

На правах рукописи



Королева Мария Сергеевна

**СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ДОПИРОВАННЫХ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА**

$\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ И $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$)

Специальность: 02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Сыктывкар – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Коми научного центра Уральского Отделения РАН

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

Официальные оппоненты: **Горелов Валерий Павлович**,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник,
ФГБУН Институт высокотемпературной
электрохимии УрО РАН, ведущий научный
сотрудник

Красненко Татьяна Илларионовна
доктор химических наук, профессор,
ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,
ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Институт химии ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится «19» ноября 2014 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, конференц-зал.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим высылать по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне (n.p.kulik@ihte.uran.ru, факс: (343) 374-59-92).

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 20 и на сайте института по адресу http://www.ihte.uran.ru/?page_id=3567.

Автореферат разослан _____ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Кулик Н.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Сложные оксиды на основе титанатов висмута обладают комплексом интересных электрофизических и магнитных свойств и активно исследуются в настоящее время с целью получения новых практически востребованных материалов на их основе. Так, пироклор $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ привлекает внимание как диэлектрик, обладающий набором требуемых свойств: высокой диэлектрической константой, малыми диэлектрическими потерями и низким температурным коэффициентом емкости, которые позволяют уменьшить размер конденсаторов, а также снизить затраты на материалы [1]. Замещенные титанаты висмута на основе известного сегнетоэлектрика $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ перспективны в качестве бессвинцовых сегнето- и пьезоэлектрических материалов [2] и в качестве мультиферроиков. Одним из возможных способов решения проблемы улучшения термической стабильности титанатов висмута пироклоров, ограничивающей возможности их практического использования, а также, изменения электрофизических свойств, является допирование этих соединений атомами разных элементов. Систематическое исследование замещенных титанатов висмута со структурой слоистого перовскита не проводилось, а сведения о получении допированных титанатов висмута со структурой пироклора единичны и разрознены. Соединения $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ незначительно отличаются соотношением атомов висмута и титана, но кардинально различаются по структуре. В $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ со структурой слоистого перовскита атомы с малыми радиусами распределяются в октаэдрических позициях титана, тогда как в структуре пироклора $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ их распределение возможно как в позициях титана, так и в позициях висмута, что влияет на свойства соединений и может быть скорректировано легированием переходными металлами, в частности хромом и железом. Образующиеся в результате допирования вакансии в катионной и анионной подрешетках структуры пироклора обуславливают возможность ионного транспорта. Таким образом, допирование титанатов висмута хромом и железом позволяет варьировать как магнитные свойства, так и электрические. Изучение катионного распределения допирующих атомов в пироклорах, влияния

природы замещающего металла и его локального расположения на термическую стабильность и функциональные свойства соединений является важным теоретическим аспектом данной работы. Исследования электрических и магнитных свойств новых соединений на основе титанатов висмута позволят получить информацию о состоянии и взаимодействии атомов парамагнитных металлов, первичную характеристику электрических и транспортных свойств в широком диапазоне температур. Результаты такой работы позволят определить направления последующих практически важных исследований.

Актуальность темы подтверждается поддержкой исследований грантами РФФИ (№ 13-03-00132 А, № 14-03-31175 мол_а) и УрО РАН (№ 13-3-НП-339), а также в рамках программы ОФИ Урал (№ 12-3-021 КНЦ). 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).

Цель работы. Установление закономерностей влияния атомов хрома и железа на строение, термическую стабильность, магнитные, электрические и транспортные свойства $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$).

Задачи работы

1. Модификация методов синтеза хром- и железосодержащих титанатов висмута со структурами пирохлора и слоистого перовскита для получения порошков с заданной дисперсностью, синтез соединений.
2. Установление областей гомогенности хром- и железосодержащих титанатов висмута со структурами пирохлора $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и слоистого перовскита $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$).
3. Определение области термической устойчивости (на воздухе, в атмосфере водорода) и установление термодинамических и электрофизических

- характеристик $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$) (температуры перитектики, температуры фазовых превращений, коэффициентов Зеебека).
4. Изучение распределения атомов хрома и железа в катионных позициях структуры пирохлора.
 5. Изучение факторов, влияющих на магнитное поведение и агрегацию атомов хрома и железа в $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$).
 6. Изучение общей электропроводности титанатов висмута $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$) в зависимости от температуры, содержания допирующего металла, парциального давления кислорода и оценка доли ионной составляющей проводимости.

Научная новизна работы

1. Впервые получены стабильные в широком интервале температур хром- и железосодержащие титанаты висмута со структурой пирохлора $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$; $0,04 \leq x(\text{Cr}) \leq 0,20$, $0,08 \leq x(\text{Fe}) \leq 0,42$).
2. Предложены модели распределения атомов хрома и железа по кристаллографическим позициям пирохлора в $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$) и выявлены особенности магнитного поведения.
3. Впервые получены твердые растворы замещения титаната висмута со структурой слоистого перовскита $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$) в широком концентрационном интервале замещающих атомов и выявлены их особенности структуры и магнитного поведения, фазовые переходы.
4. Установлены термодинамические и электрофизические характеристики (температуры перитектики, температуры фазовых превращений, коэффициенты Зеебека) $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$).
5. Впервые показано, что в слоистом перовските $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$) явно выражена ионная проводимость для трехслойных $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($x < 0,5$) и всех хромсодержащих $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ при $t \geq 450$ °C, а для четырехслойных $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($x \geq 0,68$) при $t \geq 600$ °C.

6. Впервые исследована общая проводимость $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} - \text{Cr}, \text{Fe}$) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода, полученные результаты свидетельствуют о смешанном электронно-ионном типе проводимости.

На защиту выносятся следующие положения

1. Закономерности фазообразования хром- и железосодержащих титанатов висмута. Область гомогенности твердых растворов замещения со структурой слоистого перовскита $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ и $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} - \text{Cr}, \text{Fe}$) со структурой пироклора.
2. Модель распределения допирующих атомов (хрома, железа) по катионным позициям структуры пироклора.
3. Антиферромагнитные взаимодействия и агрегация парамагнитных атомов в замещенных титанатах висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($\text{M} - \text{Cr}, \text{Fe}$). Влияние катионного распределения на обменные взаимодействия между атомами хрома и железа в структуре пироклора $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$.
4. Влияние замещения атомов титана атомами хрома и железа на структуру твердых растворов $\text{Bi}_4\text{M}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-\delta}$ ($\text{M} - \text{Cr}, \text{Fe}$), температуру фазовых переходов и активацию ионного транспорта.
5. Смешанный электронно-ионный тип проводимости пироклоров $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} - \text{Cr}, \text{Fe}$). Протонная проводимость в $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,3}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Достоверность полученных результатов

Все экспериментальные данные получены с использованием комплекса аттестованных приборов и апробированных методик. Достоверность экспериментальных результатов обеспечивается их воспроизводимостью и непротиворечивостью при использовании разных методов синтеза и методов исследования. Например, распределение катионов хрома и железа по кристаллографическим позициям висмута и титана в структуре пироклора определяли как на основе сопоставления пикнометрических и

рентгенографических плотностей, так и с помощью профильного анализа рентгенограмм соединений по методу Ритвельда для разных способов катионного распределения. Достоверность данных по электрическим свойствам соединений, полученных двухзондовым методом на переменном токе, подтверждена методами импеданс-спектроскопии и измерениями на постоянном токе.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы определяется научной новизной полученных сведений, важных для характеристики замещенных титанатов висмута. Полученные результаты являются научной основой для получения новых материалов на базе замещенных титанатов висмута, которые стабильны до температур плавления и обладают в зависимости от условий широким спектром востребованных свойств (диэлектрики, конденсаторы, ионные и смешанные проводники, фотокатализаторы).

Результаты по определению распределения атомов допирующих металлов по катионным позициям в структуре пирохлора существенны для понимания межатомных взаимодействий в соединениях. Эти данные представляют значительный интерес и для практических задач, поскольку катионное распределение влияет на количество вакансий в катионной и анионной подрешетках и, таким образом, на транспортные свойства сложных оксидов.

Хром- и железосодержащие титанаты висмута пирохлоры, в связи с установленной в них ионной (кислородной, протонной) проводимостью, перспективны как основа материалов для электронных и электрохимических устройств (мембран, газовых сенсоров).

