

**ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ПОЛИМОРФНЫЕ ПЕРЕХОДЫ  
В ПИРОСТАНАТЕ ВИСМУТА  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$** Л. В. Удод<sup>1,2\*</sup>, М. Н. Ситников<sup>1</sup><sup>1</sup>Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева

Российская Федерация, 660037, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31

<sup>2</sup>Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук

Российская Федерация, 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38

\*E-mail: luba@iph.krasn.ru

*Рассмотрена разработка технологии новых сенсорных материалов, необходимых для газочувствительных приборов, применяемых в ракетостроении. Целью данной работы является изучение влияния допирования разновалентными катионами на кристаллографическую структуру, диэлектрические и электрические свойства пирохлорного соединения  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ , обладающего селективной избирательностью к газам.*

*Методом твердофазного синтеза впервые синтезированы соединения  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{O}_7$ , где  $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Cr}$ ,  $x = 0, 0,05$ , находящиеся сразу в двух полиморфных модификациях – орторомбической и кубической. В твердых растворах  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Cr}_{0,05})_2\text{O}_7$  методом сканирующей калориметрии обнаружено два новых структурных перехода, по сравнению со станнатом висмута  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Ионы  $\text{Mn}^{4+}$  сместили фазовые границы полиморфных переходов в сторону меньших температур, а фазовый  $\alpha \rightarrow \beta$ -переход около 370 К, характерный для  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7$ , где  $x = 0, 0,05$ , подавили почти полностью. Полиморфный переход при  $T = 543$  К для  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05})_2\text{O}_7$  протекает с выделением тепла, в отличие от  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7$ , где  $x = 0, 0,05$ .*

*Исследована взаимосвязь структурных, электрических и диэлектрических свойств. Установлены аномалии в температурной зависимости электросопротивления и диэлектрической проницаемости (мнимой и реальной частями) как в области низких температур, так и при высоких температурах. Эти особенности объясняются в рамках модели мартенситных фазовых переходов. Методом сканирующей калориметрии найдены температуры структурных фазовых переходов, которые коррелируют с аномалиями электросопротивления в интервале температур  $300 < T < 1000$  К для  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7$ ,  $x = 0, 0,05$ .*

*Ключевые слова: полиморфные переходы, диэлектрическая проницаемость, электросопротивление, катионное замещение, дифференциальная сканирующая калориметрия.*

Vestnik SibGAU  
Vol. 16, No. 4, P. 975–982**THE EFFECT OF CATION SUBSTITUTION ON POLYMORPHIC TRANSITIONS  
IN BISMUTH PYROSTANNATE  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$** L. V. Udod<sup>1,2\*</sup>, M. N. Sitnikov<sup>1</sup><sup>1</sup>Reshetnev Siberian State Aerospace University

31, Krasnoyarsky Rabochy Av., Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation

<sup>2</sup>Kirensky Institute of Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

Akademgorodok 50–38, Krasnoyarsk, 660036, Russian Federation

\*E-mail: luba@iph.krasn.ru

*The goal of this work is to develop a new technology of sensor materials required for gas sensing devices used in missile. The aim of this work is to study the effect of doping cations with different valency on the crystallographic structure, dielectric and electrical properties of pyrochlore compound  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  with selectivity to gases. Polycrystalline compounds  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{O}_7$ , where  $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Cr}$ ,  $x = 0, 0.05$  have been synthesized by conventional solid-state reaction. According to the X-ray powder diffraction research, our sample consists of two polymorphs phases: cubic and rhombic. Two new structural transition are found in  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Cr}_{0,05})_2\text{O}_7$  solid solutions by scanning calorimetry, as compared to bismuth pyroostannate  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Ions  $\text{Mn}^{4+}$  leads to shift of phase boundary of polymorphic transitions towards lower temperatures, and the phase  $\alpha \rightarrow \beta$ -transition at about 370 K, which is characteristic for  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7$ , where  $x = 0, 0.05$  is suppressed. The polymorphic transition at  $T = 543$  K for  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05})_2\text{O}_7$  occurs with calorification, in contrast to  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7$ , where  $x = 0, 0.05$ .*

*The relationship between structural, electrical and dielectric properties is investigated. Anomalies in the temperature dependence of electrical resistivity and dielectric permeability (real and imaginary part) as in the low region temperatures as in the high region temperature are found. These features are explained within a model of martensitic*

phase transitions. The temperature of the structural phase transitions correlates with temperature of maximum of the electrical resistivity in the temperature range  $300 < T < 1000$  K for  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7$ ,  $x = 0, 0.05$  was found by scanning calorimetry method.

**Keywords:** polymorphic transitions, dielectric permeability, cation substitution, electrical resistivity, differential scanning calorimetry.

**Введение.** Создание новых материалов с максимально высокой электронной проводимостью является важнейшей проблемой современного материаловедения в связи с разработкой новых источников энергии, преобразующих химическую энергию в электрическую. Такие материалы могут быть использованы для разнообразных электрохимических приложений, включающих мембраны для выделения кислорода, газовые сенсоры. Для этих целей применяют не только простые оксиды металлов, главным образом, переменной валентности, но и их соединения, например  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{SrCeO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ . Одним из направлений применения сенсорных материалов является ракето- и самолетостроение. Так, указанные вещества служат для изготовления сенсоров, устойчивых к радиации, для анализа внешней и внутренней среды космического аппарата, определения физико-химических характеристик планет и их спутников, определения состояния среды технических и жилых модулей космических аппаратов. Для жизнеобеспечения экипажей летательных аппаратов из указанных материалов могут изготавливаться газовые фильтры. Особо перспективными являются полупроводниковые газоаналитические приборы, позволяющие сочетать высокую газовую чувствительность с исключительно малыми габаритами и энергопотреблением.

