch, J.D. Jorgensen // *Solid State Ionics.* – 2002. – Vol. 148. – P. 521-526.

51. 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. – Vol. 181. – P. 1577-

1585.

52. Xiao, H. Y. Theoretical investigation of structural, energetic and electronic properties of titanate pyrochlores / H. Y. Xiao, L. M. Wang, X. T. Zu, J. Lian, R. C. Ewing // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2007. – Vol. 19. – P. 346203-1-10.

53. Kumar, S. First principles study of zone centre phonons in rare-earth pyrochlore titanates,  $RE_2Ti_2O_7$  (RE= Gd, Dy, Ho, Er, Lu; Y) / S. Kumar, H. C. Gupta // *Vibrational Spectroscopy*. – 2012. – Vol. 62. – P. 180-187.

54. Pirzada, M. Oxygen migration in  $A_2B_2O_7$  pyrochlores / M. Pirzada, R. W. Grimes, L. Minervini, J. F. Maguire // *Solid State Ionics*. – 2001. – Vol. 140. – P. 201-208.

55. Heider, U. Oxygen ion conductivity in doped  $Gd_2Ti_2O_7$  with the pyrochlore structure / U. Heider, L. Jörissen, R. A. Huggins, W. Witschel // *Ionics*. – 1996. – Vol. 2. – P. 7-11.

56. Sala, G. Vacancy defects and monopole dynamics in oxygen-deficient pyrochlores / G. Sala, M. J. Gutmann, D. Prabhakaran, D. Pomaranski, C. Mitchelitis, J.B. Kycia, D. G. Porter, C. Castelnovo, J. P. Goff // *Nat.Mater.* – 2014. – Vol. 13. – P. 488-493.

57. Heremans, C. Fast-ion conducting  $Y_2(Zr_yTi_{1-y})_2O_7$  pyrochlores:neutron Rietveld analysis of disorder induced by Zr substitution / C. Heremans, B.J. Wuensch, J.K. Stalik, E.P. Prince // *Solid State Chem.* – 1995. – Vol. 117. – P. 108-121.

58. Shlyakhtina, A. V. Effect of heterovalent substitution on the electrical conductivity of  $(Yb_{1-x}M_x)_2Ti_2O_7$  ( $M = Ca, Ba; x = 0, 0.05, 0.1$ ) / A. V. Shlyakhtina, I. V. Kolbanev, O. K. Karyagina, L. G. Shcherbakova // *Inorganic Materials*. – 2006. – Vol. 42. – No. 5. – P. 587-590.

59. Filoti, G. Magnetic properties and cation distribution in iron containing pyrochlores / G. Filoti, M. Rosenberg, V. Kuncser, B. Seling, T. Fries, A. Spies, S. Kemmler-Sack // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1998. – Vol. 268. – No. 1-2. – P. 16-21.

60. Vanderah, T.A. Subsolidus phase equilibria and properties in the system  $Bi_2O_3:Mn_2O_{3\pm x}:Nb_2O_5$  / T.A. Vanderah, M.W. Lufaso, A.U. Adler, I. Levin, J.C. Nino,

V. Provenzano, P.K. Schenck // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. – Vol. 179. – No. 11. – P. 3467-3477.

61. Lufaso, M.W. Phase formation, crystal chemistry, and properties in the system  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$  / M. W. Lufaso, T. A. Vanderah, I. M. Pazos, I. Levin, R. S. Roth, J. C. Nino, V. Provenzano, P. K. Schenck // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. – Vol. 179. – No. 12. – P. 3900-3910.

62. Withers, R.L. Local crystal chemistry, induced strain and short range order in the cubic pyrochlore  $(\text{Bi}_{1.5-\alpha}\text{Zn}_{0.5-\beta})(\text{Zn}_{0.5-\gamma}\text{Nb}_{1.5-\delta})\text{O}_{(7-1.5\alpha-\beta-\gamma-2.5\delta)}$  (BZN) / R.L. Withers, T.R. Welberry, A.-K. Larsson, Y. Liu, L. Norén, H. Rundlöf, F.J. Brink // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2004. – Vol. 177. – No. 1. – P. 231-244.

63. Nguyen, H. B. The disordered structures and low temperature dielectric relaxation properties of two misplaced-displacive cubic pyrochlores found in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--M}^{\text{II}}\text{O--Nb}_2\text{O}_5$  (M=Mg, Ni) systems / H. B. Nguyen, L. Norén, Y. Liu, R. L. Withers, X. Wei, M. M. Elcombe // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – Vol. 180. – No. 9. – P. 2558-2565.

64. Roth, R. S. Pyrochlore formation, phase relations, and properties in the  $\text{CaO--TiO}_2\text{--(Nb,Ta)}_2\text{O}_5$  systems / R. S. Roth, T. A. Vanderah, P. Bordet, I. E. Grey, W. G. Mumme, L. Cai, J. C. Nino // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2008. – Vol. 181. – No. 3. – P. 406-414.

65. Hinojosa, B. B. First-Principles Study of Cubic Bi Pyrochlores / B. B. Hinojosa, A. Asthagiri, J. C. Nino // *Phys. Rev. B*. – 2008. – Vol. 77. – P. 104123-104137.

66. Hinojosa, B. B. Capturing dynamic cation hopping in cubic pyrochlores / B. B. Hinojosa, A. Asthagiri, J. C. Nino // *Applied Physics Letters*. – 2011. – Vol. 99. – No. 8. – P. 082903.

67. Bush, A. A. Relaxor-like behavior and structure features of  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pyrochlore single crystals / A. A. Bush, M. V. Talanov, A. I. Stash, S. A. Ivanov, K. E. Kamentsev // *Crystal Growth & Design*. – 2020. – T. 20. – No. 2. – C. 824-831.

68. Nino, J. C. Phase formation and reactions in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Nb}_2\text{O}_5\text{--Ag}$  pyrochlore system / J. C. Nino, M. T. Lanagan, C. A. Randall // *J. Mater. Res.* – 2001. – Vol. 16. – P. 1460-1464.

69. Du, H. Dielectric relaxation characteristics of bismuth zinc niobate pyrochlores containing titanium / H. Du, X. Yao // *Phys. B.* – 2002. – Vol. 324. – P. 121-126.
70. Babu, G. S. New  $(\text{Bi}_{1.88}\text{Fe}_{0.12})(\text{Fe}_{1.42}\text{Te}_{0.58})\text{O}_{6.87}$  pyrochlore with spin-glass transition / G. S. Babu, M. Valant, K. Page, A. Llobet, T. Kolodiazhnyi, A. K. Axelsson // *Chem. Mater.* – 2011. – Vol. 23. – P. 2619-2625.
71. Du, H. L. Relaxor-like behavior of bismuth-based pyrochlores containing Sn / H. L. Du, X. Yao, H. Wang // *J. Electroceram.* – 2008. – Vol. 21. P. 222-225.
72. Cann, D. P. Investigation of the dielectric properties of bismuth pyrochlores / D. P. Cann, C. A. Randall, T. R. Shroud // *Solid State Commun.* – 1996. – Vol. 100. – P. 529-534.
73. Viehland, D. Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors / D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, M. Wuttig // *Journal of Applied Physics.* – 1990. – V. 68. – №. 6. – P. 2916-2921.
74. Tagantsev, A. K. Vogel-Fulcher relationship for the dielectric permittivity of relaxor ferroelectrics // *Physical review letters.* – 1994. – T. 72. – №. 7. – P. 1100.
75. 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.
76. Kahlenberg, V. On the existence of a pyrochlore-type phase in the system  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  / V. Kahlenberg, H. Böhm // *Crystal Research and Technology.* – 1995. – Vol. 30. – P. 237-241.
77. Knop, O. Pyrochlores. V. Thermoanalytic, X-ray, neutron, infrared, and dielectric studies of  $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  titanates / O. Knop, F. Brisse // *Can. J. Chem.* – 1969. – Vol. 47. – P. 971-975.
78. 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.
79. 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.
80. Abrantes, J. C. C. Ionic and electronic conductivity of  $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$

materials / J. C. C. Abrantes, A.V. Levchenko, A.V. Shlyakhtina, L.G. Shcherbakova, A.L. Horovistiz, D.P Fragg, J.R Frade // *Solid State Ionics*. – 2006. – Vol. 177. – P. 1785-1788.

81. Shlyakhtina, A.V. Synthesis and conductivity of  $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  nanoceramics / A.V. Shlyakhtina, J.C.C. Abrantes, L.L. Larina, L.G. Shcherbakova // *Solid State Ionics*. – 2005. – Vol. 176. – P. 1653-1656.

82. Pikalova, E. Yu. The effect of co-dopant addition on the properties of  $\text{Ln}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{La}$ ) solid-state electrolyte / E. Yu. Pikalova, V. I. Maragou, A. N. Demina, A. K. Demin, P.E. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol. 188. – No. 2. – P. 199-206.

83. Koroleva, M. S. Synthesis and properties of chromiumcontaining bismuth titanates with the pyrochlore structure / M. S. Koroleva, I. V. Piir, Yu. I. Ryabkov, D. A. Korolev, N. V. Chezhina // *Russian Chemical Bulletin*. – 2013. – Vol. 62. – P. 408-411.

84. Krasnov, A.G. Electrophysical properties of bismuth titanates with the pyrochlore structure  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M = \text{In}, \text{Li}$ ) / A.G. Krasnov, I.V. Piir, N.A. Sekushin, Ya. V. Baklanova, T. A. Denisova // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2017. – Vol. 53. – No. 8. – P. 866-872.

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

86. Yaroshenko, F. A. Dielectric relaxation and protonic conductivity of polyantimonic crystalline acid at low temperatures / F.A. Yaroshenko, V.A. Burmistrov // *Russ. J. Electrochem.* – 2015. – vol. 51. – p. 391.

87. 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 // *Materials Science-Poland*. 2009. Vol. 27. No. 3. P. 825-837.

88. Norby, T. Hydrogen in oxides / T. Norby, M. Widerøe, R. Glöckner, Y. Larring // *Dalton Trans.* – 2004. Vol. 19. – P. 3012-3018.

89. Iwahara, H. Technological challenges in the application of proton conducting

ceramics / H. Iwahara // *Solid State Ionics*. – 1995. – Vol. 77. – P. 289-298.

90. Slade, R. C. T. The perovskite-type proton-conducting solid electrolyte  $\text{BaCe}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-\alpha}$  in high temperature electrochemical cells / Robert C.T. Slade // *Solid State Ionics*. – 1993. – Vol. 61. – P. 111-114.

91. Kreuer, K.D. Proton and oxygen diffusion in  $\text{BaCeO}_3$  based compounds: A combined thermal gravimetric analysis and conductivity study / K.D. Kreuer, E. Schönherr, J. Maier. // *Solid State Ionics*. – 1994. – Vol. 70-71. – P. 278-284.

92. Norby, T. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects / T. Norby // *Solid State Ionics*. – 1999. – Vol. 125. – P. 1-11.

93. Liang, K. C. Fast high-temperature proton transport in nonstoichiometric mixed perovskites / K. C. Liang, Y. Du, A. S. Nowick // *Solid State Ionics*. – 1994. – Vol. 69. – No. 2. – P. 117-120.

94. Thangadurai, V. Proton conduction in layered perovskite oxides / V. Thangadurai, A.K. Shukla, J. Gopalakrishnan // *Solid State Ionics*. – 1994. – Vol. 73. – No.1-2. – P. 9-14.

95. Liu, J. F. The incorporation and migration of protons in Nd-doped  $\text{BaCeO}_3$  / J. F. Liu, A. S. Nowick // *Solid State Ionics*. – 1992. – Vol. 50. – P. 131-138.

96. Kreuer, K. D. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications / K. D. Kreuer, St. Adams, W. Munch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier // *Solid State Ionics*. – 2001. – Vol. 145. – P. 295-306.

97. Ahmed, I. Synthesis and structural characterization of perovskite type proton conducting  $\text{BaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.75$ ) / I. Ahmed, S.G. Eriksson, E. Ahlberg, C.S. Knee, P. Berastegui, L.G. Johansson, H. Rundlöf, M. Karlsson, A. Matic, L. Börjesson, D. Engberg // *Solid State Ionics*. – 2006. – Vol. – 177. – P. 1395-1403.

98. Haugrud, R. High temperature proton conductors - fundamentals and functionalities / R. Haugrud // *Diffusion Foundations*. – 2016. – Vol. 8. – P. 31-79.

99. Yu, T.-H. Ionic conduction and disorder in the  $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  pyrochlore system / T.-H. Yu, H. L. Tuller // *Solid State Ionics*. – 1996. – Vol. 86-88. – P. 177-182.

100. Yamamura, H. Relationship between oxide-ion conductivity and dielectric relaxation in the  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  system having pyrochlore-type compositions (Ln=Yb, Y, Gd,

Eu, Sm, Nd, La) / H. Yamamura, H. Nishino, K. Kakinuma // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2008. – Vol. 69. – No. 7. – P. 1711-1717.

101. Yu, T.-H. Electrical conduction and disorder in the pyrochlore system  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  / T.-H. Yu, H.L. Tuller // *J. Electroceramics.* – 1998. – Vol. 2. – No. 1. – P. 49-55.

102. Eurenus, K. E. J. Proton conductivity in  $\text{Ln}_{1.96}\text{Ca}_{0.04}\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Yb}$ ) pyrochlores as a function of the lanthanide size / K.E.J. Eurenus, E. Ahlberg, C.S. Knee // *Solid State Ionics.* – 2010. – Vol. 181. – P. 1258-1263.

103. Han, D. Synthesis and conductivity measurement of lanthanum zirconate doped with rare earth dopants / D. Han, K. Kojima, M. Majima, T. Uda // *Journal of The Electrochemical Society.* – 2014. – Vol. 161. – No. 10. – P. 977-982.

104. Toyoura, K. First-principles analysis of proton conduction mechanism in pyrochlore-structured lanthanum zirconate / K. Toyoura, A. Nakamura, K. Matsunaga // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119. – P. 8480-8487.

105. Omata, T. Infrared absorption spectra of high temperature proton conducting  $\text{Ca}^{2+}$ -doped  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  / T. Omata, S. Otsuka-Matsuo-Yao // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – Vol. 148. – No. 12. – P. 475-482.

106. Kato, K. Proton channels along oxygen octahedral chains in  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  / K. Kato, K. Toyoura, A. Nakamura, K. Matsunaga // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118. – P. 9377-9384.

107. Hatada, N. Fast and anisotropic proton conduction in a crystalline polyphosphate / N. Hatada, K. Toyoura, T. Onishi, Y. Adachi, T. Uda // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118. – P. 29629-29635.

108. Kreuer, K. D. Proton-conducting oxides / K. D. Kreuer // *Annual Review of Materials Research.* – 2003. – V. 33. – P. 333-359.

109. 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.

110. 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.

111. 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.

112. Noureldine, D. Combined experimental-theoretical study of the optoelectronic properties of non-stoichiometric pyrochlore bismuth titanate / D. Noureldine, S. Lardhi, A. Ziani, M. Harb, L. Cavallo, K. J. Takanabe // *Mater. Chem. C.* – 2015. – Vol. 3 (46). – P. 12032-12039.

113. Niu, S. In Situ construction of the  $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic activity / S. Niu, R. Zhang, Z. Zhang, J. Zheng, Y. Jiao, C. Guo // *Inorg. Chem. Front.* – 2019. – Vol. 6 (3). – P. 791-798.

114. Mayfield, C. L. Free energy landscape approach to aid pure phase synthesis of transition metal ( $X = \text{Cr}, \text{Mn}$  and  $\text{Fe}$ ) doped bismuth titanate ( $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) // C. L. Mayfield, M. N. Huda // *J. Cryst. Growth.* – 2016. – Vol. 444. – P. 46-54.

115. Merka, O. Photocatalytic Hydrogen Production with Non-Stoichiometric Pyrochlore Bismuth Titanate / O. Merka., D. W. Bahnemann, M. Wark // *Catal. Today.* – 2014. – vol. 225. – p. 102.

116. Ishchenko, A. V. Synthesis and luminescent properties of bismuth titanates  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  and  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  / A. V. Ishchenko, M. S. Koroleva, M. I. Vlasov, E. I. Istomina, I. V. Piir // *Phys. Solid State.* – 2019. – vol. 61 (5). – p. 867-873.

117. Krasnov, A. G. Ab initio and experimental insights on structural, electronic, optical, and magnetic properties of Cr-Doped  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  / A. G. Krasnov, M. S. Koroleva, M. I. Vlasov, I. R. Shein, I. V. Piir, D. G. Kellerman // *Inorg. Chem.* – 2019. – Vol. 58 (15). – P. 9904-9915.

