

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



**Пискайкина Мария Михайловна**

**Синтез и свойства Na-, Mg-, Zn-, Y-допированных титанатов висмута со  
структурой типа пироклора**

1.4.4. Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена на кафедре химии, химических технологий, экологии и техносферной безопасности Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ухтинский государственный технический университет».

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

Официальные оппоненты:

**Бурмистров Владимир Александрович**, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет», профессор кафедры химии твердого тела и нанопроцессов.

**Красненко Татьяна Илларионовна**, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем.

**Чежина Наталья Владимировна**, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», профессор кафедры общей и неорганической химии.

Защита состоится 26 сентября 2024 года в 13:00

на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01

по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=6190>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » июля 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент

Аксенова Татьяна Владимировна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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 пирохлора 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.

Исследования включены в планы ФГБУН «Институт химии Коми НЦ УрО РАН» по теме «Физико-химические основы технологии керамических и композиционных материалов, включая наноматериалы, на основе синтетического и природного сырья» (госрегистрация № 01201260994).

**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:  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Na}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ;  $0.05 \leq x(\text{Na}) \leq 0.1$ ;  $0.05 \leq x(\text{Mg}, \text{Zn}) \leq 0.20$ ),  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ .
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 пироксенов, 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 пироксена 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**

Допированные титанаты висмута получены методом сжигания нитрат-органических прекурсоров. Определение фазового состава образцов проводили методом рентгенофазового анализа. Анализ профиля рентгенограмм методом Ритвельда выполнен с использованием пакета программ *FullProf*. Уточнение фазового и количественного состава образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии. Температуры плавления образцов определили методом дифференциальной синхронной калориметрией. Определение ширины запрещенной зоны пироксенов проводили методом спектроскопии диффузного отражения. Исследование электропроводности на переменном токе проводили двухконтактным методом. Диэлектрическое поведение образцов исследовали с помощью импеданс-спектроскопии.

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

1. Условия синтеза однофазных натрий-, магний-, цинк-, иттрийсодержащих титанатов висмута со структурой типа пироксена:  $\text{Bi}_{1.4}M_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ;  $\text{Bi}_{1.6}M_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Na}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ),  $\text{Bi}_{1.5}Y_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{1.3}Y_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ .
2. Распределение атомов допантов по кристаллографическим позициям структуры пироксена в  $\text{Bi}_{1.4}M_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{1.6}M_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Na}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ),  $\text{Bi}_{1.5}Y_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{1.3}Y_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ .

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

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 Собрание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики 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 работ 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель, задачи, научная новизна, практическая значимость диссертационной работы и выносимые на защиту положения.

**В первой главе** приведен обзор литературных данных, рассмотрены особенности структуры пирохлора, приведены сведения об условиях получения, и физико-химических свойствах допированных титанатов висмута, задачи исследования.

**Во второй главе** изложена методологическая часть исследований. Методом сжигания нитрат-органических прекурсоров получена шихта составов  $\text{Bi}_{2-y}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Mg, Zn}$ ;  $y = 0; 0.4; 0.6$ ;  $0.05 \leq x \leq 0.8$ ),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.5$ ),  $\text{Bi}_{1.4}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2; 0.4$ ),  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.25; 0.5$ ) и  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  для высокотемпературной обработки на воздухе при температурах: 650 °C (5 ч), 850 °C (5 ч), 1050 °C (20 ч), 1100 °C (20 ч) в печи СНОЛ 7.2/1100. Определение фазового состава и рентгеноструктурный анализ проводили с помощью дифрактометра SHIMADZU XRD-6000 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение с  $\lambda = 1.54056$  нм, угловой интервал от 10 до 100° с шагом 0.05° и временем экспозиции 3 с). Анализ профиля рентгенограмм методом Ритвельда выполнен с использованием пакета программ *FullProf*. Уточнение фазового и количественного состава образцов проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU, микрофотографии снимали в режимах SE и BSE. Пикнометрическую плотность однофазных образцов определили согласно методике по ГОСТ 2211-65. Температуры плавления образцов определяли методом дифференциальной синхронной калориметрией (ДСК) на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG. Спектры диффузного отражения в УФ–видимом диапазоне регистрировали с помощью спектрофотометра Shimadzu 2600i, оснащенного интегрирующей сферой ISR-2600.

Для всех однофазных соединений и ряда составов с незначительным количеством примесных фаз проведено исследование электропроводности в интервале температур  $160 \leq T (^{\circ}\text{C}) \leq 750$  при частотах налагаемого поля  $f = 1\text{--}200$  кГц на переменном токе на воздухе, в различных газовых средах (кислород, аргон, во влажном воздухе) двухконтактным методом, используя мост переменного тока – измеритель LCR цифровой МТ-4090. Для измерений на предварительно отшлифованную поверхность спеченных образцов наносили серебряную пасту. С целью изучения релаксационных процессов, определения диэлектрических характеристик для ряда соединений выполнены исследования с помощью импеданс-спектроскопии в интервалах температур от  $-150$  до  $100$  °С в диапазоне частот 1 Гц-1.5 МГц (ALPHA-АТ спектрометр Novocontrol BDS, ЦКП – Научный парк СПбГУ) и от 160 до 750 °С в диапазоне частот от 25 Гц до 10 МГц (анализатор иммитанса широкополосный Е7-28, МНИПИ).

**В третьей главе** представлены результаты синтеза и исследования стабильности, строения и оптических свойств допированных Na, Mg, Zn, Y титанатов висмута.

На основании результатов РФА и СЭМ установлены области гомогенности пирохлоров состава  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Na, Mg, Zn}$ ;  $x(\text{Na}) \leq 0.1$ ;  $x(\text{Mg}) \leq 0.20$ ;  $x(\text{Zn}) \leq 0.2$ ). В системах с меньшим содержанием висмута  $\text{Bi}_{1.4}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Na, Mg}$ ;  $0.2 \leq x(M) \leq 0.3$ ) содержание примесной фазы составляет 1-5 %. Образец  $\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  является однофазным и кристаллизуется в структурном типе пирохлора. На кривых ДСК и ТГ образцов фиксируются эндотермические эффекты при температурах  $\sim 1230$  °С, соответствующие плавлению соединений. На кривых ТГ наблюдаются потери массы (от 1 до 6.5 %), что связано с инконгруэнтным плавлением соединений при температурах выше 1300 °С (рисунок 1). 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 1230°С эффекты отсутствуют. На основе данных ДСК и ТГ можно сделать вывод о стабильности пирохлоров титанатов висмута, допированных натрием, магнием, цинком и иттрием вплоть до температур  $\sim 1230$ °С.

Для однофазных образцов допированных титанатов висмута определены величины пикнометрической и рассчитаны величины рентгенографических плотностей для разных моделей катионного распределения, выполнено сопоставление их концентрационных зависимостей (рисунок 2). Величины пикнометрических плотностей свидетельствуют о распределении допантов натрия, магния и цинка в позициях висмута.

