

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.6.018.42-16

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

$\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ И $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$

© 2024 г. А. В. Климова^{a, b, *}, З. А. Михайловская^b, Е. С. Буянова^a, С. А. Петрова^c

^aУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^bИнститут геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, 620016 Россия

^cИнститут металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: bbglyongchy@gmail.com

Поступила в редакцию 11.06.2024 г.

После доработки 30.08.2024 г.

Принята к публикации 31.08.2024 г.

Статья посвящена синтезу, установлению специфики структуры и электропроводящих свойств катион- и анион-дефицитных шеелитоподобных твердых растворов $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ и $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$, где Φ — катионная вакансия. Установлены области гомогенности твердых растворов, комплексом методов изучены их структурные особенности. С помощью сканирующей электронной микроскопии исследованы размерные характеристики и морфология керамических образцов. Общая электропроводность соединений измерена методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур 400–650°C. Для оценки вклада электронной и протонной компоненты в общую электропроводность твердых растворов измерены электропроводящие характеристики во влажной атмосфере и при различных парциальных давлениях кислорода. Построены и проанализированы аррениусовские зависимости электропроводности от обратной температуры.

Ключевые слова: шеелит, SrMoO_4 , висмут, ванадий, электропроводность, рамановская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X24120109, EDN: IWJLOT

ВВЕДЕНИЕ

Молибдаты общего состава ABO_4 ($A = \text{Ca}$, Sr , Ba или Pb ; $B = \text{Mo}$) относятся к семейству соединений, широко применяющихся в опто-электронной промышленности, например в качестве материалов для различных типов лазеров [1, 2], сцинтилляторов [3] и оптических волокон [4–6]. В этом ряду особый интерес вызывает молибдат стронция SrMoO_4 благодаря его термической и химической стабильности под высоким давлением, стойкости к радиационному старению и широкому диапазону физико-химических свойств [7]. Контролировать и варьировать физико-химические характеристики материалов на основе соединений можно путем изменения их химического состава введением допантов и/или подбором методов синтеза [8–12]. Большое внимание в литературе уделяется исследованию влияния замещения позиции А

кристаллической решетки шеелитоподобных соединений трехвалентными катионами металлов [13–16] на их свойства.

При замещении позиций катионов в соединениях типа ABO_4 могут быть реализованы различные варианты разупорядочения кристаллической решетки: возникновение катионных вакансий в А-подрешетке [17], внедрение дополнительных атомов кислорода [18] или одновременная замена атомов А и В металлами с разными степенями окисления [19].

Например, в работе [13] сольвотермальным методом был получен Fe-замещенный SrMoO_4 . Обнаружено, что введение железа является эффективным методом сужения запрещенной зоны SrMoO_4 за счет сдвига положения зоны проводимости и создания дефектных состояний, позволяющих поглощать видимый свет. Похожее влияние на ширину запрещенной зоны оказало допи-

рование молибдата стронция ионами Ce^{3+} [14]. Авторы отмечают, что ширина запрещенной зоны полученных твердых растворов уменьшилась с 3.95 до 3.48 эВ с увеличением содержания Ce^{3+} в образцах.

Влияние допанта на оптические характеристики $\text{Sr}_{1-x}\text{MoO}_4 : x\text{Er}^{3+}$ ($x = 0.3, 0.5$ и 0.7) рассмотрено в работе [7]. Значения коэффициента поглощения и показателя преломления увеличились с ростом содержания Er^{3+} .

Электропроводящие характеристики $\text{SrMoO}_4 : \text{Dy}$ изучены в работе [20]. По сравнению с исходным соединением электропроводность и энергия активации твердых растворов возрастают. Наибольшая проводимость зарегистрирована у образца $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{MoO}_{4.1} - 1.09 \times 10^{-6}$ См/см, энергия активации составила 1.145 ± 0.046 эВ. Полученные результаты авторы объясняют введением в структуру дополнительных ионов кислорода в ходе допирования.

Воздействие атомов висмута на структуру и свойства SrMoO_4 при замещении подрешетки стронция изучено плохо. Авторами [21] установлено, что полученное соединение состава $\text{Sr}_{0.88}\text{Bi}_{0.08}\text{MoO}_4$ кристаллизуется в структуре шелита с пр. гр. $I4_1/a$. В дальнейшем похожие системы $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{1-2x}\text{MoO}_4$ были изучены в работе [22]. Гидротермальным методом авторы синтезировали $\text{SrMoO}_4 : \text{Bi}^{3+}$, исследования показали уменьшение размера кристаллов, сжатие решетки и сужение запрещенной зоны по сравнению с исходным соединением. В результате легирования Bi^{3+} фотокаталитические характеристики значительно улучшились, что объясняется увеличением количества поверхностно-активных центров из-за замещения стронция ионами висмута.

В дальнейшем оптические свойства и электропроводящие характеристики замещенных только висмутом молибдатов стронция были более подробно изучены в работах [23, 24], а некоторые составы из серии с замещением одновременно висмутом и ванадием получены в [25, 26] и аттестованы по величине электропроводности и как диэлектрические материалы.

Настоящая работа посвящена изучению влияния совместного замещения катионных позиций в молибдате стронция висмутом и ванадием на структуру и электропроводящие характеристики создаваемых катион- и анион-дефицитных шее-литоподобных твердых растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые твердые растворы с общими формулами $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ и $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$, где Φ – катионная вакансия, $x = 0-0.667$ и $y = 0-1$, получали твердофазным методом из исходных оксидов и солей SrCO_3 (ч. д. а.), Bi_2O_3 (ос. ч.), MoO_3 (ос. ч.) и V_2O_5 (ос. ч.). Температуру отжига варьировали в диапазоне $500-700^\circ\text{C}$, время выдержки на каждой стадии составляло 12–24 ч.

Фазовый состав образцов, границы областей существования твердых растворов и их структурные параметры были установлены методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker Advance D8 (ЦКП “Урал-М” ИМЕТ УрО РАН) с детектором Vantec ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, θ/θ -геометрия, интервал углов $2\theta = 6^\circ-120^\circ$, шаг 0.02103° , 200 с/шаг) с помощью программного пакета DIFFRACplus: EVA [27] и базы данных PDF4+ ICDD [28], программы Celref [29]. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Анализ распределения частиц порошков по размерам методом дифракции лазерного излучения проводили на анализаторе дисперсности SALD-7101 Shimadzu.

