

ВЛИЯНИЕ СОДОПИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЙ- И МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО НИОБАТА ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА

© 2023 г. И. В. Пийр^{1,*}, М. С. Королева¹, В. С. Максимов^{1,2}

¹ Институт химии Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», ул. Первомайская 48, Сыктывкар, 167000 Россия

² Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина, Сыктывкар, 167005 Россия
*e-mail: ipiir@mail.ru

Поступило в редакцию 25 ноября 2022 г.

После доработки 1 декабря 2022 г.

Принято к печати 2 декабря 2022 г.

В работе методом Печини получен содопированный рутением ниобат висмута $\text{Bi}_{1.5}\text{Cu}_{0.375}\text{Mg}_{0.375}\text{Nb}_{1.45}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_{7-\delta}$ со структурой пирохлора. Методом структурного анализа установлено распределение Ru^{4+} в позициях Nb^{5+} . По данным оптических спектров отражения выявлено уменьшение ширины запрещенной зоны от 2.40 до 2.27 эВ в допированном рутением образце. Показано, что даже незначительное количество рутения приводит к увеличению проводимости на 0.5 порядка относительно недопированного рутением Cu-Mg -замещенного ниобата висмута, обусловленной увеличением электронной составляющей проводимости.

Ключевые слова: замещенный ниобат висмута, содопирование, пирохлор, проводимость

DOI: 10.31857/S00444460X23020178, **EDN:** QCSJDA

Широкий спектр свойств сложных оксидов со структурой типа пирохлора $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ обусловлен многообразием составов и особенностями кристаллического строения вследствие сосуществования двух взаимопроникающих подрешеток $\text{A}_2\text{O}'$ и B_2O_6 [1]. Активно исследуются титанаты [2] и цирконаты [3] редкоземельных элементов, замещенные ниобаты висмута $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_{2x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_7$ с целью получения новых материалов для электрохимических приложений (датчиков, сенсоров, мембран, твердых электролитов, электродных материалов для твердооксидных топливных элементов [4, 5]), а также высокочастотных конденсаторов [6]. Функциональные свойства оксидных пирохлоров зависят от их электронного строения, состояния окисления катионов, дефектности катионных

и анионных подрешеток. Электропроводность оксидных пирохлоров зависит как от природы структурообразующих катионов, так и от типа и количества допанта. Изменение композиционного состава и гетеровалентное допирование позволяет существенно влиять на электрохимические и электрофизические свойства, а также регулировать дефектную структуру.

Титанаты, замещенные ниобаты и танталаты висмута со структурой типа пирохлора, допированные s - и p -элементами, при температурах близких к комнатной являются диэлектриками [7, 8], а при высоком уровне допирования d -элементами становятся полупроводниками [4]. Отдельные представители семейства висмутсодержащих пирохлоров (в частности рутенат висмута) проявля-

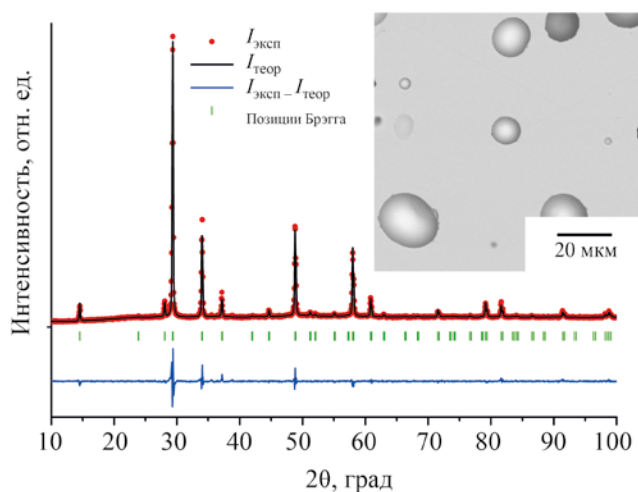


Рис. 1. Результат полнопрофильного анализа рентгенограммы по методу Ритвельда для модели $(\text{Bi}_{1.56}\text{Cu}_{0.33}\square_{0.11})(\text{Cu}_{0.06}\text{Mg}_{0.39}\text{Nb}_{1.51}\text{Ru}_{0.05})\text{O}_{6.995}$ в графической форме. На вставке представлена микрофотография СЭМ для $\text{BCMNO}_{1.45}\text{Ru}_{0.05}\text{O}$ после прокаливании при 1000°C .