В связи с этим для дальнейшего прогресса в этой области науки и техники требуется расширить круг материалов, обладающих сенсорными свойствами, и по-новому подойти к решению проблем химических сенсоров на основе оксидов металлов. Одним из подходящих для этих целей является пиростаннат висмута  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ , имеющий ценное практическое применение в газовых сенсорах как датчик на определение угарного газа, аммиака, сероводорода в присутствии других газов [1], поэтому на сегодняшний день изучение его свойств является актуальной задачей. Чувствительные элементы датчиков и мультисенсоров на основе системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{SnO}_2$  [2; 3] работают при температурах нагревателя 100–400 °С.

Пиростаннат висмута  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  относится к семейству пирохлоров с общей химической формулой  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ . В большинстве случаев [4] кристаллическая структура этих соединений относится к кубической с постоянной решетки около 1,0 нм с восемью формульными единицами в элементарной ячейке [5; 6]. Большой А-ион расположен в  $16d$ -позициях и восьмикратно координирован ионами кислорода, в то время как меньший В-ион находится в октаэдрическом окружении кислорода ( $16c$ -позиции) и имеет шестикратную координацию. В соединениях  $\text{A}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  все связи Sn–O эквивалентны, образуют подрешетку  $\text{Sn}_2\text{O}_6$  из  $\text{SnO}_6$ -октаэдров, соединенных кислородным мостиком Sn–O–Sn под углом 135° в зигзагообразные

цепи [7]. Катион  $\text{A}_2$  образует подрешетку  $\text{A}_2\text{O}'$  из цепочек А–О'. Катионы А и В в структуре пирохлоров образуют подрешетку связанных тетраэдров.

Пиростаннат висмута  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  существует в трех кристаллографических фазах: тетрагональной  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  –  $a = 21,328$  Å,  $c = 21,545$  Å, существующей до 90 °С; кубической  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  –  $a = 21,4$  Å, существующей между 90 и 680 °С и кубической гранцентрированной  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  –  $a = 10,73$  Å, существующей выше 680 °С [5; 8]. Возможно также одновременное существование двух полиморфных модификаций в  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  – орторомбической и кубической [9].

Полупроводниковый характер объемной проводимости оксидов металлов в значительной степени определяется дефектностью кристаллической решетки, которую можно целенаправленно изменять, проводя замещения в катионной подрешетке. Это один из доступных методов управляемого влияния на физические свойства базисного соединения, например, влияние легирования 3- $d$ -элементами на магнитные свойства оксидных соединений [10; 11]. В работах [12; 13] показано влияние замещения ионов Sn на ионы 3- $d$ -элементов, Mn и Cr на магнитные свойства.

Парамагнитная температура Кюри, описываемая законом Кюри–Вейсса, для  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Cr}_{0,05})_2\text{O}_7$  [12] определена для участка температур  $0 < T < 40$  К и равна  $\theta \approx 2$  К. Магнитная восприимчивость при температуре 165 К меняет знак с положительного на отрицательный, и при комнатной температуре соединение  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Cr}_{0,05})_2\text{O}_7$  является диамагнетиком, что объясняется делокализацией электронов на наномасштабах в окрестности ионов хрома, аналог химического фазового расслоения. Полевая зависимость магнитного момента при  $T = 4,2$  К имеет нелинейный характер, и лучшее согласие с экспериментальными данными  $M(H)$  при описании функцией Бриллюэна  $M/N_{\text{Ав}}\mu_{\text{В}} = SB_{\text{S}}(gS\mu_{\text{В}} H/k_{\text{В}}T)$  достигается для спина иона хрома,  $S = 3/2$ ,  $N_{\text{А}}$  – число Авогадро,  $g = 2$  –  $g$ -фактор,  $S = 3/2$  – спин,  $k_{\text{В}}$  – постоянная Больцмана. Магнитные измерения подтверждают трехвалентный характер ионов хрома.

Наличие ионов хрома в трехвалентном состоянии наблюдалось в кристаллах  $\text{LiNdO}_3$  [14]. При вхождении в ниобиевый октаэдр ион  $\text{Cr}^{3+}$  вызывает деформацию этого октаэдра, которая может происходить двумя путями [15]: как с изменением положения кислородных ионов возле неподвижного  $\text{Cr}^{3+}$ , так и в результате смещения  $\text{Cr}^{3+}$  из положения  $\text{Nb}^{5+}$  к центру октаэдра. В работе [14] экспериментальными и теоретическими данными подтверждена деформация ниобиевого октаэдра при вхождении в него трехвалентного иона хрома. Чтобы соблюдалась зарядовая нейтральность в  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Cr}_{0,05})_2\text{O}_7$ , замещение ионов  $\text{Sn}^{4+}$  на  $\text{Cr}^{3+}$ , возможно, происходит по следующей схеме:  $3\text{Sn}^{4+} \rightarrow 4\text{Cr}^{3+}$ , подобная схема реализуется

в соединениях системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--SnO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$  [16]. В этой работе показано, что  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  занимают В-позиции, и зарядовая нейтральность осуществляется следующим образом:  $3\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Nb}^{5+}$ .

Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05})_2\text{O}_7$  [13] имеет аномалию при температуре  $T = 155$  К. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости описывается законом Кюри–Вейсса в интервале  $0 < T < 150$  К, и парамагнитная температура Кюри на этом участке имеет слабо отрицательное значение  $\theta = -0,7$  К. Кривая полевой зависимости магнитного момента при температуре  $T = 4,2$  К, также как и для  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Cr}_{0,05})_2\text{O}_7$ , имеет нелинейный характер. Характер поведения экспериментальной кривой имеет тенденцию к насыщению, что согласуется с теоретическими расчетами с использованием функции Бриллюэна  $M/N_A \mu_B = CgS\mu_B / (k_B T)$  для иона  $\text{Mn}^{+4}$  со спином  $S = 3/2$ .

В данной работе для решения проблемы увеличения чувствительности, селективности, стабильности химических сенсоров нами синтезирован ряд соединений на основе пиростанната висмута  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{O}_7$ , где  $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Cr}$ ,  $x = 0, 0,05$ , изучены структурные, диэлектрические и электрические свойства.

**Синтез и дифференциальная сканирующая калориметрия.** Синтез соединений  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{O}_7$ , где  $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Cr}$ ,  $x = 0, 0,05$ , осуществлялся методом твердофазной реакции по следующей схеме:



и подробно описан в [9; 12; 13]. Согласно рентгеноструктурному анализу при комнатной температуре образцы соответствуют химической формуле  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и находятся в двух полиморфных модификациях, кубической и орторомбической, сосуществующих одновременно, причем кубическая фаза по процентному соотношению превосходит орторомбическую.

Структурные переходы, протекающие в соединениях, сопровождаются выделением или поглощением тепла, и определить их можно, используя метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Комплексный термический анализ образцов  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{O}_7$ , где  $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Cr}$ ,  $x = 0, 0,05$ , проведен на установке STA 449 C Jupiter (фирмы NETZSCH), совмещенной с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos (фирмы NETZSCH) для анализа газов, выделяющихся при нагревании образцов. Данная методика сочетает одновременное фиксирование изменения массы (термогравиметрия, TG) и тепловых потоков (дифференциальная сканирующая калориметрия, DSC). Исследования выполнялись в платиновые тиглях с крышками, имеющими отверстия, в температурном интервале 310–1073 К – в режиме нагревания и 1073–523 К – охлаждение в динамической атмосфере аргона со скоростью потока 40 ml/min. Скорость нагревания и охлаждения составляла 10 grad/min. Кривые DSC (рис. 1) для  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  (рис. 1, а, кривая 1) и  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Cr}_{0,05})_2\text{O}_7$  (рис. 1, б, кривая 1) имеют несколько эндотермических пиков при нагревании образцов.

Проведенный масс-спектрометрический анализ газов, выделяющихся при нагревании  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Cr}_{0,05})_2\text{O}_7$ , показал, что при сканировании по массовым числам кислородсодержащих ионов (16–18, 32) изменения интенсивности сигналов не обнаружено. На кривой DSC нагревания  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  (кривая 1, рис. 1, а) наблюдаются три эндотермических эффекта при температурах 370, 548, 872 К. При последующем охлаждении  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  (кривая 2, рис. 1, а) на кривой DSC присутствует только один пик при температуре 865,4 К. Наличие пиков на кривой DSC свидетельствует о прохождении фазовых переходов. Известно, что станнат висмута  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  претерпевает ряд полиморфных переходов:  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  – термодинамически стабильная фаза при комнатной температуре, в диапазоне 130–630 °С существует  $\beta\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ , а выше 630 °С преобладает кубическая гранецентрированная  $\gamma\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  фаза. Наш образец, согласно данным рентгеноструктурного анализа, при комнатной температуре [9] уже находится в двух кристаллографических полиморфных модификациях – кубической и орторомбической, поэтому фазовый  $\alpha \rightarrow \beta$ -переход около 370 К растянут по температуре. Следующий эффект, протекающий с поглощением теплоты при 548 К, говорит еще об одном фазовом переходе, при котором орторомбическая фаза полностью переходит в кубическую. В окрестности этой температуры обнаружены аномалии в температурных зависимостях мнимой части диэлектрической проницаемости и электросопротивления  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  [9]. Третий четко выраженный эндотермический пик при  $T = 872$  К является обратимым, на кривой DSC охлаждения (кривая 2, рис. 1, а) имеется соответствующий экзотермический пик при  $T = 865$  К. Теплота, выделяемая при этом,  $Q = 0,48$  Дж/г, близка по своему значению теплоте, поглощаемой при нагревании,  $Q = -0,54$  Дж/г. Близость значений температур и теплот превращения третьего эффекта позволяет интерпретировать его как обратимый фазовый переход, при котором существует кубическая фаза  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ .

Результаты исследования DSC нагревания образца  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Cr}_{0,05})_2\text{O}_7$  представлены на рис. 1, б, кривая 1, где имеются несколько эндотермических максимумов при температурах 367, 473, 553, 646 К, коррелирующих с аномалиями температурной зависимости удельного электросопротивления. Соответствие температур пиков  $T = 367, 553$  К для  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Cr}_{0,05})_2\text{O}_7$  и  $T = 370, 548$  К для  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  говорит об их одинаковой природе, фазовом структурном переходе в  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазу и из орторомбической фазы в кубическую. Наличие еще двух эндотермических пиков, возможно, связано с образованием локальных деформаций орторомбической и кубической структур, которые не коррелированы между собой и не обнаруживаются в рентгеноструктурном анализе, но в транспортных свойствах они могут проявиться. Обратный ход кривой DSC, охлаждение, выявили плохо выраженные экзоэффекты при температурах 924 и 977 К.