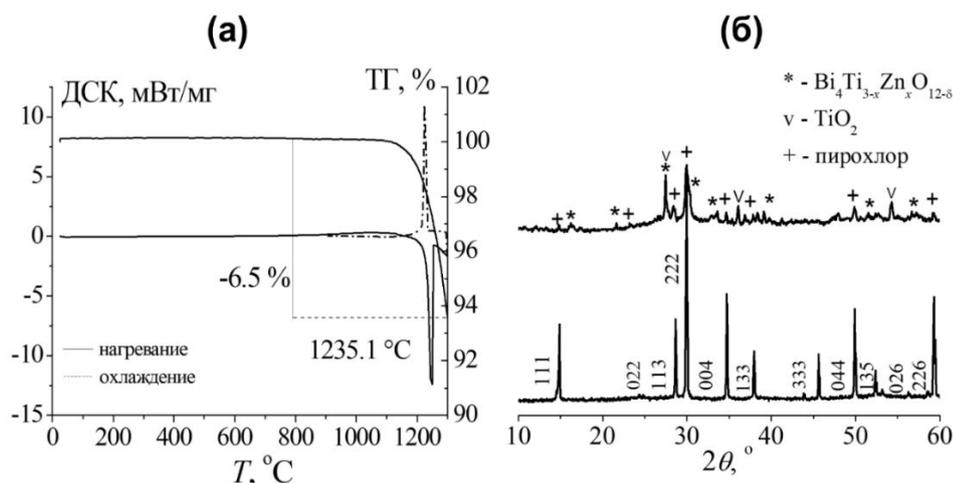


Рисунок 1 – Термограммы  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (а) в режиме нагревания и охлаждения и (б) рентгенограммы (298 К)  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  до плавления (снизу) и после кристаллизации (сверху)

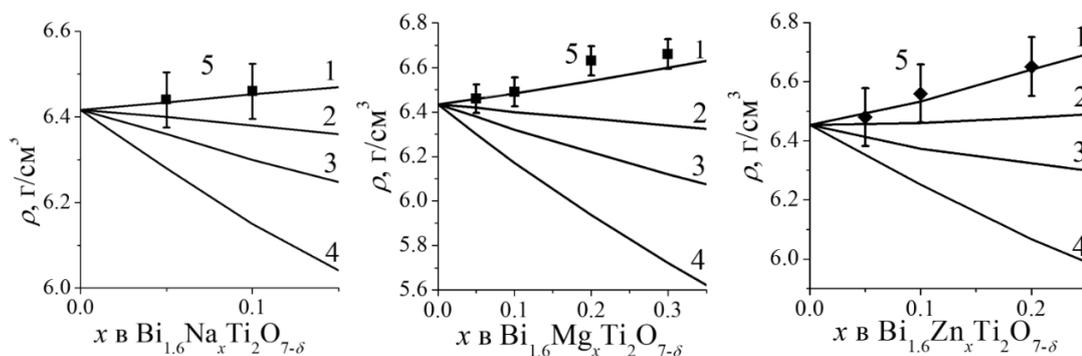


Рисунок 2 – Концентрационная зависимость пикнометрических и рентгенографических плотностей для моделей распределения атомов металла в структуре пирохлора: 1 –  $(\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x)\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ; 2 –  $(\text{Bi}_{2-y}\text{M}_{0.75x})(\text{M}_{0.25x}\text{Ti}_2)\text{O}_{7-\delta}$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

Уточнение структуры однофазных образцов выполнено методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 3) для ряда вариантов распределения допантов по катионным позициям структуры пирохлора с учетом смещения атомов из центров  $A$ -позиций и  $O'$ -позиций и без учета этих смещений.

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  $O'$  из позиции  $8a$  в позицию  $32e$  (рисунок 3). Распределение допантов по кристаллографическим позициям структуры пирохлора определенное на основании полнопрофильного анализа рентгенограмм, результатов определения пикнометрических плотностей и сопоставления их с рентгенографическими плотностями хорошо согласуются между собой.

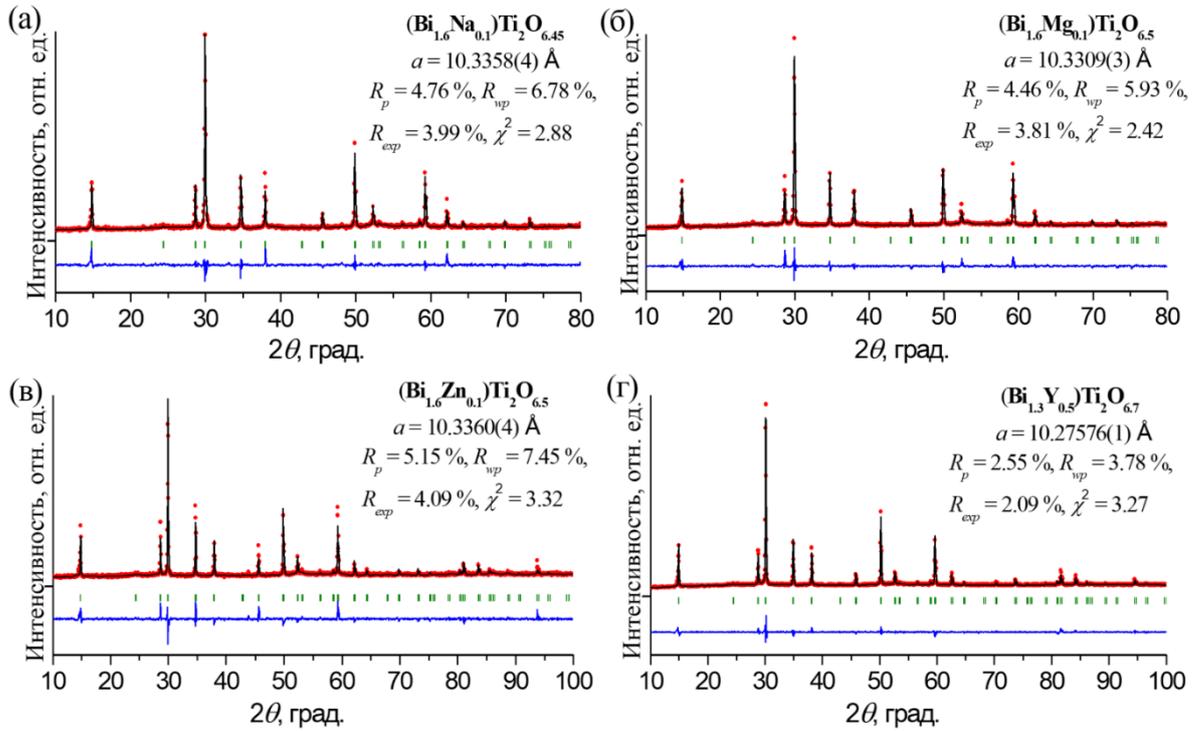


Рисунок 3 – Теоретическая и экспериментальная рентгенограммы и их разностный профиль для  $(\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.1}\square_{0.3})\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$  (а),  $(\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\square_{0.3})\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (б),  $(\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\square_{0.3})\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (в) и  $(\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\square_{0.2})\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  (г)

Оптические свойства Na-, Mg-, Zn-, Y-содержащих титанатов висмута исследованы в результате измерения диффузных спектров отражения однофазных соединений (рисунок 4).

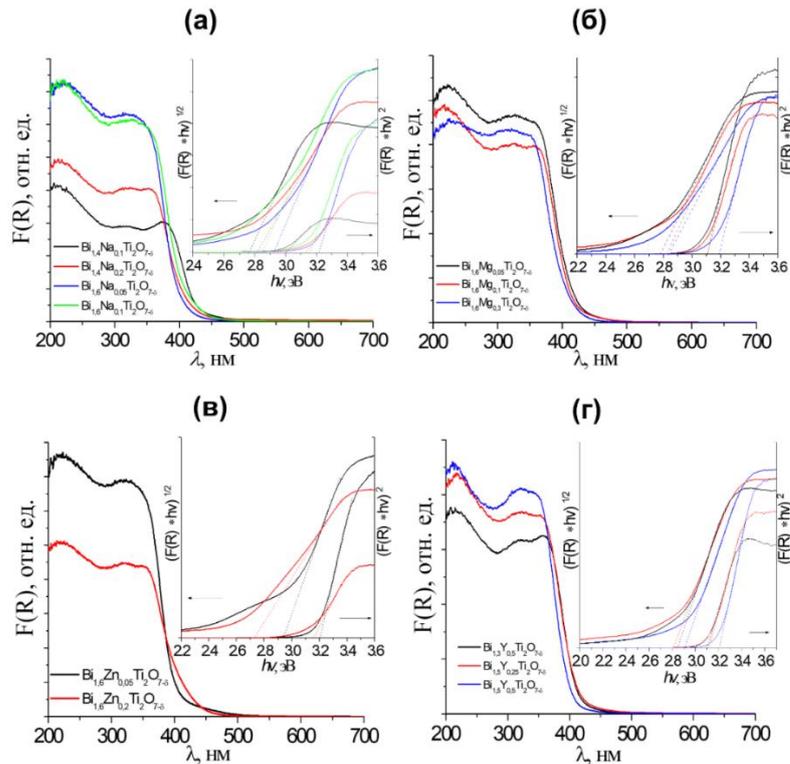


Рисунок 4 – Спектры поглощения титанатов висмута, допированных  $\text{Na}^+$  (а),  $\text{Mg}^{+2}$  (б),  $\text{Zn}^{+2}$  (а),  $\text{Y}^{+3}$  (б). На вставках- зависимости Тауца