Анализ микроструктуры спеченных образцов выполняли на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6390LA, оснащенный рентгеновским энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 450 X-Max 80.

Рамановские спектры были получены на спектрометре LabRam HR800 с микроскопом Olympus BX-FM (объектив 50x), He–Ne-лазером (633 нм) и решеткой 1800 штр/мм в геометрии обратного рассеяния.

Для оценки величины общей электропроводности торцевые поверхности спеченных брикетов покрывали мелкодисперсной платиной и исследовали методом импедансной спектроскопии в двухконтактной ячейке с платиновыми электродами в интервале температур $400-650^\circ\text{C}$ в режиме охлаждения на импедансметре Elins Z-3000 (интервал частот 3 МГц–10 Гц). Для анализа полученных годографов импеданса использовали метод эквивалентных схем (Zview software, Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.). Измерение общей электропроводности образцов во влажной атмосфере проводили при изменении температуры в печи, где создавалась определенная влажность

воздуха. Для этого в систему нагнетали воздух, насыщенный водяными парами, т.е. предварительно воздух последовательно пропускали через раствор NaOH, дистиллированную воду и насыщенный раствор KBr. Влажность воздуха в системе составляла ~80%, измерения проводили в режиме нагрева с выдержкой в каждой точке не менее 1 ч. Для измерения электропроводности образцов в атмосфере с различным содержанием кислорода использовали замкнутую систему из двух сопряженных вакуумными шлангами трубчатых печей, в одной из которых был размещен электрохимический насос с YSZ-мембраной, а в другой — ячейка для измерения электропроводности и электрохимический датчик давления кислорода с YSZ-мембраной. Актуальное парциальное давление кислорода (p_{O_2}) контролировали с помощью регулятора Zirconia 318. Значения $\lg p_{O_2}$ [атм] варьировали от -0.68 до -5.0 (режим откачки O_2), а затем от -4.5 до -1.5 (режим обратной закачки O_2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтезированных порошков серий $Sr_{1-1.5x-y}Bi_{x+y}\Phi_{0.5x}Mo_{1-y}V_yO_4$ и $Sr_{1-1.5x}Bi_x\Phi_{0.5x}Mo_{1-y}V_yO_{4-d}$, где $x = 0-0.667$, $y = 0-1$, методом РФА определены концентрационные интервалы существования полиморфных модификаций и границы областей гомогенности твердых растворов (рис. 1). Однофазность образцов $Sr_{1-1.5x-y}Bi_x\Phi_{0.5x}Mo_{1-y}V_yO_{4-d}$ указывает на возможность существования анион-дефицитных

составов в узком концентрационном интервале. Сохранение собственного иону В в шеелитах тетраэдрического окружения по кислороду $[BO_4]^{n-}$ ($B = Mo, V$) может быть реализовано, к примеру, за счет сближения двух полиэдров BO_4 и обобществления одной из вершин $O_3B-O-BO_3$. Такое сближение тетраэдров возможно только в случае общего сжатия элементарной ячейки, что наблюдается для $Sr_{1-1.5x}Bi_x\Phi_{0.5x}Mo_{1-y}V_yO_{4-d}$.

При низких концентрациях допанта висмута все образующиеся твердые растворы кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4/a$). При ее возрастании возникает сверхструктурное упорядочение без смены пр. гр. ($I4/a$), обусловленное полным заселением атомами висмута одной из А-позиций в ячейке (рис. 2). Природа сверхструктурного упорядочения, установленная с помощью полнопрофильного уточнения методом Ритвельда, по-видимому, имеет одинаковый характер для всех исследуемых систем и аналогична серии $Sr_{1-3x}Bi_{2x}\Phi_{0.5x}MoO_4$ ($0.025 \leq x \leq 0.30$), рассмотренной в работе [23]. Следует отметить, что в исследуемых системах, как описывалось в работе [23], координационная гибкость подрешетки молибдена обеспечивает возможность полного заселения $4b$ -позиции ионами висмута благодаря смещению электронной плотности за счет неподеленной электронной пары этого иона, в то время как $16f$ -позиция остается смешанной, т.е. частично занятой как Sr^{2+} , так и Bi^{3+} .

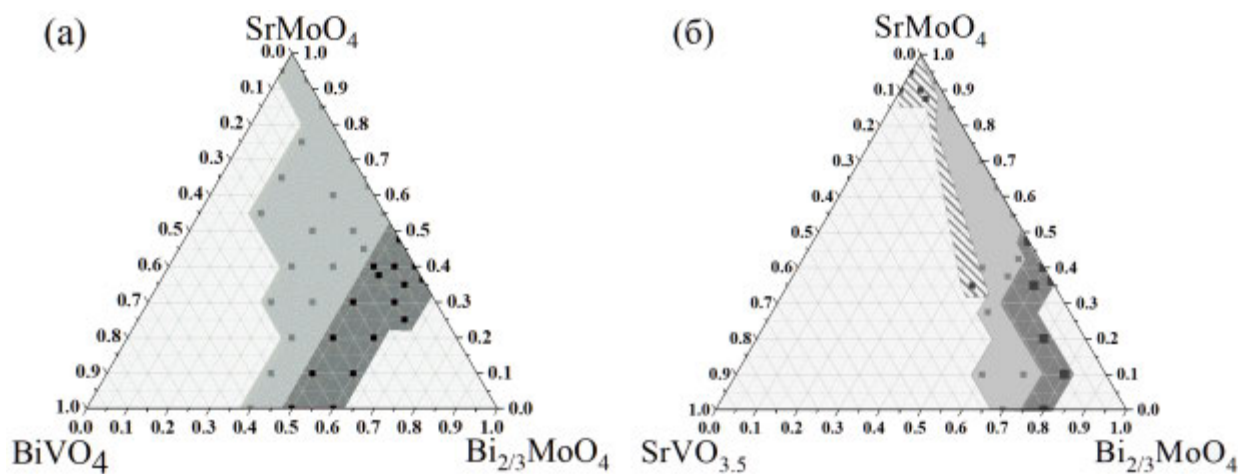


Рис. 1. Обобщенное изображение областей существования твердых растворов со структурой шеелита (серый), со структурой сверхупорядоченного шеелита (темно-серый) и с моноклинно-искаженной структурой шеелита (серый со штриховкой) в системах $Sr_{1-1.5x-y}Bi_{x+y}\Phi_{0.5x}Mo_{1-y}V_yO_4$ (а) и $Sr_{1-1.5x}Bi_x\Phi_{0.5x}Mo_{1-y}V_yO_{4-d}$ (б).