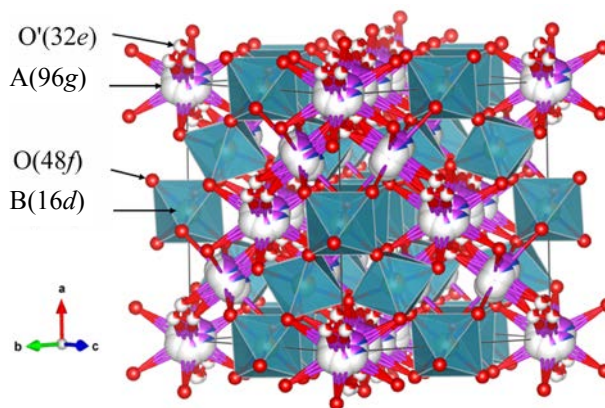


Рис. 2. Структура пирохлора $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ со смещенными позициями атомов A и O'.

ют свойства металлов [9, 10]. В ряде работ показана возможность использования рутената висмута $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ в качестве катодного материала в твердооксидных топливных элементах промежуточной температуры.

Выполненные ранее исследования электрических свойств замещенных магнийсодержащих ниобатов висмута показывают смешанную проводимость в соединениях и подтверждают зависимость доминирования электронного или ионного типа проводимости от природы и количества атомов допирующего элемента [11, 12].

В ранее опубликованной работе [12] нами установлено, что Mg-Cu-замещенный ниобат висмута $\text{Bi}_{1.5}\text{Cu}_{0.375}\text{Mg}_{0.375}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{7-\delta}$ (BCMNO) характеризуется смешанной (электронной, кислородной) проводимостью ($\sigma \approx 5.5 \times 10^{-2}$ при 700°C), причем за счет превалирующего вклада электронной составляющей общая проводимость довольно значительна и наибольшая по величине среди замещенных ниобатов висмута. Коэффициент линейного термического расширения ($3.6\text{--}4.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $50\text{--}400^\circ\text{C}$) близок по величине к значениям для практически важных твердых электролитов [13]. Учитывая стабильность и металлический харак-

тер $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ для повышения электропроводности BCMNO перспективно исследовать содопирование катионом Ru^{4+} составы.

В настоящей работе представлено сравнение электронного поведения изученных ранее замещенных ниобатов висмута и впервые полученного содопированного рутением состава $\text{Bi}_{1.5}\text{Cu}_{0.375}\text{Mg}_{0.375}\text{Nb}_{1.45}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{BCMNO}_{1.45}\text{Ru}_{0.05}\text{O}$). Методом рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии показано, что синтезированный состав является однофазным (рис. 1). Все рефлексы на рентгенограмме соответствуют структуре типа пирохлора (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) (рис. 2). Полнопрофильный анализ, проведенный по методу Ритвельда, выявил распределение атомов рутения в позициях B структуры и смещение атомов A(96g) и кислорода O'(32e) относительно своих идеальных позиций (табл. 1). Смещение обусловлено наличием неподеленной электронной пары $\text{Bi } 6s^2$ [14]. Рассчитанный параметр элементарной ячейки меньше, чем для исходной матрицы BCMNO на 0.15%, что обусловлено величинами ионных радиусов соответствующих катионов [$r(\text{Ru}^{4+})$ 0.620 Å, $r(\text{Nb}^{5+})$ 0.64 Å для координационного числа 6] [15].