118. Krasnov, A. G. Experimental investigation and ab initio calculation of the properties of Sc-, in-doped bismuth titanates with the pyrochlore type structure / A. G. Krasnov, I. R. Shein, I. V. Piir // *Phys. Solid State.* – 2017. – Vol. 59 (3). – P. 495-503.

119. Yi, J. Preparation of  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$  nanocomposites and their photocatalytic performance under visible light irradiation / J. Yi, X. Yuan, H. Wang, H. Yu, F. Peng // *Mater. Des.* – 2015. – Vol. 86. – P. 152-155.

120. Liu, H. Visible-light-induced self-cleaning property of  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-TiO}_2$  composite nanowire arrays / H. Liu, Y. Chen, G. Tian, Z. Ren, C. Tian, H. Fu // *Langmuir*. – 2015. – Vol. 31 (21). – P. 5962-5969.

121. Pham, K. V. Hydrothermal synthesis, photocatalytic performance, and phase evolution from  $\text{BiOCl}$  to  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  in the Bi-Ti-Cl-O System / K. V. Pham, V. H. Nguyen, D. P. Nguyen, D. B. Do, M. O. Le, H. H. Luc // *J. Electron. Mater.* – 2017. – Vol. 46 (12). – P. 6829-6833.

122. Zhang, Z. Synthesis and characterization of  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$  heterojunction by glycerol-assisted alcoholthermal method / Z. Zhang, C. Jiang, P. Du, Y. Wang // *Ceram. Int.* – 2015. – Vol. 41 (3). – P. 3932-3939.

123. Liu, D. In-situ fabrication of atomic charge transferring path for constructing heterojunction photocatalysts with hierarchical structure / D. Liu, J. Zhang, C. Li, X. Zhang, X. Chen, F. Wang, M. Shi, R. Li, C. Li // *Appl. Catal. – B* 2019. – Vol. 248. – P. 459-465.

124. Qian, K. Construction of  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  composites with enhanced visible light photocatalytic activity / K. Qian, L. Xia, W. Wei, L. Chen, Z. Jiang, J. Jing, J. Xie // *Mater. Lett.* – 2017. – Vol. 206 (3). – P. 245-248.

125. Du, Y. Facile fabrication of heterostructured bismuth titanate nanocomposites: the effects of composition and band gap structure on the photocatalytic activity performance / Y. Du, Q. Hao, D. Chen, T. Chen, S. Hao, J. Yang, H. Ding, W. Yao, J. Song // *Catal. Today*. – 2017. – Vol. 297. – P. 255-263.

126. Krasnov, A. G. Photocatalytic properties of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_{7-1.5x}$  ( $x = 0, 0.5$ ) pyrochlores: hybrid DFT calculations and experimental study / A. G. Krasnov, M. S. Napalkov, M. I. Vlasov, M. S. Koroleva, I. R. Shein, I. V. Piir // *Inorg. Chem.* – 2020. – Vol. 59. – P. 12385-12396.

127. Pechini, M. P. Washington, DC: US Patent and Trademark Office // US patent. – 1967. – №. 3.330. – C. 697.

128. 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. 55-60.

129. Rietveld, H. A Profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H. Rietveld // *J. Appl. Cryst.* – 1969. – Vol. 2. – P. 65-71.
130. McCusker, L. B. Rietveld refinement guidelines / L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. LoueÈr, P. Scardi // *J. Appl. Cryst.* – 1999. Vol. 32. – P. 36-50.
131. ГОСТ 2211-65 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения плотности. Введ. 30.06. 1966. М.: Издательство стандартов, 1994. 12с.
132. Barsoukov, E. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications / E. Barsoukov, J. R. Macdonald. – Wiley-Interscience, NY, 2005. – 606 p.
133. Cao, W. Calculation of various relaxation times and conductivity for a single dielectric relaxation process // W. Cao, R. Gerhardt // *Solid State Ionics.* – 1990. – Vol. 42. – P. 213-221.
134. Gerhardt, R. Impedance and dielectric spectroscopy revisited: distinguishing localized relaxation from long-range conductivity / R. Gerhardt // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1994. – Vol. 55. – P. 1491-1506.
135. Debye, P. J. W. Polar Molecules. // N Y: The Chemical Catalog Company, Inc., 1929. – P. 172.
136. Cole, K. Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics / K. Cole // *J. Chem. Phys.* – 1941. – Vol. 9. – P. 341-351.
137. Davidson, D. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol / D. Davidson // *J. Chem. Phys.* – 1951. – Vol. 19. – P. 1484-1490.
138. Shannon, By R. D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / By R. D. Shannon, C. T. Prewitt // *Acta Cryst.* – 1969. – Vol. 25. – P. 925-946.
139. ГОСТ 2409-2014 Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. Введ. 1.09. 2015. М.: Стандартинформ, 2014. 8 с.
140. Murugesan, S. Robust synthesis of bismuth titanate pyrochlore nanorods and their photocatalytic applications / S. Murugesan, V. Subramanian // *Chem. Commun.* – 2009. – № 34. – P. 5109-5111.
141. Merka, O. Improved photocatalytic hydrogen production by structure optimized nonstoichiometric  $Y_2Ti_2O_7$  / O. Merka, D. W. Bahnemann, M. Wark //

ChemCatChem. – 2012. – Vol. 4. – P. 1819-1827.

142. Krasnov, A. G. Low-temperature dielectric behavior of Sc- and In-doped bismuth titanate pyrochlores / A. G. Krasnov, A. S. Sakhatskii, I. V. Piir // Journal of the American Ceramic Society. – 2021. – Vol. 105(3). – P. 1173-1184.

143. Sumi, S. Electrical transport properties of manganese containing pyrochlore type semiconducting oxides using impedance analyses / S. Sumi, P. Prabhakar Rao, S.K. Mahesh, P. Koshy // Mater. Res. Bull. – 2012. – V. 47. – P. 4365.

144. Wang, X. Structures, phase transformations, and dielectric properties of pyrochlores containing bismuth / X. Wang, H. Wang, X. Yao // Journal of the American Ceramic Society. – 2005. – 80(10). – 2745-2748.

145. Ortega, N. Impedance spectroscopy of multiferroic  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  layered thin films / N. Ortega, A. Kumar, P. Bhattacharya, S. B. Majumder, R. S. Katiyar // Phys. Rev. – 2008. – Vol 77. – P. 014111.

146. 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. Eremeev // Solid state ionics. – 2017. – Vol. 302. – P. 118-125.

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

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

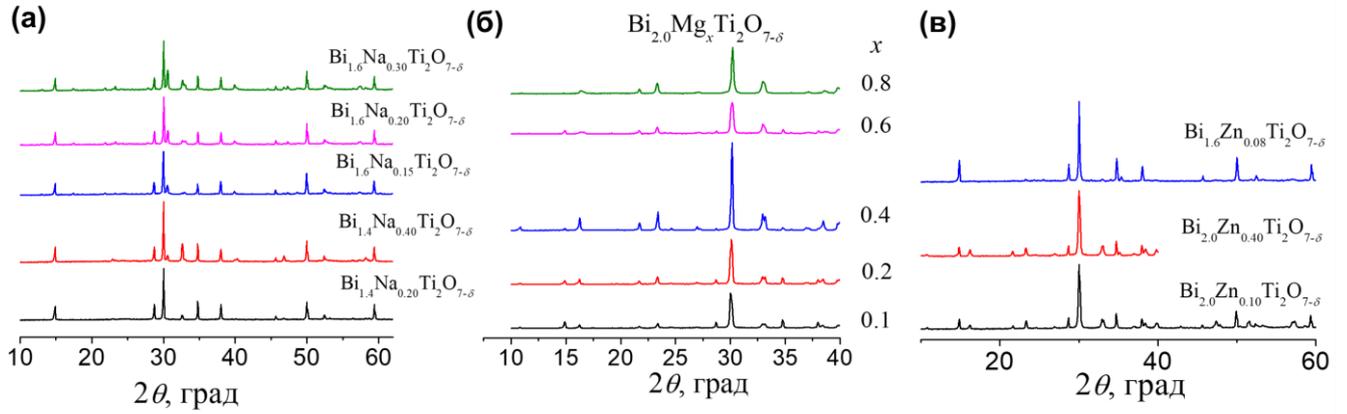
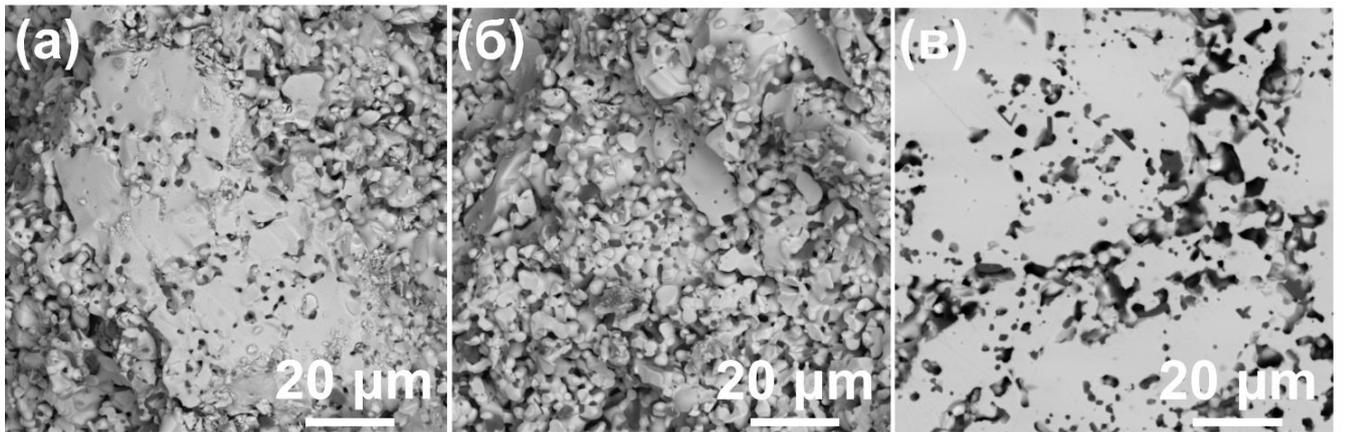
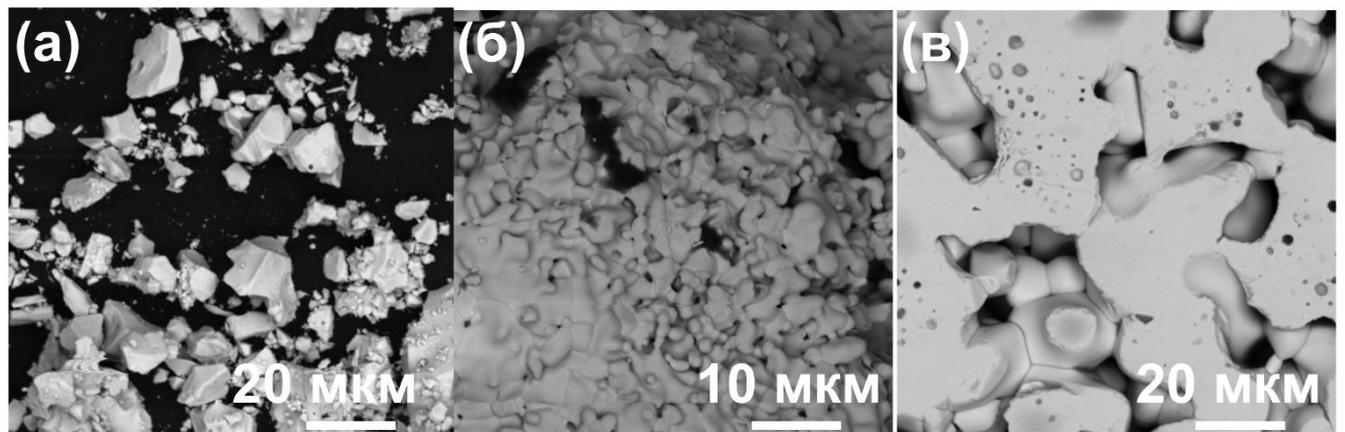


Рисунок А.1 – Рентгенограммы допированных титанатов висмута

Рисунок А.2 – Микрофотографии  $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{6.4}$ Рисунок А.3 – Микрофотографии порошка (а, б) и шлифа таблетки (в) для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$

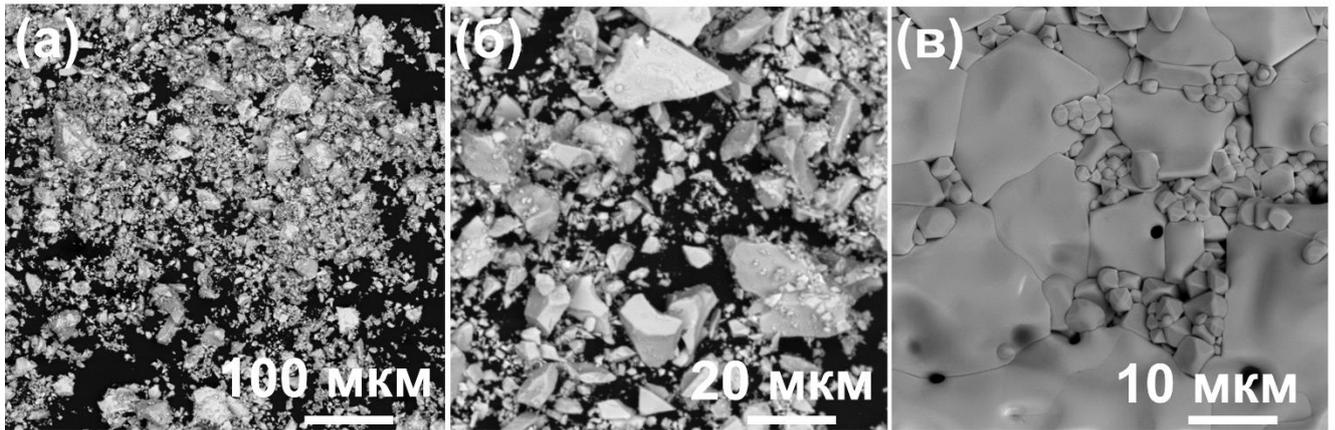


Рисунок А.4 – Микрофотографии порошка (а, б) и шлифа таблетки (в)  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$

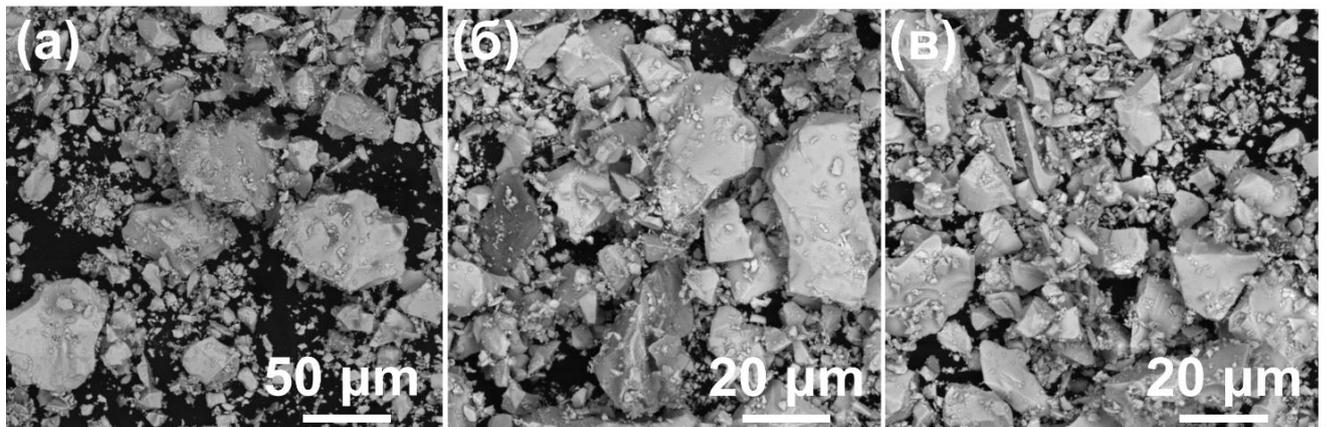


Рисунок А.5 – Микрофотографии  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$

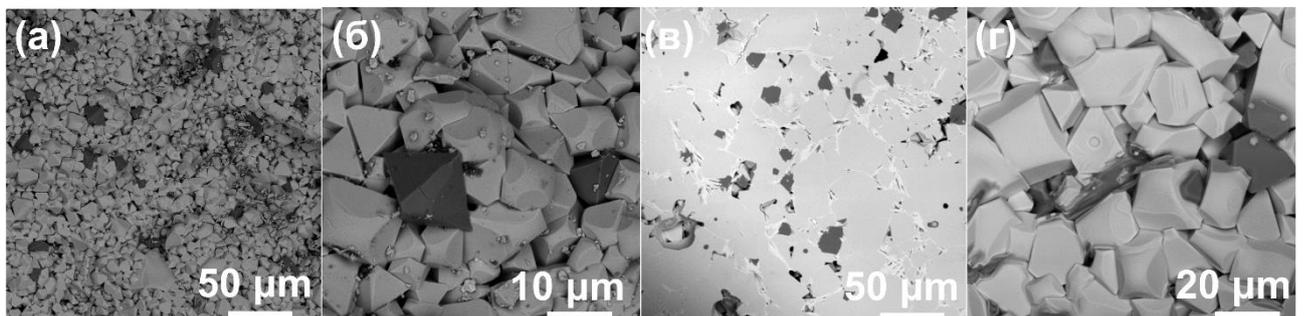


Рисунок А.6 – Микрофотографии  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_{6.8}$  порошок (а, б) и шлиф таблетки (в);  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.9}$  (г)

Таблица А.1 – Результаты определения пикнометрической плотности  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ ,  $\text{Bi}_{1.50}\text{Y}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_{6.625}$ .