Кривая DSC нагревания  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05})_2\text{O}_7$  (рис. 1, кривая 2), имеет отличия от экспериментальных результатов для  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Cr}_{0,05})_2\text{O}_7$ . Влияние ионов марганца проявилось в смещении границ

полиморфных переходов, что выразилось в отсутствии эндотермического пика при  $T = 367\text{--}370\text{ K}$ , наблюдаемых в  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_{0,05})_2\text{O}_7$ ,  $x = 0, 0,05$ . В области температур  $548\text{ K}$  для  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и  $553\text{ K}$  для  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Cr}_{0,05})_2\text{O}_7$  наблюдается эндотермический тепловой эффект, а для  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05})_2\text{O}_7$  – экзотермический. Близость температур и характер этих эффектов говорит об их одинаковой природе и соответствует структурному переходу из орторомбической фазы в кубическую.

Для  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_{0,05})_2\text{O}_7$ ,  $x = 0, 0,05$ , полиморфное превращение из орторомбической в кубическую фазу сопровождается поглощением тепла и описывается эндотермическим эффектом при температуре  $T = 534\text{ K}$ . При легировании стannата висмута марганцем образующийся твердый раствор  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05})_2\text{O}_7$ , вероятно, находится в метастабильном состоянии и содержит избыточную энергию, которая выделяется при переходе в равновесную кубическую фазу. Поэтому в данном случае мы наблюдаем экзотермический

эффект при температуре  $T = 534\text{ K}$  для полиморфного превращения орторомбической фазы в кубическую.

**Диэлектрические свойства.** Исследования диэлектрической проницаемости были выполнены на установке LCR-829 METER в температурном интервале  $100\text{--}500\text{ K}$  на частоте  $100\text{ kHz}$ .

Для образца  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  характерен рост диэлектрической проницаемости с ростом температуры (рис. 2). На температурной зависимости реальной части диэлектрической восприимчивости  $\text{Re}(\epsilon)$ , изображенной на рис. 2, *a*, наблюдается максимум в окрестности температуры  $450\text{ K}$  и изменение угла наклона  $\text{Re}(\epsilon)$  ( $T$ ) при  $200\text{ K}$ . Температурная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости  $\text{Im}(\epsilon)$  (рис. 2, *б*) имеет несколько изломов, хорошо проявляются максимумы при температурах около  $200, 340$  и  $450\text{ K}$ .

Температурная аномалия диэлектрической проницаемости в районе  $340\text{ K}$  коррелирует с началом экзотермического эффекта на кривой DSC (рис. 1, *a*), соответствующей  $\alpha \rightarrow \beta$ -переходу.

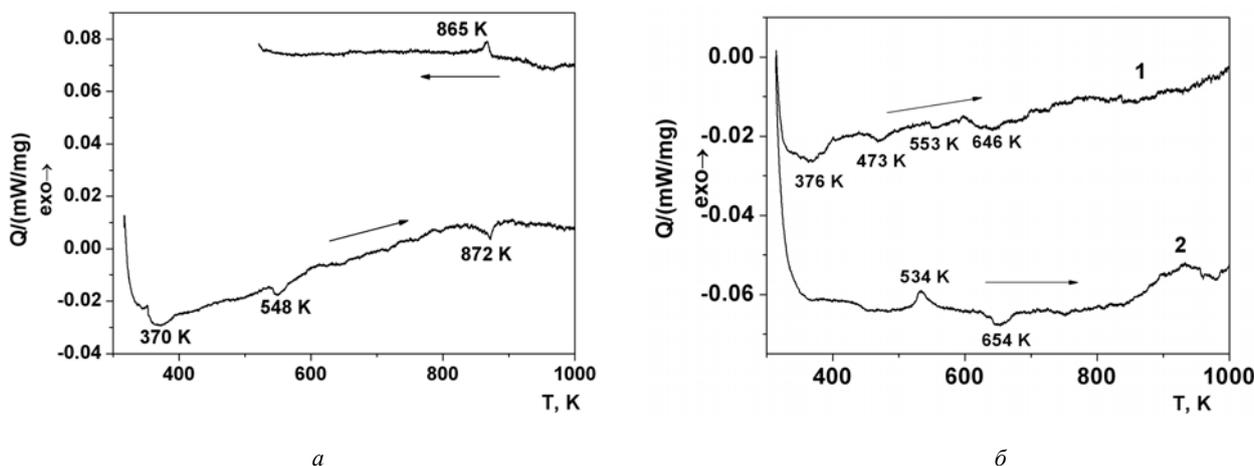


Рис. 1. Дифференциальная сканирующая калориметрия: *a* – кривые DSC для  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ; *б* – кривая 1 – DSC для  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Cr}_{0,05})_2\text{O}_7$ , кривая 2 – DSC для  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05})_2\text{O}_7$

