На правах рукописи

Королева Мария Сергеевна

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СОДОПИРОВАННЫХ *s*, *p*, *d*, *f* ЭЛЕМЕНТАМИ ЗАМЕЩЕННЫХ НИОБАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА

Специальность: 1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Сыктывкар – 2025

Работа выполнена в лаборатории керамического материаловедения Института химии ФГБУН Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук».

Научный консультант: **Пийр Ирина Вадимовна**
доктор химических наук, доцент,
главный научный сотрудник Института химии
ФИЦ «Коми НЦ УрО РАН»

Официальные оппоненты: **Красненко Татьяна Илларионовна**
доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник ФГБУН Института
химии твердого тела УрО РАН

Бурмистров Владимир Александрович
доктор физико-математических наук, профессор,
декан химического факультета, ФГБОУ ВО
«Челябинский государственный университет»

Шкерин Сергей Николаевич
доктор химических наук, главный научный
сотрудник ФГБУН Института
высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

Ведущая организация: ФГБОУ ВО **«Санкт-Петербургский государственный университет»**

Защита состоится «15» октября 2025 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.045.01 на базе Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, актовый зал.

Отзывы на автореферат, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим высылать по адресу: 620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне (n.p.kulik@ihte.ru, тел.: 8(343)360-34-12).

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 20 и на сайте института по адресу https://ihte.ru/?page_id=23430.

Автореферат разослан _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук  Кулик Н.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы. Оксидные соединения $A_2B_2O_7$ со структурой типа пирохлора привлекают к себе внимание многообразием состава, физико-химических свойств и перспективой их использования для получения новых материалов для современных технологий: устройства обработки, хранения и передачи информации, сохранения и накопления энергии, электрохимических приложений. Комплекс свойств таких соединений формируется вследствие сосуществования двух катионных позиций, в которых могут распределяться атомы заместители разной природы, а также возможностью сохранения структуры с большим дефицитом катионов в *A* и O' позициях. Электрохимическое поведение бинарных оксидных пирохлоров изменяется в широких пределах от диэлектрического до металлического состояния, часто реализуются несколько типов проводимости: электронная, кислородная, протонная.

В исследованных к настоящему времени титанатах, цирконатах и гафнатах редкоземельных (РЗ) элементов со структурой пирохлора, в которых допирование происходит в небольших количествах (до 10 мол.%), выявлена кислородная проводимость, близкая по величине к проводимости в Y-стабилизированном ZrO_2. Наличие в них акцепторного допанта или вариаций дефектности исходных составов и возникающие вследствие этого кислородные вакансии могут приводить к протонной проводимости.

Среди пирохлоров в настоящее время активно изучаются висмутсодержащие соединения, в которых количество замещающего катиона должно быть не менее 25 ат. % для формирования структуры. Как хорошие диэлектрики известны пирохлоры, в которых катионы висмута и ниобия частично замещены двухзарядными (Zn^{2+}, Mg^{2+}) и трехзарядными (Sc^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}) катионами, что обусловлено высокой поляризуемостью катионов висмута, смещением его положения относительно исходных позиций, разупорядоченностью структуры. Эти соединения перспективны для создания материалов используемых в качестве диэлектрических слоев, фильтров, в беспроводной связи и т.д.. Улучшить функциональные свойства можно допированием поскольку электронная структура допанта определяет его распределение по катионным позициям и смещение заряда в соединениях. Содопирование разными катионами может привести к улучшению диэлектрических показателей либо к существенному увеличению проводимости

за счет регулирования общей поляризуемости системы, регулирования кислородных вакансий и степени разупорядоченности структуры.

В литературе имеется информация о влиянии допирования висмутсодержащих пирохлоров на диэлектрические свойства соединений, а также их фотокаталитическую активность. Однако тенденции влияния природы и количества допанта на функциональные свойства, диэлектрическое поведение и типы проводимости не установлены. Комплексное исследование строения соединений (в том числе уточнение закономерностей распределения допантов по катионным позициям), электронной структуры, зарядового состояния, позволит выявить взаимосвязь природы замещающих элементов, допантов и содопантов на стабильность и функциональные свойства соединений. Это необходимо для осознанного подхода к разработке новых материалов с требуемыми функциональными свойствами.

Актуальность выбранной темы подтверждается поддержкой грантов РФФИ № 14-03-31175 мол_а, № 15-03-09173 А, № 19-03-00642 А; Немецко-Российского междисциплинарного научного центра G-RISC № M-2020a-4-d; Президента Российской Федерации № МК-1525.2022.1.3; РНФ № 22-23-01058. Исследования включены в государственное задание на выполнение научно-исследовательской работы Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (№ АААА-А18-118020690233-5, 2018-2020 гг.; № 122040100040-0, 2022-2024 гг.).

Объект исследования: Zn-, Mg-, Mn-замещенные ниобаты висмута со структурой типа пирохлора, содопированные *s*, *p*, *d*, *f* элементами.

Предмет исследования: влияние степени окисления допанта и его распределения по катионным позициям в замещенных ниобатах висмута на дефектность структуры, термическую стабильность и функциональные свойства соединений.

Цель работы: установление закономерностей влияния природы замещающих катионов (*s*, *d* элементов), допантов и соподантов (*s*, *p*, *d*, *f* элементов) в ниобатах висмута со структурой типа пирохлора на их диэлектрические, оптические и транспортные свойства.

Задачи работы

1. Получение новых содопированных *s*, *p*, *d*, *f* элементами соединений со структурой пирохлора на основе Mg-, Zn-, а также *s*, *d* элементами Mn-замещенных ниобатов висмута модифицированным методом сжигания нитрат-органических прекурсоров и установление концентрационной области

гомогенности фазы пирохлора методами рентгенофазового анализа и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

2. Определение степени окисления катионов *d* элементов (Cu, Co, Ni, Mn, Ru, Eu) в соединениях при изучении тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей вблизи края (NEXAFS).

3. Установление распределения допантов по подрешеткам структуры пирохлора методом рентгеноструктурного анализа и сопоставлением величин пикнометрической и рентгенографической плотностей соединений. Сравнение структурных характеристик соединений с результатами расчетов, полученных в рамках теории функционала плотности (DFT) для модельных составов пирохлоров близких по составу к экспериментально полученным.

4. Исследование оптических свойств и экспериментальное определение ширины запрещенной зоны методом спектроскопии диффузного отражения и сравнением этой величины с результатом теоретических расчетов электронной зонной структуры для модельных составов пирохлоров.

5. Изучение диэлектрических свойств соединений методом импеданс-спектроскопии.

6. Изучение проводимости соединений в зависимости от типа содопанта в разных газовых средах (воздух, кислород, влажный воздух) и с использование ионблокирующего электрода (С).

7. Установление закономерностей и тенденций в формировании фазы пирохлора, оптических, диэлектрических и транспортных свойств при содопировании *s*, *p*, *d*, *f* элементами.

Научная новизна и теоретическая значимость

1. Впервые синтезированы составы замещенных-(содопированных) ниобатов висмута со структурой пирохлора Mg-(Cu/Ni/Co); (Mg/Zn)-(Li/Na/Al/Ga/In); (Al/Ga/In)-(Li/Na); (Mg-Li/Na)-(Eu/Ho/Yb); (Mn/Cu-Mg)-(Li/Ru/Li-Ru), установлены области их гомогенности, а также термической стабильности на воздухе и в восстановительной атмосфере.

2. Выявлены закономерности распределения катионов заместителей и содопантов по различным кристаллографическим позициям структуры с учетом таких характеристик, как ионный радиус, заряд и тип полиэдрического окружения.

3. Установлены закономерности влияния содопантов на диэлектрические свойства (Mg/Zn)-замещенных ниобатов висмута: содопирование *s* элементами приводит к заметному увеличению диэлектрической константы ε'; содопирование

s-f элементами – способствует уменьшению величины ε'; в *s-p* содопированных ниобатах висмута ε' увеличивается в ряду Al-Ga-In. Влияние содопантов определяется изменением суммарной поляризуемости катионов и их распределением в *A* и *B* позициях. Содопирование *d* элементами приводит к увеличению tanδ при $T > 25$ °C за счет повышения общей проводимости.

4. Допирование Mg(Zn)-замещенных ниобатов висмута, проявляющих диэлектрические свойства, *d* элементами Cu^{2+}, Co^{2+}, Ru^{4+} приводит к увеличению проводимости на 3-4 порядка величины (при 700 °C) вследствие увеличения электронной составляющей проводимости. Содопирование рутением замещенных ниобатов висмута, содержащих *d* элементы (Mg-Cu, Mn), увеличивает общую проводимость на 2-3 порядка (700 °C) по сравнению с проводимостью недопированных матриц из-за увеличения как электронной, так и кислородной проводимости.

5. Методом температурно-программируемого изотопного обмена кислорода с $C^{18}O_2$ и с использованием электрохимических ячеек с ионблокирующим электродом (C) экспериментально выявлено начало миграции кислорода при относительно низких ($T \approx 250$ °C) для Cu-Mg-замещенных и при еще более низких по сравнению с другими оксидными пирохлорами температурах ($T \approx 50$ °C) для допированных рутением Mn-замещенных ниобатов висмута, обусловленное переменной степенью окисления *d* элементов.

6. Показана возможность получения соединений со структурой пирохлора с малым содержанием висмута (до 0.74 мол.%) в средне- и высокоэнтропийных составах замещенных ниобатов висмута, открывающие перспективу поиска новых составов с целью улучшения диэлектрических свойств.

7. На основе формализма модульного анализа спектров импеданса и анализа частотных зависимостей проводимости соединений определены механизмы переноса заряда: в соответствии с моделью согласованного прыжкового механизма проводимости для *s*-, *p*-, *f*-содопированных составов и моделью туннелирования неперекрывающихся поляронов малого радиуса для *d*-содопированных составов за счет искажения полиэдрического окружения, влияющего на транспорт носителей заряда.

Практическая значимость работы

1. Высокие диэлектрические показатели содопированных *s*, *p*, *f* элементами матриц Mg-, Zn-замещенных ниобатов висмута пирохлоров сопоставимы с диэлектрическими характеристиками используемых диэлектриков, которые могут применяться как конденсаторы, буферные слои и транзисторы.

2. Показано отсутствие взаимодействия (химическая совместимость) соединений $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ с высокой смешанной проводимостью с $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ до 800 °C. С учетом близких значений коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) предполагается перспектива использования полученных композитов как компонентов катодных материалов в среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

3. Сведения, полученные в результате исследований термической стабильности, оптических и электрических свойств, могут быть использованы в справочной литературе, при разработке курсов лекций по материаловедению и химии твердого тела.

На защиту выносятся следующие положения

1. Условия и концентрационные области формирования термически устойчивых *s*-, *p*-, *d*-, *f*-содопированных замещенных ниобатов висмута пирохлоров.

2. Катионное распределение заместителей и содопантов *s*, *p*, *d*, *f* элементов в содопированных замещенных ниобатах висмута по результатам структурного анализа, пикнометрии и сравнения с теоретическими DFT расчетами.

3. Формирование средне- и высокоэнтропийных составов пирохлоров в $(Bi,Li,Na,La,Eu)_{1.9}(M_{0.5}Nb_{1.5})O_{7-\delta}$ (M – Mg, Zn).

4. Результаты исследования оптических свойств соединений: типы электронных переходов и ширины запрещенной зоны по данным теоретических расчетов электронной зонной структуры, а также ширины запрещенной зоны, полученных по данным диффузного отражения.

5. Результаты исследования диэлектрических свойств (ε', $\tan\delta$, температурный коэффициент емкости ТКЕ) от температуры и концентрации содопанта. Диэлектрическое поведение соединений по типу диэлектрика-релаксора в области температур $T \leq 25$ °C при содопировании Mg-замещенного ниобата висмута *s* элементом (Li^+).

6. Влияние катионного распределения содопантов и заместителей в ниобатах висмута на их электрохимическое поведение.

7. Результаты исследования общей проводимости и кислородного транспорта в $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$.

8. Результаты анализа частотной зависимости проводимости соединений и выявленные механизмы транспорта носителей заряда.

9. Закономерности и тенденции формирования фазы пирохлора, оптических и электрофизических свойств в результате содопирования *s*, *p*, *d*, *f* элементами висмутсодержащих матриц Mg-, Zn-замещенных и *s*, *d* элементами Mn-замещенных ниобатов висмута со структурой пирохлора.

Методология и методы исследования

В качестве матриц висмутсодержащих пирохлоров для изучения влияния содопирования *s*, *p*, *d* и *f* элементами на свойства мы выбрали Mg-, Zn-, Mn-замещенные ниобаты висмута. Синтез проводили модифицированным методом сжигания прекурсоров с последующей высокотемпературной обработкой. Аттестация образцов проводилась методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Для определения степени окисления *d* элементов использовалась NEXAFS спектроскопия. Структурный анализ соединений проводили путем моделирования порошковых рентгенограмм и нейтронограмм и сравнением рентгенографической и пикнометрической плотностей. Определение оптических свойств соединений проводили методом диффузного отражения. Электрофизические свойства соединений исследовали методом импеданс-спектроскопии и двух(четырех)-контактным методами на постоянном токе. Кислородную проводимость изучали методами температурно-программируемого изотопного обмена кислорода с $C^{18}O_2$ и с использованием электрохимических ячеек с ионблокирующим электродом (С).

Достоверность полученных результатов

Все экспериментально полученные результаты выполнены на современных аттестованных и сертифицированных приборах с помощью апробированных методик. Достоверность экспериментальных результатов обеспечивается их воспроизводимостью и непротиворечивостью при использовании разных методов синтеза и методов исследования.

Апробация работы

Основные результаты исследований доложены на научных конференциях, симпозиумах и семинарах: VII Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов», Сыктывкар, 2017; Всероссийская научная конференция «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента», Сыктывкар, 2016, 2023, 2024); IV Всероссийская (XIX) молодежная научная школа-конференция «Молодежь и наука на Севере», Сыктывкар, 2022; Всероссийская научная конференция «Керамика и композиционные материалы», Сыктывкар, 2020, 2021; Первая

международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», Екатеринбург, 2017); Всероссийская научная конференция с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум», Улан-Удэ, 2018; 21st International conference «Solid State Ionics», Падуя, 2017; Седьмой международный междисциплинарный молодежный симпозиум «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов», Ростов-на-Дону, 2018; International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, Минск, 2018; 17th European Conference on Solid State Chemistry, Лиль, 2019; XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Сириус, 2024; 4th International School-Conference of Young Scientists “Topical Problems of Modern Electrochemistry and Electrochemical Materials Science”, Москва, 2019; 5th Euchems Inorganic Chemistry Conference, Москва, 2019; Российская конференция с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии», Сыктывкар, 2020; Второй Всероссийский семинар «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике», Эльбрус, 2023; Симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение», Санкт-Петербург, 2018; Новосибирск, 2020, 2023; IV Всероссийская конференция с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов», Апатиты, 2023; 17-ое Международное Совещание «Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела», Черноголовка, 2024; Школа-конференция молодых ученых с международным участием «Ионные проводники: от моделирования к эксперименту», Самара, 2024; Арктический семинар по электрохимии редких металлов, Апатиты, 2024.

Личный вклад автора

Определение целей и постановка задач работы выполнены с участием научного консультанта. Синтез, аттестация полученных образцов, измерение оптических и электрофизических характеристик, расчеты структурных параметров соединений и расчеты для установления механизмов переноса заряда в соединениях выполнены лично автором. Теоретические расчеты стабильности и электронной зонной структуры для модельных составов пирохлоров проведены к.х.н. Красновым А.Г. Теоретические расчеты функций распределения времен релаксации (DRT) по спектрам импеданса электропроводных соединений проводились д.х.н. Осинкиным Д.А. Нейтронографические и синхротронные рентгеновские исследования соединений были проведены д.х.н. Senyshyn A. (Мюнхен) и д.х.н. Schökel A. (Гамбург). Исследование подвижности кислорода

методом температурно-программируемого изотопного обмена кислорода с $C^{18}O_2$ и обработку результатов проводили в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Новосибирск) к.х.н. Еремеевым Н.Ф., к.х.н. Садовской Е.М. и д.х.н. Садыковым В.А. NEXAFs спектры получены д.физ.-мат.н. Сивковым В.Н. и к.физ.-мат.н. Некипеловым С.В. (Физико-математический институт ФИЦ Коми НЦ УрО РАН). Полученные результаты апробированы лично автором на конференциях различного уровня. Подготовка материалов и статей для публикации в рецензируемых научных изданиях выполнены лично автором с привлечением научного консультанта и специалистов к обсуждению результатов исследований.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 53 печатные работы, в том числе 1 глава в монографии, 22 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, а также 30 публикаций в материалах конференций.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 264 страницах и состоит из введения, 7 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и трех приложений. Работа содержит 106 рисунков, 33 таблицы и 32 формулы. Список литературы включает 374 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, определена цель и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость работы, а также основные результаты, выносимые на защиту.

В **главе 1** представлен обзор научной литературы, состоящий из четырех разделов, в которых рассмотрены: кристаллохимические особенности структуры пирохлора; данные теоретических расчетов электронной зонной структуры соединений и экспериментально полученные величины ширины запрещенной зоны; диэлектрические и транспортные свойства допированных титанатов и замещенных ниобатов висмута. Определена цель работы.