Таблица 1. Структурные параметры для пирохлора $\text{BCMn}_{1.45}\text{Ru}_{0.05}\text{O}^a$

Атом	Позиция	x	y	z	$B_{\text{изо}}, \text{\AA}^2$	Заселенность
$(\text{Bi}_{1.56}\text{Cu}_{0.33}\square_{0.11})(\text{Cu}_{0.06}\text{Mg}_{0.39}\text{Nb}_{1.51}\text{Ru}_{0.05})\text{O}_{6.995}$, a 10.5414(3) $\text{\AA}$, ρ 7.00 г/см ³						
Bi/Cu	96g	0.016(2)	0.016(2)	−0.031(2)	2.1(2)	0.78/0.165
Nb/Cu/Mg/Ru	16d	0.5	0.5	0.5	1.9(1)	0.755/0.03/0.195/0.025
O	48f	0.125	0.125	0.4309(8)	0.5(4)	1.00
O'	32e	0.153(8)	0.153(8)	0.153(8)	3.8(9)	0.995
$R_{\text{п}} 3.83\%$, $R_{\text{в}} 5.79\%$, $R_{\text{экср}} 2.60$, $\chi^2 4.94$						

^a x, y, z — координаты атомов, $B_{\text{изо}}$ — изотермический параметр Дебая–Уоллера.

Полученный образец, по данным СЭМ, характеризуется плотностью $\approx 95\%$, не содержит примесей (вставка на рис. 1). По данным рентгеноспектрального микроанализа, локальный состав фазы $\text{Bi}_{1.48}\text{Cu}_{0.36}\text{Mg}_{0.35}\text{Nb}_{1.45}\text{Ru}_{0.06}\text{O}_{7-\delta}$ практически соответствует теоретически заданному составу.

На основании полученных диффузных спектров отражения ряда соединений была выполнена оценка ширины запрещенной зоны, что важно для анализа зависимости типа проводимости от типа содопанта. На рис. 3 представлены в сравнении спектры отражения для пи-

рохлоров $\text{Bi}_{1.5}\text{Cu}_{0.375}\text{Mg}_{0.375}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{7-\delta}$ (BCMNO), а также для Li-содопированного состава $\text{Bi}_{1.4}\text{Li}_{0.1}\text{Cu}_{0.375}\text{Mg}_{0.375}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Bi}_{1.4}\text{Li}_{0.1}\text{CMNO}$). Структурные данные и характеристики для образцов сравнения представлены ранее в работе [12]. Все образцы поглощают в УФ области, край полосы поглощения находится около 650 нм. По данным теоретического DFT-HSE03 расчета для исходной матрицы пирохлора BCMNO установлена возможность прямого электронного перехода с шириной запрещенной щели (E_g) 1.33 эВ для состояния «спин вниз» и 3.42 эВ для состояния «спин вверх» [12]. Экспериментальная оптическая ширина запрещенной зоны составила 2.40 эВ. При замещении катионов висмута атомами лития, а также атомов ниобия атомами рутения происходит уменьшение ширины запрещенной зоны (вставка на рис. 3), вызванные возможным появлением акцепторных уровней при гетеровалентном замещении. Следовательно, следует ожидать увеличения проводимости в содопированных твердых растворах.

Поскольку все рассматриваемые соединения характеризуются достаточно высокой проводимостью, измерения электропроводности выполнялись четырехзондовым методом на постоянном токе. Ранее нами было установлено, что BCMNO является смешанным проводником с электронной (n -типа) и кислородной проводимостью. Методом температурно-программируемого изотопного обмена с CO_2^{18} было показано, что активация кислородного транспорта в этом соединений происходит при $T > 200^\circ\text{C}$ [16]. С помощью квантово-механического расчета выявлено, что в структуре пирохлора миграция кислорода осуществляется по позициям O(48f) [17–19]. По величинам энергии

