Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения
Российской академии наук» – обособленное подразделение
Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

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

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант
доктор химических наук,
доцент Пийр Ирина Вадимовна

Сыктывкар
2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ....5
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ....20
1.1 Структурные особенности пирохлоров....21
1.2 Оптические свойства висмутсодержащих пирохлоров....28
1.3 Диэлектрические свойства замещенных ниобатов висмута....39
1.3.1 Релаксорное поведение диэлектриков....43
1.3.2 Диэлектрические показатели замещенных ниобатов висмута в высокотемпературной области....63
1.3.3 Применение диэлектриков-релаксоров....66
1.4 Проводимость соединений со структурой пирохлора....67
1.4.1 Ионная проводимость....67
1.4.2 Протонная проводимость....69
1.4.3 Смешанная проводимость....71
1.4.4 Металлический тип проводимости....71
1.4.5 Проводимость замещенных ниобатов висмута....74
1.5 Заключение по обзору литературы....77
ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА....79
2.1 Синтез содопированных замещенных ниобатов висмута....79
2.2 Определение термической стабильности соединений в воздухе и в восстановительной атмосфере....82
2.3 Рентгенофазовый, рентгеноструктурный и нейтронографический анализ....82
2.4 Методика атомно-эмиссионного спектроскопического анализа образцов....84
2.5 Электронно-микроскопическое исследование....85
2.6 Методика определения оптических свойств....86
2.7 Методика измерения электропроводности....86
2.8 Параметры теоретического расчета....89
ГЛАВА 3 СОСТАВ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ НИОБАТОВ ВИСМУТА....91
3.1 Фазовый анализ полученных образцов....91
3.1.1 Mg-, Zn-, Mn-замещенные ниобаты висмута....91
3.1.2 Mg-, Zn-замещенные ниобаты висмута, содопированные *s* элементами $Bi_{1.5}(Mg/Zn)_{1(0.9)-x}M_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Li, Na)....92
3.1.3 Mg-, Zn-замещенные ниобаты висмута, содопированные *p* элементами $Bi_{1.5}(Mg/Zn)_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Al, Ga, In)....96

3.1.4 Ниобаты висмута, содопированные *s*-*p* элементами с общей формулой $Bi_{1.3}(Li/Na)_{0.45}(Al/Ga/In)_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ 97
3.1.5 Замещенные ниобаты висмута, содопированные *d* элементами 98
$Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}M_xNb_{1.6}O_{7-\delta}$ (*M* – Cu, Co, Ni) и $Bi_{1.5}Zn_{0.9}Nb_{1.25}Ru_{0.25}O_{7-\delta}$ 98
3.1.6 Содопированные *f* элементами Mg/(Li/Na)-замещенные ниобаты висмута $Bi_{1.5-x}M_xMg_{0.5}(Li/Na)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Eu, Ho, Yb) 101
3.1.7 Cu-Mg- и Mn-замещенные ниобаты висмута, содопированные *s*-*d* элементами $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ 104
3.2 Термическая стабильность соединений 111
3.2.1 Термическая стабильность соединений на воздухе 111
3.2.2 Термическая стабильность в восстановительной атмосфере $5H_2\%/N_2$ 117
3.2.3 Определение температуры удаления слабосвязанной воды из пирохлоров 119
3.3 Строение содопированных ниобатов висмута 120
3.4 Выводы по главе 3 127
ГЛАВА 4 ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОДОПИРОВАННЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ НИОБАТОВ ВИСМУТА 129
Выводы по главе 4 141
ГЛАВА 5 ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА 143
5.1 Диэлектрические свойства соединений в высокотемпературной области 143
5.2 Диэлектрические свойства соединений в низкотемпературной области 150
5.3 Выводы по главе 5 154
ГЛАВА 6 ПРОВОДИМОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ НИОБАТОВ ВИСМУТА 155
6.1 Проводимость *s*-, *p*-, *f*-содопированных замещенных ниобатов висмута 155
6.1.1 Проводимость в разных газовых средах 165
6.2 Проводимость *d*-содопированных замещенных ниобатов висмута 171
6.2.1 Модифицирование матриц катионами лития и рутения 175
6.2.2 Химическая совместимость пирохлоров с перовскитом $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ 184
6.3 Вывод по главе 6 185
ГЛАВА 7 ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ НИОБАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА: СРАВНЕНИЕ С НИЗКО- И СРЕДНЕЭНТРОПИЙНЫМИ СОСТАВАМИ 188
Выводы по главе 7 194
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 195
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 198

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....205
ПРИЛОЖЕНИЕ А 237
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....243
ПРИЛОЖЕНИЕ В 260

ВВЕДЕНИЕ

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.

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

Предмет исследования: влияние природы 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 (C).
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.

Положения, выносимые на защиту

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', tanδ, 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.

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 проводящих 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.

Апробация работы

Основные результаты диссертации были представлены на научных конференциях, симпозиумах, съездах, семинарах: VII Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов» (г. Сыктывкар, 2017); Всероссийская научная конференция «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента» (г. Сыктывкар, 2016, 2023, 2024); IV Всероссийская (XIX) молодежная научная школа-конференция «Молодежь и наука на Севере» (г. Сыктывкар, 2022); Всероссийская научная конференция «Керамика и композиционные материалы» (г. Сыктывкар, 2020, 2021); Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (г. Екатеринбург, 2017); Всероссийская научная конференция с международным участием «III

Байкальский материаловедческий форум» (г. Улан-Удэ, 2018); 21st International conference «Solid State Ionics» (г. Падуя (Италия), 2017); Седьмой международный междисциплинарный молодежный симпозиум «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (анализ современного состояния и перспективы развития)» (LFPM-2018) (г. Ростов-на-Дону, 2018); International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-13) (г. Минск, Белоруссия, 2018); 17th European Conference on Solid State Chemistry (17th ECSSC) (г. Лиль (Франция), 2019); XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г. Сочи-Сириус, 2024); 4th International School-Conference of Young Scientists “Topical Problems of Modern Electrochemistry and Electrochemical Materials Science” (г. Москва, 2019); 5th Euchems Inorganic Chemistry Conference (EICC-5) (г. Москва, 2019); Российская конференция с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии» (Юшкинские чтения – 2020) (г. Сыктывкар, 2020); Второй Всероссийский семинар «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (пос. Эльбрус, 2023); Симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (г. Санкт-Петербург, 2018; г. Новосибирск, 2020, 2023); IV Всероссийская конференция с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (г. Апатиты, 2023); 17-ое Международное Совещание «Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела» (г. Черноголовка, 2024); Школа-конференция молодых ученых с международным участием «Ионные проводники: от моделирования к эксперименту» (ICME 2024) (г. Самара, 2024); Арктический семинар по электрохимии редких металлов (г. Апатиты, 2024).

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия в пунктах: 3 – «…, установление закономерностей адсорбции» паров воды, кислорода «на границе раздела фаз» сложный оксид-воздух/кислород «и формирования активных центров» для протонного/кислородного транспорта «на таких поверхностях»; 4 – «компьютерное моделирование строения» пирохлоров с использованием расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT); 7 – «… механизмы» переноса заряда в замещенных ниобатах висмута, содопированных *s, p, d, f* элементами; 9 – «связь реакционной способности» синтезированных содопированных замещенных ниобатов висмута «с их строением и условиями протекания химической реакции» окисления-восстановления на воздухе и в восстановительной атмосфере; 11 – «получение методом компьютерного моделирования данных об электронной структуре» исследованных сложных оксидов; 12 –

«физико-химические основы синтеза новых материалов» на основе замещенных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора.

Публикации по теме диссертации

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.

Список основных опубликованных работ:

- главы в монографиях:

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, photoluminescent, 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 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.

- тезисы и материалы конференций:

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 (ISSFIT-13). – 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 (анализ современного состояния и перспективы развития)» (LFPM-2018). – 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 (EICC-5). – 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 (17th ECSSC). – 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» (Юшкинские чтения – 2020). – 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. – 2020. – 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. 75.

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» (ICME 2024). – 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» (ICME 2024). – 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 в 7 томах. – 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 в 7 томах. – 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.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и трех приложений. В первой главе описан литературный обзор о структуре и особенностях структуры пирохлора различных составов. Во второй главе изложена методическая часть. В третьей главе описан синтез, строение полученных соединений, их термическая стабильность на воздухе. Четвертая глава посвящена результатам исследования оптических свойств порошков соединений. В пятой главе представлены результаты диэлектрического поведения полученной керамики в области низких (< 300 К) и высоких температур. В шестой главе представлен общий анализ по электрофизическим свойствам и механизмам проводимости в полученных соединениях. В седьмой главе представлены результаты по поиску высокоэнтропийных составов пирохлоров в системе замещенных ниобатов висмута и их оптические и электрические свойства. Объем диссертации составляет 264 страницы, содержит 106 рисунков, 33 таблицы и 32 формулы. Список литературы включает 374 наименований.

Финансовая поддержка исследований

Под руководством диссертанта: "Получение новых термостабильных пирохлоров медь- и кобальтсодержащих титанатов висмута с регулируемой кислородной нестехиометрией", РФФИ, № 14-03-31175 мол_а; "Structure and local order of substituted magnesium bismuth niobate pyrochlores", Немецко-Российского междисциплинарный научный центр G-RISC, № M-2020a-4-d; "Новые высокочастотные диэлектрики на основе высокоэнтропийных пирохлоров", грант Президента Российской Федерации, № МК-1525.2022.1.3.

При участии диссертанта: "Изучение распределения атомов металлов (s-, p-, d-) по катионным позициям структуры пирохлора в замещенных титанатах висмута и его влияния

на ионный транспорт", РФФИ, № 15-03-09173 А; "Изучение влияния катионного замещения в ниобатах и титанатах висмута со структурой типа пирохлора на функциональные свойства соединений", РФФИ, № 19-03-00642 А; "Исследование эффекта замещения в многокомпонентных ниобатах висмута пирохлорах со смешанной проводимостью на функциональные свойства соединений", 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.).

Благодарности

Автор выражает благодарность д.х.н. Пийр Ирине Вадимовне за консультации и поддержку в процессе работы над диссертацией, 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 Наталье Владимировне за неоценимые советы, замечания и поддержку.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Соединения, содержащие в своем составе висмут, представляют интерес в плане теоретических исследований из-за неподеленной электронной пары ($6s^2$) у катиона висмута Bi^{3+}, так и с точки зрения практического применения. Неподеленная $6s^2$ пара играет ключевую роль в формировании структуры, электронных свойств и реакционной способности его соединений. Ее присутствие в соединениях определяет ряд характерных особенностей. К ним относятся искажения структуры, вызванные смещением висмута из идеальных позиций и усиливающие спонтанную поляризацию, в результате чего соединения проявляют как сегнетоэлектрические свойства ($Bi_4Ti_3O_{12}$) [1], так и сопутствующие им антиферромагнитные свойства ($BiFeO_3$) [2] и свойства мультиферроика ($BiMnO_3$) [3]. Благодаря стереохимической активности неподеленной электронной пары висмута происходит стабилизация соединений, например, слоистой фазы Ауривиллиуса (Bi_2O_2)($A_{n-1}B_nO_{3n+1}$)[4]. Активно проводятся исследования по замене токсичного свинца в сегнетоэлектриках на висмут в гибридных перовскитах. Стереохимическую активность висмута можно подавить с помощью высокого давления или же замещения на другие катионы, например, РЗ элементов в пирохлорах [5]. Присутсвие неподеленной электронной пары приводит к изменению электронной структуры соединений – сужению запрещенной зоны в результате появления примесных уровней в запрещенной зоне вследствие гибридизации орбиталей Bi6s и O2p в валентной зоне, работающие как ловушки для носителей заряда (что положительно влияет на фотолюминесценцию материалов) [6]. Наличие неподеленной электронной пары висмута способствует проявлению фотокаталитической активности висмутсодержащих соединений вследствие появления поляризованных участков, которые выступают как каталитические центры, улучшению адсорбции реагентов, а также локализации дырок в результате подавления рекомбинации электронов и дырок (e^-/h^+) [7]. Совокупность всех факторов, сопутствующих наличию атомов висмута в структуре δ-Bi_2O_3 (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) со структурой флюорита, таких как наличие неподеленной электронной пары висмута, высокая поляризуемость висмута, ковалентность связи Bi-O, высокая дефектность структуры (до 25 % вакансий), наличие в кристаллической решетке каналов с большим эффективным диаметром и низким энергетическим барьером приводит к его высокой кислородионной проводимости [8].

Специфика влияния неподеленной электронной пары висмута хорошо проявляется в висмутсодержащих оксидных соединениях со структурой типа пирохлора. Так, наличие этой электронной пары обуславливает металлические свойства в рутенатах висмута [9]. Напротив, в замещенных ниобатах и титанатах висмута связанные с ней смещения и искажения

структурных полиэдров обеспечивают высокие диэлектрические свойства [10]. В пирохлоре $Bi_2Ti_2O_7$ после длительных исследований было доказано отсутствие сегнетоэлектрических свойств, но установлено поведение диэлектрика-релаксора [11].

1.1 Структурные особенности пирохлоров

Оксидные соединения со структурой пирохлора привлекают к себе пристальное внимание в связи с большим разнообразием составов и функциональных свойств, обусловленные сосуществованием двух катионных подрешеток, в которых могут в значительном количестве распределяться замещающие катионы, тем самым обеспечивая магнитные, фотокаталитические, диэлектрические, оптические и электрические особенности получаемых соединений.

Структура оксидного пирохлора $A_2B_2O_6O'$ представляет собой гранецентрированную кубическую решетку, описываемую пространственной группой $Fd\bar{3}m$ (№ 227) с числом формульных единиц $Z = 8$, параметр элементарной ячейки варьируется в области 9.5-11.5 Å [12]. Структура состоит из двух взаимопроникающих друг в друга подрешеток: купритоподобной сети A_2O' и октаэдрической сети B_2O_6 (рисунок 1.1). Две сети взаимопроникают таким образом, что связи A–O'–A перпендикулярны складчатым шестичленным кольцам октаэдра, что приводит к восьмикратной координации катионов A [13]. Подрешетка B_2O_6 является жесткой и сохраняется даже в случае дефицита катионов в A позициях.

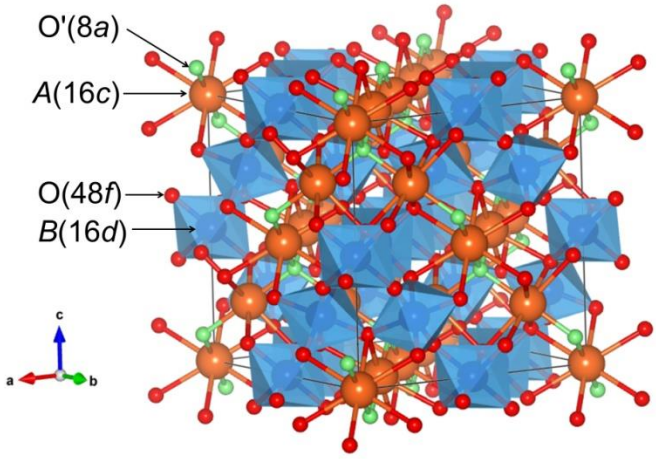


Рисунок 1.1 – Идеальная структура пирохлора $A_2B_2O_6O'$, образованная из двух взаимопроникающих подрешеток A_2O' и B_2O_6

В идеальной структуре пирохлора атомы располагаются в регулярных позициях: A в 16c (0,0,0), B в 16d (1/2,1/2,1/2), O в 48f (x,1/8,1/8), O' в 8a (1/8,1/8,1/8) [14]. Значение параметра x для O(48f) определяет форму сетки BO_6, образующей координационные полиэдры: $x = 0.375$ – правильные кубы вокруг катионов A, $x = 0.4375$ – правильные октаэдры

вокруг катионов *B* (рисунок 1.2, [15]). Структура пирохлора характеризуется величинами *x*, лежащими в этих пределах. Можно выделить основные тенденции изменения *x* для катионов A^{3+} и B^{4+}: *x* увеличивается при увеличении радиуса катиона A^{3+} при постоянном катионе B^{4+} и *x* уменьшается при увеличении радиуса катиона B^{4+} при постоянном катионе A^{3+} [15].

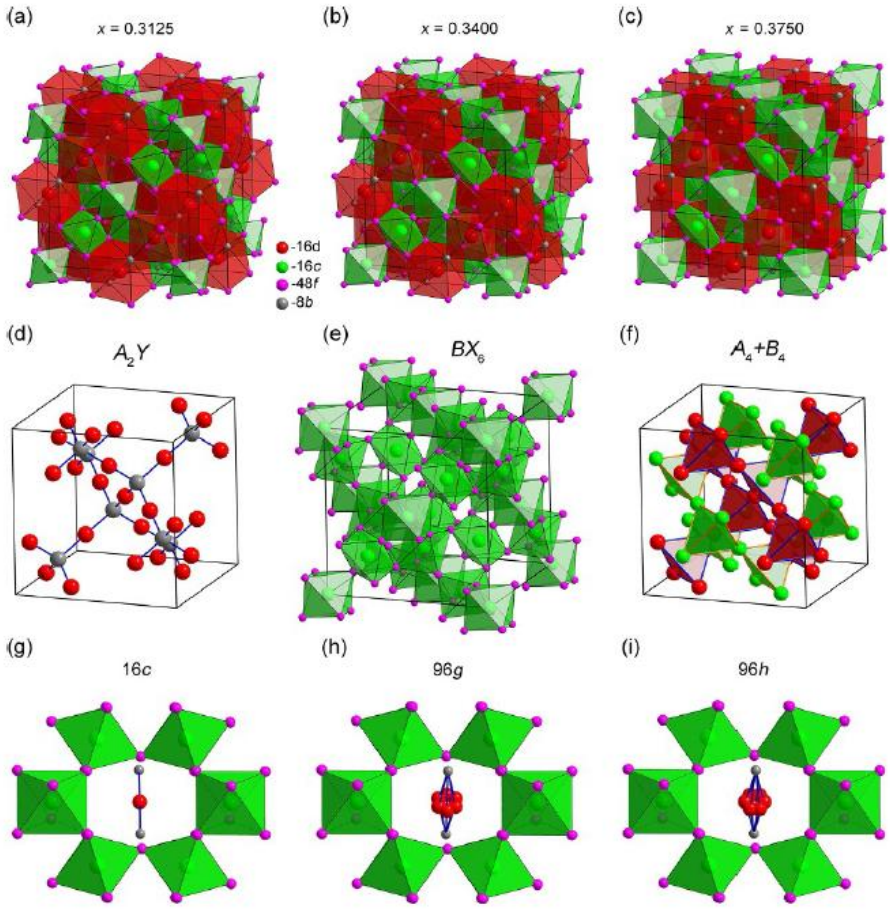


Рисунок 1.2 – (a–c) Кристаллические структуры идеализированных кубических пирохлоров $A_2B_2X_6Y$ с различными значениями параметра аниона *x*. (d–f) Взаимосвязанные подрешетки в структуре пирохлора: сетка (d) цепей A_2Y и (e) октаэдров BX_6 с общими углами или (f) тетраэдров A_4 и B_4 с общими углами (анионы в позиции Вайкоффа 48*f* не показаны). (g–i) Локальное окружение для катионов *A* в висмутсодержащих пирохлорах: катион *A* в позиции Вайкоффа 16*c* (g) в идеализированном пирохлоре или в позициях Вайкоффа 96*g* (h) и 96*h* (i) в реальных соединениях. Для (g–i) начало координат находится в позиции *A* [16]

Соединения со структурой пирохлора формируются в двойных оксидных системах с общими формулами $A^{3+}{}_2B^{4+}{}_2O_7$ и $A^{2+}{}_2B^{5+}{}_2O_7$ при определенных соотношениях радиусов катионов *A* и *B*: $1.46 < r(A^{3+})/r(B^{4+}) < 1.78$ и $1.40 < r(A^{2+})/r(B^{5+}) < 2.20$ при 1 атм [12]. Для $A^{3+}{}_2B^{4+}{}_2O_7$ при $r(A^{3+})/r(B^{4+}) < 1.46$ образуется дефектная структура флюорита, а при > 1.80 – различное количество фаз с разной кристаллической структурой.

В последние десятилетия активно исследуются висмутсодержащие соединения со структурой пирохлора. Их структура отличается от идеального расположения атомов в связи с наличием у висмута неподеленной электронной пары $6s^2$. Одним из активно исследуемых двойных висмутсодержащих пирохлоров является $Bi_2Ti_2O_7$. В работе [17] с помощью нейтронографии для $Bi_2Ti_2O_7$ впервые было показано смещение атомов висмута и кислорода O' относительно своих идеальных позиций (рисунок 1.3). Атомы висмута смещаются на 0.4 Å по нормали к линейной связи O-Bi-O некоррелированным образом [18,19]. При этом висмут смещается в 96*h* (0,*y*,-*y*) или 96*g* (*x*,*x*,*z*) позиции, а O' – в 32*e* (*x*,*x*,*x*) позиции [17,19–21]. Позиция 32*e* (*x*,*x*,*x*) для кислорода O' представляет собой смещение атома по направлению к центру граней тетраэдра, образованного из катионов висмута (рисунок 1.3). Позиция 96*g* и 96*h* для катиона *A* соответствуют смещению к центру каждой пары атомов O или к каждому атому O (соответственно) в гофрированном кольце [19]. В любом случае результатом является кольцо рассеянной электронной плотности вокруг центральной позиции висмута, как было отмечено Авдеевым [21], эти позиции сильно перекрываются и могут быть неразличимы. Смещение 96*h* отличается от 96*g* вращением на 30° вокруг оси третьего порядка [22,23] (рисунок 1.3б). Ранее нами в работах [24–28] было показано, что в титанатах РЗ элементов смещения катионов из своих идеальных позиций не происходит, а только добавление висмута приводит к смещению катионов висмута и O'.

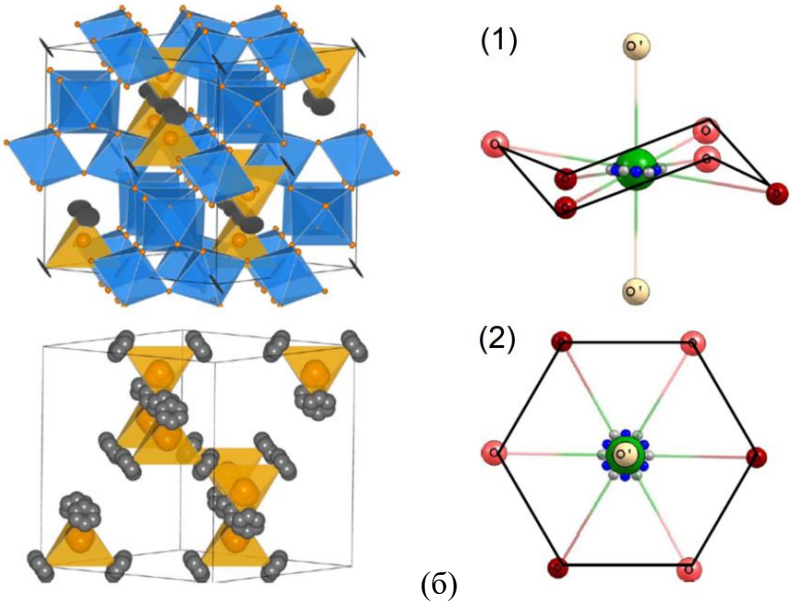


Рисунок 1.3 – (а) Элементарная ячейка титаната висмута со смещенными позициями висмута (96*g*) и кислорода O' (32*e*)[23]; (б) гофрированное кольцо из шести атомов O48*f* (красный), окружающими Bi (16*c*, зеленый) с аксиальными O' (8*b*), показано: (1) – перпендикулярно цепям O'-Bi-O' и (2) – вдоль цепей O'-Bi-O' [22]

Таким образом, катионы висмута координированы шестью атомами кислорода O подрешетки B_2O_6 и аксиально двумя атомами кислорода O', катионы титана располагаются в октаэдрической подрешетке из атомов кислорода O. Как было показано в работах [29,30] теоертическими расчетами на примере соединений $A_2B_2O_7$ (*A* – Lu до La, *B* – Ti до Pb) и $Bi_{1.5}Ti_2O_{6.25}$, миграция кислорода происходит по вакансиям в позициях атомов кислорода 48*f*. В диффузии кислорода также может участвовать незанятая позиция (8*b*) по механизму расщепленной вакансии [29].

Экспериментально титанат висмута $Bi_2Ti_2O_7$ получали с использованием мягких методов синтеза, поскольку он является термически нестабильным и при температуре выше 675 °C разлагается на более стабильные фазы [17]. Его нестабильность объясняется тем, что соотношение $r(Bi^{3+})/r(Ti^{4+})$ = 1.93 [31] выходит за границы области формирования фазы пирохлора [12]. Для стабилизации структуры пирохлора используют допирование различными катионами, распределяющимися в *A*, *B* или одновременно в обе позиции [32–39]. Это позволяет добиться получения соединений, термически стабильных на воздухе вплоть до температур плавления [32–35]. Допирование приводит к изменению соотношения эффективных ионных радиусов и стабилизации структуры. Для большинства замещенных титанатов висмута характерно наличие вакансий как в *A*, так и O' позициях, определяющих подвижность атомов кислорода в структуре [16].

Висмутсодержащие соединения со структурой пирохлора также могут формироваться для составов, содержащих в качестве катионов Bi^{3+} и B^{5+} (*B* – Nb, Ta, Sb), но с обязательным условием присутствия дополнительного третьего катиона *M* с содержанием не менее 25 % для формирования и стабилизации структуры. Общие формулы пирохлора могут быть записаны как $Bi_{1.5}M^{2+}B^{5+}{}_{1.5}O_7$ и $Bi_2M^{3+}B^{5+}O_7$. Катионы *M* в данном случае являются структурообразующими катионами. В отсутствие катиона *M* в двойных системах образуются моноклинная и орторомбическая фазы $Bi^{3+}B^{5+}O_4$ [40–42].

В работах Vanderah T.A., Lufaso M.W., Tan K.B. изучены фазовые диаграммы тройных систем ниобатов висмута Bi_2O_3-M_xO_y-Nb_2O_5 (*M* – Zn [43,44], Mg [45], Ni [46], Cu [47], Co [48], Mn [49], Fe [50], Al (фаза пирохлора не обнаружена [51], хотя в работе [52] показано существование фазы Bi_2AlNbO_7) (рисунок 1.4). Область так называемого «поля» пирохлора шире для *M* заместителей с переменной валентностью ($Mn^{2+/3+}$, $Fe^{2+/3+}$, $Co^{2+/3+}$). Методом нейтроновской рентгеновской дифракции установлено распределение катионов *M*, в которых в большинстве случаев присутствуют вакансии в *A* позициях. Предельно наблюдаемые в «поле» пирохлора составы предполагают распределение катионов *M* в обоих позициях с концентрацией в позициях *A* 8-25 % для Co [48], 16-26 % для Zn [43], 4-15 % для Fe [50], 14-30 % для Mn [49]. Так, известны составы $(Bi_{1.5}Zn_{0.42}\square_{0.08})(Zn_{0.50}Nb_{1.5})O_{6.92}$ [43],

$(Bi_{1.56}Co_{0.44})(Co_{0.52}Nb_{1.48})O_7$ [48], $(Bi_{1.6}Mn^{2+}_{0.4})(Mn^{3+}_{0.8}Nb_{1.2})O_7$ [49], $(Bi_{0.835}Mg_{0.085}\square_{0.08})_2(Mg_{0.235}Nb_{0.765})_2O_7$ [53], $(Bi_{0.825}Ni_{0.125}\square_{0.05})_2(Ni_{0.25}Nb_{0.75})_2O_7$ [53]. В системе с медью выявлена общая формула для формирования фазы пирохлора $Bi_{3.08-x}Cu_{1.84+2x/9}Nb_{3.08+7x/9}O_{14.16+6x/9}$ ($0 \leq x \leq 0.36$) [47]. В работе [54] показано отсутствие возможности получения пирохлора состава $Bi_{1.5}CaNb_{1.5}O_7$ несмотря на то, что r_A/r_B (1.586) входит в «поле» пирохлора. Для этих пирохлоров исследовались строение, диэлектрические, фотокаталитические и каталитические свойства.

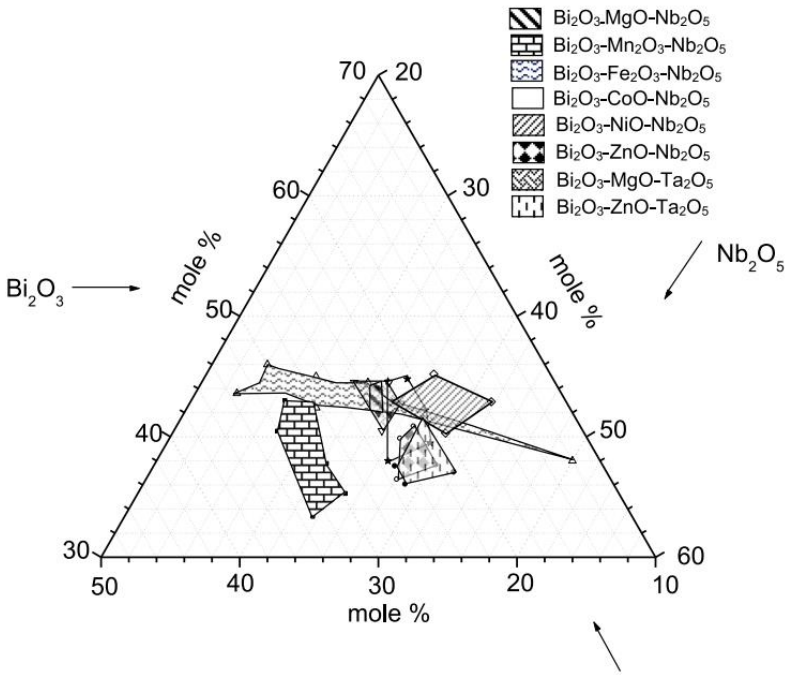


Рисунок 1.4 – Треугольник Гиббса с выделенной областью формирования фазы пирохлора для Bi_2O_3-M-Nb_2O_5/Ta_2O_5 (M – MgO, Mn_2O_3, Fe_2O_3, Co_2O_3, NiO, ZnO) [45]

Была получена вторая группа тройных пирохлоров $Bi_2M^{3+}B^{5+}O_7$ (M – Al, Ga, In, Sc; B – Nb, Ta, Sb). Основной акцент исследований был сделан на диэлектрические [55,56] и фотокаталитические [57–59] свойства. Катионы M^{3+} распределяются в позициях B, формируя составы с общей формулой $Bi_2(M^{3+}B^{5+})O_7$.

С практической точки зрения наиболее перспективными являются Mg- и Zn-замещенные ниобаты висмута, которые можно рассматривать как матрицы с целью изучения влияния содопантов на диэлектрические характеристики получаемой спеченной керамики (глава 1.3). В работах [60,61] было показано, что в соединении $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ ионы Zn^{2+} и Bi^{3+} в A позициях могут отличаться по расположению, что связано с нецентральным смещением окружающих ионов O', формируя тетраэдрические кластеры [Bi_3ZnO']. В такой конфигурации могут быть выполнены требования к связыванию как Zn, так и Bi в структуре. Самая низкочастотная изгибная мода O'–A–O' обеспечивает самый сильный вклад в диэлектрическую проницаемость, в то время как вклад изгиба O'–A–O' также является

значительным. В частности, кажущийся беспорядок смещения в сетке A_2O' является вероятной причиной «стеклоподобного» диэлектрического поведения фазы пирохлора. Переменная стехиометрия катионов обеспечивается путем изменения заполнения *X*:Zn позиций *B* вместе с заполнением Bi:Zn позиций *A*. Гибкость в распределении и заполнении позиций катионов и кислорода (O' и O(3)) дает основу для рационализации необычных диапазонов твердых растворов, которые обнаружены и которые существенно различаются для *X* = Nb, Ta и Sb [60]. Дисперсионный анализ инфракрасного отражения $Bi_{1.5}ZnTa_{1.5}O_7$, $Bi_{1.5}MgNb_{1.5}O_7$, $Bi_{1.5}MgTa_{1.5}O_7$ и $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ подтверждает смещение катионов с *A* позиции и O' аниона, на которое влияет смешивание электрона Bi^{3+} 6s с *d*-орбиталью в ионах *B* позиции [62].

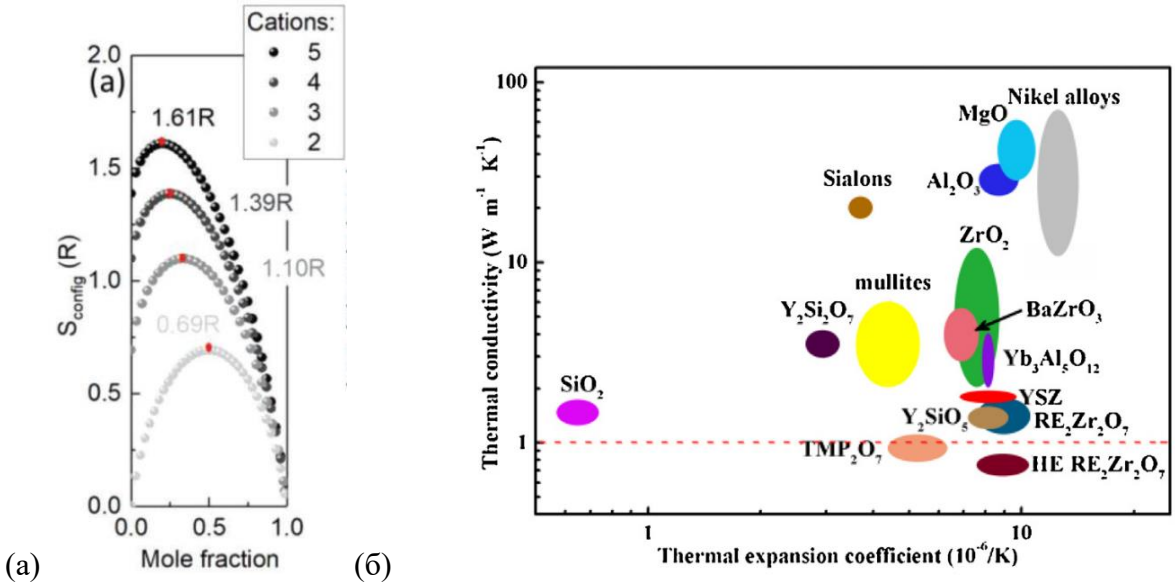
На примере цирконатов [63–67], гафнатов [68] и допированных 5-7 редкоземельными (РЗ) элементами [63] со структурой пирохлора показано формирование составов вплоть до высокоэнтропийных. Высокоэнтропийные соединения – это соединения, которые содержат 5 или более типов катионов в близких количествах в одной подрешетке структуры [69,70]. Этот термин впервые был использован для сплавов [71], для которых наблюдались увеличение твердости и огнеупорности [70]. Стабильность таких соединений обусловлена увеличением конфигурационной энтропии ($S_{конф}$) (уравнение 1.1) и, соответственно, уменьшением энергии Гиббса (уравнение 1.2) [69]:

$$S_{конф} = -R[(\sum_{i=1}^{N} x_i \ln x_i)_{позиция\ катиона} + (\sum_{i=1}^{N} x_j \ln x_j)_{анионная\ позиция}], \quad (1.1)$$

$$\Delta G_{смеш} = \Delta H_{смеш} - T\Delta S_{смеш}, \quad (1.2)$$

где x_i и x_j – мольная доля элементов, присутствующих в катионных и анионных узлах соответственно, N – число элементов, R – универсальная газовая постоянная. В оксидных соединениях вклад анионной составляющей очень мал в связи с присутствием только одного типа иона O (влияние возможных кислородных вакансий не учитывается) [69]. Величина $S_{конф}$ увеличивается с добавлением большего количества элементов в систему и достигает максимума, когда все элементы присутствуют в эквиатомных долях (рисунок 1.5а). В соответствии с представлениями, изложенными в работе Murty B.S. [72], материалы с $S_{конф} < 1R$ можно классифицировать как «низкоэнтропийные», материалы с $1R \leq S_{конф} < 1.5R$ как «среднеэнтропийные» и с $S_{конф} \geq 1.5R$ как «высокоэнтропийные». Для получения однофазных соединений достаточно условия $S_{конф} \geq 1.5R$, при высоких температурах произведение $T\Delta S_{смеш}$ будет достаточно большим, чтобы доминировать в величине свободной энергии и преодолеть $\Delta H_{смеш}$ (уравнение 1.2). Это подчеркивает тот факт, что высокие температуры полезны при образовании систем с высокой или средней энтропией (однофазных); при комнатной температуре многие из этих систем следует считать метастабильными. Во многих

случаях прирост конфигурационной энтропии недостаточен для компенсации $\Delta H_{смеш}$, и в результате образуются промежуточные продукты с более низкими энтальпиями образования [71].



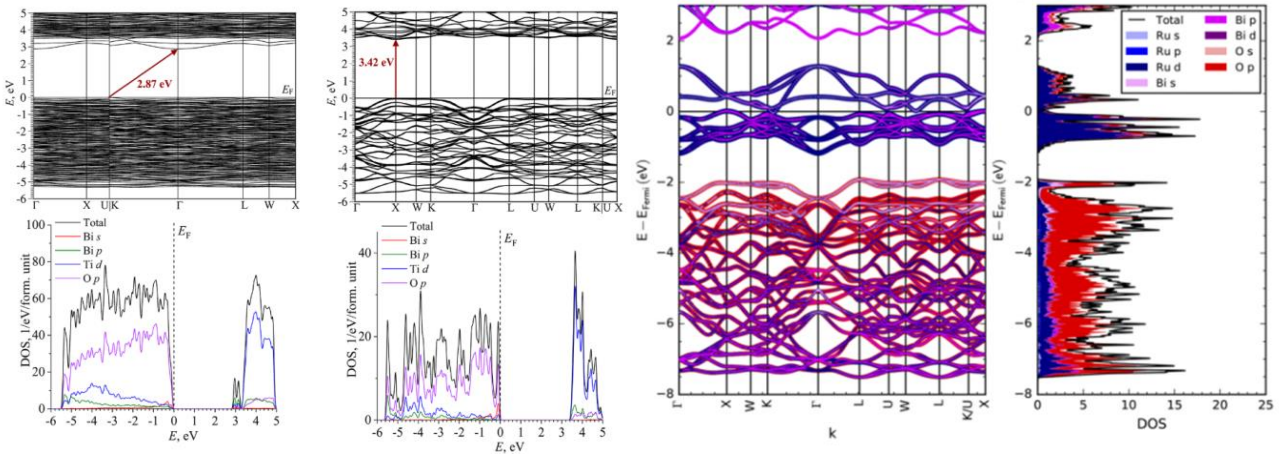
(а) (б)

Рисунок 1.5 – (а) Зависимость конфигурационной энтропии от числа элементов [69], (б) зависимость проводимости от коэффициента теплового расширения высокоэнтропийного пирохлора $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})_2Zr_2O_7$ (обозначение HE $RE_2Zr_2O_7$) с некоторыми теплозащитными покрытиями и сплавами на основе никеля [66]

К настоящему времени исследованы высокоэнтропийные оксидные керамики с различной структурой: шпинели $M_3^{3+}O_4$, $M^{2+}Cr_2O_4$, $M^{2+}Fe_2O_4$ [73–75], флюориты $RE_3Nb_{0.5}Ta_{0.5}O_7$ [76] и $RE_2Hf_2O_7$ [77], перовскиты $LaMO_3$ [78] и $M^{2+}TiO_3$ [79], пирохлоры $RE_2Zr_2O_7$ [66,68]. Среди высокоэнтропийных пирохлоров получены цирконаты [63–68] и гафнаты [68], допированные 5–7 редкоземельными элементами. Они привлекли значительное внимание благодаря своей высокой термической стабильности и низкой проводимости (рисунок 1.5б). Имеются данные о синтезе высокоэнтропийной керамики на основе РЗ элементов, содержащих 3–5 элементов в подрешетке B_2O_6 [80,81]. Эти материалы перспективны в качестве теплоизоляционных материалов (термобарьерных покрытий), защищающих газовые турбины от коррозии и горячего газа [63–66,81], в качестве иммобилизующей матрицы для высокоактивных радиоактивных отходов [80], а также в качестве прозрачной керамики для оптических применений [67]. В настоящее время отсутствуют работы, в которых изучались бы другие высокоэнтропийные пирохлоры.

1.2 Оптические свойства висмутсодержащих пирохлоров

В настоящей работе предполагается исследование оптических свойств замещенных ниобатов висмута с целью установления влияния содопантов на электронную зонную структуру пирохлоров и возможность оценки формирования донорных или акцептоных уровней, электронных переходов в данных составах, а также установления активности в видимой области спектра. Согласно теоретическим расчетам в рамках теории функционала плотности Heyd-Scuseria-Ernzerhof (DFT-HSE03) расчетам электронная зонная структура висмутсодержащих двойных пирохлоров $Bi_2B^{4+}{}_2O_7$ зависит от природы катиона *B* и заметно отличается в случае составов с диэлектрическими (титанат) и металлическими (рутенат) свойствами. Для двойных пирохлоров с диэлектрическими свойствами $Bi_{2-x}Ti_2O_{7-\delta}$ валентная зона (ВЗ) в электронной структуре [82,83] образована из основного вклада орбиталей O2p, перекрывающихся с орбиталями Ti3d, и примеси орбиталей Bi6s и 6p, а зона проводимости (ЗП) – из Ti3d орбиталей, а также перекрыванием орбиталей O2p с незанятыми орбиталями Bi6p (рисунок 1.6а). Спин-поляризованные состояния для $Bi_{2-x}Ti_2O_{7-\delta}$ не характерны. По разным данным для них свойственны прямой и непрямой электронные переходы (таблицы 1.1-1.2).