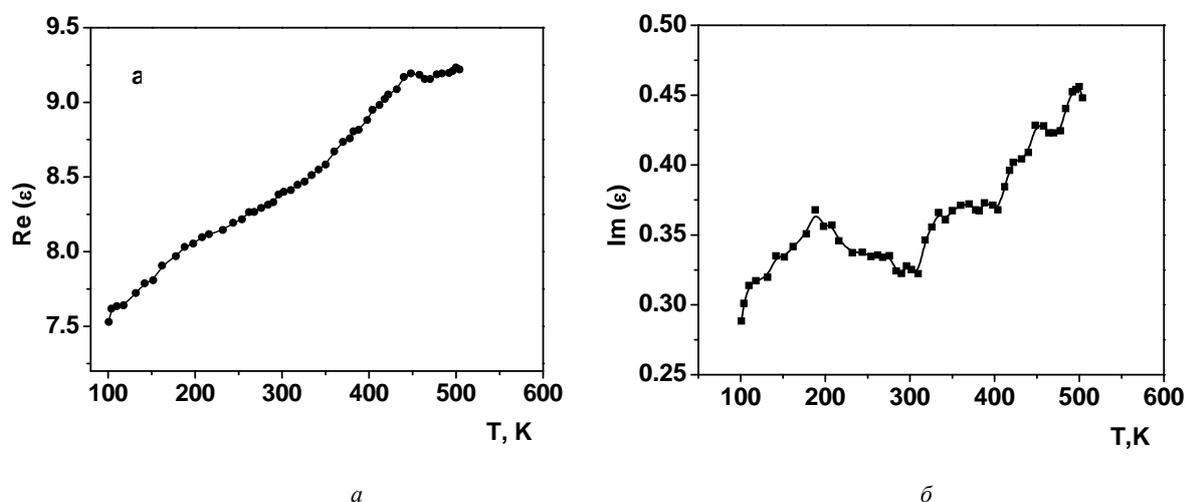


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  на частоте  $\omega = 100\text{ kHz}$ : *a* – реальная часть; *б* – мнимая часть

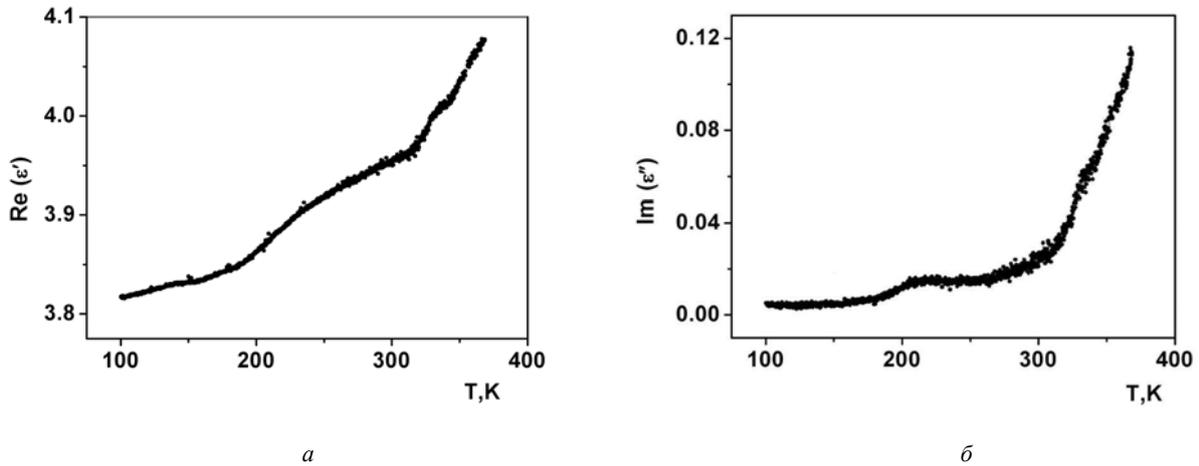


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Cr}_{0,05})_2\text{O}_7$  на частоте  $\omega = 100 \text{ kHz}$ : *a* – реальная часть; *б* – мнимая часть

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_{0,05})_2\text{O}_7$  имеет нелинейный характер, с ростом температуры наблюдается рост диэлектрической проницаемости (рис. 3). Реальная часть (рис. 3, *a*) диэлектрической проницаемости имеет аномалию в интервале температур 200–300 К и резкий подъем от  $T = 310 \text{ K}$ . Мнимая часть (рис. 3, *б*) диэлектрической проницаемости имеет точку перегиба при  $T = 205 \text{ K}$  и резкий рост от  $T = 313 \text{ K}$ . При температуре  $T = 330\text{--}340 \text{ K}$  как для реальной, так и для мнимой частей температурной зависимости диэлектрической проницаемости зафиксирована ступенька, для мнимой части она слабо выражена, что соответствует началу экзотермического эффекта на кривой DSC (рис. 1, *б*, кривая 1).

Диэлектрическая проницаемость  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05})_2\text{O}_7$  монотонно растет с увеличением температуры. Температурные зависимости реальной  $\text{Re}(\epsilon)$  и мнимой  $\text{Im}(\epsilon)$  частей диэлектрической проницаемости имеют небольшой максимум около  $T = 350 \text{ K}$ .

**Электрические свойства.** Для исследования фазовых границ полиморфных переходов в  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{O}_7$ , где  $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Cr}, x = 0, 0,05$ , была выбрана методика измерения температурной зависимости электросопротивления. Данная методика наглядно отражает происходящие в материале фазовые превращения. Измерение электрических свойств выполнены четырехзондовым методом на установке Multimeter 344 10A Agilent Technologies в температурной области 300–900 К.

