

04,09

## Экспериментальное исследование и *ab initio* расчет свойств Sc-, In-допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора

© А.Г. Краснов<sup>1</sup>, И.Р. Шеин<sup>2</sup>, И.В. Пийр<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии КомиНЦ УрО РАН,  
Сыктывкар, Россия

<sup>2</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: alexey-krasnov@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 24 августа 2016 г.)

С использованием *ab initio* расчетов получены данные о структурных, электронных, оптических свойствах титаната висмута со структурой типа пирохлора и соединений с замещением атомами скандия, индия позиций висмута, титана. Результаты теоретических расчетов согласуются с экспериментально полученными структурными и оптическими характеристиками синтезированных допированных соединений. Показано, что замещение атомов висмута в структуре пирохлора атомами Sc или In энергетически выгодно. На основании данных оптической спектроскопии образцов определены величины энергии, соответствующие прямому и непрямоу переходам в Sc-, In-допированных титанатах висмута, которые находятся в согласии с теоретически рассчитанными значениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 15-03-09173 А, 16-33-00153 мол\_а).

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования „Химия“ Института химии Коми НЦ УрО РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2017.03.44158.256

### 1. Введение

Соединения на основе титаната висмута со структурой типа пирохлора перспективны как материалы с высокой диэлектрической проницаемостью, малым током утечки [1–4] и смешанные электронно-ионные проводники [5,6]. Кроме того,  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  получаемый в наноразмерном состоянии, обладает фотокаталитической активностью в видимой области спектра [7–10].

Кристаллическая структура пирохлора  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$  (O и O' — неэквивалентные атомы кислорода) описывается пространственной группой  $Fd\bar{3}m$  (№ 227) и может быть представлена как взаимопроникновение двух подрешеток:  $\text{BO}_6$ -октаэдров, соединенных вершинами, и  $\text{A}_2\text{O}'$  [11]. В настоящей работе для проведения *ab initio* расчетов использовалась A-центрированная конфигурация: катион A (Bi) помещался в позицию 16c (0; 0; 0), катион B (Ti) — в позицию 16d (0.5; 0.5; 0.5), анион кислорода O — в позицию 48f (0.125; 0.125; x), анион кислорода O' — в позицию 8a (0.125; 0.125; 0.125) [12].

Ионный радиус висмута (1.17 Å [13]) является одним из самых больших среди радиусов A-катионов в семействе соединений со структурой типа пирохлора. Это приводит к тому, что  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  не попадает в „поле стабильности пирохлоров“ — область соотношений радиусов A- и B-катионов, соответствующую образованию устойчивой кристаллической структуры пирохлора [11]. Кроме того, ранее было показано [14–16], что Bi 6s-неподеленная электронная пара создает пространственные затруднения для расположения ионов, что

может приводить к смещениям атомов висмута из высокосимметричных позиций в позиции 96h, 96g или 192i и вследствие этого к смещениям атомов O'. Такие особенности кристаллического строения являются причинами термической нестабильности стехиометрической фазы  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , что ограничивает возможность его получения в виде плотной керамики с помощью твердофазной реакции и дальнейшее практическое использование [1,17].

Стабильность кристаллической структуры пирохлора титаната висмута может быть достигнута путем замещения части катионов висмута катионами других элементов с меньшим ионным радиусом. Так, с использованием реакции твердофазного синтеза были получены термостабильные титанаты висмута со структурой пирохлора, допированные атомами Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Y и Nd, и изучены их электрофизические свойства [5,6,18–25].

Ранее с помощью *ab initio* расчетов были получены данные об электронной структуре и оптических свойствах стехиометрического  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [1,16,26–32]. Авторы упомянутых работ показали, что это соединение относится к диэлектрикам с прямым электронным переходом и величиной запрещенной щели 2.6–2.85 eV [29,32]. Позже было выявлено, что при замещении части атомов Ti 3d-элементами (Fe, Ni, Cr, Mn и V) происходит формирование новых энергетических состояний внутри запрещенной щели и длинноволновый сдвиг в спектрах поглощения (по сравнению со стехиометрическим  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) [29]. В работе [33] авторы сообщают, что замещение атомов Bi атомами Cr, Mn и Fe в пирохлоре

$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  энергетически более предпочтительно, чем замещение этими атомами позиций Ti. В результате допирования происходит уменьшение величины запрещенной щели в среднем на 0.3 eV.

Ранее нами были изучены области изоморфного замещения в Sc-, In-допированных титанатах висмута со структурой типа пирохлора  $\text{Bi}_{2-y}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-1.5y+1.5x}$  ( $M = \text{Sc}, \text{In}$ ;  $y = 0.4$  при  $x = 0.2-0.6$ ;  $y = 0.6$  при  $x = 0.4-0.6$ ) и показано распределение допанта по катионным позициям [34,35].

В настоящей работе представлены результаты изучения оптических свойств синтезированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора, допированных скандием, индием (25 at.%), которые сопоставляются с данными *ab initio* квантово-химических расчетов структурных, электронных и оптических свойств стехиометрического пирохлора  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и допированного в позиции висмута (титана)  $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Sc}, \text{In}$ ).