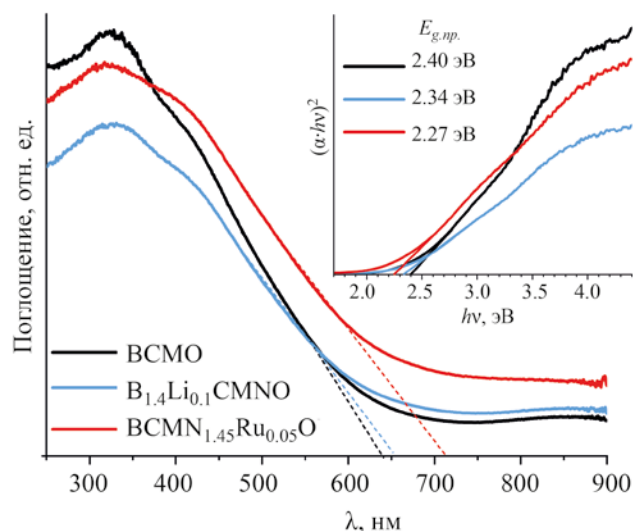


Рис. 3. Диффузные спектры отражения для BCMNO [12], $\text{BCMn}_{1.45}\text{Ru}_{0.05}\text{O}$ и $\text{Bi}_{1.4}\text{Li}_{0.1}\text{CMNO}$ [12]. На вставке представлены зависимости Тауца для прямого разрешенного электронного переходов.

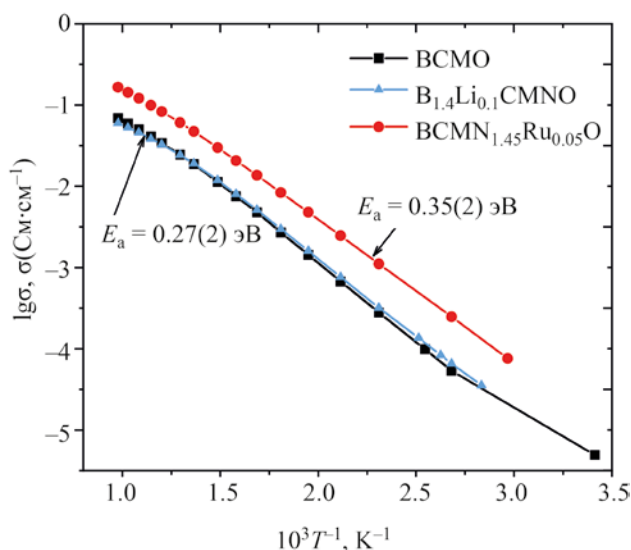


Рис. 4. Зависимость Аррениуса для BCMNO [12], BCMN_{1.45}Ru_{0.05}O и B_{1.4}Li_{0.1}CMNO [12].

активации и удельной проводимости можно сделать вывод о том, что вклад электронной компоненты в общую проводимость в этом соединении доминирует (рис. 4).

В случае литийсодержащего состава B_{1.4}Li_{0.1}CMNO его общая проводимость и вид ее температурной зависимости совпадают с проводимостью BCMNO. Для Li-содержащего образца некоторое уменьшение ширины запрещенной зоны незначительно влияет на электронную составляющую проводимости, а увеличение количества кислородных вакансий O'(32e) вследствие гетеро-валентного замещения (распределение Li⁺ в под-решетке висмута Bi³⁺), не вносят заметного вклада в проводимость.

Кривая проводимости содопированного ниобата висмута BCMN_{1.45}Ru_{0.05}O на зависимости Аррениуса проходит примерно на 0.5 порядка выше относительно BCMNO и B_{1.4}Li_{0.1}CMNO до 1.67×10^{-1} См/см при 750°C. Проводимость BCMN_{1.45}Ru_{0.05}O, по-видимому, в большей степени обусловлена вкладом электронной проводимости вследствие уменьшения ширины запрещенной зоны, на что также указывает величина энергии активации (0.35 эВ). Таким образом, рутений является перспективным допантом с точки зрения

увеличения проводимости замещенных ниобатов висмута, в которых даже минимальное количество атомов рутения (2.5%) в позициях В приводит к значительному увеличению проводимости.