На кривой температурной зависимости удельного электросопротивления  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  (рис. 4) наблюдается резкое падение от  $\rho \sim 10^8 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$  до  $\rho \sim 10^5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$  в интервале температур 200–330 К, причем при 245–290 К имеются аномалии. В интервале температур 330–600 К имеется широкий максимум около 450 К [17]. Минимум электросопротивления,  $T = 330 \text{ K}$ , коррелирует с тепловым экзотермическим эффектом DSC в районе температуры 370 К (рис. 1, *a*), соответствующим  $\alpha \rightarrow \beta$ -переходу.

Величина энергии активации  $\Delta E_1 = 0,23 \text{ eV}$  рассчитана из температурной зависимости  $\lg(\rho/10^3 T)$ ,

описываемой линейной функцией  $\lg \rho = \lg \rho_{01} + (\Delta E_1/k_B T)$ , где  $k_B$  – постоянная Больцмана. Уменьшение величины энергии активации, по сравнению с теоретическими данными [8], обусловлено примесным типом проводимости.

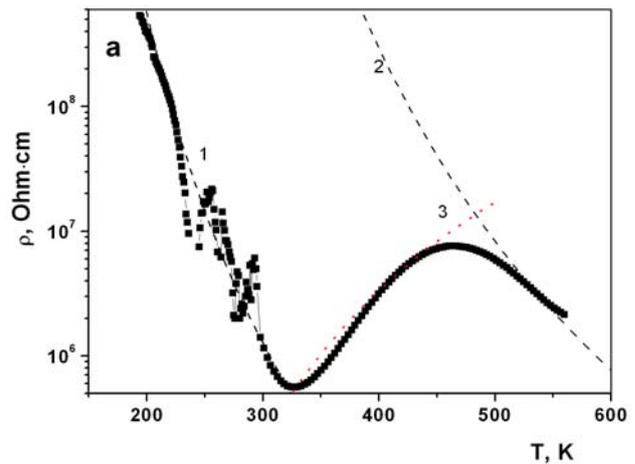


Рис. 4. Температурная зависимость удельного электросопротивления  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ : 1 –  $\rho = \rho_{01} \exp(\Delta E_1/k_B T)$ , 2 –  $\rho = \rho_{02} \exp(\Delta E_2/k_B T)$ , 3 –  $\rho = \rho_0 \exp(\Delta E/k_B T)$  с  $\rho_0 = 5 \cdot 10^5$ ,  $\Delta E = 0,28 \text{ eV}$ ,  $\rho_{01} = 6,2 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ ,  $\Delta E_1 = 0,23 \text{ eV}$ ,  $\rho_{02} = 5,2 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ ,  $\Delta E_2 = 0,51 \text{ eV}$

Отклонение сопротивления от экспоненциальной зависимости подобно поведению электросопротивления в сплавах Гейслера системы  $\text{Ni}_2\text{MnX}$  ( $X = \text{Ga}, \text{Sn}, \text{In}, \text{Co}$ ) [18; 19] и связывается с тем, что на участке температур 200–450 К в  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  происходит мартенситный переход из орторомбической фазы в кубическую. Наличие резких аномалий на этом участке говорит о том, что в структуре имеются домены в виде зерен с различной ориентацией в образце. Такая схема характерна для мартенситных переходов как металлов, так и полупроводников. Например, поликристаллический  $\text{La}_{0,275}\text{Pr}_{0,35}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$  [20] при температуре 300 К имеет кубическую кристаллическую решетку,



**Заключение.** В соединениях  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{O}_7$ , где  $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Cr}, x = 0, 0,05$ , обнаружено наличие одно-временного двухфазного состояния с орторомбической и кубической структурой при комнатной температуре. Полиморфные переходы и переход из орторомбической в кубическую фазу сопровождаются максимумами в температурном поведении электросопротивления, вызванными перестройкой электронной структуры. Установлена взаимосвязь между видом замещающего иона и его структурными, диэлектрическими и электрическими свойствами. В твердых растворах  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Cr}_{0,05})_2\text{O}_7$  методом сканирующей калориметрии обнаружено два новых структурных перехода, по сравнению со станнатом висмута  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Ионы  $\text{Mn}^{4+}$  сместили фазовые границы полиморфных переходов в сторону меньших температур, а фазовый  $\alpha \rightarrow \beta$ -переход около 370 К, характерный для  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7$ , где  $x = 0, 0,05$ , подавили почти полностью. Полиморфный переход при  $T = 543$  К для  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05})_2\text{O}_7$  протекает с выделением тепла, в отличие от  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7$ , где  $x = 0, 0,05$ .

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 15-42-04099 *r\_siberia\_a*, и государственного задания № 114090470016.

**Acknowledgments.** This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research projects no. 15-42-04099 *r\_siberia\_a* and government work no. 114090470016.