## 2. Эксперимент

Синтез Sc-, In-содержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора  $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$  ( $M = \text{Sc}, \text{In}$ ) был выполнен твердофазным способом [34,35]. Методом рентгенофазового анализа исследовался фазовый состав образцов с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ). Для целей структурного анализа выполнена съемка дифрактограмм в угловом интервале от 10 до 100° с шагом 0.05° и временем экспозиции 2 с. Элементный микроанализ проведен методом энергодисперсионной спектроскопии (EDS) на сканирующем электронном микроскопе VEGA-3M с использованием приставки X-act (Oxford Instruments). Полнопрофильный анализ рентгенограмм осуществлен с помощью пакета программ FullProf [36]. Значения пикнометрической плотности определены согласно ГОСТ 2211-65 на воздухе [37]. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) выполнена на приборе Netzsch STA 409 PC/PG в области температур 25–1300°C со скоростью нагрева 5° C/min в воздушной атмосфере. Спектры поглощения записаны с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 1050 в диапазоне 190–1100 nm с шагом 5 nm с использованием интегрирующей сферы 150 mm InGaAs.

## 3. Модели и метод расчета

Расчеты проведены в рамках теории DFT (density functional theory) методом проекционных присоединенных волн PAW (projector augmented wave) по программе Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) [38,39] с обобщенной градиентной аппроксимацией GGA (generalized gradient approximation) обменно-корреляционного функционала в форме PBE [40].

В качестве начальных использовались данные для стехиометрического  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (пространственная группа

$Fd\bar{3}m$ ), представленные в работе Гектора [15]. Допирование моделировалось путем замещения в ячейке  $\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  атома висмута (титана) атомом Sc или In, что соответствует замещению 25 at.%. В наших расчетах были использованы энергия cut-off в 400 eV и  $k$ -сетка размером  $8 \times 8 \times 8$ . Оптимизация параметров решетки и координат ионов проводилась до тех пор, пока остаточные силы на атомах не становились меньше 0.5 meV/Å. После проведения оптимизации геометрии выполнены расчеты полной и парциальных плотностей состояний, зонной структуры и оптических параметров для рассматриваемых моделей пирохлоров.

## 4. Результаты и обсуждение

4.1. Синтез и аттестация  $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$  ( $M = \text{Sc}, \text{In}$ ). Синтез Sc-, In-замещенных титанатов висмута проводился твердофазным способом. Согласно результатам рентгенофазового анализа, в ходе термообработки соединений номинального состава  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$  ( $M = \text{Sc}, \text{In}$ ) образуются твердые растворы  $\text{Bi}_{4-x}\text{M}_y\text{Ti}_{3-z}\text{O}_{12-\delta}$  с примесью оксида допируемого элемента  $\text{M}_2\text{O}_3$  ( $M = \text{Sc}, \text{In}$ ). Формирования соединений со структурой типа пирохлора не происходит. В случае  $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Sc}, \text{In}$ ) по данным рентгенофазового анализа (рис. 1) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 2) получены однофазные соединения, со структурой типа пирохлора (ICSD 50983). По данным EDS-анализа (табл. 1) установлено, что после термообработки в ходе твердофазного синтеза исходное соотношение элементов сохраняется.

Методом ДСК выявлено отсутствие структурных фазовых переходов при нагревании на воздухе до точки перитектического плавления 1278°C для  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  и 1287°C для  $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

Распределение атомов допанта (Sc, In) по кристаллографическим позициям структуры пирохлора определе-

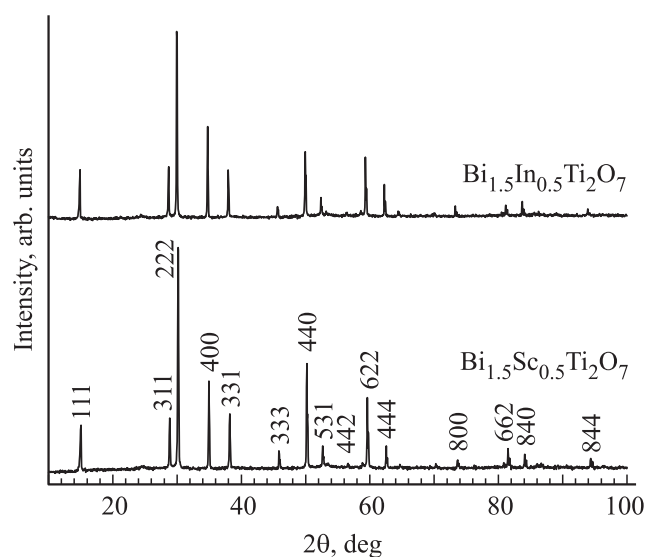


Рис. 1. Рентгенограммы образцов  $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Sc}, \text{In}$ ).