$m_n$ , Г	$\rho_m$ (ареометр), г/см <sup>3</sup>	$m_{n+e-80}$ , Г	$m_{n+e-80+m}$ , Г	$m_m$ , Г	$m_{e-80}$ , Г	$V_m$ , см <sup>3</sup>	$V_n$ , см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{пикн}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\bar{\rho}_{\text{пикн}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\Delta$ , г/см <sup>3</sup>
$\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{6.425}$										
3.4494	0.8615	4.0415	5.4880	1.4465	0.5921	1.6790	1.7710	6.439	6.44	0.04
3.4494	0.8615	4.0601	5.5040	1.4440	0.6106	1.6761	1.7710	6.434		
$\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$										
3.3801	0.8615	4.0122	5.6371	1.6249	0.6321	1.8861	1.9840	6.457	6.46	0.05
3.3801	0.8615	4.1562	5.7620	1.6058	0.7761	1.8640	1.9840	6.464		
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$										
3.4494	0.8620	4.1648	5.5975	1.4326	0.7154	1.6620	1.7729	6.4536	6.46	0.05
3.4494	0.8620	4.1820	5.6125	1.4304	0.7325	1.6594	1.7729	6.4601		
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$										
3.5741	0.8620	4.4040	5.9960	1.5920	0.8300	1.8469	1.9750	6.4802	6.49	0.09
3.5742	0.8620	4.3145	5.9186	1.6041	0.7404	1.8609	1.9750	6.4922		
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$										
3.4494	0.8615	4.4501	5.8474	1.3973	1.0007	1.6219	1.7724	6.649	6.63	0.17
3.4494	0.8615	4.4600	5.8554	1.3954	1.0106	1.6197	1.7724	6.618		
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ (примесная фаза до 3 %)										
3.3801	0.8615	3.7549	5.4162	1.6612	0.3748	1.9283	1.9846	6.664	6.66	0.01
3.3801	0.8615	4.0218	5.6486	1.6267	0.6418	1.8882	1.9846	6.663		
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$										
3.4495	0.8620	4.2558	5.6776	1.4218	0.8063	1.6494	1.7738	6.481	6.48	0.05
3.4493	0.862	4.1676	5.6012	1.4336	0.7183	1.6631	1.7738	6.487		
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$										
3.3802	0.8615	4.2005	5.8067	1.6062	0.8203	1.8644	1.9894	6.561	6.56	0.09
3.3805	0.8615	4.1970	5.8035	1.6065	0.8165	1.8648	1.9894	6.549		
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$										
3.5614	0.8620	4.3611	5.9578	1.5967	0.7997	1.8523	1.9725	6.654	6.65	0.08
3.5616	0.8625	4.3664	5.9632	1.5968	0.8048	1.8514	1.9725	6.643		
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_{6.8}$ (примесная фаза до 3 %)										
3.5741	0.8620	4.4640	6.0536	1.5895	0.8900	1.8440	1.9755	6.768	6.77	0.04
3.5741	0.8620	4.5200	6.1025	1.5825	0.9459	1.8359	1.9755	6.775		
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.9}$ (примесная фаза до 3 %)										
3.0492	0.8638	3.6611	4.8135	1.1524	0.6119	1.3341	1.4259	6.664	6.67	0.03
3.0493	0.8635	3.6416	4.7962	1.1546	0.5923	1.3371	1.4259	6.669		
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (примесная фаза до 5 %)										
3.3800	0.8615	4.2615	5.8494	1.5880	0.8815	1.8432	1.9844	6.245	6.22	0.19
3.3805	0.8615	4.3575	5.9311	1.5736	0.9770	1.8266	1.9844	6.191		
$\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$										
3.5614	0.8615	4.3960	5.9809	1.5849	0.8346	1.8397	1.9702	6.395	6.39	0.06
3.5614	0.8615	4.3920	5.9773	1.5853	0.8306	1.8402	1.9702	6.387		
$\text{Bi}_{1.50}\text{Y}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_{6.625}$ (не однофазный по РФА)										
3.4409	0.8615	3.9370	5.4890	1.5520	0.4961	1.8015	1.8779	6.493	6.49	0.05
3.4409	0.8615	3.9470	5.4976	1.5506	0.5061	1.7999	1.8779	6.486		

Таблица А.2 – Распределение атомов допантов ( $M = \text{Na}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Y}$ ) по позициям  $A(\text{Bi})$  и  $B(\text{Ti})$  по полученным значениям пикнометрических плотностей.

Исправленная формула	$\omega(M/\text{Bi}), \%$	$\omega(M/\text{Ti}), \%$	$\rho_{\text{рент.}}, \text{г/см}^3$	$\bar{\rho}_{\text{пикн.}}, \text{г/см}^3$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Ti}_2\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{6.7}$ , $a = 10.316(4) \text{ \AA}$ (примесная фаза до 3 %)				
$[\text{Bi}_{1.39}\square_{0.61}][\text{Mg}_{0.26}\text{Ti}_{1.74}]\text{O}_{5.83}$	0	100	5.73	6.66
$[\text{Bi}_{1.49}\text{Mg}_{0.14}\square_{0.37}][\text{Mg}_{0.14}\text{Ti}_{1.86}]\text{O}_{6.23}$	50	50	6.13	
$[\text{Bi}_{1.60}\text{Mg}_{0.30}\square_{0.10}]\text{Ti}_2\text{O}_{6.70}$	100	0	6.59	
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_{6.8}$ , $a = 10.310(4) \text{ \AA}$ (примесная фаза до 3 %)				
$(\text{Bi}_{1.33}\square_{0.67})(\text{Zn}_{0.33}\text{Ti}_{1.67})\text{O}_{5.67}$	0	100	5.71	6.77
$(\text{Bi}_{1.58}\text{Zn}_{0.37}\square_{0.05})(\text{Zn}_{0.02}\text{Ti}_{1.98})\text{O}_{6.72}$	94	6	6.77	
$(\text{Bi}_{1.60}\text{Zn}_{0.40})\text{Ti}_2\text{O}_{6.80}$	100	0	6.85	
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.9}$ , $a = 10.309(3) \text{ \AA}$ (примесная фаза до 3 %)				
$(\text{Bi}_{1.28}\square_{0.72})(\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_{1.6})\text{O}_{5.52}$	0	100	5.56	6.67
$(\text{Bi}_{1.54}\text{Zn}_{0.40}\square_{0.07})(\text{Zn}_{0.08}\text{Ti}_{1.92})\text{O}_{6.62}$	83	17	6.67	
$(\text{Bi}_{1.56}\text{Zn}_{0.44})(\text{Zn}_{0.05}\text{Ti}_{1.95})\text{O}_{6.73}$	90	10	6.78	
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_7$ , $a = 10.288(4) \text{ \AA}$ (примесная фаза до 5 %)				
$(\text{Bi}_{1.23}\square_{0.77})(\text{Zn}_{0.46}\text{Ti}_{1.54})\text{O}_{5.38}$	0	100	5.45	6.22
$(\text{Bi}_{1.41}\text{Zn}_{0.28}\square_{0.31})(\text{Zn}_{0.24}\text{Ti}_{1.76})\text{O}_{6.15}$	54	46	6.22	
$(\text{Bi}_{1.39}\text{Zn}_{0.26}\square_{0.35})(\text{Zn}_{0.26}\text{Ti}_{1.74})\text{O}_{6.09}$	50	50	6.17	
$\text{Bi}_{1.50}\text{Y}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_{6.625}$ , $a = 10.290(2) \text{ \AA}$ (неоднофазный)				
$(\text{Bi}_{1.33}\square_{0.67})(\text{Y}_{0.22}\text{Ti}_{1.78})\text{O}_{5.78}$	0	100	5.80	6.49
$(\text{Bi}_{1.41}\text{Y}_{0.12}\square_{0.47})(\text{Y}_{0.12}\text{Ti}_{1.88})\text{O}_{6.18}$	50	50	6.15	
$(\text{Bi}_{1.50}\text{Y}_{0.25}\square_{0.25})\text{Ti}_2\text{O}_{6.625}$	100	0	6.55	

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б. 1 – Структурные параметры уточнения рентгенограммы по методу Ритвельда для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{6.425}$

Модель	Атом	Позиция	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$	Заселенность
1	<b>(Bi<sub>1.6</sub>Na<sub>0.05</sub>□<sub>0.35</sub>)Ti<sub>2</sub>O<sub>6.425</sub>; <math>R_p = 4.91\%</math>; <math>R_{wp} = 7.93\%</math>; <math>R_{exp} = 3.95\%</math>; <math>\chi^2 = 4.02</math>; <math>a = 10.3432(3) \text{\AA}</math></b>						
	Bi/Na	16c	0	0	0	3.07	0.066/0.002
	Ti	16d	0.5	0.5	0.5	4.84	0.083
	O	48f	0.125	0.125	0.43719	4.65	0.25
	O'	8a	0.125	0.125	0.125	1.00	0.018
2	<b>(Bi<sub>1.6</sub>Na<sub>0.05</sub>□<sub>0.35</sub>)Ti<sub>2</sub>O<sub>6.425</sub>; <math>R_p = 4.83\%</math>; <math>R_{wp} = 7.87\%</math>; <math>R_{exp} = 3.95\%</math>; <math>\chi^2 = 3.96</math>; <math>a = 10.3432(3) \text{\AA}</math></b>						
	Bi/Na	96h	0	0.02076	-0.02076	0.52	0.066/0.002
	Ti	16d	0.5	0.5	0.5	4.24	0.083
	O	48f	0.125	0.125	0.43505	4.10	0.25
	O'	32e	0.127	0.127	0.127	1.00	0.018
3	<b>(Bi<sub>1.6</sub>Na<sub>0.05</sub>□<sub>0.35</sub>)Ti<sub>2</sub>O<sub>6.425</sub>; <math>R_p = 4.80\%</math>; <math>R_{wp} = 7.78\%</math>; <math>R_{exp} = 3.95\%</math>; <math>\chi^2 = 3.88</math>; <math>a = 10.3432(4) \text{\AA}</math></b>						
	Bi/Na	96g	0.01022	0.01022	-0.02979	0.05	0.066/0.002
	Ti	16d	0.5	0.5	0.5	4.35	0.083
	O	48f	0.125	0.125	0.43684	4.87	0.25
	O'	32e	0.1276	0.1276	0.127	1.00	0.018
4	<b>(Bi<sub>1.58</sub>Na<sub>0.025</sub>□<sub>0.395</sub>)(Ti<sub>1.98</sub>Na<sub>0.02</sub>)O<sub>6.358</sub>; <math>R_p = 4.95\%</math>; <math>R_{wp} = 8.03\%</math>; <math>R_{exp} = 3.95\%</math>; <math>\chi^2 = 4.12</math>; <math>a = 10.3432(4) \text{\AA}</math></b>						
	Bi/Na	16c	0	0	0	2.65	0.065/0.001
	Ti/Na	16d	0.5	0.5	0.5	4.01	0.082/0.001
	O	48f	0.125	0.125	0.436	3.23	0.25
	O'	8a	0.125	0.125	0.125	1.00	0.015
5	<b>(Bi<sub>1.56</sub>□<sub>0.439</sub>)(Ti<sub>1.95</sub>Na<sub>0.05</sub>)O<sub>6.293</sub>; <math>R_p = 4.94\%</math>; <math>R_{wp} = 7.96\%</math>; <math>R_{exp} = 3.95\%</math>; <math>\chi^2 = 4.06</math>; <math>a = 10.3432(4) \text{\AA}</math></b>						
	Bi	16c	0	0	0	2.72	0.065
	Ti/Na	16d	0.5	0.5	0.5	4.25	0.0081/0.002
	O	48f	0.125	0.125	0.437	4.44	0.25
	O'	8a	0.125	0.125	0.125	1.00	0.012

Таблица Б.2 – Структурные параметры уточнения рентгенограммы по методу Ритвельда для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$

Модель	Атом	Позиция	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$	Заселенность
1	<b>(Bi<sub>1.6</sub>Na<sub>0.1</sub>□<sub>0.3</sub>)Ti<sub>2</sub>O<sub>6.45</sub>; <math>R_p = 5.04\%</math>; <math>R_{wp} = 7.15\%</math>; <math>R_{exp} = 3.99\%</math>; <math>\chi^2 = 3.20</math>; <math>a = 10.3356(5) \text{\AA}</math></b>						
	Bi/Na	16c	0	0	0	4.27	0.067/0.004
	Ti	16d	0.5	0.5	0.5	4.85	0.083
	O	48f	0.125	0.125	0.432	1.71	0.25
	O'	8a	0.125	0.125	0.125	2.00	0.019
2	<b>(Bi<sub>1.6</sub>Na<sub>0.1</sub>□<sub>0.3</sub>)Ti<sub>2</sub>O<sub>6.45</sub>; <math>R_p = 4.76\%</math>; <math>R_{wp} = 6.78\%</math>; <math>R_{exp} = 3.99\%</math>; <math>\chi^2 = 2.88</math>; <math>a = 10.3358(4) \text{\AA}</math></b>						
	Bi/Na	96h	0	0.02604	-0.02604	0.23	0.067/0.004
	Ti	16d	0.5	0.5	0.5	4.50	0.083
	O	48f	0.125	0.125	0.430	0.47	0.25
	O'	32e	0.127	0.127	0.127	0.24	0.019
3	<b>(Bi<sub>1.6</sub>Na<sub>0.1</sub>□<sub>0.3</sub>)Ti<sub>2</sub>O<sub>6.45</sub>; <math>R_p = 4.78\%</math>; <math>R_{wp} = 6.83\%</math>; <math>R_{exp} = 3.99\%</math>; <math>\chi^2 = 2.93</math>; <math>a = 10.3359(4) \text{\AA}</math></b>						
	Bi/Na	96g	0.01767	0.01767	-0.0263	0.26	0.067/0.004
	Ti	16d	0.5	0.5	0.5	3.46	0.083
	O	48f	0.125	0.125	0.431	0.37	0.25
	O'	32e	0.128	0.128	0.128	0.92	0.019
4	<b>(Bi<sub>1.56</sub>Na<sub>0.05</sub>□<sub>0.39</sub>)(Ti<sub>1.95</sub>Na<sub>0.05</sub>)O<sub>6.29</sub>; <math>R_p = 5.10\%</math>; <math>R_{wp} = 7.27\%</math>; <math>R_{exp} = 3.99\%</math>; <math>\chi^2 = 3.32</math>; <math>a = 10.3358(4) \text{\AA}</math></b>						
	Bi/Na	16c	0	0	0	4.35	0.065/0.002
	Ti/Na	16d	0.5	0.5	0.5	4.06	0.081/0.002
	O	48f	0.125	0.125	0.426	2.56	0.25
	O'	8a	0.125	0.125	0.125	1.01	0.013
5	<b>(Bi<sub>1.52</sub>□<sub>0.48</sub>)(Ti<sub>1.90</sub>Na<sub>0.10</sub>)O<sub>6.14</sub>; <math>R_p = 5.13\%</math>; <math>R_{wp} = 7.35\%</math>; <math>R_{exp} = 4.00\%</math>; <math>\chi^2 = 3.37</math>; <math>a = 10.3358(3) \text{\AA}</math></b>						
	Bi	16c	0	0	0	4.29	0.063
	Ti/Na	16d	0.5	0.5	0.5	4.66	0.079/0.004
	O	48f	0.125	0.125	0.422	3.41	0.25
	O'	8a	0.125	0.125	0.125	0.64	0.008