На основе построения зависимости Тауца была определена ширина запрещенной зоны для прямых и непрямых разрешенных электронных переходов (таблица 1). По величинам ширины запрещенной зоны 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  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

Таблица 1 – Значение величины запрещенной зоны по экспериментальным данным оптического поглощения и литературные данные

Состав	$E_g$ , эВ		Состав	$E_g$ , эВ	
	Прямой переход	Непрямой переход		Прямой переход	Непрямой переход
$\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	3.22	2.95	$\text{TiO}_2$ [4]	3.24	-
$\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	3.17	2.86	$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [5]	3.42*/3.19	-
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	3.12	2.79	$\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ [6]	2.42*/3.05	2.70
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	3.12	2.82	$\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ [6]	2.97	2.31*/2.60
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	3.21	2.94	$\text{Bi}_{1.5}\text{Li}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ [2]	2.97*	2.78*
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	3.16	2.73	$\text{Bi}_{1.6}\text{Li}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ [2]	3.16	2.75
$\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	3.10	2.84	$\text{Bi}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ [2]	2.93*	2.72*
$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [7]	3.70	-	$\text{Bi}_{1.5}\text{Na}_{0.125}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ [2]	3.08	2.85

\* - DFT-HSE03 рассчитанные значения  $E_g$

В главе 4 представлены результаты исследования и обсуждение электрофизических свойств допированных титанатов висмута со структурой пироклора. В низкотемпературной области от - 150 до 100 °С в диапазоне частот 1 Гц–10 МГц на основе данных импеданс-спектроскопии изучено диэлектрическое поведение образцов  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_6$  (рисунок 5).

Оба состава при температуре около 100-200 К характеризуются ступенчатой частотно-зависимой аномалией диэлектрической проницаемости (рисунок 5а, б), характерной для большого числа висмутсодержащих пироклоров на основе ниобата висмута. Наблюдается похожее поведение температурных и частотных зависимостей диэлектрических характеристик  $\epsilon'$  и  $\tan\delta$ . Ширина запрещенной зоны при допировании иттрием несколько меньше, чем для  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (таблица 1) 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 УФ и видимой области спектра, и соединения перспективны для использования в качестве фотокатализаторов. Максимумы широких пиков  $\epsilon''(T)$  Mg-, Zn- допированных титанатов висмута проявляются при температурах 150-250 К (рисунок 5а, б). Для ниобатов  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$ , максимумы существенно более узких пиков  $\epsilon''$  наблюдаются при 100-150 К (рисунок 5в), а для титаната висмута  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  при

данных температурах максимум  $\varepsilon''$  не наблюдается, диэлектрическая релаксация проявляется только при частотах ниже 10 кГц (рисунок 5г). Поведение  $\varepsilon'$  допированных магнием и цинком и недопированного титанатов при  $T \geq 300\text{K}$  существенно различается. Для ранее изученных твердых растворов с большим уровнем допирования  $\text{Vi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Sc}, \text{In}; x = 0.4, 0.6$ ) диэлектрическое поведение с ростом температуры соответствует поведению  $\text{Vi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$  в отличие от составов с  $x = 0.2$  похожих по поведению на  $\text{Vi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [1]. Для  $\text{Vi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M = \text{Sc}, \text{In}, x = 0.4$  и  $0.6$ ) может происходить распределение части допантов в  $B$  позиции структуры пирохлора и становится возможным проявление дипольного (или ионного) механизма релаксации, как в случае замещенных разными элементами (допантами) ниобатов висмута пирохлоров. Для соединений  $\text{Vi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M = \text{Sc}, \text{In}, x = 0.4$  и  $0.6$ ) ход кривых  $\varepsilon'(T)$  аналогичен полученным зависимостям для  $\text{Vi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  и  $\text{Vi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$ , сходящимся и демонстрирующим частотнонезависимое поведение при температуре выше  $50^\circ\text{C}$  (350 K). Важно отметить, что максимумы зависимостей  $\tan\delta(T)$  для  $\text{Vi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M = \text{Sc}, \text{In}, x = 0.4$  и  $0.6$ ) слабо выражены и более «размыты» в исследуемом частотном диапазоне, в отличие от  $\text{Vi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  и  $\text{Vi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$ . Таким образом, можно констатировать, что катионное распределение допанта существенным образом влияет на диэлектрическое поведение соединений.

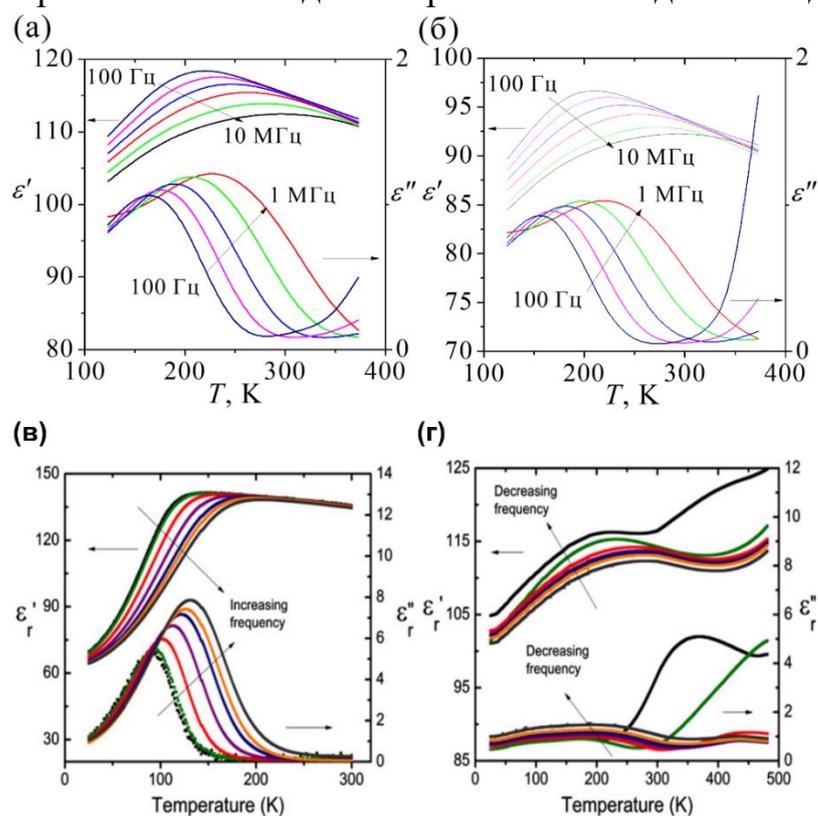


Рисунок 5 – Температурные зависимости мнимой и действительной части диэлектрической проницаемости при частотах 100 Гц–1МГц для  $\text{Vi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (а),  $\text{Vi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (б), 10 кГц–2МГц для  $\text{Vi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$  (в),  $\text{Vi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (г) [1]

Для соединений  $\text{Vi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  и  $\text{Vi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  выполнен анализ частотных и температурных зависимостей мнимой части импеданса  $Z''$  и мнимой части диэлектрического модуля  $M''$ . На частотных зависимостях  $M''$  проявляются релаксационные максимумы, которые смещаются в область высоких частот с ростом температуры, что типично для диэлектриков (рисунок б). Наличие единственного максимума на частотных зависимостях  $M''$  для образцов  $\text{Vi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  и  $\text{Vi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  указывает на объёмный (зерновой) вклад в поляризацию. Для  $\text{Vi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (рисунок ба) наблюдается слабая зависимость высоты и ширины максимума  $M''$  от температуры.