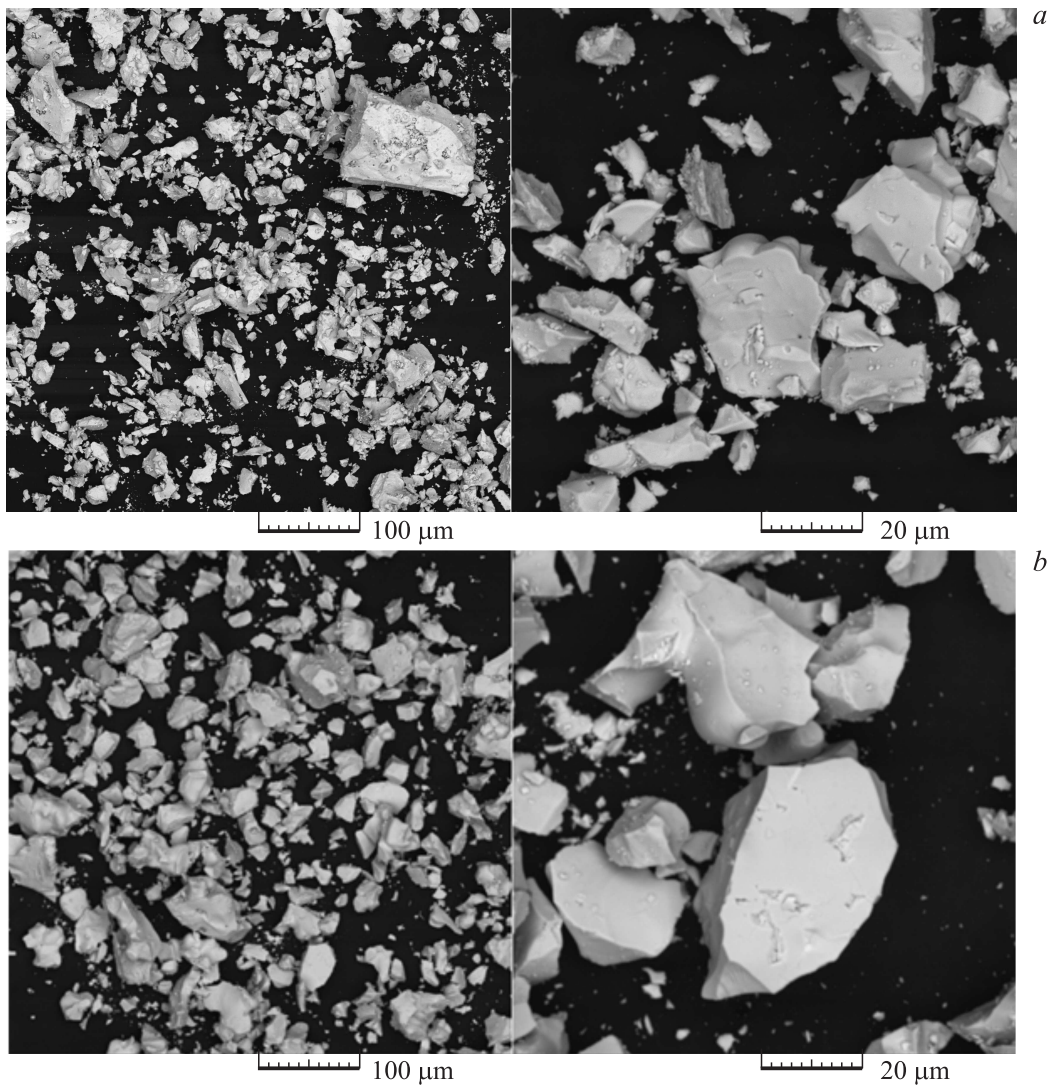


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  (a) и  $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  (b).

Таблица 1. Исходный и экспериментально определенный составы образцов после синтеза

Исходный состав	Расчетное значение по данным EDS
$\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Bi}_{1.65}\text{Sc}_{0.48}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
$\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Bi}_{1.67}\text{In}_{0.49}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$

но на основе структурного анализа рентгенограмм и сопоставления пикнометрической и рассчитанной плотностей соединений. Для проведения полнопрофильного анализа использовались данные порошковой дифракции рентгеновских лучей синтезированных образцов. Заселенности атомных позиций фиксировались в соответствии с элементным составом рассматриваемых моделей. Кроме того, изначально фиксировался параметр теплового смещения для атома кислорода O' [15]. Лучшие результаты обработки дифрактограмм замещенных

Таблица 2. Результаты полнопрофильной обработки дифрактограмм

Атом	Положение	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$	Заселенность
$\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$						
Bi/Sc	16c	0	0	0	1.47	0.75/0.25
Ti/Sc	16d	1/2	1/2	1/2	1.14	1/0
O	48f	1/8	1/8	0.437	2.55	1
O'	8a	1/8	1/8	1/8	0.1	1
$a = 10.3105 \text{\AA}, R_p = 5.32\%, R_{\text{wp}} = 6.99\%, \chi^2 = 2.91$						
$\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$						
Bi/In	16c	0	0	0	1.17	0.75/0.25
Ti/In	16d	1/2	1/2	1/2	0.57	1/0
O	48f	1/8	1/8	0.437	4.30	1
O'	8a	1/8	1/8	1/8	0.1	1
$a = 10.3271 \text{\AA}, R_p = 5.76\%, R_{\text{wp}} = 7.94\%, \chi^2 = 3.38$						

Примечание.  $R_p$  — профильный,  $R_{\text{wp}}$  — весовой профильный фактор достоверности,  $\chi^2$  — индикатор точности.

Таблица 3. Рассчитанные и пикнометрические плотности

Формулы с учетом распределения допанта	Доля атомов Sc(In) в А-позиции, %	Доля атомов Sc(In) в В-позиции, %	$\rho_{\text{calc}}, \text{g/cm}^3$	$\rho_{\text{расп}}, \text{g/cm}^3$
$(\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\square_0)\text{Ti}_2\text{O}_7$	100	0	6.588	6.558
$(\text{Bi}_{1.43}\text{Sc}_{0.38}\square_{0.19})(\text{Ti}_{1.90}\text{Sc}_{0.10})\text{O}_{6.67}$	80	20	6.274	
$(\text{Bi}_{1.33}\text{Sc}_{0.22}\square_{0.44})(\text{Ti}_{1.78}\text{Sc}_{0.22})\text{O}_{6.22}$	50	50	5.856	
$(\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\square_0)\text{Ti}_2\text{O}_7$	100	0	6.977	6.924
$(\text{Bi}_{1.43}\text{In}_{0.38}\square_{0.19})(\text{Ti}_{1.90}\text{In}_{0.10})\text{O}_{6.67}$	80	20	6.645	
$(\text{Bi}_{1.33}\text{In}_{0.22}\square_{0.44})(\text{Ti}_{1.78}\text{In}_{0.22})\text{O}_{6.22}$	50	50	6.202	

Примечание.  $\square$  — катионная вакансия.