В **главе 2** изложены методы синтеза соединений: метод сжигания нитрат-органических прекурсоров с последующим высокотемпературным спеканием и твердофазный метод. Фазовый состав образцов изучен с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD-6000. Для ряда образцов получены нейтронограммы на нейтронном порошковом дифрактометре высокого разрешения SPODI исследовательского реактора FRM II (Heinz Maier-Leibnitz Zentrum, Германия) и синхротронные рентгенограммы

методом порошковой дифракции и полного рассеяния (P02.1) синхротрона PETRA III (Гамбург, Германия). Структурный анализ соединений проводился путем анализа рентгенограмм и нейтронограмм по методу Ритвельда с помощью пакета программ *FullProf*. С помощью энергодисперсионного микроанализатора X-ACT (EDX), совмещенного со сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) (TESCAN VEGA 3SBU), установлен качественный и количественный (локальный) состав керамических образцов. Брутто-состав в образцах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (Spectro ciros). Термическую стабильность образцов на воздухе и в восстановительной атмосфере $5\%H_2/N_2$ исследовали методом дифференциальной синхронной калориметрии (ДСК) на приборе NETZSCH STA 409 PS/PG. Пикнометрическую плотность порошков определяли с помощью газового пикнометра AccuPyc II 1340. Спектры NEXAFS получены на станции НаноФЭС синхротронного источника КИСИ (Москва). Диффузные спектры отражения были получены на спектрофотометре Shimadzu UV-2450, оснащенного интегрирующей сферой ISR-2200. Электрические свойства исследовали методом импеданс-спектроскопии с помощью анализатора иммитанса Е7-28 при 25-750 °С, 25-10^7 Гц, 0.5 В, в режиме охлаждения на воздухе, в среде кислорода (95 %) и во влажной атмосфере. В качестве электродов использовали серебро. Для высокопроводящих соединений проводили дополнительно электрические исследования четырехзондовым методом на постоянном токе при 25-750 °С, в режиме охлаждения. Для определения доли ионной проводимости измерение соединений на постоянном токе также получены с использованием ионблокирующего электрода (С). Подвижность кислорода и поверхностную реакционную способность определяли с помощью температурно-программируемого изотопного обмена кислорода (ТПИО) с $C^{18}O_2$ в проточном реакторе. Состав газовой фазы на выходе из реактора контролировали с помощью масс-спектрометра QMS 200 (США).

Теоретические расчеты в ходе данной работы были проведены в рамках теории функционала плотности DFT методом проекционных присоединенных волн PAW по программе VASP (Vienna Ab initio Simulation Package).

В **главе 3** представлены результаты синтеза, рентгенофазового анализа (рис. 1-2), рентгеноструктурного анализа (РСА), нейтронографии, термической стабильности соединений на воздухе и в восстановительной среде содопированных *s*, *p*, *d*, *f* элементами матриц тройных Mg- ($Bi_{1.5}Mg_{1(0.9)}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$), *s*, *p* элементами Zn- ($Bi_{1.5}Zn_{1(0.9)}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$) и *s*, *d* элементами Mn-замещенных

($Bi_{1.5}Mn_{0.75}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$) ниобатов висмута со структурой типа пирохлора, а также результаты пикнометрии содопированных Mn-замещенных ниобатов висмута.

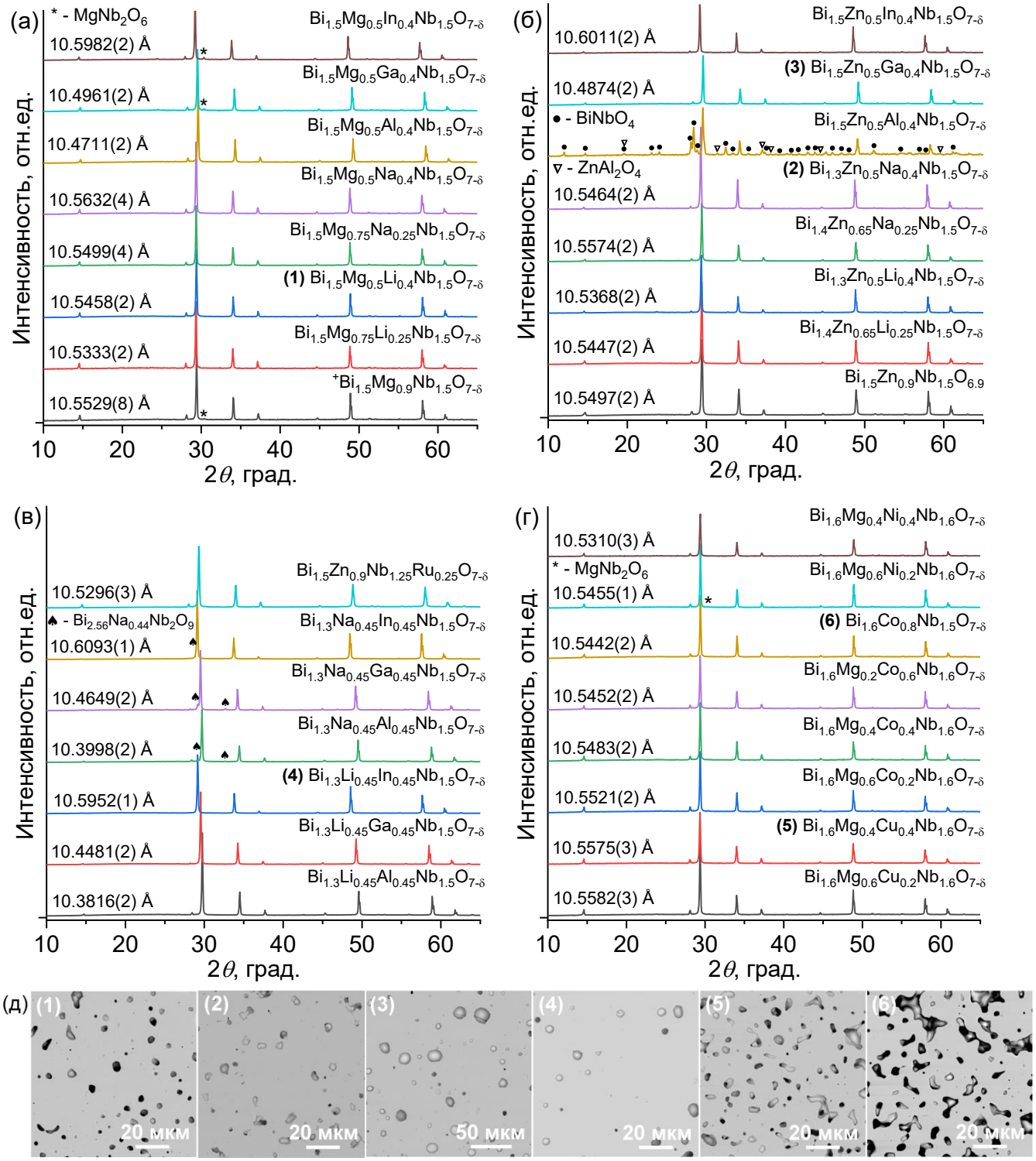


Рисунок 1. (а-г) Рентгенограммы порошков содопированных замещенных ниобатов висмута, (д) микрофотографии СЭМ шлифованной поверхности образцов. Номера на микрофотографиях соответствуют номеру образца на рентгенограммах

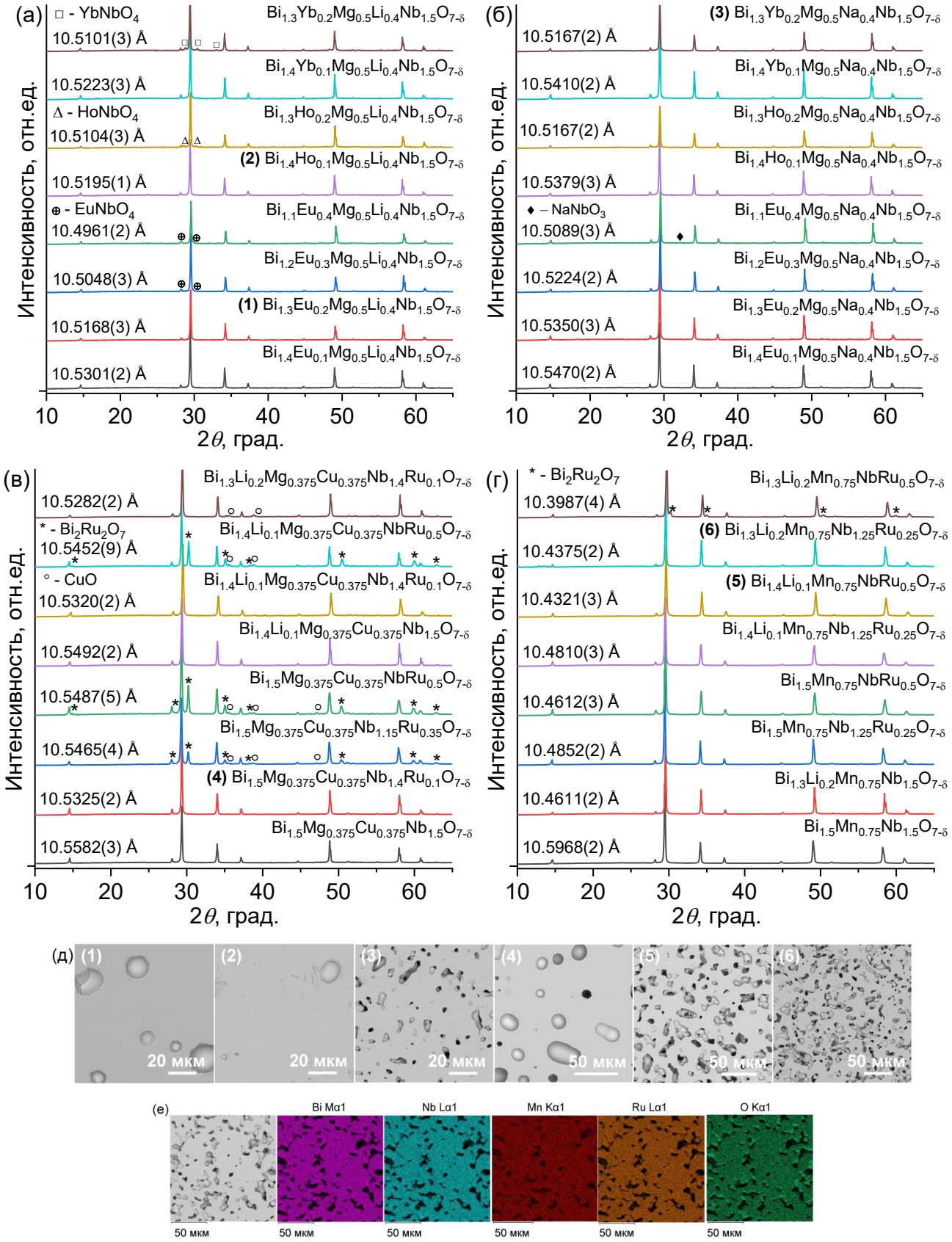


Рисунок 2. (а-г) Рентгенограммы порошков содопированных замещенных ниобатов висмута, (д) микрофотографии СЭМ. Номера на микрофотографиях соответствуют номеру образца на рентгенограммах, (е) EDX СЭМ карта для $Bi_{1.3}Li_{0.2}Mn_{0.75}Nb_{1.4}Ru_{0.1}O_{7-\delta}$

Установлены концентрационные области формирования соединений со структурой пирохлора (РФА и СЭМ): $Bi_{1.5}Mg_{1/0.9-x}(Li/Na)_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (x = 0.1-0.25/0.25-0.4), $Bi_{1.3/1.4}Zn_{0.9-x}(Li/Na)_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (x = 0.4/0.25), $Bi_{1.5}(Mg/Zn)_{0.5}(Ga/In)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, $Bi_{1.3}(Li/Na)_{0.45}(Al/Ga/In)_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, $Bi_{1.5}Mg_{0.75-x}(Cu/Ni/Co)_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (x(Cu/Ni) = 0.19-0.38, x(Co) = 0.19-0.75) $Bi_{1.5-x}(Eu/Ho/Yb)_xMg_{0.5}(Li/Na)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (x(Eu) = 0.2/0.3, x(Ho,Yb) = 0.1/0.2), $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ (x = 0-0.1, y = 0.1), $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ ($x \leq 0.2$, $y \leq 0.5$) (рис. 1-2). По элементным EDX СЭМ картам наблюдается однородное распределение элементов в соединениях (рис. 2е). Параметр элементарной ячейки уменьшается и подчиняется закону Вегарда для составов, содопированных меньшими по ионному радиусу относительно висмута редкоземельными *f* элементами Eu^{3+}, Ho^{3+}, Yb^{3+}; слабо меняется при содопировании Mg(Zn)-содержащих матриц *s* (Li^+, Na^+) и *d* элементами (Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}) с близкими по ионному радиусу к структурообразующему катиону; заметно увеличивается при содопировании *p* элементами замещенных Mg(Zn)- и Li(Na)-замещенных ниобатов висмута в ряду Al^{3+}-Ga^{3+}-In^{3+}; существенно уменьшается при содопировании *d* элементами (Ru^{4+}) матрицы Mn-замещенного ниобата висмута (рис. 1,2).

Методом NEXAFS спектроскопии установлены степени окисления катионов переходных элементов Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Ru^{4+}, Eu^{3+} в соединениях (рис. 3). NEXAFS Cu2p-, Co2p-, Eu3d-, Ru3p-, Mn2p-спектры соединений соответствуют спектрам оксидов CuO, CoO, Eu_2O_3, RuO_2, MnO и Mn_2O_3, используемых как стандарт.

Проведена оценка термической стабильности содопированных замещенных ниобатов висмута. По данным ДСК регистрируется эндотермический эффект, соответствующий плавлению соединения. Наименьшей термической стабильностью обладают *s* (Li^+) и *d* (Cu^{2+})-содопированные Mg(Zn)-замещенные ниобаты висмута (1100-1180 °C), в то время как содопирование соединений $Bi_{1.5}(Li/Na_{0.4})Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$ *f* элементами (Eu^{3+}, Ho^{3+}, Yb^{3+}) приводит к увеличению температуры плавления $T_{пл}$ соединений, так же как и для *s*-*p*-содопированных ниобатов висмута $Bi_{1.3}(Li/Na)_{0.45}(Al/Ga/In)_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (> 1200 °C). Для *s*-, *d*-содопированных Mg(Zn)-замещенных матриц пирохлоров $Bi_{1.5}Mg_{1/0.9-x}(Li/Na)_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$, $Bi_{1.3/1.4}Zn_{0.9-x}(Li/Na)_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$, $Bi_{1.5}Mg_{0.75-x}(Cu/Ni/Co)_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ и *s*-, *d*-, *s*-*d*-содопированных (Mg-Cu/Mn)-замещенных матриц пирохлоров $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$, $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ с увеличением концентрации содопанта происходит постепенное уменьшение $T_{пл}$, а для *f*-

содопированных пирохлоров $Bi_{1.5-x}(Eu/Ho/Yb)_xMg_{0.5}(Li/Na)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ наоборот – смещение $T_{пл}$ в высокотемпературную область. Все полученные соединения стабильны на воздухе до температур плавления и определяются различными величинами энергии связи «катион-кислород».

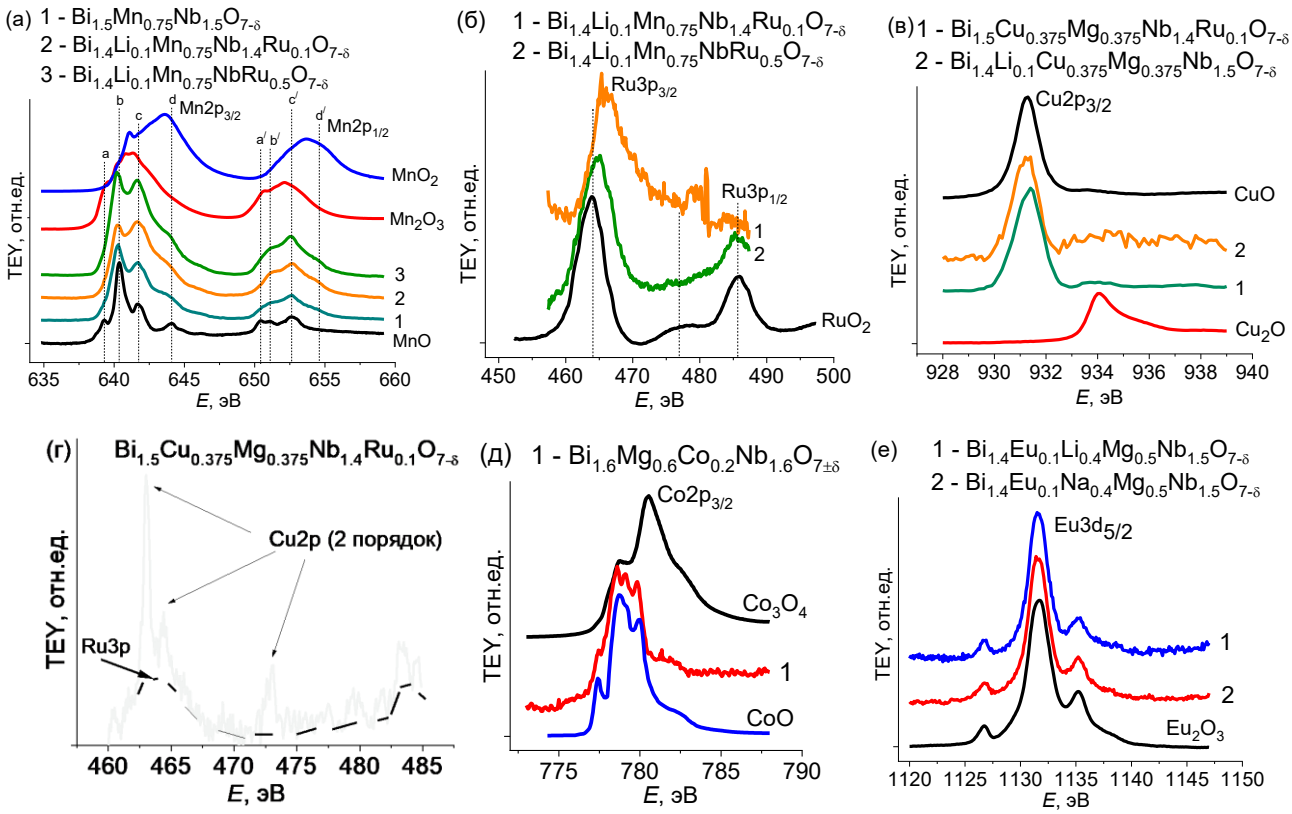


Рисунок 3. NEXAFS спектры Mn2p (а) и Ru3p (б) для Mn-содержащих образцов; Cu2p (в) и Ru3p (г) для Mg-Cu-содержащих образцов; Co2p (д) и Eu3d (е) для Co- и Eu-содержащих соединений в сравнении со спектрами для оксидов

На ряде соединений показано, что в восстановительной атмосфере 5%H_2/N_2 они стабильны до температуры начала восстановления висмута 400 °C. Кроме того, ДСК исследования, проведенные на предварительно увлажненных порошках и таблетках, показали удаление поверхностной воды при нагревании до 260 °C, а структурной – до 450 °C.