(а) (б)

Рисунок 1.6 – (а) Электронные зонные структуры и полные и парциальные плотности состояний для моделей $Bi_{1.5}Ti_2O_{6.25}$ (слева) и $Bi_2Ti_2O_7$ (справа) (уровень Ферми установлен на 0 эВ) в функционале плотности HSE03 [83]. (б) электронная зонная структура $Bi_2Ru_2O_7$, рассчитанная с помощью теории функционала плотности (слева), плотности состояний (DOS) составляющих элементов (справа) [84]

Таблица 1.1 – Орбитали, формирующие зонную структуру в титанатах висмута, допированных *s*, *p*, *d* элементами и ширина запрещенной зоны для моделей различных пирохлоров

Состав	Орбитали, образующие ВЗ	Орбитали, образующие ЗП	$E_g^{пр}$, эВ	$E_g^{непр}$, эВ	Ссылка
$Bi_2Ti_2O_7$	O2p+Ti3d примеси (Bi6s,Bi6p)	Ti3d, O2p+Bi6p	*3.42 (X→X)	–	[83]
$Bi_{1.5}Ti_2O_{6.5}$	O2p+Ti3d (примеси Bi6s, Bi6p)	Ti3d, O2p+Bi6p	*2.92 (Г→Г)	*2.87 (K→Г)	[83]
$Bi_{1.75}Ti_2O_{6.75}$			*3.4 (X→X, Г→Г)	–	[82]
$(Bi_{1.5}Li_{0.5})Ti_2O_7$	O2p+Ti3d (примеси Bi6s, Bi6p), Lis и Lip (незначит.)	O2p+Ti3d, O2p+Bi6p Lis и Lip (незначит.)	2.97 (X→X)	2.76 (L→X)	[32]
$(Bi_{1.5}Na_{0.5})Ti_2O_7$	O2p+Ti3d (примеси Bi6s, Bi6p), Nas и Nap (незначит.)	Ti3d, O2p+Bi6p Nas и Nap (незначит.)	2.93 (X→X)	2.72 (L→X)	[32]
$(Bi_{1.5}Mg_{0.5})Ti_2O_7$	O2p+Ti3d, (примеси Bi6s, Bi6p), Mg3s, Mg3p, Mg3d (незначит.)	Ti3d, O2p+Bi6p	2.4 (X→X)	2.3 (L→X)	[37]
$(Bi_{1.5}Ca_{0.5})Ti_2O_7$	O2p+Ti3d, (примеси Bi6s, Bi6p), Ca4s, Ca3p, Ca3d	Ti3d, O2p+Bi6p, Ca4s и Ca3p и Ca3d (частично)	2.4 (X→X)	2.3 (L→X)	[37]
$(Bi_{1.5}Sc_{0.5})Ti_2O_7$	O2p+Ti3d, (примеси Bi6s,Bi6p), Sc3d; Sc4s и Sc4p (незначит.)	Ti3d, O2p+Bi6p, Sc3d, Sc4s и Sc4p (незначит.)	2.32 (L→L)	–	[85]
$(Bi_{1.5}In_{0.5})Ti_2O_7$	O2p+Ti3d, (примеси Bi6s, Bi6p), In5s, In5p; In4d (незначит.)	Ti3d, O2p+Bi6p, In5s и In5p и In4d (незначит.)	–	2.21 (X→L)	[85]
$(Bi_{1.5}Cr_{0.5})Ti_2O_7$	Bi6s,Bi6p,O2p+Ti3d, O2p+Cr3d, Cr3d влияет на поляризацию Ti3d и Bi6s	незанятые Ti3d, Bi6p, O2p	1.75 (L→L)(↑) 2.40 (L→L)(↓)	1.40(X→L)(↑) 2.40(X→L)(↓)	[35]

Таблица 1.2 – Ширина запрещенной зоны прямого и непрямого электронного переходов для висмутсодержащих пирохлоров

Состав	Синтез/расчет	Температура прокаливания, °С	$E_g^{пр}$, эВ	$E_g^{непр}$, эВ	Ссылка
$Bi_2Ti_2O_7$	расчет	–	*3.7 (X→X, Г→Г)	–	[82]
	расчет	–	2.6 (W, L, X, K)	–	[86]
	соосаждение	650	3.19	2.94	[83]
	соосаждение	550	3.00	2.81	[87]
	сжигание	600	–	2.95	[88]
$Bi_{1.5}Ti_2O_{6.5}$	соосаждение	650	3.20	3.02	[83]
$Bi_{1.75}Ti_2O_{6.75}$	расчет	–	*3.4 (X→X, Г→Г)	–	[82]
	соосаждение	550	3.3	–	[82]
$Bi_{1.6}Li_{0.4}Ti_2O_{7-\delta}$	сжигания	1000	3.16	2.75	[32]
$Bi_{1.5}Na_{0.125}Ti_2O_{7-\delta}$	сжигания	1000	3.08	2.85	[32]
$Bi_{1.6}Mg_{0.2}Ti_2O_{7-\delta}$	сжигания	1150	2.85	2.3	[37]
$Bi_{1.6}Cr_{0.16}Ti_2O_{7-\delta}$	твердофазный	1150	2.75	1.80	[35]
$Bi_{1.5}Cr_{0.5}Ti_2O_7$	соосаждение	650	3.09	2.35	
$Bi_2Ti_2O_7$-Mn (до 3 масс.%)	соосаждение	600	2.8-2.1	–	[89]
$Bi_{1.9}Fe_{0.1}Ti_2O_7$	сжигание (SCS)	550	–	2.40	[90]
$Bi_{1.5}Fe_{0.5}Ti_2O_7$			–	2.22	
$Bi_{1.4}ZnNb_{1.5}O_{7+1.5x}$	твердофазный	1000	2.86	–	[91]
$Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$	твердофазный	1000	2.83	–	[91]
$Bi_{1.6}ZnNb_{1.5}O_7$	твердофазный	1000	2.70	–	[91]
$Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$	золь-гель	550	2.75	–	[92]
$Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$	твердофазный	1000	2.90	–	[92]
$Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$	расчет	–	G→G, 2.7 (↑), 2.9 (↓)	–	[92]
$Bi_{1.5}Zn_{0.92}Nb_{1.5}O_{6.92}$	твердофазный	1100	–	3.30	[93]
$Bi_{1.5}Zn_{0.9}Nb_{1.5}O_{6.9}$	Печини,	600	3.72(6)	–	[94]
$Bi_{1.5}Zn_{0.9}Ta_{1.5}O_{6.9}$	спин-коатинг		3.88(4)		
$Bi_{1.5}ZnNb_{1.5-x}Ta_xO_7$	твердофазный	1060			[95]
x = 0, 0.5, 1.0, 1.5			2.87, 2.95, 3.01, 3.07	–	
$Bi_{1.5}Zn_{1-x}Cu_xTa_{1.5}O_7$	твердофазный	850	2.60	–	[96]
$Bi_{1.5-x}Y_xZn_{0.92}Nb_{1.5}O_{6.92}$	твердофазный	1100			[93]
x = 0.04, 0.07			–	3.60, 2.75	
$Bi_{1.5-x}Sm_xZn_{0.92}Nb_{1.5}O_{6.92}$	твердофазный	1050			[97]
x = 0.10, 0.13			–	3.24, 3.48	
$Bi_{1.5}Zn_{0.92-2x}Hf_xNb_{1.5}O_{6.92}$	твердофазный	1075			[98]
x = 0, 0.03, 0.06			3.30, 2.21, 2.10	–	
Bi_2GaNbO_7	твердофазный	1100	2.75	–	[13,99]

Продолжение таблицы 1.2

Состав	Синтез/расчет	Температура прокаливания, °C	$E_g^{пр}$, эВ	$E_g^{непр}$, эВ	Ссылка
Bi_2AlNbO_7	твердофазный	1100	2.9	–	[13,99]
	твердофазный	1050	2.63	–	[100]
	золь-гель	400	2.24	–	[100]
Bi_2InNbO_7	твердофазный	1100	2.7	–	[13,99]
	твердофазный	1050	2.62	–	[100]
	золь-гель	400	1.62	–	[100]
Bi_2FeNbO_7	твердофазный	1080	2.1(6)	–	[101]
	твердофазный	1050	1.84	–	[100]
	золь-гель	400	1.43	–	[100]
	золь-гель	800	1.75	–	[100]
$Bi_{1.647}Nb_{1.118}Fe_{1.157}O_7$	соосаждение	570	2.6	1.9	[102]
Bi_2AlNbO_7	пленки,	500	2.79	–	[103]
Bi_2GaNbO_7	глубокое		2.67	–	
Bi_2InNbO_7	покрытие		3.01	–	
Bi_2FeNbO_7			2.47	–	
Bi_2SmNbO_7	твердофазный	1050	2.48	–	[100]
	золь-гель	400	2.23	–	[100]
Bi_2GaTaO_7	твердофазный	1080	3.0(1)	–	[104]
Bi_2InTaO_7	твердофазный	1080	2.9(2)	–	[104]
Bi_2FeTaO_7	твердофазный	1080	2.4(2)	–	[104]

В структуре пирохлора $Bi_{2-x}Ti_2O_{7-\delta}$ для висмута характерно наличие неподеленной электронной пары $Bi6s^2$ (как и в оксидах SnO, PbO и Bi_2O_3) и смещение относительно своих идеальных позиций (глава 1.1). В работах [105–107] расчеты электронной структуры для SnO, PbO и Bi_2O_3 показали, что асимметричная электронная структура в этих материалах обусловлена взаимодействиями между s- и p-состояниями катиона металла и O2p, и именно эти взаимодействия стабилизируют искаженную структуру. В работе [22] при DFT изучении $Bi_2B_2O_6O'$ (*B* = Ti, Ru, Rh, Ir, Os, Pt) показано, что атомные смещения в $Bi_2Ti_2O_7$ благоприятны из-за взаимодействий Bis и p орбиталей с Op орбиталью как и для искаженных PbO, SnO и $Bi_2Sn_2O_7$. Исследование функции локализации электронов $Bi_2Ti_2O_7$ со смещением катиона Bi четко показывает асимметричное распределение электронной плотности вокруг катиона Bi, указывающее на неподеленную пару, и изменяет сетку связей. Существует смешивание между состояниями Bip с состояниями Op в верхней области валентной зоны, которое еще больше усиливается в $Bi_2Ti_2O_7$ после смещения катионов и оптимизации объема [22]. Образование неподеленной пары происходит не из-за прямой гибридизации Bis–Bip, а вместо

этого является результатом гибридизации Bis и p с состояниями O'p (как и в случае $Bi_2Sn_2O_7$, PbO и SnO [106,107]). В $Bi_2Ti_2O_7$ взаимодействия Bis–Op менее выражены, чем взаимодействия Bis – O'p и происходят при энергии, более низкой от уровня Ферми. Коррелированное смещение Bi также наблюдали в более сложных соединениях Bi_2InNbO_7 и Bi_2FeNbO_7, которое по мнению авторов работы [108] влияет на диэлектрические свойства.

Изучение электронной структуры показывает, что основное различие между $Bi_2Ti_2O_7$ и висмутсодержащими двойными пирохлорами с металлическими свойствами ($Bi_2Ru_2O_7$) заключается в степени взаимодействий Bi-O'. Металлические пирохлоры не показывают смещения из-за более слабых взаимодействий Bi-O' в сочетании с более сильными взаимодействиями Bi-O' на уровне Ферми [22]. Эти различия в связях между Bi-O' достаточны для подавления образования неподеленной пары при смещении катиона, и поэтому большое смещение катиона не благоприятно в таких пирохлорах. $Bi_2Ru_2O_7$ показывает большее перекрывание между состояниями Rud и Op в более широком диапазоне, чем найдено между Tid и Op в $Bi_2Ti_2O_7$, что подтверждает вывод из атомных зарядов Бейдера о том, что связь *B*-O более ковалентна в металлических пирохлорах.

В работе [109] расчеты электронной зонной структуры $Bi_2Ru_2O_7$ указывают на глубокие полосы, состоящие из связей O2p с орбиталями Rud и некоторого вклада Bi6s на уровнях значительно ниже энергии Ферми E_F (рисунок 1.6б) Ближе к E_F полосы состоят в основном из блока Ru4d t_{2g} с шириной полосы 2.5 эВ при Г. Энергия E_F лежит между двумя локализованными пиками плотности состояний, указывая на то, что материал является полуметаллическим. Это соответствует состояниям Ru4d, которые гибридизуются с состояниями Bi6p через анионную сеть при энергии Ферми и отвечает за металличность [110,111].

В работе [111] по данным самосогласованного расчета из первых принципов электронной зонной структуры для $Bi_2Ru_2O_7$ с использованием метода псевдофункций показано, что полосы *A*6s слишком глубоки, чтобы смешиваться с полосами Ru4d. Расчеты теории функционала плотности с приближением локальной плотности показали [110,112], что незанятые состояния *A*6p, расположенные немного выше энергии Ферми, могут гибридизоваться с состояниями Ru4d t_{2g} через O2p и вносить вклад в заряд заполнения зоны, что приводит к металлической проводимости. Действительно, положение орбиталей катиона *A* относительно антисвязывающих состояний Rud–Op является важным фактором для понимания механизма перехода металл-изолятор в рутенатах со структурой пирохлора. Однако было отмечено, что радиус катиона *A* сам по себе не может объяснить наблюдаемый нелинейный переход от металлического к изолирующему режиму [113], но стереохимическая активность неподеленной пары электронов Bi^{3+} $6s^2$ приводит к локальному беспорядку и

косвенно увеличивает ковалентность Ru–O–Ru, приводя к металлическому состоянию в $Bi_2Ru_2O_7$ [21,112–114].

В работе [113] с помощью методов полного рассеяния нейтронов на примере серии твердых растворов $(Pr_{1-x}Bi_x)_2Ru_2O_7$ показан эффект смещения висмута и его роль в определении основного электронного состояния. Было установлено, что небольшое замещение катионами Bi в позиции *A* пирохлора приводит к разупорядочению позиций, которое увеличивает средний эффективный размер катиона в позиции *A*, вызывая отклонение от линейного увеличения угла связи Ru-O-Ru с увеличением содержания Bi. Это косвенно увеличивает ковалентность Ru-O-Ru, которая, по-видимому, играет решающую роль в переходе от изолирующего к металлическому поведению в твердом растворе. Расчеты электронной структуры также указывают на эффект первого порядка Bi^{3+}: при смещении центра Bi^{3+} уменьшает опосредованную Bi6p ковалентность Ru и O, что позволяет носителям заряда дополнительно мобилизоваться. Вместе эти эффекты управляют переходом изолятор-металл в содержащих Bi членах твердого раствора и объясняют нелинейное поведение этой зависимости.

Электронные свойства пирохлоров $A_2Ru_2O_7$ возникают из-за подрешетки RuO_6 с общими углами [110,115,116]. Металлический характер возникает из-за орбитальных взаимодействий π-типа орбиталей Ru4d и O2p через мостики Ru-O-Ru октаэдров с общими углами. Сочетание увеличения размера катиона в *A* позиции и более коротких связей Ru-O приводит к увеличению перекрывания орбиталей Ru-O-Ru, что способствует большему взаимодействию и способствует металлическому поведению проводимости [115]. Изолирующие пирохлоры рутения, такие как $Yb_2Ru_2O_7$ и $Lu_2Ru_2O_7$, демонстрируют углы связи Ru-O-Ru 127° и 132°, соответственно, тогда как металлический $Bi_2Ru_2O_7$ имеет увеличенный угол связи 133° [117].

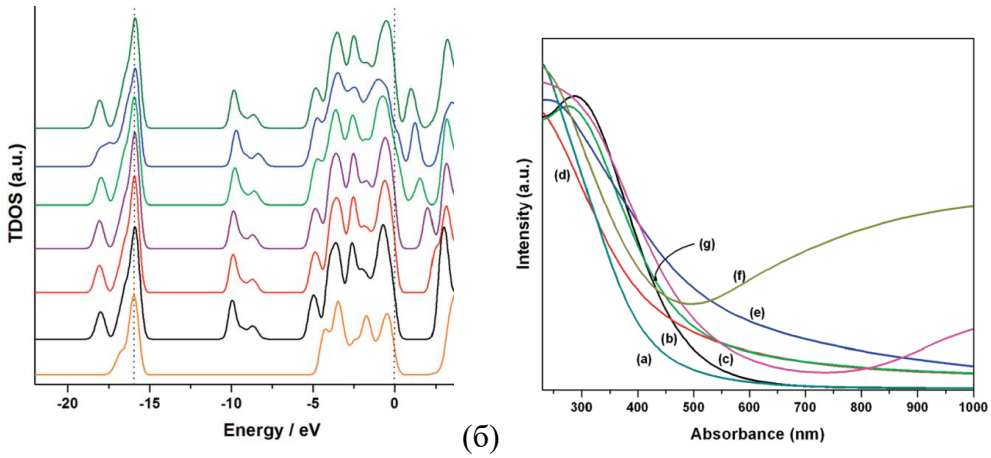
В ряде работ показано, как влияет тип элемента допанта (*s, p, d, f*) на электронную структуру и ширину запрещенной зоны двойного титаната висмута $Bi_2Ti_2O_7$. При допировании $Bi_2Ti_2O_7$ *s* элементами (Li^+ и Na^+) для моделей пирохлоров $(Bi_{1.5}M_{0.5})Ti_2O_7$ в зонной структуре наблюдается наличие нескольких максимумов в верхней части валентной зоны и нижней части зоны проводимости, в связи с чем возможны прямой и непрямой электронные переходы (таблица 1.2) [32]. Атомы Li и Na в *A* позициях структуры пирохлора вносят свои s-, p-состояния в валентные зоны и зоны проводимости, хотя их содержание невелико. Гетеровалентное замещение Bi^{3+} на Li^+ (Na^+) приводит к смещению максимума валентной зоны вверх в запрещенную зону, образуя примесные состояния из-за отсутствия двух электронов. Для $(Bi_{1.5}Mg_{0.5})Ti_2O_7$ в формировании валентной зоны участвуют 3s- и 4p-состояния магния, при этом вклад 3d-состояния Mg незначителен [37]. В формировании

валентной зоны и частично зоны проводимости в случае $(Bi_{1.5}Ca_{0.5})Ti_2O_7$ участвуют 4s-, 3p- и 3d-состояния Ca. Оптические межзонные переходы могут включать как прямые, так и непрямые переходы (таблица 1.1). Также экстремальное значение энергетической дисперсионной кривой в точке L выше нулевого уровня указывает на наличие акцепторных примесных состояний в $Bi_2Ti_2O_7$ за счет замещения $Bi^{3+}\rightarrow Mg^{2+}(Ca^{2+})$. Электронная плотность состояний допированных моделей близка к DOS $Bi_2Ti_2O_7$. Экспериментально наблюдается слабое уменьшение ширины запрещенной зоны (E_g) при допировании.

Для *p*-содопированных составов $Bi_{1.5}Sc_{0.5}Ti_2O_7$ 3*d*-состояния Sc участвуют в формировании валентной зоны и зоны проводимости, при этом вклад Sc 4*s*-, Sc 4*p*-состояний в этих зонах несущественен [85]. Для образца характерен прямой электронный переход L→L с $E_g^{\text{пр}}$ = 2.32 эВ. Для In-допированного состава $Bi_{1.5}In_{0.5}Ti_2O_7$ электронный переход непрямой (X→L) с $E_g^{\text{непр}}$ = 2.21 эВ. Анализ плотностей состояний показал, что In 5*s*- и In 5*p*-состояния участвуют в формировании валентной зоны и частично зоны проводимости, при этом вклад 4*d*-орбиталей незначителен. В рассмотренных замещенных *s* и *p* элементами соединениях отсутствует образование локальных магнитных моментов на атомах.

Для замещенного *d* элементом состава $Bi_{1.5}Cr_{0.5}Ti_2O_7$ верхний край валентной зоны (ВЗ) от −5.4 эВ до E_F образован в основном 6s и 6p состояниями Bi, 3d состояниями Cr и Ti, O2p состояниями. 3d состояния атомов Cr участвуют в формировании ВЗ от (-0.3) до 0.3 эВ и влияют на поляризацию Bi6s и Ti3d состояний [35]. Верхняя ВЗ характеризуется также делокализацией Cr3d состояний вследствие гибридизации между Cr3d и O2p состояниями, что предполагает ковалентную связь между ними. Уровень Ферми в допированном атомами хрома $Bi_2Ti_2O_7$ перемещается в ВЗ. Зона проводимости (ЗП) от 1.6 до 4.9 эВ в основном состоит из незанятых состояний Ti3d, состояний Bi6p и состояний O2p, как и для $Bi_2Ti_2O_7$. Следовательно, легирование Cr слабо влияет на зону проводимости. Вклад других атомных состояний довольно мал. Вершина ВЗ и дно ЗП имеют более одного экстремального значения, поэтому электронные межзонные переходы в $Bi_{1.5}Cr_{0.5}Ti_2O_7$ могут быть прямого и непрямого типов для состояний со спином вверх и вниз (Таблица 1.1).

Теоретическими DFT расчетами показано, что замещение *B* позиций решетки $Bi_2Ti_2O_7$ 3*d* элементами приводит к сужению ширины запрещенной зоны из-за образования состояний средних энергий (рисунок 1.7а) [86]. Из анализа DOS эти средние полосы обусловлены локализованными *d* орбиталями 3*d* металлов. Сдвиг в начале поглощения $Bi_2Ti_2O_7$ с замещением атомов 3*d* элемента в позиции *B* очевиден (рисунок 1.7б).



(а) (б)

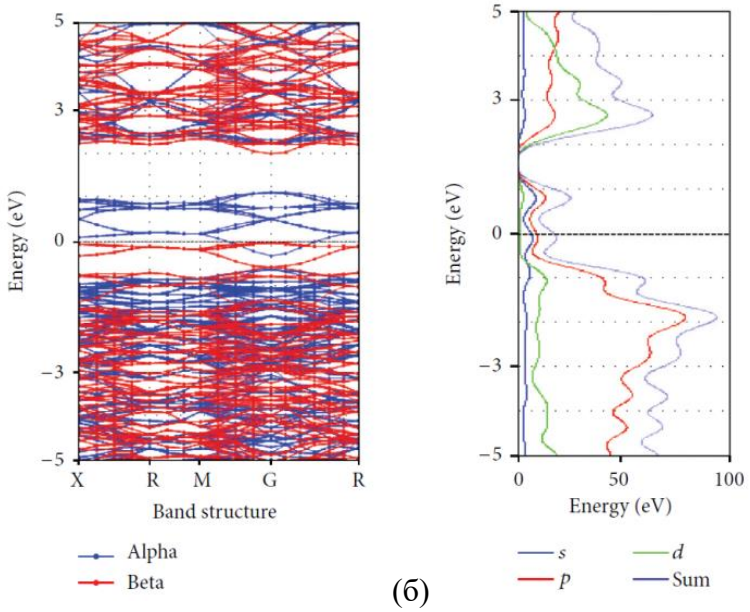
Рисунок 1.7 – (а) Картины общей плотности электронных состояний и (б) сравнение оптических спектров, смоделированных методом DFT, для (а) анатаза TiO_2 и кристалла пирохлора $Bi_2Ti_2O_7$, замещенного различными 3*d*-элементами (b) $Bi_2Ti_2O_7$, (c) $Bi_2Ti_{1.5}V_{0.5}O_7$, (d) $Bi_2Ti_{1.5}Cr_{0.5}O_7$, (e) $Bi_2Ti_{1.5}Ni_{0.5}O_7$, (f) $Bi_2Ti_{1.5}Mn_{0.5}O_7$ и (g) $Bi_2Ti_{1.5}Fe_{0.5}O_7$ [86]

В работах [88,101,104,118,119] было показано, что при замещении Ta на Fe, In и Ga в $Bi_2Ta_2O_7$, железо вызывает наименьшее искажение структуры и, следовательно, обеспечивает максимальную стабильность. Замещение Fe показывает сдвиг в сторону ЗП от ВЗ, тогда как другие элементы показывают сдвиг от ЗП к ВЗ. Сформированные средние полосы уменьшают ширину запрещенной зоны, но также действуют как центры рекомбинации, если они очень локализованы. В ряде работ экспериментально доказано уменьшение величины ширины ЗЗ при содопировании титаната висмута 3*d* элементами (Cr^{3+} [35], Fe^{3+} [120], Mn [89]) (таблица 1.2). В работах [86,121–123] выявлено, что допирование Fe приводит к появлению примесных состояний в запрещенной зоне, что вызывает длинноволновый сдвиг оптического поглощения в этих соединениях, усиливая их высокую фотокаталитическую активность в видимом диапазоне [124]. Содопирование *f* элементом (Ho^{3+}) титаната висмута и его Mg-замещенного состава не приводит к существенному изменению ширины запрещенной зоны в связи с отсутствием изменения параметра решетки с увеличением концентрации РЗ элемента в составе [125].

Влияние допантов в висмутсодержащих сложных пирохлорах на оптические свойства

В работе [126] по теоретическим расчетам, проведенного для Zn-содержащего ниобата висмута $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$, показано, что происходит прямой G→G электронный переход с шириной 2.7 и 2.9 эВ для состояния «спин вверх» и «спин вниз» соответственно (рисунок 1.8, таблица 1.2). Запрещенная зона явно находится немного (~1 эВ) выше уровня Ферми (определенного при 0 эВ). Однако состояния вблизи уровня Ферми, по-видимому, являются локализованными примесными зонами, выше плотных состояний в ВЗ (~−1 эВ), в то время

как плотная ЗП начинается примерно при 2 эВ, как можно видеть на рисунке 1.8а. Природа локализованных зон как примесных зон, по-видимому, дополнительно подтверждается тем фактом, что расчет присваивает результату энергию Ферми при (−0.95) эВ, поэтому средняя точка между полностью занятой непрерывной ВЗ и вершиной локализованных примесных зон была принята за уровень Ферми. Это свидетельствует о том, что некоторое оптическое поглощение может наблюдаться между непрерывными полосами ВЗ и примесными зонами. Кривые DOS показаны на рисунках 1.8б. Относительно плотная полоса вокруг уровня Ферми в электронной зонной структуре с неполяризованными спинами, состоящая в основном из состояний d и p, становится значительно менее плотной, когда в расчетах применяется спиновая поляризация. Здесь наличие примесных полос, наблюдаемых в электронной зонной структуре, тем не менее, обусловлено присутствием катионов Zn^{2+} в структуре, если не напрямую, то косвенно.



(а) (б)

Рисунок 1.8 – (а) Электронная структура и (б) плотность электронных состояний (DOS) для $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ при расчете с учетом спиновой поляризации [126]

Экспериментально для $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ в зависимости от метода получения и температуры прокаливания наблюдаются различные величины ширины запрещенной зоны (таблица 1.1) [126]. В работе [127] показано, что $E_g^{пр}$ $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ зависит от температуры прокаливания и варьируется в диапазоне 3.0-3.1 эВ в области температур прокаливания 500-800 °C и уменьшается вплоть до 2.8 эВ после прокаливания при 900 °C, что можно объяснить структурной перестановкой по данным спектроскопии комбинационного рассеяния. В работе [91] показано, что величина $E_g^{пр}$ постепенно уменьшается с увеличением содержания висмута в составе $Bi_{(1.4\text{-}1.6)}ZnNb_{1.5}O_{7+1.5x}$ от 2.86 до 2.70 эВ (таблица 1.2).

По DFT расчетам $Bi_{1.5}ZnTa_{1.5}O_7$ [96] также является прямозонным полупроводником (G→G) с $E_g^{пр}$ = 2.25 эВ. Самая высокая занятая зона состоит из гибридных орбиталей O2p, Bi6s, Ta5d, в то время как O2p находится ближе к уровню Ферми и вносит наибольший вклад в электронную проводимость (рисунок 1.9слева,а). Самая низкая незанятая зона в основном образована орбиталью Ta5d. При допировании танталата висмута 3*d* элементом (Cu^{2+}) $Bi_{1.5}Zn_{1-x}Cu_xTa_{1.5}O_7$ вокруг валентной зоны возникает новый энергетический донорный уровень [96], который расположен примерно на 0.7 эВ выше уровня Ферми (рисунок 1.9справа,а). Образец является полупроводником с непрямой запрещенной зоной (Q→G) $E_g^{непр}$ = 1.55 эВ. Картины плотности электронных состояний $Bi_{1.5}Zn_{1-x}Cu_xTa_{1.5}O_7$ показывают, что новый донорный уровень в основном состоит из Cu 3*d* орбитали и указывает на то, что перенос заряда с донорных уровней, образованных Cu^{2+} 3*d*, в зону проводимости может привести к его отклику на видимый свет (рисунок 1.9справа,б). Экспериментально наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны от 3.0 (*x* = 0) до 2.6 эВ (*x* = 0.04).

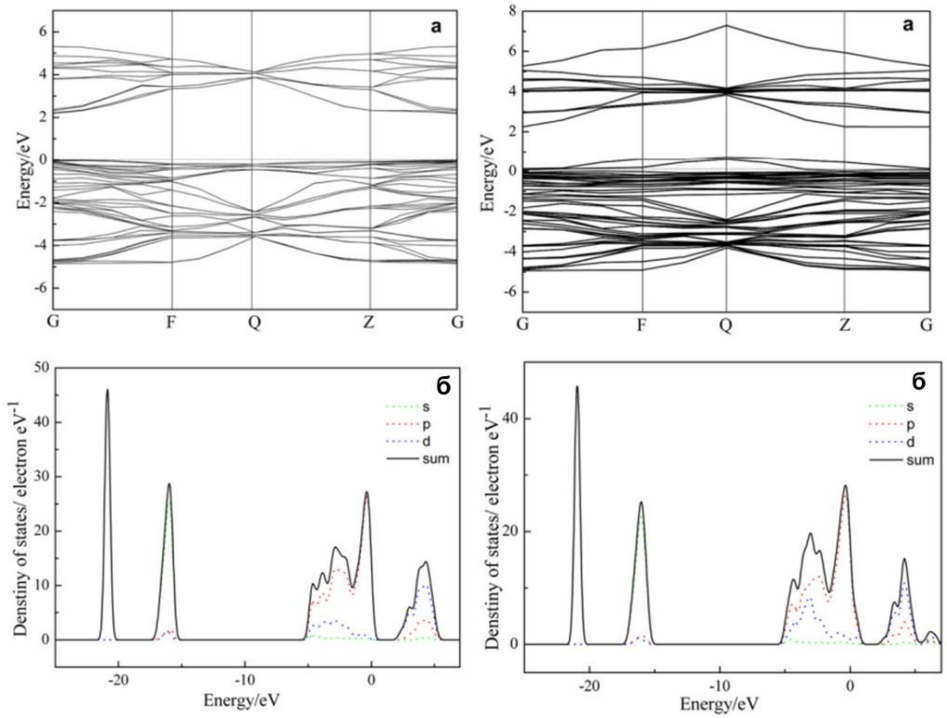


Рисунок 1.9 – (а) Электронная зонная структура и (б) плотность электронных состояний для $Bi_{1.5}ZnTa_{1.5}O_7$ (слева) и $Bi_{1.5}Zn_{1-x}Cu_xTa_{1.5}O_7$ (справа) [96]

При замещении подрешетки B_2O_6 катионами Ta в $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ приводит к увеличению ширины запрещенной зоны, что обусловлено уменьшением параметра элементарной ячейки с увеличением содержания Ta в структуре, что приводит к изменению кроссовера между валентными и волновыми функциями проводимости [95] (рисунок 1.10). Похожая линейная зависимость между энергией запрещенной зоны и *x* в редкоземельных

станнатах пирохлорах $Ln_{2-x}Sr_xSn_2O_{7-x/2}$ (Ln – La, Sm, Gd, x = 0.2, 0.6) была описана Teraoka Y. и др. [128].

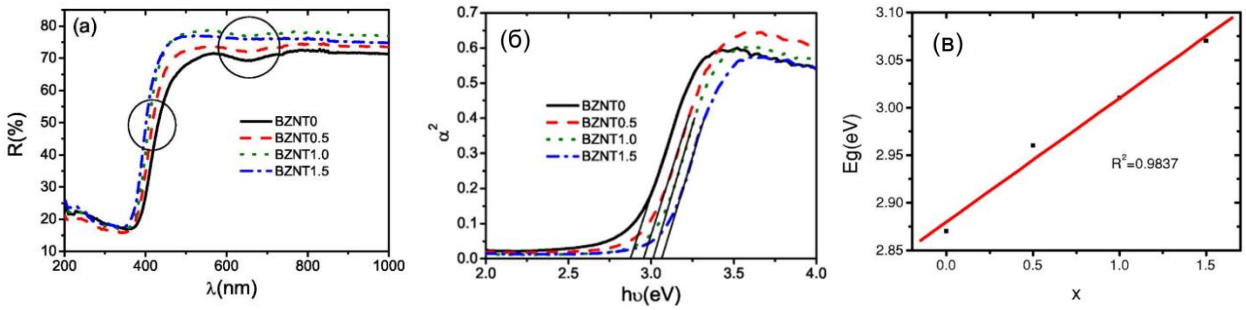


Рисунок 1.10 – (а) Спектры диффузного отражения, (б) спектры поглощения для $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5-x}Ta_xO_7$ (x = 0, 0.5, 1.0, 1.5) и (в) зависимость ширины запрещенной зоны от содержания тантала [95]

При содопировании Zn-замещенного ниобата висмута *f* элементами $Bi_{1.5-x}Y_xZn_{0.92}Nb_{1.5}O_{6.92}$ происходит вначале увеличение $E_g^{непр}$ от 3.3 (x = 0) до 3.6 эВ (x = 0.04), а затем резкое уменьшение до 2.75 эВ (x = 0.07) [93], приписываемое структурным модификациям, связанным с атомными замещениями. Непрямозонными полупроводниками являются также Sm-содопированные составы, для которых происходит уменьшение $E_g^{непр}$ от 3.6 (x = 0.10) до 3.05 эВ (x = 0.13) (таблица 1.1) [97]. Hf-содопированные составы являются прямозонными полупроводниками и изменение типа электронного перехода связано с большими различиями в значениях запрещенных зон энергии. Поскольку переходы в энергетических зонах в HfO_2 (5.90 эВ) являются переходами прямого разрешенного типа [129], как и в ZnO (3.25-3.27 эВ) [130], авторы полагают, что изменение типа перехода недопированного $Bi_{1.5}Zn_{0.92}Nb_{1.5}O_{6.92}$ (BZN) с непрямого запрещенного на прямой разрешенный обусловлено уменьшением длины связи, которое сопровождается сжимающей деформацией при замещении Hf в позициях Zn.

В тройных пирохлорах с общей формулой Bi_2MNbO_7 установлена корреляция между шириной запрещенной зоны, ионными радиусами и фотоактивностью для Bi_2MNbO_7 (*M* – Al, Ga, In) для фотокаталитического расщепления воды [99]. По мере увеличения ионных радиусов допантов (Al^{3+} (0.57 Å) < Ga^{3+} (0.62 Å) < In^{3+} (0.92 Å)) ширина запрещенной зоны уменьшается 2.9-2.75-2.7 эВ, что приводит к снижению фотоактивности (рисунок 1.11а, таблица 1.2). В замещенных *p* элементами (Ga^{3+}, In^{3+}) танталатах висмута отмечена неоднозначная зависимость фотоактивности от параметра решетки и ширины запрещенной зоны (рисунок 1.11б) [104]. ВЗ образована перекрыванием орбиталей Bi6s и O2p, а ЗП – перекрыванием *s* орбиталей *p* элемента и орбиталей Ta4d.

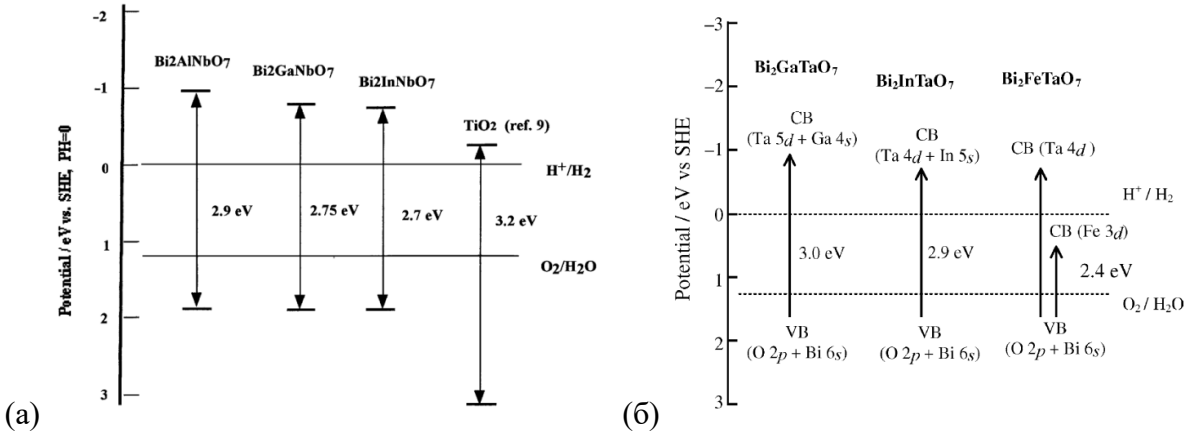


Рисунок 1.11 – (а) Предлагаемые уровни энергии для Bi_2MNbO_7 (M^{3+} = Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}) и TiO_2 [99] и (б) фотокатализаторов Bi_2MTaO_7 (M^{3+} = In^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}) с искаженной структурой типа пирохлора [104]

В случае допирования Bi_2RNbO_7 структура состоит из трехмерной сети октаэдрических RO_6 (R = Y^{3+}, катион редкоземельного элемента и Nb^{5+}) [131]. Октаэдрические RO_6 соединяются друг с другом в цепочки, а ионы Bi расположены в октаэдрических RO_6. Прокофьев и соавторы [132] изучили периодичность в изменении оптической ширины запрещенной зоны редкоземельных полуторных оксидов. Согласно их результатам, занятая 4f зона в редкоземельных полуторных оксидах лежит выше уровня O2p, и, таким образом, переход 4f-d определяет запрещенные зоны. Такое же рассмотрение можно провести для соединений Bi_2RNbO_7. Если *f* зона попадает в валентную зону и ниже ее, то E_g будет аналогичным, поскольку E_g определяется зазором между уровнем O2p валентной зоны и уровнем Nb4d зоны проводимости в RO_6 соединений. Зонная структура оксидов обычно определяется уровнем d и уровнем O2p. Scaife D.E. [133] исследовал, что энергия валентной зоны должна предполагаться уровнями O2p в RO_6, а зона проводимости – уровнями d в RO_6, когда соединение содержит октаэдрический RO_6. В таких случаях характерное поглощение в видимой области света невозможно из-за того, что потенциалы плоской зоны уровня O2p и уровня Nb4d составляют 2.94 и (-0.7) эВ соответственно в оксидных полупроводниках [134]. Этот факт предполагает, что переход *R*4f и Nb4d определяет энергию запрещенной зоны оксидных полупроводников. Экспериментально величина E_g увеличивается с увеличением ионного радиуса редкоземельного элемента rR^{3+}, однако фотокаталитическая активность уменьшается [131] (таблица 1.2).

1.3 Диэлектрические свойства замещенных ниобатов висмута

Керамические конденсаторы широко используются в различных электрических и электронных устройствах для хранения электрического заряда и разряда его по запросу схемы [135]. В зависимости от типа используемого диэлектрика различают два класса

конденсаторов: класс 1 и класс 2. Конденсаторы класса 1 состоят из диэлектриков с низкой диэлектрической константой ($\varepsilon' \approx$ 6-200), обладающие минимальным дрейфом емкости в зависимости от температуры и напряжения наряду с низкими диэлектрическими потерями. Значения емкости обычно находятся в диапазоне от пФ до мкФ. Такие конденсаторы являются идеальными кандидатами для генераторов, фильтров и т.д. [136–140]. Конденсаторы класса 2 состоят из диэлектриков с относительно более высокой диэлектрической константой $\varepsilon' \approx$ 200-14000 (допированный $BaTiO_3$), однако они относительно менее стабильны по емкости и напряжению при высоких температурах и подходят для приложений связи и развязки, не требующих точных значений емкости [141].