соединений, определенные на основании величин факторов достоверности ( $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $\chi^2$ ), представлены в табл. 2.

Значения пикнометрической плотности  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  совпадают с точностью 2% со значениями рассчитанных плотностей, соответствующих варианту распределения всех атомов допанта в позиции атомов Вi. Полученные результаты согласуются с данными структурного анализа и подтверждают возможность распределения атомов допанта по подрешетке висмута (табл. 3).

#### 4.2. Квантово-химические расчеты.

4.2.1. Энергетика образования и структурные свойства. Оптимизированный методом DFT параметр элементарной ячейки  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (10.3223 Å) хорошо согласуется с экспериментальным значением 10.3591 Å (расхождение 0.4%), установленным при исследовании структуры стехиометрического пирохлора титаната висмута с помощью нейтронной дифракции при температуре 2 К [15] (табл. 4).

Значения оптимизированных и экспериментально установленных в ходе данной работы параметров элементарных ячеек допированных соединений со структурой пирохлора также близки (расхождение 1%) и коррелируют с радиусами ионов-заместителей:  $R_{\text{ion}}(\text{Sc}) = 0.87 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{ion}}(\text{In}) = 0.92 \text{ \AA}$  [13]. Как видно из табл. 4, замещение позиций висмута элементами с

меньшим ионным радиусом приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки, что является одним из факторов стабилизации фазы пирохлора титаната висмута.

Таблица 4. Параметр элементарной ячейки

Соединение	$a, \text{ \AA}$	
	Расчет (0 К)	Эксперимент
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	10.3223	10.3591 (2 К) [15]
$\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	10.2086	10.3105 (298 К)
$\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	10.2136	10.3271 (298 К)

Таблица 5. Энергии образования фаз

Фаза	$\Delta E, \text{ eV/f.u.}$
$\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	-2.67
$\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	-0.25
$\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_7$	0.41
$\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_7$	2.84

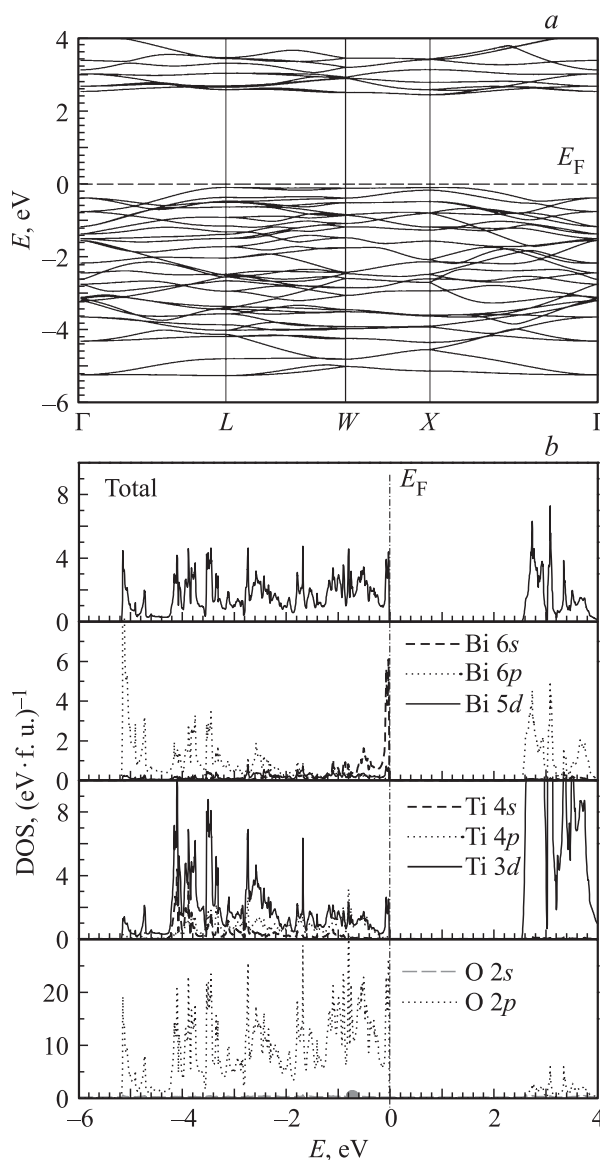


Рис. 3. Энергетические зоны (а) и полная и парциальные плотности электронных состояний (б) для  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

Для оценки энергий образования фаз  $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$  ( $M = \text{Sc}, \text{In}$ ) были определены энергии чистых металлов (кристаллические структуры  $\alpha\text{-Ti}$  и  $\alpha\text{-Sc}$ , пространственная группа  $P63/mmc$ ;  $\text{In}$ , пространственная группа  $I4/mmm$ ,  $\text{Bi}$ , пространственная группа  $R\bar{3}mH$ ). Оценка энергии образования выполнена на основе расчета изменения полной энергии системы в соответствии с уравнениями реакций [41]:  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 + 0.5M = \text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7 + 0.5\text{Bi}$  и  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 + 0.5M = \text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7 + 0.5\text{Ti}$ , где  $M = \text{Sc}, \text{In}$  (табл. 5).