Таблица Б.3 – Структурные параметры уточнения рентгенограммы по методу Ритвельда для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$

Модель	Атом	Позиция	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$	Заселенность
1	$(\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\square_{0.3})\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}; R_p = 4.71\%; R_{wp} = 6.37\%; R_{exp} = 3.81\%; \chi^2 = 2.79; a = 10.3308(3) \text{\AA}$						
	Bi/Mg	16c	0	0	0	3.92	0.067/0.004
	Ti	16d	0.5	0.5	0.5	4.17	0.083
	O	48f	0.125	0.125	0.436	1.56	0.25
	O'	8a	0.125	0.125	0.125	0.50	0.021
2	$(\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\square_{0.3})\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}; R_p = 4.46\%; R_{wp} = 5.93\%; R_{exp} = 3.81\%; \chi^2 = 2.42; a = 10.3309(3) \text{\AA}$						
	Bi/Mg	96h	0	0.025	-0.025	0.40	0.067/0.004
	Ti	16d	0.5	0.5	0.5	4.51	0.083
	O	48f	0.125	0.125	0.435	3.00	0.25
	O'	32e	0.127	0.127	0.127	0.50	0.021
3	$(\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\square_{0.3})\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}; R_p = 4.46\%; R_{wp} = 5.95\%; R_{exp} = 3.82\%; \chi^2 = 2.44; a = 10.3309(3) \text{\AA}$						
	Bi/Mg	96g	0.151	0.151	-0.026	0.80	0.067/0.004
	Ti	16d	0.5	0.5	0.5	4.60	0.083
	O	48f	0.125	0.125	0.435	3.18	0.25
	O'	32e	0.127	0.127	0.127	1.27	0.021
4	$(\text{Bi}_{1.56}\text{Mg}_{0.05}\square_{0.39})(\text{Ti}_{1.95}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_{6.34}; R_p = 4.69\%; R_{wp} = 6.34\%; R_{exp} = 3.83\%; \chi^2 = 2.75; a = 10.3308(1) \text{\AA}$						
	Bi/Mg	16c	0	0	0	3.88	0.065/0.002
	Ti/Mg	16d	0.5	0.5	0.5	4.09	0.081/0.002
	O	48f	0.125	0.125	0.434	3.90	0.25
	O'	8a	0.125	0.125	0.125	0.97	0.014
5	$(\text{Bi}_{1.52}\square_{0.48})(\text{Ti}_{1.90}\text{Mg}_{0.10})\text{O}_{6.19}; R_p = 4.73\%; R_{wp} = 6.41\%; R_{exp} = 4.00\%; \chi^2 = 3.37; a = 10.3308(1) \text{\AA}$						
	Bi	16c	0	0	0	3.88	0.063
	Ti/Mg	16d	0.5	0.5	0.5	4.50	0.079/0.004
	O	48f	0.125	0.125	0.428	4.58	0.25
	O'	8a	0.125	0.125	0.125	0.84	0.008

Таблица Б.4 – Структурные параметры уточнения рентгенограммы по методу Ритвельда для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$

Модель	Атом	Позиция	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$	Заселенность
1	$(\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\square_{0.3})\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}; R_p = 5.21\%; R_{wp} = 7.53\%; R_{exp} = 4.08\%; \chi^2 = 3.40; a = 10.3359(4) \text{\AA}$						
	Bi/Zn	16c	0	0	0	3.61	0.067/0.004
	Ti	16d	0.5	0.5	0.5	4.42	0.083
	O	48f	0.125	0.125	0.4362	2.00	0.25
	O'	8a	0.125	0.125	0.125	1.00	0.021
2	$(\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\square_{0.3})\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}; R_p = 5.15\%; R_{wp} = 7.46\%; R_{exp} = 4.09\%; \chi^2 = 3.33; a = 10.3360(4) \text{\AA}$						
	Bi/Zn	96h	0	0.019	-0.019	1.64	0.067/0.004
	Ti	16d	0.5	0.5	0.5	4.27	0.083
	O	48f	0.125	0.125	0.434	2.30	0.25
	O'	32e	0.127	0.127	0.127	1.00	0.021
3	$(\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\square_{0.3})\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}; R_p = 5.15\%; R_{wp} = 7.45\%; R_{exp} = 4.09\%; \chi^2 = 3.32; a = 10.3360(4) \text{\AA}$						
	Bi/Zn	96g	0.006	0.006	-0.026	1.64	0.067/0.004
	Ti	16d	0.5	0.5	0.5	4.27	0.083
	O	48f	0.125	0.125	0.434	2.30	0.25
	O'	32e	0.127	0.127	0.127	1.00	0.020
4	$(\text{Bi}_{1.56}\text{Zn}_{0.05}\square_{0.39})(\text{Ti}_{1.95}\text{Zn}_{0.05})\text{O}_{6.34}; R_p = 5.25\%; R_{wp} = 7.56\%; R_{exp} = 4.09\%; \chi^2 = 3.41; a = 10.3362(1) \text{\AA}$						
	Bi/Zn	16c	0	0	0	3.64	0.065/0.002
	Ti/Zn	16d	0.5	0.5	0.5	3.90	0.081/0.002
	O	48f	0.125	0.125	0.426	1.70	0.25
	O'	8a	0.125	0.125	0.125	1.00	0.014
5	$(\text{Bi}_{1.52}\square_{0.48})(\text{Ti}_{1.90}\text{Zn}_{0.10})\text{O}_{6.19}; R_p = 5.35\%; R_{wp} = 7.81\%; R_{exp} = 4.09\%; \chi^2 = 3.64; a = 10.3361(2) \text{\AA}$						
	Bi	16c	0	0	0	3.22	0.063
	Ti/Zn	16d	0.5	0.5	0.5	3.18	0.079/0.004
	O	48f	0.125	0.125	0.426	3.19	0.25
	O'	8a	0.125	0.125	0.125	1.00	0.008

Таблица Б.5 – Структурные параметры уточнения рентгенограммы по методу Ритвельда для  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$

Модель	Атом	Позиция	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$	Заселенность
1	<b>(Bi<sub>1.3</sub>Y<sub>0.5</sub>□<sub>0.2</sub>)Ti<sub>2</sub>O<sub>6.7</sub>; <math>R_p = 2.71\%</math>; <math>R_{wp} = 4.06\%</math>; <math>R_{exp} = 2.09\%</math>; <math>\chi^2 = 3.76</math>; <math>a = 10.2757(2) \text{\AA}</math></b>						
	Bi/Y	16c	0	0	0	4.95	0.054/0.021
	Ti	16d	0.5	0.5	0.5	4.06	0.083
	O	48f	0.125	0.125	0.428	2.24	0.25
	O'	8a	0.125	0.125	0.125	1.00	0.029
2	<b>(Bi<sub>1.3</sub>Y<sub>0.5</sub>□<sub>0.2</sub>)Ti<sub>2</sub>O<sub>6.7</sub>; <math>R_p = 2.56\%</math>; <math>R_{wp} = 3.79\%</math>; <math>R_{exp} = 2.09\%</math>; <math>\chi^2 = 3.29</math>; <math>a = 10.27576(1) \text{\AA}</math></b>						
	Bi/Y	96h	0	0.023	-0.023	1.84	0.054/0.021
	Ti	16d	0.5	0.5	0.5	3.33	0.083
	O	48f	0.125	0.125	0.430	0.38	0.25
	O'	32e	0.127	0.127	0.127	0.54	0.029
3	<b>(Bi<sub>1.3</sub>Y<sub>0.5</sub>□<sub>0.2</sub>)Ti<sub>2</sub>O<sub>6.7</sub>; <math>R_p = 2.55\%</math>; <math>R_{wp} = 3.78\%</math>; <math>R_{exp} = 2.09\%</math>; <math>\chi^2 = 3.27</math>; <math>a = 10.27576(1) \text{\AA}</math></b>						
	Bi/Y	96g	0.018	0.018	-0.024	1.41	0.054/0.021
	Ti	16d	0.5	0.5	0.5	3.27	0.083
	O	48f	0.125	0.125	0.429	0.33	0.25
	O'	32e	0.127	0.127	0.127	0.45	0.029
4	<b>(Bi<sub>1.16</sub>Y<sub>0.22</sub>□<sub>0.62</sub>)(Ti<sub>1.78</sub>Y<sub>0.22</sub>)O<sub>5.96</sub>; <math>R_p = 3.28\%</math>; <math>R_{wp} = 5.46\%</math>; <math>R_{exp} = 2.09\%</math>; <math>\chi^2 = 6.82</math>; <math>a = 10.2760(3) \text{\AA}</math></b>						
	Bi/Y	16c	0	0	0	3.27	0.048/0.009
	Ti/Y	16d	0.5	0.5	0.5	4.46	0.074/0.009
	O	48f	0.125	0.125	0.401	4.88	0.25
	O'	8a	0.125	0.125	0.125	0.90	0.002
5	<b>(Bi<sub>1.04</sub>□<sub>0.96</sub>)(Ti<sub>1.60</sub>Y<sub>0.40</sub>)O<sub>5.36</sub>; <math>R_p = 4.09\%</math>; <math>R_{wp} = 7.61\%</math>; <math>R_{exp} = 2.09\%</math>; <math>\chi^2 = 13.2</math>; <math>a = 10.2761(2) \text{\AA}</math></b>						
	Bi	16c	0	0	0	2.42	0.043
	Ti/Y	16d	0.5	0.5	0.5	4.98	0.067/0.017
	O	48f	0.125	0.125	0.390	4.93	0.22
	O'	8a	0.125	0.125	0.125	4.05	0.027

Таблица Б. 6 – Результаты обработки (по Ритвельду) для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.9}$  (1 – 90% Zn в А-позициях; 2 – 83% Zn в А-позициях; 3 – атомы Zn в равных долях в позициях А и В; 4 – 100% Zn в В-позициях)

Атом	Положение	x	y	z	B	Фrac.
<b>[Bi<sub>1.56</sub>Zn<sub>0.44</sub>][Ti<sub>1.95</sub>Zn<sub>0.05</sub>]O<sub>6.73</sub>, a=10,3116; R<sub>p</sub>=6,06; R<sub>wp</sub>=7,84; X<sup>2</sup>=4,45</b>						
<sup>1</sup> Bi/Zn	16c	0	0	0	1,25519	0,065/0,018
<sup>1</sup> Ti/Zn	16d	1/2	1/2	1/2	0,65519	0,081/0,0021
<sup>1</sup> O	48f	1/8	1/8	0,43680	0,00001	0,25
<sup>1</sup> O'	8a	1/8	1/8	1/8	0,00001	0,030
<b>[Bi<sub>1.54</sub>Zn<sub>0.4</sub>□<sub>0.07</sub>][Ti<sub>1.92</sub>Zn<sub>0.08</sub>]O<sub>6.62</sub>, a=10,3117; R<sub>p</sub>=6,07; R<sub>wp</sub>=7,85; X<sup>2</sup>=4,45</b>						
<sup>2</sup> Bi/Zn	16c	0	0	0	0,67519	0,064/0,017
<sup>2</sup> Ti/Zn	16d	1/2	1/2	1/2	0,05	0,08/0,0033
<sup>2</sup> O	48f	1/8	1/8	0,43146	0,05	0,25
<sup>2</sup> O'	8a	1/8	1/8	1/8	0,05	0,026
<b>[Bi<sub>1.42</sub>Zn<sub>0.22</sub>□<sub>0.36</sub>][Ti<sub>1.78</sub>Zn<sub>0.22</sub>]O<sub>6.13</sub>, a=10,3119; R<sub>p</sub>=6,12; R<sub>wp</sub>=8,01; X<sup>2</sup>=4,63</b>						
<sup>3</sup> Bi/Zn	16c	0	0	0	0,72821	0,059/0,0092
<sup>3</sup> Ti/Zn	16d	1/2	1/2	1/2	2,98513	0,074/0,0092
<sup>3</sup> O	48f	1/8	1/8	0,40982	1,93182	0,25
<sup>3</sup> O'	8a	1/8	1/8	1/8	0,0001	0,0054
<b>[Bi<sub>1.28</sub>□<sub>0.72</sub>][Ti<sub>1.60</sub>Zn<sub>0.40</sub>]O<sub>5.52</sub>, a=10,3122; R<sub>p</sub>=6,32; R<sub>wp</sub>=8,37; X<sup>2</sup>=5,06</b>						
<sup>4</sup> Bi/Zn	16c	0	0	0	0,27417	0,053/0
<sup>4</sup> Ti/Zn	16d	1/2	1/2	1/2	7,62596	0,067/0,017
<sup>4</sup> O	48f	1/8	1/8	0,40418	2,14811	0,208
<sup>4</sup> O'	8a	1/8	1/8	1/8	0,0001	0,022

Таблица Б. 7 – Результаты обработки (по Ритвельду) для  $\text{Bi}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Ti}_2\text{O}_{6,8}$  (1 – 100 % Zn в А-позициях; 2 – 90 % Zn в А-позициях; 3 – 75 % Zn в А-позициях; 4 – атомы Zn в равных долях в позициях А и В; 5 – 100 % Zn в В-позициях)

Атом	Положение	x	y	z	B	Заселенность
$[\text{Bi}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}]\text{Ti}_2\text{O}_{6,8}$ , $a=10,3183 \text{ \AA}$ ; $R_p=5,45$ ; $R_{wp}=7,36$ ; $\chi^2=3,70$						
<sup>1</sup> Bi/Zn	16c	0	0	0	0,85954	0,067/0,017
<sup>1</sup> Ti/Zn	16d	1/2	1/2	1/2	0,00003	0,083/0
<sup>1</sup> O	48f	1/8	1/8	0,44755	0,00692	0,25
<sup>1</sup> O`	8a	1/8	1/8	1/8	0,00009	0,033
$[\text{Bi}_{1,57}\text{Zn}_{0,35}]\text{Ti}_{1,96}\text{O}_{6,7}$ , $a=10,3184 \text{ \AA}$ ; $R_p=5,39$ ; $R_{wp}=7,25$ ; $\chi^2=3,59$						
<sup>2</sup> Bi/Zn	16c	0	0	0	0,95631	0,065/0,015
<sup>2</sup> Ti/Zn	16d	1/2	1/2	1/2	0,35631	0,082/0,0017
<sup>2</sup> O	48f	1/8	1/8	0,44015	0,00001	0,25
<sup>2</sup> O`	8a	1/8	1/8	1/8	0,00001	0,029
$[\text{Bi}_{1,52}\text{Zn}_{0,29}]\text{Ti}_{1,91}\text{O}_{6,48}$ , $a=10,3184 \text{ \AA}$ ; $R_p=5,40$ ; $R_{wp}=7,25$ ; $\chi^2=3,60$						
<sup>3</sup> Bi/Zn	16c	0	0	0	0,84635	0,063/0,012
<sup>3</sup> Ti/Zn	16d	1/2	1/2	1/2	0,74344	0,080/0,0040
<sup>3</sup> O	48f	1/8	1/8	0,43996	0,66378	0,25
<sup>3</sup> O`	8a	1/8	1/8	1/8	0,00001	0,020
$[\text{Bi}_{1,46}\text{Zn}_{0,18}]\text{Ti}_{1,82}\text{O}_{6,18}$ , $a=10,3184 \text{ \AA}$ ; $R_p=5,45$ ; $R_{wp}=7,21$ ; $\chi^2=3,55$						
<sup>4</sup> Bi/Zn	16c	0	0	0	0,79388	0,061/0,0075
<sup>4</sup> Ti/Zn	16d	1/2	1/2	1/2	2,06744	0,076/0,0075
<sup>4</sup> O	48f	1/8	1/8	0,39547	2,02029	0,25
<sup>4</sup> O`	8a	1/8	1/8	1/8	0,00009	0,0075
$[\text{Bi}_{1,28}\text{Zn}_{0,72}]\text{Ti}_{1,60}\text{O}_{5,52}$ , $a=10,3184 \text{ \AA}$ ; $R_p=5,64$ ; $R_{wp}=7,67$ ; $\chi^2=4,02$						
<sup>5</sup> Bi/Zn	16c	0	0	0	0,79388	0/0,060
<sup>5</sup> Ti/Zn	16d	1/2	1/2	1/2	2,06744	0,070/0,020
<sup>5</sup> O	48f	1/8	1/8	0,39547	2,02029	0,21
<sup>5</sup> O`	8a	1/8	1/8	1/8	0,00009	0,030