Для определения распределения катионов заместителей и содопантов в соединениях по позициям в структуре пирохлора был проведен РСА. Проведено моделирование рентгенограмм (рис. 4а-б,г) и нейтронограмм (рис. 4в) по методу Ритвельда для модельных составов пирохлоров с различным распределением по подрешеткам в структуре. Показано, что крупные катионы Li^+, Na^+, Mn^{2+}, Eu^{3+}, Ho^{3+}, Yb^{3+} распределяются в *A* позициях; допанты и заместители с близкими ионными радиусами могут занимать *A* и *B* позиции, Cu^{2+}, Co^{2+} преимущественно располагаются в *A* позициях, а Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{3+}, Ru^{4+} – в *B* позициях (таблица

1). Катионы Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+} распределяются в *B* позициях для Zn-*p*-($Bi_{1.5}Zn_{0.5}(Ga/In)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$) и *s*-*p*-содопированных ($Bi_{1.3}(Li/Na)_{0.45}(Al/Ga/In)_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$) ниобатов висмута. В Mg-*p*-содержащих составах $Bi_{1.5}Mg_{0.5}(Al/Ga/In)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ *p* катионы распределяются в равных долях в *A* и *B* позициях.

Для Mn-содержащих ниобатов висмута, содопированных Li, Ru, выполнен РСА с учетом распределения разновалентных катионов марганца Mn^{2+} и Mn^{3+} в *A* и *B* позициях, соответственно, вакансий и их отсутствием в позициях кислорода (таблица 2). Также рассмотрена модель соединения с присутствием только Mn^{3+} и его распределением в *A* и *B* позициях. На основании сопоставления рентгенографических плотностей для различных моделей распределения допантов и определенных величин пикнометрической плотности установлено предпочтительное распределение Mn^{2+} в *A* позициях, а Mn^{3+} и Ru^{4+} – в *B* позициях структуры при полном заполнении позиций кислорода.

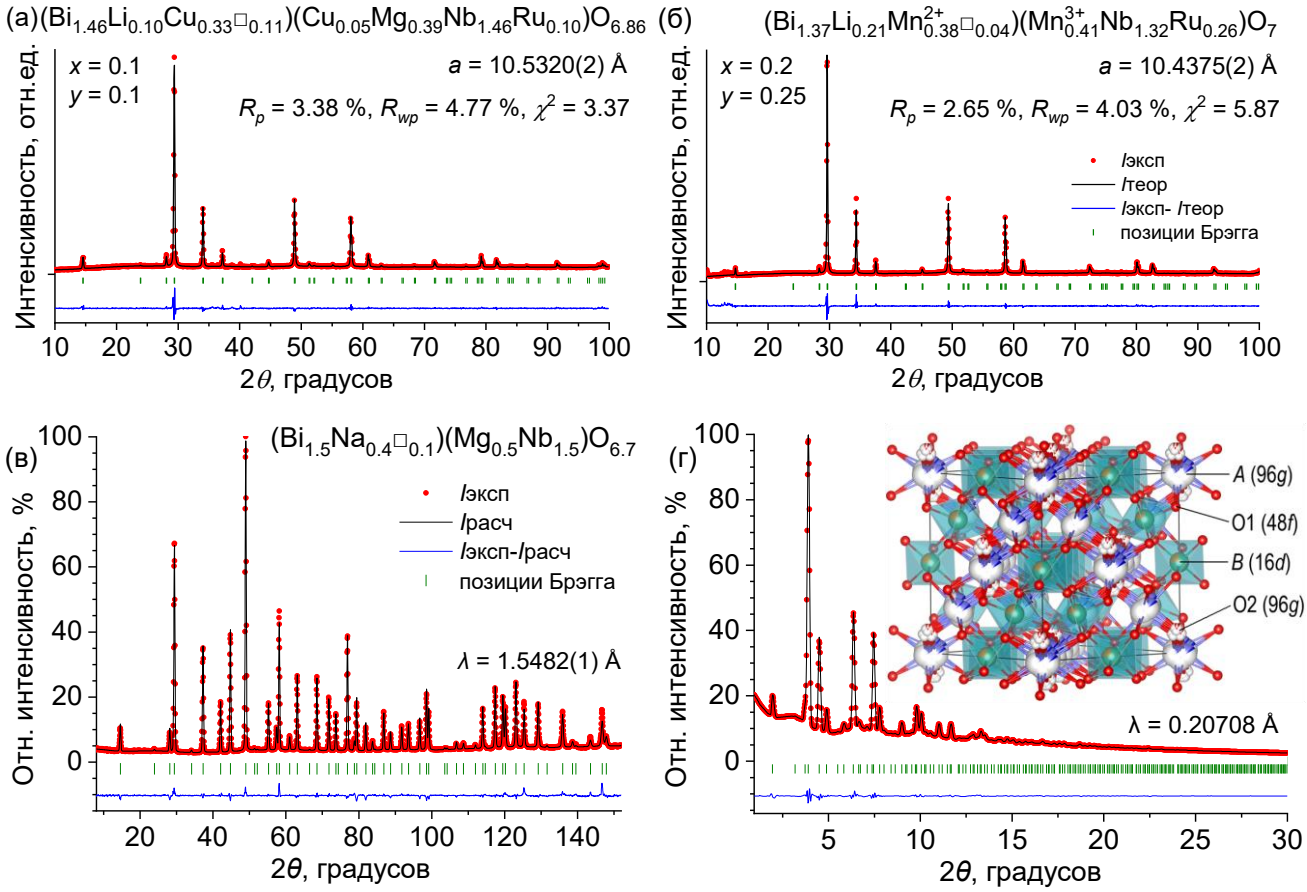


Рисунок 4. Графическое представление результатов структурного анализа по Ритвельду при моделировании рентгенограмм для (а) $(Bi_{1.46}Li_{0.10}Cu_{0.33}\square_{0.11})(Cu_{0.05}Mg_{0.39}Nb_{1.46}Ru_{0.10})O_{6.86}$ и (б) $Bi_{1.4}Li_{0.1}Mn_{0.75}Nb_{1.25}Ru_{0.25}O_{7-\delta}$, нетронограмм (в) и синхротронных рентгенограмм (г) для модели пирохлора $(Bi_{1.5}Na_{0.4}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$ (вставка – ее структура)(□ – вакансия)

Содержание вакансий в *A* позициях исследуемых соединений варьируется от 0 (Zn-*s*) до 12.5 % ($Bi_{1.5}Mn_{0.75}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$), а полное заполнение кислородных позиций происходит для Mg-3*d*-содержащих (Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}) ниобатов висмута и Mn-содержащих составов $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$. Распределение катионов заместителей и содопанов в структуре соответствует результатам квантово-механического DFT расчета: модели пирохлоров близкие по составу и распределению катионов к экспериментальным имели более отрицательную величину энтальпии и энергии формирования структуры пирохлора относительно других моделей.

Для всех изученных содопированных замещенных ниобатов висмута область соотношения средних ионных радиусов катионов в *A* и *B* позициях r_A/r_B, варьируется в диапазоне 1.45-1.75, соответствует области стабильности структуры пирохлора, зависит от природы содопанта.

Таблица 1. Распределение катионов в замещенных ниобатах висмута по данным рентгеноструктурного, нейтронографического и синхротронного анализов

x	Тип допанта	
s элементы (*M* – Li, Na)		
0.25	$(Bi_{1.5}M_{0.25}Mg_{0.15}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.78}$	$(Bi_{1.47}M_{0.26}Zn_{0.26})(Zn_{0.42}Nb_{1.58})O_{6.97}$
0.4	$(Bi_{1.5}M_{0.4}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$	$(Bi_{1.41}M_{0.43}Zn_{0.16})(Zn_{0.38}Nb_{1.62})O_{6.92}$
p элементы (*M* – Ga, In)		
0.4	$(Bi_{1.52}M_{0.19}\square_{0.29})(M_{0.19}Mg_{0.4}Nb_{1.41})O_{6.88}$	$(Bi_{1.46}Zn_{0.33}\square_{0.21})(M_{0.39}Zn_{0.15}Nb_{1.46})O_{6.9}$
s-p элементы (*M* – Al, Ga, In)		
0.45	$(Bi_{1.33}Li_{0.46}\square_{0.21})(M_{0.46}Nb_{1.54})O_{6.76}$	$(Bi_{1.33}Na_{0.46}\square_{0.21})(M_{0.46}Nb_{1.54})O_{6.76}$
d элементы (*M* – Cu, Co, Ni, Ru)		
0.2	$(Bi_{1.56}M_{0.19}Mg_{0.14}\square_{0.11})(Mg_{0.44}Nb_{1.56})O_7$	$(Bi_{1.56}Mg_{0.33}\square_{0.11})(Ni_{0.19}Mg_{0.25}Nb_{1.56})O_7$
0.4	$(Bi_{1.56}M_{0.33}\square_{0.11})(M_{0.06}Mg_{0.39}Nb_{1.56})O_7$	$(Bi_{1.56}Mg_{0.33}\square_{0.11})(Mg_{0.06}Ni_{0.39}Nb_{1.56})O_7$
0.6	$(Bi_{1.56}Co_{0.33}\square_{0.11})(Co_{0.25}Mg_{0.19}Nb_{1.56})O_7$	–
0.8	$(Bi_{1.56}Co_{0.33}\square_{0.11})(Co_{0.44}Nb_{1.56})O_7$	–
0.25	$(Bi_{1.5}Zn_{0.40}\square_{0.10})(Zn_{0.5}Nb_{1.25}Ru_{0.25})O_{6.78}$	–
f элементы (*M* – Eu, Ho, Yb)		
x	$(Bi_{1.5-x}M_xLi_{0.4}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$	$(Bi_{1.5-x}M_xNa_{0.4}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$
s-d элементы (Li, Mn, Cu, Ru)		
0	$(Bi_{1.5}Mn^{2+}_{0.25}\square_{0.25})(Mn^{3+}_{0.50}Nb_{1.50})O_7$	$(Bi_{1.56}Cu_{0.33}\square_{0.11})(Cu_{0.06}Mg_{0.39}Nb_{1.56})O_7$
x	$(Bi_{1.5-x}Li_xMn^{2+}_{0.25}\square_{0.25})(Mn^{3+}_{0.50}Nb_{1.5-y}Ru_y)O_7$	$(Bi_{1.56-x}Li_xCu_{0.33}\square_{0.11-\delta})$ $(Cu_{0.06}Mg_{0.39}Nb_{1.56-y}Ru_y)O_7$

Таким образом, формирование фазы пирохлора для соединений обеспечивается зарядовым состоянием и ионным радиусом катионов

заместителей и содопантов, а также емкостью изо- и гетеровалентного замещения в *A* и *B* подрешетках. Для пирохлоров, содопированных *s* и *f* элементами (Li^+, Na^+ и Eu^{3+}, Ho^{3+}, Yb^{3+}), область формирования определяется емкостью A_4O' подрешетки, *p* и *d* элементами (Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+} и Ru^{4+}) – в основном емкостью B_2O_6 подрешетки. Для содопированных *d* элементами (Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}) составов формирование зависит от емкости обеих подрешеток в равной мере.

Таблица 2. Пикнометрические и рентгенографические плотности для различных моделей распределения катионов по подрешеткам структуры пирохлора

Структурная модель	$\rho_{рент}$, г/см^3	$\rho_{пикн}$, г/см^3
$Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ ($x = y = 0$)		
I – $(Bi_{1.5}Mn^{2+}_{0.25}\square_{0.25})(Mn^{3+}_{0.50}Nb_{1.50})O_7$	**6.94**	**6.97(2)**
II – $(Bi_{1.47}Mn^{3+}_{0.21}\square_{0.32})(Mn^{3+}_{0.53}Nb_{1.47})O_7$	6.84	
$x = 0$, $y = 0.5$		
I – $(Bi_{1.50}Mn^{2+}_{0.25}\square_{0.25})(Mn^{3+}_{0.50}NbRu^{4+}_{0.5})O_{6.75}$	7.03	
II – $(Bi_{1.57}Mn^{2+}_{0.35}\square_{0.09})(Mn^{3+}_{0.43}Nb_{1.04}Ru^{4+}_{0.52})O_7$	**7.33**	**7.38(2)**
$x = 0.2$, $y = 0.1$		
I – $(Bi_{1.30}Li_{0.20}Mn^{2+}_{0.25}\square_{0.25})(Mn^{3+}_{0.50}Nb_{1.40}Ru^{4+}_{0.10})O_{6.75}$	6.54	
II – $(Bi_{1.36}Li_{0.21}Mn^{2+}_{0.35}\square_{0.09})(Mn^{3+}_{0.43}Nb_{1.46}Ru^{4+}_{0.10})O_7$	**6.81**	**6.84(2)**
$x = 0.2$, $y = 0.25$		
I – $(Bi_{1.30}Li_{0.20}Mn^{2+}_{0.25}\square_{0.25})(Mn^{3+}_{0.50}Nb_{1.25}Ru^{4+}_{0.25})O_{6.75}$	6.57	
II – $(Bi_{1.37}Li_{0.21}Mn^{2+}_{0.38}\square_{0.04})(Mn^{3+}_{0.41}Nb_{1.32}Ru^{4+}_{0.26})O_7$	6.93	**6.96(2)**

В **главе 4** представлены результаты исследования оптических свойств полученных соединений, теоретического расчета электронной зонной структуры, ширины запрещенной зоны и прогнозирования типа электронного перехода. По теоретическим DFT-HSE03 расчетам содопированные *s*, *p* элементами Mg-замещенные и содопированные *s-p* элементами ниобаты висмута со структурой пирохлора характеризуются возможностями прямого разрешенного электронного перехода, в то время как содопирование *d* и *f* элементами приводит к появлению как прямого, так и непрямого разрешенного электронных переходов для двух типов спин-поляризованных состояний («спин-вверх» и «спин-вниз»). В формировании валентной зоны (ВЗ) задействованы Nb4d, Bi6s, Bi6p, (Mn3d) и O2p орбитали, а зона проводимости (ЗП) формируется Nb4d, Bi6p, (Mn3d) и O2p орбиталями. Содопанты вносят свой вклад в ВЗ и ЗП, образуя примесные состояния.

Экспериментально получены спектры диффузного отражения и рассчитаны ширины запрещенной зоны прямого ($E_g^{пр}$) и непрямого ($E_g^{непр}$) разрешенных электронных переходов (рис. 5).

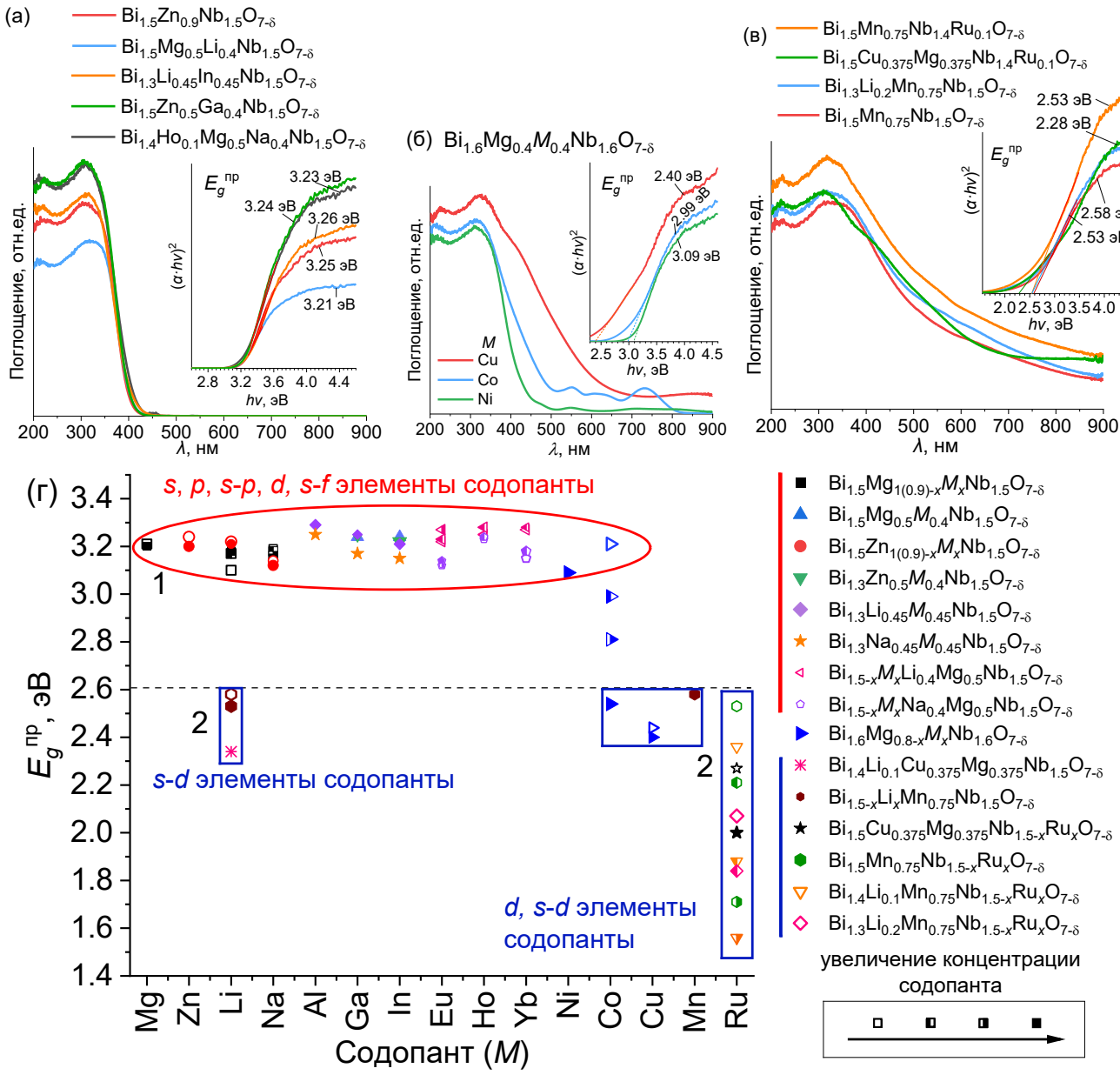


Рисунок 5. (а-в) Спектры поглощения и зависимости Тауца для прямого разрешенного электронного перехода в соединениях (вставки), (г) зависимость $E_g^{пр}$ для всех составов от типа содопанта (область 1 – «широкозонные» полупроводники, область 2 – «узкозонные» полупроводники)

Исходя из полученных результатов (Mg/Zn)-замещенные ниобаты висмута, содопированные *s* (Li^+, Na^+), *p* (Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}), *d* (Ni^{2+}, Co^{2+} при содержании ≤ 10 % в *A* позициях), *s-f* (Li^+, Na^+, Eu^{3+}, Ho^{3+}, Yb^{3+}) элементами, и содопированные *s-p* элементами (Li^+, Na^+, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}) ниобаты висмута можно отнести к группе условно «широкозонных» полупроводников ($E_g^{пр}$ = 3.1-3.2 эВ), а содопированные

d элементами (Cu^{2+}, Co^{2+} при содержании ≈20 % в *A* позициях, Ru^{4+}, $Mn^{2+(3+)}$) соединения – к группе «узкозонных» полупроводников (рис. 5б). Для «широкозонных» полупроводников с увеличением содержания содопанта происходит незначительное уменьшение величины $E_g^{пр}$ (≈0.1 эВ), для «узкозонных» полупроводников с ростом концентрации *d* содопанта (Co^{2+}, Ru^{4+}) происходит резкое снижение $E_g^{пр}$ от 3.2 до 2.5 эВ и от 2.5 до 1.6 эВ соответственно. Для составов с содопантом Cu^{2+} величина $E_g^{пр}$ уменьшается слабо и варьируется в области от 2.5 до 2.4 эВ. Тенденция изменения E_g от концентрации содопанта можно связать с уменьшением размеров элементарной ячейки. Экспериментальные данные по величине E_g коррелируют с результатами теоретических DFT-HSE03 расчетов, что делает обоснованным теоретическое прогнозирование электронной проводимости.