Полученные результаты, указывающие на значительное повышение проводимости Cu-Mg-замещенного ниобата висмута при допировании рутением, открывают широкие перспективы управления проводимости материалов для твердооксидных топливных элементов и являются основанием для более детального исследования рутенийдопированных составов пироксидов. Определение области гомогенности и исследование электрических свойств рутенийсодержащих твердых растворов медь-магнийсодержащих ниобатов висмута, а также составов на основе других замещенных ниобатов висмута перспективно в плане их практического применения как компонента катодных материалов. В этом направлении предполагаются дальнейшие исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом Печини и последующим высокотемпературным прокаливанием получен содопированный ниобат висмута состава Bi_{1.5}Cu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.45}Ru_{0.05}O_{7-δ}. Кристаллогидраты нитратов металлов Bi(NO₃)₃·5H₂O, Mg(NO₃)₂·6H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O (все по 99.9%) и оксиды ниобия Nb₂O₅ (99.99%) и рутения RuO₂ (99.95%) были использованы как прекурсоры. Образцы прокаливали при 650 (5 ч), 850 (5 ч) и 1000°C (20 ч). Методика синтеза детально описана в статье [11].

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK_α-излучение) в диапазоне углов 10–100° (шаг 0.05°, время экспозиции 10 с). Полнопрофильный анализ рентгенограммы по методу Ритвельда проводили с помощью пакета программ FullProf [20]. С помощью энергодисперсионного микроанализатора X-act (Великобритания), совмещенного со сканирующим электронным микроскопом (TESCAN VEGA 3SBU, Чехия), был установлен качественный и количественный состав керамики. Локальный состав фаз полученного образца определяли на предварительно отшлифованной и напыленной углеродом таблетке. Микрофотография образца получена в

режиме упруго-отраженных электронов. Диффузные спектры отражения получали на спектрофотометре Shimadzu UV-2600, оснащённом интегрирующей сферой ISR-2600i. Электрические свойства исследовали четырехзондовым методом на постоянном токе в диапазоне температур 25–750°C в режиме охлаждения. В эксперименте использовали источник постоянного тока MC-1001DC и вольтметр В7-91 (Беларусь). Для измерений готовили балку ($h_1 = h_2 = 0.5$ см; $l = 1.5$ см), в которую методом вжигания (при последней температуре синтеза) прикрепляли две платиновые проволоки. Торцы балки окрашивали Pt-пастой и отжигали при 750°C в течение 30 мин.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Королева Мария Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8060-0334>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Института химии Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения РАН».