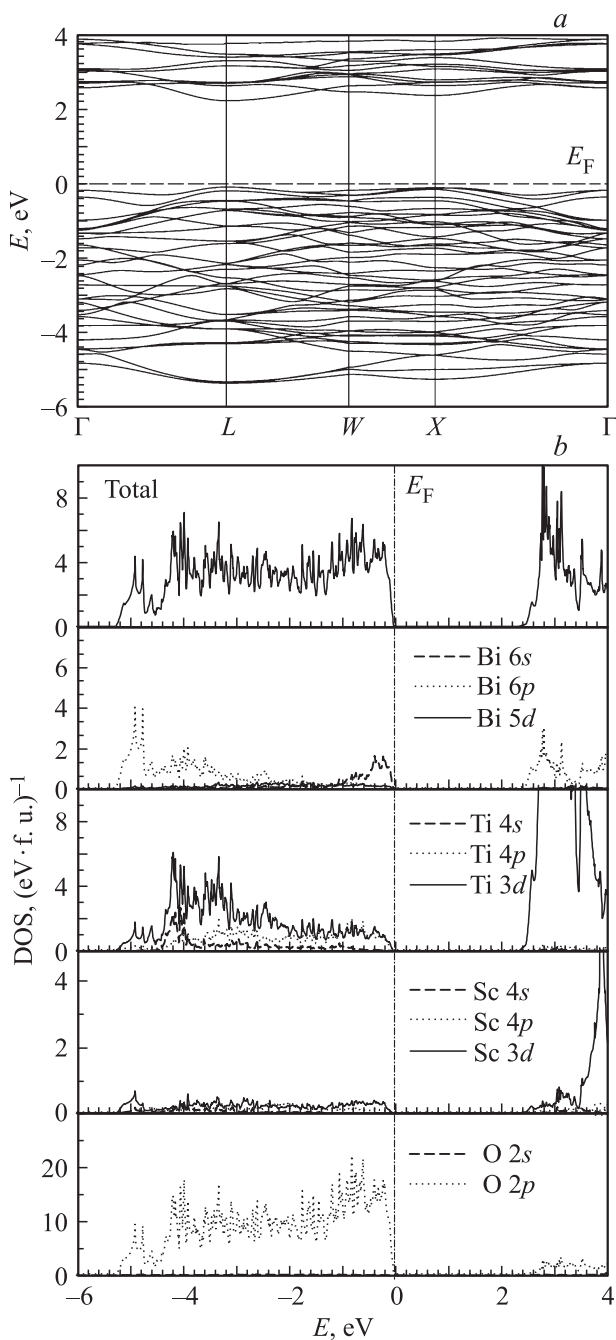


Рис. 4. Энергетические зоны (a) и полная и парциальные плотности электронных состояний (b) для  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

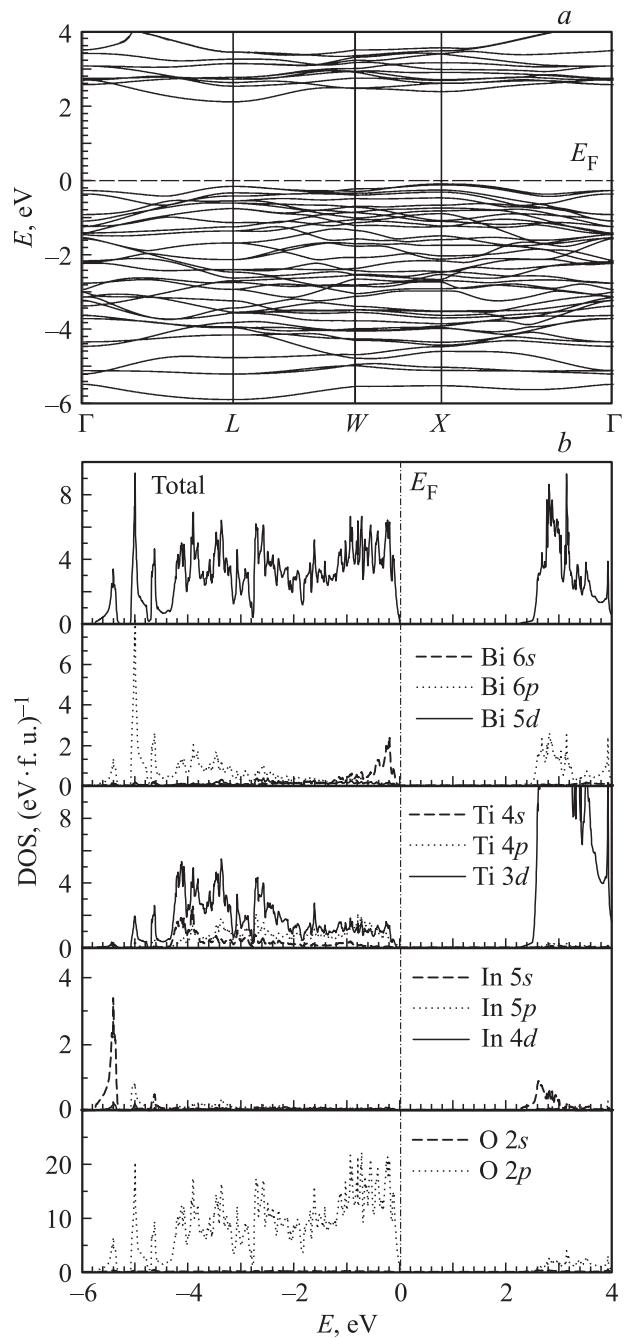


Рис. 5. Энергетические зоны (a) и полная и парциальные плотности электронных состояний (b) для  $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

Как видно из этой таблицы, энергии образования фаз для  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  являются отрицательными, т.е. замещение атомов  $\text{Bi}$  атомами  $\text{Sc}$  или  $\text{In}$  является энергетически предпочтительным процессом. С другой стороны, для  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_7$  эти энергии положительны; следовательно, энергетически устойчивых кристаллических структур типа пиррохлора данного состава не существует. Этот теоретический расчет полностью совпадает с экспериментальными результатами по синтезу указанных фаз (см. подраздел 4.1).