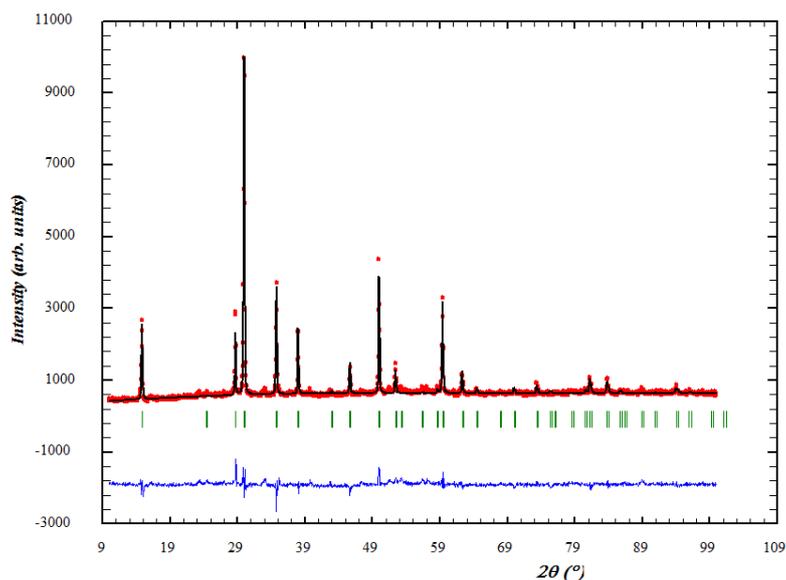


Рисунок Б. 1 – Теоретическая и экспериментальная рентгенограммы и их разностный профиль для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_{6.8}$  ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $a = 10,3184(5) \text{ \AA}$ ;  $R_p = 5,39 \%$ ;  $R_{wp} = 7,25 \%$ ;  $\chi^2 = 3,59$ )

Таблица Б. 8 – Радиусы и поляризуемость в подрешетке  $A_2O'$

Катион	$r, \text{ \AA}$	$\alpha, \text{ \AA}^3$	Соединение	$\alpha$ катиона в подрешетке $A_2O' \text{ \AA}^3$	$r$
$\text{Na}^+$	1.02	1.80	$(\text{Bi}_{1.60}\text{Na}_{0.10}\square_{0.30})\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$	4.99	0.94
$\text{Mg}^{2+}$	0.65	1.32	$[\text{Bi}_{1.60}\text{Mg}_{0.10}\square_{0.30}]\text{Ti}_2\text{O}_{6.50}$	4.96	0.92
			$[\text{Bi}_{1.60}\text{Mg}_{0.20}\square_{0.20}]\text{Ti}_2\text{O}_{6.60}$	5.03	0.95
$\text{Zn}^{2+}$	0.745	2.04	$[\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\square_{0.3}]\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$	5.00	0.92
			$[\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\square_{0.2}]\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$	5.10	0.96
$\text{Y}^{3+}$	1.019	3.81	$[\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\square_{0.2}]\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	4.93	0.97
$\text{Bi}^{3+}$	1.11	6.12			
$\text{Ti}^{4+}$	0.605	2.93			
$\text{Sc}^{3+}$	0.745	2.81	$[\text{Bi}_{1.60}\text{Sc}_{0.20}\square_{0.20}]\text{Ti}_2\text{O}_{6.70}$	5.18	0.96
$\text{In}^{3+}$	0.80	2.62	$[\text{Bi}_{1.60}\text{In}_{0.20}\square_{0.20}]\text{Ti}_2\text{O}_{6.70}$	5.16	0.97

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

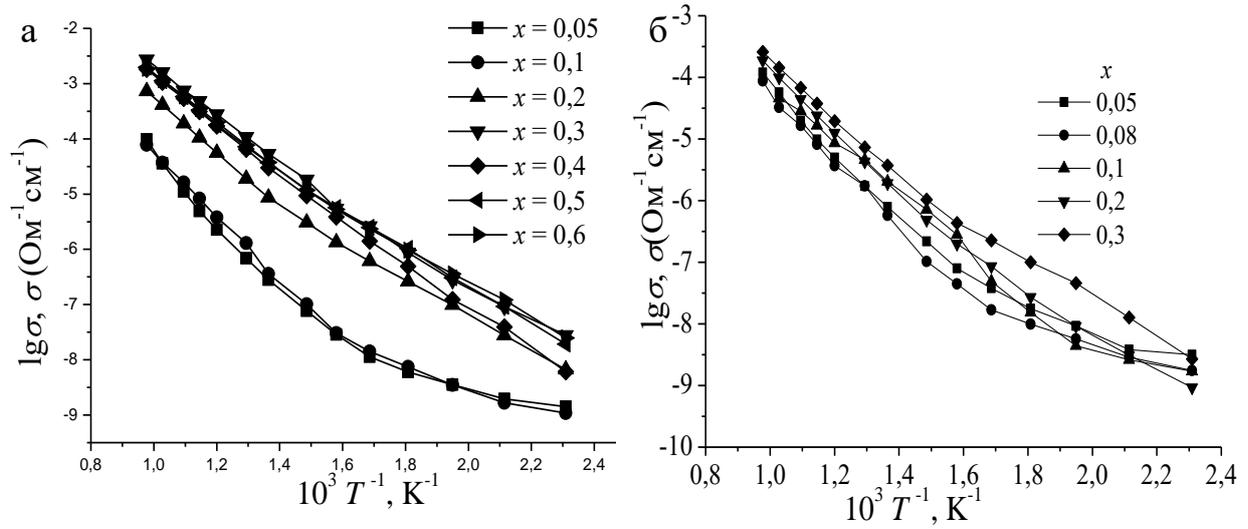


Рисунок В. 1 – Температурная зависимость проводимости  $\text{Bi}_{1,6}\text{Zn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (а) и  $\text{Bi}_{1,6}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (б) при 1 кГц

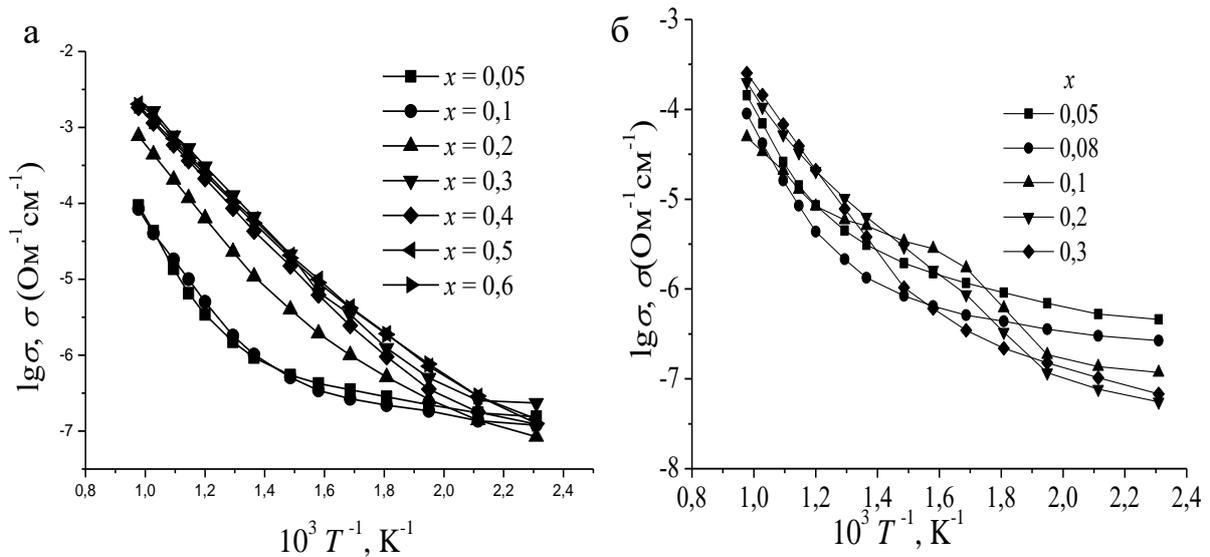


Рисунок В. 2 – Температурная зависимость проводимости  $\text{Bi}_{1,6}\text{Zn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (а) и  $\text{Bi}_{1,6}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (б) при 200 кГц

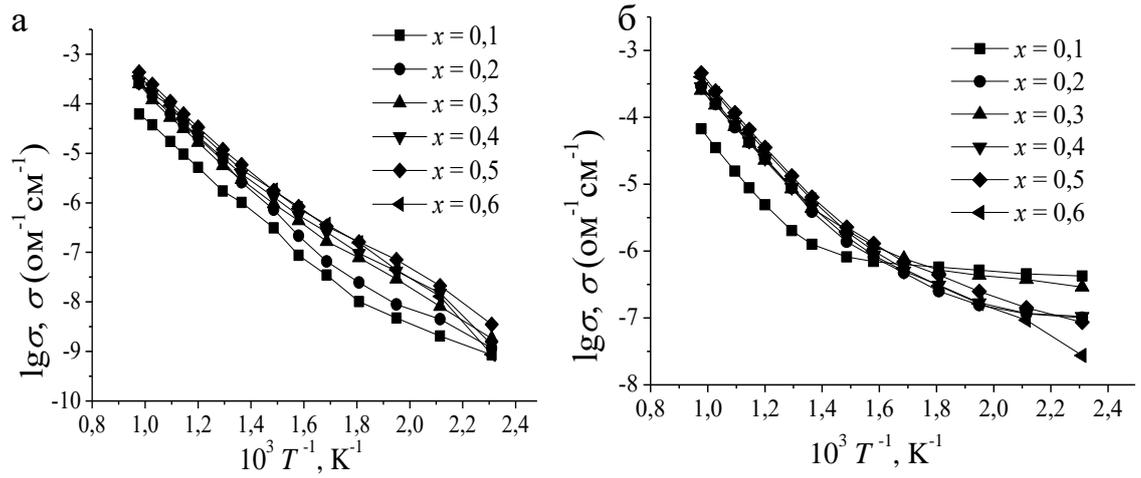


Рисунок В. 3 – Температурная зависимость проводимости  $\text{Bi}_{1,4}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  при 1 кГц (а) и при 200 кГц (б)

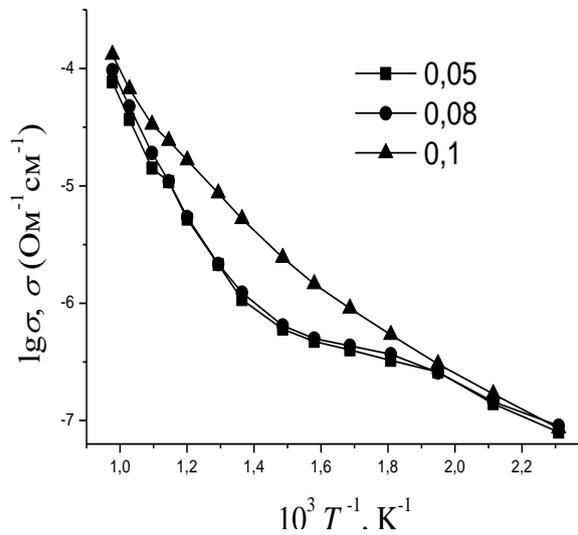


Рисунок В. 4 – Температурная зависимость проводимости  $\text{Bi}_{1,6}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  при 200 кГц (а)

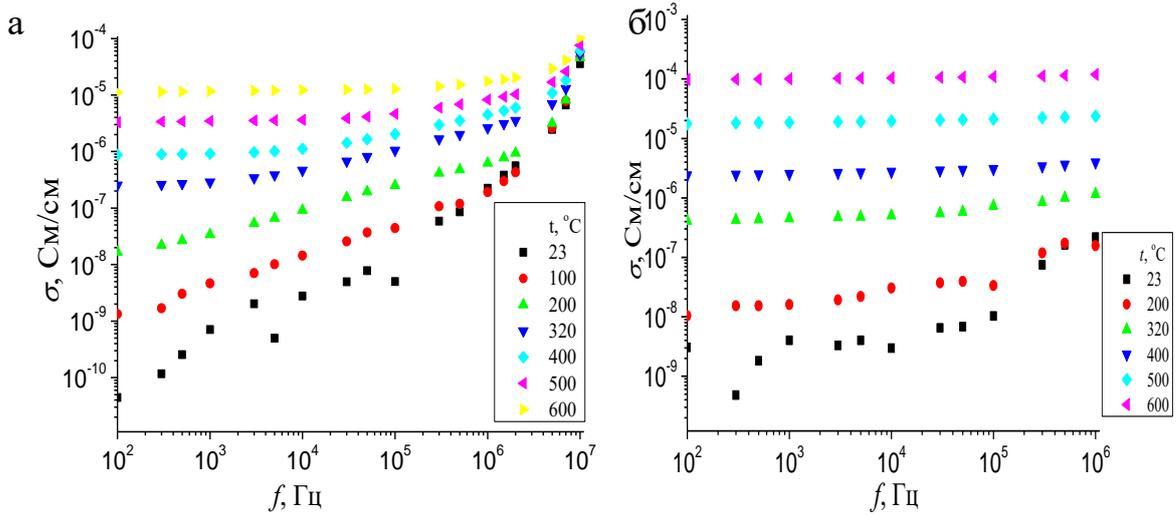


Рисунок В. 5 – Частотные зависимости проводимости  $\text{Bi}_{1,6}\text{Zn}_{0,1}\text{Ti}_2\text{O}_{6,5}$  (а)  
 $\text{Bi}_{1,6}\text{Zn}_{0,2}\text{Ti}_2\text{O}_{6,6}$  (б)

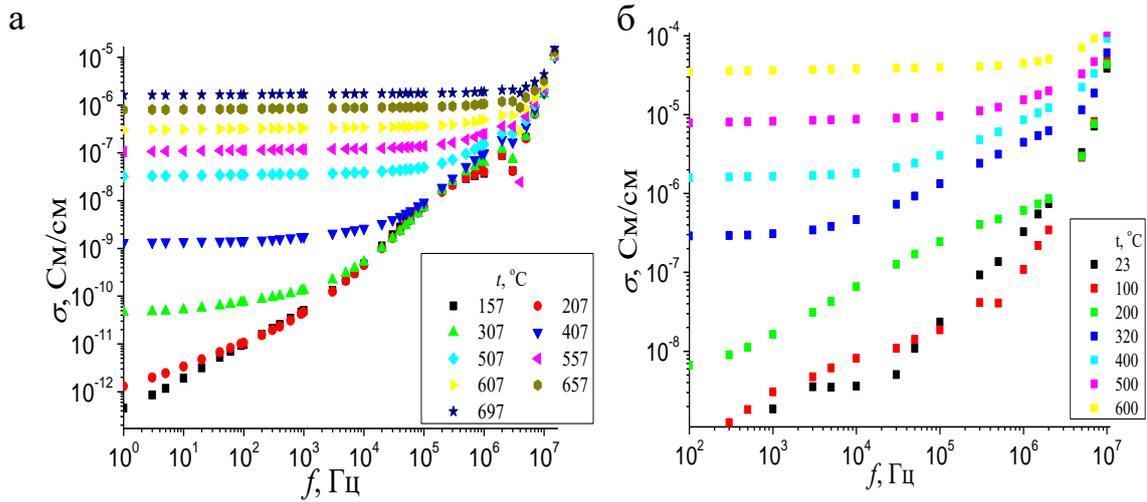


Рисунок В. 6 – Частотные зависимости проводимости  $\text{Bi}_{1,6}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_2\text{O}_{6,5}$  (а)  
 $\text{Bi}_{1,6}\text{Mg}_{0,2}\text{Ti}_2\text{O}_{6,6}$  (б)

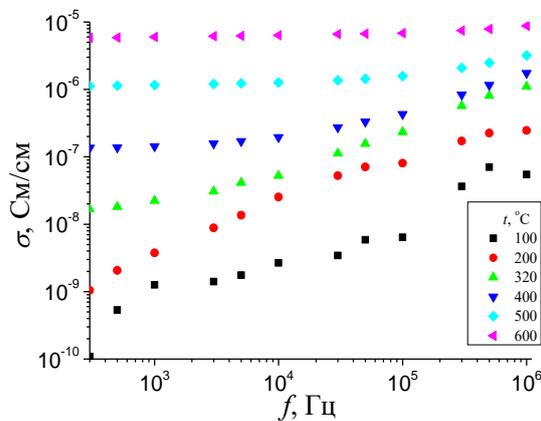


Рисунок В. 7 – Частотные зависимости проводимости  $\text{Bi}_{1,6}\text{Na}_{0,08}\text{Ti}_2\text{O}_{6,44}$