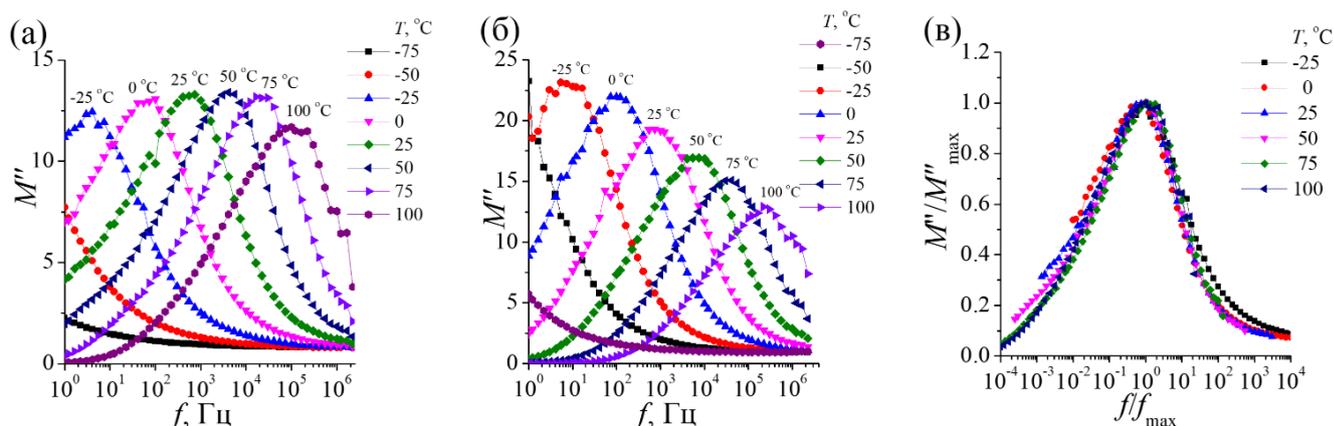


Рисунок 6 – Частотные зависимости мнимой части электрического модуля  $M''$  для  $\text{Vi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (а) и  $\text{Vi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (б). Приведенные графики электрического модуля  $M''/M''_{\max}$  как функция приведенной частоты  $f/f_{\max}$  для  $\text{Vi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (в)

В случае  $\text{Vi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Sc}, \text{In}; x = 0.2, 0.4, 0.6$ ) [8] ширина и высота максимумов  $M''$  практически не зависят от температуры, что указывает на однотипные процессы релаксации. Для  $\text{Vi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (рисунок бб) температурная зависимость высоты максимума  $M''$  более выражена, с ростом температуры высота уменьшается, а ширина возрастает, что может быть связано с разориентацией структурных единиц, отвечающих за поляризацию диполей и нарушением локального порядка. Частотная зависимость релаксационных максимумов  $M''$  образцов  $\text{Vi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  и  $\text{Vi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  описывается уравнением Аррениуса (формулы 1-2), как в случае пирохлора  $\text{Vi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$  [9].

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

$$f_{\max} = f_0 \exp[-E_a/kT], \quad (2)$$

Вычисленные параметры низкотемпературного релаксационного процесса – энергия активации процесса релаксации ( $E_{a(\tau)}$ , эВ) и характеристическая частота – представлены в таблице 2. Для  $\text{Vi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  и  $\text{Vi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$   $f_0 \sim 10^{13}$  как и в случае допирования скандием и индием  $\text{Vi}_{1.6}\text{M}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Sc}, \text{In}$ ), величина ширины на полувысоте максимума  $M'' \sim 1.14$ , что соответствует дебаевскому типу

релаксации во всех рассмотренных допированных титанатах висмута. Значения характеристической частоты для допированных титанатов висмута коррелируют с характеристической частотой BZN и пироксиров – замещенных ниобатов висмута  $f_0 \sim 10^{12}-10^{15}$  [9, 10].

Таблица 2 – Диэлектрические характеристики низкотемпературной релаксации допированных титанатов висмута со структурой типа пироксера

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	$0.62\pm 0.02$	$2.16 \cdot 10^{13}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$	93	0.006	-25-100	$0.68\pm 0.03$	$3.1 \cdot 10^{13}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ [8]	71	0.0050	-75–50	$0.30\pm 0.01$	$5.7 \cdot 10^{10}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ [8]	98	0.0058	0–100	$0.68\pm 0.03$	$2.3 \cdot 10^{13}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ [8]	70	0.0057	0–100	$0.65\pm 0.03$	$1.13 \cdot 10^{13}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ [8]	69	0.0035	-100–50	$0.37\pm 0.01$	$2.2 \cdot 10^{11}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ [8]	98	0.0042	-25–100	$0.63\pm 0.02$	$4.8 \cdot 10^{12}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ [8]	89	0.0220	-20–50	$0.54\pm 0.03$	$1.6 \cdot 10^{11}$
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [1]	115	0.0064	-60–20	0.16	$9.91 \cdot 10^5$
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (монокр.) [11]	130	–	-100–50	0.11	$10^{12}$
$(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ [9]	170	$<0.0004$	-260–25	0.136	$3 \cdot 10^{12}$

Величины энергий активации релаксации Mg-, Zn-содержащих титанатов висмута близки между собой ( $\sim 0.6$  эВ) и к величинам In- и Sc- содержащих твердых растворов с  $x = 0.4, 0.6$ , характеризуются дебаевским типом релаксации и аналогичным с упомянутыми соединениями поведением диэлектрических характеристик  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''(T)$  в низкотемпературном диапазоне. В диапазоне температур (-25)-100 °С максимумы  $M''/M''_{max}$  накладываются друг на друга (рисунок 6в), что указывает на независимость природы процесса релаксации от температуры и реализацию единого механизма релаксации. В соединениях  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  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 диэлектрического модуля  $M''$  не перекрываются (рисунок 7а, 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 7в). Отсутствие максимума  $Z''$  может быть связано с тем, что в данном частотном и температурном диапазонах происходит поляризация пространственного заряда, как в случае  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , в котором диэлектрическая релаксация не связана с замещением катионов в позициях А или В, что является необходимым условием для дипольного (ионного) механизма релаксации в пироксерах и при высоких температурах обеспечивает проводимость соединений [12].

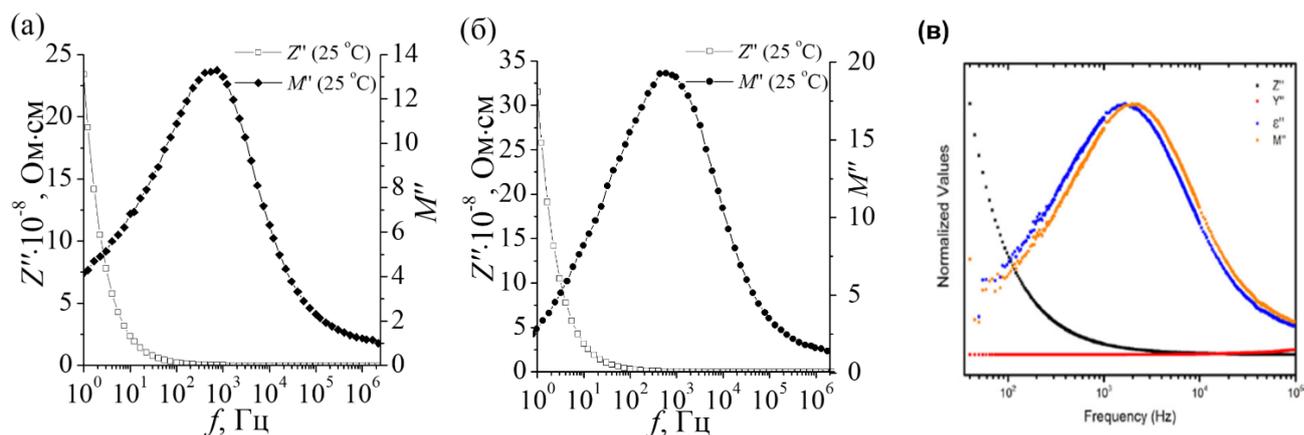


Рисунок 7 – Частотная зависимость мнимой части импеданса  $Z''$  и мнимой части модуля  $M''$  при 25 °С для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (а),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (б),  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (в) [1]

**Исследование Na-, Mg-, Zn-, Y-содержащих титанатов висмута методом импеданс-спектроскопии в высокотемпературном диапазоне** выполнено для пироксенов  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.1; 0.2$ ),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.1; 0.2$ ),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$ ,  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  и  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ . При температурах ниже 200 °С для всех образцов спектры импеданса  $-Z''(Z')$  выглядят как вертикальные линии, которые превращаются в полуокружность при  $T > 320$  °С (рисунок 8).