#### Библиографические ссылки

- Sarala Devi G., Manoraoma S. V., Rao V. J.  $\text{SnO}_2$ :  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  based CO sensors: Laser-Raman, temperature programmed desorption and X-ray photoelectron spectroscopic studies // *Sensors and Actuators B*. 1999. Vol. 56. P. 98–105.
- Semiconductor Sensors in Physico-Chemical Studies / L. Yu. Kupriyanov (ed.). Handbook of Sensors and Actuators Series. M., 1999. 234 p.
- Chemical Sensors Technology / T. Selyama (ed.). Amsterdam : Kodansha Elsevier, Publ., 1998. 459 p.
- Ling H. C., Yan M. F., Rhodes W. W. High dielectric constant and small temperature coefficient bismuth-based dielectric compositions // *J. Mater. Res.* 1990. Vol. 5(8). P. 1752–1762.
- Brissé F., Knor O. Pyrochlores. III. X-Ray, neutron, infrared, and dielectric studies of  $\text{A}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  stannates // *Can. J. Chem.* 1968. Vol. 46. P. 859–873.
- Minervini L., Grimes R. W., Sickafus K. E. Disorder in Pyrochlore Oxides // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83(8). P. 1873–1878.
- Brown S., Gupta H. C. Lattice dynamic study of optical modes in  $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  and  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  pyrochlores // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 69. P. 054434-6.
- Walsh A. and Watson. W. G. Polymorphism in Bismuth Stannate: A First-Principles Study // *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 5158–5164.
- Диэлектрические и электрические свойства полиморфного пиростанната висмута  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  / Л. В. Удод [и др.] // *ФТТ*. 2014. Т. 56. С. 1267–1271.
- Effect of Ni-substitution on magnetic phase transition in  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  / G. A. Petrakovskii [et al.] // *JMMM*. 2006. Vol. 300. P. e476–e478.
- Effect of Substitution on the Magnetic Properties of  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  / G. A. Petrakovskii [et al.] // *The Physics of Metals and Metallography*. 2005. Vol. 99(1). P. S53–S56.
- Корреляция магнитных и транспортных свойств с полиморфными переходами в пиростаннате висмута  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7$  / С. С. Аплеснин [и др.] // *ФТТ*. 2015. Т. 57. С. 1590–1595.
- Effect of Mn Doping on Magnetic and Dielectric Properties of  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  / L. V. Udod [et al.] // *Solid State Phenomena*. 2015. Vol. 233–234. P. 105–108.
- Тумаев Е. Н., Авадов К. С. Оптические свойства ионов трехвалентного хрома в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  // *ФТТ*. 2011. Т. 53. С. 518–523.
- Yang Z. Y., Rudowicz C., Qin J. The effect of disorder in the local lattice distortions on the EPR and optical spectroscopy parameters for a new  $\text{Cr}^{3+}$  defect center in  $\text{Cr}^{3+}:\text{Mg}^{2+}:\text{LiNbO}_3$  // *Physica B*. 2002. Vol. 318(2–3). P. 188–197.
- Huiling Du, Xi Yao, Liangying Zhang. Structure, IR spectra and dielectric properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SnO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  quaternary pyrochlore // *Ceramics International*. 2002. Vol. 28. P. 231–234.
- Electrical and Dielectrical Properties of Gas-Sensor Resistive Type  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  / L. V. Udod [et al.] // *Solid State Phenomena*. 2014. Vol. 215. P. 503–506.
- Large magnetoresistance in single-crystalline  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$  alloys ( $x = 14\text{--}16$ ) upon martensitic transformation / S. Y. Yu [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89. P. 162503-3.
- Large magnetoresistance in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$  alloy / V. R. Sharma [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89. P. 222509-3.
- Martensitic accommodation strain and the metal-insulator transition in manganites / V. Podzorov [et al.] // *Phys. Rev. B*. 2001. Vol. 64. P. 140406(R).
- Shannon R. D., Beirlein J. D., Gillon J. L. Polymorphism in  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  // *J. Phys. Chem. Solids*. 1980. Vol. 41. P. 117–122.
- Walsh Aron, Graeme W. Watson, David J. Payne. A theoretical and experimental study of the distorted pyrochlore  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  // *J. Mater. Chem.* 2006. Vol. 16. P. 3452–3458.
- Jenrzejewska I., Mrozinski J., Zajdel P. X-Ray and magnetic investigations of the polycrystalline compounds with general formula  $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$  // *Archives of Metallurgy and Materials*. 2009. Vol. 54. P. 723–730.
- Weiss A., Witte H. *Kristallstruktur und chemische Bindung*. Weinheim : Verlag Chemie, 1983.
- Pandit A. A., More S. S., Dorik R. G. Structural and magnetic properties of  $\text{Co}_{1+y}\text{Sn}_y\text{Fe}_{2-2y-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ferrite system // *Bull. Mater. Sci.*, 2003. Vol. 26. P. 517–521.

#### References

- Sarala Devi G., Manoraoma S. V., Rao V. J.  $\text{SnO}_2$ :  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  based CO sensors: Laser-Raman, temperature programmed desorption and X-ray photoelectron spectroscopic studies. *Sensors and Actuators B*. 1999, Vol. 56, P. 98–105.