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-01058).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. // *Prog. Solid State Chem.* 1983. Vol. 15. P. 55. doi 10.1016/0079-6786(83)90001-8
2. Williford R.E., Weber W.J., Devanathan R., Gale J.D. // *J. Electroceramics*. 1999. Vol. 3. P. 409. doi 10.1023/A:1009978200528
3. Díaz-Guillén J.A., Díaz-Guillén M.R., Padmasree K.P., Fuentes A.F., Santamaría J., León C. // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 179. P. 2160. doi 10.1016/j.ssi.2008.07.015
4. Anantharaman A.P., Prasad H. // *Ceram. Int.* 2020. Vol. 47. P. 4367. doi 10.1016/j.ceramint.2020.10.012
5. Gill J.K., Pandey O.P., Singh K. 2012. Vol. 37. P. 3857. doi 10.1016/j.ijhydene.2011.04.216
6. Da Silva S.A., Zanetti S.M. // *Ceram. Int.* 2009. Vol. 35. P. 2755. doi 10.1016/j.ceramint.2009.03.022
7. Dasin N.A.M., Tan K.B., Khaw C.C., Zainal Z., Lee O.J., Chen S.K. // *Mater. Chem. Phys.* 2020. Vol. 242. P. 122558. doi 10.1016/j.matchemphys.2019.122558
8. Dasin N.A.M., Tan K.B., Zainal Z., Khaw C.C., Chen S.K. // *J. Electroceramics*. 2019. Vol. 43. P. 41. doi 10.1007/s10832-019-00188-1
9. Ehora G., Daviero-Minaud S., Steil C., Gengembre L., Frère M., Bellayer S., Mentre O. // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 7425. doi 10.1021/cm801942c
10. Haas M.K., Cava R.J., Avdeev M., Jorgensen J.D. // *Phys. Rev. (B)*. 2002. Vol. 66. P. 1. doi 10.1103/PhysRevB.66.094429
11. Koroleva M.S., Krasnov A.G., Senyshyn A., Schökel A., Shein I.R., Vlasov M.I., Piir I.V. // *J. Alloys Compd.* 2021. Vol. 858. P. 157742. doi 10.1016/j.jallcom.2020.157742
12. Koroleva M.S., Krasnov A.G., Osinkin D.A., Kellerman D.G., Stoporev A.S., Piir I.V. // *Ceram. Int.* 2022. doi 10.1016/j.ceramint.2022.10.290
13. Shiratori Y., Tietz F., Buchkremer H.P., Stöver D. // *Solid State Ionics*. 2003. Vol. 164. P. 27. doi 10.1016/j.ssi.2003.08.019
14. Hector A.L., Wiggin S.B. // *J. Solid State Chem.* 2004. Vol. 177. P. 139. doi 10.1016/S0022-4596(03)00378-5
15. Shannon R.D. // *Acta Crystallogr. (A)*. 1976. Vol. 32. P. 751. doi 10.1107/S0567739476001551
16. Sadykov V.A., Koroleva M.S., Piir I.V., Chezhina N.V., Korolev D.A., Skriabin P.I., Krasnov A.V., Sadovskaya E.M., Ereemeev N.F., Nekipelov S.V., Sivkov V.N. // *Solid State Ionics*. 2018. Vol. 315. P. 33. doi 10.1016/j.ssi.2017.12.008
17. Krasnov A.G., Kabanov A.A., Kabanova N.A., Piir I.V., Shein I.R. // *Solid State Ionics*. 2019. Vol. 335. P. 135. doi 10.1016/j.ssi.2019.02.023
18. Pirzada M., Grimes R.W., Minervini L., Maguire J.F., Sickafus K.E. // *Solid State Ionics*. 2001. Vol. 140. P. 201. doi 10.1016/S0167-2738(00)00836-5
19. Wilde P.J., Catlow C.R.A. // *Solid State Ionics*. 1998. Vol. 112. P. 173. doi 10.1016/s0167-2738(98)00190-8
20. Rodríguez-Carvajal J. // *Phys. Rev. (B)*. 1993. Vol. 192. P. 55. doi 10.1016/0921-4526(93)90108-I

Effect of Co-Doping on the Electrical Properties of Magnesium- and Copper-Containing Bismuth Niobate with Pyrochlor-Type Structure

I. V. Piir^{a,*}, M. S. Koroleva^a, and V. S. Maksimov^{a,b}

^a *Institute of Chemistry, Federal Research Center “Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences”, Syktyvkar, 167000 Russia*

^b *Pitirim Sorokin Syktyvkar State University, Syktyvkar, 167005 Russia*

**e-mail: ipiir@mail.ru*

Received November 25, 2022; revised December 1, 2022; accepted December 2, 2022

Ruthenium-codoped bismuth niobate $\text{Bi}_{1.5}\text{Cu}_{0.375}\text{Mg}_{0.375}\text{Nb}_{1.45}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_{7-\delta}$ with the pyrochlore structure was obtained by Pechini method. The distribution of Ru^{4+} over Nb^{5+} sites was established by structural analysis. According to the data of optical reflectance spectra, the optical band gap decreases from 2.40 to 2.27 eV for the sample doped with ruthenium. A small amount of ruthenium in the system was found to result in an increase in conductivity by 0.5 orders of magnitude compared to Cu-Mg-substituted bismuth niobate, due to an increase in the electronic component of the conductivity.

Keywords: substituted bismuth niobate, codoping, pyrochlore, conductivity