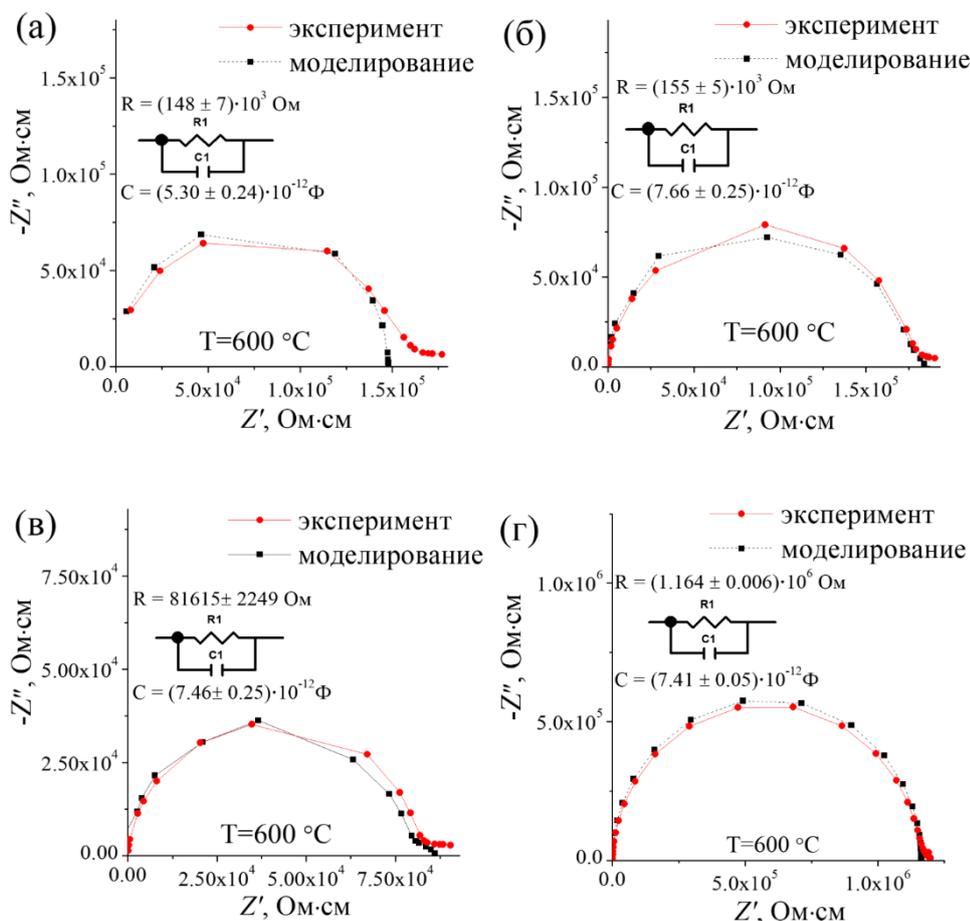


Рисунок 8 – Экспериментальные и теоретические импеданс-спектры для для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$  (а),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (б),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (в),  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  (г)

Для всех однофазных образцов проанализированы комбинированные графики частотных зависимостей (рисунок 9) мнимых составляющих комплексного импеданса и электрического модуля ( $Z''$  и  $M''$ ).

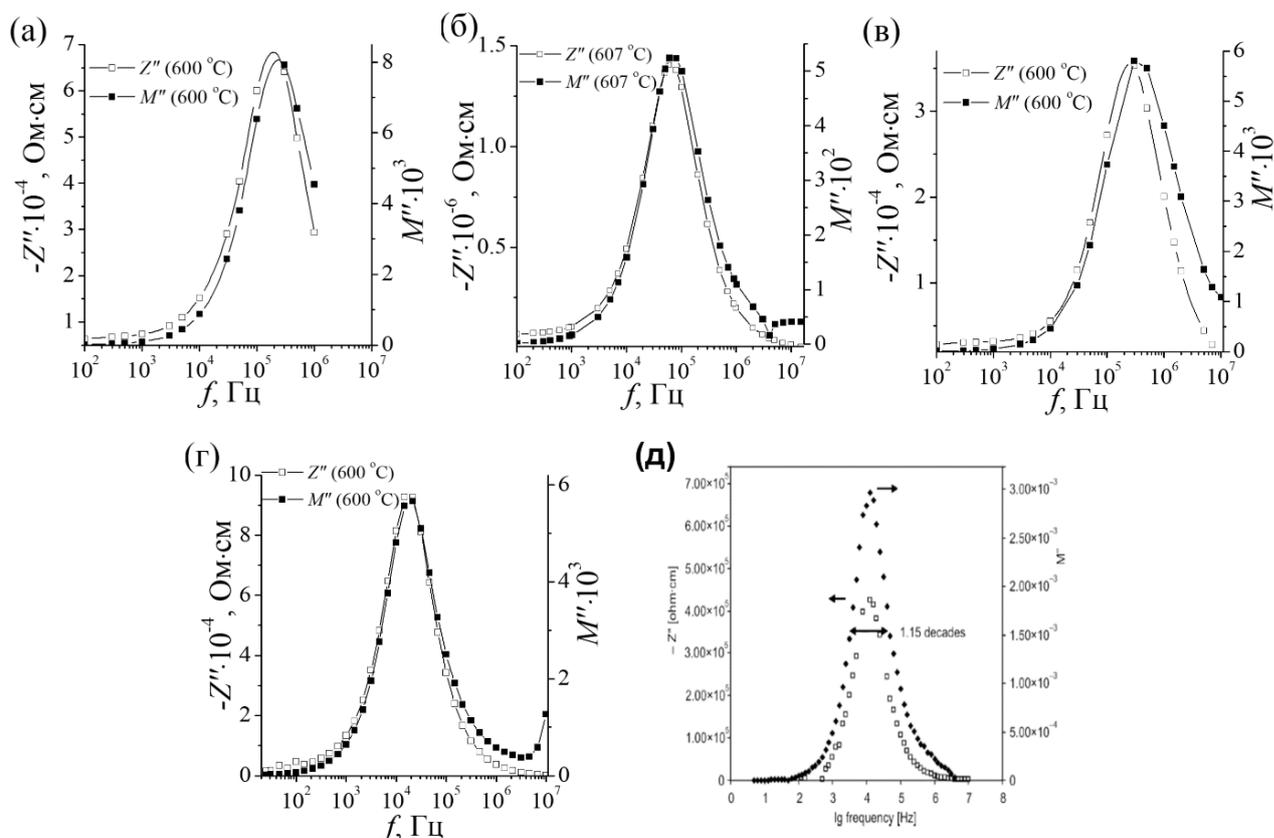


Рисунок 9 – Частотная зависимость мнимой части импеданса  $Z''$  и мнимой части модуля  $M''$  при  $600^\circ\text{C}$  для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$  (а),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (б),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (в),  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  (г), при  $549^\circ\text{C}$  для  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$  (д) [10]

Единственный пик на зависимости  $M''(f)$  для всех исследованных допированных титанатов висмута наряду с видом спектров импеданса образцов свидетельствует об объемном вкладе и отсутствии зернограничного вклада в релаксацию. Совпадение частотных максимумов  $Z''$  и  $M''$  при  $T \geq 500^\circ\text{C}$  свидетельствует об электрической однородности. При понижении температуры максимум  $M''$  размывается, что характерно для диэлектриков релаксорного типа, ранее выявленное в висмутсодержащих ниобатах пироклорах [1]. 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 1.14 для дебаевской релаксации, указывающей на электрическое распределение заряда 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. С увеличением концентрации допанта наблюдается уширение и появление асимметрии пиков. Явная зависимость высоты и ширины пика  $M''$  от температуры указывает на отклонение от идеальной дебаевской релаксации и может указывать на появление неоднородности заряда в объеме при  $T < 500^\circ\text{C}$  для

$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$ . Однородность распределения заряда в объеме образцов достигается при температурах  $T \geq 500$  °С. Релаксационное поведение всех исследованных соединений при высоких температурах соответствует модели поведения Zn-замещенного ниобата висмута и существенно отличается от поведения  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  при 298К.