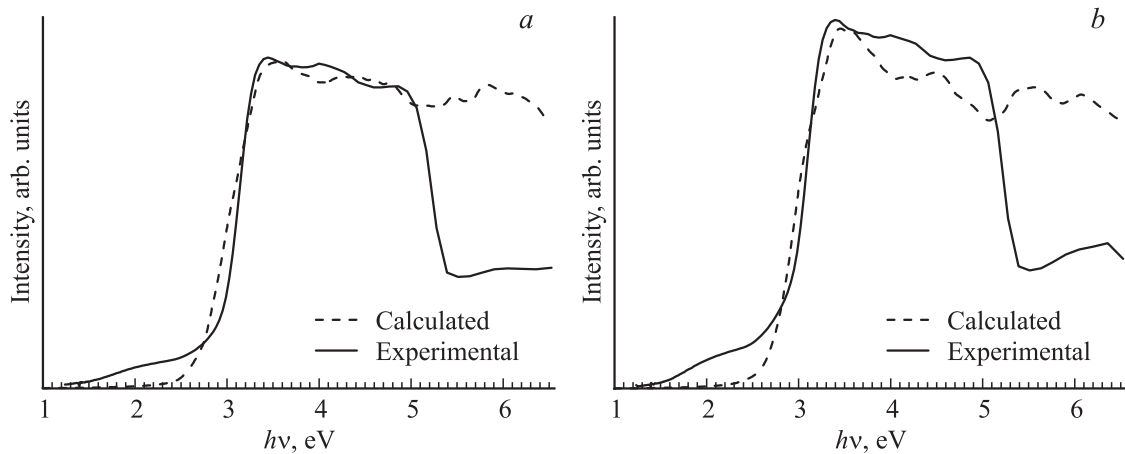


Рис. 6. Спектры оптического поглощения  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  (a),  $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  (b).

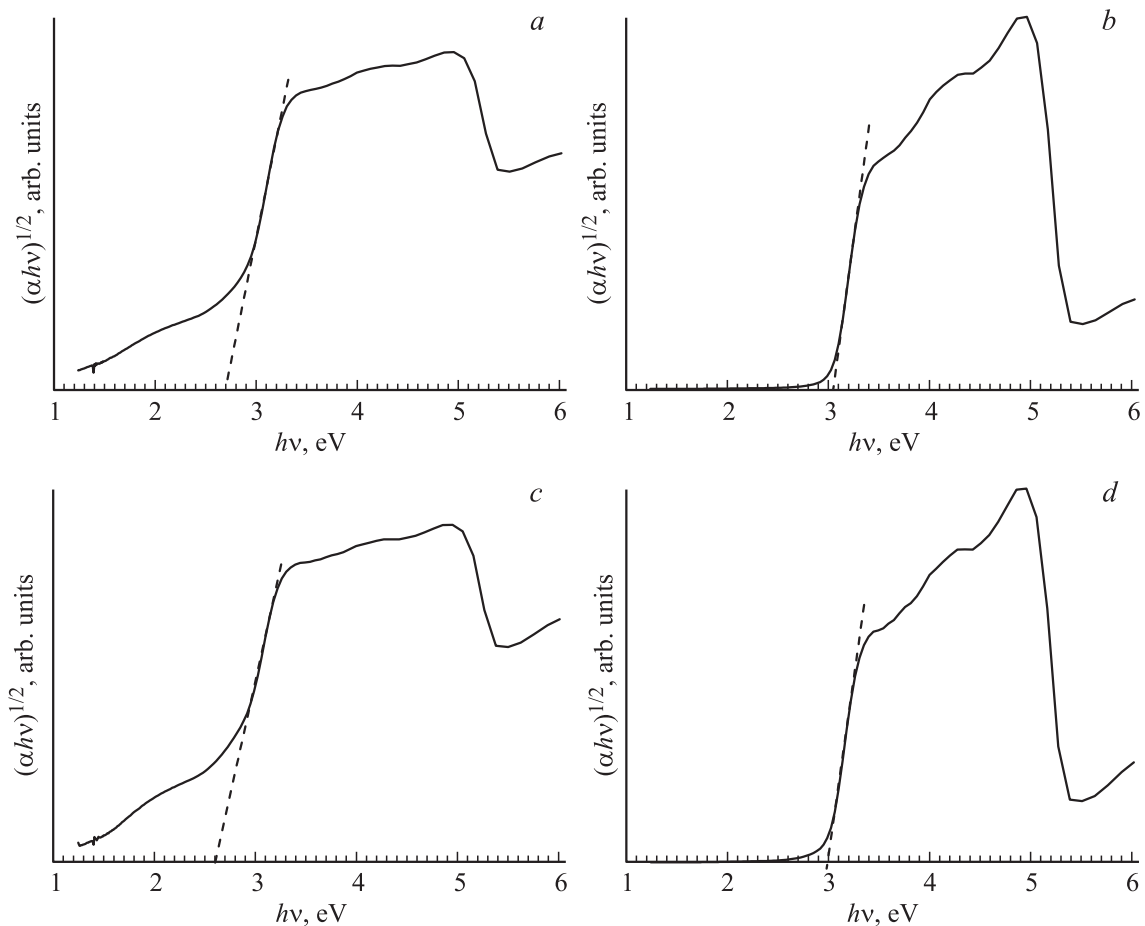


Рис. 7. Построение Тауца по данным оптического поглощения  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  (a, b) и  $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  (c, d) для непрямого разрешенного (a, c) и прямого разрешенного (b, d) переходов.