Висмутсодержащие пирохлоры благодаря низкой температуре обжига и превосходным диэлектрическим свойствам ($\varepsilon' \approx$ 30-200 и значениями емкости 10^{-12} Ф с тангенсом угла диэлектрических потерь $\tan\delta \approx 10^{-4}$-$10^{-3}$) являются перспективными кандидатами для конденсаторов класса 1 (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Диэлектрические характеристики замещенных висмутсодержащих пирохлоров

Состав	ε'	$\tan\delta$	TKE,ppm/°C	T_m, °C	Ссылка
$(Bi_{1.6}Mn^{2+}_{0.4})(Mn^{3+}_{0.8}Nb_{1.2})O_7$	128	0.05	–		[49]
$(Bi_{1.56}Co_{0.44})(Co_{0.52}Nb_{1.48})O_7$	115	0.06	–		[48]
$(Bi_{1.721}Fe_{0.190})(Fe_{0.866}Nb_{1.134})O_7$	125	≈0.001	–		[50]
$(Bi_{0.825}Ni_{0.125}\square_{0.05})_2(Ni_{0.25}Nb_{0.75})_2O_7$	116	0.00065	–		[53]
$(Bi_{0.835}Mg_{0.085}\square_{0.08})_2(Mg_{0.235}Nb_{0.765})_2O_7$	151	0.00042	–		[53]
$Bi_{1.667}Mg_{0.70}Nb_{1.52}O_7$	168	≈0.001	–		[53]
$Bi_{1.667}Ni_{0.75}Nb_{1.5}O_7$	115	≈0.001	–		[53]
Bi_2ScNbO_7	174	0.008	–		[56]
Bi_2ScTaO_7	143	0.0053	–		[56]
Bi_2InNbO_7	142	0.0024	–		[56]
Bi_2InTaO_7	89	0.0008	–		[56]
$Bi_{1.657}Al_{0.109}Fe_{0.983}Nb_{1.150}O_7$	134	–	–	-73	[51]
$Bi_{1.657}Al_{0.218}Fe_{0.874}Nb_{1.150}O_7$	137	–	–	-73	[51]
$Bi_{1.657}Al_{0.328}Fe_{0.764}Nb_{1.150}O_7$	132	–	–	-73	[51]
$Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ (750 °C), метод Печини, получение выше 550 °C	150 (10 кГц)	0.005	-400	-148	[142]
$Bi_{1.5}Zn_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.5}$ (600 °C) метод Печини	180 (10 кГц)	0.003	-230	-200	[142]
$Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ пленка магнетронное распыление на Si и Al_2O_3	220 (Si), 180 (Al_2O_3)	0.0005		-	[143]
$Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ пленка металлорганический депозишен, на Si, получение при 550 °C и выше	150 (10 кГц)	< 0.008	-400	-148	[144]

Продолжение таблицы 1.3

Состав	ε'	tanδ	ТКЕ,ppm/°C	T_m, °C	Ссылка
$Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ (800 °C) метод Печини	150 (1 МГц)	0.004	-	-	[127]
$Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ (600 °C) метод Печини, пленка на Si	100-125 (8-12 ГГц)	0.005-0.008	-	-	[145]
Пленка Si/Cu/BZN (прокаливание при 150 °C)	2-70 (100 кГц)	0.008-0.009	-	-	[146]
BZN импульсное лазерное напыление (600 °C) на $Pt/SiO_2/Si(100)$	105-108 (1 МГц)	0.003	-	-	[147]
$(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5-x/3}Ti_xNb_{1.5-2x/3})O_7$ x = 0.25 x = 0.5 x = 1.0 x = 1.5	(1 МГц) 160 170 190 213		-	 -112.1 °C -121.3 °C -143.8 °C -155.1 °C	[148]
$Bi_{1.5}MgNb_{1.5}O_7$ (400-800 °C) магнетронное распыление, пленка на Pt/сапфир	170 (1 МГц)	0.002	-581	-	[149]
BZN on $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$ (700 °C)	198 (10 кГц)	0.004	-	-119 °C	[150]
$Bi_{1.5}ZnNb_{1.5-x}Ta_xO_7$ x = 0 x = 0.5 x = 1.0 x = 1.5	(1 МГц) 148 113 88 74	 0.00065 0.00073 0.00085 0.00029	до125°C -513 -381 -269 -202	у всех составов ниже -100	[95]
$Bi_{1.5}MgNb_{1.5}O_7$	155	0.0007	-362	-	[151]
$Bi_{1.5}MgNb_{1.5}O_7$	120	0.001	-	-	[152]
$Bi_{1.5-x}Y_xZn_{0.92}Nb_{1.5}O_{6.92}$ x = 0.04 x = 0.07	 147 136	 0.0015 0.0026	 -497 -600	-	[93]
BZN $Bi_{1.5-x}Sm_xZn_{0.92}Nb_{1.5}O_{6.92}$ (x = 0.13) $Bi_{1.5-x}Nd_xZn_{0.92}Nb_{1.5}O_{6.92}$ (x = 0.15 x = 0.18) $Bi_{1.5}Zn_{0.92}Nb_{1.5-x}Fe_xO_{6.92-x}$ (x = 0.05) x = 0.15	178 199 219 242 211	- 0.0003 0.00016 0.00129 0.00622 0.00716	-647 -354 -418 -538 -494 -565	-	[153]
$(Bi_{1.5}Zn_{0.4}M_{0.1})(Nb_{1.5}Zn_{0.5})O_7$ M – Zn M – Sr M – Ca M – Mn	 155.38 150.60 147.44 144.08	 0.00066 0.00025 0.00034 0.00051	 -512.31 -453.21 -486.80 -352.83	-	[154]
$Bi_{1.5+x}ZnNb_{1.5}O_{7+1.5x}$ x = -0.1 x = 0 x = 0.1	 142 148 164	 0.00042 0.00065 0.00027	 -483 -513 -560	-	[91]

Продолжение таблицы 1.3

Состав	ε'	tanδ	ТКЕ,ppm/°C	T_m, °C	Ссылка
$Bi_{3+(5/2)x}Mg_{2-x}Ta_{3-(3/2)x}O_{14x}$ (0.12-0.22)				-	[155]
x = 0.12	74	0.0026	-246		
x = 0.14	73	0.0031	-328		
x = 0.16	79	0.0044	-211		
x = 0.18	78	0.0023	-207		
x = 0.20	81	0.0059	-197		
x = 0.22	84	0.0062	-158		
$Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$				-	[156]
$T_{прокал.}$ = 800 °C	103	0.0035	-429		
$T_{прокал.}$ = 900 °C	142	0.0003	-480		
$T_{прокал.}$ = 950 °C	146	0.0007	-489		
$T_{прокал.}$ = 1000 °C	144	0.0006	-507		
$(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5-x/3}Ti_xSb_{1.5-2x/3})O_7$				-	[157]
x = 0	30	-	-93		
x = 0.25	43	0.00072			
x = 0.5	51	0.0006			
x = 1	68	0.0004			
x = 1.5	98	0.00025	-611		
$(Bi_{3.36}Mg_{0.64-x}Sr_x)(Mg_{1.28}Nb_{2.72})O_{13.76}$	(1 МГц)			-	[158]
x = 0	187	0.091	-710		
x = 0.1	155	0.085	-630		
x = 0.2	148	0.075	-560		
x = 0.3	130	0.080	-505		
x = 0.4	129	0.099	-410		
x = 0.5	90	0.110	-530		
$Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$	130	0.001	-	-93	[159]
$Bi_{1.5}NiNb_{1.5}O_7$	120	0.002	-57	-	[151]
$Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$	170	≤0.0004	-400	-	[10]
$(Bi_{1.5}Zn_{0.4}Cd_{0.1})(Sb_{1.5}Zn_{0.5})O_7$	33.4	0.002	-	-	[160]
$(Bi_{1.5}Zn_{0.3}Cd_{0.2})(Sb_{1.5}Zn_{0.5})O_7$	34.8	0.0025	-	-	[160]
$(Bi_{1.5}Zn_{0.4}Ca_{0.1})(Sb_{1.5}Zn_{0.5})O_7$	31.9	0.0046	-	-	[160]
$(Bi_{1.5}Zn_{0.4}Sr_{0.1})(Sb_{1.5}Zn_{0.5})O_7$	33.9	0.001	-	-	[160]
$(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_7$	152	0.0003	-470	-	[161]
$(Bi_{1.3}Gd_{0.2}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_7$	116	0.0004	-350	-	[161]
$(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Ti_{1.5}Nb_{0.5})O_7$	200	0.0001	-1300	-	[161]
$(Bi_{1.3}Gd_{0.2}Zn_{0.5})(Ti_{1.5}Nb_{0.5})O_7$	143	0.0006	-560	-	[161]
$(Bi_{0.9}Gd_{0.6}Zn_{0.5})(Ti_{1.5}Nb_{0.5})O_7$	80	0.0003	-480	-	[161]
$(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5-x/3}Sn_xNb_{1.5-2x/3})O_7$				-	[162]
x = 0	150	0.002-0.005	-520		
x = 0.25	123		-345		
x = 0.5	108		-290		
x = 1	78		-175		
x = 1.5	67		-125		

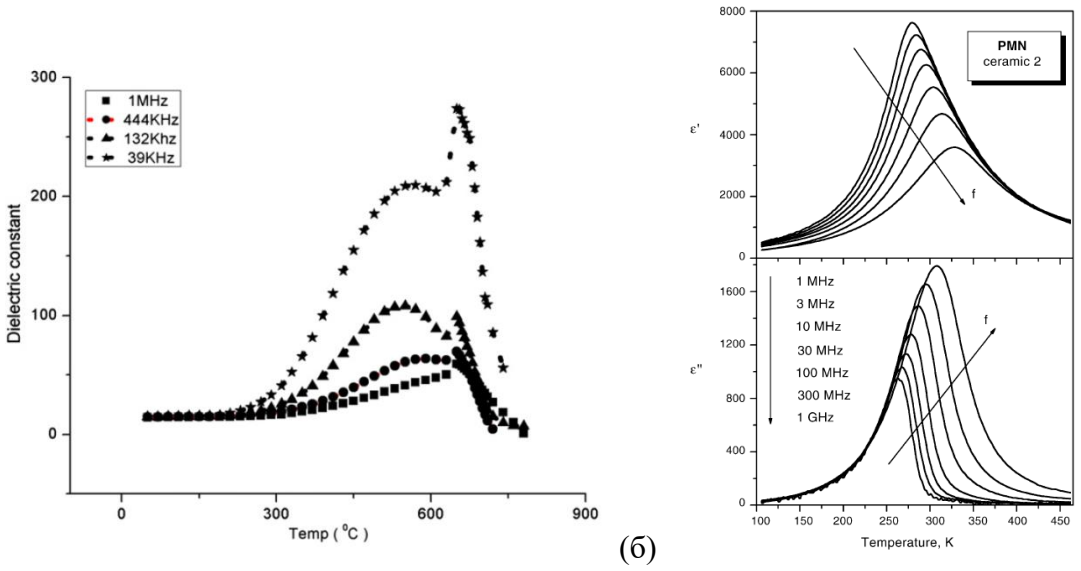
Продолжение таблицы 1.3

Состав	ε'	tanδ	ТКЕ,ppm/°C	T_m, °C	Ссылка
$Bi_3Zn_{1.84}Nb_3O_{13.84}$ (100 кГц)	147	0.002	-396	-	[163]
$Bi_{1.5-x}La_xZn_{0.5}(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_7$				-	[164]
x = 0	155	0.0001	-470		
x = 0.05	140	0.0001	-460		
x = 0.1	132	0.0001	-459		
x = 0.2	116	0.0002	-403		
$Bi_{1.5}Zn_{0.5}(Zn_{0.5}Nb_{1.5-x}V_x)O_7$				-	[165]
x = 0	170	0.0001	-515		
x = 0.005	162	0.0004	-431		
x = 0.01	157	0.0003	-407		
x = 0.02	151	0.0003	-396		
x = 0.05	142	0.0011	-349		
$Bi_{1.5}ZnTa_{1.5}O_7$	58	0.0023	-156	-	[166]
$(Bi_{3.36}Mg_{0.64-x}Ca_x)(Mg_{1.28}Nb_{2.72})O_{13.76}$				-	[167]
x = 0	171	0.00981	-933		
x = 0.1	160	0.00702	-640		
x = 0.2	157	0.00677	-549		
x = 0.3	136	0.00682	-540		
x = 0.4	111	0.00442	-466		
x = 0.5	101	0.00433	-319		
x = 0.6	76	0.00377	-563		
x = 0.7	69	0.00524	-520		
$(Bi_{3.36}Mg_{0.64-x}Ba_x)(Mg_{1.28}Nb_{2.72})O_{13.76}$				-	[168]
x = 0	183	0.0798	-688		
x = 0.1	149	0.0793	-620		
x = 0.2	147	0.0957	-478		

1.3.1 Релаксорное поведение диэлектриков

Керамические материалы в зависимости от поведения диэлектрической константы от частоты делят на сегнетоэлектрики, сегентоэлектрики-релаксоры и релаксоры. **Сегнетоэлектрики** – это вещества, в которых в некотором интервале температур (или ниже некоторой температуры – температуры Кюри) возникает спонтанная поляризация при отсутствии внешнего электрического поля. Основными показателями сегнетоэлектричества являются высокая диэлектрическая константа при определенной температуре, которая не зависит от частоты. При температуре фазового перехода происходит переход «порядок-беспорядок» ($NaNO_2$) или деформационный переход ($BaTiO_3$) [169]. В сегнетоэлектриках с переходом «порядок-беспорядок» для каждой элементарной ячейки существует дипольный момент. При высоких температурах диполи направлены хаотически, при температурах ниже температуры фазового перехода диполи упорядочиваются и все выстраиваются в одном направлении внутри домента ($PbTi_{1-x}Zr_xO_3$, для $Bi_4Ti_3O_{12}$ происходит перестройка структуры

от орторомбической в тетрагональную при 675 °C [170], рисунок 1.12). В сегнетоэлектрике с «переходом со смещением» происходит изменение положения атома в элементарной ячейке без деформации кристаллов. Ион несколько смещается из состояния равновесия, сила локальных электрических потерь, создаваемых ионами в кристалле, увеличивается быстрее, чем упруго-восстановительное равновесие силы. Асимметричное смещение положения равновесных ионов приводит к постоянному дипольному моменту электричества.



(а) (б)

Рисунок 1.12 – (а) Изменение диэлектрической константы от температуры при разных частотах для $Bi_4Ti_3O_{12}$ [170], (б) температурные зависимости диэлектрической константы ε' и потерь ε'' для керамики $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ при различных частотах [171]

Электрические свойства **релаксорных сегнетоэлектриков** занимают промежуточное положение между свойствами сегнетоэлектриков первого порядка, которые показывают острые максимумы диэлектрической проницаемости в зависимости от температуры, и диэлектрическими материалами, которые показывают очень слабую температурную зависимость диэлектрической проницаемости. Релаксоры применяются в качестве материалов для многослойных керамических конденсаторов [172–174], поскольку они имеют высокую диэлектрическую проницаемость, которая демонстрирует лишь небольшое изменение с температурой в широком диапазоне температур. Ключевой особенностью сегнетоэлектриков-релаксоров является появление широкого температурно-частотно-зависимого максимума диэлектрической константы $\varepsilon(T, \omega)$, а также отсутствие дальнего сегнетоэлектрического порядка в нулевом поле при любой температуре [175]. Высокое значение квазистатической диэлектрической константы в широком диапазоне температур вокруг T_m – температуры максимума пика $\varepsilon(\omega)$ и особенно гигантский пьезоэлектрический эффект [172,173] делают их привлекательными для различных приложений. Другим

характерным свойством сегнетоэлектриков-релаксоров является медленная релаксация при температурах ниже T_m, что сигнализирует о начале замерзания релаксора [176]. Характерное время релаксации (τ) отклоняется от времени релаксации (τ_0) при температуре замерзания T_0 и рассчитывается в соответствии с известным соотношением Фогеля-Фулчера [177] (уравнение 1.3):

$$\tau = \tau_0 \exp[U/k(T-T_0)], \quad (1.3)$$

где τ_0 – обратная частота попыток, U – энергия активации, а T_0 – температура Фогеля-Фулчера или температура замерзания. Уравнение имеет смысл только при $T > T_0$.

Авторы Pirc R. и Blinc R. детально анализировали механизм частотной зависимости диэлектрической константы и возникновение релаксационного поведения [178]. Большая часть экспериментальных и теоретических исследований релаксоров была сосредоточена на композиционно неупорядоченных перовскитах, таких как $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) и родственных соединениях [174]. Беспорядок и/или фрустрация являются ключевыми факторами в создании релаксорного состояния. В частности, флуктуации заряда ответственны за образование полярных нанообластей (ПНО), которые формируются ниже некоторой температуры, так называемой температуры Бернса T_B [179]. Для $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ величина T_B = 600 К, в то время как диэлектрический максимум происходит при T_m = 260 К в квазистатическом пределе [171]. Полярные нанообласти можно рассматривать как совокупность случайно взаимодействующих диполей с соответствующими статистическими распределениями по размеру и по дипольному моменту. Эксперименты, проведенные с помощью нейтронного рассеяния [180] и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [181], показывают, что средний размер полярных нанообластей увеличивается с понижением температуры и насыщается ниже T_m, что предполагает возможность перехода в замороженное релаксорное состояние [178]. Динамика релаксора характеризуется широким распределением времен релаксации, и, как считают авторы, процесс замораживания связан с расходимостью самого длинного времени релаксации [176,182].

Среда состоит из ряда флуктуирующих переориентируемых диполей и/или полярных кластеров небольшого размера. Первый вариант соответствует дипольным стеклам и релаксорным сегнетоэлектрикам типа порядок-беспорядок, тогда как второй тип применим к релаксорам типа смещения; однако могут существовать и промежуточные случаи. Каждая полярная нанообласть будет поляризовать среду в пределах области пространства, ограниченной радиусом корреляции r_c. При понижении температуры ожидается, что r_c будет увеличиваться; этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока ряд ПНО схожего размера не начнет сливаться, образуя таким образом кластер поляризации. В конечном итоге

замораживание произойдет из-за роста как размера ПНО, так и корреляций между ними [183]. По мере роста объема кластера его полному дипольному моменту становится все труднее менять направление, и в конечном итоге переориентация будет полностью подавлена, когда средний размер кластера достигнет порога перколяции. Основным механизмом, ответственным за замораживание релаксора, по-видимому, является увеличение размера кластеров ПНО, завершающегося образованием бесконечного кластера. Альтернативный механизм образования и роста ПНО в релаксорных сегнетоэлектриках был предложен Вугмейстером [184]. Он основан на взаимодействии полярных кластеров с коротким радиусом действия, существующих внутри ПНО, которые обусловлены смещенными ионами в высокополяризуемых материалах.

Расхождение во временах релаксации τ при T_p для $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ не означает, что движение всех ПНО полностью заморожено при $T < T_p$ (T_p – температура появления бесконечного кластера) [178]. Комплексная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(T, \omega)$, остается постоянной ниже T_p, указывая на то, что при низких температурах все еще сохраняются некоторые степени свободы. Только 30 % ПНО участвуют в формировании бесконечного кластера. Меньшие ПНО в оставшемся пространстве могут продолжать подвергаться аналогичному процессу роста и перколяции, что предполагает аналогичный механизм замораживания при любой температуре ниже T_p. Кластер ПНО образуется при понижении температуры, и его средний объем увеличивается до тех пор, пока не будет достигнут предел перколяции при некоторой температуре T_p.

Изученные к настоящему времени соединения со структурой пирохлора в большинстве можно отнести к **диэлектрикам-релаксорам**, для которых при низких температурах наблюдается широкая область пика диэлектрической константы ε' на ее частотной зависимости, максимум ε'_m уменьшается и смещается в высокотемпературную область при увеличении частоты, а в области дисперсии ε' наблюдается максимум тангенса угла диэлектрических потерь tanδ [178] (рисунок 1.13). Релаксорное поведение впервые было обнаружено для Zn-замещенного ниобата висмута $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ [159], а затем и для Mg-замещенного ниобата висмута $Bi_{1.5}MgNb_{1.5}O_7$ (T < -125 °C) [185]. Они были синтезированы разными методами в виде керамических материалов и пленок, было установлено распределение атомов Zn и Mg в обеих подрешетках.

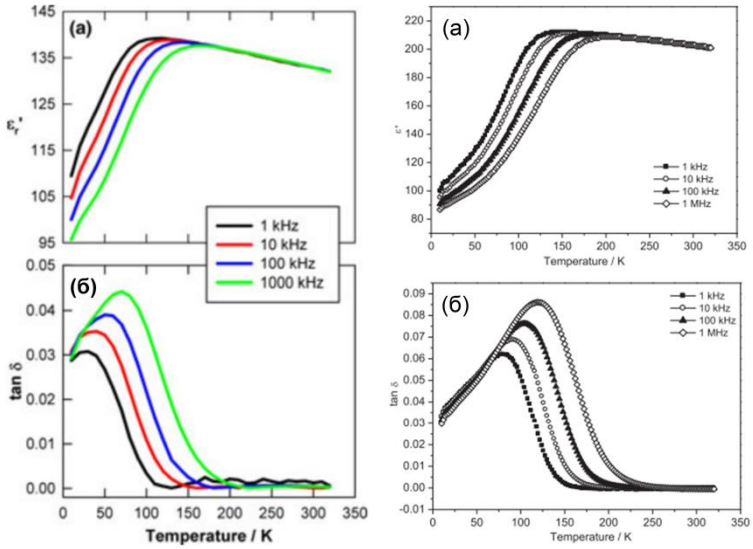


Рисунок 1.13 – Температурные зависимости диэлектрической константы ε' (а) и тангенса угла диэлектрических потерь tanδ (б) при четырех частотах для $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ [159] (слева) и $Bi_{3.55}Mg_{1.78}Nb_{2.67}O_{13.78}$ в температурной области 10-320 К [186] (справа)

1.3.1.1 Пирохлоры $(Bi_{1.5}Zn_{0.42})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.92}$ и $(Bi_{1.5}Mg_{0.5})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_7$

В работе [187] обсуждается происхождение релаксации для цинксодержащего ниобата висмута $(Bi_{1.5}Zn_{0.42})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.92}$. Ее объясняют локальным прыжком атомов в позициях *A* и O' структуры пирохлора между несколькими локальными минимумами потенциала, то есть релаксация является результатом случайного перескока разупорядоченных атомов *A* и O' между близко расположенными возможными позициями. Смещения катионов *A* (Bi/Zn) происходят вдоль шести <112> направлений, перпендикулярных связям *A*–O'–*A*, тогда как ионы O' смещаются вдоль всех 12 <110> направлений [61]. В этом контексте интересны недавние расчеты DFT для неупорядоченного по смещению пирохлора $Bi_2Ti_2O_7$, предполагающие наличие множественных возможных участков смещения и то, что перескоки далеки от случайных [22]. Такое аномально широкое распределение диэлектрической константы может происходить в неоднородном распределении атомов Zn^{2+} и вакансий на узлах Bi^{3+}, что приводит к появлению случайных полей и непериодического межатомного потенциала, которые имеют широкое распределение высот и, следовательно, скоростей перехода для катионов Bi^{3+} и Zn^{2+}. Энергия активации, таким образом, не одинакова для всех прыгающих ионов, что приводит к расширению диэлектрической релаксации и пика потерь по сравнению со случаем одиночной релаксации Дебая. Если распределение не зависит от температуры (из-за замороженных случайных полей), то расширение становится шире при охлаждении, что наблюдается во многих динамически неупорядоченных диэлектрических системах [188]. Высота барьера для прыжка распределена между 0 и 0.2 эВ. Частотно-независимые диэлектрические потери,

наблюдаемые при низких температурах, отражают универсальное поведение неупорядоченных систем при низких температурах.

Исследования $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ с использованием дальней инфракрасной спектроскопии, проведенные Kamba S., показали, что самая низкочастотная мода изгиба O'–*A*–O' обеспечивает существенный вклад в величину диэлектрической проницаемости [187]. Дополнительная структурная информация, полученная Withers R.L. и соавторами [189], показала, что характерное диффузное распределение интенсивности возникает из-за статического разупорядочения, вызванного локальным распределением и упорядочением ионов Bi и Zn в позициях *A* пирохлора и связанной с этим структурной релаксацией подрешетки A_2O'.

В релаксорных сегнетоэлектриках [190] сохраняется основная периодичность решетки, и только в некоторых подрешетках проявляется беспорядок. Во многих системах диэлектрические спектры свидетельствуют о релаксации, которая замедляется при охлаждении [191], в результате локального движения ионов с амплитудой, существенно большей, чем амплитуда полярных колебаний решетки, но все еще меньшей, чем межатомные расстояния. Замедление релаксации указывает на то, что движение требует термически активированного прыжка через некоторый потенциальный барьер. Беспорядок неизбежно создает случайные электрические поля, которые вносят некоторое статистическое распределение в локальные высоты потенциального барьера.

В пленках $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ [192] на температуру релаксации влияет растягивающее напряжение: большие деформации растяжения смещают диэлектрическую релаксацию в область более низких температур, расширяя верхнюю границу частоты, при которой эти пленки могут демонстрировать низкие потери. Диэлектрические свойства пленок $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ можно оптимизировать выбором подходящей подложки.

Рентгеновские и нейтронные дифракционные исследования $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ показали, что существует случайное смещение катионов позиции *A* из их положения в идеальной структуре пирохлора [61]. Этот факт может влиять на все три различных **механизма поляризации – электронный, ионный и дипольный**, и, в свою очередь, на значение диэлектрической проницаемости. Известно, что это **случайное смещение происходит из-за электростатического взаимодействия неподеленных пар катионов позиции *A* и ионов O**. В пирохлоре $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ ионы Bi^{3+} в позиции *A* имеют активную неподеленную пару электронов 6s, которая влияет на электростатическое взаимодействие. В некоторых случаях смешивание электронной пары 6s Bi^{3+} с *d*-орбиталью ионов в позициях *B* уменьшает ее влияние. Это смешивание обусловлено локальными изменениями в структуре из-за

деформации пленки и объясняет различия в диэлектрическом поведении для объемной керамики и пленок [145].

Релаксорное поведение в $Bi_{3.55}Mg_{1.78}Nb_{2.67}O_{13.78}$ обусловлено постепенным переходом из макроскопической параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу при температуре ниже температуры пика ε' (рисунок 1.13б) [186]. Положение пика при T_m указывает на динамическую температуру замерзания или стеклоподобный переход. При температурах выше 180 К данные ε' не зависят от частоты, но ниже T_m можно увидеть дисперсию. При температурах ниже ~180 К проявляется частотно-зависимое релаксорное поведение, а при T > ~180 К tanδ слишком мал для измерения на любой частоте в диапазоне 10^3–10^6 Гц, что отражает изолирующие свойства образца при более высоких температурах. Релаксационные характеристики в $Bi_{3.30}Mg_{1.88}Ta_{2.82}O_{13.88}$ хорошо описываются уравнением Фогеля-Фулчера.

Характерные черты диффузного фазового перехода включают (1) уширенный пик ε' в зависимости от температуры, (2) относительно большое разделение температуры между максимумами действительной, ε' и мнимой, ε'' частей диэлектрического спектра, (3) отклонение от закона Кюри-Вейсса вблизи T_m и (4) частотную дисперсию как ε', так и tanδ в области перехода, что приводит к частотной зависимости T_{max} [193]. Диффузной природой фазового перехода при 26-76 К обладает пирохлор $Bi_{3.55}Mg_{1.78}Nb_{2.67}O_{13.78}$ [186]. Для релаксорного сегнетоэлектрика с размытым фазовым переходом используется модифицированный закон Кюри-Вейсса:

$$(1/\varepsilon'-1/\varepsilon_m) = (T - T_m)^{\gamma}/C \qquad (1.4)$$

где γ и C — степень диффузности и постоянная Кюри соответственно. Параметр γ дает информацию о характере фазового перехода: γ = 1 указывает на поведение Кюри-Вейсса для сегнетоэлектрика первого порядка; γ = 2 указывает на полностью размытый фазовый переход в идеальном релаксорном сегнетоэлектрике [193,194]. Графики $\ln(1/\varepsilon'-1/\varepsilon_{max})$ от $\ln(T-T_m)$, показывают приблизительно линейную зависимость, но с разбросом данных и некоторыми признаками кривизны для четырех частот измерения с приблизительными наклонами 1.54, 1.36, 1.34 и 1.63. Поскольку $1 < \gamma < 2$, это указывает на то, что в пирохлоре $Bi_{3.55}Mg_{1.78}Nb_{2.67}O_{13.78}$ может произойти диффузный фазовый переход. Данные также можно проанализировать с помощью уравнения Фогеля-Фулчера (уравнение 1.3). В этом случае T_0 составила 10 К. Однако, сегнетоэлектрического поведения для $Bi_{3.55}Mg_{1.78}Nb_{2.67}O_{13.78}$ не ожидается.

В работе [152] высокую диэлектрическую проницаемость и низкотемпературную диэлектрическую релаксацию для **$Bi_{1.5}MgNb_{1.5}O_7$** приписывают атомным смещениям в подструктуре A_2O'. В настоящем исследовании картины дифракция выбранной электронной

области чистые, без каких-либо следов дополнительного диффузного рассеяния, связанного со структурным разупорядочением. Напротив, сверхструктуры (или модулированные структуры пирохлора) вдоль направлений (110) и (121) четко выявляются на изображениях высокоразрешенного просвечивающего электронного микроскопа, указывая на то, что катионы *A* и ионы O' в подрешетке A_2O' кубического пирохлора $\mathbf{Bi_{1.5}MgNb_{1.5}O_7}$ движутся вместе упорядоченным образом, что приводит к дальнеупорядоченным фазам пирохлора. Высокая диэлектрическая проницаемость образцов $\mathbf{Bi_{1.5}MgNb_{1.5}O_7}$ может быть отнесена к таким дальнеупорядоченным структурам пирохлора, поскольку электрические диполи, образованные в сверхструктурном направлении, могут быть усилены по сравнению со случаем неупорядоченных атомных движений. Низкие диэлектрические потери в настоящей керамике $\mathbf{Bi_{1.5}MgNb_{1.5}O_7}$ можно приписать отсутствию границ зерен, что является дополнительным преимуществом для снижения внешних диэлектрических потерь.

1.3.1.2 Соединения с полным заполнением позиций *A* катионами висмута в структуре пирохлора

Для соединений пирохлора Bi_2ScNbO_7 и Bi_2ScTaO_7, в которых позиции *A* в структуре пирохлора полностью заняты атомами висмута, наблюдается типичная частотная дисперсия, когда максимумы в ε'' смещаются в сторону более высоких температур с увеличением частоты измерения и происходит соответствующее уменьшение ε' при том же температурном режиме (рисунок 1.14) [56]. Соответствующая диэлектрическая дисперсия аналогична той, что обнаружена в релаксорных сегнетоэлектриках, где температура, при которой произошла эта дисперсия, по-видимому, является функцией состава. В случае близкородственных моноклинных $Bi_2Zn_{2/3}Nb_{4/3}O_7$, $Bi_2Zn_{2/3}Ta_{4/3}O_7$ и $Bi_2Mg_{2/3}Ta_{4/3}O_7$ максимумы в ε'' были значительно ниже 100 К, тогда как в пирохлорах, содержащих Sc и In, максимумы находятся между 125 и 200 К. Температурный сдвиг диэлектрической релаксации в зависимости от состава не показал систематической связи с кристаллохимическими параметрами, такими как атомная масса и ионные радиусы. Дефекты нарушения симметрии играют более важную роль в управлении природой диэлектрических спектров.

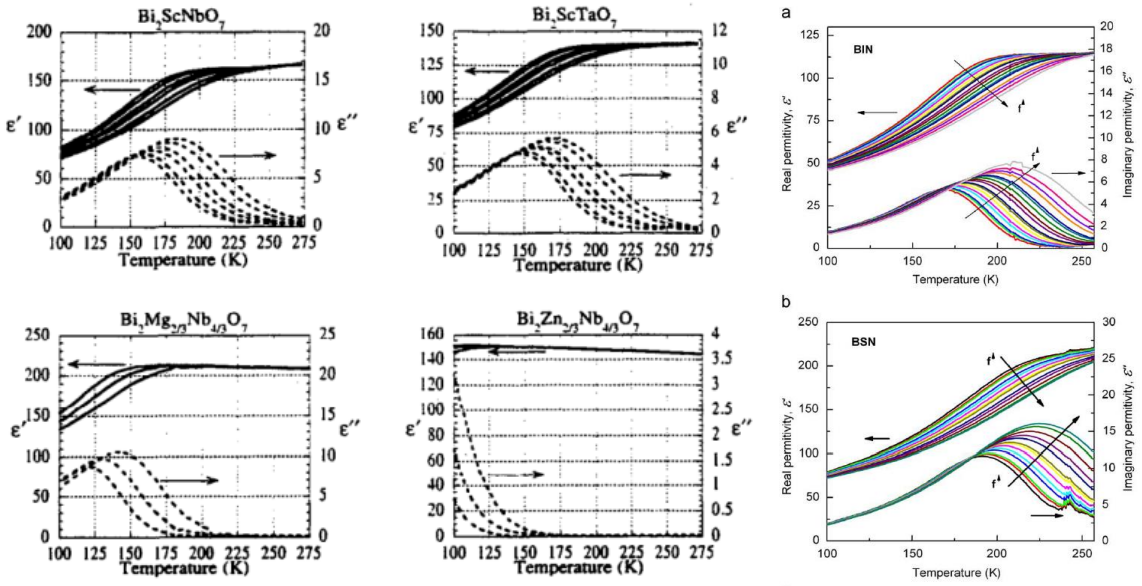


Рисунок 1.14 – (а) Реальная и мнимая части диэлектрической константы ε', измеренные при 0.4, 1, 4, 10, 40 и 100 кГц для Bi_2ScNbO_7 и Bi_2ScTaO_7, и при 1, 10, 100 кГц для $Bi_2Mg_{2/3}Ta_{4/3}O_7$ и $Bi_2Zn_{2/3}Nb_{4/3}O_7$ [56], (б) Температурная зависимость диэлектрической константы ε' для Bi_2InNbO_7 и Bi_2ScNbO_7 [55]

В работе [55] показано, что в пирохлорах Bi_2InNbO_7 и Bi_2ScNbO_7 присутствует диэлектрическая релаксация (рисунок 1.14б) и она обусловлена не только присутствием поляризуемого катиона неподеленной электронной пары Bi^{3+} в позициях пирохлора *A* [195,196], но и как беспорядком смещения, связанный с тетраэдрической подрешеткой A_2O' [187,197,198]. Исходный беспорядок смещения атомов Bi в позициях *A* пирохлора $Bi_2Ti_2O_7$ [19,22] показывает, что беспорядок смещения может определенно существовать без химического беспорядка в подрешетке A_2O'.

Важное различие в поведении диэлектрической релаксации стехиометрических пирохлоров Bi_2InNbO_7 и Bi_2ScNbO_7 по сравнению с нестехиометрическими пирохлорами на основе висмута заключается в том, что пик в мнимой части диэлектрической проницаемости как функции частоты смещен в область более высоких температур в случаях Bi_2InNbO_7 и Bi_2ScNbO_7 [55]. Например, T_m на частоте 1 МГц составляет 225 К для Bi_2ScNbO_7 и 210 К для Bi_2InNbO_7, но только 133 К для $Bi_{1.67}Ni_{0.75}Nb_{1.5}O_7$ [199], 125 К для $Bi_{1.657}Fe_{1.092}Nb_{1.15}O_7$ [50], 114 К для $Bi_{1.66}Mg_{0.70}Nb_{1.52}O_7$ [199] и 110 К для $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ [187] (таблица 1.3).

По мнению авторов работы [55] очень низкоэнергетическая, коррелированная, цепочечная вращательная мода дает важный ключ к пониманию структурного происхождения диполей, а также стекловидного релаксационного поведения этих пирохлоров на основе висмута. Присутствие высокоструктурированного диффузного распределения во многих пирохлорах на основе висмута [108,199–201] подтверждает это утверждение. По крайней мере, это означает, что (случайная) модель прыжков [187,197,202]

совершенно несостоятельна и предполагает, что нет прямой или причинной связи между химическим беспорядком и существованием дипольных моментов. Срастание октаэдрических и тетраэдрических подрешеток ограничивает общую метрическую симметрию, чтобы она оставалась кубической, и, следовательно, предотвращает возникновение дальнего сегнетоэлектрического порядка. Таким образом, «фазовый переход», представленный низкотемпературным, частотно-зависимым пиком в диэлектрических потерях, не является обычным фазовым переходом, а скорее динамическим замораживанием или стеклообразным переходом, включающим замедление 1-дипольной динамики ПНО.

1.3.1.3 Соединения с замещением в позициях *A* структуры пирохлора

Диэлектрическое поведение пирохлоров, в которых происходит замещение в *A* позициях можно рассмотреть на примере составов $(Bi_{1.5-x}Ca_xZn_{0.5})(Nb_{1.5}Zn_{0.5})O_7$, $Bi_{1.5}Zn_{0.5-x}Sr_xTi_{1.5}Nb_{0.5}O_7$ [203]. Для состава пирохлора **$(Bi_{1.5-x}Ca_xZn_{0.5})(Nb_{1.5}Zn_{0.5})O_7$** (BCZN) ($x \leq 0.25$) увеличение содержания Ca приводит к уменьшению диэлектрической константы, что связано с более низкой поляризуемостью Ca (3.17 A^3), чем Bi (6.04 A^3) (рисунок 1.15).

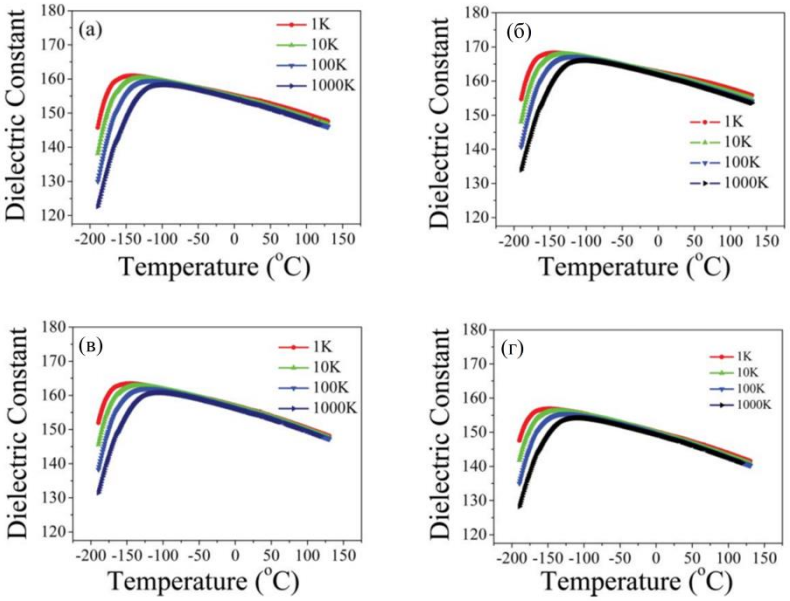


Рисунок 1.15 – Температурные зависимости диэлектрической константы ε' для $Bi_{1.5-x}Ca_xZnNb_{1.5}O_7$ (а) $x = 0$, (б) $x = 0.05$, (в) $x = 0.10$, (г) $x = 0.15$ [203]

Позиционные скачки катионов и анионов приводят к диэлектрической релаксации [204], т.е. диэлектрическая релаксация сильно зависит от локального беспорядка и локальной химической неоднородности. Степень релаксации можно охарактеризовать параметром $\Delta T_{релаксор}$, определяемым как [204]:

$$\Delta T_{relaxor} = T_{m(1\ МГц)} - T_{m(1\ кГц)}, \quad (1.5)$$

где T_m – температура, соответствующая пику диэлектрической константы ε_m.

Расчеты валентных связей показали, что диэлектрическая константа пропорциональна сумме валентности связей анионов O'. Когда $x = 0$ диэлектрическая релаксация объясняется перескоком катионов A, когда $x > 0$, приводящее к уменьшению параметра элементарной ячейки и к увеличению смещения атомов кислорода O, убывающее релаксорное поведение тесно связано с увеличением валентности связи A-O', изменением симметрии кислородного окружения катионов в A_2O' и B_2O_6 подрешетках от идеальной октаэдрической к правильной кубической структуре.

В работе [205] для **$Bi_{1.5}Zn_{0.5-x}Sr_xTi_{1.5}Nb_{0.5}O_7$ (x = 0-0.4)** (BZSTN) рассматривается релаксация проводимости. На рисунке 1.16 четко прослеживается эволюция диэлектрического поведения от параэлектрического для недопированного $Bi_{1.5}Zn_{0.5}Ti_{1.5}Nb_{0.5}O_7$ **(**BZTN) к релаксорному типу для $Bi_{1.5}Sr_{0.5}Ti_{1.5}Nb_{0.5}O_7$ **(**BSTN) с увеличением содержания Sr. Недопированный BZTN, как обычный параэлектрик, демонстрирует линейное снижение диэлектрической проницаемости. Заметная релаксация диэлектрической проницаемости и потерь наблюдается при $x > 0.2$. Допирование Sr^{2+} привело к уменьшению диэлектрических потерь при более высокой температуре. Этот результат указывает на то, что существуют различные механизмы диэлектрических потерь. В результате миграции кислорода при повышении температуры происходит увеличение тангенса угла диэлектрических потерь. Пик релаксации как диэлектрической проницаемости, так и диэлектрических потерь постепенно смещается в сторону более низких температур с увеличением содержания Sr в образцах. Степень релаксации, полученная из экспериментальных данных с учетом уравнения Кюри-Вейсса для составов BZSTN, соответствует 1.754, 1.725 и 1.713 для x = 0.3, 0.4 и 0.5, что свидетельствует о релаксорном поведении.

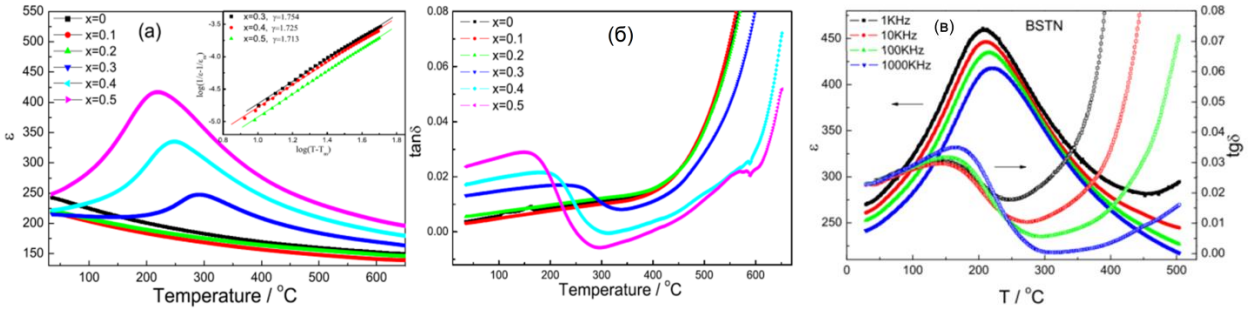


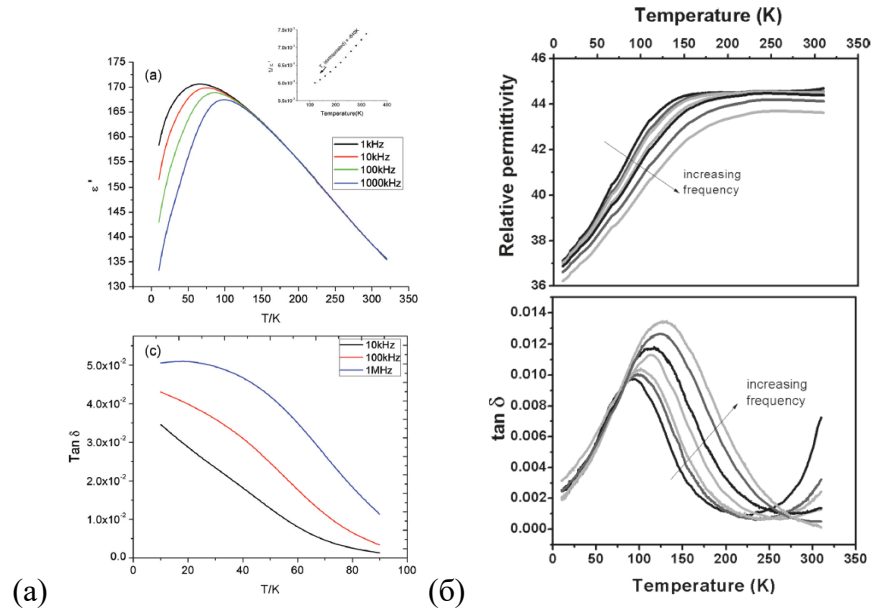
Рисунок 1.16 – Температурные зависимости диэлектрической константы ε' (а) и tanδ (б) для $Bi_{1.5}Zn_{0.5-x}Sr_xTi_{1.5}Nb_{0.5}O_7$ (x = 0-0.5) и (в) x = 0.05 при разных частотах [205]

На рисунке 1.16в показана температурная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь BSTN, где x = 0.5 (неоднофазный), измеренные при различных частотах измерения. Две особенности, которые стоит отметить, заключаются в

том, что для данной частоты пики потерь достигают более низкой температуры, чем пик диэлектрической проницаемости, и что пиковая температура обоих и tanδ смещается в сторону более высокой температуры с увеличением частоты. Следует также отметить, что таким же образом температура максимумов диэлектрических потерь увеличивается с увеличением частоты, тогда как пиковое значение tanδ увеличивается в отличие от диэлектрической проницаемости. Этот вид диэлектрического поведения является важной из характеристик типичного сегнетоэлектрического релаксора [206,207].