Частотные зависимости релаксационных максимумов  $M''$  ( $f_{max}$ ) хорошо описываются уравнением Аррениуса (формула 2). Рассчитанные параметры диэлектрической релаксации ( $Ea_{(T)}, f_0$ ), а также характеристики диэлектрического поведения и проводимости, определенные на основе импеданс-спектров представлены в таблице 3. Параметры релаксации исследуемых соединений ( $Ea_{(T)}, f_0$ ) близки к соответствующим величинам для ниобата цинка  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$  [10]. Высокие значения  $E_a$  могут указывать на влияние кислородной проводимости и можно ожидать дипольного или даже ионного механизма диэлектрической релаксации вследствие активации кислородного переноса. На основании анализа частотных зависимостей  $Z'$  и  $M''$  установлено, что для исследуемых образцов релаксация определяется объемом зёрен, динамика процесса релаксации не зависит от температуры и характеризуется одним механизмом.

Таблица 3 – Параметры диэлектрического поведения и проводимости допированных титанатов висмута

Формула	$\varepsilon'$ (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	$6.8 \cdot 10^{11}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$	67	0.0059	-116(160-280)	1.35	1.37±0.03	$1.91 \cdot 10^{13}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$	86	0.0068	- 191 (25-320)	0.78	0.76±0.02	$8.5 \cdot 10^{10}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$	81	0.0050	- 254 (25-320)	0.64	0.79±0.02	$2.24 \cdot 10^{12}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$	80	0.0049	- 299 (25-320)	0.93	0.79±0.02	$6.6 \cdot 10^{10}$
$\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$	89	0.0041	- 290 (160-280)	1.44	1.49±0.02	$7.76 \cdot 10^{12}$
$\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$ [10]	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	$9.91 \cdot 10^5$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$ [8, 13]	71	0.0050	- 178 (25-100)	0.53	0.59	$1.77 \cdot 10^9$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ [8]	98	0.0058	- 110 (25-100)	-	-	-
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ [14]	98	0.0042	-116 (25-100)	0.94	1.25	$1.03 \cdot 10^{13}$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Li}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$ [14]	-	-	-	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	-	-	-

Для всех образцов с ростом частоты величина  $\varepsilon'$  уменьшается (рисунок 10). При частотах выше 10 кГц проявляется частотно- и температурно-независимое поведение  $\varepsilon'$ , так же как в цинксодержащем пирохлоре  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$  [10], в котором предполагается прыжковый механизм проводимости.

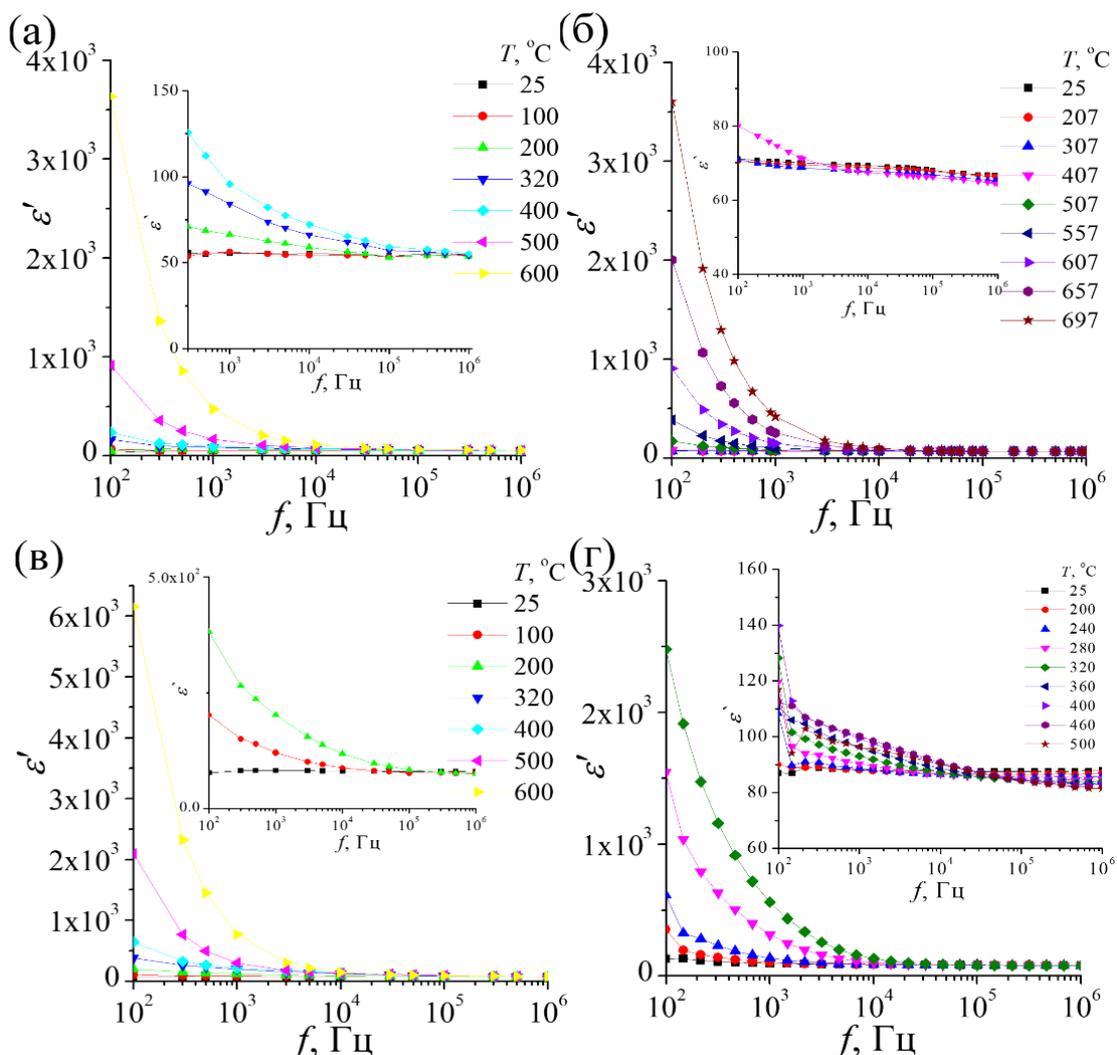


Рисунок 10 – Частотные и температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$  (а),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (б),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (в),  $\text{Bi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  (г)

**Проводимость Na-, Mg-, Zn-, Y -содержащих титанатов висмута и её частотные зависимости** изучены для твердых растворов  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Mg}, \text{Na}, \text{Zn}, 0.05 \leq x(\text{Mg}) \leq 0.20; 0.05 \leq x(\text{Na}) \leq 0.1; 0.05 \leq x(\text{Zn}) \leq 0.2$ ),  $\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ . Допирование атомами  $s$ -,  $d$ -элементов приводит к незначительным изменениям проводимости при изменении природы и концентрации допанта в пределах 0.3 порядка (рисунок 11а). 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, и может быть связано с меньшей величиной запрещенной зоны (таблица 1). 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 титанатом иттрия и другими допированными титанатами висмута.

