

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТОВ СТРОНЦИЯ И КАЛЬЦИЯ ДОПИРОВАННЫХ ВАНАДИЕМ И ВИСМУТОМ

Соединения со структурой шеелита, отвечающие общей формуле ABO_4 и обладающие разнообразными функциональными характеристиками являются актуальными объектами фундаментальных и прикладных исследований. Одним из механизмов регуляции разнообразных химико-физических свойств является образование катионных вакансий при введении гетеровалентных ионов в А и В подрешетку. При этом варьирование концентраций ионов - допантов позволяет проследить закономерность состав-структура-свойства. Данная работа посвящена исследованию замещенных висмутом и ванадием молибдатов $CaMoO_4$ и $SrMoO_4$, содержащих различное количество допантов и катионных вакансий.

Внедрение трехвалентного иона в катионную подрешетку сложного оксида ABO_4 возможно при образовании кислородно-избыточных фаз типа $A_{1-x}Me^{+3}_xVO^{4+}_{x/2}$ [1-2]; или путем формирования катион-дефицитных фаз $A^{+2}_{1-3x}Me^{+3}_{2x-x}MoO_4$ [3]. При этом катионные вакансии, характер их упорядочения и влияние на искаженность структуры становятся важным фактором в регулировании физико-химических свойств веществ. Поэтому объектами данной работы стали именно катион-дефицитные фазы состава $Ca_{1-3x}Bi_{2x}MoO_4$ и $Sr_{1-1.5x}Bi_{x-0.5x}MoO_4$. Другим путем компенсации избыточного заряда трехвалентного металла является введение однозарядного элемента в подрешетку А или пятизарядного элемента в подрешетку В. И если первый случай довольно хорошо исследован [4], то работ, посвященных второму механизму, крайне мало. Например, для $Me^{+3} = Bi$ описана только серия $Ca_{1-y}Bi_yMo_{1-y}V_yO_4$. Данная работа направлена на восполнение нехватки подобной информации, в частности, о возможности совмещения данных механизмов (с образованием вакансий и через введение пятизарядного иона). Как итог, в настоящей работе синтезированы и исследованы составы: $Ca_{1-3x}Bi_{2x}MoO_4$ ($x=0.2125$); $Sr_{1-1.5x}Bi_{x-0.5x}MoO_4$ ($x \leq 0.5$, $\Delta x=0.05$); $Ca_{1-y-1.5x}Bi_{x+y}Mo_{1-y}V_yO_4$ ($x \leq 0.4$, $\Delta x=0.1$, $y \leq 0.3$, $\Delta y=0.1$); $Sr_{1-y-1.5x}Bi_{x+y}Mo_{1-y}V_yO_4$ ($x \leq 0.4$, $\Delta x=0.1$, $y \leq 0.3$, $\Delta y=0.1$);

Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии в три стадии, температуру повышали ступенчато в диапазоне 823–923 К через каждые 50 К и выдерживали на каждой стадии 10 часов. После каждой стадии синтеза проводили промежуточные перетирания, фазовый состав контролировали методом РФА (с использованием дифрактометра BrukerAdvance D8, ЦКП «Урал-М», ИМЕТ УрО РАН). Типичные рентгенограммы представлены на рисунке 1. Определены концентрационные границы областей гомогенности и границы существования полиморфных модификаций. Рассчитаны параметры элементарной ячейки (см. таблица 1).