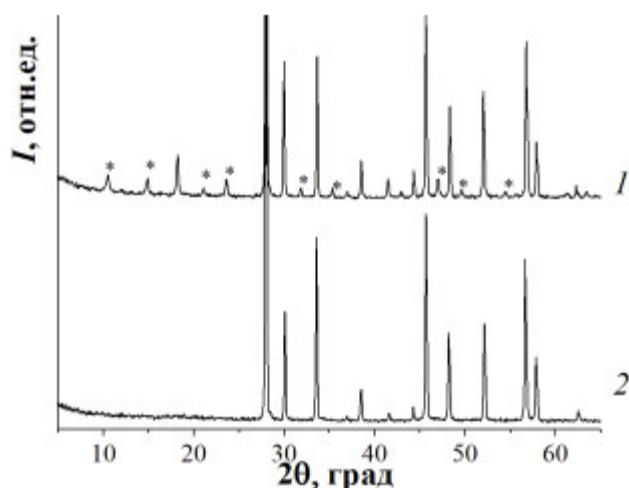


Рис. 2. Фрагменты типичных рентгенограмм образцов серии $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{0.5x}\text{V}_y\text{O}_4$ на примере составов $\text{Sr}_{0.35}\text{Bi}_{0.45}\text{Mo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_4$ (1) и $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.36}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$ (2), звездочки — рефлексы, отвечающие сверхструктурному упорядочению.

Изменение параметров элементарной ячейки твердых растворов соответствует изменению ионных радиусов взаимно замещающих ионов: $r(\text{Sr}^{2+}_{\text{VIII}}) = 1.26 \text{ \AA}$, $r(\text{Bi}^{3+}_{\text{VIII}}) = 1.17 \text{ \AA}$, $r(\text{Mo}^{6+}_{\text{IV}}) = 0.41 \text{ \AA}$, $r(\text{V}^{5+}_{\text{IV}}) = 0.355 \text{ \AA}$ [30]. Совместное допирование висмутом и ванадием приводит к сжатию элементарной ячейки. По динамике изменения параметров элементарной ячейки видно, что основной вклад в изменение объема вносит висмут. При высоких концентрациях висмута данные могут быть получены в рамках тетрагональной симметрии с кратно увеличен-

ными параметрами элементарной ячейки с размерами $a' = \sqrt{5}a$, $V' = 5V$ (рис. 36).

Изменения в структуре образцов при варьировании состава изучены методом рамановской спектроскопии. Спектры комбинационного рассеяния образцов всех составов подобны, но могут значительно отличаться шириной полос (рис. 4а). Для всех изучаемых образцов был произведен фитинг экспериментальных данных в приближении суммы лоренцевых и гауссовых кривых (рис. 4б).

Для соединений, кристаллизующихся в структурном типе шеелита, возможны 26 мод, которые распределяются в виде: $\Gamma = 3\text{Ag} + 5\text{Bg} + 5\text{Eg} + 5\text{Au} + 3\text{Bu} + 5\text{Eu}$, где Ag, Bg и Eg — комбинационно-активные колебания тетраэдра VO_4 [31, 32]. Для серии $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{0.5x}\text{V}_y\text{O}_4$ присутствуют ожидаемые 13 мод в спектрах всех образцов, что хорошо согласуется с литературными данными по родственным системам [31, 32]. При малом содержании ванадия моды колебаний тетраэдра VO_4 отдельно не выявлены, но при максимальном содержании ванадия в спектре могут быть выделены дополнительные моды, относящиеся к этой группе. Низкочастотные колебания (моды 1–6) соответствуют внешним (решеточным) модам связей O–B–O и O–Sr–O. Моды на средних и высоких частотах (7–13) связаны с внутренними колебаниями. Моды изгиба B–O (7–10) расположены на средних частотах (ν_2 и ν_4). Валентные моды B–O (11–13) обнаруживаются на высоких частотах (ν_1

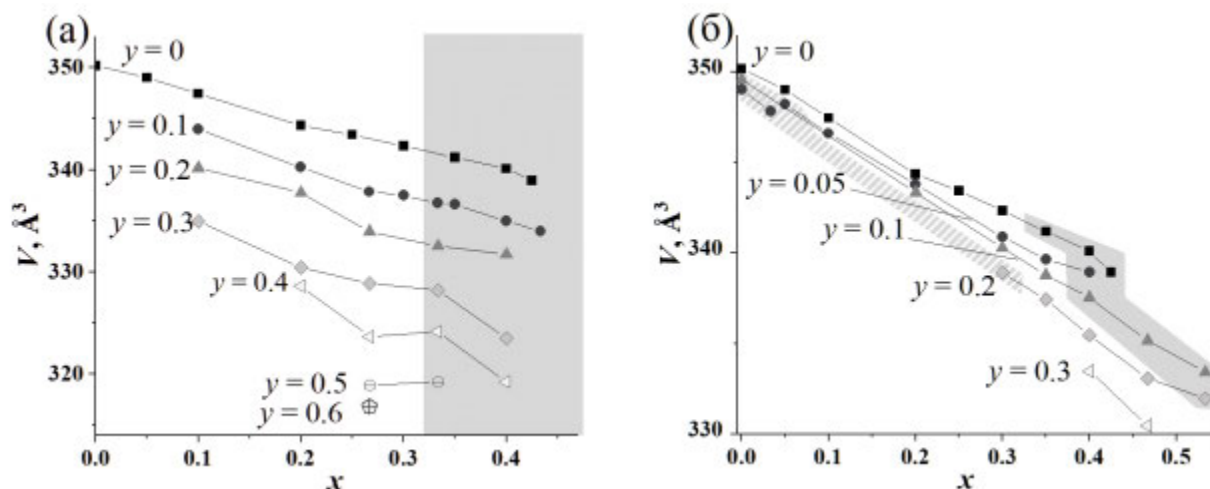


Рис. 3. Зависимости объема элементарной ячейки от концентрации допантов в сериях $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ (а) и $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{0.5x}\text{V}_y\text{O}_4$ (б).