1.3.1.4 Соединения с замещением в позициях *B* структуры пирохлора

В работе [185] для $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Nb_{0.5}Ti_{1.5})O_7$ дисперсия, наблюдаемая в ε_{0max}, обычно приписывается наличию полярных нанодоменов в кристаллической структуре (рисунок 1.17а).



(а) (б)

Рисунок 1.17 – (а) Температурные зависимости диэлектрической константы ε' и тангенса угла диэлектрических потерь для $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Nb_{0.5}Ti_{1.5})O_7$ (вставка: кривая Кюри-Вейсса) [185], (б) Температурные зависимости ε' и tanδ для $(Bi_{1.88}Fe_{0.12})(Fe_{1.42}Te_{0.58})O_{6.87}$ при частотах 1, 5, 10, 50, 100, 500 кГц и 1 МГц (слева направо) [208]

Температура, при которой начинается дисперсия диэлектрической проницаемости при охлаждении, часто называется температурой Бернса и может определять начало формирования нанодоменов. Другая определяемая температура – это температура замерзания (T_0), при которой нанодомены становятся, по существу, замороженными и неспособными реагировать на приложенное поле (определяется по формуле Фогеля-Фулчера). Происхождение нанодоменов приписывается полярным областям в кристаллической структуре, кооперативное выравнивание которых возможно только на короткие расстояния из-за флуктуации, связанной с неоднородностями либо в структуре, либо в составе областей

нанодоменов. В структуре пирохлора есть два возможных кристаллографических участка, которые могут отвечать за полярность и формирование нанодоменов. Это позиции A_4O', которые содержат Bi^{3+} и Zn^{2+}, которые являются двумя ионами разного размера и требования к координации, и октаэдрические позиции BO_6, которые содержат смесь Ti^{4+} и Nb^{5+}, которые имеют разные ионные радиусы.

Для описания диэлектрического релаксорного процесса для $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Nb_{0.5}Ti_{1.5})O_7$ в работах [185,186] использован метод импедансной спектроскопии и была выведена основная схема, основанная на стандартной схеме для процессов диэлектрической релаксации, состоящей из параллельного *RC* элемента последовательно с блокировочным конденсатором, к которому добавлен параллельно элемент постоянной фазы (*CPE*), который эффективно преобразует компоненты *R* и *C* параллельного *RC* элемента в частотно-зависимые резистор и конденсатор. Низкотемпературные данные точно соответствуют данной эквивалентной схеме. Результаты исследования указывают, что соединение $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Nb_{0.5}Ti_{1.5})O_7$ является релаксором, и не является сегнетоэлектриком. При понижении температуры ниже 120 К процесс поляризации становится более вялым, а значение емкости *C* уменьшается. При дальнейшем понижении температуры требуется дополнительный элемент цепи сопротивление *R* для подгонки данных, и, по-видимому, достигается условие, при котором полярные флуктуации объединяются, образуя нанодомены: параметр *R* может представлять сложность кооперативных смещений, связанных с переориентацией нанодоменов. Из температурной зависимости *R* обнаруживается образование доменов ниже 65(5) К; при более низких температурах *R* увеличивается, поскольку домены становятся все более замороженными и их труднее переориентировать. Эта интерпретация согласуется с идеей замораживания доменов при температуре Фогеля-Таммана 10 К.

Замещение атомов ниобия в *B* позициях танталом для соединений с общей формулой **$Bi_{1.5}ZnNb_{1.5-x}Ta_xO_7$ (x = 0, 0.5, 1.0, 1.5)** изучено в работе [95]. Релаксационное поведение авторы объясняют локальным движением ионов с амплитудой существенно больше, чем амплитуда полярных колебаний решетки, но все еще меньше, чем межатомные расстояния [187] (рисунок 1.18). Частотная зависимость положения пика на кривой диэлектрических потерь моделируется уравнениями типа Аррениуса. **Пики релаксации смещаются в сторону более низких температур с увеличением x**, указывая на уменьшение энергии активации.

Процесс диэлектрической релаксации в **$(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Ta_{1.5})O_7$** (BZT) имеет три основные характеристики [204]:

1) релаксация подчиняется закону Аррениуса, а не закону Фогеля-Фулчера, т.е. в системе BZT взаимодействие между диполями очень слабое или отсутствует.

2) широкое распределение времен релаксации (подавленная полуокружность графика Коула-Коула с относительно большим углом импеданса). Таким образом, существует слабое взаимодействие между диполями, и оно связано с большим уровнем беспорядка среди многих участков в висмутсодержащем пирохлоре.

3) Температура диэлектрического пика почти не зависит от смещения постоянного тока, т.е. в пирохлоре BZT либо нет полярных микрокластеров, либо есть очень слабо взаимодействующие дипольные кластеры.

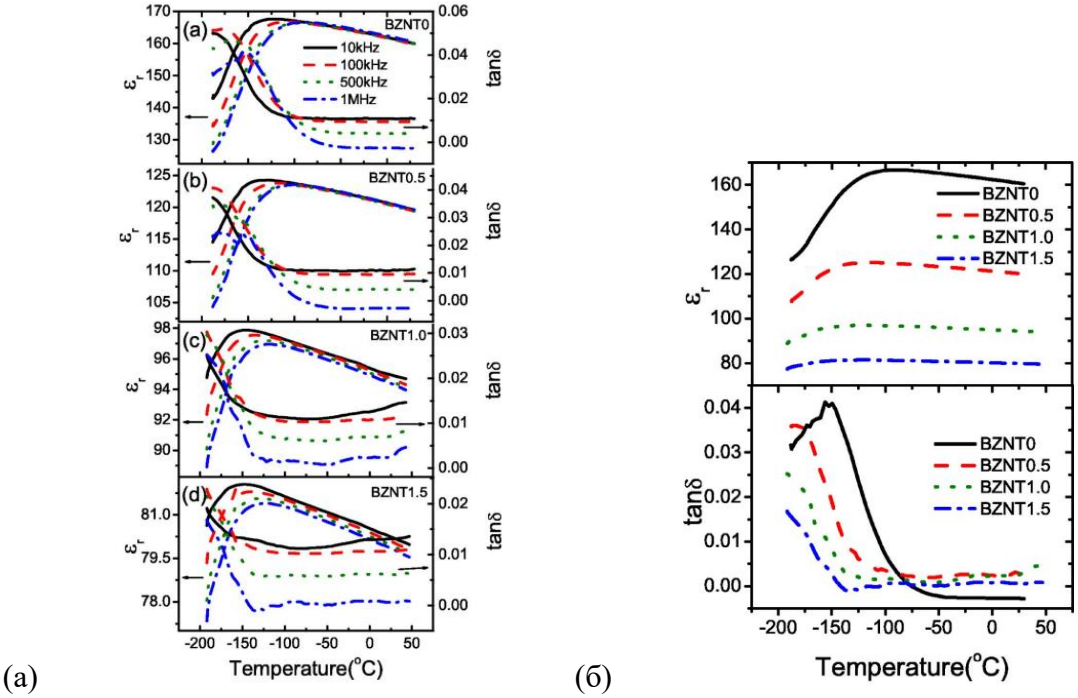


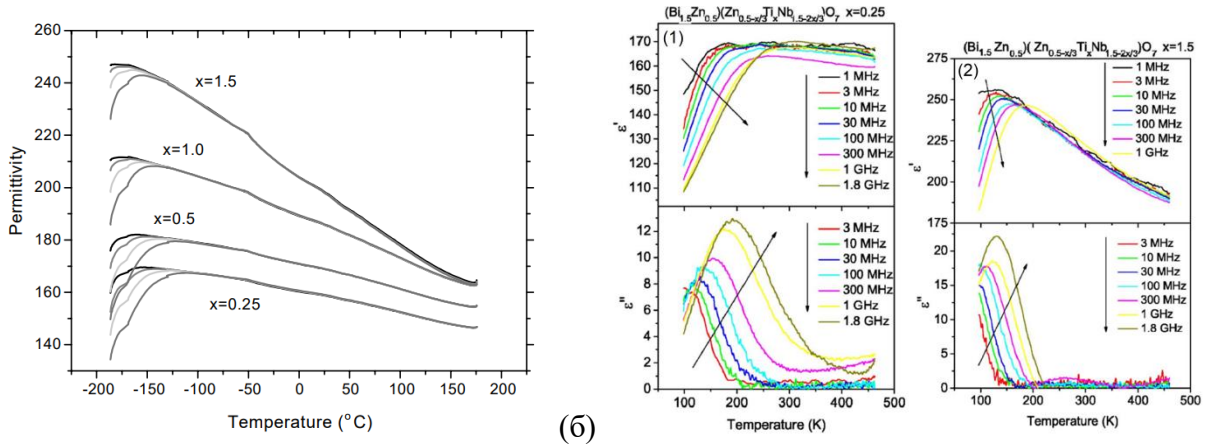
Рисунок 1.18 – (а) Диэлектрическое релаксационное поведение для $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5-x}Ta_xO_7$ (x = 0, 0.5, 1.0, 1.5) при 10, 100, 500 и 1000 кГц, (б) смещение пика релаксации для $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5-x}Ta_xO_7$ при 1 МГц [95]

Данные характеристики указывают на то, что $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Ta_{1.5})O_7$ можно классифицировать как «диэлектрический релаксор» [209]. Это подразумевает, что диэлектрическая релаксация сильно нарушается локальным беспорядком и локальной химической неоднородностью. В соединении $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Ta_{1.5})O_7$ частичная замена ионов Bi ионами Zn приводит к более чем одному эквивалентному потенциальному минимуму в позициях *A*. Прыжки катионов и анионов в этих позициях приводят к диэлектрической релаксации наблюдаемой в Bi-содопированном $SrTiO_3$, которая связана с движением нецентрированных ионов висмута [209]. Также известно, что в кубической структуре оксидного пирохлора из-за особых кристаллических структурных характеристик $A_2B_2O_6O'$, ионы кислорода O' слабо связаны с октаэдрами (BO_6), которые образуют структурный каркас решетки. Поэтому возможно, что относительные взаимодействия между катионами (ионы

Zn/Bi) в неупорядоченных *A* позициях и кислороде O' может привести к образованию нестабильных диполей в структуре пирохлора, а переориентация диполей под действием внешних переменных полей вызывает диэлектрическую релаксацию. Аналогичное объяснение было применено к $Cd_2Nb_2O_7$ [210,211].

В пирохлоре $Bi_{1.5}ZnTa_{1.5}O_7$, который имеет неупорядоченные атомы Bi и Zn в позициях *A*, также наблюдается как в Zn-замещенном ниобате висмута низкочастотная диэлектрическая релаксация. Однако, ее вклад в статическую диэлектрическую проницаемость $\Delta\varepsilon_R$ составил всего ~10, по сравнению с ~60–70 в случае $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ [209]. Таким образом, диэлектрическая константа в танталате значительно меньше, чем в ниобате (таблица 1.3).

Релаксорным поведением также обладают составы $\mathbf{(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5-x/3}Ti_xNb_{1.5-2x/3})O_7}$ (рисунок 1.19) [148].



(а) (б)

Рисунок 1.19 – (а) Температурная зависимость диэлектрической константы, измеренной при различных частотах для $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5-x/3}Ti_xNb_{1.5-2x/3})O_7$ (x = 0.25, 0.5, 1.0, 1.5) [148]; (б) температурные зависимости реальной и мнимой частей диэлектрической константы ε' для $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5-x/3}Ti_xNb_{1.5-2x/3})O_7$ при (1) x = 0.25, (2) x = 1.5 [212]

Распределение третьего вида катиона (Zn) в твердом растворе пирохлора либо в позиции *A*, либо в позиции *B* также может привести систему к беспорядку, когда замещение уменьшает разницу в среднем радиусе атомов, которые занимают эти позиции [213]. По мере того, как r_B приближается к r_A, беспорядок как в катионной, так и в анионной подрешетке увеличивается. В изученной системе структура беспорядка существует в области с низким содержанием Ti (r_B близко r_A) и может повлиять на характер релаксации для пирохлора. Поведение релаксации связано с существованием катиона Ti^{4+} в пирохлоре $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$, а характер релаксации может зависеть от беспорядка пирохлора на основе Bi. Возможным объяснением происхождения релаксационного поведения является структура беспорядка и механизм поляризации «прыгающих ионов» (ионов Ti^{4+} в *B* позициях). В пирохлоре

$(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5-x/3}Ti_xNb_{1.5-2x/3})O_7$ диэлектрическая релаксация возникает из беспорядка, включающего относительно большие смещения слабосвязанных ионов Ti^{4+}, которые посредством теплового движения преодолевают локальные потенциальные барьеры. Для образцов с меньшим содержанием Ti относительно большой параметр решетки делает ион Ti более легким для прыжка, что сопровождается более интенсивным релаксационным поведением. Когда содержание Ti увеличивается, уменьшение параметра решетки из-за малого ионного радиуса Ti затрудняет смещение активных ионов Ti в решетке, что приводит к более слабому характеру релаксации.

В работе Wang H. и соавторов [212] для $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5-x/3}Ti_xNb_{1.5-2x/3})O_7$ ($0 \leq x \leq 1.5$) показано увеличение диэлектрической константы в микроволновой области от 150 до 200 с увеличением содержания титана в составе, а также увеличение частоты релаксации, что приводит к повышению добротности Q (рисунок 1.19б). Диэлектрическая релаксация вызвана прыжками атомов Bi и Zn в A позициях, атомов O' между несколькими локальными потенциальными минимумами. Замещение Ti в B позициях незначительно влияет на беспорядок этих атомов; энергия активации для прыжков неупорядоченных атомов уменьшается с x. Диэлектрическая константа в микроволновой области увеличивается с концентрацией Ti из-за увеличения полярных фононных и диэлектрических релаксационных вкладов.

В работе [214] рассмотрена сумма валентных связей для Ru-содержащего $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ с разным содержанием рутения и показано, что замещение позиций ниобия катионами Ru^{4+} и увеличение его концентрации приводит к уменьшению параметра решетки керамики $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5-x}Ru_x)O_7$ (x = 0.003, 0.005, 0.01, 0.02) (BZNR), длин связей $R_{A\text{-}O'}$ между A и O' и к увеличению валентности связи из-за меньшего радиуса Ru^{4+} (0.62 Å) по сравнению с Nb^{5+} (0.64 Å). В образце с высоким содержанием рутения приводит к искажению наряду со смещением T_m в сторону более высоких температур, изменившись от -109.5 °C до -101.5 °C при 300 кГц. Координата x(O) увеличивалась с увеличением содержания Ru, что приводило к небольшому искажению в полиэдре BO_6 и полиэдре $O'A_4$. Было показано, что именно искажение в полиэдрах BO_6 и $O'A_4$ наряду с кислородными вакансиями отвечают за поведение диэлектрической релаксации керамики $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5-x}Ru_x)O_7$.

В соединениях $\mathbf{Bi_{1.6-x}Ni_{2/3}Nb_{4/3}O_{6.4-3x/2}}$ с постепенным уменьшением содержания висмута в составе (увеличение x от 0 до 0.2) происходит заметное уменьшение диэлектрической константы от 147 до 63 (рисунок 1.20) [215]. Низкотемпературная релаксация становится менее частотно-зависимой и связана с более низким пиком диэлектрических потерь. Температура максимума релаксации согласно графику

диэлектрических потерь не меняется от *x*. Установлен механизм, ответственный за низкотемпературную релаксацию в $Bi_{1.6-x}Ni_{2/3}Nb_{4/3}O_{6.4-3x/2}$ – это прыжки ионов Bi и кислорода вокруг их позиций Вайкоффа. Показано, что энергия активации для прыжка не зависит от общей концентрации прыжков разных видов, поскольку температура релаксации остается той же. Уменьшение концентрации висмута приводит к уменьшению интенсивности диэлектрической релаксации. Следующий ряд образцов был приготовлен с постоянной концентрацией Bi, но с изменением соотношения Ni/Nb в позициях *B* в соответствии с формулой $Bi_{1.6}Ni_{2/3-y}Nb_{4/3+y}O_{6.4+3y/2}$. Такое изменение состава требует компенсации заряда в позицию O'. Изменение состава пирохлора влияет на диэлектрические свойства совсем иначе, чем описано ранее. Главное отличие заключается в том, что температура релаксации увеличивается от -175 до -135 °C (при 1 МГц) для y = 0.1 и -0.1 соответственно. Очевидно, что изменения в подрешетке B_2O_6 управляют температурой релаксации и влияют на потенциалы кристаллической решетки ионов *A* и O'. Хотя концентрация висмута остается одинаковой для всех составов, диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре немного увеличивается от 127 до 168 для y = от -0.1 до 0.1 соответственно. Это хорошо коррелирует с увеличением общей ионной поляризуемости элементарной ячейки пирохлора. Ионная поляризуемость Nb^{5+} выше, чем у Ni^{2+}, и, кроме того, увеличение заполнения O' также способствует увеличению общей ионной поляризуемости.

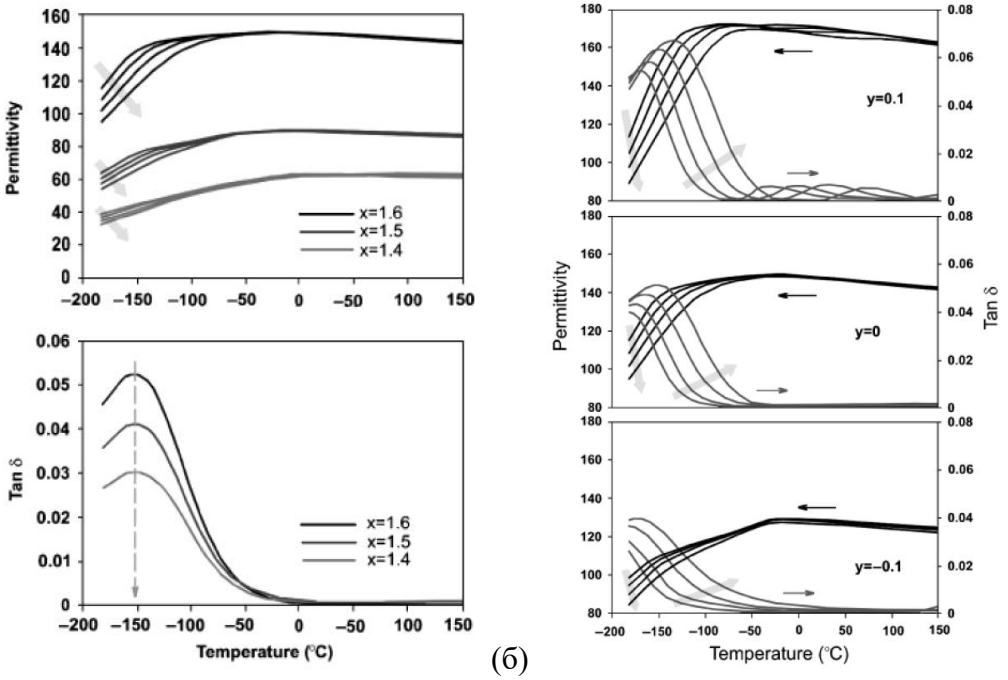


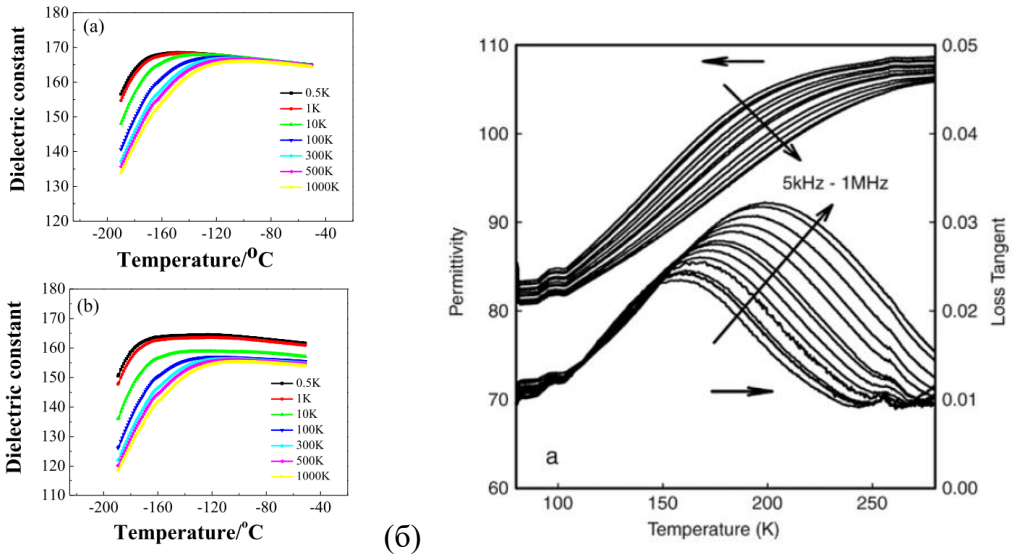
Рисунок 1.20 – Диэлектрическая константа и тангенс угла диэлектрических потерь (tanδ) для (а) $Bi_{1.6-x}Ni_{2/3}Nb_{4/3}O_{6.4-3x/2}$ от x и температуры (графики tanδ показаны при 1 МГц, пунктирная стрелка показывает отсутствие влияния x на температуру релаксации) и (б) $Bi_{1.6}Ni_{2/3-y}Nb_{4/3+y}O_{6.4+3y/2}$ (y = -0.1, 0, 0.1) [216]

Похожее явление было обнаружено в системе $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5-z/3}Nb_{1.5-2z/3}Ti_z)O_7$. В отличие от содопирования позиций *A*, где температуры релаксации, по-видимому, не зависят от концентрации допанта, содопирование *B* позиций снова показало сильное влияние на температуру релаксации и диэлектрическую проницаемость пирохлора. Однако единственно здесь остается неясным структурное распределение катионов по подрешеткам, что не позволяет определить влияние допанта в *A* или *B* позициях на релаксацию и температуру релаксации.

В работе [217] для $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5-x/3}Sn_xNb_{1.5-2x/3})O_7$ ($0 \leq x \leq 1.5$) (BZNS) также было установлено релаксорное поведение, которое уменьшается с увеличением содержания олова в составе. Релаксация подчиняется уравнению Аррениуса с энергией активации E_a = 0.259 эВ (время релаксации $1.22 \cdot 10^{-13}$ с), которая близка к 0.319 эВ для пирохлора $Bi_2Mg_{2/3}Nb_{4/3}O_7$, установленная Cann D.P. и др. [56] и 0.202 эВ для $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ Kamba S. и др. [187]. В качестве источника диэлектрической релаксации предложены структурный беспорядок или переориентация диполей, образованных кислородом O' с катионами в позиции *A* [56,187,204]. Релаксороподобное поведение пирохлоров висмута может быть приписано динамическому беспорядку в процессе взаимодействия диполей *A*–O' при низкой температуре. Другие предполагаемые возможности появления релаксации – это кооперативные прыжки слабосвязанного кислорода O' или кислородных вакансий. В жесткой (BO_6) октаэдрической сетке позиционный беспорядок в позициях *A* относительно статического расположения ионов в позиции *A* и ионов кислорода возникает из-за быстрых переориентационных движений ионов в позиции *A* по шести эквивалентным нецентральным позициям. Переориентации диполей могут вызывать изменение локального электрического поля. Введение Sn уменьшает разницу в размерах между средним радиусом видов *A* и *B* позиции, что может быть причиной для структурного разупорядочения [213]. Локальный структурный беспорядок и локальная химическая неоднородность в катионах *A* позиции и анионной подрешетке увеличиваются, когда r_B приближается к r_A в исследованных соединениях BZNS. Образец с меньшей концентрацией Sn демонстрирует более интенсивную релаксацию, чем составы, обогащенные Sn: более крупные ионы Sn, занятые в центре кислородных октаэдров, приводят к более слабому смещению вне центра, чем ионы Nb. В случае образца с высокой концентрацией Sn интенсивность диэлектрической релаксации имеет тенденцию подавляться, поэтому за явление диэлектрической релаксации отвечает беспорядок смещения. Установлено, что беспорядок смещения в сетке A_2O' и скачки нецентрированных катионов, полиэдров, скорее всего, являются источником «стеклоподобного» диэлектрического поведения, наблюдаемого для систем пирохлора на основе висмута.

Для $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5-x}Fe_x)O_7$ структура пирохлора образуется при $x \leq 0.1$, а при $x = 0.135$ присутствует примесная фаза [218]. При $x \leq 0.1$ диэлектрическая проницаемость уменьшается, а диэлектрические потери увеличиваются. Все составы демонстрируют типичное релаксационное поведение. Диэлектрическая релаксация описывается модифицированным законом Кюри-Вейсса. С увеличением концентрации железа T_m смещается в сторону более низких температур, длины связей $R_{A\text{-}O}$ и $R_{B\text{-}O}$ немного увеличиваются, а дробная O(48*f*) уменьшается до $x = 0.135$, в то время как сумма валентностей связей AV(O) уменьшается.

В работе [219] исследовано влияние замещение катионами Ca^{2+} в позиции *A* и *B* структуры пирохлора $(Bi_{1.5-x}Ca_xZn_{0.5})(Nb_{1.5}Zn_{0.5})O_7$ ($x \leq 0.25$, BCZN) и $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Nb_{1.5-y}Ca_yZn_{0.5})O_7$ ($y \leq 0.10$, BZNC) на диэлектрическую релаксацию. Параметр решетки *a* уменьшается с увеличением содержания Ca^{2+}, и большая усадка для керамики BZNC, чем для керамики BCZN, происходит при том же содержании легирования. Величина ε_m уменьшается с увеличением содержания Ca^{2+} как для керамики BCZN, так и для керамики BZNC, что тесно связано с малой поляризуемостью иона Ca^{2+} (рисунок 1.21а).



(а) (б)

Рисунок 1.21 – Температурная зависимость диэлектрической константы для $(Bi_{1.45}Ca_{0.05}Zn_{0.5})(Nb_{1.5}Zn_{0.5})O_7$ и $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Nb_{1.45}Ca_{0.05}Zn_{0.5})O_7$ (а) [219], диэлектрической константы и тангенса угла диэлектрических потерь для $(Ca_{1.5}Ti_{0.5})(NbTi)O_7$, измеренные на частотах от 5 кГц до 1 МГц (б) [195]

С увеличением содержания Ca^{2+} уменьшается степень релаксации керамики BCZN и BZNC, в то время как степень релаксации керамики BZNC меньше, чем у керамики BCZN. С другой стороны, диэлектрический пик смещается в сторону более низкой температуры в случае замещения в позициях *A*, тогда как он смещается в сторону более высокой температуры в случае замещения в позициях *B* по мере увеличения содержания Ca^{2+}.

Релаксорное поведение тесно связано с увеличением суммы валентности связи *A*–O′ (параметр решетки уменьшается) и изменением BO_6 от идеального $AO_6O'_2$ октаэдра к правильному кубу (смещение кислорода становится больше) (рисунок 1.2).

Все выводы, которые представлены в этой статье могут быть не совсем верными в связи с тем, что распределение катионов по кристаллографическим позициям в структуре соединений не установлено, так как не проведен структурный анализ образцов. И полученные в работе выводы следует, по-видимому, рассматривать как вероятные тенденции, а не закономерности, которые не противоречат ранее полученным для других пирохлоров результатам.

1.3.1.5 Соединения со структурой пирохлора без катионов висмута

Интересно рассмотреть особенности диэлектрического поведения в соединении $(Ca_{1.5}Ti_{0.5})(NbTi)O_7$ (CNT), не содержащем в своем составе висмут. В работе [195] зарегистрировано релаксорное поведение для составов пирохлора $(Ca_{1.5}Ti_{0.5})(NbTi)O_7$ и такого же состава, содержащего 1 мол.% CuO (CNT1) (рисунок 1.21б). Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты относительно плоская при более высоких температурах, но демонстрирует ступенчатое замедление при охлаждении, что также характерно для кубических пирохлоров на основе висмута [108,161,187,197,199,220]. Частотная зависимость положения пика на кривой диэлектрических потерь моделируется по уравнению Фогеля-Фулчера, а не по уравнению Аррениуса (которое предполагает условие, что потенциальный барьер является однородным для всех прыгающих зарядов и что заряды совершают прыжки независимо друг от друга [187,197]). Значение E_a составило 0.148 эВ (соответствует температуре 1715 К), частота релаксации f_0 составила $1.77 \cdot 10^{11}$ Гц, а T_0 – 58 К. Это значение очень близко к подобранному значению для E_a 0.136 эВ, сообщенному для пирохлора $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ (BZN) на основе висмута. Nino J.C. [197] с использованием данных, собранных в том же диапазоне частот, что и в работе [195]. Kamba S. и др. [187] сообщили о E_a 0.20 эВ для BZN, полученном из измерений, проведенных в еще более широком диапазоне частот. Эти результаты предполагают, что аналогичный механизм релаксации поляризации существует как в CNT, так и в пирохлоре BZN на основе Bi. Наконец, отметим, что T_0(CNT) = 58 К заметно выше, чем значение T_0 в случае BZN (25–30 К), т.е. как пик диэлектрических потерь, так и ступенчатое изменение диэлектрической проницаемости в случае CNT происходят при значительно более высоких температурах, чем в случае BZN.

Были выполнены расчеты суммы валентности связей [221,222] на основе идеального типа структуры кубического пирохлора $(Ca_{1.5}Ti_{0.5})(NbTi)O_7$ с полностью занятыми ионными позициями. Единственная неизвестная дробная координата *x*(O') оценена с использованием

подхода суммы валентности связи и параметров связи, перечисленных в [221] и составила 0.3276. При таком выборе *x* был выполнен расчет суммы валентности связи [221,222]. Было показано, что октаэдрические катионы Nb^{5+} и Ti^{4+} на идеальных позициях *B* очень близки к идеально связанным. Однако катион Ca^{2+} в идеальной позиции *A* значительно пересвязан (18 %) и, таким образом, не ожидается, что он сместится от центра, в отличие от фаз пирохлора на основе Bi, в которых основной ион Bi в позиции *A* неизменно значительно недосвязан. Однако, аналогично пирохлорам на основе Bi, миноритарный катион (Ti^{4+}) в позиции *A* значительно недосвязан (AV 1.57 вместо 4). Хотя сумма валентности связи, или кажущаяся валентность (AV), ионов O^{2-}, принадлежащих октаэдрической субструктуре $(Ti_{0.50}Nb_{0.50})_2O_6$, будет, очевидно, зависеть от точного локального распределения атомов в позициях *A* и *B*, тем не менее, ясно, что они будут удачно связаны для большинства возможных локальных конфигураций. Для пирохлоров на основе висмута, беспорядок в первую очередь связан с тетраэдрической подрешеткой $O'A_2$. Предпочтительной локальной тетраэдрической стехиометрией должна быть $O'Ca_3Ti_1$. Катион Ca^{2+} избыточно связан в позиции *A*, тогда как катион Ti^{4+} в позициях *A* недостаточно связан. Это говорит о том, что центральный ион O' в каждом тетраэдре $O'Ca_3Ti_1$ хотел бы сместиться от Ca^{2+} к Ti^{4+}.

Таким образом, присутствие висмута в позициях *A* структуры пирохлора и смещение O' при смещении висмута со своих идеальных позиций (16*c*→96*g*) в висмутсодержащих пирохлорах не является существенными факторами для релаксорного диэлектрического поведения. Данные смещения эквиваленты в перераспределении электронной плотности, что и смещение висмута из идеальных позиций. Решающим фактором является смещение атомов O'. Диэлектрическая релаксация в $(Ca_{1.5}Ti_{0.5})(NbTi)O_7$ определяет значительные искажения в *A*-O' полиэдре.

В пирохлорах $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (*M* – Sc, In; $x = 0.4, 0.6$) релаксорное поведение характерно при $T < 323$ К и обусловлено как различным распределением катионов по подрешеткам в структуре, так и природой допантов, поляризуемостью катионов и смещением катионов *A* и O' относительно своих идеальных позиций [33].

1.3.2 Диэлектрические показатели замещенных ниобатов висмута в высокотемпературной области

Диэлектрическая константа **$(Bi_{1.88}Fe_{0.12})(Fe_{1.42}Te_{0.58})O_{6.87}$** (BFT) при комнатной температуре составляет 45 при 1 МГц, и она низкая по сравнению с другими пирохлорами на основе висмута с ионами d^0, такими как Nb^{5+} и Ta^{5+}, но близка к величине ε' материала пирохлора с катионами d^{10}, то есть $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{1.5}Sb_{0.5})O_7$ [208]. Исследование Melot B. и др. [223] показало, что диэлектрическая константа зависит от природы катиона d^0/d^{10}.

Постепенное уменьшение величины ε' с уменьшением соотношения ионов металла d^0/d^{10} также было отмечено для пирохлоров $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5-x/3}Sn_xNb_{1.5-2x/3})O_7$ [162] и перовскитов $La(Mg_{0.5}Ti_{0.5-x}Sn_x)O_3$ [224]. Диэлектрическая константа для соединений пирохлоров $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{1.5}Nb_{0.5})O_7$, $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{1.5}Ta_{0.5})O_7$ и $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{1.5}Sb_{0.5})O_7$ составляет 150, 76 и 32 (1 МГц) соответственно [225]. Частотная и температурная зависимости ε' и tanδ образцов BFT близко соответствуют характеристикам диэлектрических релаксаций, наблюдаемых для других пирохлоров со смещением [161,187,216]. Диссипация, происходящая при криогенной температуре, является широкой и частотно-дисперсионной. Ее положение пика (T_m, tanδ) увеличивается от 92 до 125 К, и пики расширяются с увеличением частот (1 кГц – 1 МГц), что напоминает релаксорный механизм. На рисунке 1.17б мы также можем видеть увеличение tanδ выше 225 К, что более существенно. Диэлектрическая релаксация в том же температурном диапазоне возникает из-за многослойных прыжков смещенных ионов в позициях *A* и O'.

Диэлектрическая константа для $Bi_{1.5}ZnTa_{1.5}O_7$ составляет 58 (30 °C, 1 МГц) [166]. Уменьшение величины ε' в ряду Nb (150) [61,136,160] > Ta > Sb (32) [61,136,160] можно объяснить уменьшением общей поляризуемости (уменьшение объема элементарной ячейки) или увеличением молярного объема. Более низкая величина ε' для $Bi_{1.5}ZnSb_{1.5}O_7$ может быть вызвана значительным уменьшением общей поляризуемости. Ключевой ион *B*, расположенный в центре октаэдров, играет важную роль в определении диэлектрических свойств. Сильная корреляция между высокополяризуемыми октаэдрами не только обеспечивает высокую величину ε', но и приводит к критической температурной зависимости диэлектрической константы. Считается, что существует сильная корреляция между октаэдрами, в центрах которых расположены ионы Nb^{5+}, и относительно слабая корреляция, когда в центре октаэдра находятся катионы Sb^{5+} [225]. Величина tanδ для $Bi_{1.5}ZnTa_{1.5}O_7$ составляет $2.3\cdot10^{-3}$ (30 °C, 1 МГц). Эти значения tanδ сопоставимы со значениями для $Bi_{1.5}ZnSb_{1.5}O_7$ (10^{-3}), но выше, чем для материалов $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ (10^{-4}) [156,160].

В ряде работ основной причиной уменьшения диэлектрической константы при содопировании вызвано уменьшением общей поляризуемости: $Bi_{1.5}Zn_{0.5}(Zn_{0.5}Nb_{1.5-x}V_x)O_7$ [165], $(Bi_{1.5-x}Gd_xZn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_7$, $(Bi_{1.5-x}Gd_xZn_{0.5})(Ti_{1.5}Nb_{0.5})O_7$ и $(Bi_{2-x}Gd_x)(Zn_{2/3}Nb_{4/3})O_7$ [161], $Bi_3Zn_{1.84}Nb_{3-x}D_xO_{13.84}$ (*D* – Ta и Sb) [226] (таблица 1.3). Также относительно более слабая корреляция в октаэдрах BO_6 может привести к более низкой величине ε' [227]. Увеличение r_A/r_B приводит к уменьшению температурного коэффициента емкости [161].

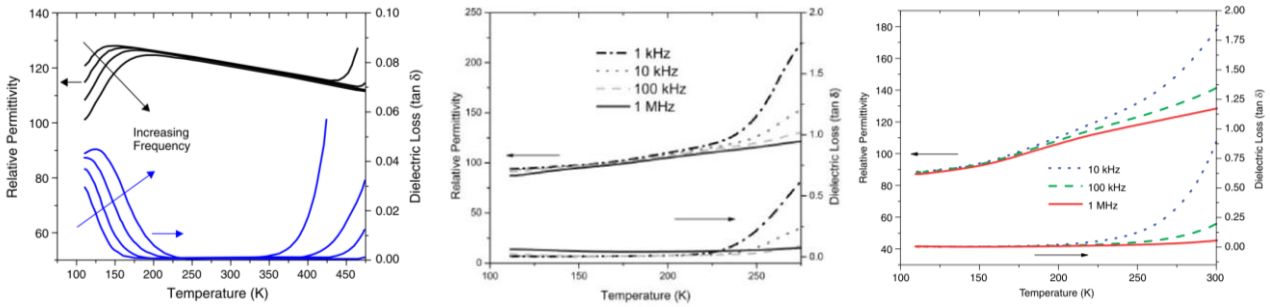
Содопирование титаном в $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5-x/3}Ti_xSb_{1.5-2x/3})O_7$ ($0 \le x \le 1.5$) вызвало уменьшение параметра решетки из-за меньшего ионного радиуса Ti^{4+} по сравнению с Sb^{5+} и Zn^{2+} [157]. По данным ИК спектров прочность связи *B*-O ослабевает с уменьшением a_0 или r_B

с увеличением концентрации титана. При содопировании титаном диэлектрическая константа значительно увеличивается, а температурный коэффициент емкости смещается в сторону большего отрицательного значения.

В работах [158,167,168] для пирохлоров $(Bi_{3.36}Mg_{0.64-x}M_x)(Mg_{1.28}Nb_{2.72})O_{13.76}$ (M – Sr, Ca, Ba, $0 \leq x \leq 0.5$) происходит уменьшение ε', которое авторы объясняют более низкой степенью структурного искажения (уменьшает тенденцию к нецентральному смещению более мелких катионов Mg^{2+} в позициях A), когда все катионы удобно связаны в своих координационных полиэдрах.

Для составов $Bi_{1.657}Fe_{1.092}Nb_{1.15}O_7$ с 10, 20 и 30% замещением Fe на Al наблюдается низкотемпературная диэлектрическая релаксация [51]. Замещение катионами Al^{3+} снижает температуру, соответствующую пику диэлектрических потерь (T_m) от −130 до −120 К. При 1 МГц пирохлоры, замещенные Al^{3+}, демонстрируют схожие максимальные относительные диэлектрические проницаемости 135 при 200 К, что немного выше, чем у исходного соединения (125 при 200 К) [50]. Кроме того, пирохлоры, замещенные Al^{3+}, демонстрируют подъемы диэлектрической проницаемости и потерь, что указывает на начало электропроводности при 250 К, что значительно ниже температуры для пирохлора-хозяина (350 К). При сравнении с пирохлором $Bi_{1.5}Zn_{0.92}Nb_{1.5}O_{6.92}$ [187] аналог $Bi_{1.657}Fe_{1.092}Nb_{1.150}O_7$ демонстрирует более высокую T_m, но более низкую диэлектрическую константу [50]. Кроме того, подъемы диэлектрической проницаемости и потерь выше 350 К указывают на то, что при более высоких температурах соединение становится проводящим.

Соединение $Bi_{1.6}Mn_{1.2}Nb_{1.2}O_7$ преимущественно проводит при температурах выше 250 К, а начало проводимости зависит от частоты [49] (рисунок 1.22). При 300 К и 1 МГц образец непроводящий и демонстрирует $\varepsilon' \approx 128$ с $\tan\delta = 0.05$; однако при 10 кГц $\tan\delta$ больше 0.8, что указывает на проводимость. Это поведение заметно отличается от поведения аналогичных пирохлоров Bi–Zn–Nb–O [197,198] и Bi–Fe–Nb–O [50], которые демонстрируют диэлектрическую релаксацию ниже 200 К. Появление проводимости связано с присутствием смешанно-валентных катионов $Mn^{2+/3+}$. Образец $Bi_{1.56}Co_{0.96}Nb_{1.48}O_7$ преимущественно проводит при температурах выше 250 К, а начало проводимости зависит от частоты; эти эффекты, вероятно, отражают присутствие смешанно-валентного $Co^{2+/3+}$ [48] (рисунок 1.22).