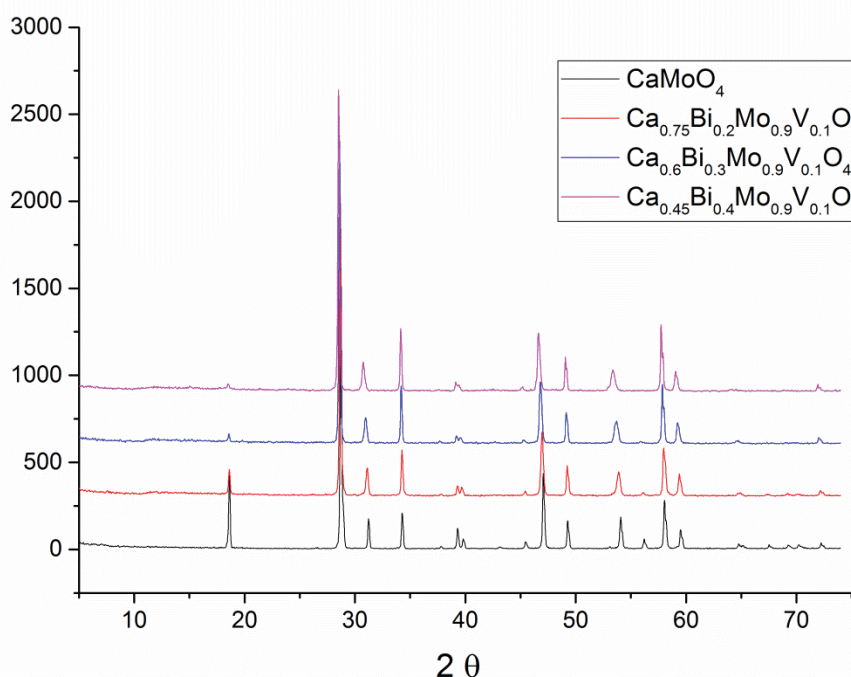


Рис.1. Примеры дифрактограмм образцов серии $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ и матричного соединения CaMoO_4 .

Впервые обнаружено сверхструктурное упорядочение в серии сложных оксидов состава $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ для $x \geq 0.175$. Видно, что введение иона висмута стимулирует рост параметров элементарной ячейки не смотря на введение катионных вакансий, а введение ванадия приводит к уменьшению параметров и объема элементарной ячейки.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек для серий $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ и $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$.

Соединение	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$\text{Ca}_{0.925}\text{Bi}_{0.05}\text{MoO}_4$	5.230	5.230	11.448	313.14
$\text{Ca}_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{MoO}_4$	5.235	5.235	11.461	314.15
$\text{Ca}_{0.70}\text{Bi}_{0.2}\text{MoO}_4$	5.245	5.245	11.495	316.28
$\text{Ca}_{0.55}\text{Bi}_{0.3}\text{MoO}_4$	5.253	5.253	11.554	318.80
$\text{Ca}_{0.475}\text{Bi}_{0.35}\text{MoO}_4$	5.254*	5.254*	11.637	321.34*
$\text{Ca}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$	5.257*	5.257*	11.697	323.70*
$\text{Ca}_{0.75}\text{Bi}_{0.2}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$	5.233	5.233	11.474	314.20
$\text{Ca}_{0.6}\text{Bi}_{0.3}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$	5.237	5.237	11.535	316.29
$\text{Ca}_{0.45}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$	5.245	5.245	11.611	319.40
$\text{Ca}_{0.65}\text{Bi}_{0.3}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_4$	5.223	5.223	11.252	314.44
$\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_4$	5.227	5.227	11.553	315.71
$\text{Ca}_{0.55}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_4$	5.211	5.211	11.593	314.69

*Фазы со сверхструктурным упорядочением; для корректного сравнения параметры a, b и V умножены на $1/\sqrt{5}$ и $1/5$ соответственно.

Проведен денситометрический анализ образцов, показано соответствие теоретической рентгеновской и экспериментально определенной плотности. Электропроводность исследована методом импедансной спектроскопии, рассчитана диэлектрическая проницаемость образцов и тангенс угла диэлектрических потерь. С ростом концентрации допантов наблюдается модификация электропроводящих свойств сложных оксидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Esaka T., Mina-ai T., Iwahara H. Oxide ion conduction in the solid solution based on the scheelite-type oxide PbWO_4 // Solid State Ionics. 1992. V.57. №3–4. P. 319–325.
2. Cheng J., Liu C., Cao W., Qi M., Shao G. Synthesis and electrical properties of scheelite $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MoO}_{4+d}$ solid electrolyte ceramics // Mat. Res. Bull. 2011. V. 46. № 2. P.185–189.
3. J.A.W. Sleight, K. Aykan New von stoichiometric molybdate, tungstate, and vanadate catalysts with the scheelite-type Structure // Solid State Chem. 1975. V. 13. № 3. P. 231–236.
4. Cavalli E. Meschini C., Toncelli A., Tonelli M., Bettinelli M. Optical spectroscopy of Tm^{3+} doped in $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$ crystals // J. Phys. Chem. Solids. 1997. V. 58 P.587–595