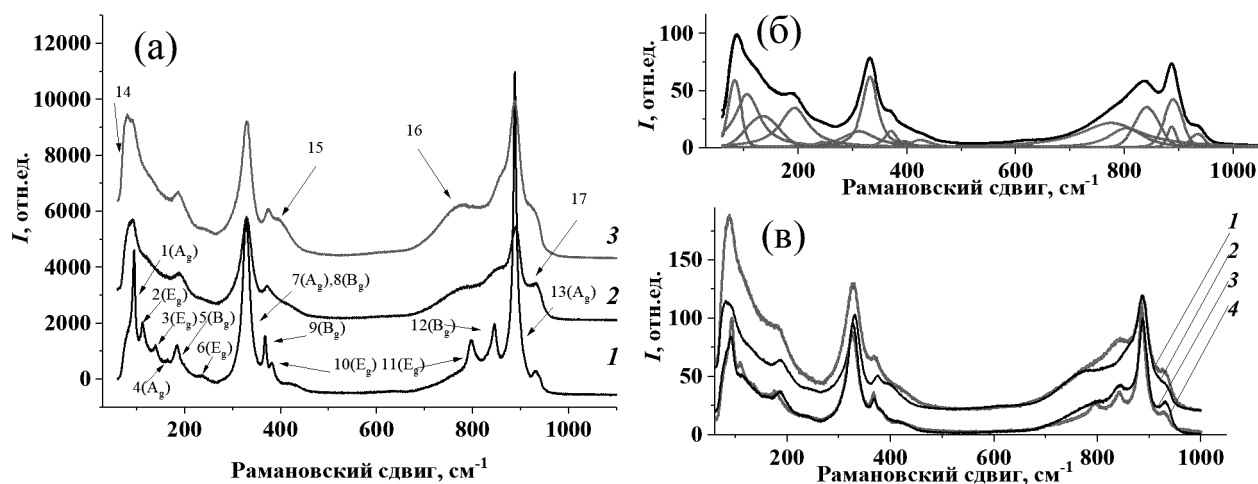


Рис. 4. Рамановские спектры образцов избранных составов: 1 – $\text{Sr}_{0.75}\text{Bi}_{0.2}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$, 2 – $\text{Sr}_{0.45}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$, 3 – $\text{Sr}_{0.25}\text{Bi}_{0.533}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$ (а). Пример обработки рамановского спектра образца состава $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_4$, серым показаны компоненты разложения экспериментальной кривой (б). Сравнение вида рамановских спектров для анион-дефицитных и анион-недефицитных составов: 1 – $x = 0.4$, $y = 0.2$, анион-дефицитный; 2 – $x = 0.4$, $y = 0.2$; 3 – $x = 0.2$, $y = 0.1$, анион-дефицитный; 4 – $x = 0.2$, $y = 0.1$ (в).

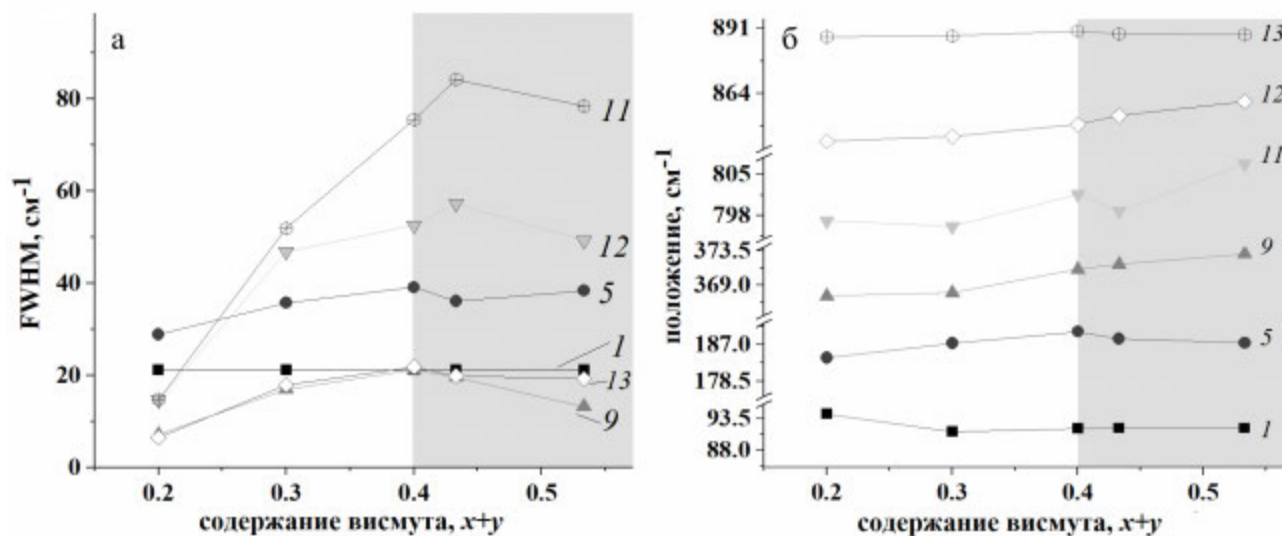


Рис. 5. Изменения ширины (а) и центров (б) линий рамановского спектра образца состава $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{0.5x}\text{V}_{0.5y}\text{O}_4$, где $y = 0.1$, номера кривых соответствуют номерам полос поглощения на рис. 4.

и ν_3) [31, 32]. Внедрение катионных вакансий и допантов Bi и V в структуру SrMoO_4 приводит к уширению полос в рамановском спектре и появлению дополнительных мод: мода 14 при $\sim 70 \text{ см}^{-1}$, мода 15 при $\sim 400 \text{ см}^{-1}$, мода 16 при $\sim 766 \text{ см}^{-1}$ и мода 17 при $\sim 930 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4), это связано с искажением тетраэдров VO_4 при внедрении допантов, описанным ранее [17]. При фиксированном содержании ванадия и одновременном росте концентрации висмута (см. пример серии $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$

на рис. 5) обнаружено монотонное уширение полос для соединений, кристаллизующихся в структуре шеелита. При дальнейшем увеличении содержания висмута, приводящем к сверхструктурному упорядочению, наблюдается тенденция к снижению полуширины линий и минимизация сдвига полос. При этом наибольшему влиянию подвергаются полосы, отвечающие валентным колебаниям, и в меньшей степени – полосы, отвечающие деформационным колебаниям и колебаниям решетки, что говорит о

значительном воздействии висмута на длины связей внутри полиэдра VO_4 . При упорядочении висмут-стронциевой подрешетки происходит резкое снижение этого искажающего фактора, что согласуется с работой [23], где подобная закономерность была показана для семейства $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$.