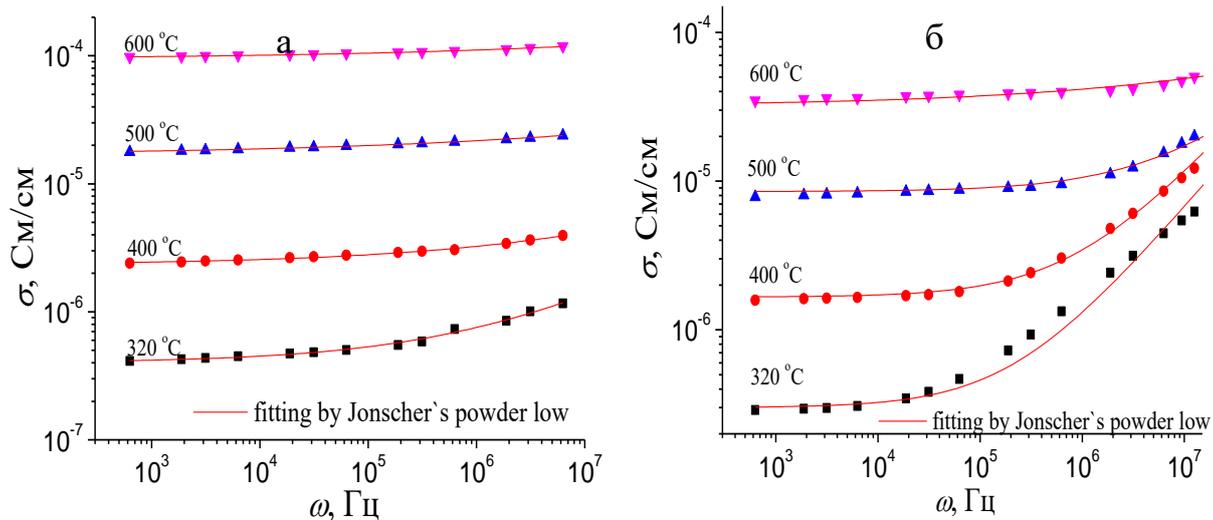


Рисунок В. 8 – Частотные зависимости проводимости  $\text{Bi}_{1,6}\text{Zn}_{0,2}\text{Ti}_2\text{O}_{6,6}$  (а),  $\text{Bi}_{1,6}\text{Mg}_{0,2}\text{Ti}_2\text{O}_{6,6}$  (б)

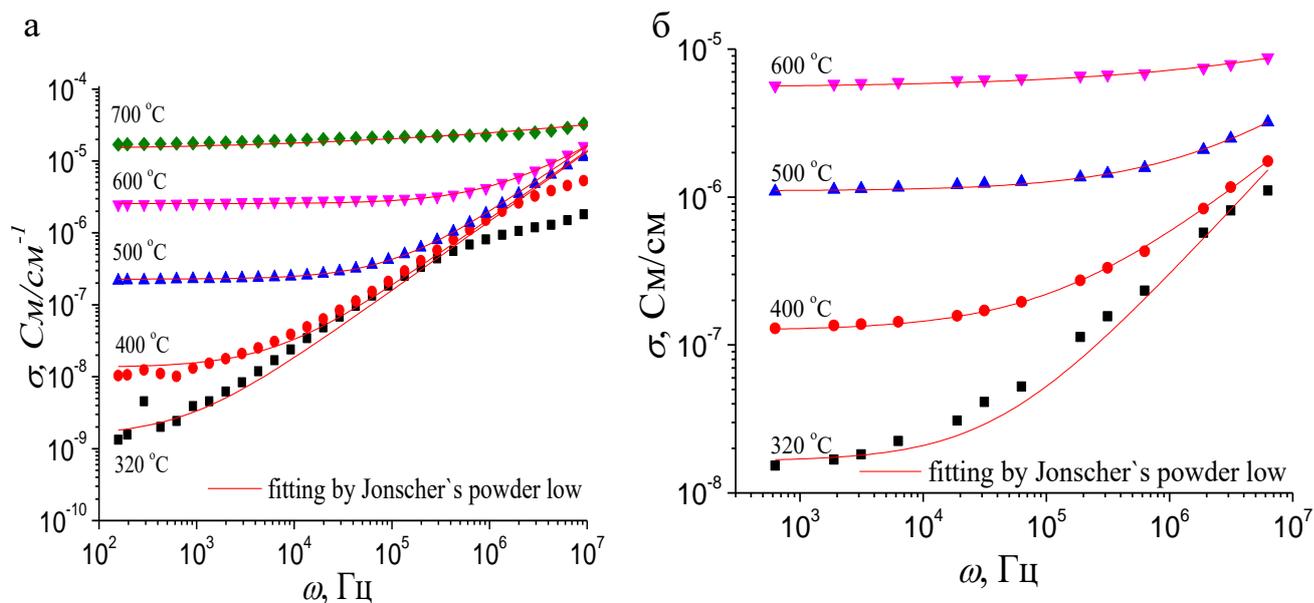


Рисунок В. 9 – Частотные зависимости проводимости  $\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,25}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (а),  $\text{Bi}_{1,6}\text{Na}_{0,08}\text{Ti}_2\text{O}_{6,44}$  (б)

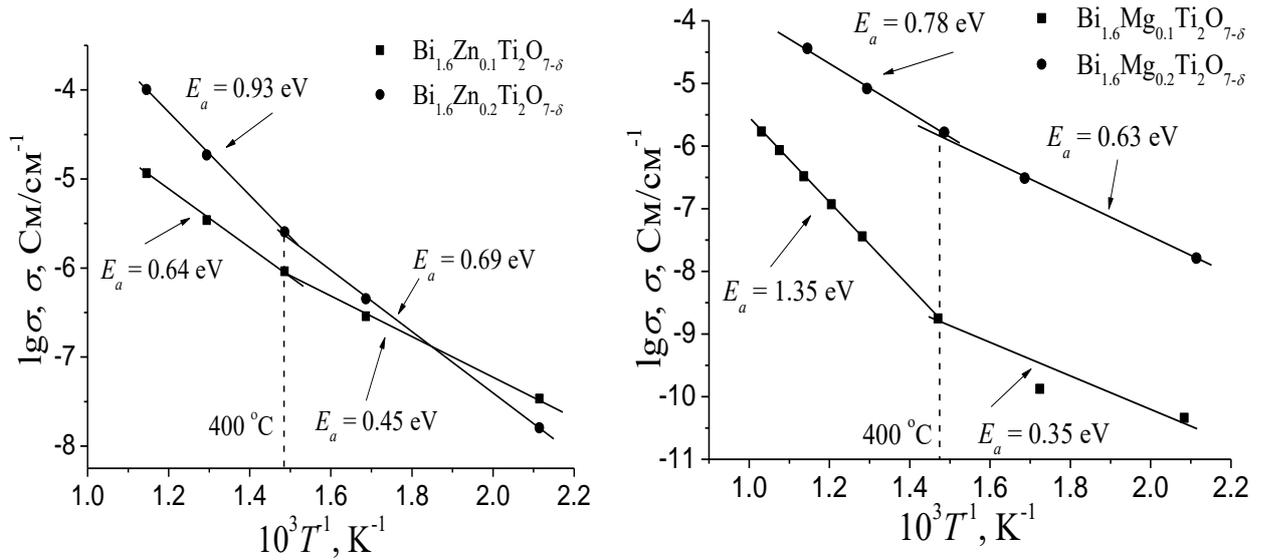


Рисунок В. 10 – Аррениусовские зависимости проводимости для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (а)  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (б)

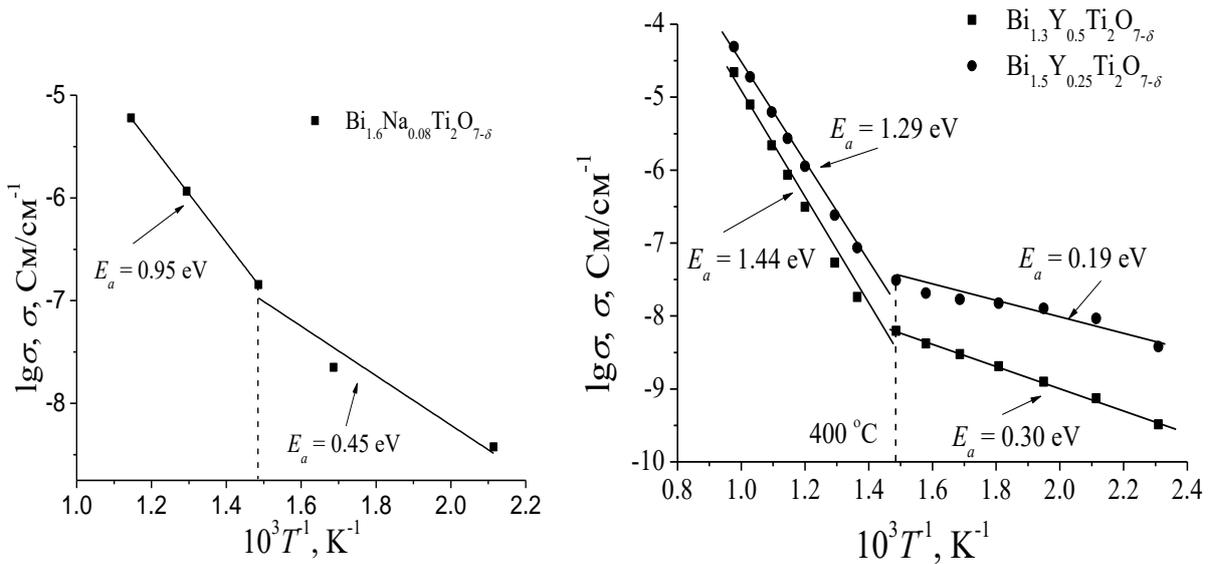


Рисунок В. 11 – Аррениусовские зависимости проводимости для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$ . (а)  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (б)

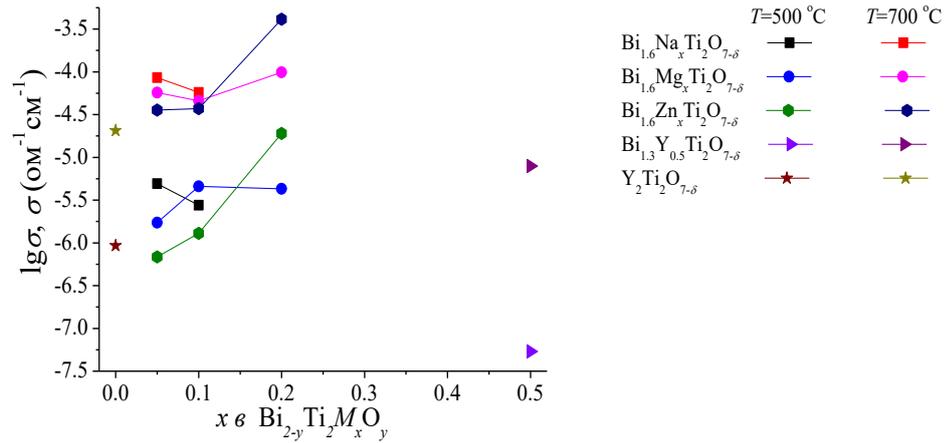


Рисунок В. 12 – Зависимость проводимости от природы и концентрации допанта для  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Mg, Na, Zn}$ ,  $0.05 \leq x(\text{Mg}) \leq 0.20$ ;  $0.05 \leq x(\text{Na}) \leq 0.1$ ;  $0.05 \leq x(\text{Zn}) \leq 0.2$ ),  $\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  при 1 кГц

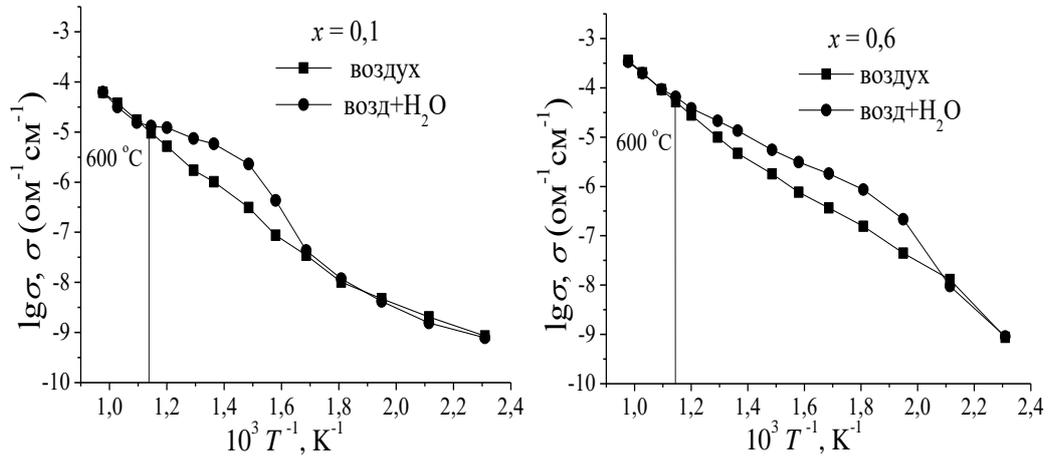


Рисунок В. 13 – Температурная зависимость проводимости  $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0,1; 0,6$ ) в атмосфере сухого и влажного воздуха

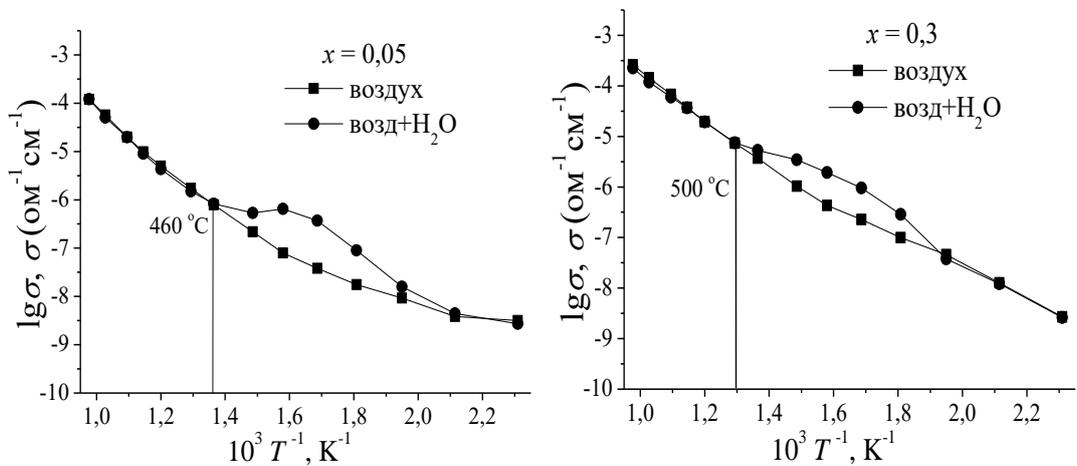


Рисунок В. 14 – Температурная зависимость проводимости  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0,05; 0,3$ ) в атмосфере сухого и влажного воздуха

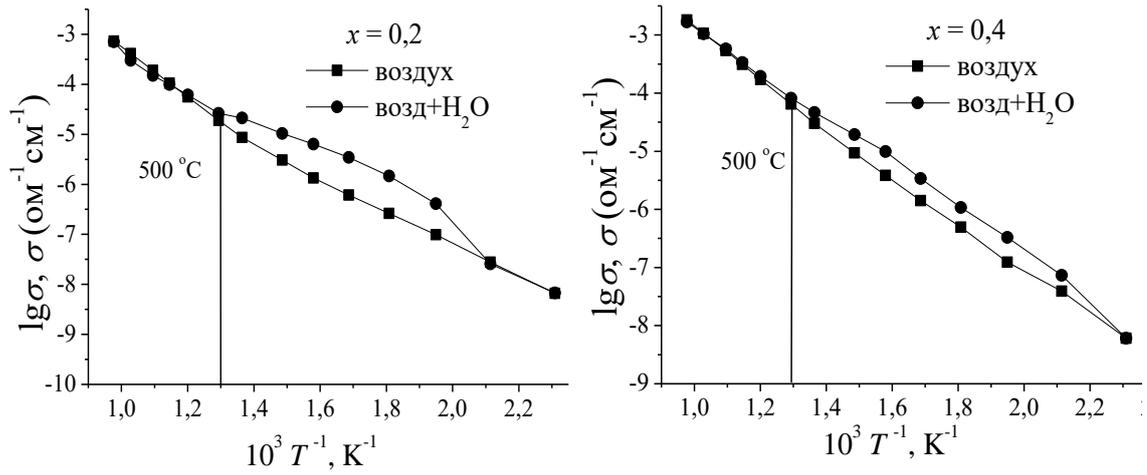


Рисунок В. 15 – Температурная зависимость проводимости  $\text{Bi}_{1,6}\text{Zn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0,2; 0,4$ ) в атмосфере сухого и влажного воздуха