(а) (б) (в)

Рисунок 1.22 – Температурная зависимость диэлектрической константы и тангенса угла диэлектрических потерь (tanδ) для (а) $Bi_{1.657}Fe_{1.092}Nb_{1.15}O_7$ при 1, 10, 100 и 1000 кГц [50], (б) $Bi_{1.76}Co_{0.85}Nb_{1.40}O_7$ [48] и (в) $Bi_{1.6}Mn_{1.2}Nb_{1.2}O_7$ [49]

1.3.3 Применение диэлектриков-релаксоров

В настоящий момент практическое значение соединений данного типа (диэлектрические соединения на основе висмутсодержащих пирохлоров) проявляются в следующих вариантах использования. В работе [146] были получены тонкие пленки $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ (BZN) со структурой пирохлора при 150 °C для встроенных развязывающих конденсаторов с плотностью емкости 150 нФ/см^2 и плотность тока утечки менее 0.1 А/см^2 при 5 В, что позволяет использовать их для изготовления печатных плат при их совместном обжиге. Была предложена новая структура Ti/Pt/BZN/Al для антипредохранителей BZN [228]. Антипредохранитель BZN показал высокое сопротивление в выключенном состоянии, которое было больше 1 ГОм. Были получены параметры для программирования антипредохранителей BZN, включая напряжение программирования, время и ток, которые составляли 5.5 В, 2.0 мс и 1.06 мА соответственно. Запрограммированные антифьюзы BZN продемонстрировали плотное распределение сопротивления в состоянии «вкл», а среднее значение сопротивления составило приблизительно 17.5 Ом. По сравнению с антифьюзами с оксидным затвором антифьюзы BZN показали некоторые лучшие характеристики.

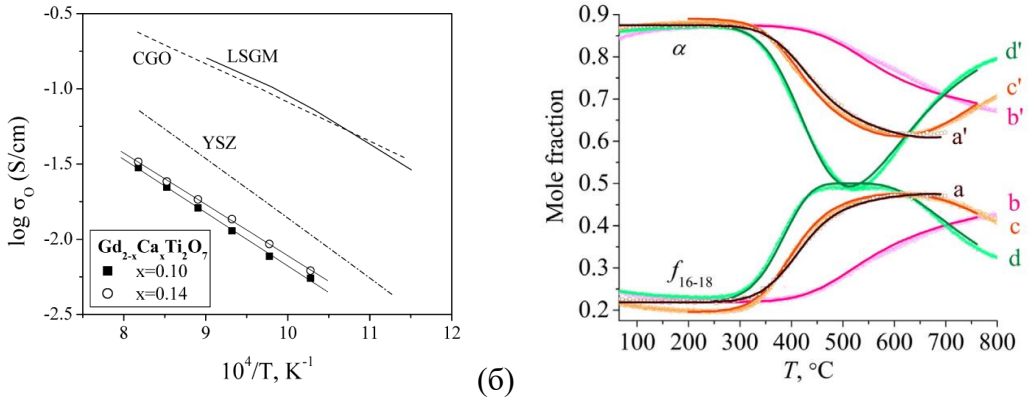
Несмотря на отклонения от идеальной стехиометрии и сложную микроструктуру, свойства пленок BZN очень близки к свойствам объемной керамики, что делает пленки BZN очень привлекательными кандидатами для применения в интегрированных устройствах [229]. На сегодняшний день тонкие пленки BZN нашли применение во многих областях, включая конденсаторы [230], распределенные фазовращатели [231], буферные слои [232] и транзисторы [233]. В последнее время интенсивные исследования были сосредоточены на электрически настраиваемых диэлектрических тонких пленках, которые имеют коммерческое значение как материалы, позволяющие создавать фильтры с настройкой напряжения, фазовращатели, линии задержки и другие ключевые компоненты в системах микроволновой связи [145].

1.4 Проводимость соединений со структурой пирохлора

В зависимости от структурообразующих катионов и допантов соединения со структурой пирохлора могут обладать различной по величине и типу проводимостью. Ионная проводимость характерна для титанатов, цирконатов, гафнатов и ниобатов редкоземельных элементов, содопированных акцепторными примесями. Смешанная проводимость характерна в большей части для соединений, содопированных 3*d* элементами. Протонная проводимость проявляется для составов, содержащих акцепторные примеси или исходно дефектные составы, в которых присутствуют кислородные вакансии. Для рутената висмута $Bi_2Ru_2O_7$, а также его содопированных твердых растворов характерен металлический тип проводимости.

1.4.1 Ионная проводимость

Известно, что замещенные акцепторами титанаты, цирконаты, гафнаты и ниобаты редкоземельных элементов являются наиболее известными и изученными соединениями со структурой пирохлора с высокой кислородно-ионной проводимостью [229,234–237]. Титанаты РЗ элементов кристаллизуются в двух структурных типах флюорита и пирохлора. Для пирохлоров соотношение радиусов катионов в *A* позициях к катионам в *B* позициях варьируется между $r(Lu^{3+})/r(Ti^{4+}) = 1.61$ для $Lu_2Ti_2O_7$ и $r(Sm^{3+})/r(Ti^{4+}) = 1.78$ для $Sm_2Ti_2O_7$ [221]. Более крупные редкоземельные элементы (Nd–La) кристаллизуются в структурном типе флюорита [238]. В структуре пирохлора кислородная проводимость образуется за счет замещения РЗ элементов в *A* позициях структуры акцепторными ионами Ca^{2+} (обычно используется) (рисунок 1.23а) [234,237,239,240]. Катионы РЗ элементов с меньшим ионным радиусом способствуют образованию канала проводимости для ионов кислорода большего диаметра [240]. Соединения, замещенного атомом, имеющим наименьшее несоответствие ионного радиуса с ионом-хозяином, обладают наименьшей энергией связи, а также более низкой энергией раствора и, следовательно, самой высокой ионной проводимостью, например, $Gd_{1.9}Ca_{0.1}Ti_2O_7$. Kharton V.V. и соавторы [241] изучали пирохлор $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-\delta}$ с преобладающей ионной проводимостью. Длина связи Ti–O увеличивается при добавлении Ca^{2+}, что приводит к разупорядочению кислорода в подрешетке, снижает энергию активации, дополнительно увеличивает ионную проводимость.



(а) (б)

Рисунок 1.23 – (а) Температурная зависимость кислородно-ионной проводимости $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-\delta}$ на воздухе в сравнении с $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{3-\delta}$ (LSGM), $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ (CGO) и $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$ (YSZ) [241], (б) результаты температурно-программируемого изотопного обмена с $C^{18}O_2$ в проточном реакторе для (a, a') – $Bi_{1.6}Cu_{0.2}Ti_2O_{6.6}$, (b, b) - $Bi_{1.6}Sc_{0.2}Ti_2O_{6.7}$, (c, c') – $Bi_{1.6}Mg_{0.2}Ti_2O_{6.6}$, (d, d') – $Bi_{1.4}Mg_{0.2}Ti_2O_{6.3}$. Точки – эксперимент, линии – расчет [33]

Содопирование *B* позиций также влияет на транспорт кислорода. Так, состав $Gd_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$ отличается повышенной подвижностью кислорода, поскольку с увеличением радиуса катиона *B* увеличивается длина связи *B*-O и уменьшается энергия активации проводимости [242]. Для y = 1.8 проводимость пирохлора приближается к проводимости стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония (YSZ). Помимо беспорядка структуры и подвижности кислорода, еще одним важным фактором, который предопределяет ионную проводимость путем изменения параметров связи и энергии активации в дефектном пирохлоре $Ln_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$, является ион-ионное взаимодействие. С другой стороны, для чистого цирконата с постоянным радиусом катиона *B* увеличение радиуса катиона в позиции *A* снижает энергию активации, увеличивает объем ячейки и снижает энергетический барьер для механизма прыжка кислорода, что облегчает подвижность кислорода [242]. Увеличение содержания катионов Zr^{4+} в $Y_2Ti_2O_7$, занимающих позиции *B* с предпочтительно кубическим окружением, увеличивает степень беспорядка в анионной подрешетке и улучшает ионную проводимость. При более высоких концентрациях все катионные позиции (Y^{3+}, Zr^{4+} и Ti^{4+}) случайным образом распределяются и влияют на анионные позиции со смещением 48*f* и 8*b* в вакантную позицию 8*a*, что приводит к разупорядочению структуры с уменьшением влияния на ионную проводимость [243]. Ионная проводимость в структуре пирохлора улучшается с уменьшением соотношения $r(A^{3+})/r(B^{4+})$, а для структуры флюорита с его увеличением [244].

В работе [33] изучены каналы миграции кислорода в структуре пирохлора $Bi_{1.6}M_{0.2}Ti_2O_{6.6}$ (*M* = Mg, Cu и Sc) в экспериментах по обмену изотопов кислорода. Обнаружена одноканальная миграция ионов кислорода. Согласно исследованию теории функционала плотности (DFT), путь миграции 48*f*-48*f* является наиболее энергетически

выгодным для непрерывной диффузии кислорода, 8a-48f имеет более высокий барьер миграции, а 48f-8b не имеет непрерывного пути. Подвижность кислорода, характеристики реакции, проходящей на поверхности, и, следовательно, ионная проводимость следуют порядку M = Mg, Sc и Cu ($Bi_{1.6}M_{0.2}Ti_2O_{6.6}$), которая, в свою очередь, коррелирует с увеличением ионных радиусов в ряду Mg^{2+}, Sc^{3+} и Cu^{2+}. Механизм компенсации заряда в $Bi_{1.6}M_{0.2}Ti_2O_{6.6}$ приводит к дополнительным вакансиям кислорода, что улучшает ионную проводимость. Активация транспорта кислорода обычно начинается при температурах выше 250-400 °C в соответствии с данными температурно-программируемого изотопного обмена кислорода с $C^{18}O_2$ в закрытых и проточных реакторах (рисунок 1.23б), но на зависимостях Аррениуса $\lg\sigma = f(10^3/T)$ заметно проявляется при T > 360–400 °C с энергией активации проводимости выше 0.8 эВ [33,245]. Кислородная проводимость материалов пирохлоров сопоставима с проводимостью Y-стабилизированного ZrO_2 и допированного гадолинием CeO_2 (типа флюорита), которые являются традиционными проводниками ионов кислорода в области высоких температур (рисунок 1.23а) [246,247]. Таким образом, пирохлоры можно рассматривать для использования в ТОТЭ и кислородных сенсорах.

В работах [248,249] показана подвижность ионов K^+ в структуре пирохлора состава $KNbWO_6$. Анодные материалы на их основе перспективны для обеспечения безопасной, долговременной и стабильной работы высокой мощности калий-ионных аккумуляторов.

1.4.2 Протонная проводимость

Возможный протонный транспорт дефектных пирохлоров делает их привлекательными для изучения с целью использования в протонпроводящих мембранах. Дефектный пирохлор может быть получен путем акцепторного допирования [34,239,240,250–255] и/или вариации начального дефектного состава [34], приводящих к образованию кислородных вакансий. Во влажной атмосфере адсорбированная вода на поверхности оксидного материала диссоциирует на гидроксид-ион и протон, заполняет вакансии оксидных ионов, а затем образует ковалентную связь с решеточным кислородом [253]. Соответствующий объемный протонный транспорт осуществляется посредством амбиполярной диффузии $V_O^{\cdot\cdot}$ и $OH_O^{\cdot}$ в качестве дополнения к кислородному транспорту в оксидном материале [253–255]. Температурный диапазон наличия протонной проводимости определяется исходной матрицей пирохлора: до 500–700 °C для содопированных титанатов висмута [34] и до 650 °C для содопированного кальцием $La_2Zr_2O_7$ [239,240].

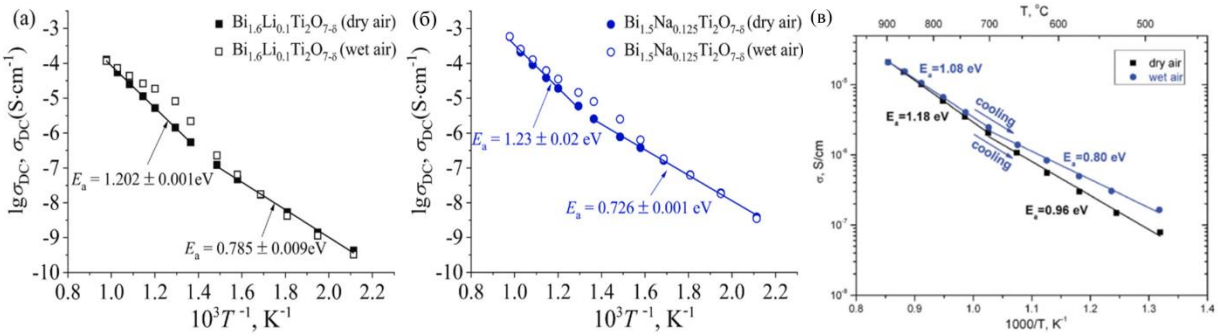


Рисунок 1.24 – (а) Зависимость проводимости на постоянном токе в координатах Аррениуса для (а) $Bi_{1.6}Li_{0.1}Ti_2O_{7-\delta}$ и (б) $Bi_{1.5}Na_{0.125}Ti_2O_{7-\delta}$ [32]; (в) зависимость общей проводимости для $Sm_{1.9}Ca_{0.1}ScNbO_{6.95}$ в сухом и влажном воздухе [240]

Islam Q.A. и соавторами [252] были выполнены измерения проводимости $La_{2-x}Ca_xZr_2O_7$ ($0 < x < 0.07$) в изменяющейся среде (воздух, сухая и влажная восстановительная атмосфера). Проводимость значительно увеличивается во влажной среде из-за более высокой протонной проводимости наряду с имеющейся кислородионной проводимостью. Уменьшение проводимости в сухой атмосфере по сравнению с воздухом объясняется отсутствием протонных вакансий из-за дегидратации. При гетеровалентном замещении La^{3+} на Ca^{2+} концентрация кислородных вакансий увеличивается. Во влажной водородной атмосфере преобладают протонные вакансии, происходит транспорт протонов и образование дефектов. $La_{2-x}Ca_xZr_2O_7$ являются чистыми протонными проводниками при температуре менее 650 °C. Дальнейшее повышение температуры приводит к реализации смешанной протонной и кислородионной проводимости. Электропроводность достигает максимума при 850 °C для $La_{1.95}Ca_{0.05}Zr_2O_{7-\delta}$ (0.013 См/см) и $La_{1.93}Ca_{0.07}Zr_2O_{7-\delta}$ (0.0093 См/см) во влажной восстановительной атмосфере и воздушной атмосфере соответственно. Замещение La^{3+} на Ca^{2+}, расположенных в *A* позициях структуры, приводит к созданию кислородных вакансий, обеспечивающие кислородионную проводимость в сухой кислородной атмосфере. Из-за наличия кислородных вакансий в позициях 48*f* и 8*b* в структуре решетки замещенный пирохлор $La_{1.93}Ca_{0.07}Zr_2O_{7-\delta}$ демонстрирует лучшую проводимость. Показанная величина проводимости зависит не от энергии активации, а от образования дефектных позиций и миграции ионов вместе с вакансиями. Для воздушной атмосферы вакансии оксидного иона являются преобладающими дефектами, а мигрируют ионы кислорода. Таким образом, подтверждается прямая корреляция между проводимостью и концентрацией кислородных вакансий, которая увеличивается с концентрацией допанта. Образование кислородных вакансий с содержанием Ca^{2+} в восстановительной влажной среде приводит к снижению проводимости за счет двукратного образования дефектного комплекса [252]:

$La_{La}^{x} + O_{O}^{\times} + 2\mathrm{CaO} \rightarrow 2Ca_{La}^{'}V_{O}^{\cdot\cdot}\mathrm{La_2O_3}$. (1.6)

Электропроводность увеличивается с уменьшением энергии активации при замене допанта (Mg, Co и Ni) в ряду $Sm_{2-x}M_xTi_2O_7$. Проводимость коррелирует с прыжками анионов кислорода по путям кислородных вакансий. Как указывают авторы, подвижность анионов увеличивается с увеличением размеров анионной вакансии. Первой координационной сферой для анионов кислорода являются катионы, а второй координационной сферой для кислорода 48*f* всегда являются 8*b,* 8*a*, через которые может происходить прыжки вакансий [256]. В работе [256] изучены пути миграции и показано, что непрерывный путь миграции ионов кислорода в пирохлоре для 48*f*-48*f* происходит вдоль направления {110}, а для вакантных участков 48*f*-8*a* – вдоль направления {100}. В дефектной структуре пирохлора путь прыжков кислорода будет от вакантного участка 48*f*-8*a*, за которым следует вакантный участок 8*b*-48*f* вдоль {100} и {110}, что приводит к более высокой проводимости.

1.4.3 Смешанная проводимость

Наряду с ионной проводимостью в общую проводимость пирохлоров вносит вклад и электронная проводимость [33,34,241,254,255,257–259]. Преобладание одного типа проводимости над другим зависит от состава пирохлора, природы допантов и их распределения по кристаллографическим позициям, а также от температуры. В области низких температур может преобладать протонный типы проводимости, тогда как в области высоких температур доминирует транспорт ионов кислорода. Поэтому многообразие свойств соединений со структурой пирохлора открывает широкие области их применения.

1.4.4 Металлический тип проводимости

Металлическая проводимость характерна для рутената висмута $Bi_2Ru_2O_7$ и его замещенных тройных оксидов Bi_2MnRuO_7. В работе [113] представлены объяснения металлического поведения $Bi_2Ru_2O_7$ на основе теоретических расчетов. При идеальном расположении катионов Bi^{3+} (16*d* позиции) происходит гибридизация между состояниями Ru4d и O2p, опосредованная частично заполненными состояниями Bi6p, приводящее к сильным ковалентным связям Ru-O и к полуметаллическому поведению соединения. Смещение катионов Bi^{3+} в 96*g* (*x*, *x*, *z*) позиции сокращает длину связи Bi-O от ≈2.6 до ≈2.1 Å, слабая гибридизация Bi6p приводит к более низкой степени ковалентности связей Ru-O с последующим усилением металлического поведения. Такое поведение указывает на двойственный результат присутствия катионов Bi^{3+}, отражающегося в электрических свойствах. На рисунке 1.25 представлена эволюция полосы пропускания Ru t^{2g} как функция рассчитанных по методу DFT углов связи Ru-O-Ru в $Ln_2Ru_2O_7$ и $Bi_2Ru_2O_7$.

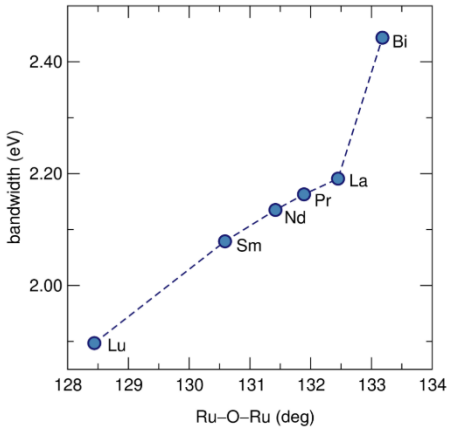


Рисунок 1.25 – Значения ширины полосы Ru t_{2g} как функции и $Bi_2Ru_2O_7$, извлеченные из электронных структур DFT. Углы связей Ru-O-Ru в $Ln_2Ru_2O_7$ (Ln = Lu, Sm, Nd, Pr и La) [113]

Для всех этих расчетов использовались идеальные кристаллографические структуры без смещенных атомов. В $Ln_2Ru_2O_7$ полосы пропускания линейно увеличиваются как функция ионных радиусов Ln^{3+} и углов связи Ru-O-Ru. Хотя разница в углах связи Ru-O-Ru для $Bi_2Ru_2O_7$ и $La_2Ru_2O_7$ составляет менее 1°, полоса пропускания $Bi_2Ru_2O_7$ значительно больше и заметно отклоняется от тенденции, которой следуют другие соединения в соответствии с установленными сопротивлениями $Ln_2Ru_2O_7$ и $Bi_2Ru_2O_7$ при комнатной температуре. При переходе от $Ln_2Ru_2O_7$ к $Bi_2Ru_2O_7$ по мнению авторов происходит следующее: плотность состояний больше не достигает пика при энергии Ферми E_F, а ширина полосы, способствующей носителям заряда, увеличивается. Оба этих эффекта предполагают, что тогда как $Ln_2Ru_2O_7$ подвержены электронным нестабильностям, приводящим с одной стороны к магнитным свойствам и полупроводниковому типу поведения (изоляторы при низких температурах), $Bi_2Ru_2O_7$ является кандидатом на металлическое поведение.

Низкое сопротивление для $Bi_2Ru_2O_7$ может быть основанием для исследования подобных материалов как компонентов катодных материалов. $Bi_2Ru_2O_7$, в отличие от $Y_2Ru_2O_7$, не может быть использован в качестве катодного материала совместно с электролитом $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (CGO): при 900 °C они реагируют друг с другом [9]. А $Y_2Ru_2O_7$ стабилен с CGO и может быть использован как катодный материал. Сочетание синтезированного нанодисперсного $Bi_2Ru_2O_7$ (30 нм) с электролитами $Er_{0.4}Bi_{1.6}O_3$ (ESB) приводит к резкому снижению сопротивления поляризации катода при пониженных температурах, демонстрируя возможность использования наночастиц $Bi_2Ru_2O_7$ для повышения реакций восстановления кислорода для катодных приложений в среднетемпературных ТОТЭ [260]. $Bi_2Ru_2O_7$, изученный Takeda T. и др. [261] в качестве катода для ТОТЭ, имеет низкую реактивность с электролитом YSZ и показал высокую

производительность с плотностью мощности 43 мВт/см^2 при 800 °C и плотностью тока 100 мА/см^2.

Допирование Mn в *B* позиции приводит к образованию пирохлора Bi_2MnRuO_7, который так же как $Bi_2Ru_2O_7$ обладает металлическим поведением, и имеет значительную производительность в качестве катода вместе с электролитом LSGM [262]. Коэффициент термического расширения (КТР) около $9.6\cdot10^{-6}$ K^{-1} удовлетворяет требованиям к материалу катода. Как электронный, так и ионный транспорт необходим для значительной производительности катода. Вакансии в позициях кислорода необходима для улучшения ионной проводимости, которая отсутствует в пирохлоре Bi_2MnRuO_7 по сравнению с другими полупроводниковыми R_2MnRuO_7. Максимальная плотность мощности около 360 мВт/см^2 была получена для Bi_2MnRuO_7 на электролите LSGM при 850 °C при использовании чистого H_2 в качестве топлива, что является разумно приемлемым по сравнению с обычными перовскитами, такими как $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ (ниже 240 мВт/см^2 при 800 °C), (La,Sr)MnO_3-YSZ (260 мВт/см^2 при 850 °C), $SrCo_{0.95}Sb_{0.05}O_{3-\delta}$ (618 мВт/см^2 при 850 °C) и Er_2MnRuO_7 (415 мВт/см^2 при 850 °C) [262].

Электропроводящие характеристики можно улучшить путем допирования с образованием составов $Bi_{2-x}Sr_xRu_2O_7$ и $Bi_{2-x}Pb_xRu_2O_7$ [263]. При заполнении поляризуемых катионов (Pb^{2+}) в позициях *A* угол становится Ru–O–Ru больше 133°, расстояние Ru–O короче чем 2 Å и наличие вакансий в позициях кислорода способствует сжатию решетки и состоянию смешанной валентности. Меньшее металлическое сопротивление образца благоприятствует электрохимическому механизму в границах тройной фазы, где диффузия газа O_2 или диссоциативная адсорбция молекулы O_2 или диффузия O^{2-} к интерфейсу электрод-электролит приводит к контакту газовой фазы, электрода и электролита. $Bi_{2-x}Sr_xRu_2O_7$ (x = 0.1~0.25) и $Bi_{2-x}Pb_xRu_2O_7$ (x = 0.5) показывают значительную стабильность (зерно не повреждается) по сравнению с $Bi_2Ru_2O_7$ и $Pb_2Ru_2O_7$ [263].

Рутенаты висмута также привлекают внимание как электрокатализаторы в реакциях выделения и восстановления кислорода для Na-воздушных батарей [264]. $Bi_2Ru_2O_7$ демонстрирует высокую плотность тока и превосходную активность кислородного электрода (0.85 В) во время реакциях выделения и восстановления кислорода, что указывает на выдающуюся бифункциональную каталитическую активность. Окисленные ионы Bi и Ru могут отдавать электроны, и эти электроны могут легко мигрировать в поверхностные и внутренние слои при сохранении низкого сопротивления во время электрокаталитической реакции. Сходство электроотрицательностей по Полингу Ru (2.2) и Bi (2.02) в *A* позициях обуславливает высокую плотность ковалентной химической связи между Ru-O-Ru/Bi, что приводит к общим электронам в ковалентных связях Ru-O-Ru/Bi из-за делокализации

орбиталей [265]. Общие электроны в делокализованных орбиталях в $Bi_2Ru_2O_7$ обеспечивают эффективный и быстрый перенос заряда во время электрокатализа.

В работе [266] по результатам DFT расчетов и экспериментальным данным приводится сравнение стабильности катализаторов пирохлора $Y_2Ru_2O_{7-\delta}$ и RuO_2. Активность оксидных катализаторов на основе Ru связана со структурой поверхности и валентностью Ru в решетке пирохлора $Y_2Ru_2O_{7-\delta}$ [267]. Несмотря на одинаковую длину связи Ru−O в $Y_2Ru_2O_{7-\delta}$ и RuO_2, уровни энергии орбитали Ru4d сильно отличаются из-за различных локальных структур рутения [268,269]. В пирохлоре более низкая энергия центра полосы для перекрытия между орбиталями Ru4d и O2p и ее расположение дальше от уровня Ферми и приводит к более стабильной связи Ru−O в $Y_2Ru_2O_{7-\delta}$, чем в RuO_2, что может способствовать повышению каталитической стабильности [270].

Содопирование рутената иттрия $Y_{1.8}M_{0.2}Ru_2O_{7-\delta}$ (M – Cu, Co, Ni, Fe, Y) катионами металлов M с более низкими энтальпиями образования для соответствующего оксида ослабляют связь кислорода на поверхности [271]. Это происходит при замещении в позициях A в ряду Fe, Ni, Co и Cu и смещает E_F ближе к центру полосы O2p и в целом уменьшает энергетический зазор между центрами полос Ru4d и O2p (энергию переноса заряда) [272]. Увеличение плотности участков вакансий в позициях кислорода V_O и активности для реакции выделения кислорода в $Y_{1.8}M_{0.2}Ru_2O_{7-\delta}$ объясняется смещением центра полосы O2p ближе к уровню Ферми. Таким образом, $Y_{1.8}Cu_{0.2}Ru_2O_{7-\delta}$ можно рассматривать как новый катализатор с повышенной активностью в реакциях выделения кислорода.

1.4.5 Проводимость замещенных ниобатов висмута

В работах [140,158,167,168] была исследована новая группа пирохлоров состава $Bi_{3+(5/2)x}Mg_{2-x}Nb_{3-(3/2)x}O_{14-x}$ ($0.14 \leq x \leq 0.22$), $(Bi_{3.36}Mg_{0.64-x}M_x)(Mg_{1.28}Nb_{2.72})O_{13.76}$ (M – Sr, Ca, Ba, $0 \leq x \leq 0.5$), для которых были исследованы электрические свойства. По зависимостям мнимых частей имеданса $-Z''$ и электрического модуля M'' установлено, что они являются электрически однородными, их проводимость при высоких температурах составляет $3.2 \cdot 10^{-5}$-$3.2 \cdot 10^{-4}$ См/см при 700 °C в зависимости от концентрации содопанта. Энергия активации проводимости варьируется в области 1.2-1.5 эВ, что авторы объясняют прыжковом типом электронного транспортного механизма в пирохлоре, что предполагает наличие дефектов, например, катионной или анионной вакансии в структуре. Уширение пика $-Z''$ при повышенных температурах предполагает, что эти соединения демонстрируют температурно-зависимое релаксационное поведение. Это может быть связано с релаксацией прыжковых видов заряда между соседними узлами решетки посредством образования диполей [191].

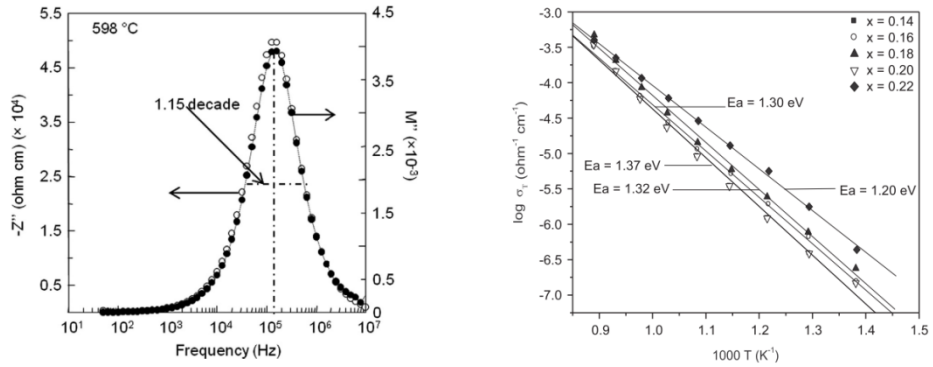


Рисунок 1.26 – (а) Частотная зависимость мнимой составляющей импеданса (-*Z''*) и мнимой составляющей электрического модуля (*M''*) для $Bi_{3.50}Mg_{1.80}Nb_{2.70}O_{13.80}$, (б) зависимость проводимости в координатах Аррениуса для $Bi_{3+(5/2)x}Mg_{2-x}Nb_{3-(3/2)x}O_{14-x}$ ($0.14 \leq x \leq 0.22$) [140]

В работах [230,273–275] представлены 3*d*-замещенные составы пирохлоров, для которых характерна смешанная проводимость. Для $Bi_{3-x}Cu_{1.8}Ta_{3+x}O_{13.8+x}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) проводимость составляет $3.16 \cdot 10^{-2}$ См/см при 700 °C ($E_{a,\sigma}$ = 0.35-0.4 эВ). Нестехиометрия кислорода происходит заметно с температуры выше 400 °C в результате потери O^{2-} [276]. В структуре пирохлора создается больше вакансий и дефектов. С высвобождением электронов Cu^{2+} будет восстанавливаться до Cu^{+}, что приводит к смешанной проводимости, которая связана как с ионами, так и с электронами. С другой стороны, менее стабильные ионы меди Cu^{+} будут легко окисляться до иона меди Cu^{2+}. Прыжки ионов кислорода были предложены как наиболее преимущественный механизм проводимости оксидов пирохлора [277]. Фактические механизмы проводимости до сих пор остаются неясными.

Для объяснения механизма проводимости в оксидных материалах проводят моделирование частотной зависимости проводимости $\sigma(\omega)$ по **универсальному степенному закону Йоншера** (уравнение 1.7):

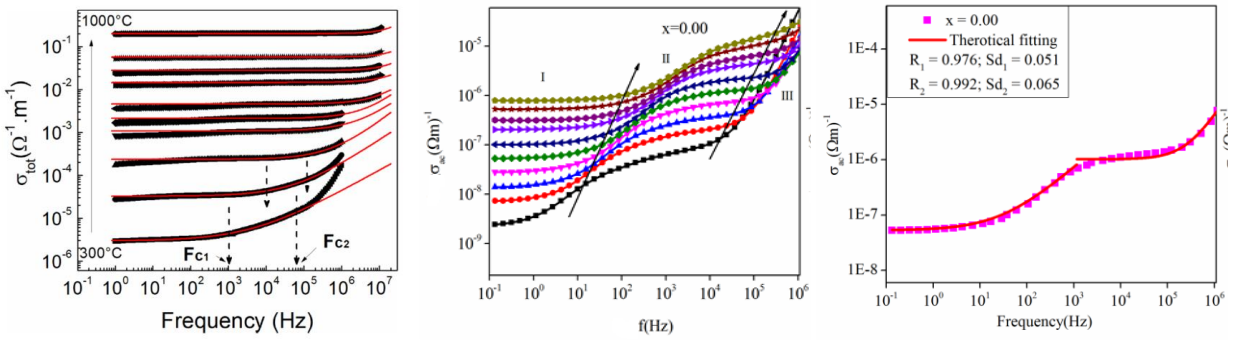
$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A\omega^{n}, \qquad (1.7)$$

где σ_{ac} – полная проводимость; σ_{dc} – проводимость на постоянном токе, связанная с дрейфовой подвижностью носителей заряда; коэффициент A – предэкспоненциальный множитель, который не зависит от частоты, но зависит от температуры и означает эффективность поляризуемости в материале; параметр показателя частоты n характеризует отклонение от поведения Дебая, зависит от температуры и определяется типом материала. По данным авторов работы [278] параметр n всегда находится в диапазоне $0 < n < 1$. Величина $n = 1$ соответствует дебаевскому поведению материала и соответствует отсутствию взаимодействия между носителями заряда и решеткой. При повышении температуры это взаимодействие увеличивается, и в конечном итоге n уменьшается. По данным El Bachiri A. и

соавторов $n(T) \leq 1$ обозначает, что прыжковое движение включает трансляционное движение с внезапным скачком, тогда как $n(T) > 1$ означает, что движение включает локализованные скачки между позициями [279]. Уравнение 1.7 применимо в случае наличия одной дисперсионной области проводимости (рисунок 1.27а). В случае образцов с двумя областями дисперсии на зависимости $\sigma(\omega)$ (рисунок 1.27б) моделирование проводят с использованием более сложной модифицированной зависимости Йоншера (уравнение 1.8, [280]):

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A_1\omega^{n1} + A_2\omega^{n2}, \quad (1.8)$$

где коэффициент A_1 и A_2 – предэкспоненциальный множитель, n_1 и n_2 – дробный компонент для зерна и границы зерна (для области I, II), которые наблюдались для чистого $BaZr_{0.045}O_3$ (рисунок 1.27б-в). Для них характерен сложный импеданс.



(а) (б) (в)

Рисунок 1.27 – Частотная зависимость проводимости при различных температурах для (а) $LiNbO_3$ [279], (б-в) $BaZr_{0.045}Ti_{0.955}O_3$ [280]. Сплошные линии представляют наилучшее соответствие закона Йоншера экспериментальным данным

Температурное поведение степенного параметра n позволяет получить информацию о механизмах проводимости. Выделяют четыре основных теоретических модели, основанные на прыжковом механизме транспорта носителей заряда:

– туннелирование перекрывающихся поляронов большого радиуса (OLPT), показатель n уменьшается с ростом температуры до минимального значения при определенной температуре, а затем начинает увеличиваться с ростом температуры [281];

– туннелирование неперекрывающихся поляронов малого радиуса (NSPT), показатель n увеличивается с ростом температуры [282];

– квантово-механическое туннелирование (QMT), показатель степени n почти равен 0.8 и немного увеличивается с ростом температуры или не зависит от температуры [283];

– модель согласованных прыжков зарядов через энергетический барьер (CBH), значения n уменьшаются с ростом температуры [284]. В данной модели проводимость происходит посредством процесса прыжка полярона через кулоновский барьер, разделяющий два дефектных центра [285]. Определяется энергией, необходимой для перемещения полярона из

одного места в другое, которая уменьшается с ростом температуры, т.е. число свободных носителей, которые могут перепрыгнуть через барьер, будет увеличиваться.

Для каждого из моделей приводятся формулы для расчета энергии связи полярона с решеткой и расстояние прыжка. В зависимости от типа оксидного материала перенос заряда может происходить по одному механизму [285], или же меняться с одного на другой при повышении температуры (характерно для соединений с фазовым переходом) [286]. В ряде работ полученные величины $n > 1$ и объясняется это локализованными прыжками носителей заряда [287].

1.5 Заключение по обзору литературы

В литературе хорошо освещены структурные особенности соединений на основе висмута со структурой пирохлора, изученные с помощью нейтронной дифракции, просвечивающей электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии. Установлены области гомогенности фаз пирохлоров большей частью в тройных оксидных системах, изучены их фазовые диаграммы. В зависимости от типа допанта соединения могут проявлять себя как диэлектрики, а также могут обладать очень узкой шириной запрещенной зоны, приводящей к высокой электронной проводимости (проявляется главным образом для составов, замещенных *d* элементами, либо Ru-содержащих составах). При допировании и увеличении концентрации допанта происходит уменьшение ширины запрещенной зоны, что обеспечивает увеличение проводимости в высокотемпературной области. В литературе хорошо изучены и показаны теоретические расчеты электронных структур для замещенных титанатов висмута, однако более сложные составы, состоящие из двух и более типов катионов в *A* и *B* позициях структуры пирохлора, изучены слабо. Из экспериментальных спектров абсорбции показана фотокаталитическая активность висмутсодержащих составов пирохлоров в видимой области спектра, на что и сделан упор в большинстве работ.

Для висмутсодержащих пирохлоров характерна диэлектрическая релаксация, которая вызвана не только присутствием поляризуемого катиона с неподеленной электронной парой у висмута, но и беспорядком смещения (прыжки атомов Bi и O' вокруг их позиций Вайкоффа) в подрешетке A_2O'. Релаксация также может быть вызвана беспорядком в структуре, который увеличивается при приближении среднего ионного радиуса катионов в *B* позициях к среднему ионному радиусу катионов в *A* позициях ($r_B \approx r_A$). При этом происходит смещение катионов с меньшим ионным радиусом относительно своей идеальной позиции. Релаксация соединений пирохлоров, не содержащих в своем составе висмут, связана с существованием в обеих подрешетках химического беспорядка, т.е. наличия нескольких типов атомов в одной кристаллографической позиции, разница в радиусах которых приводит к смещению катиона

с более низким ионным радиусом относительно своей позиции. Температурой релаксации управляют изменения в подрешетке B_2O_6 и влияют на потенциалы кристаллической решетки ионов *A* и O'. Величина диэлектрической константы уменьшается с уменьшением содержания висмута в соединениях. Релаксацию диэлектрической константы в соединениях объясняют началом образования нанодоменов (температура Бернса), которые увеличиваются в размерах, и далее полностью замерзают (не реагируют на приложенное поле, температура Фогеля-Фулчера). Однако, в большинстве работ, в которых изучаются новые оксидные составы с диэлектрическим поведением, не представлены результаты структурного анализа, распределение допантов в структуре остается неясным.

Для структуры пирохлора характерны низкие проводимости (10^{-9}-10^{-10} См/см при комнатных температурах в случае замещенных ниобатов висмута), смешанная, кислородная, протонная и металлическая (рутенат висмута) проводимости. Смешанная проводимость преимущественно характерна для замещенных 3*d* элементами составов пирохлоров, для которых в низкотемпературной области реализуется электронный транспорт, вызванный узкой шириной запрещенной зоны, а при температурах выше 400 °C проявляется кислородный транспорт, доля которого с повышением температуры увеличивается. Кислородная и протонная проводимости преимущественно изучены для замещенных составов титанатов и цирконатов РЗ элементов, кислородная проводимость которых близка к проводимости для Y-стабилизированного ZrO_2. В литературе по замещенным ниобатам висмута со структурой пирохлора изучены диэлектрические и релаксационные характеристики, фотокаталитические свойства, но мало (или почти нет) работ по изучению типа и механизма проводимости таких пирохлоров, температурных областей для разного типа проводимости. В литературе отсутствуют работы, посвященные влиянию типа допанта на общие характеристики, представлены лишь разрозненные данные по получению отдельных соединений и изучению их свойств.

Таким образом, целью работы является комплексное изучение структурных особенностей Mg-, Zn-, Mn-замещенных ниобатов висмута, содопированных *s, p, d, f* элементами, и определение влияния содопантов на оптические, диэлектрические и транспортные свойства полученных соединений.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Синтез содопированных замещенных ниобатов висмута

Синтез содопированных замещенных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора осуществляли модифицированным методом сжигания растворов с пропиткой и последующим высокотемпературным прокаливанием [254,255,288–294], а также твердофазным методом (никельсодержащие составы) [295,296]. Составы полученных образцов представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Составы синтезированных образцов и их обозначение

Состав	Обозначение
$Bi_{1.5}(Mg/Zn)_{1(0.9)}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$B(Mg/Zn)_{1(0.9)}NO$
$Bi_{1.5}Mg_{1-x}(Li/Na)_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (x = 0.25, 0.5)	$BMg_{1-x}(Li/Na)_xNO$
$Bi_{1.5}Mg_{0.9-x}(Li/Na)_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (x = 0.25, 0.4)	$BMg_{0.9-x}(Li/Na)_xNO$
$Bi_{1.5-y}Zn_{0.9-x}(Li/Na)_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (x = 0.25, 0.4; y = 0, 0.1, 0.2)	$B_{1.5-y}Zn_{0.9-x}(Li/Na)_xNO$
$Bi_{1.5}(Mg/Zn)_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Al, Ga, In)	$B(Mg/Zn)_{0.5}M_{0.4}NO$
$Bi_{1.3}(Li/Na)_{0.45}M_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Al, Ga, In)	$B(Li/Na)_{0.45}M_{0.45}NO$
$Bi_{1.5}M_{0.4}Al_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Li, Na)	$BM_{0.4}Al_{0.4}NO$
$Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}M_xNb_{1.6}O_{7.2}$ (M – Cu, Co, Ni; x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8)	$BMgM_xNO$
$Bi_{1.5-x}M_xMg_{0.5}(Li/Na)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Eu, Ho, Yb, $x \le 0.5$)	$BM_xMg_{0.5}(Li/Na)_{0.4}NO$
$Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ ($x \le 0.2$; $y \le 0.5$)	BLi_xCMNRu_yO
$Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ ($x \le 0.2$; $y \le 0.5$)	BLi_xMnNRu_yO
$Bi_{1.5}Li_{0.2}Na_{0.2}M_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$ (M – Mg, Zn)	1M, 1Z
$Bi_{1.3}Li_{0.2}Na_{0.2}La_{0.2}M_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$ (M – Mg, Zn)	2M, 2Z
$Bi_{1.3}Li_{0.2}Na_{0.2}Eu_{0.2}M_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$ (M – Mg, Zn)	3M, 3Z
$Bi_{1.1}Li_{0.2}Na_{0.2}La_{0.2}Eu_{0.2}M_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$ (M – Mg, Zn)	4M, 4Z
$Bi_{0.9}Li_{0.2}Na_{0.2}La_{0.3}Eu_{0.3}M_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$ (M – Mg, Zn)	5M, 5Z
$Bi_{0.7}Li_{0.2}Na_{0.2}La_{0.4}Eu_{0.4}M_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$ (M – Mg, Zn)	6M, 6Z
$Bi_{0.7}Li_{0.3}Na_{0.3}La_{0.3}Eu_{0.3}M_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.5}$ (M – Mg, Zn)	7M, 7Z
$Bi_{0.5}Li_{0.3}Na_{0.3}La_{0.4}Eu_{0.4}M_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.5}$ (M – Mg, Zn)	8M, 8Z
$Bi_{0.4}Li_{0.4}Na_{0.4}La_{0.4}Eu_{0.4}M_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.45}$ (M – Mg, Zn)	9M, 9Z
$Bi_{0.75}Li_{0.21}Na_{0.21}La_{0.32}Eu_{0.32}M_{0.1}M_{0.4}Nb_{1.6}O_{6.802}$ (M – Mg, Zn)	10M, 10Z
$(Bi_{1.3}Li_{0.2}Na_{0.2}\square_{0.2})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.45}$	1Z*
$(Bi_{1.4}Li_{0.2}Na_{0.2}\square_{0.2})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.55}$	2Z*
$(Bi_{1.15}Li_{0.2}Na_{0.3}La_{0.15}\square_{0.2})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.45}$	3Z*
$(Bi_{1.15}Li_{0.2}Na_{0.3}Eu_{0.15}\square_{0.2})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.45}$	4Z*
$BiLi_{0.2}Na_{0.35}La_{0.17}Eu_{0.12}Zn_{0.45}Nb_{1.5}O_{6.41}$	5Z*
$Bi_{0.9}Li_{0.2}Na_{0.4}La_{0.2}Eu_{0.12}Zn_{0.4}Nb_{1.5}O_{6.28}$	6Z*

В методе сжигания растворов с пропиткой в качестве прекурсоров выбраны кристаллогидраты нитратов металлов, ряд оксидов металлов и лимонная кислота в качестве органического топлива (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Список реагентов, используемых для синтеза

Реагент	Классификация	Реагент	Классификация
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	ч.д.а.	$Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	х.ч.
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	ч.д.а.	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	х.ч.
$Zn(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	х.ч.	$Ho(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	х.ч.
$LiNO_3 \cdot 3H_2O$	х.ч.	$Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	х.ч.
$NaNO_3$	х.ч.	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	ч.д.а.
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	имп.	Nb_2O_5	х.ч.
NiO	ч.д.а.	Ga_2O_3	ч.
Bi_2O_3	х.ч.	RuO_2	99.5
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	ч.д.а.	HNO_3	х.ч.
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	х.ч.	$C_6H_8O_7$	х.ч.
$In(NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$	ч.	MgO	х.ч.