Рамановские спектры анион-дефицитной серии $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ однотипны и подобны спектрам $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{0.5x}\text{V}_y\text{O}_4$. Сравнение спектров этих двух серий показывает, что при одинаковых значениях параметров x и y (в таких составах содержание ванадия и катионных вакансий одинаковое, а висмута — отличается) полуширина аналогичных полос для анион-дефицитных составов ($\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$) меньше (рис. 4в). Это подтверждает определяющую роль висмута в искажении VO_4 -полиэдров. Кроме того, в спектрах $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ наблюдаются сдвиги полос, относящихся только к трансляционным и деформационным модам, что соотносится с расчетами для дефектных шеелитов, содержащих фрагменты пирамид VO_3 [33]. Вместе со значительным ростом интенсивностей полос трансляционных колебаний это подтверждает предположение о наличии полиэдров VO_3 и/или динамически существующих $\text{O}_3\text{B}-\text{O}-\text{VO}_3$ -групп.

Морфология сколов керамических образцов твердых растворов, отожженных при 650°C , исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 6). На поверхности можно увидеть достаточно плотно прилегающие друг к другу зерна округлой формы. Проведенный энергодисперсионный рентгеновский анализ подтвердил, что во всем исследуемом диапазоне концентраций формируются однородные порошки, межзеренная область не содержит включений посторонних фаз, распределение элементов в образцах равномерное. Размер зерен варьирует в пределах 2–10 мкм, контрастность определяется топографией поверхности образцов.

Для оценки плотности спекания керамических брикетов $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ измерена объемная и рассчитана рентгенографическая плотность образцов. Разница значений рентгенографической ($5.09\text{--}5.39\text{ г/см}^3$) и экспериментальной плотности ($5.04\text{--}5.40\text{ г/см}^3$) нахо-

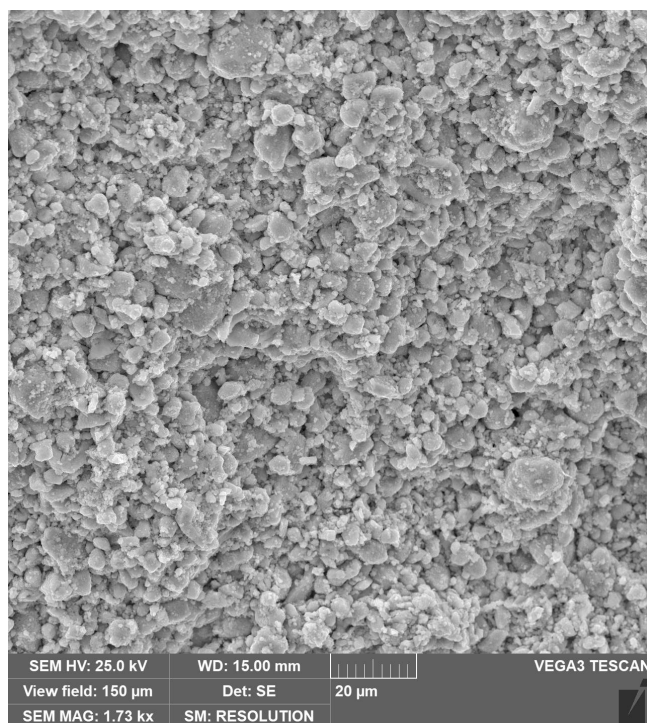


Рис. 6. СЭМ-изображение скола керамики образца $\text{Sr}_{0.95}\text{Bi}_{0.033}\text{Mo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_{3.725}$, спеченного при 650°C .

дится в пределах погрешности измерения. Повышение плотности брикетов с увеличением содержания висмута в составе связано с введением в систему более тяжелого иона висмута и указывает (как и близость значений плотности) на то, что ионы висмута входят в подрешетку стронция.

Общая электропроводность полученных образцов оценена методом импедансной спектроскопии. Вид годографа импеданса, характерный для всех исследуемых твердых растворов, и отвечающая ему эквивалентная схема приведены на рис. 7 для 650 и 550°C .

Годограф импеданса представляет собой полу-круг и не меняет общий вид независимо от тем-

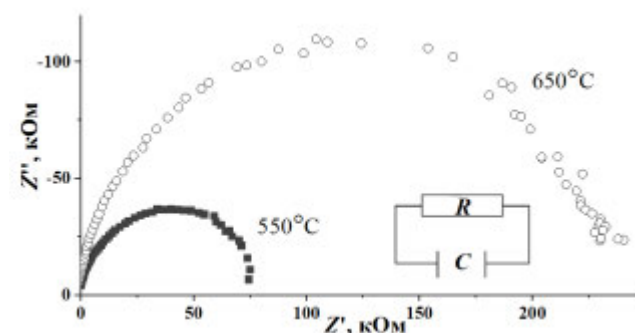


Рис. 7. Годографы импеданса для состава $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_4$ при 650 и 550°C .