Апробация работы

Основные результаты диссертации были представлены на научных конференциях: «Химия и технология новых веществ и материалов» (г. Сыктывкар, 2011-2014), «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (г. Черноголовка, 2012), «Порядок, беспорядок и свойства оксидов ODPO-15» (г.

Ростов-на-Дону», 2012), «Бессвинцовая сегнетопъезокерамика и родственные материалы: получение, свойства, применение LFFC-2012» (г. Ростов-на-Дону, 2012), «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Москва, 2012), «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента» (г. Сыктывкар, 2012-2013), «Менделеев 2013» (г. Санкт-Петербург, 2013), «Молодежь и наука на Севере» (г. Сыктывкар, 2013), «Керамика и композиционные материалы» (г. Сыктывкар, 2013), «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (г. Екатеринбург, 2013), «Solid State Ionics» (г. Киото, 2013), «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов LFPM-2013» (г. Ростов-на-Дону, 2013).

Личный вклад автора

Получение, аттестация исследуемых соединений, получение экспериментальных данных, измерение электрических характеристик, обработка и интерпретация полученных результатов, расчеты магнитных и структурных характеристик соединений выполнены лично автором. Автор принимала личное участие в апробации результатов исследований, непосредственно участвовала во всех стадиях подготовки публикаций по выполненной работе.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 20 печатных работ, из них: 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 8 работ в сборниках материалов конференций, 8 тезисов докладов.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 163 страницах машинописного текста, содержит 82 рисунка, 25 таблиц и 31 формулу. Список литературы включает 166 наименований. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, определена цель и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость работы, а также основные результаты, выносимые на защиту.

В **главе 1** представлен обзор литературы, который состоит из четырех разделов. В первом разделе обсуждаются основные соединения в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ и подробно рассмотрены структуры слоистого перовскита $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и пирохлора $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Во втором разделе описаны термическая стабильность, фазовые переходы, магнитные свойства слоистых соединений с общей формулой $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с разным числом слоев m в перовскитоподобных блоках [3-4]. В третьем разделе обсуждаются хром- и железосодержащие соединения на основе ниобата висмута, их область стабильности и магнитные свойства. В четвертом разделе представлены сведения об электрических свойствах известных допированных соединений со структурами пирохлора и слоистого перовскита на основе титанатов висмута, проведено сравнение их характеристик с важными для практики твердыми электролитами. В научной литературе практически отсутствуют сведения о получении и экспериментальном исследовании хром- и железосодержащих титанатов висмута со структурой пирохлора $\text{Bi}_{1,6}M_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (M – Cr, Fe).

В **главе 2** изложены способы синтеза образцов и методы их исследования. Образцы $\text{Bi}_{1,6}M_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ с $0,01 \leq x(M) \leq 1,60$ и $\text{Bi}_4M_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-\delta}$ с $0 \leq x(M) \leq 3$, где M – Cr, Fe, были синтезированы керамическим методом. Разработаны, также, методики синтеза ультрадисперсных порошков пирохлоров $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ путем модификации метода сжигания нитрат-органических прекурсоров (100-200 нм) и гидротермального метода (10-30 нм).

Рентгенофазовый анализ образцов выполняли методом порошковой дифрактометрии на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (CuK_α -излучение). Количественное содержание металлов в образцах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (SPECTRO CIROS). Составы синтезированных соединений соответствуют заданным. Анализ

рентгенограмм проводился по методу Ритвельда с использованием пакета программ *FullProf*. Термогравиметрический анализ образцов проводили на приборе NETZSCH STA 409 PS/PG. Микроструктуру образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (TESCAN VEGA 3SBU). Исследование электрических свойств двух- и четырехзондовыми методами проводилось на постоянном токе при измерении разности потенциалов с помощью мультиметра В7-34А, на переменном токе с использованием моста переменного тока – измерителя LCR цифрового МТ-4090 и имедансметра Z-1000Р. Зависимость проводимости от парциального давления кислорода $p(\text{O}_2)$ измеряли при 750 °С в диапазоне 10^{-18} -0,21 атм на специальной экспериментальной установке Zirconia-318 с автоматическим изменением и регулированием парциального давления кислорода, связанной с электрохимическим насосом и датчиком на базе YSZ. Плотность порошков определяли пикнометрическим методом. Пористость керамических образцов определяли методом гидростатического взвешивания.

В главе 3 представлены результаты рентгенофазового анализа, высокотемпературной рентгеновской дифракции, термической стабильности соединений, устойчивости в токе водорода, фазовых превращений слоистых соединений, сопоставления пикнометрической и рентгенографической плотностей $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$) со структурой пирохлора. Установлено, что твердые растворы $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$) со структурой пирохлора образуются в интервале $0,04 \leq x(\text{Cr}) \leq 0,20$ и $0,08 \leq x(\text{Fe}) \leq 0,42$; а $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ со структурой слоистого перовскита в интервале $0 \leq x(\text{Cr}) \leq 0,98$ и $0 \leq x(\text{Fe}) \leq 1,70$.

Пирохлоры $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$) термически более стабильны ($t \sim 1200$ -1235 °С), чем слоистые перовскиты $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($t \sim 1100$ -1180 °С), при этом плавление происходит инконгруэнтно до фаз $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$, TiO_2 , Bi_2O_3 .

В восстановительной среде водорода соединения со структурой пирохлора устойчивы до 350 °С, со структурой слоистого перовскита – до 200 °С. При температурах выше указанных происходит разложение соединений в результате восстановления до металлического висмута и TiO_2 в качестве основных фаз.

Для $\text{Vi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ с $x < 0,49$ на зависимостях $\varepsilon(T)$ наблюдаются максимумы в области температур 630-700 °С и соответствующие трансформации структуры от орторомбической ($B2cb$) к тетрагональной ($I4/mmm$). В той же области температур для всех составов четко регистрируются эндотермические эффекты (без потери массы). Для $\text{Vi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ с $x \geq 0,49$ ($m = 4$) максимум диэлектрической константы наблюдается в области температур 500-600 °С. Для образцов с $x > 0,98$ с $m = 4$ зарегистрирован дополнительный эндотермический эффект при ~ 920 °С, указывающий на второй фазовый переход.

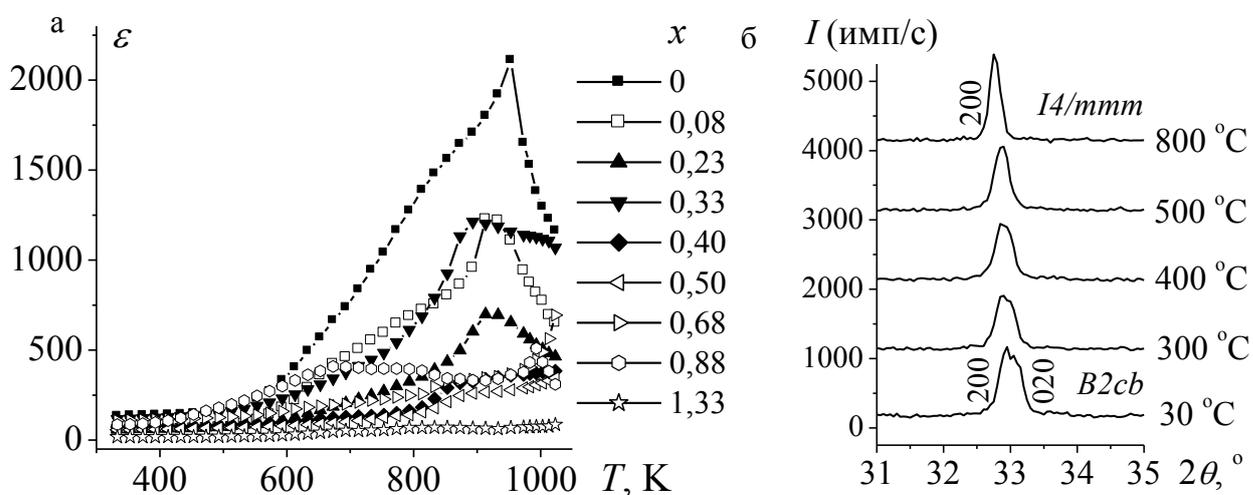


Рис. 1. (а) Температурная зависимость диэлектрической константы $\text{Vi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ (200 кГц); (б) рентгенограммы $\text{Vi}_4\text{Ti}_{2,63}\text{Fe}_{0,40}\text{O}_{11,86}$ при разных температурах.