Разработана методика синтеза, в которой важную роль играет порядок добавления компонентов в процессе гелеобразования и нагревания геля для получения шихты. Стехиометрическую смесь кристаллогидратов нитратов металлов нагревали до их температуры плавления, добавляли тонкодисперсный порошок Nb_2O_5 (50-100 нм), перемешивали до однородной массы и добавляли лимонную кислоту в количестве, соответствующем соотношению n(ЛК)/Σn(нитраты металлов) = 1.5:1. Количество лимонной кислоты взято в избытке, чтобы уменьшить скорость реакции и сохранить стехиометрию соединений. В процессе нагревания и перемешивания гелеобразная масса выгорала и превращалась в порошок. Полученный порошок прессовали в таблетки, помещали в корундовые тигли и прокаливали в муфельной печи СНОЛ 8.2/1300 при температурах 650 °С (5 ч), 850 °С (5 ч) и 1000 °С (20 ч) с промежуточным перетиранием (в течение 30 мин) и повторно прессовали в таблетки. При необходимости в зависимости от состава проводили дополнительное прокаливание при более высоких температурах до получения однофазной керамики (таблица 2.3). Прокаливание при 650 °С необходимо для перехода оксида висмута из моноклинной симметрии в активную флюоритовую фазу, которая является предшественником фазы пирохлора, а также для предотвращения плавления оксида висмута. Диаметр получаемых таблеток после прокаливаний варьировался в области 13-14 мм, а толщина – 1.5-2.0 мм.

Таблица 2.3 – Температуры дополнительного прокаливания образцов

Состав или символ	Температуры прокаливания образцов T, °C (время прокаливания t, ч)
$Bi_{1.5}Mg_{1(0.9)}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	1100 (20), 1150 (20)
$Bi_{1.5}Zn_{1(0.9)}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	1100 (20)
$Bi_{1.5}Mg_{1-x}(Li/Na)_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$	x = 0.1, 0.25 – 1100 (20), 1150 (20) x = 0.5 – 1000 (20)
$Bi_{1.5}Mg_{0.9-x}(Li/Na)_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$	x = 0.1, 0.25 – 1100 (20), 1150 (20) x = 0.4 – 1000 (20)
$Bi_{1.5-y}Zn_{0.9-x}(Li/Na)_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (x = 0.25, 0.4; y = 0, 0.1, 0.2)	–
$Bi_{1.5}M_{0.4}Al_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Li, Na)	1100 (20), 1150 (20)
$Bi_{1.5}(Mg/Zn)_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Al, Ga, In)	1100 (20), 1150 (20)
$Bi_{1.3}(Li/Na)_{0.45}M_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Al, Ga, In)	Li-Ga/In – 1100 (20) Li-Al, Na-Al/Ga/In – 1100 (20), 1150 (20)
$Bi_{1.5-x}M_xMg_{0.5}(Li/Na)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Eu, Ho, Yb, $x \leq 0.5$)	1100 (20), 1150 (20)
$Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}Cu_xNb_{1.6}O_{7\pm\delta}$	x = 0.2 – 1100 (20) x = 0.4 – 1050 (20) x = 0.6 – 1000 (20)
$Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}Co_xNb_{1.6}O_{7\pm\delta}$ ($x \leq 0.8$)	1100 (20), 1120 (20)
$Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}Ni_xNb_{1.6}O_{7\pm\delta}$ ($x \leq 0.8$)	1050 (20), 1100 (20)
$Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ ($x \leq 0.2$; $y \leq 0.5$)	–
$Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$	x = 0 при всех y – 1100 (20), 1150 (20) x = 0.1 при всех y – 1100 (20) x = 0.2 при всех y – 1050 (20)
1M, 4-10M, 1Z, 4-10Z	–
2M, 3M, 2Z, 3Z, HEC	1100 (20)
1Z*, 2Z*, 3Z*, 4Z*, 5Z*, 6Z*	–

Для синтеза Ga-содержащих образцов использовали оксид галлия, который переводили в нитрат путем добавления к нему концентрированной азотной кислоты и последующего нагревания до полного растворения. Для синтеза рутенийсодержащих составов после сжигания исходных прекурсоров в шихту добавлялся оксид рутения RuO_2.

Никельсодержащие составы синтезировали твердофазным методом. Брали исходные оксиды в стехиометрических количествах, перетирали в течение 30 мин, прессовали в

таблетки, прокаливали, перетирали в промежутках между прокаливаниями. Пористость (общую, открытую, закрытую) полученной керамики определяли методом гидростатического взвешивания по методике, представленной в ГОСТ 2409-2014. Пикнометрическую плотность образцов измеряли с помощью гелиевого пикнометра AccuPyc II 1340 в Институте химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург).

2.2 Определение термической стабильности соединений в воздухе и в восстановительной атмосфере

Термическую стабильность полученных соединений на воздухе и в восстановительной атмосфере ($5H_2\%/N_2$) исследовали методом синхронного термического анализа на устройстве Netzsch STA 409 PC/PG. Необходимость изучения термостабильности в восстановительной атмосфере вызвана возможностью восстановления катионов висмута в металлическую форму, что ограничивает применение конечного продукта. В эксперименте использовали платиновые тигли, степень заполнения тигля по объему составляла ≈0.7. На воздухе проводили программируемое нагревание от 25 до 1300 °C (5 °C/мин) с последующим охлаждением до 600 °C (1 °C/мин). В восстановительной атмосфере ($5H_2\%/N_2$) проводили нагревание образцов от 25 до 700 °C (5 °C/мин) с последующим самопроизвольным охлаждением до комнатной температуры. Восстановительную атмосферу создавали смешением газов: азота из баллона (99.9 %), водорода из генератора водорода 6.140 фирмы «Хроматэк». На основе данных термических эффектов, а также изменении массы сделаны соответствующие выводы.

Для нескольких составов проведен термический анализ на воздухе при нагревании до 700 °C для влажных образцов порошка и в виде фрагментов. Эти данные собраны для определения максимальной температуры удаления воды из системы. В эксперименте использовали платиновые тигли, нагревание проводили от 25 до 700 °C (5 °C/мин).

Содержание воды в кристаллогидратах нитратов металлов установлено в режиме нагревания 30-400 °C (2 °C/мин) и далее 400-900 °C (3 °C/мин) в соответствии с реакциями разложения кристаллогидратов нитратов металлов, представленными в справочнике [297].

2.3 Рентгенофазовый, рентгеноструктурный и нейтронографический анализ

Фазовый анализ полученных образцов проведен методом рентгенофазового анализа (РФА, XRD) на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 (Япония) с использованием медного катода (CuK_a излучение с λ =1.54056 нм). Рентгенограммы получены в режиме 10°-100° с шагом 0.05° и временем экспозиции 10 с при 20 °C. Для небольшой части образцов время экспозиции составляло 5 с. Для идентификации рентгенограмм использовали базу данных *ICSD* (*Inorganic Crystal Structure Database*). Для ряда отдельных образцов получены данные

порошковой нейтронной дифракции (NPD) и синхротронной рентгеновской дифракции (SXRD). Нейтронографическое исследование проводили на нейтронном порошковом дифрактометре высокого разрешения SPODI (FRM II)) на исследовательском реакторе FRM II (Heinz Maier-Leibnitz Zentrum, Мюнхенский технический университет, Германия). Монохроматизация тепловых нейтронов достигалась германиевым монохроматором (плоскость 551 при 155°), что приводило к длине волны нейтронов λ = 1.5482(1) Å, что близко к CuK_a-излучению [298]. Нейтронограммы получены в диапазоне углов 0.95°–151.90° с шагом 0.05°. При малых углах в сигнале доминировал вклад светофильтра и малоуглового рассеяния, поэтому данные при углах 2θ ниже 8° не учитывались. Синхротронные рентгенограммы собраны на линии порошковой дифракции и полного рассеяния (P02.1) синхротрона PETRA III (компания DESY (Гамбург, Германия), член ассоциации Гельмгольца (HGF)) с фиксированной энергией фотонов 60 кэВ (λ = 0.20708 Å) [299] с использованием 2D-детектора Varex XRD 4343CT (размер пикселя 150×150 мкм^2, площадь 2880×2880 пикселей). Обработку данных двумерной дифракции проводили с помощью программы Dioptas [300]. На данной установке дифракционные картины получены в диапазоне 2θ 0.28–64.92°. Для моделирования картины SXRD выбран диапазон углов 0.95°–30°. Моделирование собранных дифракционных данных (XRD, NPD и SXRD) проводили с помощью пакета программ FullProf [301].

Распределение катионов заместителей и содопантов по катионным позициям в структуре пирохлора было установлено по результатам моделирования рентегнограмм и нейтронограмм по методу Ритвельда. Рассматривали серию моделей с пошаговым распределением катионов по позициям в решетке с учетом возможности наличия вакансий в *A* и O' позициях, а также смещения катионов *A* и O' относительно своих идеальных позиций (*A* из 16*c* в 96*h* или 96*g*; O' из 8*a* в 32*e* или 96*g*). Форма пиков моделировалась с помощью функции профиля Pseudo-Voigt, функция разрешения моделировалась с использованием уравнения Caglioti, асимметрия пика описывалась с помощью модели Berar-Baldinozzi. Параметры решетки, координаты атомов и заполнение позиций варьировались во время уточнения Ритвельда вместе с параметрами профиля, такими как масштабный коэффициент, нулевой угловой сдвиг, функция разрешения и асимметрия. По наилучшему соответствию экспериментальной и расчетной рентгенограмм, т.е. по минимальным величинам факторов согласия (профильный фактор R_p и весовой фактор R_{wp}) установлено предпочтительное распредление катионов по позициям.

Для исследования структурных изменений для медьсодержащего состава в диапазоне температур 50-400 °C проведена съемка рентгенограмм на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_a излучение) (Казанский федеральный университет, г. Казань).

2.4 Методика атомно-эмиссионного спектроскопического анализа образцов

Для анализа состава полученных образцов использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП), спектрометр Spectro Ciros (Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, лаборатория «Экоаналит», г. Сыктывкар). Для анализа к навеске образца 4 мг добавляли 10 см^3 водного раствора серной кислоты с молярной концентрацией $c(H_2SO_4)$ = 9 моль/дм^3, раствор нагревали на электрической плитке не доводя до кипения в течение 1.5-2 ч и оставляли остывать до комнатной температуры. Полученный раствор переносили в мерную колбу на 50 см^3 и доводили до метки дистиллированной водой. Рассчитывали массовые концентрации металлов для установления границ градуировочных зависимостей, для которых готовили стандартные растворы с использованием оксидов Bi_2O_3, Nb_2O_5, CuO, MnO_2, RuO_2 и кристаллогидратов нитратов металлов La, Eu, Li, Na, Cu, Mg, Zn. Содержание воды в кристаллогидратах уточняли методом термического синхронного анализа. Для получения стандарта по рутению в серебряный тигель помещали навеску KOH (0.0382 г) и $NaNO_3$ (0.0096 г) в массовом соотношении 4:1, добавляли к ним RuO_2 массой 0.0026 г. Тигель нагревали (≈5 минут) до получения сплава темного цвета, охлаждали до комнатной температуры, помещали в дистиллированную воду до растворения закристаллизованной массы. Далее количественно переносили в колбу объемом 50 см^3 и доводили дистиллированной водой до метки. Необходимую аликвоту полученного раствора помещали в колбу вместимостью 50 см^3, добавляли 10 см^3 водного раствора серной кислоты с молярной концентрацией $c(H_2SO_4)$ = 9 моль/дм^3 и доводили дистиллированной водой до метки. В качестве холостого раствора был использован водный раствор серной кислоты с молярной концентрацией $c(H_2SO_4)$ = 1.8 моль/дм^3, как и во всех стандартах и растворах с исследуемыми образцами.

В таблице 2.4 представлены характеристические длины волн, по которым рассчитывалась концентрация катионов в твердых растворах. При этих длинах волн не происходит смещения пика от концентрации катионов. Определение состава однофазных образцов выполнено на двух пробах. Полученные по анализу массовые концентрации металлов пересчитывали на индексы в формуле при сохранении индекса по ниобию, заданному в исходном составе. Погрешность измерения составляет 2-3 %.

Таблица 2.4 – Длина волны характеристического излучения ионов (λ) и концентрации для градуировочных зависимостей

Ион	λ, нм	c_1, мг/дм^3	c_2, мг/дм^3	c_3, мг/дм^3	R^2
Bi^{3+}	190.241	48	24	4.8	1.00000
Li^{+}	670.78	4	2	0.4	0.99996
Mn^{2+}	403.076	7.2	3.6	0.72	0.99999
Ru^{4+}	240.272	4	2	0.4	0.99993
Nb^{5+}	269.706	24	12	2.4	0.99999
Cu^{2+}	324.754	4	2	0.4	0.99994
Mg^{2+}	280.27	8	4	0.8	0.99998
Zn^{2+}	213.856	8	4	0.8	0.99992
Na^{+}	588.995	4	2	0.4	0.99944
La^{3+}	333.749	6	3	0.6	0.99995
Eu^{3+}	381.967	6	3	0.6	0.99990

2.5 Электронно-микроскопическое исследование

Для всех полученных образцов выполнено электронно-микроскопическое исследование на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3SBU. Электронно-микроскопический анализ проводили на таблетках с полированной поверхностью. Полировку таблеток осуществляли алмазной пастой с дисперсностью от 0.5 до 10 мкм в последовательности уменьшения размеров фракций. Таблетки тщательно отмывали от пасты, подвергая их пятикратной ультразвуковой обработке в этиловом спирте с помощью ультразвуковой ванны Stegler 3DT (частота 40 кГц), по 6 минут с обеих сторон таблетки. Для снятия избыточного электрического заряда проводили напыление образцов углеродом с помощью напылительной установки DSCR (Иран). Гладкая и проводящая поверхность полученных образцов позволяет минимизировать погрешности определения состава образцов. Микрофотографии получены в режиме обратно отраженных электронов (BSE режиме). Локальный состав фаз определяли с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора X-ACT, совмещенного с электронным микроскопом. В качестве эталона для калибровки был использован кобальт. Измерения состава проводили при напряжении 20 кВ, рабочем расстоянии 15 мм, интенсивности пучка 16 и видимом поле 100 мкм. Для определения равномерного распределения элементов в образце накоплены элементные карты. Состав фаз был определен в 10-15 точках по атомному содержанию элементов и рассчитан их средний состав, различающийся примерно на 2 %. Конечный состав фаз рассчитывали по ниобию. Например, когда в составе присутствует ниобий с

индексом 1.5 в формуле пирохлора ($Bi_{1.5}Mg_{0.5}Na_{0.4}Nb_{1.5}O_{6.7}$), то содержание остальных элементов проводилось относительно его индекса 1.5. Для всех составов содержание лития указано в круглых скобках из-за ограничений возможностей его определения методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX анализа). Также ввиду близких энергий переходов электронов $K_{\alpha 1}$ для Zn и $K_{\alpha 1_2}$ для Na затруднительно определить точное содержание цинка и натрия в замещенных ниобатах висмута при их совместном присутствии. По этой же причине проблематично установить содержание висмута и рутения при их совеместном присутствии в $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$. Состав примесных фаз, представленных в работе, при их малом содержании в образце может несколько отличаться от реального состава из-за их малой площади на поверхности и вероятности накопления данных для фазы, расположенной вблизи нее.

2.6 Методика определения оптических свойств

Диффузные спектры отражения получали на порошках при помощи спектрофотометра Shimadzu UV-2600i, оснащенного интегрирующей сферой ISR-2600. В качестве стандарта был использован порошок сульфата бария $BaSO_4$. Диффузные спектры отражения измеряли в диапазоне длин волн 190-900 нм при комнатной температуре. В программе LabSolutions UV-Vis проводили пересчет данных в спектры оптического поглощения по формуле Кубелка-Мунка [302]. Значения оптической запрещенной зоны оценивались для различных типов межзонных переходов методом Тауца: $(F(R)\times h\upsilon)1/n = A\times(h\upsilon - E_g)$, где A — коэффициент пропорциональности, $h\upsilon$ — энергия падающего фотона, E_g — оптическая ширина запрещенной зоны, n = 1/2 и 2 для прямого и непрямого разрешенных электронных переходов соответственно. В координатах Тауца значение E_g находили как точку пересечения линии края поглощения с энергетической осью.

Оптические микрофотографии в видимом и УФ режимах (длина волны возбуждающего излучения λ = 365 нм) получали с помощью оптического микроскопа Olympus BX53.

2.7 Методика измерения электропроводности

Электрические свойства полученных образцов исследовали методом импедансной спектроскопии (двухзондовая ячейка) и четырехзондовым методом на постоянном токе.

2.7.1 Импедансная спектроскопия

Импеданс-спектры получены на широкополосном анализаторе иммитанса Е7-28 (Беларусь) в частотном интервале 25-10^7 Гц в температурном интервале 25-750 °С с шагом 50-60 °С в режиме охлаждения на воздухе при напряжении 0.5 В. Измерения проводили на таблетках диаметром $d \approx$ 13-15 мм и толщиной $h \approx$ 1-2.5 мм. В качестве электродов использовали серебро, которое наносилось методом вжигания. В работе [36] было показано,

что при совместном прокаливании серебро и материал пирохлор замещенный титанат висмута не взаимодействуют друг с другом. Торцы таблеток покрывали серебряной пастой, состоящей из оксида серебра, скипидара и канифоли, и прокаливали при 700 °С (15 °С/мин) с выдержкой 30 минут. Покрытые серебром таблетки помещали в кварцевую трубку, которую помещали в трубчатую печь, зажимали платиновыми электродами. Температуру в печи регулировали с помощью терморегулятора ТП703 фирмы «ВАРТА» и определяли с помощью хромель-алюмелевой термопары. Непосредственно по прибору регистрировали величины модуля импеданса ($|Z|$) и фазовый угол (φ), по которым вычисляли другие удельные величины: действительную (Z') и мнимую части импеданса (Z''), действительную (ε') и мнимую части диэлектрической константы (ε''), действительную (M') и мнимую части электрического модуля (M''), проводимость (σ). Уравнения для пересчета представлены ниже:

$$C_u = \frac{Z''}{\omega[(Z')^2 + (Z'')^2]}; \tag{2.1}$$

$$\varphi(^\circ) = 57{,}3 arctg(\frac{Z''}{Z'}); \tag{2.2}$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}; \tag{2.3}$$

$Z' = |Z|\cos\varphi$, фазовый угол φ в радианах (2.4)

$Z'' = |Z|\sin\varphi$, фазовый угол φ в радианах (2.5)

$$\sigma_u = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2}; \tag{2.6}$$

$$\varepsilon' = \frac{Z''}{\omega C_o\left[(Z')^2 + (Z'')^2\right]} = \frac{C_u}{C_o}; \text{ круговая частота } \omega = 2\pi f; \tag{2.7}$$

$$\varepsilon'' = \frac{Z'}{\omega C_o\left[(Z')^2 + (Z'')^2\right]} = \frac{\sigma_u}{\omega C_o}; \tag{2.8}$$

$$C_o = \frac{\varepsilon_o\left[\frac{Кл^2}{Нм^2}\right]\pi r[м]^2}{h[м]}; \text{ при } \varepsilon_o = 8{,}854\cdot 10^{-12}\left[\frac{Кл^2}{Нм^2}\right]; \text{ или}$$

$$C_o = \frac{\varepsilon_o\left[\frac{Кл^2}{Нсм^2}\right]\pi r[см]^2}{h[см]}; \text{ при } \varepsilon_o = 8{,}854\cdot 10^{-14}\left[\frac{Кл^2}{Нсм^2}\right]; \tag{2.9}$$

$M' = Z''C_o\omega$; (2.10)

$M'' = Z'C_o\omega$. (2.11)

Изотермическая выдержка при каждой температуре составляла 10 минут (при сохранении постоянства измеряемой величины). Моделирование эквивалентной схемы

выполняли с использованием программного обеспечения ZView 2, откуда определяли величины объемной, гранично-зеренной сопротивлений и сопротивления электродного процесса. Электрические измерения ряда образцов проводили в среде кислорода и во влажной атмосфере. Кислородную атмосферу в трубке поддерживали протоком газа с давлением кислорода около pO_2 = 0.95 атм. Влажный воздух задавали путем барботирования воздуха через дистиллированную воду, нагретую до 30 °С ($pH_2O \approx 0.04$ атм).

Для определения подходящего механизма проводимости была проанализирована частотная зависимость проводимости (на воздухе) по степенному закону Йоншера (глава 1.4).

По данным импеданс-спектров нескольких образцов был выполнен расчет функций распределения времен релаксации (DRT функции) д.х.н. Осинкиным Д.А. [303–305].

2.7.2 Электрофизические измерения на постоянном токе

Для измерения электрических свойств полученных образцов на постоянном токе были использованы источник постоянного тока МС-1001DC и вольтметр Б7-91 (Беларусь). Для измерений подготовлены спрессованные балки (ширина $h1$ = 5 мм, высота $h2$ = 5 мм; длина l = 15 мм), в них вжигались две платиновые проволоки на расстоянии ≈ 8 мм. На торцы балок наносили Pt-пасту с последующим прокаливанием при 750 °С в течении 30 мин. Все измерения проводили в диапазоне температур 25-750 °С при постоянной силе тока (I) 0.25 мА или 0.50 мА при охлаждении и снимали данные разности потенциалов (E). Проводимость рассчитывали по закону Ома по формуле (2.12):

$$\sigma = \frac{Ih}{ES} \text{ или } \sigma = \frac{h}{RS}, \qquad (2.12)$$

где σ – электропроводность образца, $Ом^{-1}см^{-1}$;

E – разность потенциалов, В;

I – сила тока, А;

R – сопротивление таблетки образца, Ом;

h – длина балки между платиновыми проволоками, см;

S – площадь поперечного сечения балки, $см^2$.

Для определения типа проводимости проводили измерения в среде кислорода, как и в методе импедансной спектроскопии. Изотермическая выдержка при каждой температуре составляла 10 минут. Время достижения равновесия (постоянство показаний прибора) составляло 10 мин.

Для определения чисел ионного переноса (кислорода) проводили электрические измерения с использованием ионблокирующего электрода (С), т.е. использовали электрохимическую ячейку С|образец|Ag. По степени отклонения проводимости образца в

ячейке с ионблокирующим электродом от проводимости в ячейке Ag|образец|Ag определены числа переноса $t_{ион}$:

$$t_{ион} = \frac{(\sigma_{Ag/Ag} - \sigma_{Ag/C})}{\sigma_{Ag/Ag}}, \quad (2.13)$$

где $\sigma_{Ag/Ag}$ – удельная проводимость образца при использовании серебряных электродов, См/см;

$\sigma_{Ag/C}$ – удельная проводимость образца при использовании серебряного электрода с одной стороны и углерода с другой стороны, См/см.

2.7.3 Методика определения подвижности ионов кислорода

Подвижность кислорода и поверхностную реакционную способность соединений изучали с помощью температурно-программируемого изотопного обмена кислорода (ТПИО) с $C^{18}O_2$ в проточном реакторе. Образцы (фракция 0.25–0.5 мм, масса 50 мг) загружали в кварцевый трубчатый реактор с внутренним диаметром 3 мм. Предварительную обработку осуществляли в He + 1 % O_2 (скорость потока 25 см^3/мин) при 700 °C в течение 30 мин. Затем образцы охлаждали. Эксперименты по ТПИО проводили в He + 1 % $C^{18}O_2$ + 1 % Ar (скорость потока 25 см^3/мин) при нагревании от 50 до 800 °C со скоростью 5 °C/мин. Состав газовой фазы на выходе из реактора контролировали с помощью масс-спектрометра QMS 200 (Stanford Research Systems, США). Для расчетов кинетических параметров изотопного обмена с использованием математического моделирования были использованы кривые, соответствующие атомной доле ^{18}O (α) и молекулярной доле $C^{16}O^{18}O$ ($f_{16\text{-}18}$) в газовой фазе [306]. Погрешность расчета параметров не превышала ±20 %. Исследование и обработку результатов проводили в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск) к.х.н. Еремеев Н.Ф., к.х.н. Садовская Е.М. и д.х.н. Садыков В.А.

2.8 Параметры теоретического расчета

Теоретические расчеты выполнены к.х.н. Красновым А.Г. на базе центра коллективного пользования Суперкомпьютер «УРАН» Института математики и механики им. Н.Н. Красовского УрО РАН (г. Екатеринбург). Расчеты теории функционала плотности (DFT) выполняли с использованием псевдопотенциалов проекционных присоединенных волн (PAW), реализованных в программном пакете Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) [307,308]. Первоначальная конфигурация пирохлора ниобата висмута была построена на основе структурных данных для допированного пирохлора ниобата (пространственная группа $Fd\bar{3}m$, Z = 8) [309]. Сначала проводили оптимизацию геометрии для условного пирохлора «$Bi_2Nb_2O_7$», рассматривая его как гипотетическую начальную матрицу для процесса допирования. Также оптимизировали модели (со)допированных ниобатов висмута.

Модели пирохлоров, в которых присутствовали катионы $3d$ элементов, а также катионы редкоземельных элементов, рассматривались в спин-поляризованном приближении. Все расчеты проводили в пределах двойной примитивной ячейки с 22 атомами, расположенными в идеальных местах. Обобщенное градиентное приближение (GGA) вместе с обменно-корреляционным функционалом Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [310] использовали во время релаксации геометрии. Плотность k-точек G-центрированной (8×8×8) и энергия отсечки (500 эВ) были приняты во время вычислительного моделирования GGA-PBE. Координаты атомов и параметры ячейки полностью изменяли до тех пор, пока остаточные силы на каждом атоме не оставались ниже 0.5 мэВ/Å.

Для изучения относительной стабильности моделей пирохлора на основе висмута рассчитывали энтальпию образования ΔH_f как разницу между их энергией основного состояния (E_t) и комбинацией атомных энергий (химических потенциалов, μ_i), необходимых для образования структуры; здесь n_i — общее число i-х атомов (уравнение 2.13) [123]:

$$\Delta H_f = E_t - \sum_i n_i \mu_i \quad (2.14)$$

Энергию допирования рассчитывали с помощью уравнения:

$$E_f = E_d - E_t + \sum_i \alpha_i n_i \mu_i, \quad (2.15)$$

где E_d – энергия основного состояния (со)допированного пирохлора; E_t – энергия основного состояния чистого «$Bi_2Nb_2O_7$»; в сумме $\sum_i \alpha_i n_i \mu_i$ каждый член имеет связанный с ним оператор α, который становится либо отрицательным, либо положительным знаком в зависимости от того, какой атом i добавляется или удаляется для формирования ячейки; μ_i – химический потенциал ($\mu_{Me}=\mu_{Me}^{ме}$; $\mu_O=\mu_{O2/2}$) [35,123]. В данной работе были смоделированы два типа условий синтеза, а именно O-обогащенные и O-обедненные. В условиях, обедненных O, химические потенциалы Bi и Nb фиксируются на значении $\mu_{Bi} = \mu_{Bi}^{тв}$ и $\mu_{Nb} = \mu_{Nb}^{тв}$. В случае обогащенных O условий μ_O рассчитывается из энергии основного состояния молекулы O_2. Тогда химические потенциалы Bi и Nb рассчитываются как $\mu_{Bi} = (\mu(Bi_2O_3) - 3\times\mu_O)/2$ и $\mu_{Nb} = (\mu(Nb_2O_5) - 5\times\mu_O)/2$.

Для более точного описания плотностей состояний (DOS – density of states) и зонной структуры использовали экранированный кулоновский гибридный обменно-корреляционный функционал HSE03 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof functional) [311–313]. Во время расчета DFT-HSE03 выбирали сетку Monkhorst-Pack 6×6×6 k-точек. Для высокоэнтропийных составов была выбрана 2×2×2 k-точечная выборка. Для расчета электронной структуры был применен метод размытия Гаусса.

ГЛАВА 3 СОСТАВ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ НИОБАТОВ ВИСМУТА

3.1 Фазовый анализ полученных образцов

3.1.1 Mg-, Zn-, Mn-замещенные ниобаты висмута

Замещенные ниобаты висмута были синтезированы модифицированным методом сжигания нитрат-органических прекурсоров с последующим высокотемпературным отжигом вплоть до 1150 °C. Получены содопированные *s*, *p*, *d*, *f* элементами замещенные ниобаты висмута, различающихся природой катионов (радиусом, степенями окисления, электроотрицательностью).

Магний-, цинк-, марганецзамещенные ниобаты висмута $Bi_{1.5}Mg_{0.9(1)}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, $Bi_{1.5}Zn_{0.9(1)}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5}Mn_{0.75}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ рассматривались в качестве матрицы для получения устойчивых термостабильных образцов со структурой пирохлора ($Fd\bar{3}m$). Однофазными по результатам РФА и данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) являются $Bi_{1.5}Zn_{0.9(1)}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5}Mn_{0.75}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, а магнийсодержащие составы $Bi_{1.5}Mg_{0.9(1)}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ содержат небольшое количество примеси колумбита $MgNb_2O_6$ (*Pbcn*) (рисунок 3.1).

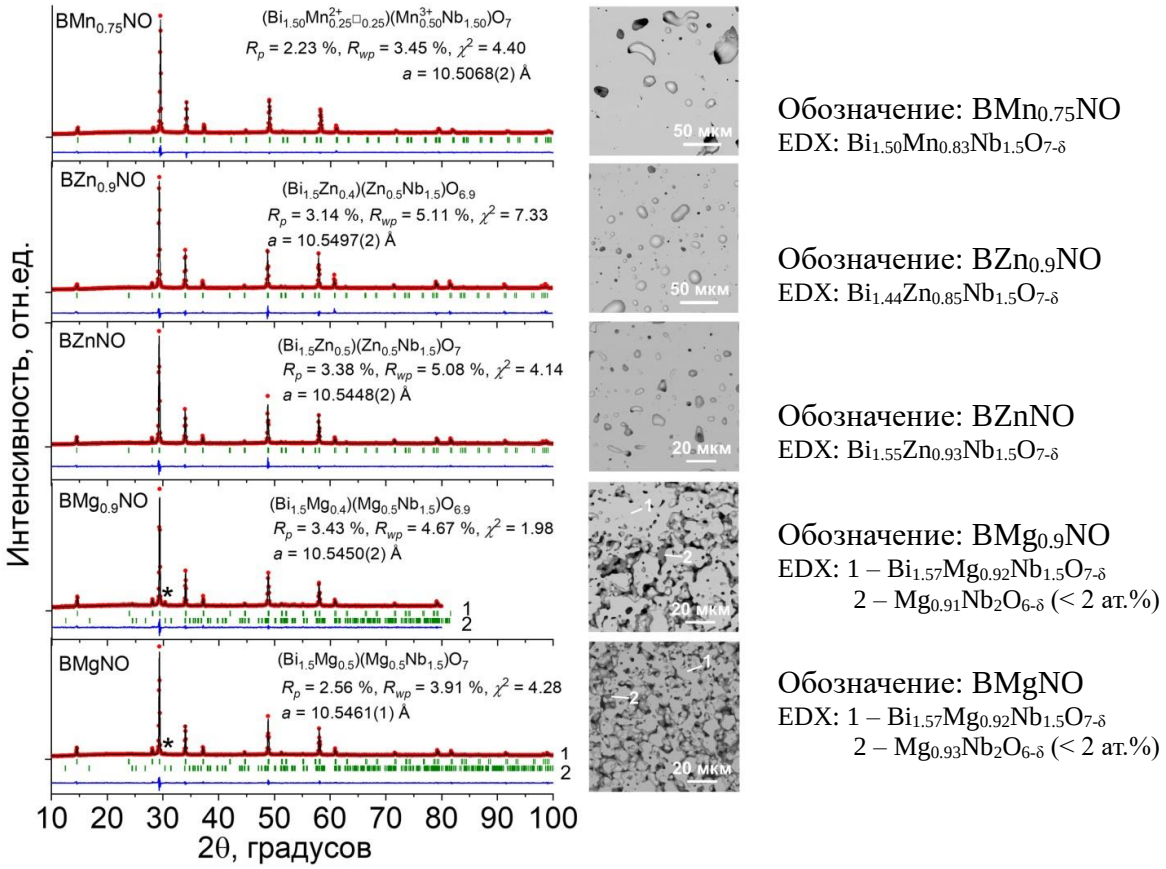


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы порошков и микрофотографии СЭМ шлифованной поверхности керамики $Bi_{1.5}M_{1(0.9)}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Mg, Zn) и $Bi_{1.5}Mn_{0.75}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ в режиме BSE. Справа представлены обозначения образца и локальный состав фаз по EDX СЭМ анализу

Исходя из теоретически рассчитанных величин энтальпий образования формирование примеси $MgNb_2O_6$ (-3.18 эВ/атомов) обусловлено большей ее термодинамической стабильностью в сравнении с получаемыми пирохлорами (-2.58 эВ/атомов для $Bi_{1.5}MgNb_{1.5}O_7$) [255].

Далее комплектными составами будут называться составы $Bi_{1.5}(Mg/Zn)Nb_{1.5}O_7$, а дефицитными – $Bi_{1.5}(Mg/Zn)_{0.9}Nb_{1.5}O_{6.9}$. В дефицитных составах присутствует вакансии в *A* позициях структуры пирохлора $A_2B_2O_6O'$.

Получены и изучены замещенные ниобаты висмута следующих составов:

1) замещенные ниобаты висмута с одним содопантом:

содопанты *s* элементы (*M* – Li, Na) – $Bi_{1.5}(Mg/Zn)_{1(0.9)-x}M_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$, $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$,

содопанты *p* элементы (*M* – Al, Ga, In) – $Bi_{1.5}(Mg/Zn)_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$,

содопанты *d* элементы (*M* – Cu, Co, Ni) – $Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}M_xNb_{1.6}O_{7-\delta}$, $Bi_{1.5}Zn_{0.9}Nb_{1.25}Ru_{0.25}O_{7-\delta}$, $Bi_{1.5}Cu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5}Mn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$,

s-*p*-содопированные ниобаты висмута (*M* – Al, Ga, In) – $Bi_{1.3}(Li/Na)_{0.45}M_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$,

2) замещенные ниобаты висмута с двумя содопантами:

содопанты *s*-*d* элементы (Li, Ru) – $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$,

содопанты *s*-*f* элементы (*M* – Eu, Ho, Yb) – $Bi_{1.5-x}M_xMg_{0.5}(Li/Na)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$,

3) замещенные ниобаты висмута с двумя и более содопантами для получения высокоэнтропийных составов:

содопанты *s*-*f* элементы – $(Bi,Li,Na,La,Eu)_{1.9}((Mg/Zn))_{0.5}Nb_{1.5})O_{7-\delta}$.

3.1.2 Mg-, Zn-замещенные ниобаты висмута, содопированные *s* элементами $Bi_{1.5}(Mg/Zn)_{1(0.9)-x}M_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Li, Na)

Содопирование исходных матриц Mg-, Zn-замещенных ниобатов висмута *s* элементами Li^+ и Na^+ приводит к формированию твердого раствора со структурой пирохлора для комплектных составов $Bi_{1.5}Mg_{1-x}M_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Li, Na) до $x = 0.25$ (рисунок 3.2) [254,255,314]. При концентрации $x = 0.5$ состав фазы пирохлора соответствует дефицитному по *A* позициям составу $Bi_{1.5}Mg_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (таблица 3.1). Составы, соответствующие основной фазе пирохлора $Bi_{1.5}Mg_{0.9-x}M_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$, синтезировали дополнительно.

Дефицитные по *A* позициям составы $Bi_{1.5}Mg_{0.9-x}M_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ однофазны до $x = 0.4$ [255,289]. Содопирование катионами Li^+ и Na^+ приводит к снижению температуры синтеза пирохлоров от 1150 °C ($x = 0.1$) до 1000 °C ($x = 0.4$). Локальный и брутто-составы однофазных образцов соответствуют теоретически заданному (таблица 3.1).