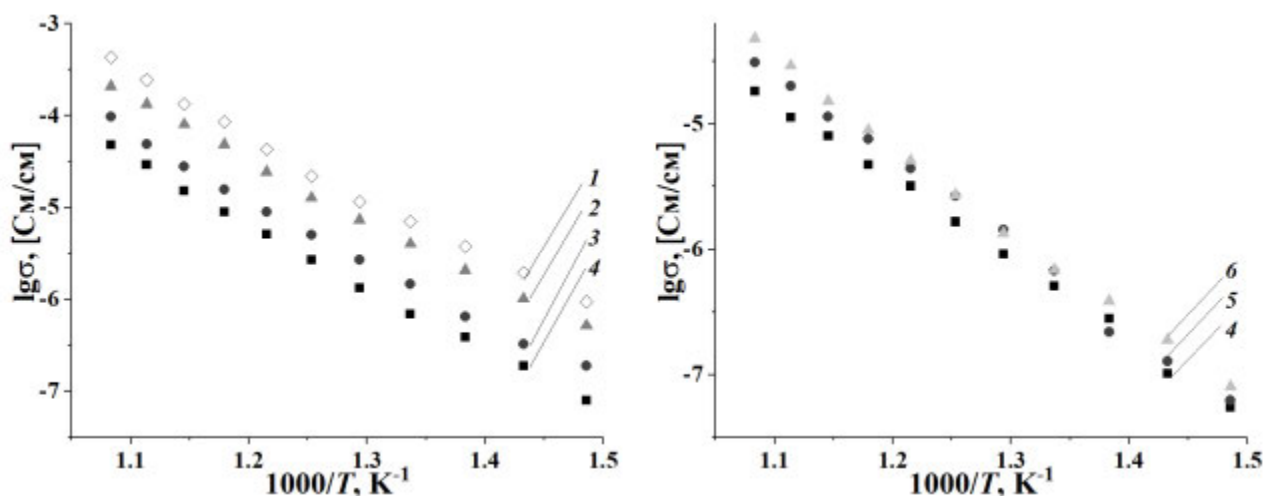


Рис. 8. Температурные зависимости электропроводности для избранных составов системы $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$: 1 – $\text{Sr}_{0.1}\text{Bi}_{0.7}\text{Mo}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_4$; 2 – $\text{Sr}_{0.2}\text{Bi}_{0.633}\text{Mo}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_4$; 3 – $\text{Sr}_{0.3}\text{Bi}_{0.567}\text{Mo}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_4$; 4 – $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_4$; 5 – $\text{Sr}_{0.35}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_4$; 6 – $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_4$.

пературы и состава исследуемых систем. Импедансная диаграмма может быть описана параллельным соединением конденсатора и резистора. Емкость конденсатора в этом случае составляет $\sim 10^{-12} - 10^{-11}$ Ф, что соответствует объемному сопротивлению электролита [34]. По результатам обработки годографов импеданса были построены температурные зависимости электропроводности в аррениусовских координатах, примеры которых представлены на рис. 8.

Общая электропроводность образцов системы $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ незначительно возрастает с увеличением содержания висмута и ванадия. При этом значение $E_{\text{акт}}$ проводимости изменяется от 1.22 до 1.37 эВ при росте концентрации ванадия и фиксированном содержании висмута. Обратная тенденция наблюдается при росте концентрации висмута и фиксированном содержании ванадия. Вероятно, причиной подобных изменений является междоузельный механизм переноса ионов кислорода в $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$, аналогичный механизму в иных шеелитоподобных системах [35]. При изменении состава твердого раствора количество подвижных ионов увеличивается за счет деформации VO_4 , определяемой прежде всего замещением подрешетки стронция висмутом и в меньшей степени – подрешетки молибдена ванадием, как было показано выше. В исследованной области температур все составы системы $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ имеют величину

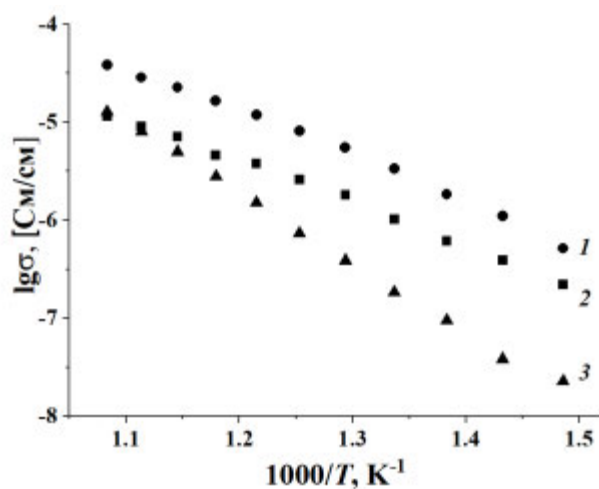


Рис. 9. Температурные зависимости электропроводности избранных составов системы $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$: 1 – $\text{SrMo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_{3.975}$; 2 – $\text{Sr}_{0.95}\text{Bi}_{0.033}\text{Mo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_{3.725}$; 3 – $\text{Sr}_{0.475}\text{Bi}_{0.35}\text{Mo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_{3.975}$.

общей электропроводности в интервале $6.14 \times 10^{-8} - 8.05 \times 10^{-4}$ См/см при 400°C и $1.65 \times 10^{-5} - 1.18 \times 10^{-2}$ См/см при 650°C .

Для анион-дефицитной серии $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ наблюдается противоположная зависимость: общая электропроводность системы падает при введении висмута и ванадия (рис. 9). Вероятной причиной такого поведения может служить возникающая конкуренция различных механизмов возникновения заряда. Анионные вакансии снижают концентрацию междоузельного кислорода, сгенериро-

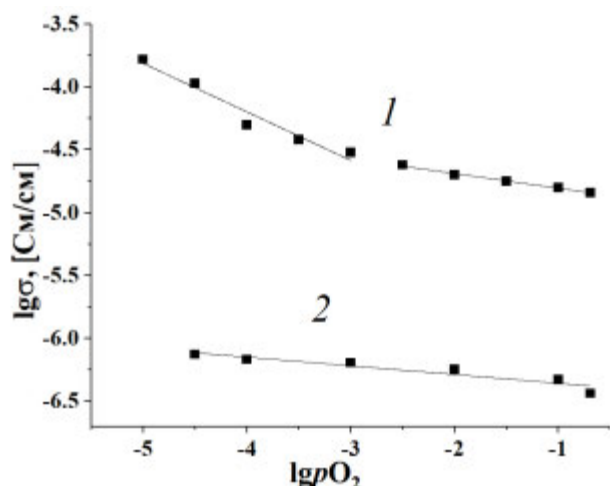


Рис. 10. Зависимость электропроводности $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$ (1) и $\text{Sr}_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{MoO}_4$ (2) от парциального давления кислорода при 650°C .

ванного в результате введения висмута в систему и участвующего в переносе заряда. Общая электропроводность анион-дефицитной системы находится в диапазоне $8.31 \times 10^{-9} - 1.30 \times 10^{-5}$ См/см при 400°C и $1.15 \times 10^{-5} - 4.61 \times 10^{-3}$ См/см при 650°C .