Для $\text{Vi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ на зависимостях $\varepsilon(T)$ наблюдается максимум ε при температуре, соответствующей фазовому переходу «сегнетоэлектрик-параэлектрик» для $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (рис. 1а). Величина максимального значения ε уменьшается с увеличением содержания железа. Для $\text{Vi}_4\text{Ti}_{2,63}\text{Fe}_{0,40}\text{O}_{11,86}$ по рентгенограммам при 450 °С выявлен переход орторомбической структуры ($B2cb$) в тетрагональную ($I4/mmm$) (рис. 1б). Для соединений с $x = 0,88$ и 1,33 на термограммах также фиксируются слабые эндотермические эффекты при 835 и 819 °С соответственно. Таким образом, для $\text{Vi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr}, \text{Fe}$) выявлены два фазовых перехода при ~ 660 °С ($M - \text{Cr}, \text{Fe}$), ~ 820 °С ($M - \text{Fe}$), ~ 920 °С ($M - \text{Cr}$).

Для твердых растворов со структурой пирохлора был проведен теоретический расчет рентгенографической плотности для четырех моделей распределения атомов хрома и железа (M) по кристаллографическим позициям

титана и висмута: (1) – все атомы M распределяются в позициях висмута ($\text{Bi}_{1,6}M_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$), (2) – $3/4$ атомов M распределяются в позициях висмута и $1/4$ в позициях титана ($\text{Bi}_{1,6}M_{0,75x})(\text{Ti}_2M_{0,25x})\text{O}_{7-\delta}$, (3) – атомы M в равных долях распределяются в позициях висмута и титана ($\text{Bi}_{1,6}M_{0,5x})(\text{Ti}_2M_{0,5x})\text{O}_{7-\delta}$ и (4) – все атомы M распределяются в позициях титана $\text{Bi}_{1,6}(\text{Ti}_2M_x)\text{O}_{7-\delta}$. Далее проводился пересчет к формульной единице пирохлора. Сопоставление рентгенографических плотностей с пикнометрическими позволяет считать предпочтительным распределение атомов хрома и железа в кристаллографических позициях висмута (рис. 2, цифры на рисунке соответствуют указанным выше случаям распределения ионов M по катионным позициям).

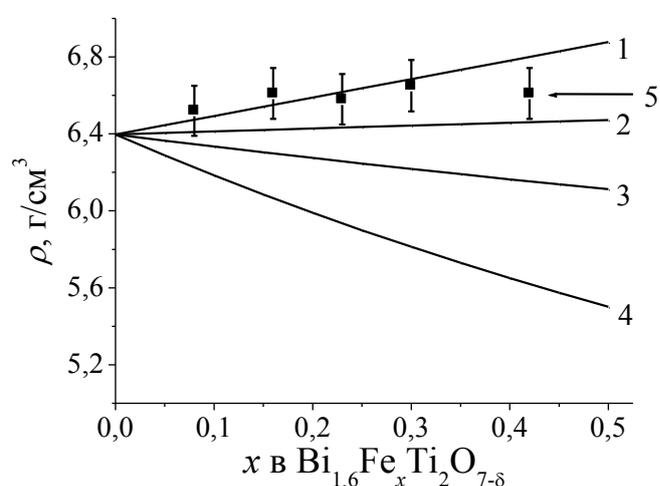


Рис. 2. Концентрационная зависимость рентгенографических плотностей $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ для четырех (1-4) моделей распределения атомов железа, (5) – точками обозначены значения пикнометрической плотности.

В главе 4 представлены результаты исследования магнитных свойств. Для всех исследованных соединений значения парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости χ экспоненциально убывают с ростом температуры. Для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ (M – Cr, Fe) со структурой слоистого перовскита зависимости $\chi^{-1}(T)$ подчиняются закону Кюри-Вейсса с отрицательными значениями констант Вейсса θ , указывающими на антиферромагнитные обменные взаимодействия между парамагнитными атомами металла (табл. 1). Косвенное обменное взаимодействие под углом 180° реализуется в результате перекрывания d -орбиталей парамагнитных атомов в позициях титана через p -орбитали кислорода по каналам $d_{xz}-p_x-d_{xz}$ и $d_{yz}-p_y-d_{yz}$ ($d\pi-p\pi$ взаимодействие) с параметром спин-спинового взаимодействия $J = -25 \text{ см}^{-1}$ для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ и -30 см^{-1} для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$. Величина эффективного магнитного момента уменьшается с

увеличением содержания парамагнитного атома, что можно объяснить в предположении образования димерных кластеров. Доли димеров $a_{дим}$ и оптимальные значения обменного параметра J были найдены из условия наилучшего согласия экспериментальной и теоретической значений χ с использованием модели изотропного обмена Гейзенберга-Дирака-Ван-Флека (ГДВФ) [5] в рамках метода магнитного разбавления [6]. Образование димеров $M(III)$ - O - $M(III)$ из парамагнитных атомов оказывается возможным вследствие распределения атомов хрома и железа в позициях титана в перовскитоподобных слоях, образованных октаэдрами TiO_6 связанными через вершины. Такие димеры могут удерживать вблизи себя кислородную вакансию для компенсации заряда при гетеровалентном замещении.

Таблица 1. Константы Вейсса (θ) и доли димеров ($a_{дим}$) в $Bi_4Ti_{3-x}Cr_xO_{12-\delta}$ и $Bi_4Ti_{3-x}Fe_xO_{12-\delta}$ (77-240 К)

$Bi_4Ti_{3-x}Cr_xO_{12-\delta}$			$Bi_4Ti_{3-x}Fe_xO_{12-\delta}$		
x	θ , К	$a_{дим} \pm \Delta(a_{дим})$	x	θ , К	$a_{дим} \pm \Delta(a_{дим})$
$x \rightarrow 0$	-	$0,35 \pm 0,08$	$x \rightarrow 0$	-	-
0,04	-32	$0,58 \pm 0,16$	0,049	-9	-
0,08	-65	$0,55 \pm 0,03$	0,08	-16	-
0,20	-57	$0,58 \pm 0,06$	0,50	-77	$0,55 \pm 0,03$

Для $Bi_4Ti_{3-x}Cr_xO_{12-\delta}$ доля димерных кластеров постоянна во всем диапазоне концентраций (табл. 1), причем димеры сохраняются даже в предельно разбавленных твердых растворах ($a_{дим} \sim 0,3$). В случае $Bi_4Ti_{3-x}Fe_xO_{12-\delta}$, заметные антиферромагнитные взаимодействия и агрегация атомов проявляются только в магнетоконцентрированных составах. Такое различие в магнитном поведении разбавленных твердых растворов слоистых титанатов висмута свидетельствует о разных тенденциях, проявляющихся в распределении атомов хрома и железа в подрешетке титана: склонность к агрегации для атомов хрома и предпочтение к состоянию в виде одиночных атомов для железа.

В соединениях со структурой пирохлора $Bi_{1,6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ ($M - Cr, Fe$) атомы хрома и железа преимущественно распределяются в позициях висмута, поэтому

перекрывание орбиталей, благоприятное для косвенного обменного взаимодействия по каналам перекрывания (под углом 180° или 90°), маловероятно. В связи с этим в $\text{Vi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ между атомами хрома обменное взаимодействие отсутствует, $\mu_{эфф}$ практически не зависит от температуры и соответствует чистоспиновому значению $\mu_{чс}(\text{Cr}^{3+}) = 3,87 \mu_B$.

В $\text{Vi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ при малых концентрациях железа обменные взаимодействия отсутствуют, магнитный момент близок к $\mu_{чс}(\text{Fe}^{3+}) = 5,92 \mu_B$. Антиферромагнитные обменные взаимодействия начинают проявляться только при $x > 0,3$ вследствие распределения атомов железа в позициях титана, когда становится возможным перекрывание орбиталей парамагнитных атомов под углом близким к 180° . Доля димеров в $\text{Vi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($J = -17 \text{ см}^{-1}$) увеличивается с ростом концентрации железа, как и в случае $\text{Vi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$). Таким образом, наблюдается зависимость проявления антиферромагнитных обменных взаимодействий от присутствия парамагнитного металла в подрешетке TiO_6 , в которой реализуются необходимые условия спин-спинового взаимодействия, т.е. от локального катионного распределения.