В **главе 5** рассматривается диэлектрическое поведение содопированных замещенных ниобатов висмута от состава в области высоких температур (25-750 °C) для всех составов и низких (-150-25 °C) температур для $Bi_{1.5}Mg_{1-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (x = 0, 0.25). По данным импеданс-спектров проведен расчет вещественной части диэлектрической константы (ε'), тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan\delta$), температурного коэффициента емкости (ТКЕ), построены и проанализированы их температурные зависимости (таблица 3).

В низкотемпературной области ≈-(125-200) К при содопировании Mg-замещенного ниобата висмута $Bi_{1.5}Mg_{1-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ катионами Li^+ наблюдается диэлектрическая релаксация (рис. 6а-б), которая соответствует диэлектрической релаксации для недопированной матрицы пирохлора $Bi_{1.5}MgNb_{1.5}O_7$ (рис. 6в). Широкий пик частотно-зависимой $\varepsilon'(T)$ характерен для диэлектриков-релаксоров. В этой же области температур наблюдается частотная дисперсия $\tan\delta$. Диэлектрическая релаксация обусловлена присутствием поляризуемого катиона висмута, беспорядком смещения (смещение атомов Bi и O'), структурным беспорядком, который увеличивается при приближении усредненного ионного радиуса катионов в *B* позициях к усредненному ионному радиусу катионов в *A* позициях ($r_B \approx r_A$).

Таблица 3 – Параметры диэлектрических показателей и проводимости

Состав	ε' (25 °C)	tanδ (25 °C)	ТКЕ, ppm/°C (25-280 °C)	E_a (проводимости), эВ (400-750 °C)
$Bi_{1.5}Mg_{1-x}(Li/Na)_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$				
$x = 0$	88	0.0020	-594	1.31(8)
$x = 0.1$	-/105	-/0.0022	-/-724	-/1.24(8)
$x = 0.25$	122/129	0.0020/0.0021	-635/-707	1.17(8)/1.10(8)
$x = 0.50$	142/*	0.0020/*	-531/*	1.17(8)/*
$Bi_{1.5}Mg_{0.9-x}(Li/Na)_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$				
$x = 0$	89	0.0022	-592	1.32(8)
$x = 0.25$	161/131	0.0025/0.0022	-599/-724	1.32(8)/1.16(8)
$x = 0.40$	147/142	0.0027/0.0024	-551/-721	1.17(8)/1.15(8)
$Bi_{1.5-x}Eu_xMg_{0.5}(Li/Na)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$				
$x = 0.1$	131/160	0.0021/0.0024	-519/-688	1.09(8)/1.22(8)
$x = 0.2$	117/162	0.0020/0.0020	-518/-664	1.36(9)/1.40(8)
$x = 0.3$	98/108	0.0030/0.0019	-448/-605	1.27(8)/1.38(8)
$x = 0.4$	96/107	0.0027/0.0020	-297/-573	1.26(8)/1.33(8)
$x = 0.5$	79/95	0.0065/0.0021	1172/-506	1.14(8)/1.28(8)
$Bi_{1.5-x}Ho_xMg_{0.5}(Li/Na)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$				
$x = 0.1$	131/143	0.0018/0.0025	-494/-658	1.19(8)/1.21(8)
$x = 0.2$	113/128	0.0025/0.0021	-472/-647	1.27(8)/1.26(8)
$Bi_{1.5-x}Yb_xMg_{0.5}(Li/Na)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$				
$x = 0.1$	125/151	0.0101/0.0020	-385/-694	1.21(8)/1.28(8)
$x = 0.2$	124/141	0.0021/0.0022	-535/-628	1.34(8)/1.30(8)
$x = 0.3$	*/94	*/0.0025	*/-589	*/1.22(8)
$Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$	140	0.0025	-486	1.28(8)
$Bi_{1.5}Zn_{0.9}Nb_{1.5}O_{6.9}$	136	0.0025	-483	1.42(9)
$Bi_{1.4}Zn_{0.9-x}(Li/Na)_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$				
$x = 0.25$	136/120	0.0016/0.0012	-596/-764	1.15(8)/1.08(8)
$Bi_{1.3}Zn_{0.9-x}(Li/Na)_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$				
$x = 0.4$	150/187	0.0020/0.0015	-545/-799	1.15(8)/1.19(8)
$Bi_{1.5}(Mg/Zn)_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$				
M – Al	110/*	0.0029/*	-391/*	1.65(9)/*
M – Ga	88/120	0.0033/0.0023	-392/-492	1.59(9)/1.52(9)
M – In	72/95	0.0037/0.0026	-211/-296	1.26(8)/1.29(9)
$Bi_{1.3}(Li/Na)_{0.45}M_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$				
M – Al	110/126	0.0019/0.0027	-561/-564	1.79(9)/1.72(9)
M – Ga	142/156	0.0021/0.0026	-680/-734	1.63(9)/1.67(9)
M – In	137/152	0.0022/0.0029	-468/-667	1.35(9)/1.54(9)
$Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}(Co/Ni/Cu)_xNb_{1.6}O_{7\pm\delta}$				
$x = 0.2$	111/88/110	0.0023/0.0027/0.0027	-369/-318/806	0.61(6)/1.12(8)/0.45(4)
$x = 0.4$	125/92/122	0.0014/0.0028/0.070	-322/-436/-676	0.56(6)/1.14(8)/0.38(4)
$x = 0.6$	105/*/*	0.016/*/*	-261/*/*	0.57(4)/*/*
$x = 0.8$	161/*/*	0.072/*/*	-510/*/*	0.46(4)/*/*

* - состав не синтезирован или неоднофазный

Процесс диэлектрической релаксации описывается с помощью представлений об образовании нанодоменов, которые при уменьшении температуры увеличиваются в размерах и, далее, не реагируют на приложенное поле (полностью замерзают). Температура начала образования нанодоменов – это температура Бернса (T_B), которую рассматривают как показатель диэлектрической релаксации. Для $Bi_{1.5}Mg_{1-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ с $x = 0$ T_B находится в интервале температур 250-260 К и при допировании литием ($x = 0.25$) смещается в высокотемпературную область 270-280 К.

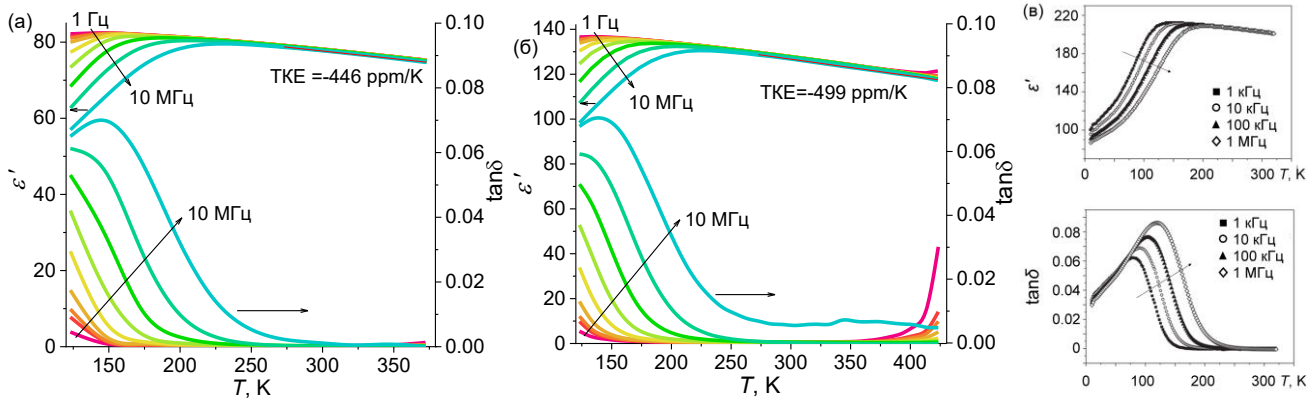


Рисунок 6. Зависимость вещественной части диэлектрической константы (ε') и тангенса угла диэлектрических потерь (tanδ) для $Bi_{1.5}Mg_{1-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ ($x = 0$ (а), 0.25 (б)) и (в) $Bi_{3.55}Mg_{1.78}Nb_{2.67}O_{13.78}$ [1]

В области температур 25-240 °С диэлектрические свойства проявляют соединения, отнесенные к группе «широкозонных» полупроводников, показатели которых варьируются в диапазоне $\varepsilon' = 80$-180, $\tan\delta = 0.002$-0.02, ТКЕ = -(211-800) ppm/°С, фазовый угол $\varphi \approx -90°$ при 1 МГц, что дает основание рекомендовать полученные соединения для их использования в качестве диэлектрических слоев в высокочастотных керамических конденсаторах (таблица 3). Для всех изученных составов диэлектрическая константа ε' уменьшается при увеличении температуры и вызвана термической деструкцией диполей (рис. 7). Величина $\tan\delta$ мало меняется при нагревании до 200-240 °С, а при температурах выше 400 °С наблюдается резкое ее увеличение, вызванное ростом проводимости соединений с активизацией кислородного транспорта.

Таким образом, содопирование *s* элементами приводит к заметному улучшению диэлектрических свойств относительно их недопированных матриц. Содопирование *p* элементами мало влияет на диэлектрические показатели соединений, но в отдельных случаях уменьшает величину ТКЕ. Содопирование *d* элементами приводит к увеличению tanδ при $T > 25$ °С и проводимости

соединений. Содопирование *s-f* элементами приводит к уменьшению ε' из-за замещения висмута с менее поляризующимися атомами *f* элементов.

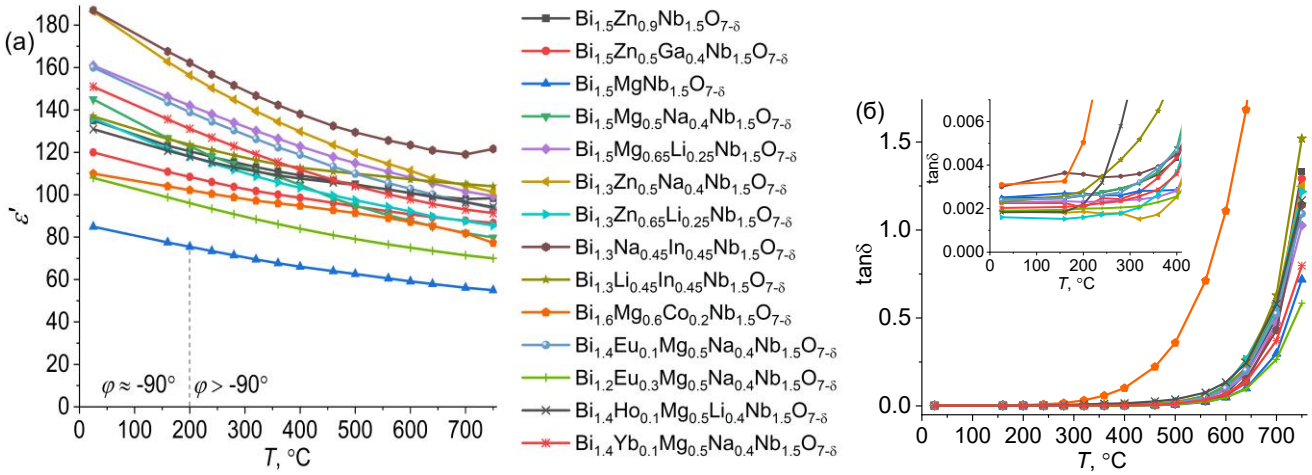


Рисунок 7. Температурная зависимость (а) ε' и (б) tanδ при 1 МГц

В **главе 6** представлены результаты исследования проводимости всех соединений методом импеданс-спектроскопии и для высокопроводящих соединений на постоянном токе в разных газовых средах (воздух, кислород, влажная атмосфера) в области температур 25-750 °C. Обсужден механизм и определен тип проводимости соединений.

Проводимость полученных соединений «широкозонных» полупроводников, рассчитанная по данным импеданс-спектров, низкая и в диапазоне температур 25-200 °C составляет $\approx 10^{-11}$-10^{-9} См/см, а при 700 °C – не превышает $5.6 \cdot 10^{-4}$ См/см (рис. 8). Для этих соединений импеданс-спектры при комнатной температуре представляют собой линию, проходящую параллельно оси -*Z''*. При температурах выше 200 °C импеданс-спектры преобразуются в полуокружность и описываются с помощью *RC* эквивалентной схемы (*R* – сопротивление образца, *C* – емкость образца), где *C* ~ 10^{-12} Ф (рис. 9а). Проводимость в образцах определяется объемом зерен. На зависимостях мнимых частей импеданса -*Z''*(*f*) и электрического модуля *M''*(*f*) наблюдается максимум (*T* ≥ 360 °C), указывающий на наличие высокотемпературного релаксационного процесса (рис. 9). Симметричные формы максимумов -*Z''*(*f*) и *M''*(*f*) с одинаковой шириной на полувысоте (≈1.14 декады) при одинаковой температуре указывают на электрическую однородность образцов (рис. 9б справа). Симметричные и одинаковые по высоте пики функций $M''/M''_{max}(f/f_{max})$ в интервале температур 400-750 °C свидетельствуют об одинаковом механизме релаксации (рис. 9в). Для образцов, в которых присутствует примесные фазы (рис. 1б), зависимости -*Z''*(*f*) и *M''*(*f*) не симметричны и смещены относительно друг друга при одной и той же

температуре (рис. 9б), а на зависимостях $M''/M''_{max}(f/f_{max})$ появляется плечо (рис. 9в слева). Для них можно выявить как минимум два механизма релаксации проводимости.

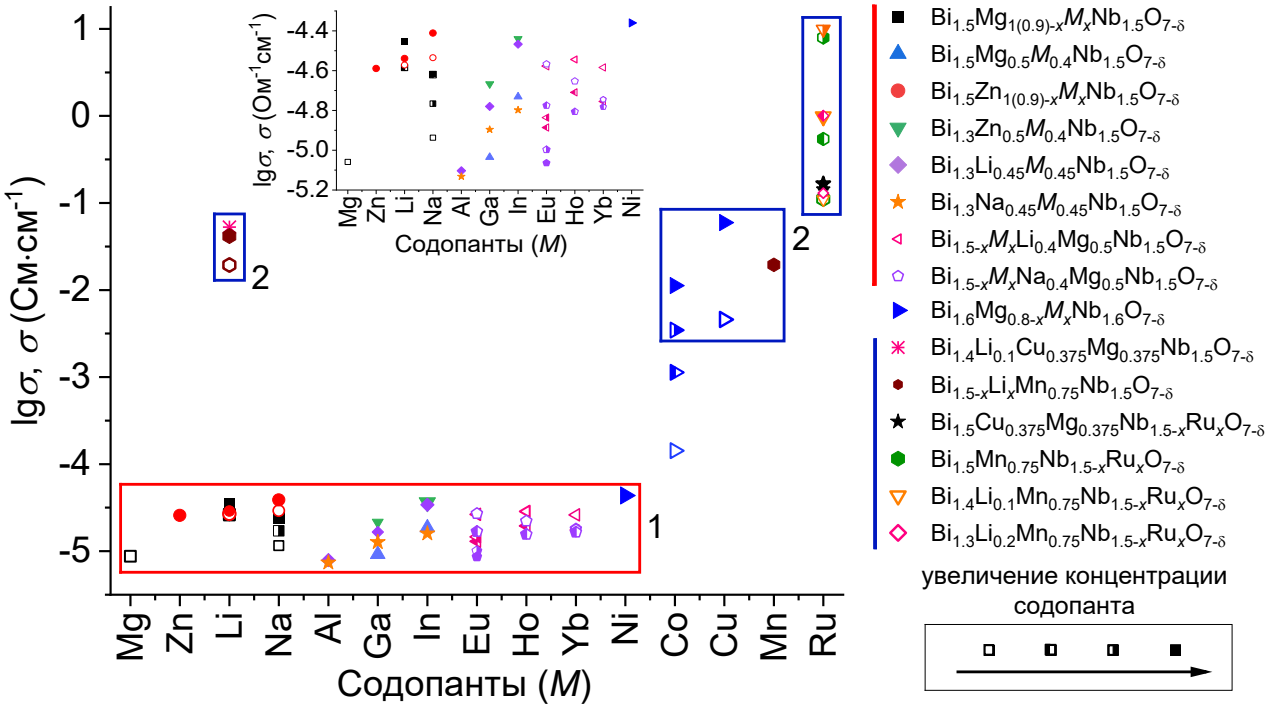


Рисунок 8. Зависимость проводимости на постоянном токе при 700 °С от состава (1 – составы «широкозонных» полупроводников, 2 – составы «узкозонных» полупроводников)

Методом температурно-программируемого изотопного обмена (ТПИО) кислорода с $C^{18}O_2$ показано, активация кислородного транспорта происходит при температурах выше 350-400 °С [2,3]. Энергия активации процесса релаксации проводимости варьируется в диапазоне 1.1-1.6 эВ (рис. 9г). На основании *ab initio* расчетов возможных путей миграции ионов кислорода для нестехиометрического титаната висмута пирохлора $Bi_{1.5}Ti_2O_{6.25}$ показано, что трехмерная миграция ионов кислорода индуцируется за счет скачков кислорода по позициям 48*f*–48*f* (наличие вакансий в сетке B_2O_6) [4], формирующих непрерывный и энергетически выгодный путь с E_a диффузии в диапазоне 0.67–0.92 эВ.