4.2.2. Электронная и зонная структура. На рис. 3–5 представлены энергетические зоны, полные и частичные плотности электронных состояний. Так, для  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  наблюдается прямой электронный переход в точке X (рис. 3, a) с величиной запрещенной щели  $E_g$ , равной 2.65 eV. Данное значение хорошо согласуется с результатами, полученными ранее в ходе *ab initio*

расчетов электронного строения  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (2.6 [29] и 2.85 eV [32]), где был также найден прямой переход для точки X. Экспериментальное значение этой величины составляет 2.58–2.83 eV [7,9,42–45].

Основной вклад в формирование валентной зоны  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (в пределах  $-5.2-0$  eV ниже уровня Ферми) вносит перекрытие Ti 3d-орбиталей с O 2p-орбиталей-

**Таблица 6.** Значение величины запрещенной щели по данным оптического поглощения и результатам расчетов DFT

Соединение	$E_g$ , eV		
	Прямой переход	Непрямой переход	Теория
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	2.58–2.83 [7,9,42-47]		2.65
$\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	3.05	2.70	2.42 (прямой переход)
$\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	2.97	2.60	2.31 (непрямой переход)

ми с примесью Bi 6s-, Bi 6p-орбиталей (рис. 3, b). Образование зоны проводимости в диапазоне 2.55–4.2 eV выше уровня Ферми происходит за счет перекрывания O2p-орбиталей с незаполненными Bi 6p- и Ti 3d-орбиталями. Установленная в ходе наших расчетов картина электронного строения  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  близка к полученной в работах других авторов [16,28–30,32].

Как видно из рис. 4, a, для  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  величина запрещенной щели составляет 2.42 eV вдоль направления *L* (прямой электронный переход). При замещении атомов висмута скандием его 3d-состояния участвуют в формировании валентной зоны и зоны проводимости (рис. 4, b) при этом вклад Sc 4s-, Sc 4p-состояний в этих зонах несуществен.

Для случая  $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  в отличие от систем, рассмотренных выше, электронный переход будет непрямым (*X–L*) со значением энергии 2.31 eV (рис. 5, a).

Анализ плотностей состояний показал, что In 5s- и In 5p-состояния участвуют в формировании валентной зоны и частично зоны проводимости (рис. 5, b), при этом вклад 4d-орбиталей незначителен.

Представленные выше результаты по электронной структуре стехиометрического  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и замещенных  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  получены для спин-ограниченного базиса. Расчеты, выполненные в спин-поляризованном приближении, показывают, что в данных системах отсутствует образование локальных магнитных моментов на атомах.

**4.3. Оптические свойства.** Расчет спектров поглощения в рамках пакета VASP мы провели методом DFPT (density functional perturbation theory) при помощи преобразования Крамерса–Кронинга [46], интегрируя мнимую часть диэлектрической функции. Представленные на рис. 6 спектры показывают хорошее совпадение экспериментальных данных и результатов теоретических расчетов в области энергий 1–5 eV.

Потолок валентной зоны и дно зоны проводимости в допированных скандием (рис. 4, a) и индием (рис. 5, a) пироклорах имеют более одного экстремального значения, поэтому оптические межзонные переходы могут быть как прямыми, так и непрямыми.

По экспериментальным данным для поглощения выполнено построение Тауца (рис. 7) в координатах  $(\alpha h\omega)^n - hv$ , где  $n = 1/2$  и 2 относятся к непрямому разрешенному и прямому разрешенному переходам соответственно [47,48].

Полученные значения оптической ширины запрещенной зоны представлены в табл. 6 в сравнении со

значениями ширины запрещенной зоны, рассчитанными методом DFT.

По величине энергии запрещенной щели данные соединения можно отнести к классу диэлектриков. Энергии квантов видимого света ( $\lambda \geq 380$  nm) окажется достаточно для фотовозбуждения электронов из валентной зоны в зону проводимости. Следовательно, рассматриваемые соединения могут быть перспективны в качестве фотокатализаторов в видимой области спектра при их получении в наноразмерном состоянии.

## 5. Заключение

Проведено сопоставление результатов исследования структурных, оптических параметров допированных скандием, индием (25 at.%) титанатов висмута со структурой типа пироклора с данными *ab initio* квантово-химических расчетов структурных, электронных и оптических свойств. Показано, что замещение допантом позиций висмута энергетически выгодно и приводит к образованию устойчивой кристаллической структуры типа пироклора. По результатам расчета электронной и зонной структуры определены величины запрещенной щели для прямого ( $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  — 2.65 eV,  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  — 2.42 eV) и непрямого электронного перехода ( $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  — 2.31 eV), которые коррелируют с экспериментальными результатами изучения оптического поглощения.

## Список литературы

- [1] J.R. Esquivel-Elizondo, B.B. Hinojosa, J.C. Nino. Chem. Mater. **23**, 4965 (2011).
- [2] Ch.H. Yang, H.T. Wu, D.M. Yang. Mater. Lett. **61**, 4166 (2007).
- [3] G.W. Hwang, W.D. Kim, Y.S. Min, Y.J. Cho, C.S. Hwang. J. Electrochem. Soc. **153**, 20 (2006).
- [4] A. Hardy, S.V. Elshocht, C.D. Dobbelaere, J. Hadermann, G. Pourtois, S.D. Gendt, V.V. Afanas'ev, M.K. Van Bael. Mater. Res. Bull. **47**, 511 (2012).
- [5] I.V. Piir, M.S. Koroleva, Y.I. Ryabkov, D.A. Korolev, N.V. Chezchina, V.G. Semenov, V.V. Panchuk. J. Solid State Chem. **204**, 245 (2013).
- [6] I.V. Piir, M.S. Koroleva, Y.I. Ryabkov, E.Yu. Pikalova, S.V. Nekipelov, V.N. Sivkov, D.V. Vyalikh. Solid State Ion. **262**, 630 (2014).
- [7] J. Hou, Sh. Jiao, H. Zhu, R.V. Kumar. J. Solid State Chem. **184**, 154 (2011).