В главе 5 представлены результаты исследования электрических свойств $\text{Vi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ и $\text{Vi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$). Замещение атомов титана атомами хрома в слоистых титанатах висмута $\text{Vi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ приводит к увеличению проводимости во всем температурном диапазоне ($25-750^\circ\text{C}$), а при замещении атомами железа – к уменьшению (рис. 3). Хром и железо являются примесями акцепторного типа, из-за чего возможно увеличение проводимости образцов по сравнению с проводимостью $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, что и наблюдается в случае $\text{Vi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$. Появление в запрещенной зоне акцепторных уровней способствует уменьшению E_a для $\text{Vi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$. Однако, если увеличение ширины запрещенной зоны при замещении значительное, то возможно и увеличение E_a , как в случае составов $\text{Vi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ по сравнению с E_a для $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Кроме того, в $\text{Vi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ в большей степени реализуются взаимодействия между атомами хрома с образованием обменно-связанных димерных агрегатов (кластеров), которые могут

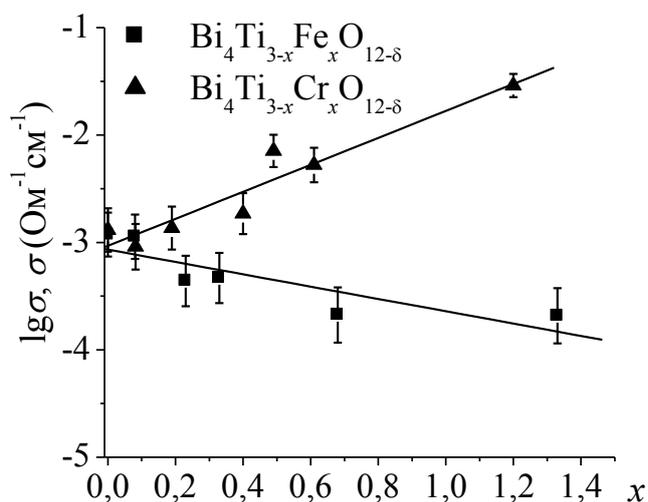


Рис. 3. Концентрационная зависимость проводимости (10 кГц) для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$) при 700 °С.

Анализ импеданс-спектров $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,63}\text{Fe}_{0,40}\text{O}_{11,86}$ с трехслойной структурой ($m = 3$), $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_{11,15}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Cr}_{0,98}\text{O}_{11,47}$ с четырехслойной структурой ($m = 4$) выявил наличие ионной проводимости в слоистых титанатах висмута при температурах выше 450 °С. На рис. 4 представлены годографы для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_{11,15}$, характеризующие частотный отклик при различных температурах. Годограф в виде полуокружности при 300 °С с увеличением температуры до 550 °С вырождается, а при 600 °С возникает в виде новой полуокружности. При этом резко уменьшается проводимость и появляется дисперсия емкости, модуля импеданса и сдвиг фазового угла (рис. 5) [7]. На частотной зависимости фазового угла (φ) при $t < 550$ °С наблюдается дисперсия модуля импеданса (Z) при $\omega > 10$ кГц. С ростом температуры область дисперсии сужается и при 550 °С практически исчезает. В области частот $\omega < 10$ кГц модуль импеданса не зависит от частоты. Следовательно, модуль импеданса определяется сквозной активной проводимостью, которая при повышении температуры до 600 °С растет, что характерно для электронных проводников и полупроводящих материалов. При 600 °С на кривой 5 рис. 5 наблюдается резкое увеличение фазового угла во всем частотном диапазоне и резкое уменьшение проводимости на 1,5 порядка. Поскольку данный максимум занимает весь диапазон частот, то для его моделирования в виде эквивалентной схемы необходимо использовать по

удерживать нейтральную кислородную вакансию V_{O} . Для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ агрегация слабее. Так, в $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ при одинаковой степени замещения доля димеров вдвое меньше, чем для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$. Образование устойчивых агрегатов также может влиять на энергетическую структуру зоны и обуславливать различия в их электрическом поведении.

меньшей мере три RC элемента (рис. 4). Появление электродного процесса при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ связано с активацией ионных процессов. Наиболее вероятными носителями заряда являются анионы кислорода, что является характерным для материалов данного класса при $t \geq 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ [8]. Ионный перенос, измеренный методом ЭДС при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответствует числу 0,40. Значительное уменьшение проводимости можно связать со структурными изменениями в области температуры фазового перехода, который обсуждался в главе 3.

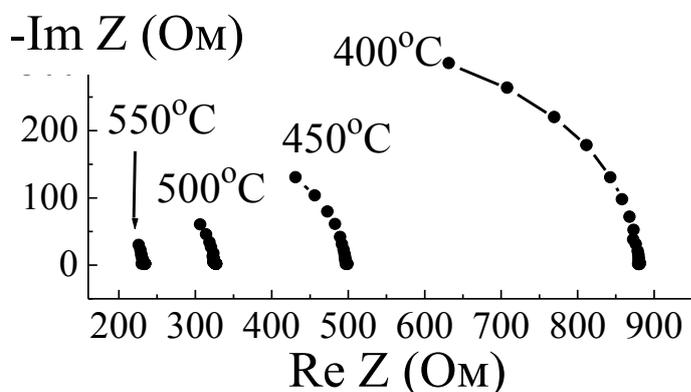
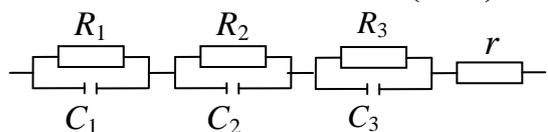
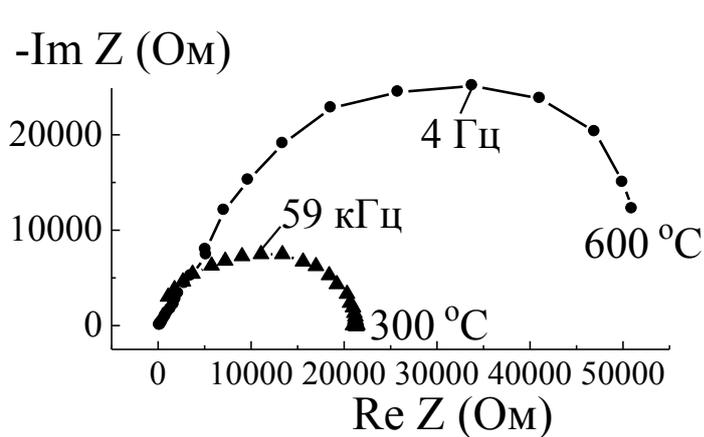


Рис. 4. Годографы импеданса $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_{11,15}$ при $300\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

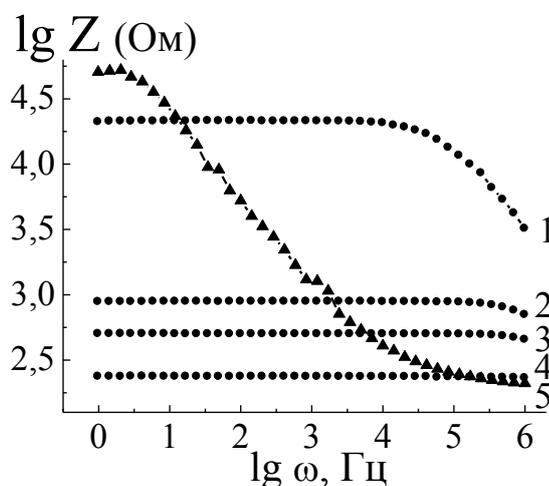
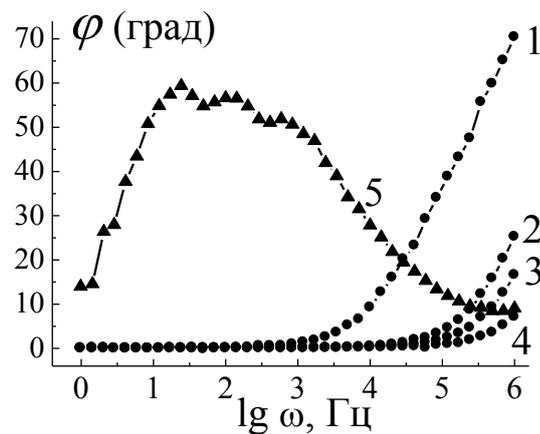


Рис. 5. Частотные зависимости φ и Z для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_{11,15}$ при $t(^{\circ}\text{C})$: 300 (1), 400 (2), 450 (3), 550 (4) и 600 (5) ($h = 3,00\text{ мм}$, $d = 13,00\text{ мм}$).