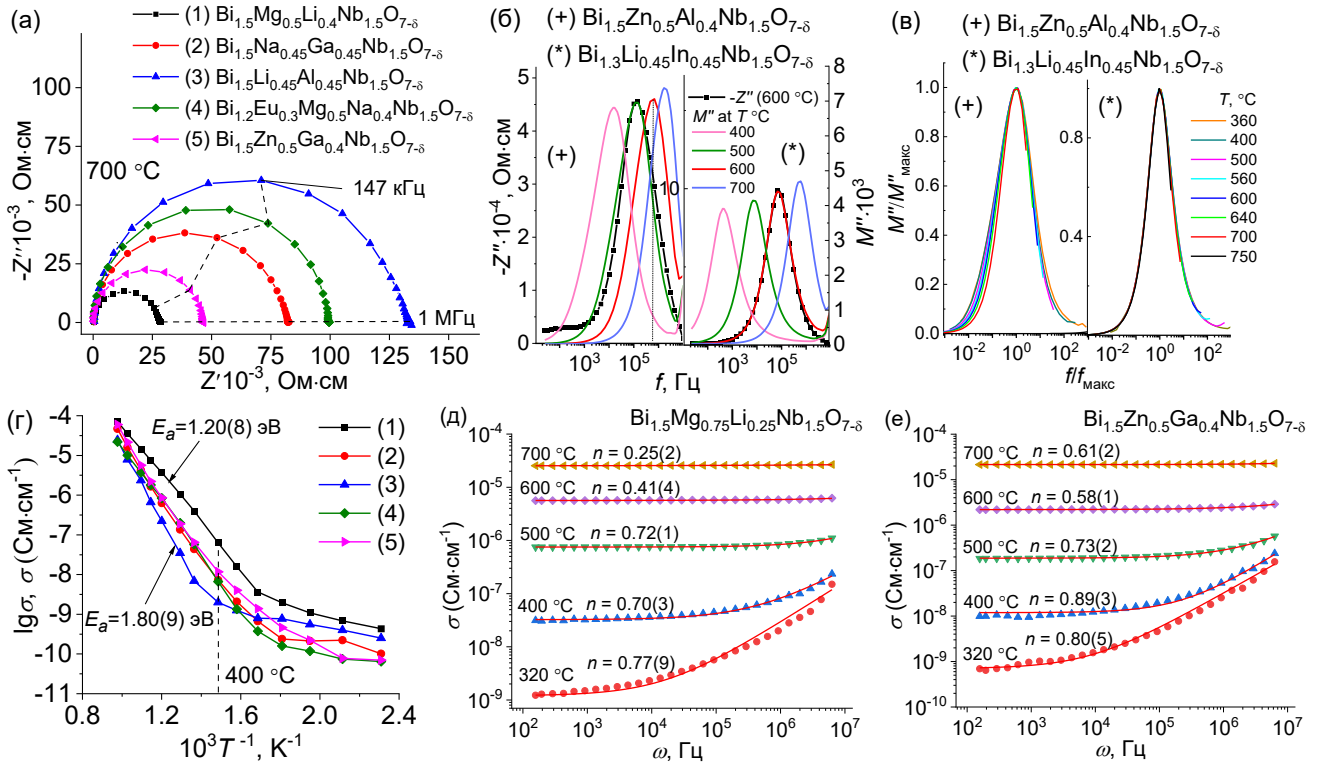


Рисунок 9. (а) Импеданс-спектры соединений при 700 °C на воздухе, (б) частотная зависимость M'' и $-Z''$ и (в) нормализованная зависимость электрического модуля $M''/M''_{макс}$ от нормализованной частоты ($f/f_{макс}$) при 360-750 °C для $Bi_{1.5}Al_{0.4}Zn_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (неоднофазный образец) и $Bi_{1.3}Li_{0.45}In_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, (г, составы показаны на рисунке 9а) и (д-е) частотная зависимости проводимости ряда «широкозонных» полупроводников (линией выделены зависимости, рассчитанные в соответствии со степенным законом Йоншера)

Проведен анализ $\sigma(\omega)$ с использованием степенного закона Йоншера [5]:

$$\sigma(\omega,T) = \sigma_{dc} + A\omega^{n(T)},$$

где σ_{dc} – проводимость на постоянном токе, A – предэкспоненциальный параметр, определяющий силу поляризуемости, n – экспоненциальный параметр ($0 < n(T) < 1$), характеризующий отклонение от поведения Дебая, ω – угловая частота. Величина $n = 1$ соответствует дебаевскому поведению, отсутствуют взаимодействия между носителями заряда и решеткой. Выявлено, что в большинстве «широкозонных» соединений $n < 1$ и с увеличением температуры n постепенно уменьшается (таблица 4). Подобное изменение $n(T)$ указывает на транспорт носителей заряда, происходящий в соответствии с моделью согласованных прыжков зарядов через энергетический барьер (СВН). С увеличением температуры энергия связи полярона уменьшается и увеличивается число активных свободных носителей.

Таблица 4. Углы связи O-Nb-O и величины *n*, полученные из экстраполяции зависимостей $\sigma(\omega)$ по закону Йоншера, при различных температурах

Состав	Угол O-Nb-O, °	*n*				
		320	400	500	600	700
$Bi_{1.5}Zn_{0.5}Ga_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	86.4(5), 93.6(5)	0.80(5)	0.89(3)	0.73(2)	0.58(1)	0.61(2)
$Bi_{1.3}Na_{0.45}In_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	87.2(4), 92.8(4)	0.85(3)	0.80(8)	0.72(3)	0.55(1)	0.74(2)
$Bi_{1.4}Yb_{0.1}Li_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	86.7(6), 93.3(6)	0.85(4)	0.75(2)	0.59(1)	0.39(3)	0.17(9)
$Bi_{1.3}Zn_{0.65}Na_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	**89.1(4), 90.9(4)**	1.3(1)	1.4(1)	1.04(9)	0.91(5)	0.82(3)
$Bi_{1.6}Mg_{0.6}Co_{0.2}Nb_{1.6}O_{7-\delta}$	**90.0**	1.02(2)	1.01(2)	1.17(2)	1.29(4)	1.24(7)
$Bi_{1.3}Li_{0.45}Al_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	**90.0**	–	–	0.89(1)	0.85(2)	0.70(4)

Следует отметить, что для Na-содопированных (Mg/Zn)-замещенных ниобатов висмута параметр *n* в области температур до 320-400 °C превышает единицу. Структура этих соединений отличается правильными октаэдрами BO_6, соответственно, характеризуется более упорядоченной решеткой, тем самым в меньшей степени влияет на транспорт ионов кислорода. В случае высокопроводящих *d*-содопированных «узкозонных» соединений (Mn-, Ru-, Co-содержащих составов) наблюдается постепенный рост *n* (для некоторых составов *n* превышает 1) с увеличением температуры, указывающий на механизм проводимости, соответствующий модели туннелирования неперекрывающихся поляронов малого радиуса (NSPT). Величина $n > 1$ свидетельствует о нескольких механизмах проводимости: разные типы электронной проводимости, обусловленные изменением степени окисления *d* допантов в процессе нагревания, кислородный транспорт.

Для ряда отдельно *s*- и *p*-содопированных (Mg/Zn)-замещенных соединений, имеющих вакансии в позициях кислорода, проводимость во влажной атмосфере выше, чем на воздухе в низкотемпературной области до 360-400 и 650 °C соответственно (рис. 10), что указывает на возможность в них протонного переноса. Для *s*-*p*-содопированных ниобатов висмута $Bi_{1.3}(Li/Na)_{0.45}(Al/Ga/In)_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ протонная проводимость проявляется только для составов с Al, возможно, за счет большей энергии связи Al-O и отсутствие искажения октаэдров BO_6 (таблица 5), по кислородным позициям которых происходит миграция протона. В структуре пирохлора протонный транспорт обеспечивается вакансиями в подрешетке кислорода O' либо за счет изначально заданной вакансии, либо за счет гетеровалентного замещения [6].

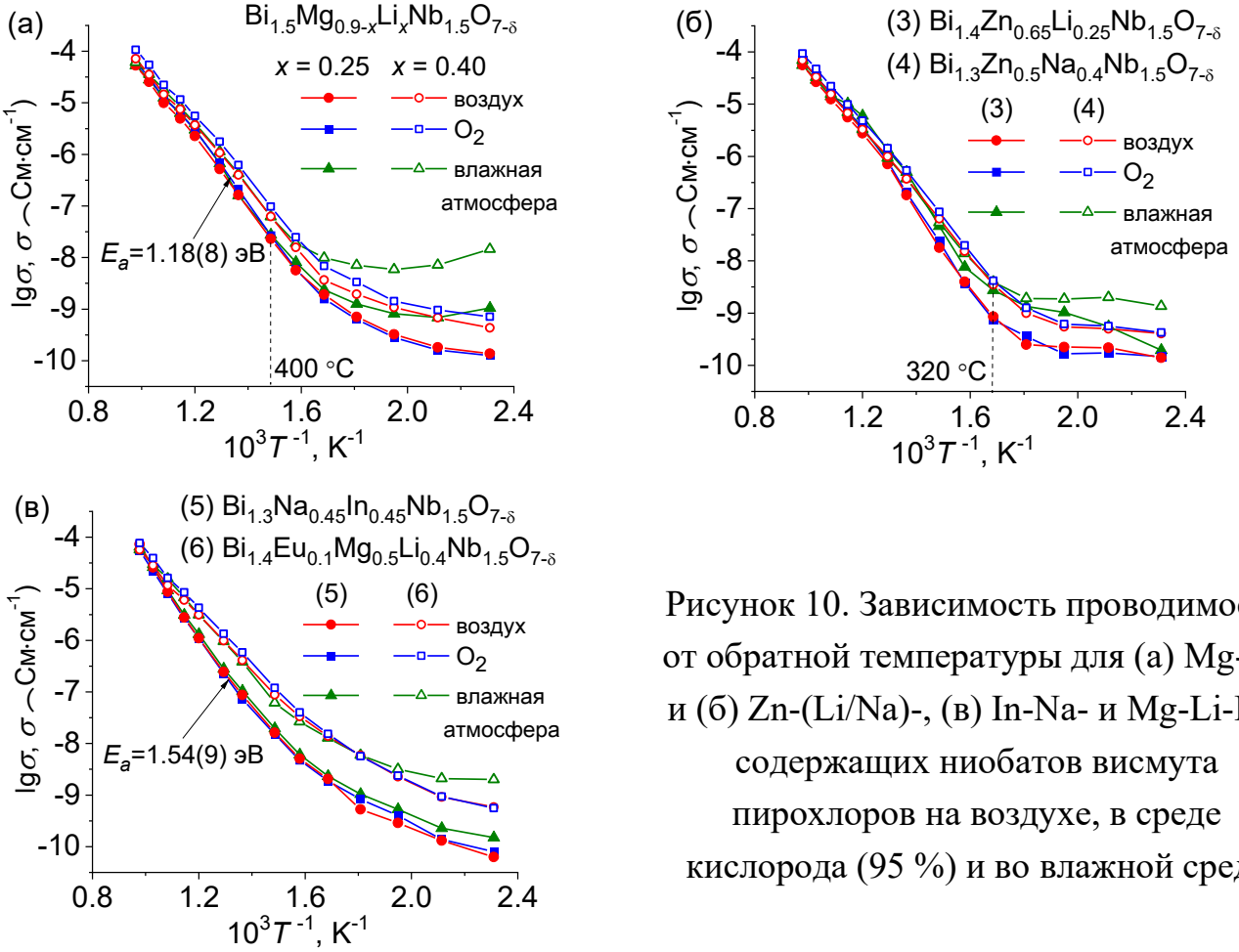


Рисунок 10. Зависимость проводимости от обратной температуры для (а) Mg-Li- и (б) Zn-(Li/Na)-, (в) In-Na- и Mg-Li-Eu-содержащих ниобатов висмута пирохлоров на воздухе, в среде кислорода (95 %) и во влажной среде

Для замещенных *d*-содопированных соединений характерна высокая общая проводимость (≈10^{-2}-10^{1} См/см при 700 °C) (рис. 8, область 2). Для медьсодержащего образца $Bi_{1.6}Mg_{0.4}Cu_{0.4}Nb_{1.6}O_{7-\delta}$ две полуокружности на импеданс-спектре при 25 °C описываются емкостью $C \approx 10^{-11}$ Ф в высокочастотной части и $C \approx 10^{-8}$ Ф – в низкочастотной, что указывает на то, что проводимость образца определяется как объемом, так и границами зерен (рис. 11а). Начиная со 160 °C на импеданс-спектре проявляется третья полуокружность, описывающая электродный процесс. Для разделения каждого вклада из спектров электрохимического импеданса проведен расчет функций распределения времен релаксации (DRT) (рис. 11б). Реакция на электродах зарегистрирована при 160 °C, которая становится доминирующей при температурах выше 400 °C и может быть описана тремя скорость определяющими стадиями (три пика на DRT функции). Температурная зависимость поляризационного сопротивления нелинейна, поскольку она имеет комплексный характер с различным вкладом, «вес» которых меняется в зависимости от температуры. Энергия активации поляризационного процесса составляет около 64 кДж/моль, что характерно для серебряного электрода на воздухе. E_a сопротивления по DRT расчету соответствуют 39 и 45

кДж/моль для сопротивления по объему и границам зерен соответственно (рис. 11в). В то же время температурная зависимость ε' проходит через максимум, который уменьшается по амплитуде с увеличением частоты и смещается с ростом температуры (рис. 11г). При 100 Гц при использовании Ag электродов величина ε' достигает $3 \cdot 10^6$, которая зафиксирована как в режимах нагревания, так и охлаждения. Для сравнения был выполнен эксперимент с использованием платиновых электродов: максимальные значения ε' были на два порядка ниже (вставка рис. 11г). Наблюдаемые расхождения соответствуют отклику диэлектрической проницаемости электродной реакции, а не вкладу объема и границ зерен пирохлоров.

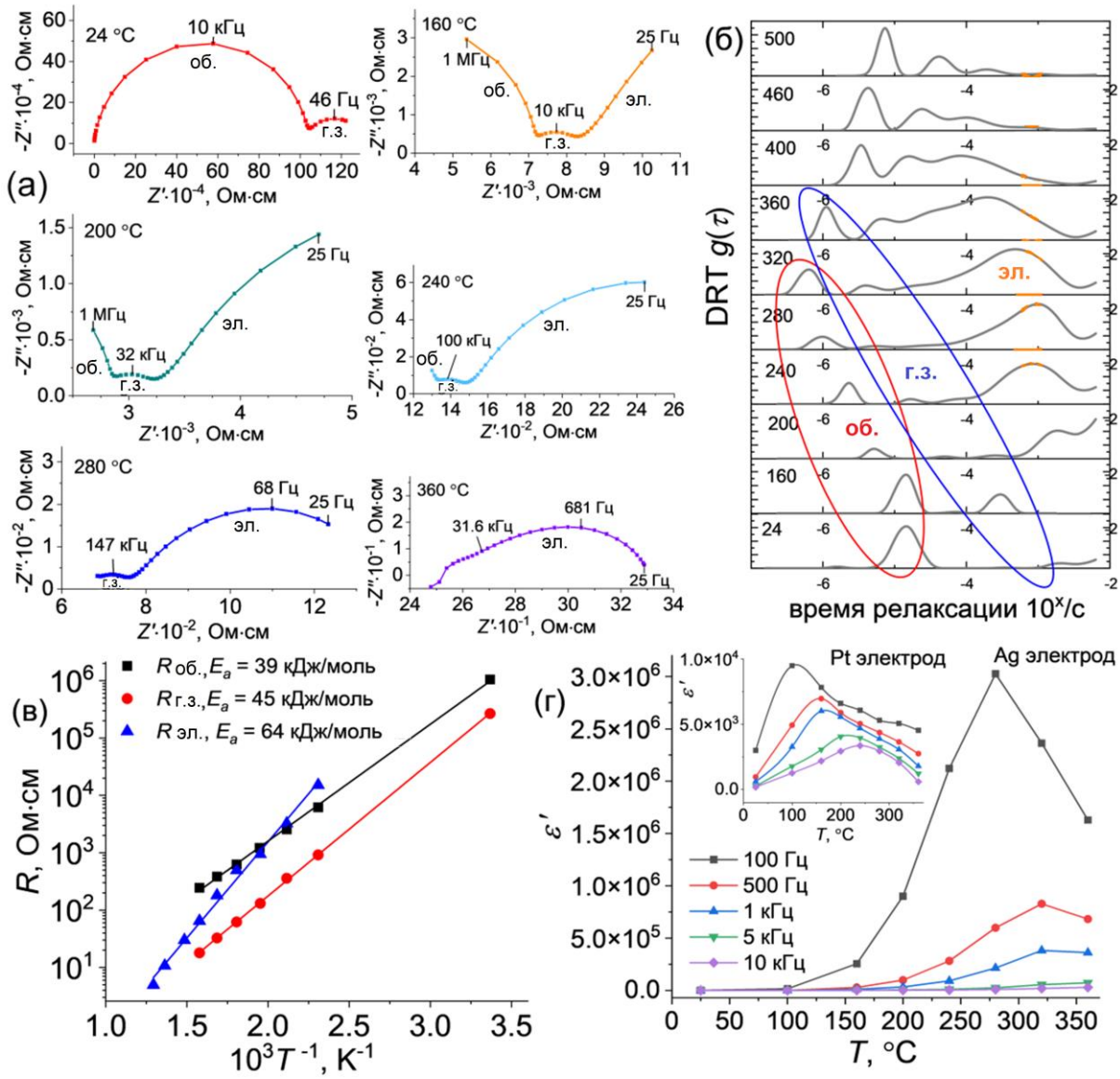


Рисунок 11. (а) Импеданс-спектры, (б) DRT функции, (в) зависимости сопротивления объема, границ зерен и на электродах от обратной температуры, (д) температурная зависимость ε' при использовании Ag и Pt электродов для $Bi_{1.6}Mg_{0.4}Cu_{0.4}Nb_{1.6}O_{7-\delta}$

Увеличение концентрации меди и кобальта в $Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}(Cu/Co)_xNb_{1.6}O_{7-\delta}$ увеличивает общую проводимость соединений, вызванную уменьшением ширины запрещенной зоны (рис. 5), увеличением электронной составляющей проводимости, а также появлением кислородной проводимости. Содопирование рутением и литием с увеличение концентрации рутения в $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ приводит к увеличению общей проводимости соединений, а содопирование литием – на проводимость не влияет, но снижает температуру синтеза керамики на 50-100 °C и температуру спекания (рис. 12). Так же как и для исходной матрицы, для Ru-содержащих образцов существенную роль играет проводимость за счет электронных носителей заряда (рис. 12а,б). Для Cu-Mg-содержащих составов с высоким содержанием Ru^{4+} ($y = 0.5$ при $x = 0$) тип проводимости, независящий от температуры до 500 °C (σ = 0.56 См/см), обусловлен проводимостью, индуцированной примесью $Bi_2Ru_2O_7$ (металлический проводник) (рис. 12а).