Второй возможной причиной повышения электропроводности $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{V}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ может быть увеличение электронной компоненты проводимости из-за появления на поверхности зерен образцов атомов молибдена в более низких степенях окисления [36, 37]. Для выявления возможного вклада электронной проводимости измерены величины общей электропроводности системы $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ при различном парциальном давлении кислорода $p\text{O}_2$ (рис. 10).

Тангенс угла наклона $\text{tg } \alpha$ прямолинейной зависимости $\lg \sigma = f(\lg p\text{O}_2)$ позволяет оценить наличие вклада электронной компоненты в общую проводимость системы. Для состава $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$ имеются два участка с $\text{tg } \alpha = 0.39$ и 0.12 при низком и высоком давлении кислорода соответственно. На состав $\text{Sr}_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{MoO}_4$ с более низким содержанием висмута изменение $p\text{O}_2$ не оказывает значительного влияния, тангенс угла наклона составляет 0.07 . Тем не менее результаты указывают на наличие электронного вклада в общую проводимость, который растет с понижением $p\text{O}_2$, причем при больших концентрациях висмута рост более существенный. Данный эффект согласуется с поведением молибде-

на или ванадия в молибдатах и ванадатах висмута или кальция, где Mo/V на поверхности зерен может легко и обратимо восстанавливаться [36–38], однако в окислительной атмосфере воздуха их обнаружение затруднительно. При этом более подвижным считается ион кислорода связи $\text{Bi}-\text{O}-\text{Me}$, что также согласуется с полученными нами данными, а именно с увеличением электронного вклада в проводимость при замене стронция на висмут в твердых растворах.

Ранее [39] для родственных шеелитоподобных соединений $\text{Sr}_y\text{La}_{1-y}\text{Nb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{4-d}$ была показана возможность наличия протонной проводимости. Поэтому в настоящей работе проведены оценочные измерения электропроводящих характеристик некоторых составов во влажной атмосфере. Обнаружено, что в области относительно низких температур ($400-500^\circ\text{C}$) наблюдается изменение наклона температурной зависимости электропроводности, что, вероятно, связано с испарением адсорбированной воды. При этом для серии $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{V}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ влияние атмосферы незначительно (<0.3 порядка $\lg \sigma$), однако для анион-дефицитных составов $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{V}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ во влажной атмосфере наблюдается заметное повышение электропроводящих свойств исследуемых соединений (на $0.5-1$ порядка) (рис. 11). Отсюда можно сделать вывод, что для $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{4-d}$,

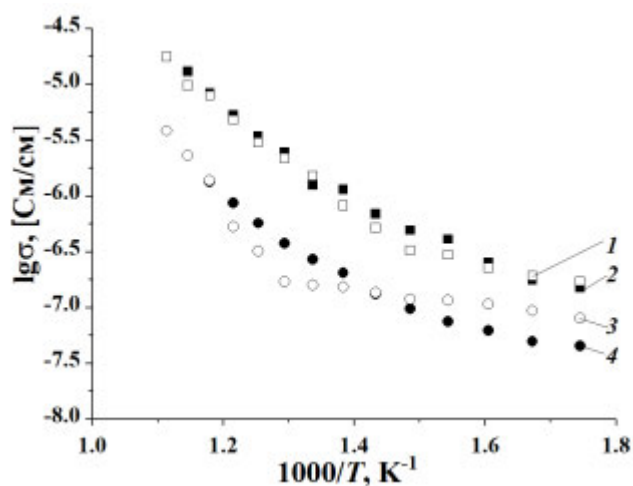
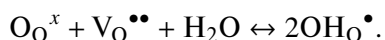


Рис. 11. Электропроводность избранных составов висмут- и ванадий-замещенных молибдатов стронция от обратной температуры в атмосфере влажного и сухого воздуха. 1, 2 – $\text{Sr}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$, 3, 4 – $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_{3.9}$; 1, 3 – влажный воздух, 2, 4 – сухой воздух.

как и для $\text{Sr}_y\text{La}_{1-y}\text{Nb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{4-d}$ [39], протонная проводимость, скорее всего, определяется природой и количеством допанта в В-подрешетке, в данном случае ванадия, и обеспечивается взаимодействием кислородных вакансий, атомов кислорода и адсорбированной воды согласно квазихимическому уравнению



Итогом является локализация протонов на VO_n -полиэдрах. Данное явление в серии $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ может быть интересно с точки зрения поиска новых протонных проводников и требует дальнейшего детального изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом синтезированы твердые растворы $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ и $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$. С помощью РФА определены границы области существования твердых растворов со структурой шеелита (составы с малым содержанием висмута) и сверхструктурно упорядоченного шеелита (составы с большим содержанием висмута). Образование твердых растворов во всех случаях сопровождается линейной зависимостью параметров элементарных ячеек от состава. Рамановская спектроскопия показала существенное влияние висмута на искажение тетраэдров VO_4 , нивелирующееся при упорядочении катионной подрешетки. Зафиксировано повышение общей электропроводности твердых растворов $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ с ростом количества висмута и ванадия в системах. Анионные вакансии в $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ отрицательно влияют на общую проводимость всех составов серии: общая электропроводность образцов падает с увеличением концентрации висмута и ванадия. При понижении парциального давления кислорода электропроводность исследуемых составов растет, электронная компонента проводимости увеличивается с ростом концентрации висмута в системе. Оценен вклад протонной составляющей, показан рост проводимости составов в системе $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ на 0.5–1 порядка во влажной атмосфере, что может быть обусловлено локализацией протонов на полиэдрах VO_n .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании ЦКП “Урал-М” ИМЕТ УрО РАН, КР-спектры получены с использованием оборудования ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках ГБ темы ИГГ УрО РАН №124020300057-6.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Ma J., Tao J. et al. // *Ceram. Int.* 2007. V. 33. № 4. P. 693.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.11.003>
2. Nikl M., Bohacek P., Mihokova E. et al. // *J. Lumin.* 2000. V. 87. P. 1136.
[https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(99\)00569-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00569-4)
3. Errandonea D., Manjon F.J. // *Prog. Mater. Sci.* 2008. V. 53. № 4. P. 711.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.02.001>
4. Sczancoski J.C., Cavalcante L.S., Joya M.R. et al. // *Chem. Eng. J.* 2008. V. 140. № 1. P. 632.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.01.015>
5. Salavati-Niasari M., Shoshtari-Yeganeh B., Bazarganipour M. // *Superlattices Microstruct.* 2008. V. 58. P. 20.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.02.003>
6. Noori E., Bazarganipour M., Salavati-Niasari M. et al. // *J. Cluster Sci.* 2013. V. 24. № 4. P. 1171.
<https://doi.org/10.1007/s10876-013-0607-y>
7. Sujatha R.A., Flower N.A.L., Vinitha G. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 490. P. 260.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.086>
8. Bi J., Wu L., Zhang Y. et al. // *Appl. Catal., B.* 2009. V. 91. № 1. P. 135.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.05.016>
9. Thongtem T., Kungwankunakorn S., Kuntalue B. et al. // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 506. № 1. P. 475.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.033>
10. Li Z., Wang J., Zhang H. et al. // *J. Cryst. Growth.* 2011. V. 318. № 1. P. 679.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.10.207>
11. Cavalcante L.S., Sczancoski J.C., Batista N.C. et al. // *Adv. Powder Technol.* 2013. V. 24. № 1. P. 344.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2012.08.007>
12. Errandonea D., Kumar R.S., Ma X. et al. // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. № 2. P. 355.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.12.010>