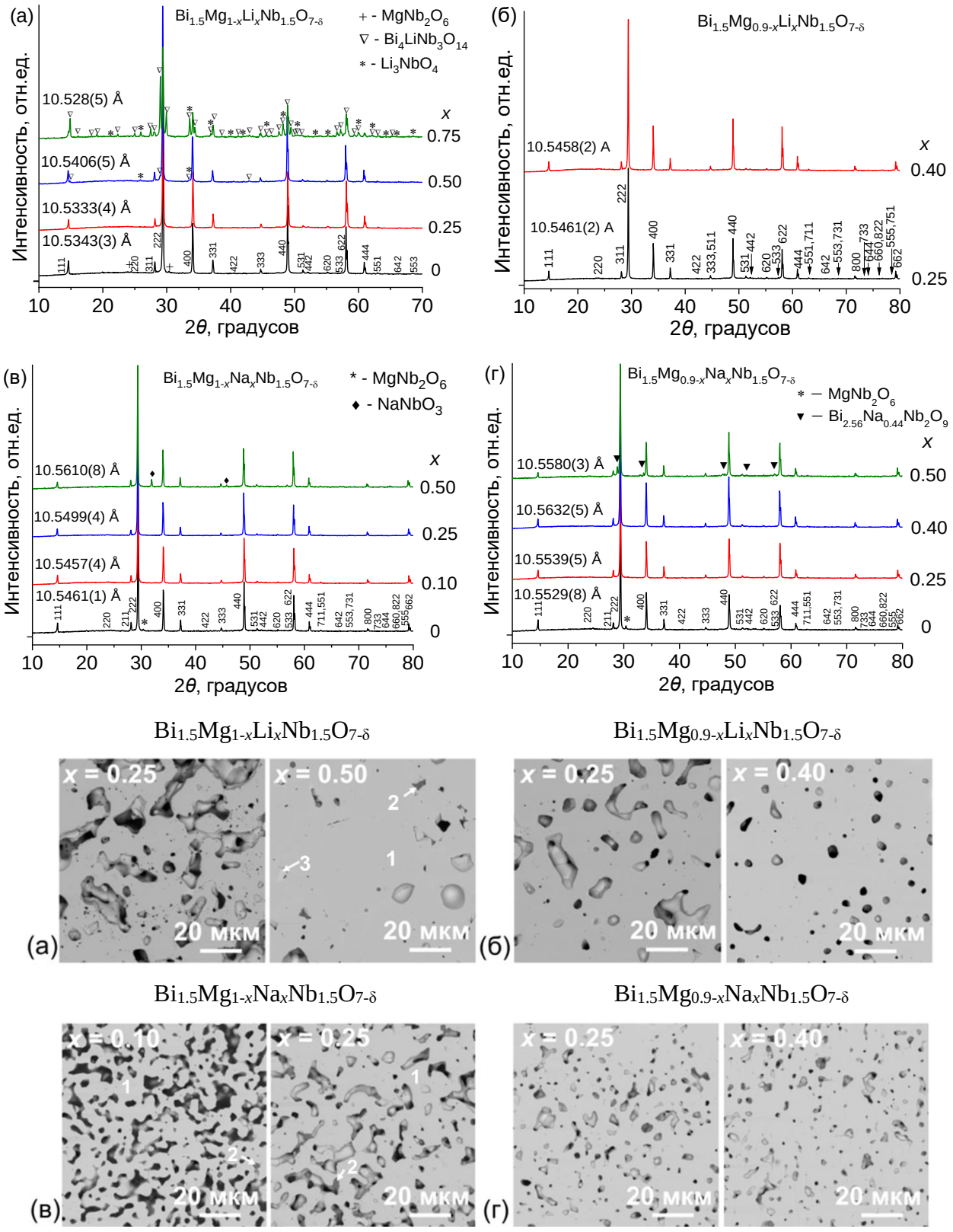


Рисунок 3.2 – Рентгенограммы порошков и микрофотографии СЭМ шлифов керамики в режиме BSE для (а) $Bi_{1.5}Mg_{1-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$, (б) $Bi_{1.5}Mg_{0.9-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$, (в) $Bi_{1.5}Mg_{1-x}Na_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ и (г) $Bi_{1.5}Mg_{0.9-x}Na_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ [254,255,289]; состав фаз представлен в таблице 3.1

Таблица 3.1 – Состав образцов по EDX СЭМ/АЭС ИСП анализу [254,255,289]

Обозначение	Состав	Состав по EDX СЭМ/АЭС ИСП анализу	
		*Фаза пирохлора	*Примесь (ат. %)
$BMg_{0.75}Li_{0.25}NO$	$Bi_{1.5}Mg_{0.75}Li_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$Bi_{1.50}Mg_{0.68}(Li_{0.25})Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$BMg_{0.5}Li_{0.5}NO$	$Bi_{1.5}Mg_{0.5}Li_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{1}Bi_{1.53}Mg_{0.48}(Li_{0.50-y})Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Li_yMg_{0.09}NbO_{3+\delta}$ (< 1) $^{3}Bi_{1.37}Li_yMg_{0.17}NbO_{4-\delta}$ (< 1)
$BMg_{0.25}Li_{0.75}NO$	$Bi_{1.5}Mg_{0.25}Li_{0.75}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{1}Bi_{1.42}Mg_{0.38}(Li_{0.75-y})Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Li_yMg_{0.09}NbO_{3+\delta}$ (< 20) $^{3}Bi_{1.33}Li_yMg_{0.10}NbO_{4-\delta}$ (< 20)
$BMg_{0.65}Li_{0.25}NO$	$Bi_{1.5}Mg_{0.65}Li_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$Bi_{1.52}Mg_{0.62}(Li_{0.25})Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$BMg_{0.5}Li_{0.4}NO$	$Bi_{1.5}Mg_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$Bi_{1.46}Mg_{0.43}(Li_{0.4})Nb_{1.5}O_{7-\delta}$/ $Bi_{1.52}Li_{0.39}Mg_{0.49}Nb_{1.5}O_{6.72}$	–
$BMg_{0.9}Na_{0.1}NO$	$Bi_{1.5}Mg_{0.9}Na_{0.1}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{1}Bi_{1.53}Mg_{0.81}Na_{0.12}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Mg_{3.54}Nb_2O_{9-\delta}$ (<< 1 %)
$BMg_{0.75}Na_{0.25}NO$	$Bi_{1.5}Mg_{0.75}Na_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{1}Bi_{1.47}Mg_{0.68}Na_{0.22}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Mg_{3.60}Nb_2O_{9-\delta}$ (<< 1 %)
$BMg_{0.5}Na_{0.5}NO$	$Bi_{1.5}Mg_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{1}Bi_{1.48}Mg_{0.46}Na_{0.39}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Na_{0.84}Bi_{0.43}NbMg_{0.28}O_{3-\delta}$ <5%) $^{3}Bi_{2.5}Na_{0.43}Nb_{1.43}O_{9-\delta}$ (< 1%)
$BMg_{0.65}Na_{0.25}NO$	$Bi_{1.5}Mg_{0.65}Na_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$Bi_{1.41}Mg_{0.62}Na_{0.23}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$BMg_{0.5}Na_{0.4}NO$	$Bi_{1.5}Mg_{0.5}Na_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$Bi_{1.56}Mg_{0.48}Na_{0.36}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$/ $Bi_{1.51}Na_{0.41}Mg_{0.49}Nb_{1.5}O_{6.76}$	–
$BMg_{0.4}Na_{0.5}NO$	$Bi_{1.5}Mg_{0.4}Na_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{1}Bi_{1.41}Mg_{0.41}Na_{0.46}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{3}Bi_{2.5}Na_{0.43}Nb_{1.39}O_{9-\delta}$ (<5 %)
$B_{1.5}Zn_{0.65}Li_{0.25}NO$	$Bi_{1.5}Zn_{0.65}Li_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{1}Bi_{1.40}Zn_{0.60}(Li_{0.25-y})Nb_{1.5}O_{7-\delta}$/ $Bi_{1.44}Li_{0.25}Zn_{0.66}Nb_{1.5}O_{6.71}$	$^{2}Bi_{0.75}Zn_{0.35}Li_{0.4-y}NbO_{5-\delta}$ $^{3}ZnO_2$
$B_{1.5}Zn_{0.5}Li_{0.4}NO$	$Bi_{1.5}Zn_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{1}Bi_{1.38}Zn_{0.54}(Li_{0.40-y})Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Bi_{3.75}Zn_{0.69}Li_{0.4-y}Nb_3O_{14-\delta}$ $^{3}(Li_y)Zn_{0.89}NbO_{4-\delta}$
$B_{1.4}Zn_{0.65}Li_{0.25}NO$	$Bi_{1.4}Zn_{0.65}Li_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$Bi_{1.39}Zn_{0.65}(Li_{0.25})Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$B_{1.4}Zn_{0.5}Li_{0.4}NO$	$Bi_{1.4}Zn_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{1}Bi_{1.34}Zn_{0.48}(Li_{0.40-y})Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Bi_{3.79}Zn_{0.59}Li_{0.4-y}Nb_3O_{14-\delta}$ $^{3}(Li_y)Zn_{0.84}NbO_{4-\delta}$
$B_{1.3}Zn_{0.5}Li_{0.4}NO$	$Bi_{1.3}Zn_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$Bi_{1.31}Zn_{0.52}(Li_{0.4})Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$B_{1.5}Zn_{0.65}Na_{0.25}NO$	$Bi_{1.5}Zn_{0.65}Na_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{1}Bi_{1.36}Na_{0.43}Zn_{0.60}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Bi_{4.35}Zn_{1.08}Na_{0.57}Nb_3O_{15-\delta}$ ^{3}ZnO
$B_{1.5}Zn_{0.5}Na_{0.4}NO$	$Bi_{1.5}Zn_{0.5}Na_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{1}Bi_{1.37}Na_{0.51}Zn_{0.48}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Bi_{3.87}Zn_{0.04}Na_{0.73}Nb_3O_{15-\delta}$ ^{3}ZnO
$B_{1.4}Zn_{0.65}Na_{0.25}NO$	$Bi_{1.4}Zn_{0.65}Na_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$Bi_{1.43}Na_{0.27}Zn_{0.68}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$B_{1.4}Zn_{0.5}Na_{0.4}NO$	$Bi_{1.4}Zn_{0.5}Na_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{1}Bi_{1.34}Na_{0.50}Zn_{0.48}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Bi_{4.40}Zn_{0.85}Na_{0.70}Nb_3O_{15-\delta}$
$B_{1.3}Zn_{0.5}Na_{0.4}NO$	$Bi_{1.3}Zn_{0.5}Na_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$Bi_{1.32}Na_{0.53}Zn_{0.52}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$B_{1.3}Zn_{0.5}Na_{0.5}NO$	$Bi_{1.3}Zn_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{1}Bi_{1.30}Na_{0.59}Zn_{0.48}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Bi_{3.40}Na_{0.36}Zn_{0.20}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$
$B_{1.3}Zn_{0.4}Na_{0.5}NO$	$Bi_{1.3}Zn_{0.4}Na_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{1}Bi_{1.29}Na_{0.57}Zn_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Bi_2Na_{0.35}Zn_{0.03}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$
$B_{1.2}Zn_{0.5}Na_{0.5}NO$	$Bi_{1.2}Zn_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{1}Bi_{1.26}Na_{0.58}Zn_{0.49}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Na_{0.92}Zn_{0.06}Bi_{0.08}NbO_{3-\delta}$
$B_{1.1}Zn_{0.5}Na_{0.6}NO$	$Bi_{1.1}Zn_{0.5}Na_{0.6}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{1}Bi_{1.25}Na_{0.59}Zn_{0.49}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Na_{0.92}Zn_{0.06}Bi_{0.08}NbO_{3-\delta}$

*цифры над составами соответствуют фазам на микрофотографиях (рисунки 3.2, 3.3)

По аналогии с дефицитными магнийзамещенными составами получены дефицитные Zn-замещенные составы $Bi_{1.5}Zn_{0.9-x}M_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Li, Na; x = 0.25, 0.40). По результатам РФА и EDX СЭМ анализа показано, что в образцах кроме основной фазы пирохлора содержится большое количество примеси твердого раствора слоистой фазы $Bi_4Nb_3Li_{1-x}Zn_xO_{14-\delta}$ ($C12/c1$, Z = 4) и $Bi_4Nb_3Na_{1-x}Zn_xO_{14-\delta}$ ($C12/c1$, Z = 4) соответственно (рисунок 3.3, таблица 3.1, рисунок А1 приложения А). Содержание примеси постепенно увеличивается с увеличением содержания лития и натрия в составе. Кроме того, присутствует ≈2-3 ат.% примесей исходных оксидов ZnO, Nb_2O_5 и $LiZnNbO_4$ ($P4_122$, Z = 4). Состав основной фазы пирохлора является висмутдефицитным: при низком содержании s элемента (x = 0.25) дефицит по висмуту составляет 7 %, а при высоком (x = 0.4) – 14 % (таблица 3.1). При дополнительном синтезе ряда таких составов получены однофазными $Bi_{1.4}Zn_{0.65}M_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.3}Zn_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (рисунок 3.3, таблица 3.1).

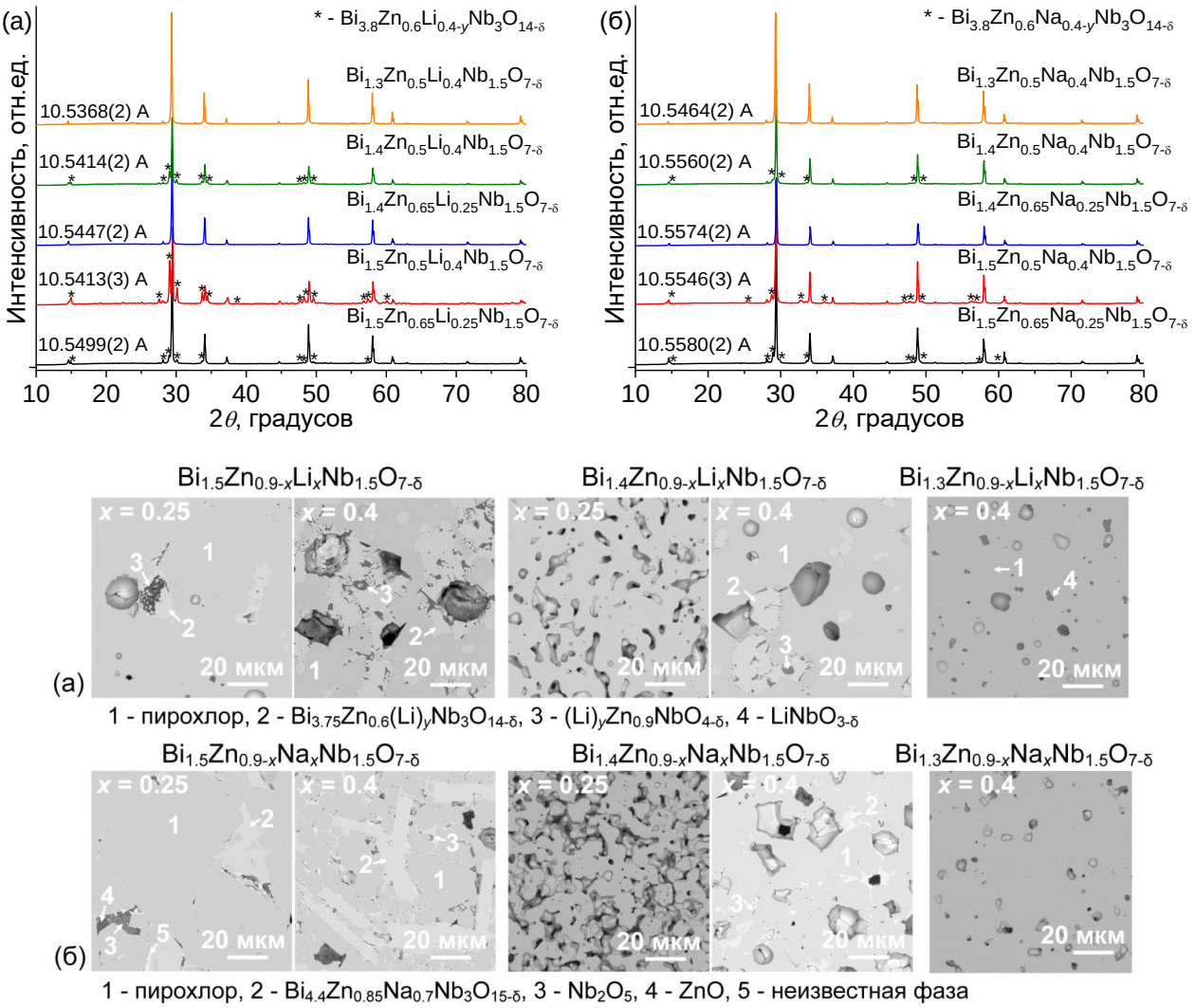


Рисунок 3.3 – Рентгенограммы порошков и микрофотографии СЭМ шлифов керамики в режиме BSE для (а) Li- и (б) Na-содопированных Zn-замещенных ниобатов висмута; состав фаз представлен в таблице 3.1 [315–318]

3.1.3 Mg-, Zn-замещенные ниобаты висмута, содопированные *p* элементами $Bi_{1.5}(Mg/Zn)_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Al, Ga, In)

Для получения составов исходных матриц Mg-, Zn-замещенных ниобатов висмута, содопированных катионами *p* элементов Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, был выбран исходно дефицитный состав, описываемый общей формулой $Bi_{1.5}Mg_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$. По рентгенограммам и микрофотографиям СЭМ видно, что однофазные образцы образуются только для Zn-замещенных составов, допированных Ga^{3+} и In^{3+} (рисунок 3.4). Ввиду малого ионного радиуса Al^{3+} ($r_{ион}$ = 0.535 Å при координационном числе КЧ = 6 [31]) получение однофазных Al-содопированных составов затруднительно из-за высокой стабильности шпинели $ZnAl_2O_4$ (*Fd3ms*). В случае Mg-замещенного ниобата висмута присутствует примесная фаза $MgAl_2O_4$ (*Fd*3*ms*). По данным DFT расчетов показано, что энергия формирования шпинелей ниже (-3.384 эВ/атом для $MgAl_2O_4$), чем для пирохлоров. Фаза пирохлора в таких образцах обеднена катионами Al^{3+} (таблица 3.2). Ga- и In-содопированные составы $Bi_{1.5}Mg_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ содержат ≈2-3 ат.% примеси колумбита $MgNb_2O_6$ (*Pbcn*).

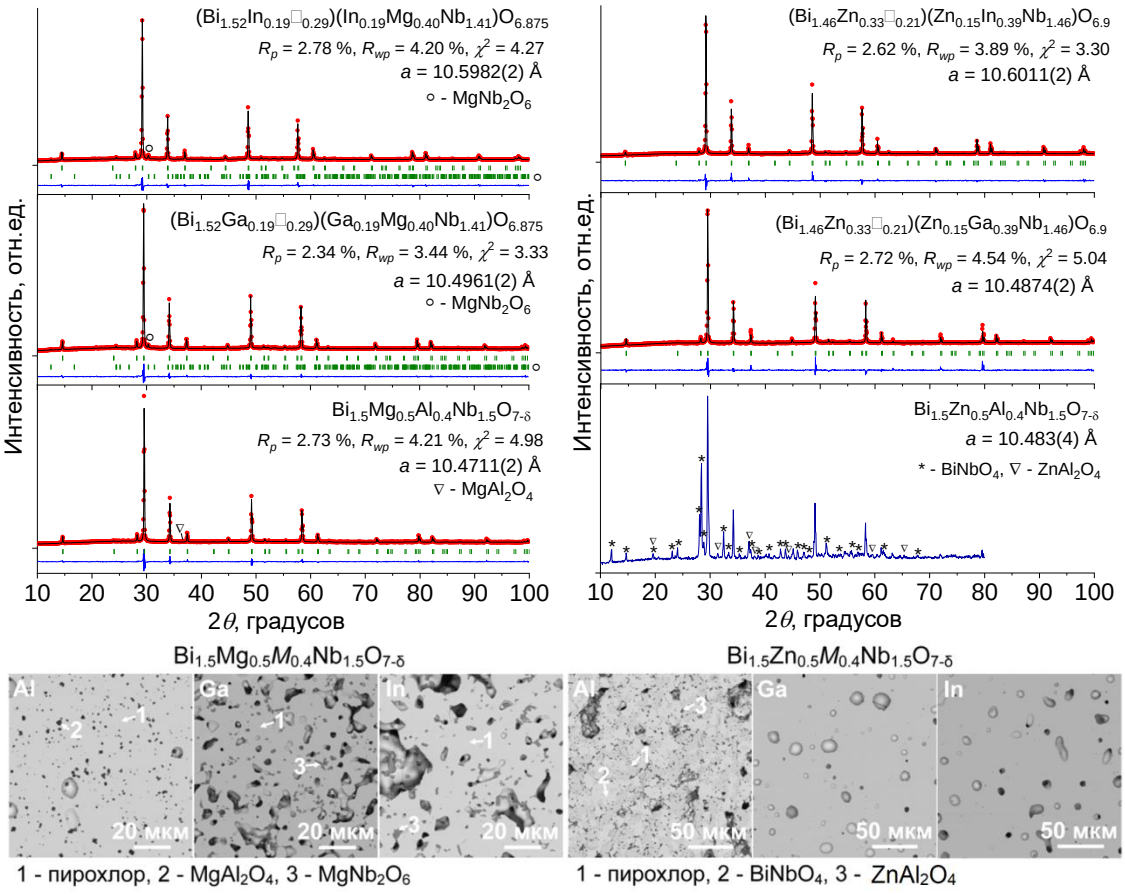


Рисунок 3.4 – Результаты полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвельда для наилучших моделей пирохлоров и микрофотографии СЭМ шлифов керамики в режиме BSE для $Bi_{1.5}(Mg/Zn)_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Al, Ga, In); состав фаз представлен в таблице 3.2 [317–320]

Таблица 3.2 – Состав образцов по EDX СЭМ анализу [317–320]

Обозначение	Состав	Состав по EDX СЭМ анализу	
		*Фаза пирохлора	*Примесь (ат. %)
$BZn_{0.5}Al_{0.4}NO$	$Bi_{1.5}Zn_{0.5}Al_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{1}Bi_{1.43}Zn_{0.7}Al_{0.16}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Bi_{0.99}NbO_4$ $^{3}Bi_{0.13}Zn_{1.03}Al_2Nb_{0.13}O_4$
$BZn_{0.5}Ga_{0.4}NO$	$Bi_{1.5}Zn_{0.5}Ga_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$Bi_{1.47}Zn_{0.47}Ga_{0.37}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$BZn_{0.5}In_{0.4}NO$	$Bi_{1.5}Zn_{0.5}In_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$Bi_{1.49}Zn_{0.49}In_{0.40}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$BMg_{0.5}Al_{0.4}NO$	$Bi_{1.5}Mg_{0.5}Al_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{1}Bi_{1.46}Mg_{0.40}Al_{0.24}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Mg_{1.08}Al_2O_{4-\delta}$ (<2)
$BMg_{0.5}Ga_{0.4}NO$	$Bi_{1.5}Mg_{0.5}Ga_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{1}Bi_{1.62}Mg_{0.43}Ga_{0.40}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{3}Mg_{0.98}Nb_2O_{6-\delta}$ (<2)
$BMg_{0.5}In_{0.4}NO$	$Bi_{1.5}Mg_{0.5}In_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{1}Bi_{1.62}Mg_{0.44}In_{0.43}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{3}Mg_{0.92}Nb_2O_{6-\delta}$ (3)

*цифры над составами соответствуют фазам на микрофотографиях (рисунок 3.4)

3.1.4 Ниобаты висмута, содопированные *s-p* элементами с общей формулой $Bi_{1.3}(Li/Na)_{0.45}(Al/Ga/In)_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$

Для синтеза ниобатов висмута, содопированных гетеровалентными катионами (Li^+, Na^+)/(Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}) *s-p* элементов, предварительно получен состав $Bi_{1.5}M_{0.4}Al_{0.4}Nb_{1.5}O_{6.8}$ (*M* – Li, Na). Фаза пирохлора в образцах по EDX СЭМ анализу описывается общей формулой $Bi_{1.3}(Li/Na)_{0.45}Al_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, кроме того, также присутствуют 25-35 % примеси слоистой фазы (Li/Na)-допированного ниобата висмута (таблица 3.3, рисунок А2 приложения А).

Таблица 3.3 – Состав образцов по EDX СЭМ анализу [321]

Обозначение	Состав	Состав по EDX СЭМ анализу	
		*Фаза пирохлора	*Примесь (ат. %)
$BLi_{0.4}Al_{0.4}NO$	$Bi_{1.5}Li_{0.4}Al_{0.4}Nb_{1.5}O_{6.8}$	$^{1}Bi_{1.37}Li_{0.4-y}Al_{0.47}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Bi_{2.64}Li_{1.33y}Nb_2O_{9-\delta}$ (24)
$BNa_{0.4}Al_{0.4}NO$	$Bi_{1.5}Na_{0.4}Al_{0.4}Nb_{1.5}O_{6.8}$	$^{1}Bi_{1.26}Na_{0.45}Al_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Bi_{2.57}Na_{0.39}Nb_2O_{9-\delta}$ (35)
$BLi_{0.45}Al_{0.45}NO$	$Bi_{1.3}Li_{0.45}Al_{0.45}Nb_{1.5}O_{6.6}$	$Bi_{1.24}(Li_{0.45})Al_{0.42}Nb_{1.5}O_{6.6}$	–
$BLi_{0.45}Ga_{0.45}NO$	$Bi_{1.3}Li_{0.45}Ga_{0.45}Nb_{1.5}O_{6.6}$	$Bi_{1.26}(Li_{0.45})Ga_{0.44}Nb_{1.5}O_7$	–
$BLi_{0.45}In_{0.45}NO$	$Bi_{1.3}Li_{0.45}In_{0.45}Nb_{1.5}O_{6.6}$	$Bi_{1.30}(Li_{0.45})In_{0.44}Nb_{1.5}O_{6.6}$	–
$BNa_{0.45}Al_{0.45}NO$	$Bi_{1.3}Na_{0.45}Al_{0.45}Nb_{1.5}O_{6.6}$	$^{1}Bi_{1.25}Na_{0.45}Al_{0.45}Nb_{1.5}O_{6.6}$	$^{2}Bi_{2.57}Na_{0.41}Nb_2O_9$ (<1)
$BNa_{0.45}Ga_{0.45}NO$	$Bi_{1.3}Na_{0.45}Ga_{0.45}Nb_{1.5}O_{6.6}$	$^{1}Bi_{1.21}Na_{0.41}Ga_{0.44}Nb_{1.5}O_7$	$^{2}Bi_{2.55}Na_{0.43}Nb_2O_9$ (<1) = $Bi_{2.56}Na_{0.44}Nb_2O_9$ ($A2_1am$)
$BNa_{0.45}In_{0.45}NO$	$Bi_{1.3}Na_{0.45}In_{0.45}Nb_{1.5}O_{6.6}$	$^{1}Bi_{1.26}Na_{0.43}In_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Bi_{2.52}Na_{0.41}Nb_2O_{9-\delta}$ (6)

*цифры над составами соответствуют фазам на микрофотографиях (рисунок 3.5)

Дополнительно синтезирован ряд составов ниобатов висмута с содержанием содопантов, полученных как в основной фазе пирохлора вышеуказанных образцов. Полученные Li-содержащие образцы $Bi_{1.3}Li_{0.45}M_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Al, Ga, In) являются однофазными с локальным составом сопоставимым к исходно заданному (рисунок 3.5,

таблица 3.3). Для содопированных натрием образцов $Bi_{1.3}Na_{0.45}M_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ наряду с основной фазой пирохлора присутствует ≈1-2 ат.% слоистой фазы $Bi_{2.56}Na_{0.44}Nb_2O_9$ ($A2_1am$).

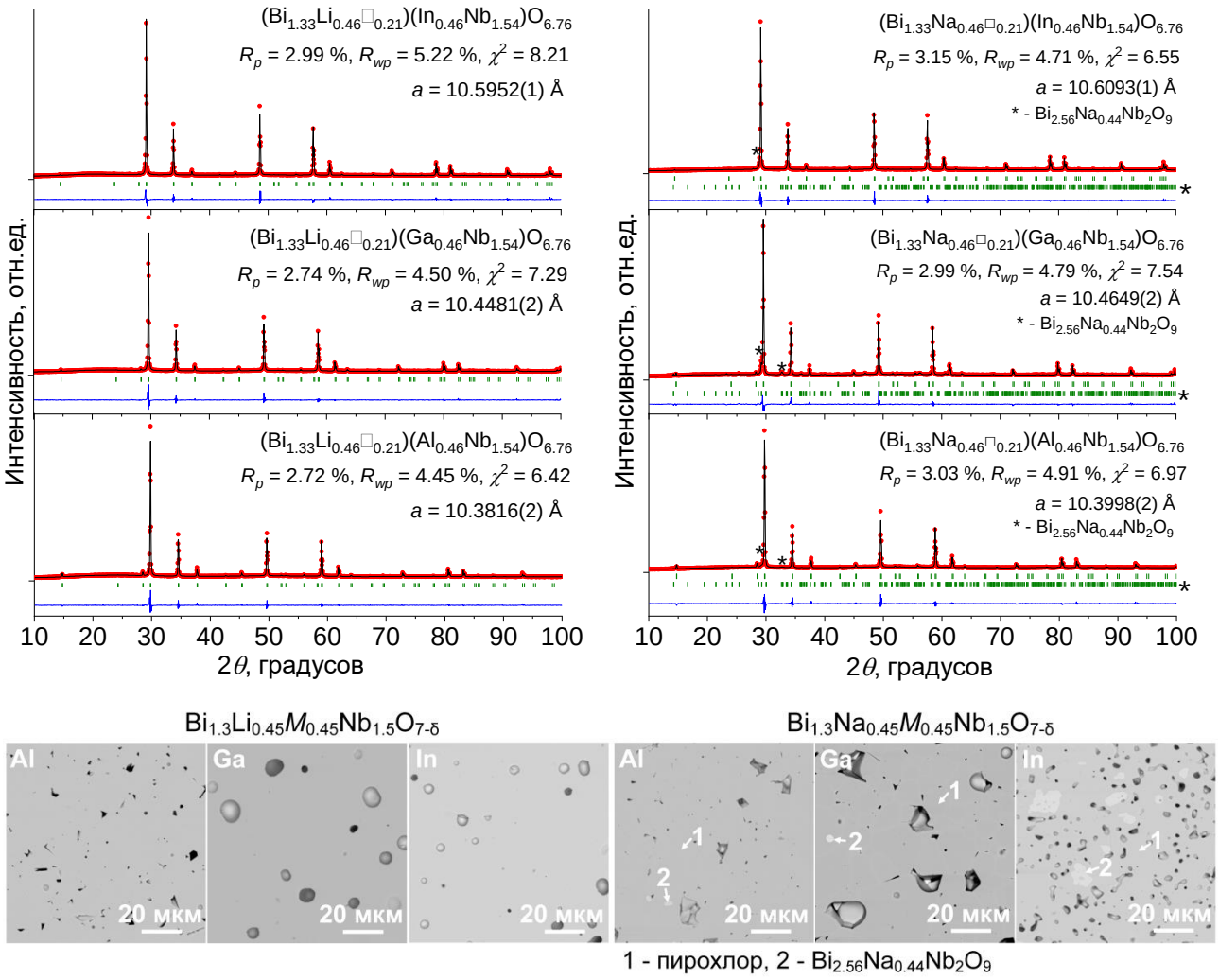


Рисунок 3.5 – Результаты полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвельда для наилучших моделей пирохлоров и микрофотографии СЭМ шлифов керамики в режиме BSE для $Bi_{1.3}(Li/Na)_{0.45}M_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Al, Ga, In) [321]; состав фаз представлен в таблице 3.3

3.1.5 Замещенные ниобаты висмута, содопированные *d* элементами $Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}M_xNb_{1.6}O_{7-\delta}$ (M – Cu, Co, Ni) и $Bi_{1.5}Zn_{0.9}Nb_{1.25}Ru_{0.25}O_{7-\delta}$

В качестве содопантов матрицы Mg-замещенного ниобата висмута выбраны *d* элементы медь, никель, кобальт, присутствие которых может обеспечить высокую проводимость. По данным рентгенограмм и микрофотографий СЭМ получены однофазные соединения составов $Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}Cu_xNb_{1.6}O_{7-\delta}$ (x = 0.2, 0.4) [291]. При более высокой концентрации меди присутствуют примеси $BiNbO_4$ и CuO (рисунок 3.6, таблица 3.4).

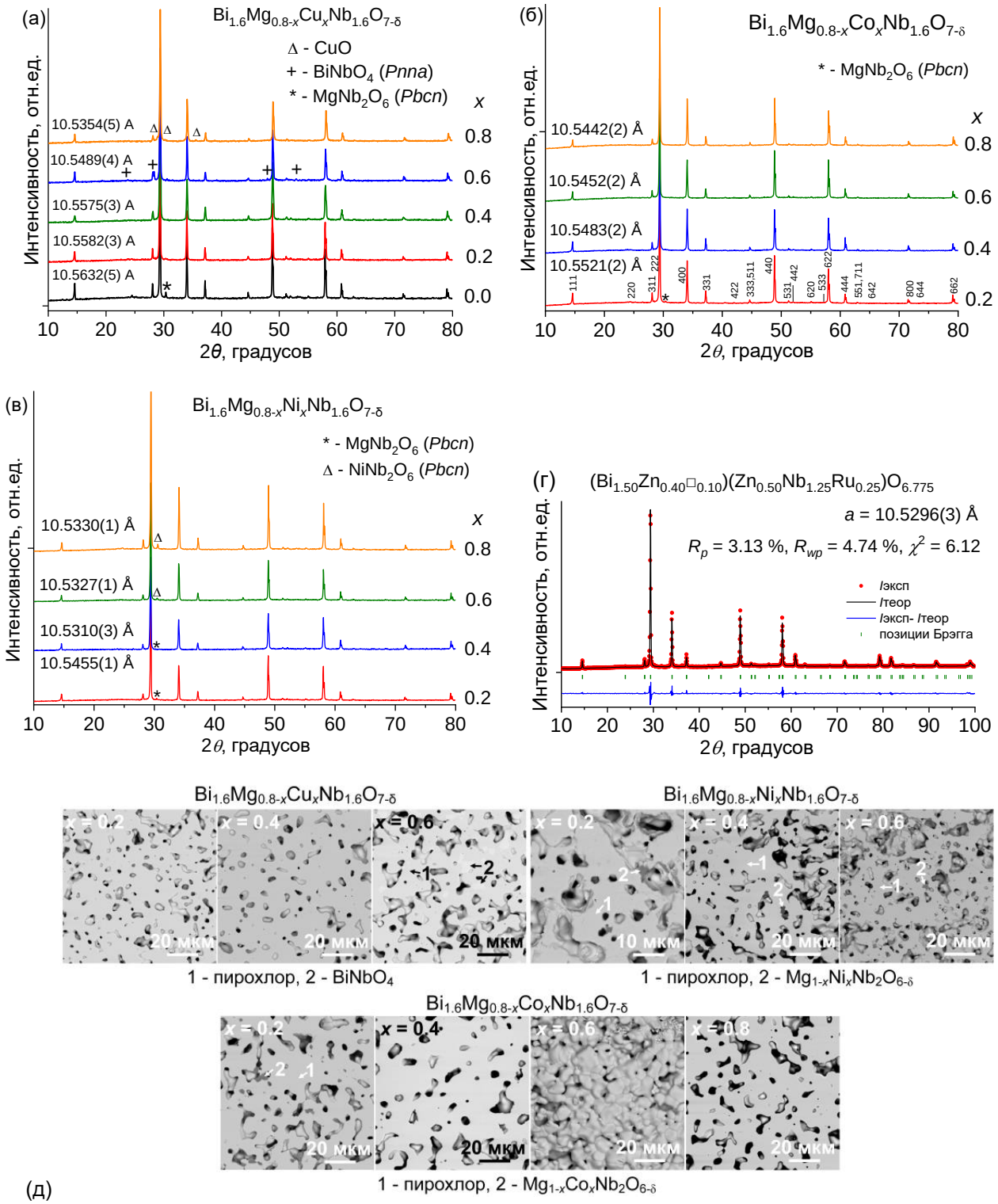


Рисунок 3.6 – (а-в) Рентгенограммы порошков $Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}M_xNb_{1.6}O_{7-\delta}$ (M – Cu, Ni, Co), (г) результаты полнопрофильного анализа рентгенограммы по методу Ритвельда для модели $(Bi_{1.5}Zn_{0.4})(Zn_{0.5}Nb_{1.25}Ru_{0.25})O_{7-\delta}$, (д) микрофотографии СЭМ шлифов керамики в режиме BSE для $Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}M_xNb_{1.6}O_{7-\delta}$ (M – Cu, Ni, Co) [291,295]; состав фаз представлен в таблице 3.4

Пирохлор $Bi_{1.6}Mg_{0.4}Cu_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ также синтезировали из α-$BiNbO_4$, полученного твердофазным методом (прокаливание при 650 и 900 °C (по 20 ч) и 1000 °C (1 ч)), с

добавлением соответствующих кристаллогидратов нитратов меди и магния, а также лимонной кислоты с дальнейшей температурной обработкой при 1000 °С (10 ч) и 1050 °С (20 ч) (рисунок А3 приложения А). Получение соединения данным методом подтверждает фазовую устойчивость и термодинамическую стабильность фазы пирохлора [322,323].

Таблица 3.4 – Состав образцов по EDX СЭМ/АЭС ИСП анализу [291,295]

Обозначение	Состав	Состав по EDX СЭМ/АЭС ИСП анализу	
		*Фаза пирохлора	*Примесь (ат. %)
BMCu$_{0.2}$NO	Bi$_{1.6}$Mg$_{0.6}$Cu$_{0.2}$Nb$_{1.6}$O$_{7-\delta}$	Bi$_{1.58}$Mg$_{0.68}$Cu$_{0.19}$Nb$_{1.6}$O$_{7-\delta}$	–
BMCu$_{0.4}$NO	Bi$_{1.6}$Mg$_{0.4}$Cu$_{0.4}$Nb$_{1.6}$O$_{7-\delta}$	Bi$_{1.61}$Mg$_{0.38}$Cu$_{0.37}$Nb$_{1.6}$O$_{7-\delta}$/ Bi$_{1.53}$Cu$_{0.37}$Mg$_{0.37}$Nb$_{1.5}$O$_{6.78}$	–
BMCu$_{0.6}$NO	Bi$_{1.6}$Mg$_{0.2}$Cu$_{0.6}$Nb$_{1.6}$O$_{7-\delta}$	^{1}Bi$_{1.57}$Mg$_{0.20}$Cu$_{0.61}$Nb$_{1.6}$O$_{7-\delta}$	^{2}BiNbO$_4$ (< 3)
BCu$_{0.8}$NO	Bi$_{1.6}$Cu$_{0.8}$Nb$_{1.6}$O$_{7-\delta}$	^{1}Bi$_{1.42}$Cu$_{0.83}$Nb$_{1.6}$O$_{7-\delta}$	^{2}BiNbO$_4$ (< 5), ^{3}CuO (< 4)
BMNi$_{0.2}$NO	Bi$_{1.6}$Mg$_{0.6}$Ni$_{0.2}$Nb$_{1.6}$O$_{7-\delta}$	^{1}Bi$_{1.60}$Mg$_{0.44}$Ni$_{0.18}$Nb$_{1.6}$O$_{7-\delta}$	^{2}Mg$_{0.85}$Ni$_{0.11}$Nb$_2$O$_{6-\delta}$ (< 2)
BMNi$_{0.4}$NO	Bi$_{1.6}$Mg$_{0.4}$Ni$_{0.4}$Nb$_{1.6}$O$_{7-\delta}$	^{1}Bi$_{1.60}$Mg$_{0.38}$Ni$_{0.45}$Nb$_{1.6}$O$_{7-\delta}$	^{2}Mg$_{0.40}$Ni$_{0.45}$Nb$_2$O$_{6-\delta}$ (< 2)
BMNi$_{0.6}$NO	Bi$_{1.6}$Mg$_{0.2}$Ni$_{0.6}$Nb$_{1.6}$O$_{7-\delta}$	^{1}Bi$_{1.68}$Mg$_{0.16}$Ni$_{0.56}$Nb$_{1.6}$O$_{7-\delta}$	^{2}Mg$_{0.35}$Ni$_{0.55}$Nb$_2$O$_{6-\delta}$ (< 2)
BMCo$_{0.2}$NO	Bi$_{1.6}$Mg$_{0.60}$Co$_{0.20}$Nb$_{1.6}$O$_{7\pm\delta}$	Bi$_{1.64}$Mg$_{0.57}$Co$_{0.18}$Nb$_{1.6}$O$_{7\pm\delta}$	^{2}Mg$_{0.88}$Co$_{0.10}$Nb$_2$O$_{9-\delta}$ (< 2)
BMCo$_{0.4}$NO	Bi$_{1.6}$Mg$_{0.40}$Co$_{0.40}$Nb$_{1.6}$O$_{7\pm\delta}$	Bi$_{1.59}$Mg$_{0.37}$Co$_{0.38}$Nb$_{1.6}$O$_{7\pm\delta}$	–
BMCo$_{0.6}$NO	Bi$_{1.6}$Mg$_{0.20}$Co$_{0.60}$Nb$_{1.6}$O$_{7\pm\delta}$	Bi$_{1.59}$Mg$_{0.20}$Co$_{0.55}$Nb$_{1.6}$O$_{7\pm\delta}$	–
BCo$_{0.8}$NO	Bi$_{1.6}$Co$_{0.80}$Nb$_{1.6}$O$_{7\pm\delta}$	Bi$_{1.58}$Co$_{0.73}$Nb$_{1.6}$O$_{7\pm\delta}$	–

*цифры над составами соответствуют фазам на микрофотографиях (рисунок 3.6)

Для никель- и кобальтсодержащих составов кроме основной фазы пирохлора Bi$_{1.6}$Mg$_{0.8-x}$Ni$_x$Nb$_{1.6}$O$_{7-\delta}$ (x = 0.2-0.6) присутствует около 2 ат.% фазы твердого раствора колумбита Mg$_{1-x}$Ni$_x$Nb$_2$O$_6$ [295], а для Bi$_{1.6}$Mg$_{0.8-x}$Co$_x$Nb$_{1.6}$O$_{7-\delta}$ (x = 0.2) – Mg$_{1-x}$Co$_x$Nb$_2$O$_6$. Локальный состав фазы пирохлора соответствует исходно заданному (таблица 3.4).

Полученный Ru-содопированный состав Bi$_{1.5}$Zn$_{0.9}$Nb$_{1.25}$Ru$_{0.25}$O$_{7-\delta}$ является однофазным (рисунок 3.6г).

Для соединения Bi$_{1.6}$Mg$_{0.4}$Cu$_{0.4}$Nb$_{1.6}$O$_{7-\delta}$ проведен высокотемпературный РФА в области температур 50-400 °С (рисунок 3.7а). При уточнении рентгенограмм лучшая согласие экспериментальной и теоретической рентгенограмм получены для распределения катионов по модели (Bi$_{1.56}$Cu$_{0.33}$□$_{0.11}$)(Cu$_{0.06}$Mg$_{0.39}$Nb$_{1.56}$)O$_7$ как было установлено при температуре 25 °С (глава 3.3). Варьировали профильный и изотропный тепловой параметры (B_{iso}), распределение атомов фиксировали. Параметры элементарной ячейки увеличиваются с увеличением температуры (рисунок 3.7б). При 200 °С наблюдается перегиб. Рассчитанная величина КЛТР изменяется от 3.6·10^{-6} (50-200 °С) до 4.6·10^{-6} К$^{-1}$ (200-400 °С). Эти значения КЛТР близки к значениям для соединения Bi$_{1.6}$Mg$_{0.24}$Cu$_{0.56}$Ta$_{1.6}$O$_{7.2-\delta}$ (от 3.3·10^{-6} К$^{-1}$ при 25 °С

до $8.7 \cdot 10^{-6}$ К при 930 °С) [324]. Согласно данным ДСК-ТГ, в этом диапазоне температур тепловые эффекты отсутствуют. Может иметь место изменение полиэдрической ориентации или смещения определенного типа атомов в пирохлоре. По результатам ТПИО кислорода с $C^{18}O_2$ начиная с 250 °С активируется кислородный транспорт [325].