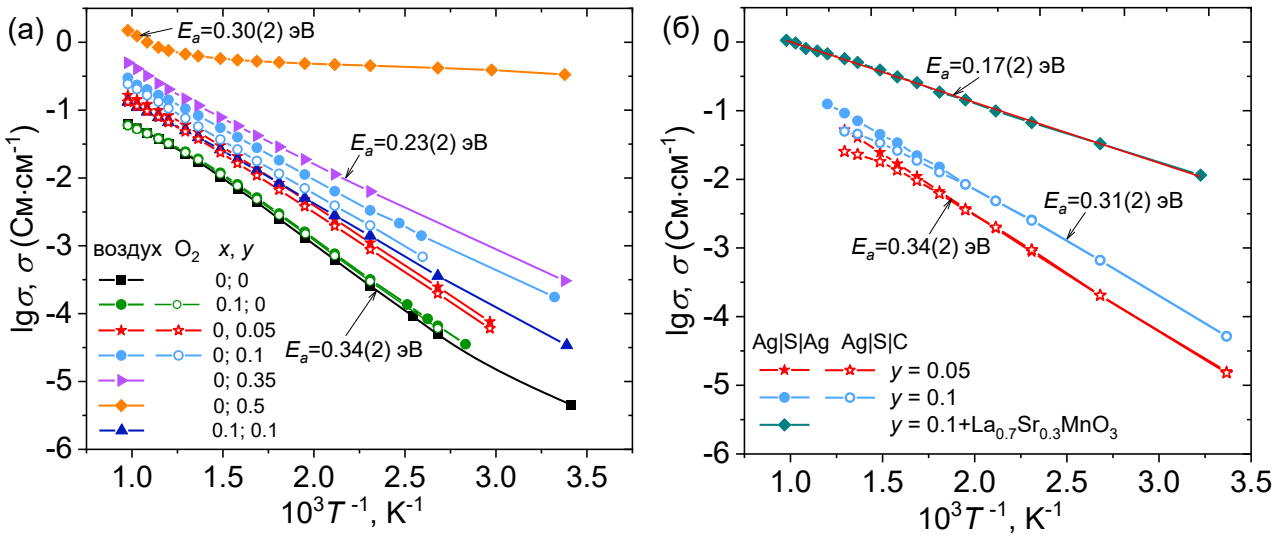
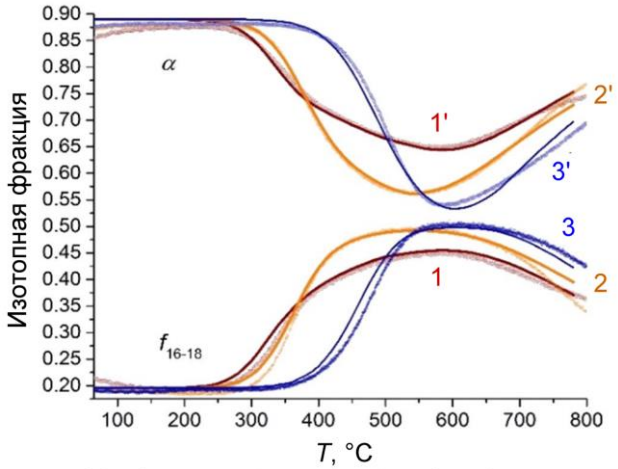


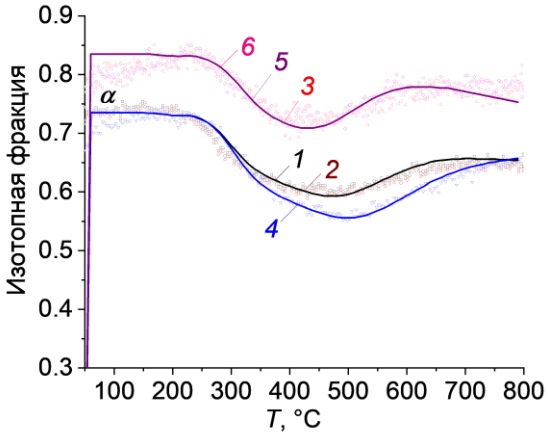
Рисунок 12. Зависимости Аррениуса для (а) $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ на воздухе и в среде кислорода (4-х зондовый метод), (б) $Bi_{1.5}Cu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ с электродами Ag|S|Ag (★) и с ионблокирующим электродом Ag|S|C) (☆)

Для определения кислородной проводимости выполнен эксперимент по ТПИО с $C^{18}O_2$. Для расчетов кинетических параметров изотопного обмена с использованием математического моделирования использованы зависимости доли изотопной фракции от температуры, соответствующие атомной доле ^{18}O (α) и молекулярной доле $C^{16}O^{18}O$ ($f_{16\text{-}18}$) в газовой фазе. По результатам эксперимента установлено, что активация кислородного транспорта для $Bi_{1.6}Mg_{0.4}Cu_{0.4}Nb_{1.6}O_{7-\delta}$ начинается при $T \approx 250$ °C (рис. 13а), в отличие от диэлектрических материалов, для которых активация кислородного транспорта происходит при $T \approx 350$-400 °C

[2]. Доля ионного транспорта, рассчитанная путем сопоставления величин проводимости соединений с использованием серебряных электродов с проводимостью с использованием ионблокирующего электрода (C), составила $t_{ион}$ = 0.2-0.3 (400 °C) (рис. 12в).



(а) $Bi_{1.6}Mg_{0.4}Cu_{0.4}Nb_{1.6}O_{7-\delta}$ (1, 1'), $Bi_{1.6}Ti_2Co_{0.23}O_{7-\delta}$ (2, 2'), $Bi_{1.6}Zn_{0.2}Ti_2O_{7-\delta}$ (3, 3') [3]



(б) $Bi_{1.5}Mn_{0.75}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*1*), $Bi_{1.5}Mn_{0.75}Nb_{1.4}Ru_{0.1}O_{7-\delta}$ (*2*), $Bi_{1.5}Mn_{0.75}NbRu_{0.5}O_{7-\delta}$ (*3*), $Bi_{1.3}Li_{0.2}Mn_{0.75}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*4*), $Bi_{1.4}Li_{0.1}Mn_{0.75}Nb_{1.25}Ru_{0.25}O_{7-\delta}$ (*5*), $Bi_{1.4}Li_{0.1}Mn_{0.75}NbRu_{0.5}O_{7-\delta}$ (*6*)

Рисунок 13. ТПИО кислорода с $C^{18}O_2$ в проточном реакторе [3]. Точки – экспериментальные данные, линия – моделирование

Для второй высокопроводящей матрицы Mn-замещенного ниобата висмута $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ содопирование рутением также приводит к увеличению общей проводимости соединений, а наличие лития снижает температуру синтеза керамики на 50-100 °C (рис. 14а-в). Для большинства образцов в области низких температур регистрируется электронный транспорт *p*-типа из-за возможного небольшого числа вакансий в кислородной подрешетке (рис. 14а-в). Для соединений с x = 0, 0.1 и y = 0.1 и 0.25 четкой зависимости проводимости от давления кислорода не наблюдается, что может свидетельствовать о собственной проводимости при равенстве числа электронов и дырок. Для $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ активация кислородного транспорта происходит при $T \approx 200$ °C (рис. 13б). На температурных зависимостях проводимости различия в проводимости при использовании различных электрохимических ячеек (Ag|S|Ag и Au|S|C), S – образец) начинают проявляться уже при 50 °C, доля ионного транспорта достигает $t_{ион}$ = 0.7-0.8 при 400 °C (рис. 14г). Наличие катионов марганца с переменной валентностью (Mn^{2+}, Mn^{3+}), распределяющихся в обе позиции структуры и меняющих свою степень

окисления при нагревании, и Ru^{4+} приводит к проявлению кислородной проводимости уже в области достаточно низких температур.

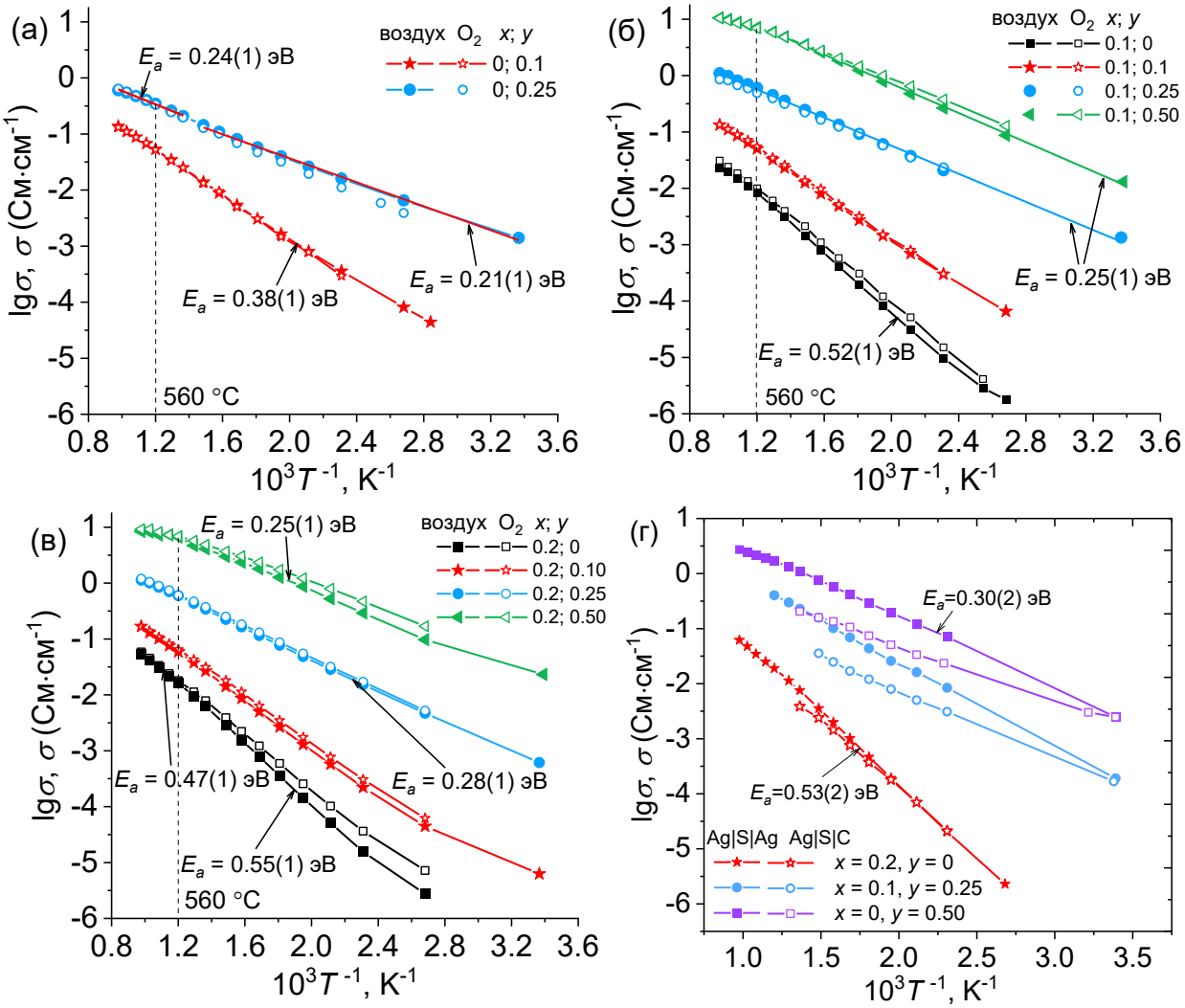


Рисунок 14. Зависимости Аррениуса для $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ (а-в) на воздухе и в среде кислорода (4-х зондовый метод), (г) с использованием серебряных электродов Ag|S|Ag (★) и с использованием ионблокирующего электрода Ag|S|C) (☆)

Высокие смешанная проводимость, подвижность кислорода и величина коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) соединений (4-5·10^{-6} K^{-1}) указывает на перспективность использования этих соединений в качестве компонентов катодных элементов в среднетемпературных ТОТЭ. Для определения химической совместимости пирохлоров $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ с электродным материалом $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ выполнены эксперименты по совместному прокаливанию их смеси (1:1 масс. отн.). Установлено отсутствие изменений фазового состава смеси и соответственно их взаимодействие до 800 °C (рис. 15).

Таким образом, проводимость *s*-, *p*-, *f*-содопированных Mg(Zn)-замещенных ниобатов висмута составляет (1-5)·10^{-5} См/см при 700 °C; выше 300-400 °C она определяется кислородным транспортом. Проводимость *d*-содопированных составов $Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}(Cu/Co/Ni)_xNb_{1.6}O_{7-\delta}$ постепенно увеличивается с ростом концентрации содопанта, достигая 10^{-2}(x(Co) = 0.8)-10^{-1}(x(Cu) = 0.4) См/см при 700 °C. Содопирование *d* элементом (Ru^{4+}) приводит к значительному увеличению проводимости вплоть до 0.32 См/см для $Bi_{1.4}Li_{0.1}Cu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.4}Ru_{0.1}O_{7-\delta}$ и 1 См/см для $Bi_{1.4}Li_{0.1}Mn_{0.75}NbRu_{0.5}O_{7-\delta}$ при 700 °C за счет электронно-ионной проводимости.

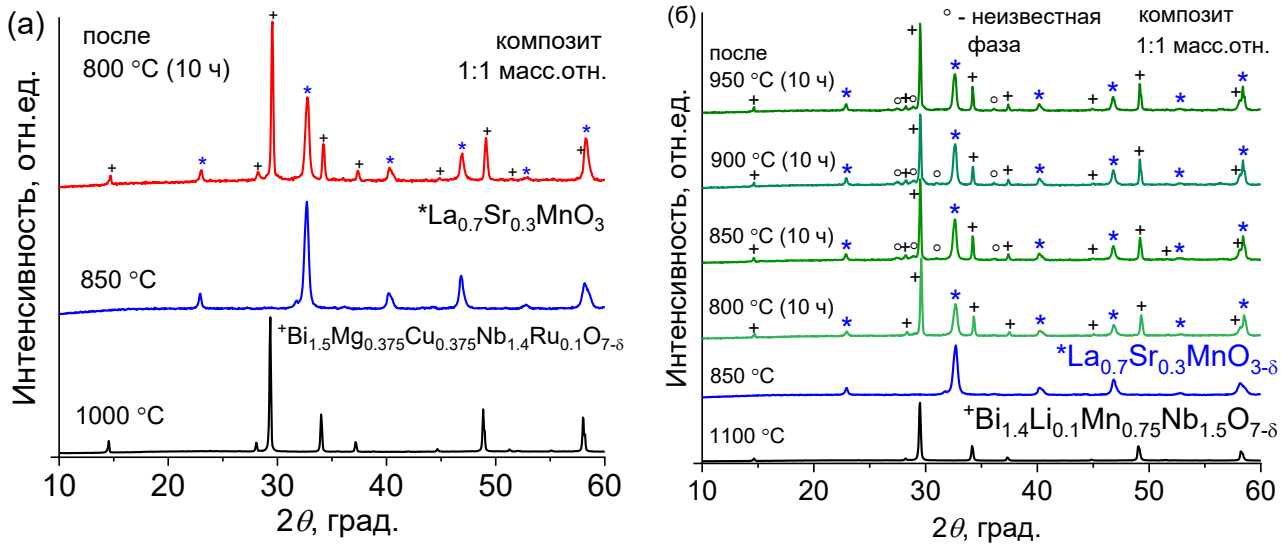
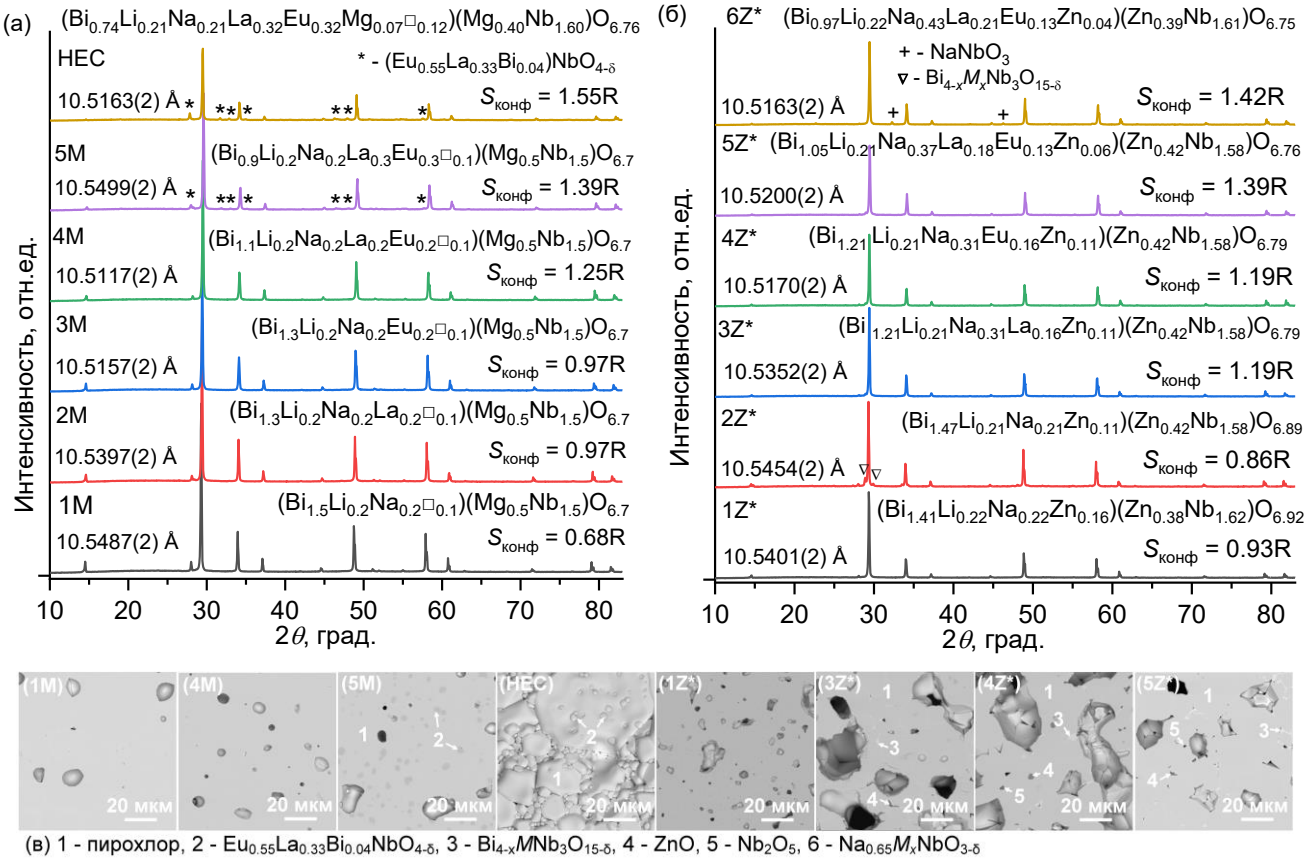