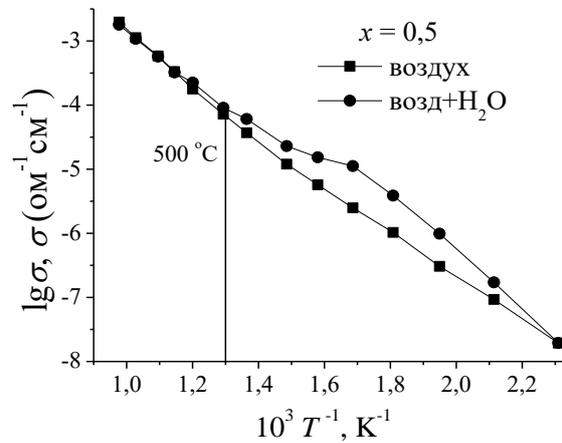


Рисунок В. 16 – Температурная зависимость проводимости  $\text{Bi}_{1,6}\text{Zn}_{0,5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  в атмосфере сухого и влажного воздуха

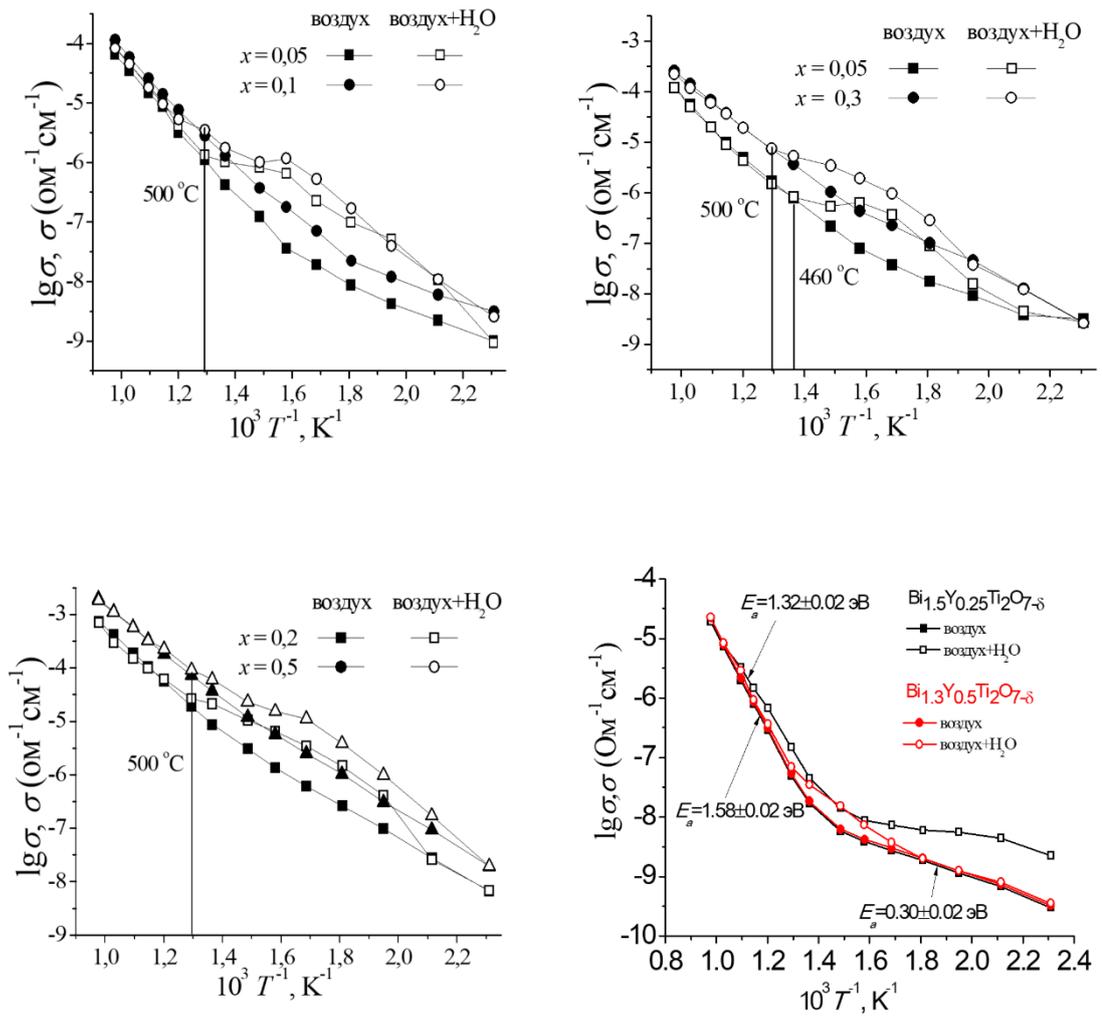


Рисунок В. 17 – Зависимость проводимости от обратной температуры для  $\text{Bi}_{1,6}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0,05; 0,1$ ),  $\text{Bi}_{1,6}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0,05; 0,3$ );  $\text{Bi}_{1,6}\text{Zn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0,2; 0,5$ );  $\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,25}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Bi}_{1,3}\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  в атмосфере сухого и влажного воздуха

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

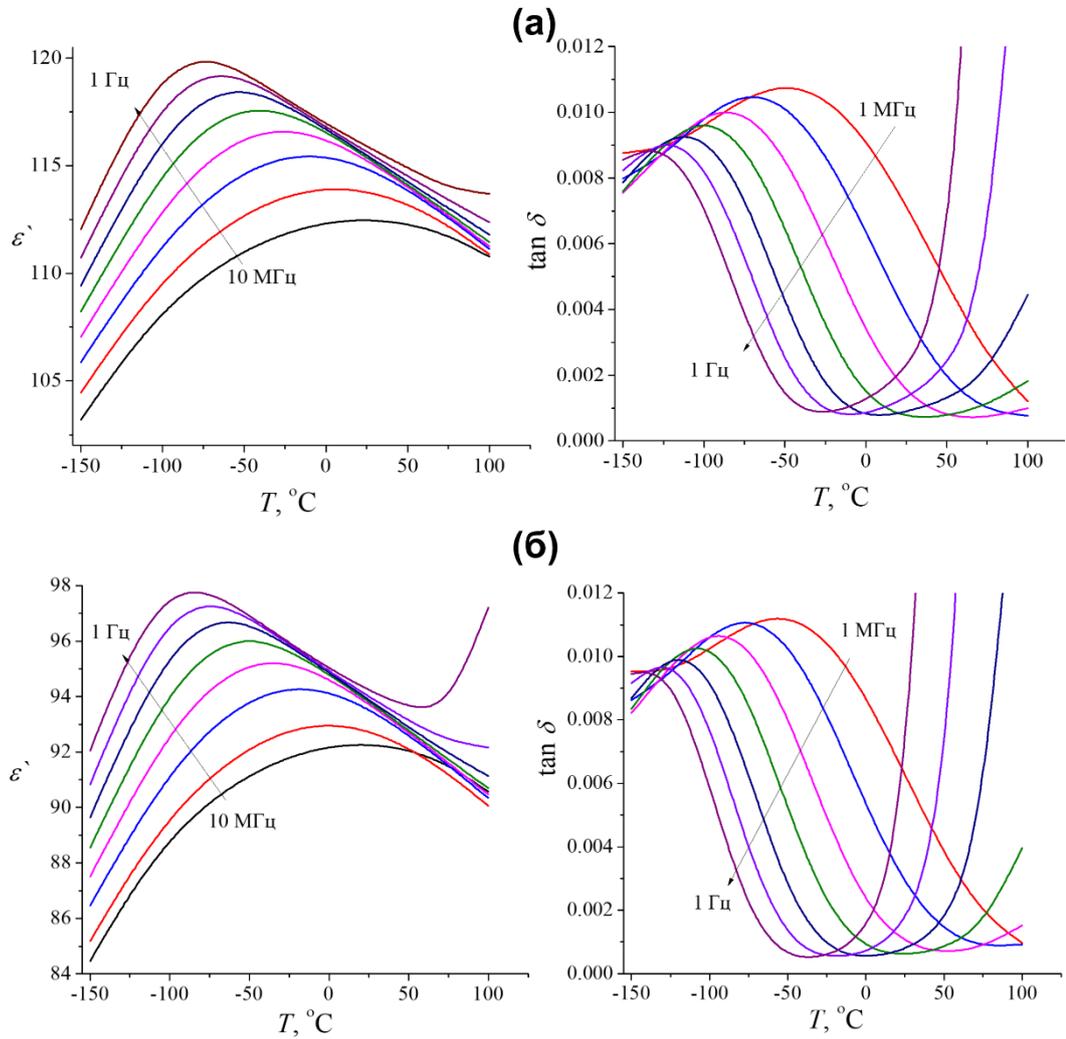


Рисунок Г. 1 – Температурные зависимости вещественной части диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для (а)  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$ , (б)  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$

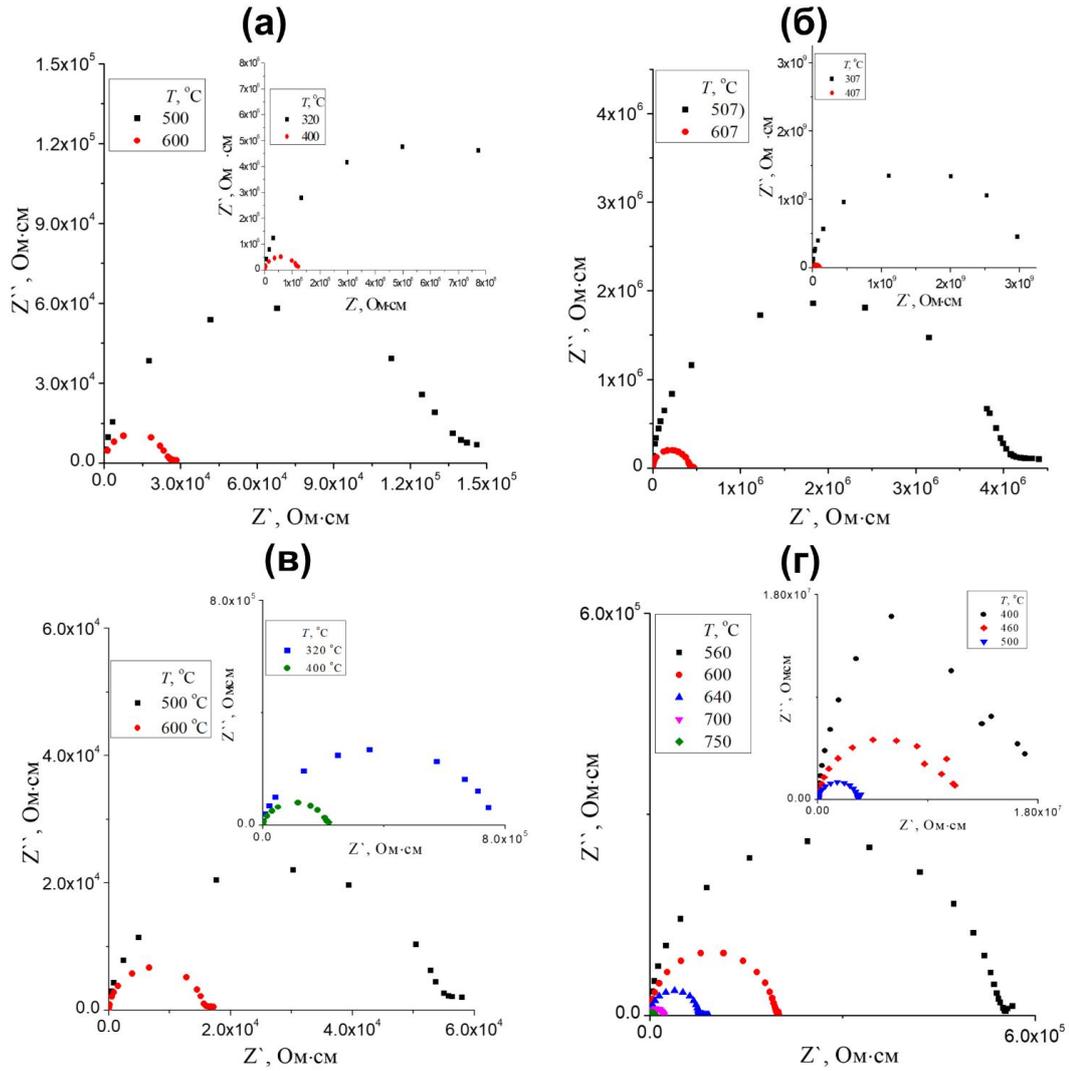


Рисунок Г. 2 – Импеданс – спектры для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$  (а),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (б),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (в),  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  (г)

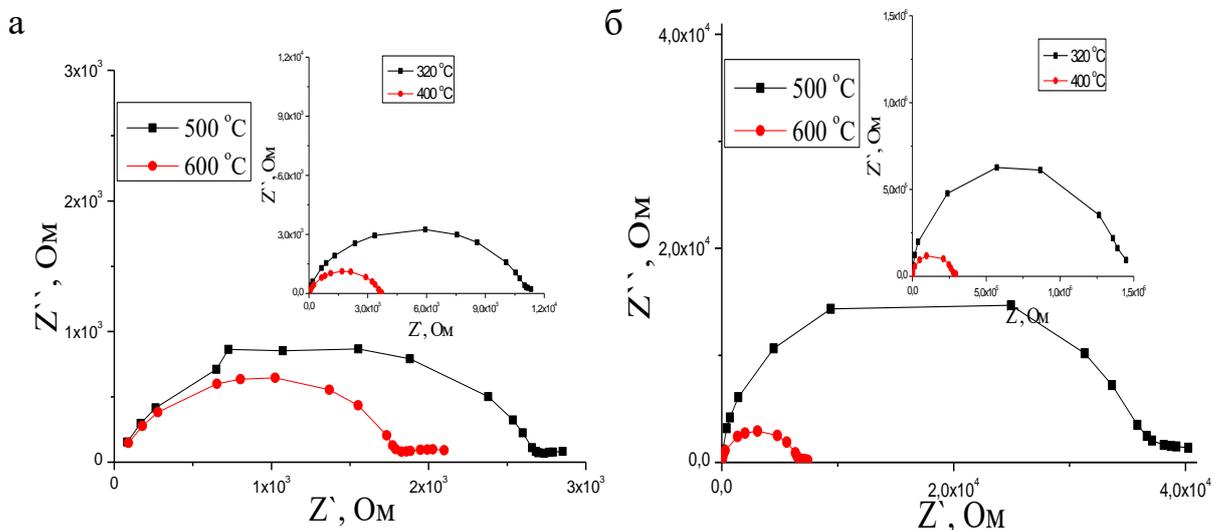


Рисунок Г. 3 – Годографы импеданса  $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.2}$  (а)  $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{6.4}$  (б)

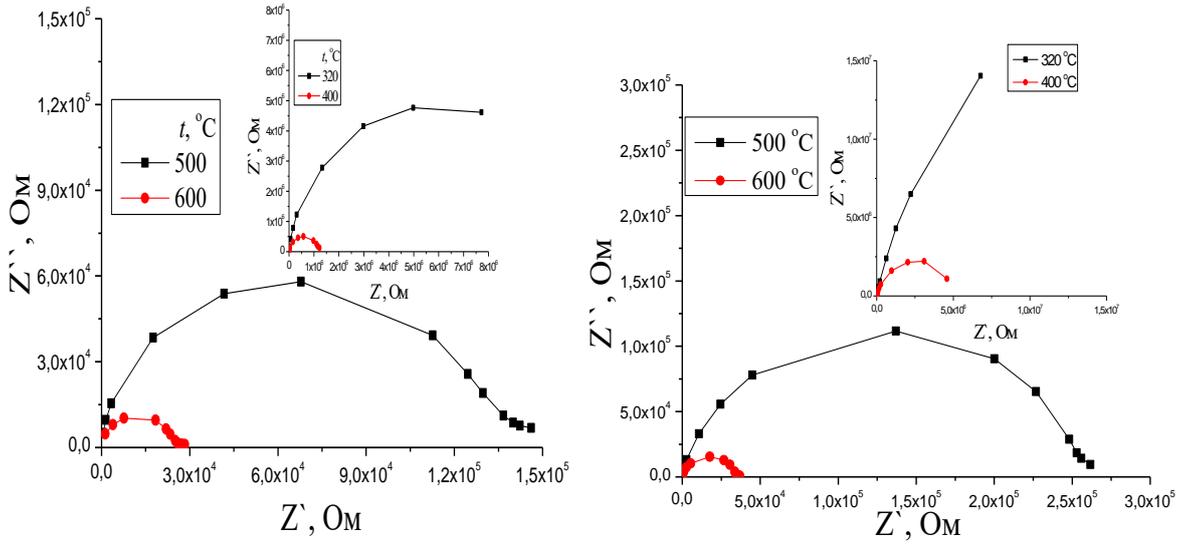


Рисунок Г. 4 – Годографы импеданса  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.42}$  (а)  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (б)