На рис. 6 представлены годографы для трехслойного $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,63}\text{Fe}_{0,40}\text{O}_{11,86}$ при $300\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Форма траектории мнимой части импеданса ($-\text{Im}Z$) позволяет разделить частотный отклик в объеме образца и на границах зерен.

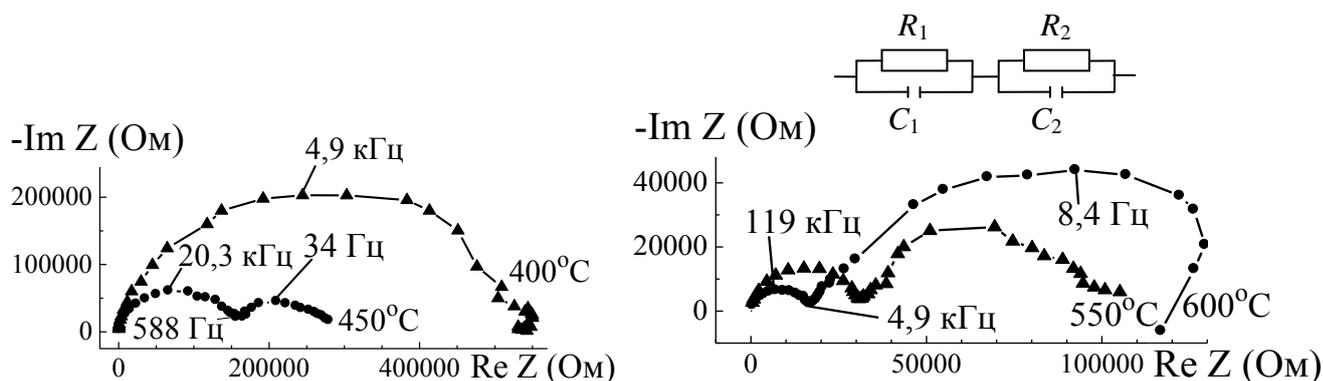


Рис. 6. Годографы импеданса $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,63}\text{Fe}_{0,40}\text{O}_{11,86}$ при 400-600 °С.

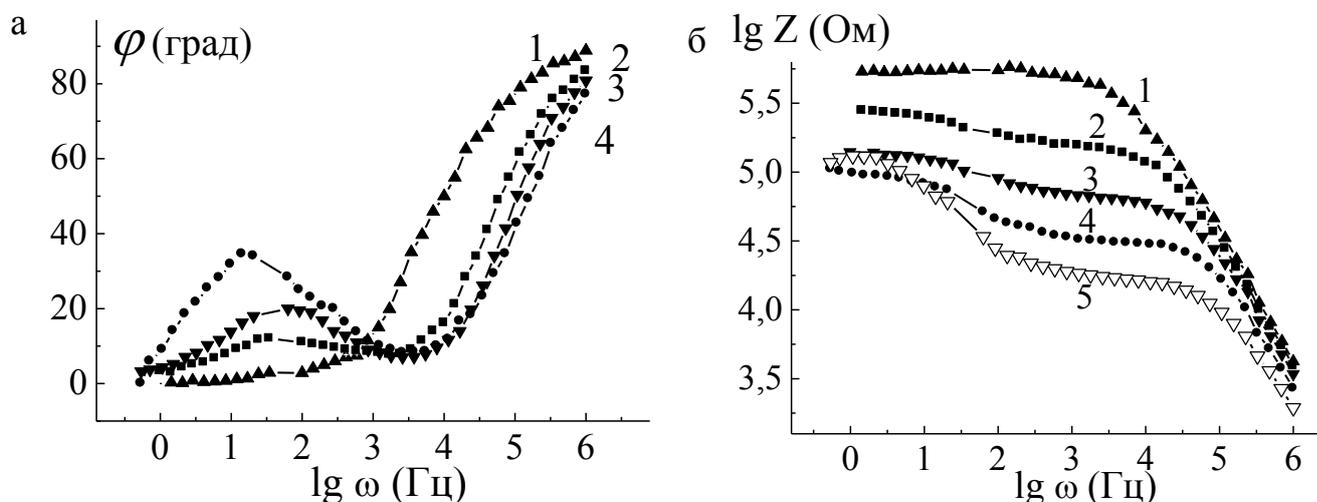


Рис. 7. Частотные зависимости φ и Z для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,63}\text{Fe}_{0,40}\text{O}_{11,86}$ при t (°С): 400 (1), 450 (2), 500 (3), 550 (4) и 600 (5) ($h = 3,50$ мм, $d = 13,70$ мм).

На частотной зависимости фазового угла $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,63}\text{Fe}_{0,40}\text{O}_{11,86}$ при 400 °С наблюдается дисперсия фазового угла при $\omega > 1$ кГц (рис. 7а). С ростом температуры область дисперсии сужается и при 450 °С смещается в высокочастотную область $\omega > 10$ кГц. В области частот $\omega < 1$ кГц модуль импеданса еще не зависит от частоты при 400 °С, что указывает на электронный тип проводимости образца (рис. 7б). Однако, при $t \geq 450$ °С появляются два поляризационных процесса при $\omega \leq 10$ кГц и $\omega \geq 10$ кГц, сопровождающиеся смещением фазового угла и дисперсии модуля импеданса. Оба процесса сохраняются с ростом температуры и накладываются на активное сопротивление образца. Температура появления поляризационного процесса в области $\omega \leq 10$ кГц соответствует температуре начала перестройки структуры от орторомбической ($B2cb$) к тетрагональной ($I4/mmm$) ($t \sim 450$ °С) (рис. 1б).

Годографы импеданса для $\text{Vi}_4\text{Ti}_2\text{Cr}_{0,98}\text{O}_{11,47}$ ($m = 4$) по форме похожи на годографы для $\text{Vi}_4\text{Ti}_{1,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_{11,15}$. При $t \leq 400$ °С в низкочастотной области $\omega \leq 10$ кГц дисперсия фазового угла и модуля импеданса отсутствует, что указывает на электронную проводимость. Ионная составляющая проводимости проявляется при $t \geq 450$ °С, как было в случае трехслойного соединения $\text{Vi}_4\text{Ti}_{2,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{11,8}$.

Исследование импеданс-спектров для $\text{Vi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-8}$ выявило слабое влияние температуры на емкость образцов и сильную зависимость их проводимости от температуры. На рис. 8 представлена схема годографа импеданса $\text{Vi}_{1,6}\text{Fe}_{0,30}\text{Ti}_2\text{O}_{7-8}$ при разных потенциалах поляризации при 25 °С и зависимость $C(\sigma)$ (рис. 9), полученная в результате преобразования годографа импеданса при 300 °С. На ней можно выделить две частотные области, указывающие на два поляризационных процесса: при $\omega < 10$ кГц емкость и проводимость образца монотонно падают по мере увеличения потенциала поляризации, при $\omega > 10$ кГц влияние поляризации на электрические характеристики практически отсутствует. Таким образом, на низких частотах наблюдается интенсивный электродный процесс, что свидетельствует о присутствии ионной составляющей проводимости.