Рисунок 15. Рентгенограммы для (а) $Bi_{1.5}Cu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.4}Ru_{0.1}O_{7-\delta}$, $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, их композита, и (б) $Bi_{1.4}Li_{0.1}Mn_{0.75}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, их композита

В **главе 7** представлены результаты изучения фазообразования, оптических и диэлектрических свойств пирохлоров при вариации соотношения катионов в *A* позициях с общей формулой $(Bi,Li,Na,La,Eu)_{1.9}(M_{0.5}Nb_{1.5})O_{7-\delta}$ (*M* – Mg, Zn) исходя из представлений о конфигурационной энтропии (низкоэнтропийные $S_{конф}$ < 1R, среднеэнтропийные 1R < $S_{конф}$ < 1.5R и высокоэнтропийные соединения $S_{конф}$ ≥ 1.5R, *R* – универсальная газовая постоянная)(рис. 16)[7]. По DFT расчетам модельных составов пирохлоров предсказана их термодинамическая стабильность по мере увеличения энтропийности системы. По величинам $S_{конф}$ рассмотренные выше соединения в соответствии с относятся к низкоэнтропийным. По результатам синтеза Mg-содержащих составов образцы 1-4M однофазны (рис. 16а,в), показано формирование фазы среднеэнтропийного пирохлора в образце 5M, а также высокоэнтропийной фазы $(Bi_{0.74}Li_{0.21}Na_{0.21}La_{0.32}Eu_{0.32}Mg_{0.07}\square_{0.12})(Mg_{0.40}Nb_{1.60})O_{6.76}$ (HEC) по данным РСА с $S_{конф}$ = 1.55R.

Для Zn-замещенных составов формируются висмутдефицитные и избыточных по натрию фазы пирохлора относительно Mg-замещенных составов (рис. 16б,в). Получена предельно возможная для такого набора катионов среднеэнтропийный $(Bi_{1.05}Li_{0.21}Na_{0.37}La_{0.18}Eu_{0.13}Zn_{0.06})(Zn_{0.42}Nb_{1.58})O_{6.76}$ с $S_{конф}$ = 1.39R. Полученные соединения относятся к «широкозонным» полупроводникам: величины $E_g^{пр}$ варьируются в области 3.23-3.45 эВ для Mg-содержащих образцов и 3.2-3.3 эВ для Zn-содержащих образцов (рис. 17).



(в) 1 - пирохлор, 2 - $Eu_{0.55}La_{0.33}Bi_{0.04}NbO_{4-\delta}$, 3 - $Bi_{4-x}MNb_3O_{15-\delta}$, 4 - ZnO, 5 - Nb_2O_5, 6 - $Na_{0.65}M_xNbO_{3-\delta}$

Рисунок 16. Рентгенограммы для (а) 1-5M и HEC, (б) 1-6Z*, (в) СЭМ микрофотографии керамических образцов и спеченного образца HEC

Для ранее изученных содопированных замещенных ниобатов висмута однофазными пирохлорами могут быть соединения с содержанием по висмуту (65 %) (рис. 1-2). Показана возможность получения с минимальным содержанием висмута до 37 % в *A* позициях в результате синтеза высокоэнтропийного состава HEC. Значительного улучшения диэлектрических показателей по мере усложнения состава по данным импеданс-спектроскопии не установлено (рис. 18а,в).

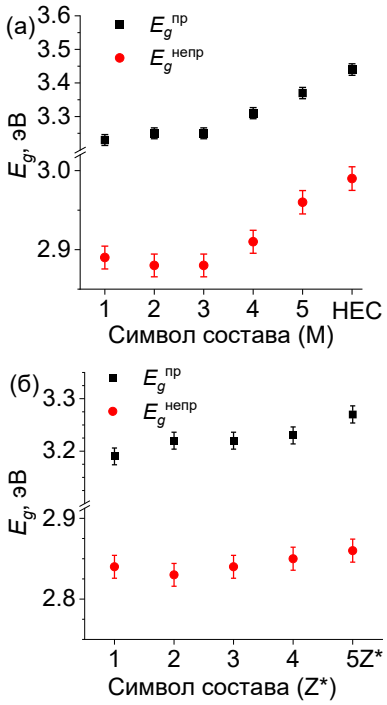


Рисунок 17. Зависимость $E_g^{пр}$ и $E_g^{непр}$ от состава для 1-5M, HEC и 1-5Z*

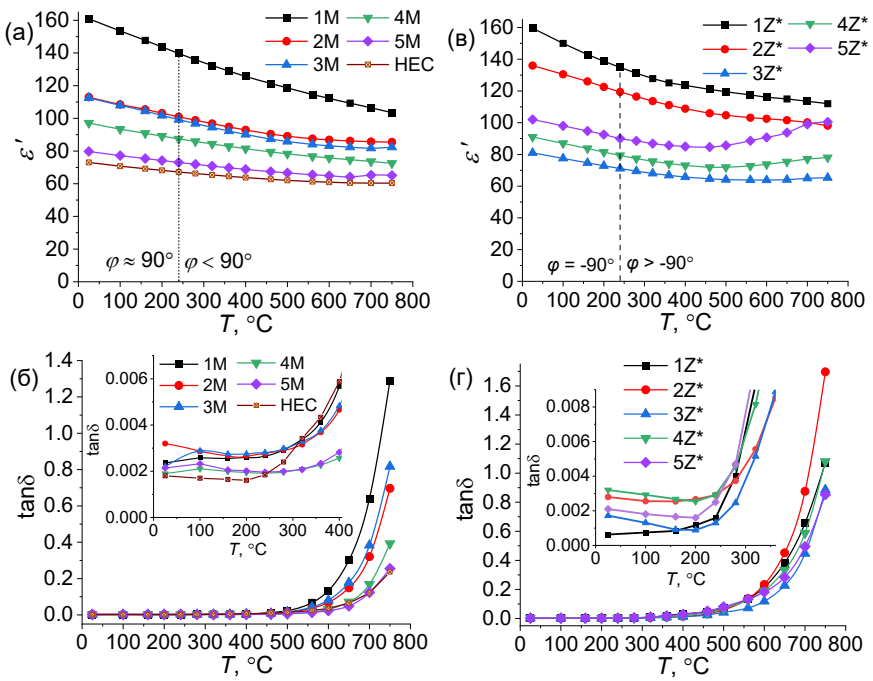


Рисунок 18. Температурная зависимость ε' (а, в) и tanδ (б, г) при измерениях на 1 МГц для (а, б) 1-5M и HEC и для (в, г) 1-5Z*

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Модифицированным методом сжигания нитрат-органических прекурсоров впервые получены соединения со структурой пирохлора для ряда *s*-, *p*-, *d*-, *f*-содопированных Zn-, Mg-, Mn-замещенных ниобатов висмута. Установлены условия формирования структуры в зависимости от мольной доли висмута, количества и концентрации содопантов, в том числе для низко-, средне- и высокоэнтропийных составов. Показана возможность формирования структуры пирохлора с малым содержанием висмута (1.05 и 0.74 мол.%) в средне- и высокоэнтропийных составах.

2 Установлены концентрационные области гомогенности твердых растворов, определено состояние окисления катионов содопантов и заместителей Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Ru^{4+}, Eu^{3+}, выявлено влияние природы катионов содопантов на термостабильность соединений. Соединения устойчивы на воздухе до температур плавления (выше 1050 °C, зависят от природы допантов). При содопировании *s* и *d* элементами происходит уменьшение температуры плавления соединений относительно температуры плавления матриц и ее повышение при содопировании *f* элементами (≥ 1200 °C), что обусловлено различными величинами энергий связи «катион-кислород». В восстановительной атмосфере

соединения устойчивы до температуры 400 °С, выше которой восстанавливается Bi^{3+}.

3 Установлено распределение катионов заместителей (Mg^{2+}, Zn^{2+}, $Mn^{2+/3+}$, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}) и содопантов *s*-, *p*-, *d*-, *f* элементов в *A* и *B* позициях структуры пирохлора. Выявлены закономерности распределения катионов по кристаллографическим позициям структуры на основе учета таких характеристик, как ионный радиус, заряд и тип полиэдрического окружения. Крупные катионы Li^{+}, Na^{+}, Eu^{3+}, Ho^{3+}, Yb^{3+}, Mn^{2+} располагаются в *A* позициях, катионы малого радиуса Ru^{4+} – в *B* позициях. На распределение содопантов среднего радиуса влияет природа конкурирующего катиона.

4 На основе спектров диффузного отражения и результатов теоретического расчета показано, что (Mg/Zn)-замещенные ниобаты висмута, содопированные катионами элементов *s* (Li^{+}, Na^{+}), *p* (Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}), *d* (Ni^{2+}, Co^{2+} при содержании ≤ 10 % в *A* позициях), *s*-*f* (Li^{+}, Na^{+}, Eu^{3+}, Ho^{3+}, Yb^{3+}), и содопированные катионами *s* и *p* элементов (Li^{+}, Na^{+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}) ниобаты висмута относятся к группе условно «широкозонных» полупроводников ($E_g^{\text{пр}}$ = 3.1-3.2 эВ), а содопированные *d* элементами с наличием неспаренных электронов (Cu^{2+}, Co^{2+} при содержании ≈20 % в *A* позициях, Ru^{4+}, $Mn^{2+(3+)}$) соединения – к группе «узкозонных» полупроводников ($E_g^{\text{пр}}$ = 1.6-2.5 эВ).

5 Показано, что исследуемые соединения, отнесенные к группе «широкозонных» полупроводников, проявляют хорошие диэлектрические свойства, показатели которых варьируются в диапазоне ε' = 80-180, $\tan\delta$ = 0.002-0.02, ТКЕ = -(211-800) ppm/°С при 1 МГц в области температур 25-240 °С. Эти соединения могут быть перспективны для использования в качестве диэлектрических слоев для высокочастотных конденсаторов. Установлено, что улучшению диэлектрических свойств способствуют увеличение суммарной поляризуемости катионов в соединениях, размеров агломератов и плотности керамики в результате содопирования. На основе анализа зависимости $\varepsilon'(T)$ выявлено, что в низкотемпературной области (от -150 до -73 °С) при содопировании Mg-замещенного ниобата висмута катионами Li^{+} сохраняется обусловленная смещением катионов висмута диэлектрическая релаксация.

6 На основе модульного анализа установлено, что все полученные соединения, относящиеся к группе диэлектриков, электрически однородны. Для них выявлен согласованный прыжковый механизм проводимости носителей заряда (ионов кислорода) через энергетический барьер при T > 400 °С (E_a = 1.1-1.4 эВ). Для проводящих («узкозонных») соединений в области низких температур до

200 °C реализуется смешанный тип проводимости, установлен прыжковый механизм электронной проводимости, соответствующий модели туннелирования неперекрывающихся поляронов малого радиуса. Показано, что в содопированных *s*, *p*, *f* элементами Mg(Zn)-содержащих соединениях в отличие от содопированных *d* элементами соединений возможен протонный транспорт за счет имеющихся кислородных вакансий.

7 Показано, что содопирование Ru^{4+} замещенных ниобатов висмута в $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ (x = 0-0.1, y = 0.1) и $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ ($x \leq$ 0.2, $y \leq$ 0.5) приводит к увеличению общей проводимости (до ≈0.25 и 10 См/см при 750 °C соответственно, $E_{a,\sigma}$ = 0.2-0.4 эВ).

8 Методом температурно-программируемого изотопного обмена кислорода с $C^{18}O_2$ и при использовании электрохимических ячеек с ионблокирующими электродами (С) доказан кислородный транспорт в соединениях. Из-за возможных процессов «окисления-восстановления» катионов марганца в $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ при нагревании соединений со смешанной проводимостью кислородный транспорт проявляется при $T \geq$ 50 °C, к 400 °C увеличивается (до $t_{ион}$ = 0.7-0.8), для $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ активация кислородной проводимости появляется при 250 °C и увеличивается (до $t_{ион}$ = 0.2-0.3).

9 Отсутствие взаимодействия (химическая совместимость) высокопроводящих соединений со структурой пирохлора с электродом $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ в области температур до 800 °C и близкие величины коэффициентов линейного термического расширения для них позволяют рекомендовать пирохлоры как компонент катодного материала для среднетемпературных ТОТЭ.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Основное внимание в работе было уделено получению новых содопированных *s*, *p*, *d*, *f* элементами замещенных ниобатов висмута со структурой пирохлора в виде керамики, определено влияние замещающих катионов и содопантов на структурные особенности, физико-химические, оптические, диэлектрические и транспортные свойства.

Следующим направлением данной работы являются: 1) содопирование высокопроводящих пирохлоров рутением с последующим изучением транспортных свойств; 2) разработка способов получения соединений пирохлоров с оптимальными диэлектрическими параметрами в виде пленок; 3) исследование содопированных высокопроводящих пирохлоров как компонентов катодных материалов для среднетемпературных ТОТЭ.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Tan P.Y. Non-ferroelectric relaxor properties of BMN, $Bi_{3.55}Mg_{1.78}Nb_{2.67}O_{13.78}$ pyrochlore / P.Y. Tan, K.B. Tan, C.C. Khaw, Z. Zainal, S.K. Chen, O.J. Lee, M.P. Chon // J. Alloys Compd. – 2020. – V. 816. – P. 152576.

[2] Krasnov A.G. The conductivity and ionic transport of doped bismuth titanate pyrochlore $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (M – Mg, Sc, Cu) / A.G. Krasnov, I. V. Piir, M.S. Koroleva, N.A. Sekushin, Y.I. Ryabkov, M.M. Piskaykina, V.A. Sadykov, E.M. Sadovskaya, V. V. Pelipenko, N.F. Eremeev // Solid State Ionics. – 2017. – V. 302. – P. 118–125.

[3] Sadykov V.A. Structural and transport properties of doped bismuth titanates and niobates / V.A. Sadykov, M.S. Koroleva, I.V. Piir, N. V. Chezhina, D.A. Korolev, P.I. Skriabin, A. V. Krasnov, E.M. Sadovskaya, N.F. Eremeev, S.V. Nekipelov, V.N. Sivkov // Solid State Ionics. – 2018. – V. 315. – P. 33–39.

[4] Krasnov A.G. Ab initio modeling of oxygen ion migration in non-stoichiometric bismuth titanate pyrochlore $Bi_{1.5}Ti_2O_{6.25}$ / A.G. Krasnov, A.A. Kabanov, N.A. Kabanova, I. V. Piir, I.R. Shein // Solid State Ionics. – 2019. – V. 335. – P. 135–141.

[5] Jonscher A.K. The “universal” dielectric response / A.K. Jonscher // Nature. – 1977. – V. 267. – P. 673–679.

[6] Shlyakhtina A.V. Proton and oxygen ion conductivity in the pyrochlore/fluorite family of $Ln_{2-x}Ca_xScMO_{7-\delta}$ (Ln = La, Sm, Ho, Yb; M = Nb, Ta; X = 0, 0.05, 0.1) niobates and tantalates / A.V. Shlyakhtina, K.S. Pigalskiy, D.A. Belov, N.V. Lyskov, E.P. Kharitonova, I.V. Kolbanev, A.B. Borunova, O.K. Karyagina, E.M. Sadovskaya, V.A. Sadykov, N.F. Eremeev // Dalt. Trans. – 2018. – V. 47. – P. 2376–2392.

[7] Sarkar A. High-Entropy Oxides: Fundamental Aspects and Electrochemical Properties / A. Sarkar, Q. Wang, A. Schiele, M.R. Chellali, S.S. Bhattacharya, D. Wang, T. Brezesinski, H. Hahn, L. Velasco, B. Breitung // Adv. Mater. – 2019. – V. 31. – P. 1806236.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Глава в монографии:

Chowdhury A. Pyrochlore Ceramics: Properties, Processing, and Applications. – Elsevier, 2022. – 460 pp. ISBN: 978-0-323-90483-4. Piir I.V., **Koroleva M.S.**, Krasnov A.G. Chapter 7: Electrochemical Properties of Complex Pyrochlores, P. 243-275.