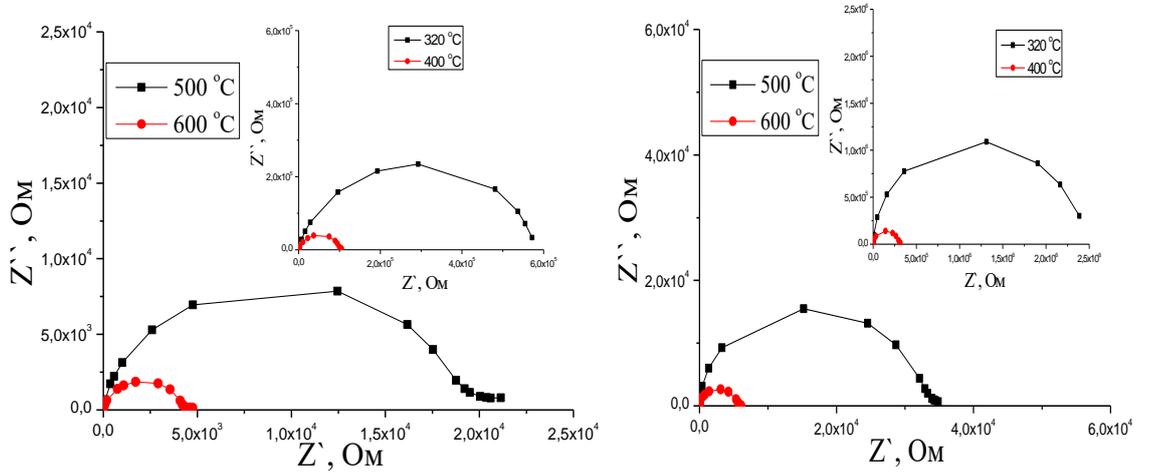


Рисунок Г. 5 – Годографы импеданса  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (а)  $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.3}$  (б)

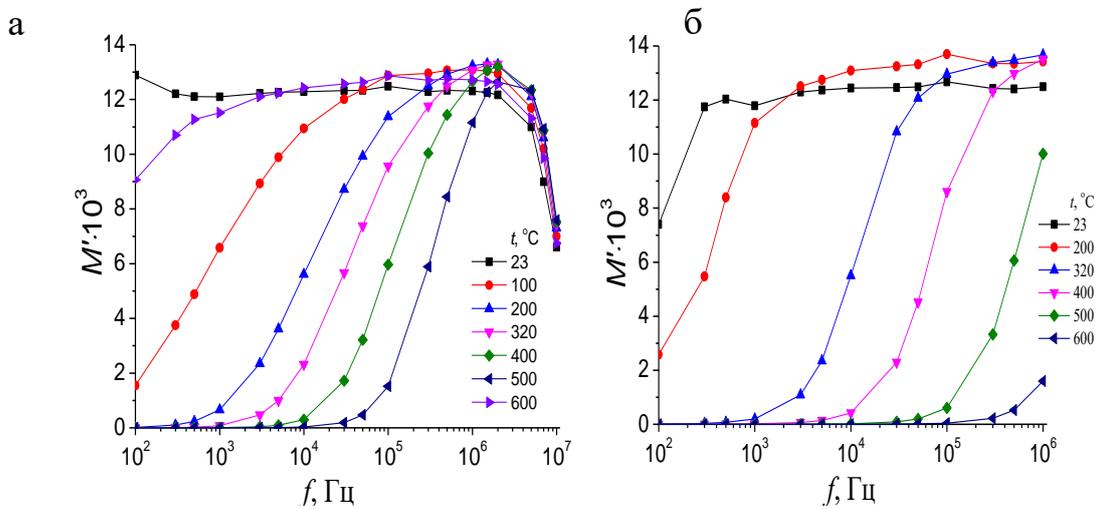


Рисунок Г. 6 – Частотная зависимость действительной части электрического модуля  $M'$  для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (а)  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (б)

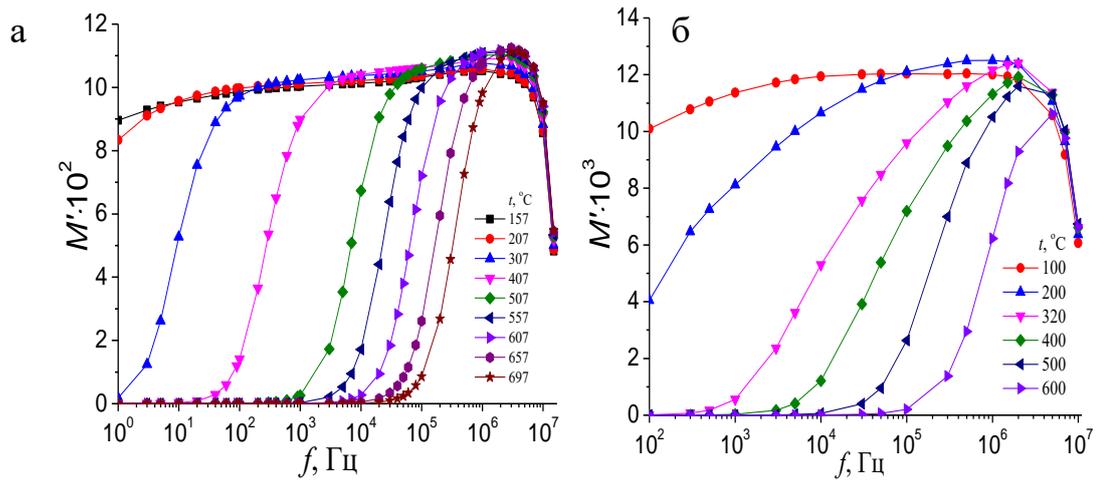


Рисунок Г. 7 – Частотная зависимость действительной части электрического модуля  $M'$  для  $\text{Bi}_{1,6}\text{Mg}_{0,1}\text{Ti}_2\text{O}_{6,5}$  (а)  $\text{Bi}_{1,6}\text{Mg}_{0,2}\text{Ti}_2\text{O}_{6,6}$  (б)

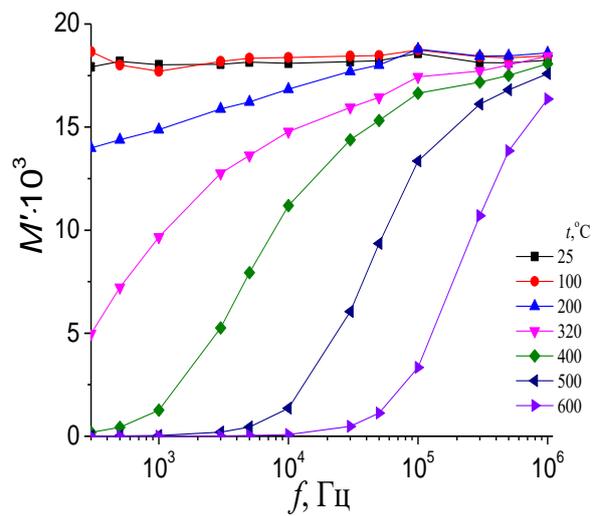


Рисунок Г. 8 – Частотная зависимость действительной части электрического модуля  $M'$  для  $\text{Bi}_{1,6}\text{Na}_{0,08}\text{Ti}_2\text{O}_{6,44}$

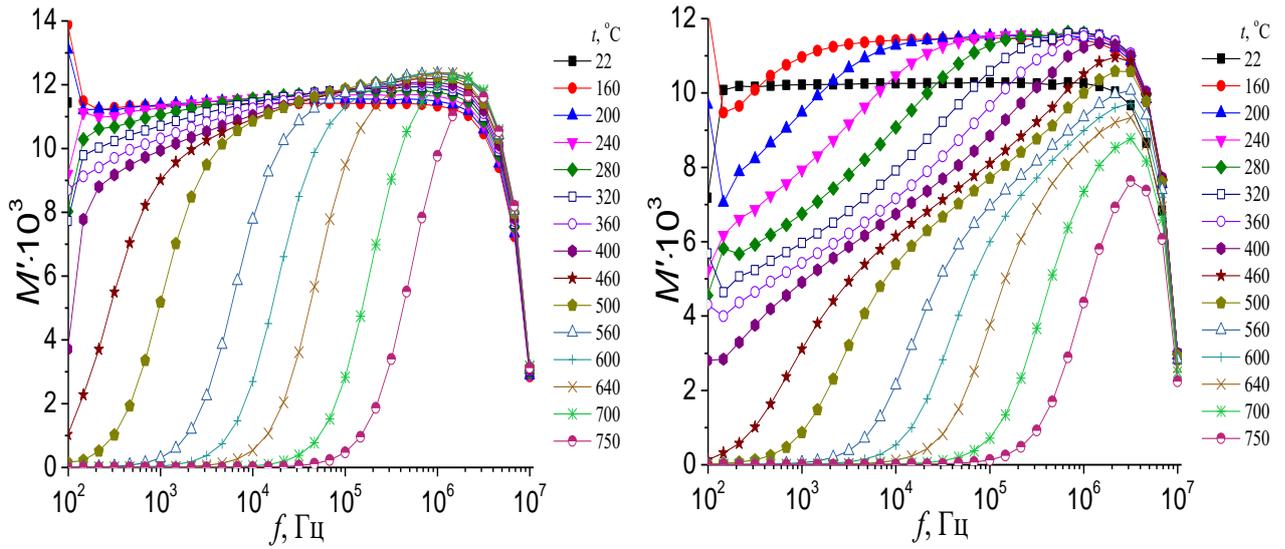


Рисунок Г. 9 – Частотная зависимость действительной части электрического модуля  $M'$  для  $\text{Bi}_{1,3}\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (а) и  $\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,25}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (б)

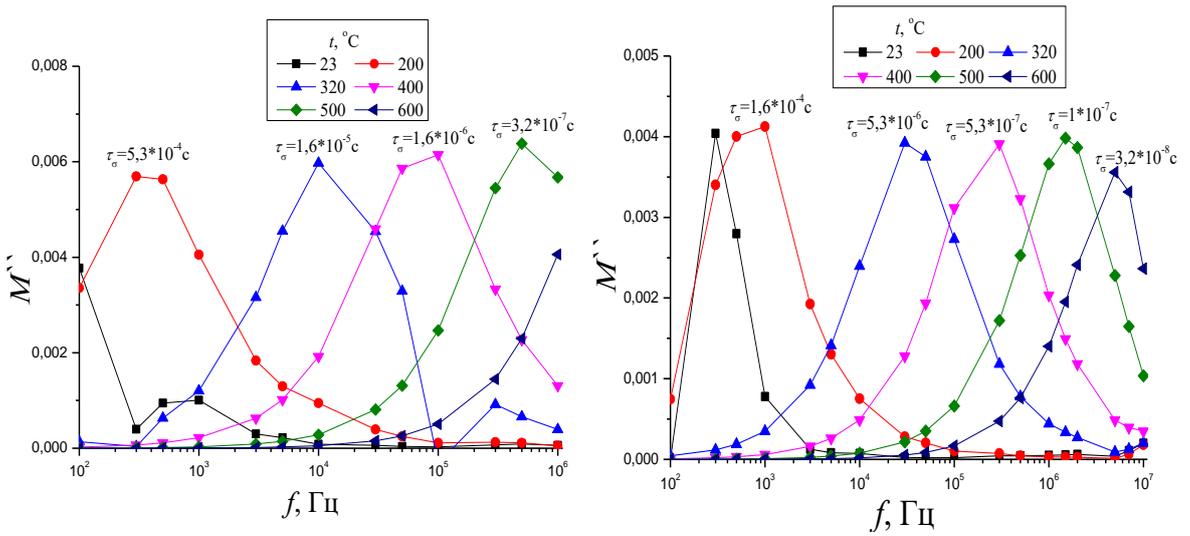


Рисунок Г. 10 – Частотные зависимости мнимой части электрического модуля  $M''$   $\text{Bi}_{1,6}\text{Zn}_{0,2}\text{Ti}_2\text{O}_{6,6}$  (а)  $\text{Bi}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Ti}_2\text{O}_{6,8}$  (б)

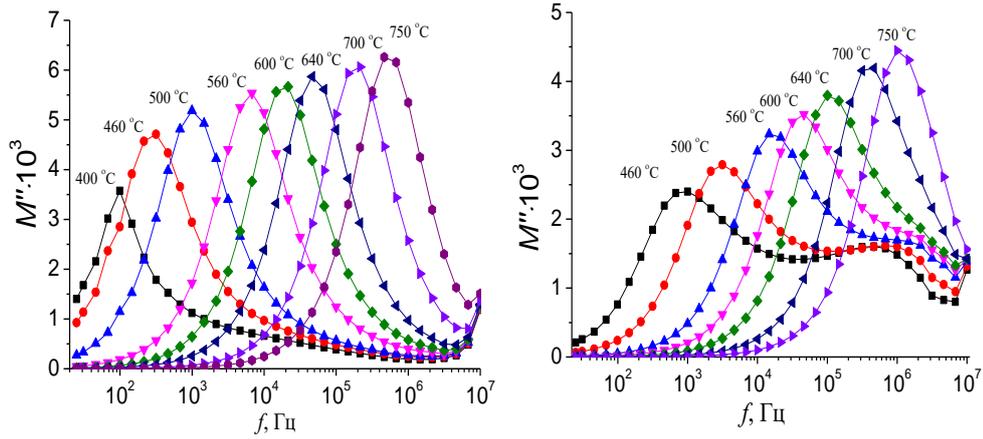


Рисунок Г. 11 – Частотная зависимость мнимой части электрического модуля  $M''$  для  $\text{Bi}_{1,3}\text{Y}_{0,5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (а) и  $\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,25}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (б)

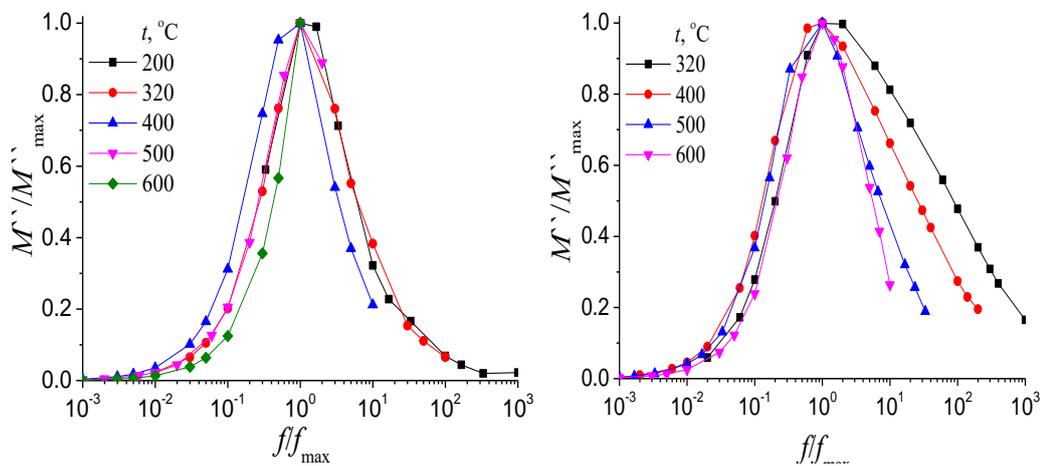


Рисунок Г. 12 – Приведенные графики электрического модуля  $M''/M''_{max}$  как функция приведенной частоты  $f/f_{max}$  для  $\text{Bi}_{1,6}\text{Zn}_{0,2}\text{Ti}_2\text{O}_{6,6}$  (а),  $\text{Bi}_{1,6}\text{Mg}_{0,2}\text{Ti}_2\text{O}_{6/6}$  (б)

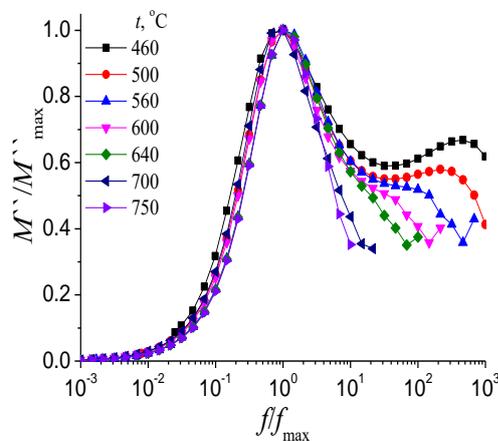


Рисунок Г. 13 – Приведенные графики электрического модуля  $M''/M''_{max}$  как функция приведенной частоты  $f/f_{max}$   $\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,25}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (б)