2. Kupriyanov L. Yu. (Ed.). *Semiconductor Sensors in Physico-Chemical Studies Handbook of Sensors and Actuators Series*, Moscow, 1999, 234 p.
3. Selyama T. (Ed.). *Chemical Sensors Technology*. Amsterdam: Kodansha Elsevier, Publ., 1998, 459 p.
4. Ling H. C., Yan M. F., Rhodes W. W. High dielectric constant and small temperature coefficient bismuth-based dielectric compositions. *J. Mater. Res.* 1990, Vol. 5(8), P. 1752–1762.
5. Brisse F., Knor O. Pyrochlores. III. X-Ray, neutron, infrared, and dielectric studies of  $A_2Sn_2O_7$  stannates. *Can. J. Chem.* 1968, Vol. 46, P. 859–873.
6. Minervini L., Grimes R. W., Sickafus K. E. Disorder in Pyrochlore Oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000, Vol. 83(8), P. 1873–1878.
7. Brown S., Gupta H. C. Lattice dynamic study of optical modes in  $Tl_2Mn_2O_7$  and  $In_2Mn_2O_7$  pyrochlores. *Phys. Rev. B* 2004, Vol. 69, P. 054434-6.
8. Walsh A. and Watson. W. G. Polymorphism in Bismuth Stannate: A First-Principles Study. *Chem. Mater.* 2007, Vol. 19, P. 5158–5164.
9. Udod L. V., Aplesnin S. S., Sitnikov M. N., Molocheev M. S. Dielectric and Electrical Properties of Polymorphic Bismuth Pyrostanate  $Bi_2Sn_2O_7$ . *Physics of the Solid State*. 2014, Vol. 56, P. 1315–1319.
10. Petrakovskii G. A., Sablina K. A., Udod L. V. Pankrats A. I., Velikanov D. A., Szymczak R., Baran M., Bondarenko G. V. Effect of Ni-substitution on magnetic phase transition in  $CuB_2O_4$ . *JMMM*. 2006, Vol. 300, P. e476–e478.
11. Petrakovskii G. A., Sablina K. A., Udod L. V. et al. Effect of Substitution on the Magnetic Properties of  $CuB_2O_4$ . *The Physics of Metals and Metallography*. 2005, Vol. 99(1), P. S53–S56.
12. Aplesnin S. S., Udod L. V., Sitnikov M. N. et al. [Correlation of magnetic and transport properties with polymorphic transitions in pirostannate bismuth  $Bi_2(Sn_{1-x}Cr_x)_2O_7$ ]. *Fizika Tverdogo Tela*. 2015, Vol. 57, P. 1590–1595 (In Russ.).
13. Udod L. V., Aplesnin S. S., Eremin E. V., Sitnikov M. N., Molocheev M. S. Effect of Mn Doping on Magnetic and Dielectric Properties of  $Bi_2Sn_2O_7$ . *Solid State Phenomena*. 2015, Vol. 233-234, P. 105–108.
14. Tumaev E. N., Avadov K. S. [Optical properties of trivalent chrome ions in crystal  $LiNbO_3$ ]. *Fizika Tverdogo Tela*. 2011, Vol. 53, P. 518–523 (In Russ.).
15. Yang Z. Y., Rudowicz C., Qin J. The effect of disorder in the local lattice distortions on the EPR and optical spectroscopy parameters for a new  $Cr^{3+}$  defect center in  $Cr^{3+}: Mg^{2+}: LiNbO_3$ . *Physica B*. 2002, Vol. 318(2–3), P. 188–197.
16. Huiling Du, Xi Yao, Liangying Zhang. Structure, IR spectra and dielectric properties of  $Bi_2O_3$ – $ZnO$ – $SnO_2$ – $Nb_2O_5$  quaternary pyrochlore. *Ceramics International*. 2002, Vol. 28, P. 231–234.
17. Udod L. V., Sitnikov M. N., Aplesnin S. S., Molocheev M. S. Electrical and Dielectrical Properties of Gas-Sensor Resistive Type  $Bi_2Sn_2O_7$ . *Solid State Phenomena*. 2014, Vol. 215, P. 503–506.
18. Yu S. Y., Liu Z. H., Liu G. D., Chen J. L., Cao Z. X., Wu G. H., Zhang B., Zhang X. X. Large magnetoresistance in single-crystalline  $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$  alloys ( $x = 14$ – $16$ ) upon martensitic transformation. *Appl. Phys. Lett.* 2006, Vol. 89, P. 162503-3.
19. Sharma V. R., Chattopadhyay M. R., Shaeb R. Y. B., Chouhan A., Roy S. B. Large magnetoresistance in  $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$  alloy. *Appl. Phys. Lett.* 2006, Vol. 89, P. 222509-3.
20. Podzorov V., Kim B. G., Kiryukhin V., Gershenson M. E., Cheong S.-W. Martensitic accommodation strain and the metal-insulator transition in manganites. *Phys. Rev. B*. 2001, Vol. 64, P. 140406(R).
21. Shannon R. D., Beirlein J. D., Gillon J. L. Polymorphism in  $Bi_2Sn_2O_7$ . *J. Phys. Chem. Solids*. 1980, Vol. 41, P. 117–122.
22. Aron Walsh, Graeme W. Watson, David J. Payne. A theoretical and experimental study of the distorted pyrochlore  $Bi_2Sn_2O_7$ . *J. Mater. Chem.* 2006, Vol. 16, P. 3452–3458.
23. Jenlrzejewska I., Mrozinski J., Zajdel P. X-Ray and magnetic investigations of the polycrystalline compounds with general formula  $Zn_xSn_yCr_zSe_4$ . *Archives of Metallurgy and Materials*, 2009, Vol. 54, P. 723–730.
24. Weiss A., Witte H. *Kristallstruktur und chemische Bindung*. Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
25. Pandit A. A., More S. S., Dorik R. G. Structural and magnetic properties of  $Co_{1+y}Sn_yFe_{2-2y-x}Cr_xO_4$  ferrite system. *Bull. Mater. Sci.* 2003, Vol. 26, P. 517–521.