- [8] W.F. Yao, H. Wang, X.H. Xu, J.T. Zhou, X.N. Wang, Y. Zhang, S.X. Shang. *Appl. Catal. A* **259**, 29 (2004).
- [9] L.Z. Pei, H.D. Liu, N. Lin, H.Y. Yu. *J. Alloys Compd.* **622**, 254 (2015).
- [10] S. Murugesan, V.R. Subramanian. *Chem. Commun.* **34**, 5109 (2009).
- [11] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V.S. Rao. *Prog. Solid State Chem.* **15**, 55 (1983).
- [12] R.A. McCauley. *J. Appl. Phys.* **51**, 290 (1980).
- [13] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [14] I. Radosavljevic, J.S.O. Evans, A.W. Sleight. *J. Solid State Chem.* **136**, 63 (1998).
- [15] A.L. Hector, S.B. Wiggin. *J. Solid State Chem.* **177**, 139 (2004).
- [16] B.B. Hinojosa, J.C. Nino, A. Asthagiri. *Phys. Rev. B* **77**, 104123 (2008).
- [17] O. Merka, D.W. Bahnemann, M. Wark. *Catal. Today* **225**, 102 (2014).
- [18] I.V. Piir, N.A. Sekushin, V.E. Grass, Y.I. Ryabkov, N.V. Chezhina, S.V. Nekipelov, V.N. Sivkov, D.V. Vyalikh. *Solid State Ion.* **225**, 464 (2012).
- [19] М.С. Королева, И.В. Пийр, Ю.И. Рябков, Д.А. Королев, Н.В. Чежина. *Изв. АН. Сер. хим.* **2**, 410 (2013).
- [20] И.В. Пийр, М.С. Королева, Н.А. Секушин, В.Э. Грасс, Ю.И. Рябков. *Электрохимия* **49**, 909 (2013).
- [21] М.М. Пискайкина, И.В. Пийр, М.С. Королева, В.А. Белый. *Изв. Коми НЦ УрО РАН* **21**, 22 (2015).
- [22] S. Kunej, D. Suvorov. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 3472 (2008).
- [23] S. Kunej, D. Suvorov. *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 959 (2009).
- [24] S. Kunej, S.D. Scapin, D. Suvorov. *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 2373 (2009).
- [25] S. Kunej, S.D. Scapin, D. Suvorov. *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 1201 (2012).
- [26] R. Seshadri. *Solid State Sci.* **8**, 259 (2006).
- [27] C.J. Fennie, R. Seshadri, K.M. Rabe. arXiv:0712.1846 (2007).
- [28] W. Wei, Y. Dai, B. Huang. *J. Phys. Chem. C* **113**, 5658 (2009).
- [29] S. Murugesan, M.N. Huda, Y. Yan, M.M.A. Jassim, V. Subramanian. *J. Phys. Chem. C* **114**, 10598 (2010).
- [30] C.H. Patterson. *Phys. Rev. B* **82**, 155103 (2010).
- [31] D.P. Shoemaker, R. Seshadri, M. Tachibana, A.L. Hector. *Phys. Rev. B* **84**, 064117 (2011).
- [32] Q. Fu, T. He, J.L. Li, G.W. Yang. *J. Appl. Phys.* **111**, 124306 (2012).
- [33] C.L. Mayfield, M.N. Huda. *J. Cryst. Growth* **444**, 46 (2016).
- [34] А.Г. Краснов, М.М. Пискайкина, И.В. Пийр. *ЖОХ* **86**, 177 (2016).
- [35] А.Г. Краснов, М.М. Пискайкина, И.В. Пийр. *Химия в интересах устойчивого развития* **24**, 687 (2016).
- [36] J. Rodriguez-Carvajal. *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [37] ГОСТ 2211-65 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения плотности. Введ. 30.06.1966. Изд-во стандартов, М. (1994). 12 с.
- [38] G. Kresse, J. Furthmuller. *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [39] G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [40] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [41] A. Slassi. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **32**, 100 (2015).
- [42] Z. Bian, Y. Huo, Y. Zhang, J. Zhu, Y. Lu, H. Li. *Appl. Catal. B* **91**, 247 (2009).
- [43] B. Allureda, S. Dela Cruz, T. Darlinga, M.N. Hudac, V. Subramanian. *Appl. Catal. B* **144**, 261 (2014).
- [44] S. Gupta, L. De Leon, V.R. Subramanian. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 12719 (2014).
- [45] A. McInnes, J.S. Sagu, K.G.U. Wijayantha. *Mater. Lett.* **137**, 214 (2014).
- [46] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt. *Phys. Rev. B* **73**, 045112 (2006).
- [47] M.D. Scafetta, A.M. Cordi, J.M. Rondinelli, S.J. May. *J. Phys.: Cond. Matter* **26**, 505502 (2014).
- [48] M.J. Pinzon, J.E. Alfonso, J.J. Olaya. *Thin Solid Films* **549**, 8 (2013).