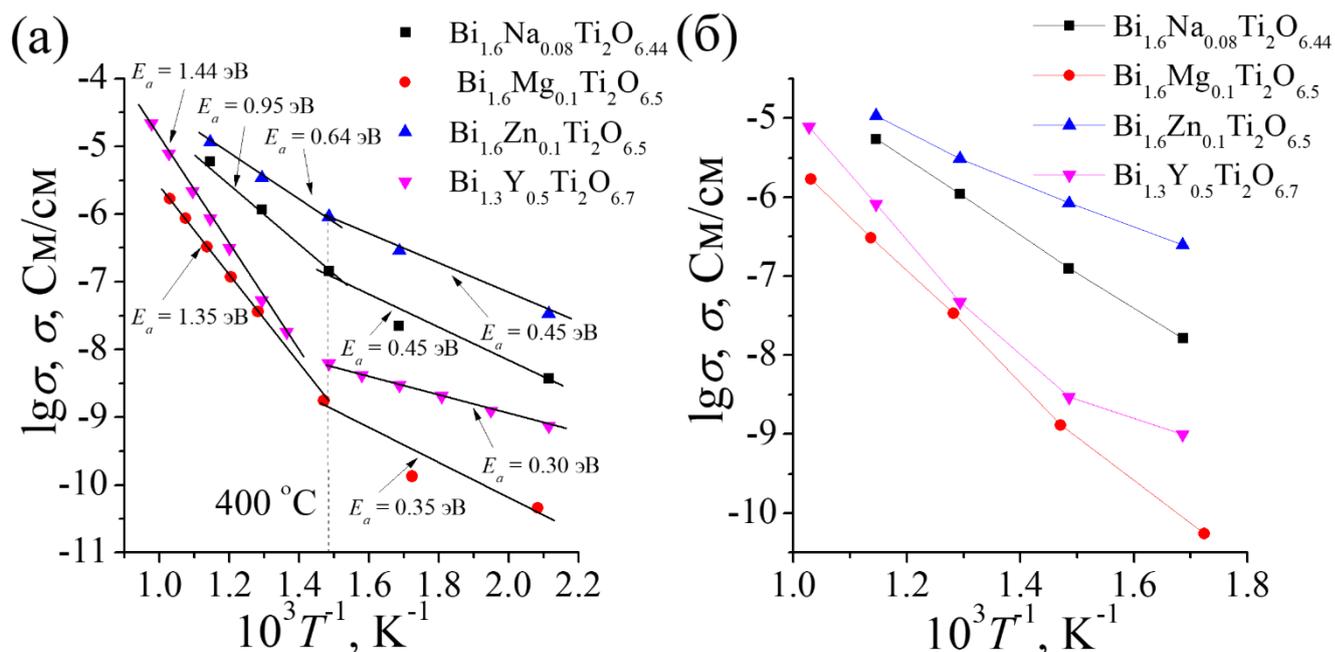


Рисунок 11 – Экспериментальная температурная зависимость проводимости на воздухе (а) и зависимость проводимости  $\sigma_{dc}$  от обратной температуры допированных титанатов висмута (б)

Для определения механизма проводимости по данным импедансной спектроскопии рассчитаны значения проводимости в соответствии со степенным законом Йоншера для образцов по формуле 3:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n, \quad (3)$$

где  $\sigma_{dc}$  – проводимость образца на постоянном токе,  $A$  и  $n$  ( $0 < n < 1$ ) – константы, зависящие от температуры и типа материала,  $\omega$  – угловая частота.

При низких частотах наблюдается соответствие проводимости на постоянном токе  $\sigma_{dc}$ , когда заряд легко перемещается с течением времени. На частотных зависимостях проводимости (рисунок 12) видно, что всех исследуемых образцов проводимость возрастает с увеличением частоты. С ростом температуры для всех образцов зависимость от частоты становится менее выраженной. Значения  $n$  для всех образцов меньше 1 и существенно уменьшаются при температурах выше 500 °С. Величина параметра  $n$  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. В данном случае можно говорить о поступательном движении носителей заряда при низких температурах, связанном с электронной компонентой проводимости и о прыжковом механизме проводимости при  $T > 500$  °С, когда проявляется кислород-ионная проводимость.

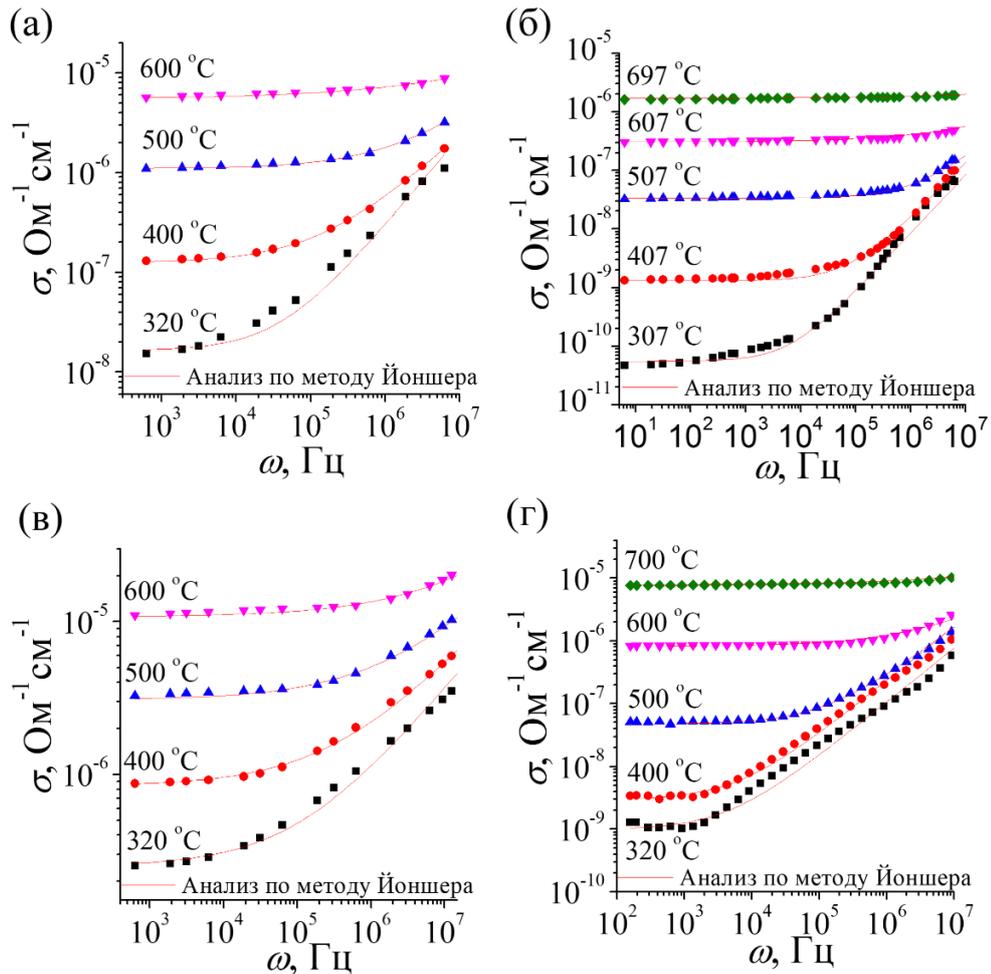


Рисунок 12 – Частотные зависимости проводимости  $\text{Vi}_{1.6}\text{Na}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{6.44}$  (а),  $\text{Vi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (б),  $\text{Vi}_{1.6}\text{Zn}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (в),  $\text{Vi}_{1.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  (г)

По рассчитанным значениям  $\sigma_{dc}$  построены их зависимости от обратной температуры (рисунок 11б) и для сравнения на рисунке 11а представлены зависимости проводимости соответствующих твёрдых растворов от температуры при частоте переменного поля 1кГц в более широком температурном диапазоне. В диапазоне низких ( $T < 400$  °С) и высоких ( $T > 400$  °С) температур выделяются две зависимости Аррениуса, указывающие на два механизма проводимости.

**Измерение проводимости в разных газовых средах** (в аргоне, на воздухе, в кислороде) было проведено для соединений  $\text{Vi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  и  $\text{Vi}_{1.6}\text{Ti}_2\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{6.6}$  (рисунок 13). Увеличение проводимости с ростом  $p(\text{O}_2)$  во всем температурном диапазоне допированного магнием титаната висмута  $\text{Vi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  указывает на  $p$ -тип электронного транспорта. Проводимость  $\text{Vi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  слабо зависит от парциального давления кислорода: в низкотемпературной области проводимость обусловлена электронным транспортом, а в высокотемпературной области проявляется ионный тип транспорта заряда.

Для ряда составов  $\text{Vi}_{1.6}\text{Zn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.2; 0.4; 0.5$ ),  $\text{Vi}_{1.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.05; 0.3$ ),  $\text{Vi}_{1.4}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.1; 0.6$ ),  $\text{Vi}_{1.6}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.05; 0.1$ ) было проведено исследование проводимости во влажной атмосфере (рисунок 13в).