Статьи:

1 **Koroleva M.S.** Synthesis, optical properties, and oxide ionic transport features in Mn-Li-, Mn-Ru-, Mn-Ru-Li-codoped bismuth niobate pyrochlores / **M.S. Koroleva**, N.F. Eremeev, E.M. Sadovskaya, V.A. Sadykov, I.V. Piir // Ceram. Int. – 2025. – V. 51. – Iss. 8. – P. 9807-9816. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.12.412.

2 **Koroleva M.S.** Enhancement of Bi-based niobate pyrochlores conductivity with Ru-doping. Structural, optical, and electrical properties / **M.S. Koroleva**, A.G.

Krasnov, I.V. Piir // Int. J. Hydrogen Energy. – 2023. – V. 48. – Iss. 59. – P. 22712-22717. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.423.

3 Пийр И.В. Влияние содопирования на электрические свойства магний- и медьсодержащего ниобата висмута со структурой типа пирохлора / И.В. Пийр, **М.С. Королева**, В.С. Максимов // ЖОХ. – 2023. – В. 93. – № 2. – С. 308-313. https://doi.org/10.31857/S0044460X23020178.

4 **Koroleva M.S.** Low-, medium-, and high-entropy pyrochlores in $(Bi,Li,Na,La,Eu)_{1.9}(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{7-\delta}$ compositions, their optical and dielectric properties / **M.S. Koroleva**, A.G. Krasnov, I.V. Piir // Ceram. Int. – 2023. – V. 49. – Iss. 17. – Part B. – P. 28764-28770. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.136.

5 **Koroleva M.S.** Structural and electrical properties of Mg–Cu- and Mg–Cu–Li-doped bismuth niobate semiconductors with the pyrochlore structure / **M.S. Koroleva**, A.G. Krasnov, D.A. Osinkin, D.G. Kellerman, A.S. Stoporev, I.V. Piir // Ceram. Int. – 2023. V. 49. – Iss. 5. – P. 7806-7813. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.290.

6 **Королева М.С.** Допирование ниобата висмута как подход к получению высокоэнтропийных пирохлоров с диэлектрическими свойствами / **М.С. Королева**, А.Г. Краснов, И.В. Пийр // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – 2023. – Т. 14. – № 3. – С. 193-197. https://doi.org/10.37614/2949-1215.2023.14.3.035.

7 **Koroleva M.S.** Structure, optical, luminescent, and electrical properties of Eu/Li- and Eu/Na-codoped magnesium bismuth niobate pyrochlores / **M.S. Koroleva**, A.V. Ishchenko, M.I. Vlasov, A.G. Krasnov, E.I. Istomina, I.R. Shein, I.A. Weinstein, I.V. Piir // Inorg. Chem. – 2022. – V. 61(24). – P. 9295–9307. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01037.

8 **Koroleva M.S.** Effect of Li and Li-RE co-doping on structure, stability, optical and electrical properties of bismuth magnesium niobate pyrochlore / **M.S. Koroleva**, A.G. Krasnov, A. Senyshyn, A. Schökel, I.R. Shein, M.I. Vlasov, I.V. Piir // Mater. Res. Bull. – 2022. – V. 145. – P. 111520. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111520.

9 **Koroleva M.S.** Structure, thermal stability, optoelectronic and electrophysical properties of Mg- and Na-codoped bismuth niobate pyrochlores: Experimental and theoretical study / **M.S. Koroleva**, A.G. Krasnov, A. Senyshyn, A. Schökel, I.R. Shein, M.I. Vlasov, I.V. Piir // J. Alloys and Compd. – 2021. – V. 858. – P. 157742. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157742.

10 **Koroleva M.S.** Li- and Mg-codoped bismuth niobate pyrochlores: Synthesis, structure, electrical properties / **M.S. Koroleva**, I.V. Piir, N.A. Zhuravlev, T.A. Denisova, E.I. Istomina // Solid State Ionics. – 2019. – V. 332. – P. 34-40. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.12.017.

11 Sadykov V.A. Structural and transport properties of doped bismuth titanates and niobates / V.A. Sadykov, **M.S. Koroleva**, I.V. Piir, N.V. Chezhina, D.A. Korolev, P.I. Skriabin, A.V. Krasnov, E.M. Sadovskaya, N.F. Eremeev, S.V. Nekipelov, V.N. Sivkov // Solid State Ionics. – 2018. – V. 315. – P. 33–39. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.12.008.

12 Секушин Н.А. Исследование электронно-ионных процессов в $Bi_2Cu_{0.5}Mg_{0.5}Nb_2O_9$ со структурой пирохлора / Н.А. Секушин, **М.С. Королева** // Электрохимия. – 2018. – Т. 54. – № 9. – С. 818-827. https://doi.org/10.1134/S1023193518090112.
13 **Koroleva M.S.** Synthesis, structure and electrical properties of Mg-, Ni-codoped bismuth niobates / **M.S. Koroleva**, I.V. Piir, E.I. Istomina // Chimica Techno Acta. – 2017. – V. 4(4). – P. 231-241. https://doi.org/10.15826/chimtech/2017.4.4.04.
14 Krasnov A.G. Li- and Na-doped bismuth titanate pyrochlores: From the point of view ab initio calculation and experiment / A.G. Krasnov, **M.S. Koroleva**, I.V. Piir, I.R. Shein // Solid State Ionics. – 2022. – V. 379. – P . 115904. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.115904.
15 Krasnov A.G. Ab Initio and Experimental Insights on Structural, Electronic, Optical, and Magnetic Properties of Cr-Doped $Bi_2Ti_2O_7$ / A.G. Krasnov, **M.S. Koroleva**, M.I. Vlasov, I.R. Shein, I.V. Piir, D.G. Kellerman // Inorg. Chem. – 2019. – V. 58. – № 15. – P. 9904-9915. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01057.
16 Ищенко А.В. Синтез и люминесцентные свойства титанатов висмута $Bi_{1.6}Ho_xTi_2O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.6}Mg_{0.1}Ho_xTi_2O_{7-\delta}$ / А.В. Ищенко, **М.С. Королева**, М.И. Власов, Е.И. Истомина, И.В. Пийр // ФТТ. – 2019. – Т. 61. – В. 5. – С. 960-966. http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/47602.
17 Krasnov A.G. The Conductivity and Ionic Transport of Doped Bismuth Titanate Pyrochlore $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (M – Mg, Sc, Cu) / A.G. Krasnov, I.V. Piir, **M.S. Koroleva**, N.A. Sekushin, Y.I. Ryabkov, M.M. Piskaykina, V.A. Sadykov, E.M. Sadovskaya, V.V. Pelipenko, N.F. Eremeev // Solid State Ionics. – 2017. – V. 302. – P. 118-125. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.12.019.
18 Пискайкина М.М. Синтез и свойства твердых растворов титанатов висмута со структурой пирохлора / М.М. Пискайкина, И.В. Пийр, **М.С. Королева**, В.А. Белый // Известия Коми научного центра УрО РАН. – 2015. – В. 1(21). – С. 22-25. https://cyberleninka.ru/article/n/sintez-i-svoystva-tverdyh-rastvorov-titanatov-vismuta-so-strukturoy-pirohlora/viewer.
19 Piir I.V. Chemistry, structure and properties of bismuth copper titanate pyrochlores / I.V. Piir, **M.S. Koroleva**, Yu.I. Ryabkov, E.Yu. Pikalova, S.V. Nekipelov, V.N. Sivkov, D.V. Vyalikh // Solid State Ionics. – 2014. – V. 262. – P. 630-635. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.08.041.
20 **Королева М.С.** Синтез и свойства хромсодержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора / **М.С. Королева**, И.В. Пийр, Ю.И. Рябков, Д.А. Королев, Н.В. Чежина // Изв. АН, Сер. хим. – 2013. – № 2. – С. 410-413. https://cyberleninka.ru/article/n/sintez-i-svoystva-hromsoderzhaschih-tverdyh-rastvorov-titanata-vismuta-so-strukturoy-tipa-sloistogo-perovskita/viewer.
21 Пийр И.В. Синтез, структура и импеданс-спектры железосодержащих титанатов висмута / И.В. Пийр, **М.С. Королева**, Н.А. Секушин, В.Э. Грасс, Ю.И. Рябков // Электрохимия. – 2013. – Т. 49. – № 8. – С. 909-914. https://doi.org/10.7868/s0424857013080185.
22 Piir I.V. Bismuth iron titanate pyrochlores: thermostability, structure, properties / I.V. Piir, **M.S. Koroleva**, Yu.I. Ryabkov, D.A. Korolev, N.V. Chezhina, V.G.

Semenov, V.V. Panchuk // J. Solid State Chem. – 2013. – V. 204. – P. 245-250. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.05.031.

Другие публикации:

1 **Королева М.С.** Синтез и электрические свойства магний-никельсодержащих ниобатов висмута / **М.С. Королева**, Е.И. Истомина // Материалы 25-й научной конференции Института геологии Коми НЦ УрО РАН «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента». – Сыктывкар. – 2016. – С. 88-90.

2 **Koroleva M.S.** Mg-Ni and Mg-Cu containing bismuth niobates: synthesis, structure and electrical properties / **M.S. Koroleva**, I.V. Piir, N.A. Sekushin // Abstracts of 21st International Conference Solid State Ionics. – Padua. – 2017. – P. 357.

3 **Королева М.С.** Синтез и электрические свойства медь-магнийсодержащих ниобатов висмута / **М.С. Королева** // Тезисы докладов VII Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов». – Сыктывкар. – 2017. – С. 18.

4 **Королева М.С.** Синтез и электрические свойства магний-медь-, магний-никельсодержащих ниобатов висмута / **М.С. Королева**, И.В. Пийр, Н.А. Секушин, Е.И. Истомина // Тезисы докладов Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». – Екатеринбург. – 2017. – С. 363-365.

5 Piir I.V. Structure and electrical features of $Bi_2Mg_{0,5}Cu_{0,5}Nb_2O_9$ / I.V. Piir, **M.S. Koroleva**, N.A. Sekushin // Abstracts of 21st International Conference Solid State Ionics. – Padua. – 2017. – P. 605.

6 Секушин Н.А. Исследование электронно-ионных процессов в $Bi_2Mg_{0,5}Cu_{0,5}Nb_2O_9$ со структурой пирохлора / Н.А. Секушин, **М.С. Королева** // Тезисы докладов Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». – Екатеринбург. – 2017. – С. 663-666.

7 **Koroleva M.S.** Li-doped bismuth niobates: synthesis, structure, electrical properties / **M.S. Koroleva**, I.V. Piir, N.A. Zhuravlev // Abstracts of 13th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport. – Minsk. – 2018. – P. 43.

8 **Королева М.С.** Литийсодержащие ниобаты висмута со структурой пирохлора: синтез, строение, электрические свойства / **М.С. Королева**, И.В. Пийр, Н.А. Журавлев // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение». – Санкт-Петербург. – 2018. – С. 71.

9 Пийр И.В. Электрофизические свойства замещенных ниобатов и титанатов висмута со структурой типа пирохлора / И.В. Пийр, **М.С. Королева**, А.Г. Краснов, М.М. Пискайкина // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «III Байкальский

материаловедческий форум». – Улан-Удэ. – 2018. – Ч. 2. – С. 106-107.
10 **Королева М.С.** Диэлектрические свойства замещенных ниобатов висмута со структурой пирохлора / **М.С. Королева**, И.В. Пийр, Е.И. Истомина, Л.Ю. Назарова // Труды Седьмого международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов». – Ростов-на-Дону. – 2018. – Т. 2. – С. 27-29.
11 **Koroleva M.S.** Na- and Mg-codoped bismuth niobate pyrochlores: synthesis, structure, electrical properties / **M.S. Koroleva**, A.G. Krasnov, I.V. Piir // Abstracts of 5th Euchems Inorganic Chemistry Conference. – Moscow. – 2019. – P. 256.
12 **Koroleva M.S.** Co-doped Li or Na magnesium bismuth niobate pyrochlores: the comparison of structure and electrical properties / **M.S. Koroleva**, A.G. Krasnov, I.V. Piir // Program and abstracts of 17th European Conference on Solid State Chemistry. – Lille. – 2019. – P. P57.
13 **Koroleva M.S.** Synthesis, structure and electrical properties of magnesium-containing bismuth niobate pyrochlores co-doped with ions of alkali metals / **M.S. Koroleva**, I.V. Piir // Abstracts of 4th International School-Conference of Young Scientists «Topical Problems of Modern Electrochemistry and Electrochemical Materials Science». – Moscow. – 2019. – P. 52-53.
14 **Королева М.С.** Диэлектрики на основе замещенных ниобатов висмута / **М.С. Королева**, А.Т. Сенишин, А.Г. Краснов, И.В. Пийр // Сборник тезисов докладов 13-ого симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение». – Новосибирск. – 2020. – С. 32.
15 **Королева М.С.** Диэлектрические свойства Na-допированных магнийсодержащих ниобатов висмута / **М.С. Королева**, А.Г. Краснов, И.В. Пийр // Материалы российской конференции с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии». – Сыктывкар. – 2020. – С. 107.
16 **Королева М.С.** Структура и свойства Li/Eu- и Na/Eu-допированных магнийсодержащих ниобатов висмута со структурой пирохлора / **М.С. Королева**, А.В. Ищенко, М.И. Власов, А.Г. Краснов, Е.И. Истомина, И.В. Пийр // Тезисы докладов X Всероссийской научной конференции «Керамика и композиционные материалы». – Сыктывкар. – 2021. – С. 39-40.
17 Пийр И.В. Строение и электрохимические свойства многокомпонентных ниобатов и титанатов висмута со структурой типа пирохлора / И.В. Пийр, **М.С. Королева**, А.Г. Краснов // Тезисы докладов X Всероссийской научной конференции «Керамика и композиционные материалы». – Сыктывкар. – 2021. – С. 53.
18 **Королева М.С.** Фазообразование и диэлектрические свойства содопированных ниобатов со структурой пирохлора / **М.С. Королева**, А.Г. Краснов, И.В. Пийр // Тезисы IV Всероссийской (XIX) молодежной научной школы-конференции «Молодежь и наука на Севере – 2022». – Сыктывкар. – 2022. – С. 66-67.
19 **Королева М.С.** Синтез и свойства содопированных Mn-содержащих ниобатов висмута пирохлоров / **М.С. Королева**, А.Г. Краснов, И.В. Пийр //

Сборник тезисов докладов Второго Всероссийского семинара «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике». – Эльбрус. – 2023. – С. 169-171.

20 **Королева М.С.** Содопирование Mg-, Zn-замещеннных ниобатов висмута и его влияние на оптические и диэлектрические свойства / **М.С. Королева**, А.Г. Краснов, И.В. Пийр // Тезисы докладов XV Симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение». – Новосибирск. – 2023. – С. 159.

21 **Королева М.С.** Фазообразование в Zn-замещеннных ниобатах висмута при различном уровне содопирования / **М.С. Королева**, А.Г. Краснов, И.В. Пийр // Тезисы докладов XV Симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение». – Новосибирск. – 2023. – С. 217.

22 Пийр И.В. Строение и электрические свойства содопированных рутением магний- и медьсодержащих ниобатов висмута со структурой пирохлора / И.В. Пийр, **М.С. Королева**, А.Г. Краснов // Тезисы докладов XV Симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение». – Новосибирск. – 2023. – С. 177.

23 **Королева М.С.** Влияние состава матрицы на фазообразование и свойства замещенных ниобатов висмута пирохлоров / **М.С. Королева**, И.В. Пийр // Материалы 32-й научной конференции «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента». – Сыктывкар. – 2023. – С. 68-70.

24 **Королева М.С.** Влияние природы допанта переходного элемента на оптические и электрические свойства магнийзамещенного ниобата висмута пирохлора / **М.С. Королева**, И.В. Пийр // Труды 17-ого Международного Совещания «Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела». – Черноголовка. – 2024. – С. 55-56.

25 **Королева М.С.** Синтез, оптические и диэлектрические свойства содопированных Zn-содержащих ниобатов висмута пирохлоров / **М.С. Королева**, И.В. Пийр // Материалы школы-конференции молодых ученых с международным участием «Ионные проводники: от моделирования к эксперименту». – Самара. – 2024. – С. 31.

26 **Королева М.С.** Влияние допанта на электрофизические свойства замещенных ниобатов висмута пирохлоров / **М.С. Королева**, И.В. Пийр // Сборник тезисов докладов Арктического семинара по электрохимии редких металлов. – Апатиты. – 2024. – С. 34.

27 Пийр И.В. Регулирование проводимости замещенных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора при содопировании / И.В. Пийр, **М.С. Королева** // Материалы школы-конференции молодых ученых с международным участием «Ионные проводники: от моделирования к эксперименту». – Самара. – 2024. – С. 37.

28 **Королева М.С.** S-допированные Zn-замещенные ниобаты висмута: синтез, оптические и диэлектрические свойства пирохлоров / **М.С. Королева**, И.В. Пийр // Сборник тезисов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Сириус. – 2024. – Т. 1. – С. – 435.

29 Пийр И.В. Влияние допанта на проводимость замещенных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора / И.В. Пийр, **М.С. Королева** // Сборник тезисов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Сириус. – 2024. – Т. 1. – С. 274.
30 **Королева М.С.** Влияние типа допанта на фазообразование, оптические и электрические свойства Mg- и Zn-замещенных ниобатов висмута пирохлоров / **М.С. Королева**, И.В. Пийр // Материалы доклада 33-ей Всероссийской научной конференции «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента». – Сыктывкар. – 2024. – С. 67.

Автор выражает благодарность д.х.н. Пийр И.В. за консультации и поддержку, д.х.н. Осинкину Д.А. (Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН), сотрудникам Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН к.х.н. Еремееву Н.Ф., д.х.н. Садыкову В.А., д.х.н. Садовской Е.М.; д.х.н. Секушину Н.А., к.х.н. Краснову А.Г. (Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН) за помощь в обсуждении и трактовке результатов исследований, профессору кафедры неорганической химии СПбГУ д.х.н. Чежиной Н.В. за неоценимые советы, замечания и поддержку.

Заказ № . Тираж 100. Уч.-изд. л. 2,0

Отпечатано в редакционно-издательском центре ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.
167982, Российская Федерация, ГСП-2, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 24.