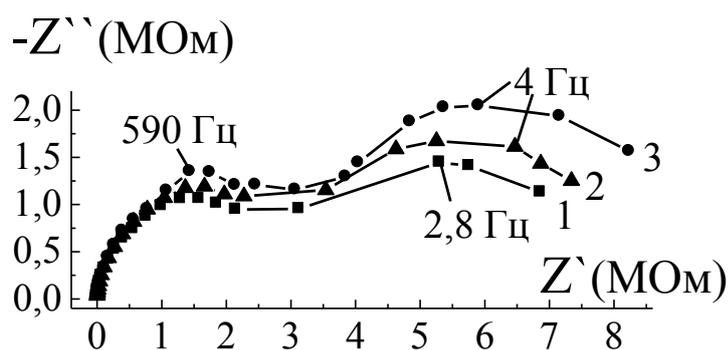


Рис. 8. Годографы импеданса $\text{Vi}_{1,59}\text{Fe}_{0,30}\text{Ti}_2\text{O}_{7-8}$ (25 °С). Потенциал поляризации (В): 0 (1), 0,5 (2) и 1,5 (3).

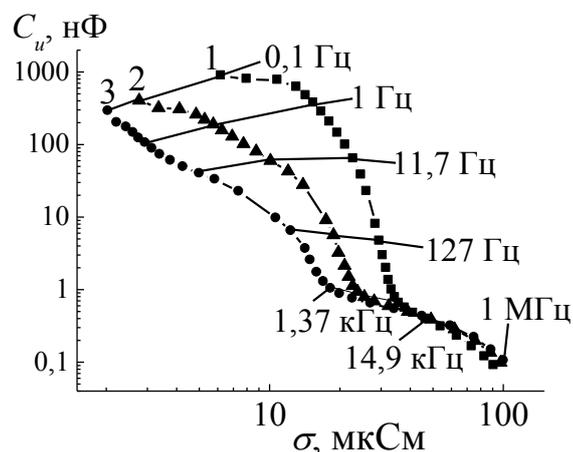


Рис. 9. Зависимости емкости от проводимости в логарифмическом масштабе $\text{Vi}_{1,59}\text{Fe}_{0,30}\text{Ti}_2\text{O}_{7-8}$ (300 °С). Потенциал поляризации (В): 0 (1), 0,8 (2) и 1,6 (3).

Для $\text{Vi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-8}$ ($M - \text{Cr}, \text{Fe}$) со структурой пирохлора с ростом содержания M (до $x(\text{Cr}) = 0,2$ и $x(\text{Fe}) = 0,3$) проводимость увеличивается (рис. 10).

Для $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ при $x(\text{Fe}) > 0,3$ проводимость перестает расти (рис. 10б). На основании сильной дисперсии емкости и зависимости ее от поляризации при $t \geq 300$ °C (рис. 9) мы полагаем, что проводимость соединений в значительной мере обусловлена подвижными атомами кислорода O^\cdot .

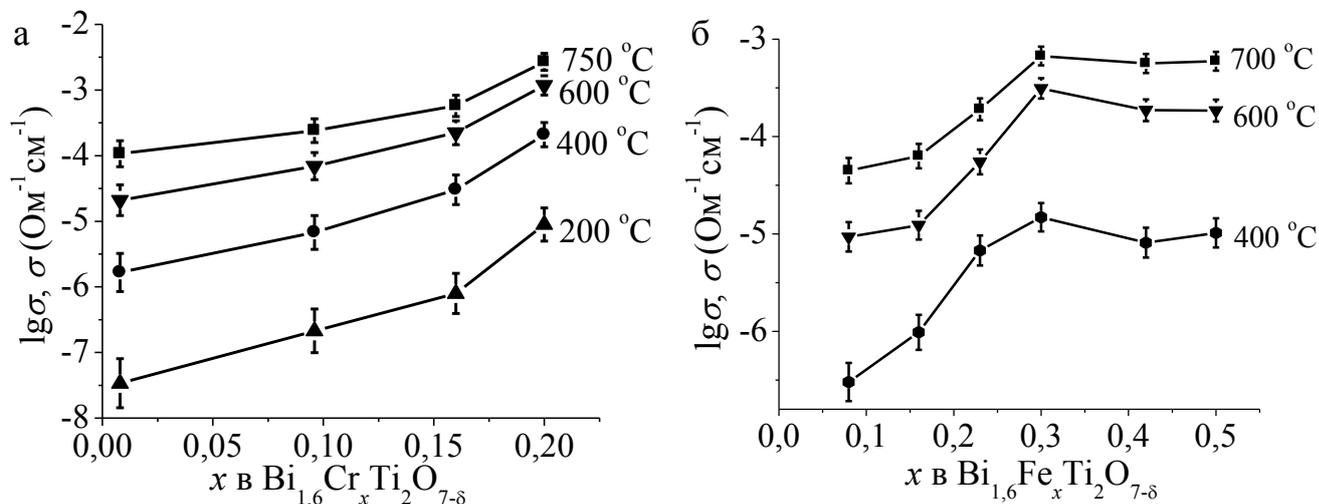


Рис. 10. Температурная зависимость проводимости пирохлоров $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (а) и $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (б) при 1 кГц.

Изменение общей проводимости $\text{Bi}_{1,6}M_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (M – Cr, Fe) в разных средах также указывает на достаточно высокую ионную составляющую проводимости (рис. 11).

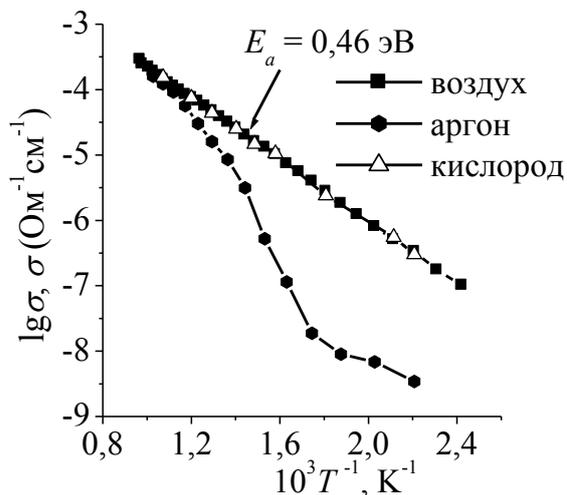


Рис. 11. Температурные зависимости общей проводимости $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,09}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ в разных атмосферах.

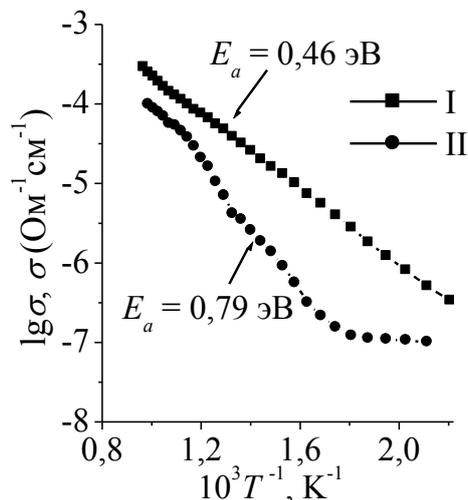


Рис. 12. Температурная зависимость проводимости $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,09}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ в атмосфере Ar (постоянный ток) с использованием ЭХЯ (I - $\text{Ag}|\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,09}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}|\text{Ag}$; II - $\text{C}|\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,09}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}|\text{Ag}$).

Температурная зависимость проводимости $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,09}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ с использованием ионблокирующего электрода (С) совпала с $\lg\sigma(T)$, измеренной в среде аргона. Доля ионной составляющей проводимости при $t > 500$ °С достигает 0,68 (рис. 12).

Исследование проводимости образца $\text{Bi}_{1,60}\text{Fe}_{0,30}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ от $p(\text{O}_2)$ при 750 °С (рис. 13) выявило, что по мере удаления кислорода из системы, а также при обратной его накачке при $\lg p(\text{O}_2) < -2,5$ проводимость не меняется и соответствует $\sigma = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, при $\lg p(\text{O}_2) = -1,5$ зависимость $\lg\sigma(p(\text{O}_2))$ проходит через минимум и соответствует $\sigma = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. В диапазоне $-2 < \lg p(\text{O}_2) < 0,2$ вид зависимости типичен для соединений, в которых с уменьшением $p(\text{O}_2)$ происходит переход от дырочной к электронному типу проводимости. Мы полагаем, что минимум σ при $\lg p(\text{O}_2) = -1,5$ соответствует ионной проводимости. Доля ионной проводимости составляет 0,35 от общей проводимости.