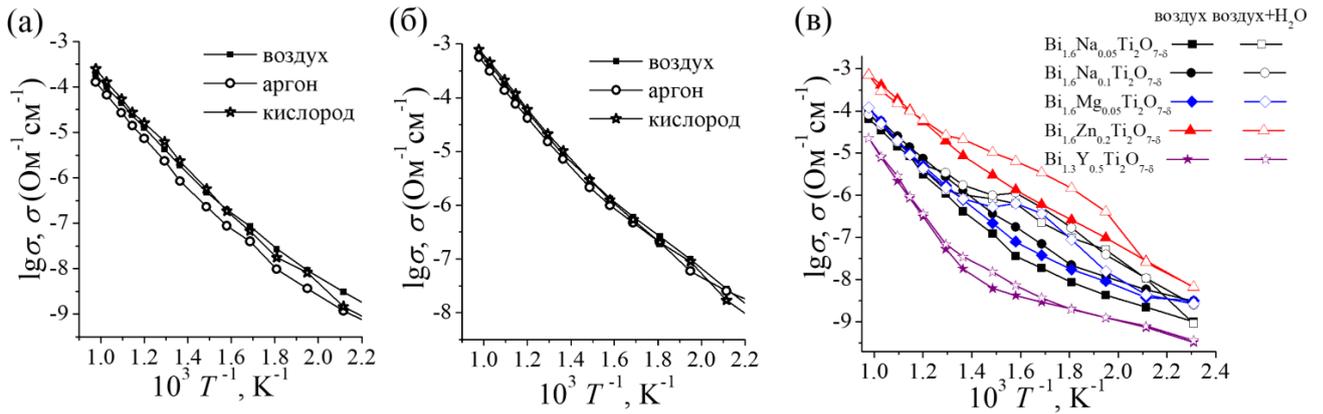


Рисунок 13 – Зависимость проводимости от обратной температуры для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (а),  $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.6}$  (б) в разных газовых средах.  $\lg p(\text{O}_2/\text{Ar}) = -2$ ;  $\lg p(\text{O}_2/\text{air}) = -0.67$

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. В указанных составах присутствие вакансий ( $\square$ ) в  $A$  подрешетке  $[\text{Bi}_{1.60}\text{Na}_{0.05}\square_{0.35}]\text{Ti}_2\text{O}_{6.42}$  и  $[\text{Bi}_{1.60}\text{Na}_{0.10}\square_{0.30}]\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$  подтверждено методами структурного анализа и пикнометрии и обуславливает наличие вакансий в подрешетке кислорода  $\text{O}^\cdot$ . Проводимость демонстрирует типичное для протонной проводимости поведение с характерным её понижением при  $T > 500$  °С в результате уменьшения концентрации протонов. Аналогичное поведение в атмосфере влажного воздуха наблюдается для магний- и цинксодержащих титанатов висмута с наибольшей чувствительностью к присутствию паров воды в температурном диапазоне  $200-460$  °С для  $[\text{Bi}_{1.60}\text{Mg}_{0.05}\square_{0.35}]\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$  и  $240-500$  °С для  $[\text{Bi}_{1.60}\text{Zn}_{0.10}\square_{0.30}]\text{Ti}_2\text{O}_{6.50}$ .

В результате распределения допантов Na, Mg, Zn, Y в  $A$ -позициях структуры пирохлора образуются вакансии кислорода, приводящие к проявлению 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.

**В заключении** приведено обобщение всех полученных результатов. Сопоставление результатов исследования свойств полученных в работе соединений со свойствами ранее изученных допированных титанатов висмута позволяет 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. Состояние окисления допантов и его распределение по катионным позициям, существенно влияют на концентрацию 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  $\text{Bi}_{1.6}M_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Na, Mg, Zn}$ ;  $0.05 \leq x(\text{Na}) \leq 0.1$ ;  $0.05 \leq x(\text{Mg, Zn}) \leq 0.2$ ),  $\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ . 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  $\text{Bi}_{1.6}M_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M - \text{Na, Mg, Zn}$ ;  $0.05 \leq x(\text{Na}) \leq 0.1$ ;  $0.05 \leq x(\text{Mg, Zn}) \leq 0.2$ ),  $\text{Bi}_{1.30}\text{Y}_{0.50}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$  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.

## Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

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

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ 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. Murugesan, S. Robust synthesis of bismuth titanate pyrochlore nanorods and their photocatalytic applications / S. Murugesan, V. Subramanian // *Chem. Commun.* – 2009. – № 34. – P. 5109–5111.
5. 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.
6. 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.
7. Merka, O. Improved photocatalytic hydrogen production by structure optimized nonstoichiometric  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  / O. Merka, D.W. Bahnemann, M. Wark // *ChemCatChem.* – 2012. – Vol. 4. – P. 1819–1827.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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. – №. 2. – C. 824–831.
12. Hector, A. L. Synthesis and structural study of stoichiometric  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pyrochlore / A.L. Hector, S. B. Wiggin // *J. Solid State Chem.* – 2004. – Vol. 177. – P. 139–145.
13. Krasnov, A.G. The conductivity and ionic transport of doped bismuth titanate pyrochlore  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{M} - \text{Mg, Sc, Cu}$ ) / A.G. Krasnov, I.V. Piir, M.S. Koroleva, N.A. Sekushin, Y.I. Ryabkov, M.M. Piskaykina, V.A. Sadykov, E.M. Sadvovskaya, V.V. Pelipenko, N.F. Eremeev // *Solid state ionics.* – 2017. – Vol. 302. – P. 118–125.

14. 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. – pp. 866–872.

**Основное содержание диссертации опубликовано в работах:**

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. **Пискайкина, М.М.** Синтез и свойства твердых растворов титанатов висмута со структурой пироклора / М.С. Королева, И.В. Пийр, В.А.Белый // Известия Коми научного центра УрО РАН. – 2015. – Т. 21. – № 1. – С. 22–25. 0.25 п.л. / 0.15 п.л.

2. Краснов, А.Г. Синтез и свойства допированных Sc, Mg титанатов висмута со структурой пироклора / А.Г. Краснов, **М.М. Пискайкина**, И.В. Пийр // Журнал общей химии. – 2016. – Т. 86. – № 2. – С. 177–184. 0.4 п.л. / 0.28 п.л.; на англ. Krasnov, A.G. Synthesis and properties of Sc- and Mg-doped bismuth titanates with the pyrochlore structure / A.G. Krasnov, I.V. Piir, **M.M. Piskaikina** // Russian journal of general chemistry. – 2016. – V. 86. – № 2. – P. 205–212. 0.4 п.л. / 0.28 п.л. (Scopus, Web of Science).

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

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

Научные труды в сборниках материалов конференций

5. **Пискайкина, М.М.** Синтез, строение, электрические свойства магнийсодержащих титанатов висмута со структурой пироклора / И. В. Пийр, М.М. Пискайкина // Материалы конференции “Второй Байкальский материаловедческий форум”. – г. Улан-Удэ и оз. Байкал, с. Гремячинск. – 2015. – С. 99. (0.1 п.л. / 0.04 п.л.).

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

7. Краснов, А.Г. Смешанная электронно-ионная проводимость в титанатах висмута со структурой типа пироклора, допированных Sc, In, Mg, Zn / А.Г. Краснов, И.В. Пийр, Н.А. Секушин, **М.М. Пискайкина** // Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов). Сборник докладов. – ООО "Издательский дом "Ажур". – г. Екатеринбург. – 2017. – С. 380–381. (0.05 п.л. / 0.035 п.л.).

8. Пийр, И.В. Влияние допанта на строение, электрохимические и оптические свойства замещенных ниобатов и титанатов висмута со структурой типа пироклора / И.В. Пийр, М.С. Королева, А.Г. Краснов, **М.М. Пискайкина** // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум». – г. Улан-Удэ, оз. Байкал. – 2022. – С. 139. (0.1 п.л. / 0.025 п.л.).

Другие публикации:

Опубликовано 14 тезисов докладов международных и российских конференций.