13. *Luo J., Bai X., Li Q. et al.* // Nano Energy. 2019. V. 66. P. 104187.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104187>
14. *Elakkiya V., Sumathi S.* // Mater. Lett. 2019. V. 263. P. 127246.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127246>
15. *Benchikhi M., Azzouzi A., Hattaf R. et al.* // Opt. Mater. 2022. V. 132. P. 112802.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112802>
16. *Cui J., Li Y., Li H. et al.* // Microchem. J. 2022. V. 181. P. 107736.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107736>
17. *Guo J., Randall C.A., Zhou D. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. № 16. P. 4459.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.08.020>
18. *Esaka T.* // Solid State Ionics. 2000. V. 136. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00377-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00377-5)
19. *Yang X., Wang Y., Wang N. et al.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2014. V. 25. P. 3996.
<https://doi.org/10.1007/s10854-014-2119-4>
20. *Jena P., Nallamuthu N., Satyanarayana N. et al.* // TechConnect Briefs. 2012. V. 4. P. 176.
21. *Sleight J.A.W., Aykan K., Rogers D.B.* // J. Solid State Chem. 1975. V. 13. № 3. P. 231.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90124-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90124-3)
22. *Wang Y., Xu H., Shao C. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 392. P. 649.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.097>
23. *Mikhaylovskaya Z.A., Pankrushina E.A., Komleva E.V. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2022. V. 281. P. 115741.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115741>
24. *Mikhaylovskaya Z.A., Buyanova E.S., Petrova S.A. et al.* // Chim. Techno Acta. 2021. V. 8. № 2. P. 20218204.
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2021.8.2.04>
25. *Никитина А.А., Михайловская З.А., Князев Н.С. и др.* // Сб. статей Междунар. молодежн. науч. конф. “Физика. Технологии. Инновации”. Екатеринбург: УрФУ, 2020. С. 213.
26. *Климова А.В., Михайловская З.А., Буянова Е.С., Петрова С.А.* // Тр. Кольского научного центра РАН. Сер. Технические науки. 2023. Т. 14. № 3. С. 176.
<https://doi.org/10.37614/2949-1215.2023.14.3.032>
27. High-Performance Scientific Instruments and Solutions for Molecular and Materials Research, as well as for Industrial and Applied Analysis. Bruker AXS GmbH. Karlsruhe. 2017.
28. PDF-4+ JCPDS International Centre for Diffraction Data. Newtown Square. 2016.
29. *Laugier J., Bochu B.* Basic Demonstration of CELREF Unit-Cell refinement software on a multiphase system. Collaborative Computational. Project № 14. London. 2003.
30. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
31. *Vali R.* // Comp. Mater. Sci. 2011. V. 50. № 9. P. 2683.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.04.018>
32. *Hardcastle F.D., Wachs I.E.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 95. № 26. P. 10763.
<https://doi.org/10.1021/j100179a045>
33. *Петров К.И., Полозникова М.Э., Шарунов Х.Т., Фомичев В.В.* Колебательные спектры молибда-тов и вольфрамов. Ташкент: Фан, 1990. 136 с.
34. *Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R.* // Adv. Mater. 1990. V. 2. № 3. P. 132.
<https://doi.org/10.1002/adma.19900020304>
35. *Hoffart L., Heider U., Jorissen L. et al.* // Solid State Ionics. 1994. V. 72. № 2. P. 195.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90146-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90146-5)
36. *Vinke I.C., Diepgrood J., Boukamp B.A. et al.* // Solid State Ionics. 1992. V. 57. № 1–2. P. 83.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90067-Y](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90067-Y)
37. *Ayame A., Uchida K., Iwataya M. et al.* // Appl. Catal., A. 2002. V. 227. № 1. P. 7.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00918-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00918-8)
38. *Friedric M., Karthe W.* // Phys. Status Solidi B. 1980. V. 97. № 1. P. 113.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2220970111>
39. *Brandao A.D., Nasani N., Yaremchenko A.A. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 40. P. 18682.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.146>

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ AND $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ SOLID SOLUTIONS

A. V. Klimova^{a, b, *}, Z. A. Mikhaylovskaya^b, E. S. Buyanova^a, S. A. Petrova^c

^aUral Federal University the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, 620002 Russia

^bThe Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620016 Russia

^cInstitute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620016 Russia

*e-mail: bbgivongchy@gmail.com

The article is devoted to the study of synthesis conditions and structure details of cation- and anion-deficient scheelite-related solid solutions $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ и $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ and their electrical conductive properties. For both series the homogeneity ranges were determined and the structural features were studied by X-ray powder diffraction and Raman spectroscopy. The morphology of ceramic samples was studied by scanning electron microscopy. The total electrical conductivity of the compounds was measured by impedance spectroscopy in the temperature range 400–650°C. To estimate the contribution of the electron and proton components to the total electrical conductivity of solid solutions, the electrical conductive characteristics were measured in a humid atmosphere and at various partial pressures of oxygen. The Arrhenius plots of the electrical conductivity are analyzed.

Keywords: scheelite, SrMoO_4 , bismuth, vanadium, electrical conductivity, Raman spectroscopy