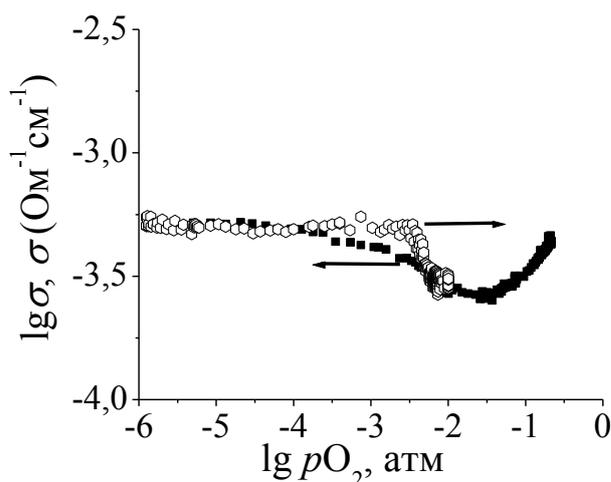


Рис. 13. Зависимость проводимости $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,30}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ от парциального давления кислорода (750 °С).

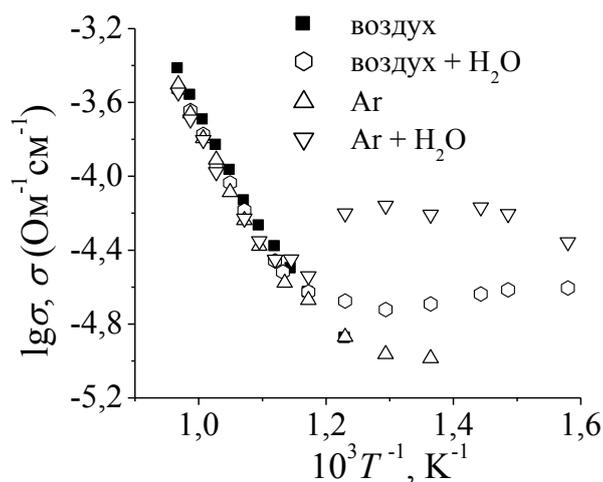


Рис. 14. Проводимость $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,30}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ в разной газовой среде.

То, что в области низкой активности кислорода $\lg p(\text{O}_2) < -2,5$ электропроводность не меняется можно объяснить тем, что не меняется концентрация носителей заряда. Такая ситуация может сложиться, если избыточный отрицательный заряд компенсируется в результате взаимодействия с протоном, источником которых может быть вода, сорбированная образцом [9]. Возможность протонной проводимости подтверждается изменениями в зависимости $\sigma(T)$ во влажной среде (рис. 14). Второй возможный процесс – это

восстановление ионов железа Fe^{3+} до Fe^{2+} . В среде с низким парциальным давлением кислорода при высоких температурах такой процесс вполне вероятен.

ВЫВОДЫ

1. Установлены закономерности синтеза соединений $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Cr}, \text{Fe}$) со структурой пирохлора, устойчивых на воздухе до температур плавления (1200-1225 °C) и в водороде до 350 °C и определены области однофазности ($0,04 \leq x(\text{Cr}) \leq 0,20$, $0,08 \leq x(\text{Fe}) \leq 0,42$). Разработаны методики получения порошков с дисперсностью 100-200 нм и 10-30 нм.
2. Установлены области гомогенности твердых растворов $\text{Bi}_4\text{M}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr}, \text{Fe}$) со структурой слоистого перовскита ($0 < x(\text{Cr}) \leq 0,98$; $0 < x(\text{Fe}) \leq 1,7$) и выявлены их структурные особенности в зависимости от содержания хрома и железа. Для составов с $x(M) \leq 0,50$ структура соединений описывается пространственной группой $B2cb$ с числом слоев $m = 3$ в перовскитовом блоке, при $x(M) \geq 0,6$ образуются соединения с $m = 4$, структура которых соответствует пространственной группе $Fmm2$.
3. Методами ДСК, высокотемпературной рентгенографии выявлены фазовые переходы в $\text{Bi}_4\text{M}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr}, \text{Fe}$, структура слоистого перовскита). Для твердых растворов с $0 \leq x(\text{Cr}) \leq 0,98$ и $x(\text{Fe}) < 0,33$ фазовый переход при $650 \leq t$ (°C) ≤ 670 , а для $x \geq 0,68$ появляется второй фазовый переход при 820 °C в железосодержащих и при 920 °C в хромсодержащих соединениях.
4. Предложена модель распределения атомов хрома и железа в позициях структуры пирохлора, базирующаяся на сопоставлении пикнометрической, рентгенографической плотностей соединений, анализа их рентгенограмм по методу Ритвельда. Установлено, что атомы хрома и железа в $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Cr}, \text{Fe}$) при $x < 0,3$ предпочтительно занимают позиции висмута.
5. На основании магнетохимического исследования установлено состояние окисления хрома и железа ($\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$), влияние их распределения и содержания в замещенных титанатах висмута на обменные взаимодействия и агрегацию атомов. В магнеторазбавленных соединениях $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Cr}, \text{Fe}$) со структурой пирохлора ($x < 0,20$) обменное взаимодействие между

парамагнитными атомами, расположенными в позициях висмута, отсутствует. В $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr}, \text{Fe}$) со структурой слоистого перовскита между атомами хрома и железа проявляется антиферромагнитное взаимодействие с $J = -25 \text{ см}^{-1}$ и -30 см^{-1} соответственно. Для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ установлена агрегация атомов хрома с образованием димеров Cr(III)-O-Cr(III) , удерживающих около себя кислородные вакансии, что обеспечивает их устойчивое распределение в объеме зерен спеченной керамики.

6. Показано, что в слоистом перовските $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr}, \text{Fe}$) замещение титана атомами железа понижает общую проводимость твердых растворов, а замещение хромом – её повышает (до $2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при $750 \text{ }^\circ\text{C}$, $x = 0,98$). Установлено, что в низкотемпературной области доминирует электронная (дырочная) проводимость. Проявление ионной составляющей проводимости, обусловленное изменениями структуры вблизи фазового перехода, начинается с $450 \text{ }^\circ\text{C}$ для всех $\text{Bi}_4\text{Cr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-\delta}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($x < 0,5$) и при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($x > 0,5$). Доля ионной составляющей в $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_{11,15}$ достигает $0,35$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$.
7. Получены зависимости общей проводимости пироксидов $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Cr}, \text{Fe}$) в зависимости от содержания допирующего металла, температуры и парциального давления кислорода. Показано, что увеличение проводимости соединений с увеличением содержания хрома и железа связано с увеличением числа подвижных ионов кислорода O^\cdot . В пироксиде $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Cr}, \text{Fe}$) ионная проводимость проявляется с низких температур, при $750 \text{ }^\circ\text{C}$ её доля составляет $0,4$ для $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,30}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $0,68$ для $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$. При низкой активности кислорода ($p(\text{O}_2) < 3 \cdot 10^2 \text{ Па}$) и при $750 \text{ }^\circ\text{C}$ проводимость не зависит от парциального давления кислорода, что можно объяснить постоянством концентрации носителей заряда, обусловленным вероятными при этих условиях процессами восстановления Fe^{+3} и (или) воды. Обнаружена протонная проводимость в пироксиде $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,30}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Esquivel-Elizondo J.R. $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: it is not what you have read / J.R. Esquivel-Elizondo, B.B. Hinojosa, J.C. Nino // Chem. Mater. — 2011. — V. 23. — P. 4965-4974.
- 2 Aurivillius B. Mixed bismuth oxides with layer lattices II – structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ / B. Aurivillius // Arci. Kemi. — 1949. — V. 1. — P. 499-512.
- 3 Ломанова Н.А. Фазовые состояния в резерве $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BiFeO_3 системы Bi_2O_3 - TiO_2 - Fe_2O_3 / Н.А. Ломанова, В.В. Гусаров // Журн. неорган. химии. — 2011. — Т. 56. — № 4. — С. 661-665.
- 4 Ломанова Н.А. Импедансная спектроскопия поликристаллических материалов на основе фаз Ауривиллиуса системы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BiFeO_3 / Н.А. Ломанова, В.В. Гусаров // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2012. — В. 3. — № 6. — С. 112-122.
- 5 Калинин В.Т. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии / В.Т. Калинин, Ю.В. Ракитин. — М.: Наука, 1980. — 302 с.
- 6 Чежина Н.В. Магнетохимия / Н.В. Чежина // «Физические методы исследования в неорганической химии» под ред. А.Б. Никольского». — М.: Академия, 2006. — С. 212-236.
- 7 Секушин Н.А. Способ представления экспериментальных данных по импеданс спектроскопии / Н.А. Секушин // Электрохимия. — 2009. — Т. 45. - № 11. — С. 1403-1408.
- 8 Takahashi M. Estimation of ionic and hole conductivity in bismuth titanate polycrystals at high temperatures / M. Takahashi, Y. Noguchi, M. Miyayama // Solid State Ionics. — 2004. — V. 172. — P. 325-329.
- 9 Иванов-Шиц А.К. Ионика твердого тела: В 2 т. Том 2. / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. — СПб.: Изд-во С.-Петербур. Ун-та, 2010. — 1000 с.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

- 1 Королева М.С. Синтез и свойства хромсодержащих твердых растворов титаната висмута со структурой типа слоистого перовскита / М.С. Королева, И.В. Пийр, В.Э. Грасс, В.А. Белый, Д.А. Королев, Н.В. Чежина // Известия КНЦ УрО РАН. — 2012. — № 1(9). — С. 24-28.
- 2 Королева М.С. Синтез и свойства хромсодержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора / М.С. Королева, И.В. Пийр, Ю.И. Рябков, Д.А. Королев, Н.В. Чежина // Известия Академии Наук. Серия химическая. — 2013. — № 2. — С. 410-413.
- 3 Пийр И.В. Синтез, структура и импеданс-спектры железосодержащих титанатов висмута / И.В. Пийр, М.С. Королева, Н.А. Секушин, В.Э. Грасс, Ю.И. Рябков // Электрохимия. — 2013. — Т. 49. — № 8. — С. 909-914.
- 4 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.

Материалы конференций:

- 1 Пийр И.В. Синтез и свойства железосодержащих титанатов висмута со структурой слоистого перовскита / И.В. Пийр, М.С. Королева, В.Э. Грасс, В.А. Белый // Материалы Первого международного междисциплинарного симпозиума “Бессвинцовая сегнетопъезокерамика и родственные материалы: получение, свойства, применение”. — г. Ростов-на-Дону. — 2012. — С. 188-192.
- 2 Королева М.С. Синтез и электрические свойства железосодержащих твердых растворов титаната висмута со структурой пироклора / М.С. Королева, И.В. Пийр, Н.А. Секушин, В.Э. Грасс // Сборник материалов III Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы “Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества”. — г. Москва. — 2012. — С. 341-342.
- 3 Королева М.С. Железосодержащие слоистые титанаты висмута: структура, электрические и магнитные свойства / М.С. Королева, И.В. Пийр, Д.А. Королев // Материалы докладов XVI Всероссийской конференции (с международным участием) по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. — г. Екатеринбург. — 2013. — Т. 2. — С. 116 – 118.
- 4 Королева М.С. Оценка фотокаталитической активности наноразмерных порошков металлосодержащих титанатов висмута со структурой типа пироклора / М.С. Королева, А.Г. Краснов, Т.Е. Короткова // Материалы докладов XVI Всероссийской конференции (с международным участием) по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. — г. Екатеринбург. — 2013. — Т. 2. — С. 119 – 120.
- 5 Пийр И.В. Влияние внедренных 3d-металлов на стабильность и структурное разупорядочение замещенных титанатов висмута – пироклоров / И.В. Пийр, М.С. Королева // Материалы докладов XVI Всероссийской конференции (с международным участием) по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. — г. Екатеринбург. — 2013. — Т. 2. — С. 173 – 174.
- 6 Королева М.С. Синтез, электрические и магнитные свойства хромсодержащих твердых растворов титанатов висмута со структурой типа пироклора и слоистого перовскита / М.С. Королева, Д.А. Королев // Материалы 22-й научной конференции Института геологии Коми НЦ УрО РАН “Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента”. — г. Сыктывкар. — 2013. — С. 84-85.
- 7 Малышкина А.В. Исследование диэлектрической дисперсии висмутсодержащих соединений / А.В. Малышкина, М.С. Шашков, Е.В. Барабанова, М.С. Королева, И.В. Пийр // Материалы докладов VIII Всероссийской конференции “Керамика и композиционные материалы” школа молодых ученых ”Наноструктурированные керамические и композиционные материалы”. — г. Сыктывкар. — 2013. — С. 52.
- 8 Shashkov M.S. Examination of dielectric dispersion of complex oxides on the basis of bismuth-containing titanates / M.S. Shashkov, O.V. Malyshkina, E.V. Barabanova, M.S. Korolyova, I.V. Piyir // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. — 2013. — V. 49. — P. 012016.

Тезисы докладов:

- 1 Королева М.С. Структура и электрофизические свойства хромсодержащих твердых растворов титанатов висмута / М.С. Королева, В.А. Белый, В.Э. Грасс, И.В. Пийр // Тезисы докладов I Всероссийской молодежной научн. конф. “Химия и технология новых веществ и материалов”. — г. Сыктывкар. — 2011. — С. 14.
- 2 Королева М.С. Структура и электрические свойства железосодержащих твердых растворов титаната висмута / М.С. Королева, И.В. Пийр, Н.А. Секушин, В.Э. Грасс // Тезисы докладов XI совещания с международным участием “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”. — г. Черноголовка. — 2012. — С. 220-221.
- 3 Пийр И.В. Структурное разупорядочение и ионная проводимость в сложных титанатах висмута со структурой типа пирохлора / И.В. Пийр, М.С. Королева, Н.А. Секушин, Е.Ю. Пикалова // Тезисы докладов XI совещания с международным участием “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”. — г. Черноголовка. — 2012. — С. 82-83.
- 4 Королева М.С. Структура и свойства железосодержащих твердых растворов титанатов висмута со структурой пирохлора / М.С. Королева, В.Э. Грасс // Тезисы докладов II Всероссийской молодежной научн. конф. “Химия и технология новых веществ и материалов”. — г. Сыктывкар. — 2011. — С. 13.
- 5 Королева М.С. Структура и свойства хромсодержащих твердых растворов титаната висмута / М.С. Королева, В.Э. Грасс, И.В. Пийр, Д.А. Королев // Тезисы докладов Всероссийской конференции “Химия твердого тела и функциональные материалы”. — г. Екатеринбург. — 2012. — С. 102.
- 6 Королева М.С. Синтез и свойства хромсодержащих твердых растворов титаната висмута со структурой типа слоистого перовскита / М.С. Королева, Д.А. Королев, В.А. Белый // Тезисы докладов VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам “Менделеев 2013”. — г. Санкт-Петербург. — 2013. — С. 132-134.
- 7 Королева М.С. Синтез и свойства железосодержащих твердых растворов титаната висмута со структурой типа слоистого перовскита / М.С. Королева // Тезисы докладов II Всероссийской (XVII) молодежной научной конференции (с элементами научной школы) “Молодежь и наука на Севере”. — г. Сыктывкар. — 2013. — С. 23-24.
- 8 Королева М.С. Фазовые переходы замещенных титанатов висмута со структурой слоистого перовскита / М.С. Королева, В.А. Белый, И.В. Пийр // Тезисы докладов IV Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов». — г. Сыктывкар. — 2014. — С. 31-33.

В заключение автор хотела бы выразить благодарность Пийр Ирине Вадимовне за научное руководство, сотрудникам Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН и Института химии Коми НЦ УрО РАН, лично Секушину Николаю Александровичу, профессору кафедры неорганической химии СПбГУ Чежиной Наталье Владимировне, за неоценимые советы, замечания и поддержку в процессе подготовки и обсуждения диссертационной работы.

Подписано в печать 15.09.2014 г. Формат 60x84 1/16

Бумага писчая. Печать офсетная. Авт. л. 1,0

Тираж 100 экз. Заказ № 31.

Редакционно-издательский отдел Коми научного центра УрО РАН

167982, ГСП, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48

Тел.: (8212)24-47-79