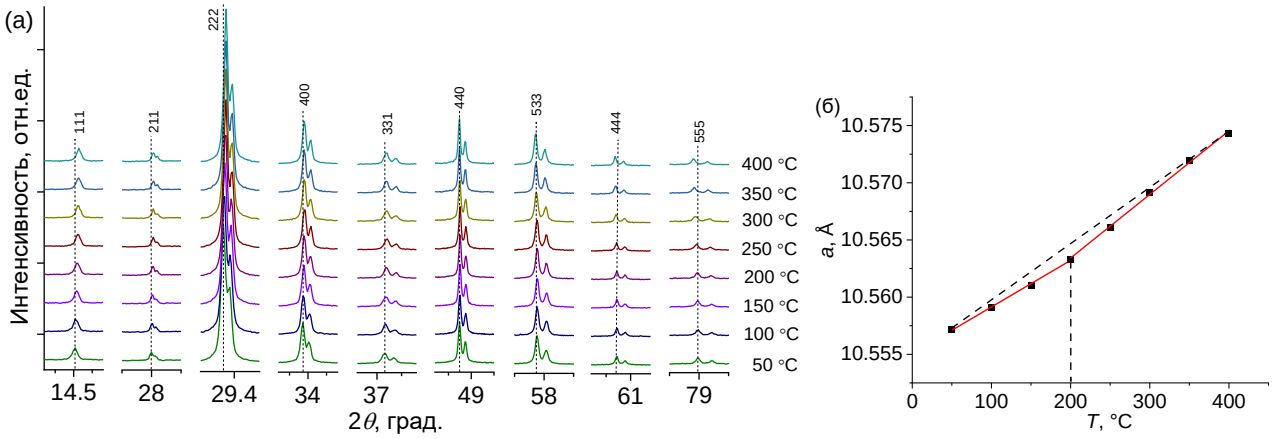


Рисунок 3.7 – (а) Рентгенограммы порошка $Bi_{1.6}Mg_{0.4}Cu_{0.4}Nb_{1.6}O_{7-\delta}$ в области температур 50-400 °С, (б) зависимость параметра элементарной ячейки $Bi_{1.6}Mg_{0.4}Cu_{0.4}Nb_{1.6}O_{7-\delta}$ от температуры [291]

3.1.6 Содопированные *f* элементами Mg/(Li/Na)-замещенные ниобаты висмута $Bi_{1.5-x}M_xMg_{0.5}(Li/Na)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Eu, Ho, Yb)

В качестве матрицы для синтеза составов содопированных *f* элементами (Eu, Ho, Yb) выбраны Mg/(Li/Na)-замещенные ниобаты висмута $Bi_{1.5}Mg_{0.5}(Li/Na)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, которые характеризуются низкой температурой синтеза (1000 °С). В данных составах проведено замещение висмута на катионы РЗ элементов в связи с их близкими ионными радиусами [31]. Содопирование РЗ элементами приводит к увеличению температуры спекания до 1150 °С. В соответствии с данными РФА и СЭМ установлено, что при содопировании сложных матриц РЗ элементами в позиции висмута в матрицах $Bi_{1.5-x}(Eu,Ho,Yb)_xMg_{0.5}(Li/Na)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ происходит изменение областей гомогенности: для Li-содержащих область гомогенности уже x = 0.2 (Eu), 0.1 (Ho, Yb), чем для Na-содержащих x = 0.3 (Eu), 0.2 (Ho, Yb) (рисунки 3.8-3.10) [292]. При дальнейшем увеличении содержания РЗ элемента происходит образование примесных фаз $EuNbO_4$, $NaNbO_3$, $HoNbO_4$, $YbNbO_4$ и $MgNb_2O_6$ около 2-3 %. Состав фазы пирохлора соответствует заданному составу (таблица 3.5). Таким образом, уровень содопирования определяется как щелочноземельным, так и редкоземельным содопантом. В случае Na-Eu-содержащих соединений область образования однофазных твердых растворов заметно выше, возможно, вследствие близости ионных радиусов натрия и висмута ($r(Bi^{3+})$ = 1.17 Å, $r(Na^+)$ = 1.18 Å, $r(Li^+)$ = 0.92 Å при КЧ = 8) [31].

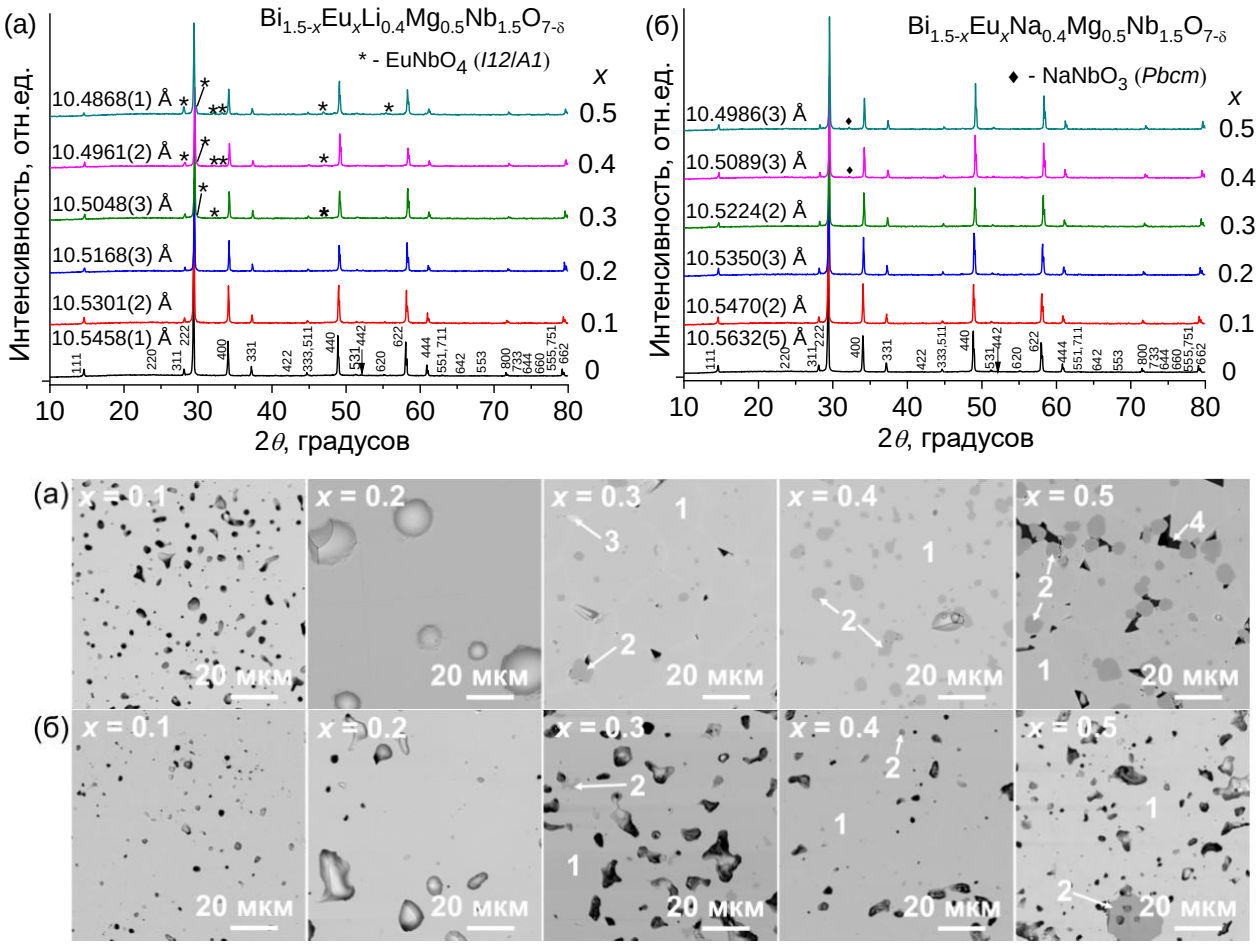


Рисунок 3.8 – Рентгенограммы порошков и микрофотографии СЭМ шлифов керамики в режиме BSE для $Bi_{1.5-x}Eu_xMg_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – (а) Li, (б) Na) [292,326]; состав фаз представлен в таблице 3.5

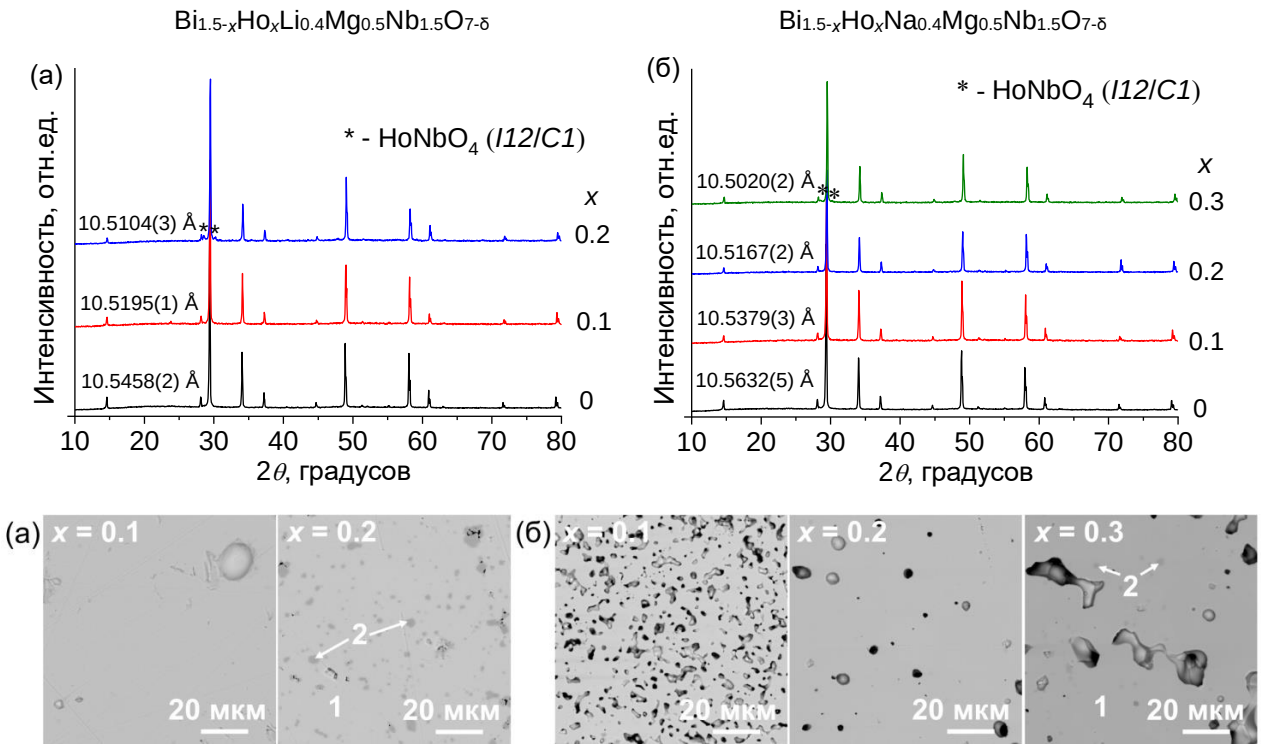


Рисунок 3.9 – Рентгенограммы порошков и микрофотографии СЭМ шлифов керамики в режиме BSE для $Bi_{1.5-x}Ho_xMg_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – (а) Li, (б) Na); состав фаз представлен в таблице 3.5

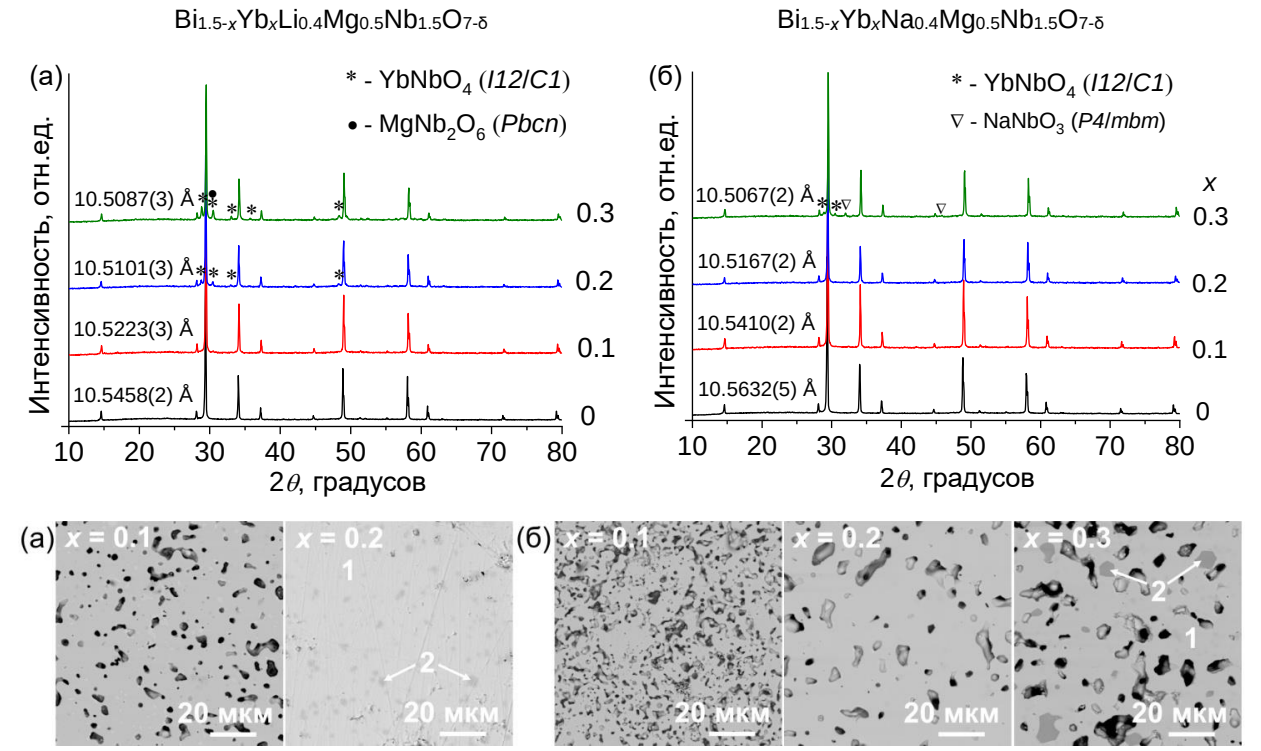


Рисунок 3.10 – Рентгенограммы порошков и микрофотографии СЭМ шлифов керамики в режиме BSE для $Bi_{1.5-x}Yb_xMg_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – (а) Li, (б) Na); состав фаз представлен в таблице 3.5

Таблица 3.5 – Состав образцов по EDX СЭМ анализу [292,326]

Обозначение	Состав	Состав по EDX СЭМ анализу	
		*Фаза пирохлора	*Примесь (ат. %)
$Bi_{1.5-x}Eu_x(Li/Na)_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$			
$BEu_{0.1}LiMNO$	$Bi_{1.4}Eu_{0.1}Li_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$	$Bi_{1.40}Eu_{0.10}(Li_{0.40})Mg_{0.44}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$BEu_{0.2}LiMNO$	$Bi_{1.3}Eu_{0.2}Li_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$	$Bi_{1.24}Eu_{0.18}(Li_{0.40})Mg_{0.48}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$BEu_{0.3}LiMNO$	$Bi_{1.2}Eu_{0.3}Li_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$	$^{1}Bi_{1.19}Eu_{0.26}(Li_{0.40})Mg_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Eu_{0.85}Bi_{0.09}NbO_{4-\delta}$ (≈3) $^{3}Bi_{1.75}Eu_{0.21}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (≈1)
$BEu_{0.4}LiMNO$	$Bi_{1.1}Eu_{0.4}Li_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$	$^{1}Bi_{1.12}Eu_{0.30}(Li_{0.40})Mg_{0.50}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Eu_{0.85}Bi_{0.08}NbO_{4-\delta}$ (≈4)
$BEu_{0.5}LiMNO$	$BiEu_{0.5}Li_{0.40}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$	$^{1}Bi_{1.09}Eu_{0.34}(Li_{0.40})Mg_{0.50}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Eu_{0.88}Bi_{0.07}NbO_{4-\delta}$ (≈4) $^{4}Mg_{0.63}Nb_2O_{6-\delta}$
$BEu_{0.1}NaMNO$	$Bi_{1.4}Eu_{0.1}Mg_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$Bi_{1.40}Eu_{0.10}(Li_{0.4})Mg_{0.44}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$BEu_{0.2}NaMNO$	$Bi_{1.3}Eu_{0.2}Na_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$	$Bi_{1.23}Eu_{0.19}Na_{0.31}Mg_{0.43}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$BEu_{0.3}NaMNO$	$Bi_{1.2}Eu_{0.3}Na_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$	$^{1}Bi_{1.18}Eu_{0.28}Na_{0.31}Mg_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Bi_{0.13}Eu_{0.79}NbO_{4-\delta}$ (<1)
$BEu_{0.4}NaMNO$	$Bi_{1.1}Eu_{0.4}Na_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$	$^{1}Bi_{1.10}Eu_{0.39}Na_{0.27}Mg_{0.42}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Bi_{0.72}Eu_{0.27}Na_{0.16}Mg_{0.65}NbO_{4-\delta}$ (≈1)
$BEu_{0.5}NaMNO$	$BiEu_{0.5}Na_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$	$^{1}Bi_{0.91}Eu_{0.49}Na_{0.32}Mg_{0.40}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Bi_{0.27}Eu_{0.10}Na_{0.86}Mg_{0.24}NbO_{3-\delta}$ (≈2)
$Bi_{1.5-x}Ho_x(Li/Na)_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$			
$BHo_{0.1}LiMNO$	$Bi_{1.4}Ho_{0.1}Mg_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$Bi_{1.35}Ho_{0.08}(Li_{0.4})Mg_{0.48}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$BHo_{0.2}LiMNO$	$Bi_{1.3}Ho_{0.2}Li_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$	$^{1}Bi_{1.29}Ho_{0.11}(Li_{0.40})Mg_{0.50}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Ho_{0.85}Bi_{0.07}NbO_{4-\delta}$ (≈3)
$BHo_{0.1}NaMNO$	$Bi_{1.4}Ho_{0.1}Na_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$	$Bi_{1.39}Ho_{0.09}Na_{0.35}Mg_{0.47}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$BHo_{0.2}NaMNO$	$Bi_{1.3}Ho_{0.2}Na_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$	$Bi_{1.24}Ho_{0.18}Na_{0.29}Mg_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$BHo_{0.3}NaMNO$	$Bi_{1.2}Ho_{0.3}Na_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$	$^{1}Bi_{1.16}Ho_{0.27}Na_{0.26}Mg_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Ho_{0.87}Bi_{0.07}NbO_{4-\delta}$ (<1)
$Bi_{1.5-x}Yb_x(Li/Na)_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$			
$BYb_{0.1}LiMNO$	$Bi_{1.4}Yb_{0.1}Li_{0.40}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$	$Bi_{1.40}Yb_{0.08}(Li_{0.40})Mg_{0.44}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$BYb_{0.2}LiMNO$	$Bi_{1.3}Yb_{0.2}Li_{0.40}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$	$Bi_{1.31}Yb_{0.10}(Li_{0.40})Mg_{0.52}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$Yb_{0.92}Bi_{0.03}NbO_{4-\delta}$ (4)
$BYb_{0.3}LiMNO$	$Bi_{1.2}Yb_{0.3}Li_{0.40}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$	$Bi_{1.33}Yb_{0.12}(Li_{0.40})Mg_{0.58}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$Yb_{0.91}Bi_{0.05}NbO_{4-\delta}$ (9) $Yb_{0.33}Mg_{0.77}Nb_2O_{6-\delta}$ (2)
$BYb_{0.1}NaMNO$	$Bi_{1.3}Yb_{0.1}Na_{0.40}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$	$Bi_{1.4}Yb_{0.1}Mg_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{1}Bi_{1.40}Yb_{0.06}(Li_{0.4})Mg_{0.44}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ $^{2}Mg_{1.06}Nb_4O_{11}$ $^{3}Bi_{1.52}Yb_{0.37}(Li_{0.4})Mg_{0.15}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$
$BYb_{0.2}NaMNO$	$Bi_{1.3}Yb_{0.2}Na_{0.40}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$	$Bi_{1.26}Yb_{0.18}Na_{0.37}Mg_{0.47}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$BYb_{0.3}NaMNO$	$Bi_{1.3}Yb_{0.3}Na_{0.40}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$	$^{1}Bi_{1.22}Yb_{0.27}Na_{0.36}Mg_{0.49}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^{2}Bi_{0.52}Yb_{0.02}Na_{0.80}Mg_{0.34}NbO_{3-\delta}$ (5) $Bi_{0.29}Yb_{0.69}NbO_{4-\delta}$ (≈1)

*цифры над составами соответствуют фазам на микрофотографиях (рисунки 3.7-3.9)

3.1.7 Cu-Mg- и Mn-замещенные ниобаты висмута, содопированные *s-d* элементами $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$

Для определения влияния вакансий на проводимость проведено гетеровалентное замещение Bi^{3+} на Li^{+} и Nb^{5+} на Ru^{4+} в матрицах Cu-Mg- и Mn-замещенных ниобатов висмута с образованием составов с общими формулами $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ (x = 0, 0.1, 0.2; y = 0, 0.25, 0.50).

Методом РФА и СЭМ установлено, что содопирование литием $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ возможно до x = 0.1 [288,291]. В образцах с большей концентрацией лития по микрофотографиям обнаружено образование небольшого количества примесей CuO и $MgNb_2O_6$ (рисунок 3.11). Замещение рутением в $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ возможно до y = 0.10 как в исходной матрице, так и в присутствии лития с x = 0.1 [290]. При более высоком содержании лития и рутения наблюдается формирование фаз CuO, $Bi_2Ru_2O_7$ и RuO_2 с возрастанием их количества при большем содопировании (рисунок 3.11, таблица 3.6).

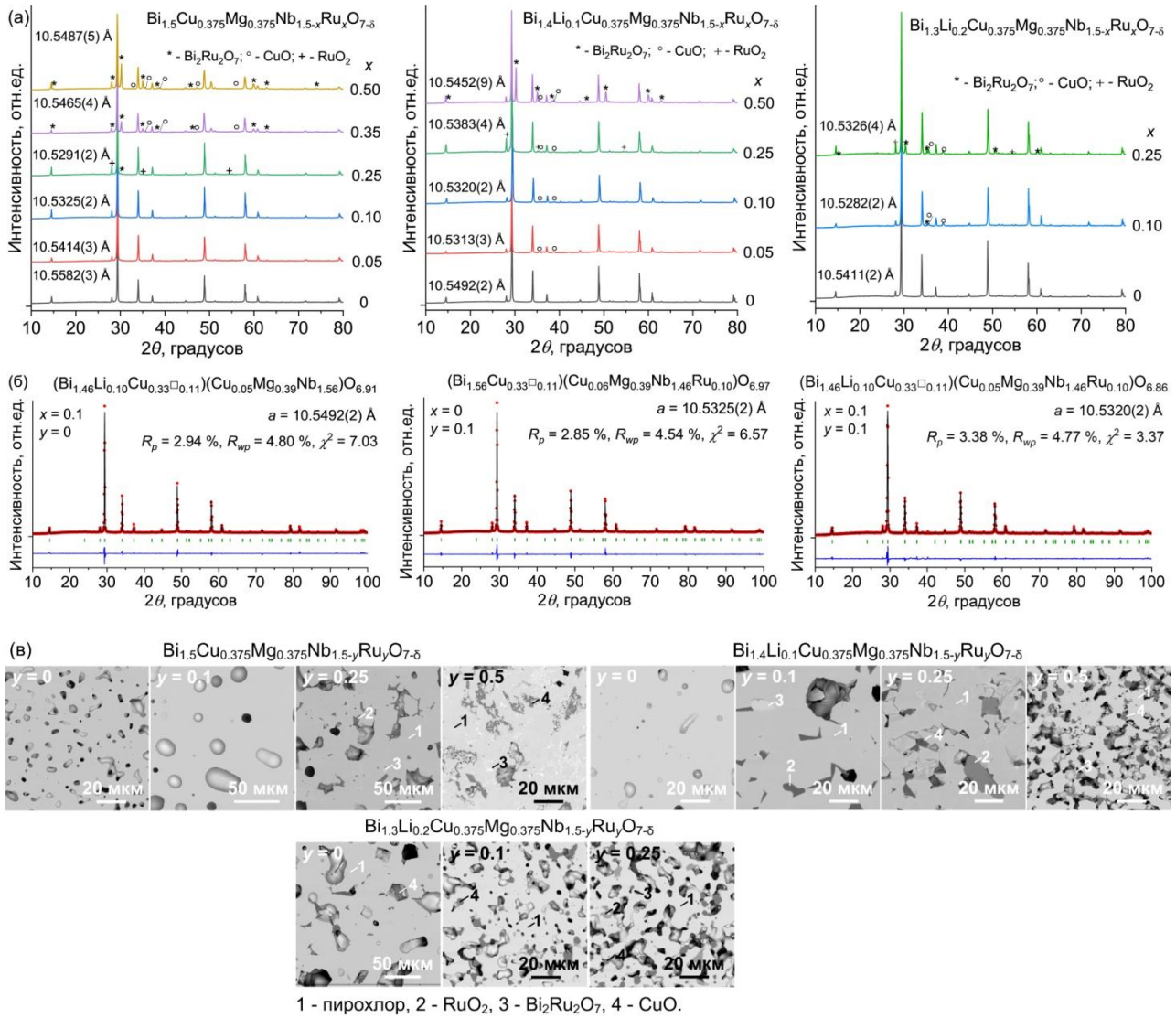


Рисунок 3.11 – (а) Рентгенограммы порошков $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$, (б) результаты полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвельда для наилучших моделей пирохлоров, (в) микрофотографии СЭМ соответствующих шлифов керамики в режиме BSE [290]; состав фаз представлен в таблице 3.6

Таблица 3.6 – Состав образцов по EDX СЭМ/АЭС ИСП анализу [290,291,293]

Обозначение	Состав	Состав по EDX СЭМ/АЭС ИСП анализу	
		*Фаза пирохлора	*Примесь (ат. %)
$Bi_{1.5-x}Li_xMg_{0.375}Cu_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$			
$BLi_{0.1}Cu_{0.4}MNO$	$Bi_{1.4}Li_{0.1}Mg_{0.375}Cu_{0.375}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$Bi_{1.41}(Li_{0.1})Mg_{0.36}Cu_{0.37}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$/ $Bi_{1.47}Li_{0.10}Cu_{0.38}Mg_{0.38}Nb_{1.5}O_{6.76}$	–
$BLi_{0.2}Cu_{0.4}MNO$	$Bi_{1.3}Li_{0.2}Mg_{0.375}Cu_{0.375}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^1Bi_{1.33}(Li_{0.2})Mg_{0.40}Cu_{0.28}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	^2CuO (< 1), $^2MgNb_2O_6$ (< 1)
$BMCNRu_{0.1}O$	$Bi_{1.5}Mg_{0.375}Cu_{0.375}Nb_{1.4}Ru_{0.1}O_7$	$Bi_{1.44}Mg_{0.34}Cu_{0.44}Nb_{1.4}(Ru_{0.1})O_{7-\delta}$ $Bi_{1.51}Mg_{0.38}Cu_{0.41}Nb_{1.4}Ru_{0.093}O_{7-\delta}$	–
$BMCNRu_{0.5}O$	$Bi_{1.5}Mg_{0.375}Cu_{0.375}NbRu_{0.5}O_7$	$^1Bi_{1.27}Mg_{0.38}Cu_{0.20}Nb(Ru_{0.5})O_{7-\delta}$	^2CuO (<1), $^3Bi_2Ru_2O_7$ (<15)
$BLi_{0.1}MCNRu_{0.05}O$	$Bi_{1.4}Li_{0.1}Mg_{0.375}Cu_{0.375}Nb_{1.45}Ru_{0.05}O_7$	$^1Bi_{1.40}(Li_{0.1})Mg_{0.42}Cu_{0.35}Nb_{1.45}(Ru_{0.05})O_{7-\delta}$/ $Bi_{1.42}Li_{0.094}Mg_{0.38}Cu_{0.42}Nb_{1.45}Ru_{0.041}O_{7-\delta}$	^2CuO (<1)
$BLi_{0.1}MCNRu_{0.1}O$	$Bi_{1.4}Li_{0.1}Mg_{0.375}Cu_{0.375}Nb_{1.4}Ru_{0.1}O_7$	$^1Bi_{1.39}(Li_{0.1})Mg_{0.40}Cu_{0.32}Nb_{1.4}(Ru_{0.1})O_{7-\delta}$	^2CuO (<1), $^3Bi_{4.3}Cu_{0.8}Nb_3O_{15}$ (<5)
$BLi_{0.1}MCNRu_{0.25}O$	$Bi_{1.4}Li_{0.1}Mg_{0.375}Cu_{0.375}Nb_{1.25}Ru_{0.25}O_7$	$^1Bi_{1.30}(Li_{0.1})Mg_{0.33}Cu_{0.28}Nb_{1.25}(Ru_{0.25})O_{7-\delta}$	^2CuO (<1), $^3Bi_2Ru_2O_7$ (<5), $^4RuO_2$ (<2)
$BLi_{0.1}MCNRu_{0.5}O$	$Bi_{1.4}Li_{0.1}Mg_{0.375}Cu_{0.375}NbRu_{0.5}O_7$	$^1Bi_{1.12}(Li_{0.1})Mg_{0.34}Cu_{0.17}Nb(Ru_{0.5})O_{7-\delta}$	^2CuO (<3), $^3Bi_2Ru_2O_7$ (<15)
$BLi_{0.2}MCNRu_{0.1}O$	$Bi_{1.3}Li_{0.2}Mg_{0.375}Cu_{0.375}Nb_{1.4}Ru_{0.1}O_7$	$^1Bi_{1.30}(Li_{0.2})Mg_{0.36}Cu_{0.27}Nb_{1.4}(Ru_{0.1})O_{7-\delta}$	^2CuO (<1)
$BLi_{0.2}MCNRu_{0.25}O$	$Bi_{1.3}Li_{0.2}Mg_{0.375}Cu_{0.375}Nb_{1.25}Ru_{0.25}O_7$	$^1Bi_{1.24}(Li_{0.2})Mg_{0.36}Cu_{0.20}Nb_{1.25}(Ru_{0.25})O_{7-\delta}$	^2CuO (<5), $^3RuO_2$ (<5)
$Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$			
$BMn_{0.75}NO$	$Bi_{1.5}Mn_{0.75}Nb_{1.5}O_7$	$Bi_{1.50}Mn_{0.83}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$/ $Bi_{1.56}Mn_{0.90}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$BLi_{0.1}MnNO$	$Bi_{1.4}Li_{0.1}Mn_{0.75}Nb_{1.5}O_7$	$Bi_{1.37}(Li_{0.1})Mn_{0.73}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$BLi_{0.2}MnNO$	$Bi_{1.3}Li_{0.2}Mn_{0.75}Nb_{1.5}O_7$	$Bi_{1.31}(Li_{0.2})Mn_{0.72}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$/ $Bi_{1.38}Li_{0.2}Mn_{0.76}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$BMnNRu_{0.1}O$	$Bi_{1.5}Mn_{0.75}Nb_{1.4}Ru_{0.1}O_7$	$Bi_{1.46}Mn_{0.77}Nb_{1.4}(Ru_{0.1})O_{7-\delta}$	–
$BMnNRu_{0.25}O$	$Bi_{1.5}Mn_{0.75}Nb_{1.25}Ru_{0.25}O_7$	$Bi_{1.38}Mn_{0.77}Nb_{1.25}(Ru_{0.25})O_{7-\delta}$ $Bi_{1.47}Mn_{0.79}Nb_{1.25}Ru_{0.125}O_{7-\delta}$	–
$BMnNRu_{0.5}O$	$Bi_{1.5}Mn_{0.75}NbRu_{0.5}O_7$	$Bi_{1.30}Mn_{0.71}Nb(Ru_{0.5})O_{7-\delta}$	–
$BLi_{0.1}MnNRu_{0.1}O$	$Bi_{1.4}Li_{0.1}Mn_{0.75}Nb_{1.4}Ru_{0.1}O_7$	$Bi_{1.40}(Li_{0.1})Mn_{0.71}Nb_{1.4}(Ru_{0.10})O_7$	–
$BLi_{0.1}MnNRu_{0.25}O$	$Bi_{1.4}Li_{0.1}Mn_{0.75}Nb_{1.25}Ru_{0.25}O_7$	$Bi_{1.44}(Li_{0.1})Mn_{0.76}Nb_{1.25}(Ru_{0.25})O_7$	–
$BLi_{0.1}MnNRu_{0.5}O$	$Bi_{1.4}Li_{0.1}Mg_{0.75}NbRu_{0.5}O_7$	$Bi_{1.25}(Li_{0.1})Mn_{0.72}Nb(Ru_{0.5})O_{5.55}$	–
$BLi_{0.2}MnNRu_{0.1}O$	$Bi_{1.3}Li_{0.2}Mn_{0.75}Nb_{1.4}Ru_{0.1}O_7$	$Bi_{1.35}(Li_{0.2})Mn_{0.75}Nb_{1.4}(Ru_{0.10})O_7$	–
$BLi_{0.2}MnNRu_{0.25}O$	$Bi_{1.3}Li_{0.2}Mn_{0.75}Nb_{1.25}Ru_{0.25}O_7$	$Bi_{1.34}(Li_{0.2})Mn_{0.75}Nb_{1.25}(Ru_{0.25})O_7$/ $Bi_{1.38}Li_{0.19}Mn_{0.78}Nb_{1.25}Ru_{0.21}O_7$	–
$BLi_{0.2}MnNRu_{0.5}O$	$Bi_{1.3}Li_{0.2}Mn_{0.75}NbRu_{0.5}O_7$	$^1Bi_{1.28}(Li_{0.2})Mn_{0.72}Nb(Ru_{0.5})O_7$	$^2Bi_2Ru_2O_7$

*цифры над составами соответствуют фазам на микрофотографиях (рисунки 3.11в, 3.12в)

В случае марганецсодержащих составов $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ установлено формирование однофазных образцов во всем исследуемом диапазоне концентраций лития и рутения ($x \leq 0.2$ и $y \leq 0.5$), исключением является состав с $x = 0.2$, $y = 0.50$, в котором присутствует примесь $Bi_2Ru_2O_7$ (рисунок 3.12) [293]. Как видно из микрофотографий, с увеличением содержания лития в составе происходит уплотнение керамики (рисунок 3.12в). На элементных картах наблюдается равномерное распределение элементов в керамике

(рисунок 3.12г). Таким образом, литий играет роль спекающей добавки и уменьшает температуру синтеза образцов от 1150 до 1100 °C в присутствии лития с x = 0.1 вплоть до 1050 °C при x = 0.2. Замещение ниобия рутением уменьшает параметры элементарной ячейки, а также, исходя из анализа СЭМ, приводит к увеличению размеров пор.

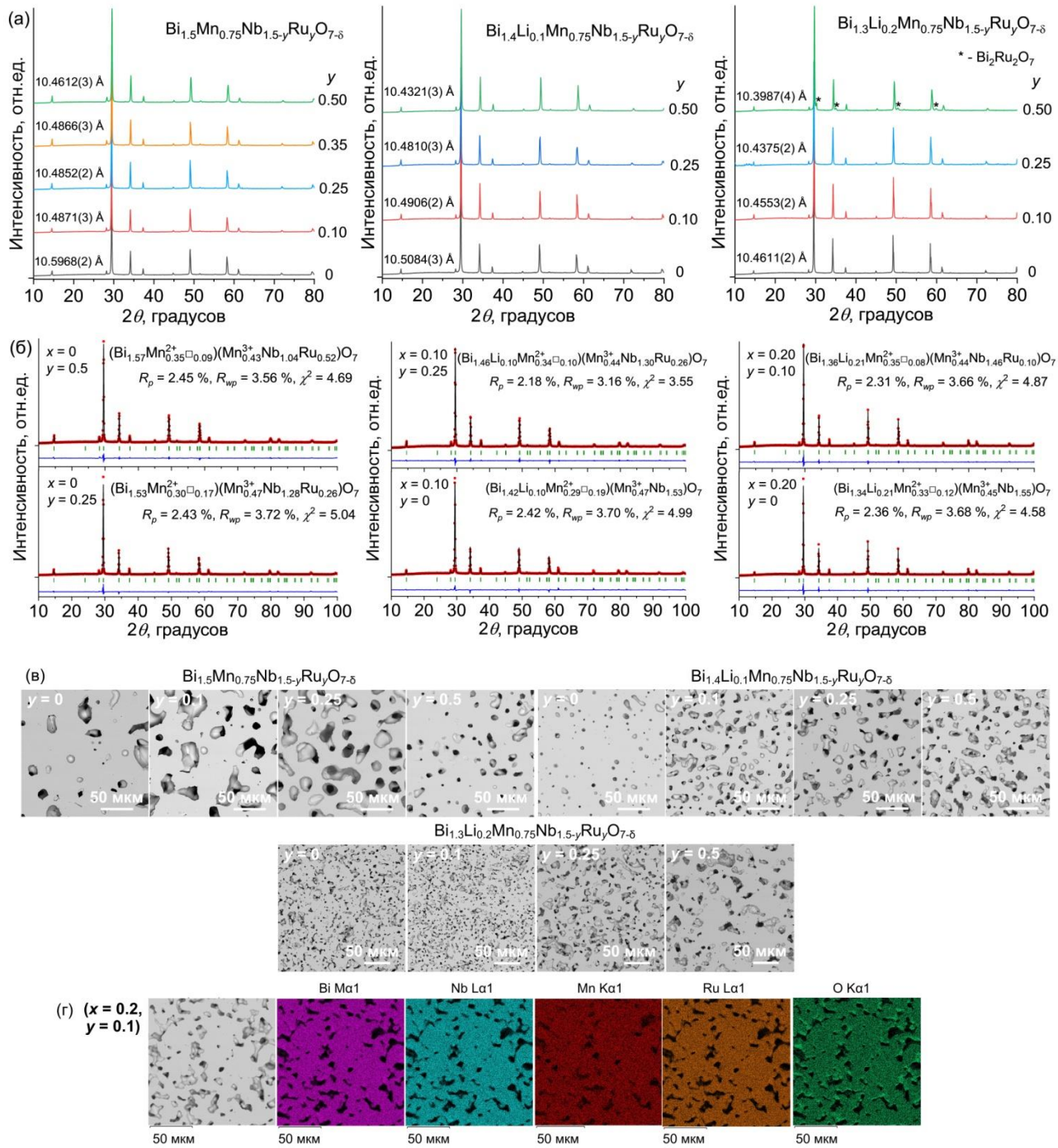


Рисунок 3.12 – (а) Рентгенограммы порошков $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$, (б) результаты полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвельда для наилучших моделей пирохлоров, (в) микрофотографии СЭМ соответствующих шлифов керамики в режиме BSE; (г) элементная карта для $BLi_{0.2}MnNRu_{0.1}O$ [293]; состав фаз представлен в таблице 3.6

По результатам EDX СЭМ анализа образцов установлено, что в полученных составах соотношение структурообразующих элементов (висмута, магния, меди, ниобия) близко к расчетному (таблица 3.6). При анализе локального состава образцов данным методом возникают ограничения по обнаружению лития и сложность в корректном определении содержания рутения вследствие близости энергий электронных переходов рутения и висмута. В литийсодержащих составах содержание меди в пирохлоре уменьшается и возрастает количество примеси CuO. Для составов с y = 0.25 в качестве примеси присутствует RuO_2 и значительное количество CuO, в случае более концентрированных составов – $Bi_2Ru_2O_7$. Уточнение брутто-состава однофазных образцов для всех рутенийсодержащих составов методом АЭС ИСП указало на отсутствие изменений состава в процессе синтеза (таблица 3.6). Брутто-состав, определенный методом рентгенофлуоресцентного анализа, соответствует рассчитанному (y = 0.35, $Bi_{1.47}Mg_{0.34}Cu_{0.35}Nb_{1.15}Ru_{0.32}O_{7-\delta}$). Емкость содопирования в случае медьсодержащих соединений ниже, чем для марганецсодержащих, и определяется возможностью существования марганца в разновалентном состоянии $Mn^{2+(3+)}$.

Таким образом, получены однофазные составы со структурой пирохлора или содержащие не более 2 ат. % примеси (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Составы однофазных образцов или содержащих 2 ат.% примеси (*)

Общая формула	x или M	Общая формула	x или M
$Bi_{1.5}Mg_{1-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$	0.25	$Bi_{1.5}Zn_{1-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$Bi_{1.5}Mg_{0.9-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$	0.25, 0.40	$Bi_{1.4}Zn_{0.9-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$	0.25
$Bi_{1.5}Mg_{1-x}Na_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$	0.10, 0.25	$Bi_{1.5}Zn_{1-x}Na_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$Bi_{1.5}Mg_{0.9-x}Na_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$	0.25, 0.40	$Bi_{1.4}Zn_{0.9-x}Na_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$	0.25
$Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}Cu_xNb_{1.6}O_{7-\delta}$	0.20, 0.40	$Bi_{1.3}M_{0.4}Zn_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	*Li, Na
$Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}Ni_xNb_{1.6}O_{7-\delta}$	0.40	$Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}Co_xNb_{1.6}O_{7-\delta}$	*0.2, 0.4, 0.6, 0.8
$Bi_{1.3}Li_{0.45}M_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	Al, Ga, In	$Bi_{1.5}Zn_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	Ga, In
$Bi_{1.3}Na_{0.45}M_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	Al, Ga	$Bi_{1.5}Mg_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	*Al, *Ga, *In
$Bi_{1.5}Mn_{0.75}Nb_{1.5-x}Ru_xO_{7-\delta}$	0.1, 0.25, 0.5	$Bi_{1.4}Li_{0.1}Mn_{0.75}Nb_{1.5-x}Ru_xO_{7-\delta}$	0.1, 0.25, 0.5
$Bi_{1.5}Zn_{0.9}Nb_{1.5-x}Ru_xO_{7-\delta}$	0.25	$Bi_{1.3}Li_{0.2}Mn_{0.75}Nb_{1.5-x}Ru_xO_{7-\delta}$	0.1, 0.25
$Bi_{1.5-x}Eu_xMg_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	0.1, 0.2	$Bi_{1.5-x}Eu_xMg_{0.5}Na_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	0.1, 0.2, 0.3
$Bi_{1.5-x}Ho_xMg_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	0.1	$Bi_{1.5-x}Ho_xMg_{0.5}Na_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	0.1, 0.2
$Bi_{1.5-x}Yb_xMg_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	0.1	$Bi_{1.5-x}Yb_xMg_{0.5}Na_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	0.1, 0.2

Рассчитанные значения параметров элементарной ячейки пирохлоров различных составов в большинстве случаев зависят от содержания висмута как более крупного катиона

как в исходных матрицах, а также распределения крупного катиона In^{3+} в *B* позиции структуры в $Bi_{1.3}(Li/Na)_{0.45}In_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5}(Mg/Zn)_{0.5}In_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (рисунок 3.13). При одинаковом содержании висмута параметры решетки зависят от размера содопанта и его распределения в структуре. 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)-замещенных 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 малыми по ионному радиусу *d* элементами (Ru^{4+}) матрицы Mn-замещенного ниобата висмута (рисунок 3.13).

Рассчитанные параметры решетки для теоретических моделей также близки полученным в эксперименте данным (таблица 3.8). Показано небольшое искажение кубической структуры при содопировании европием. Такое же искажение было обнаружено для висмутдефицитных титанатов пирохлоров [30].

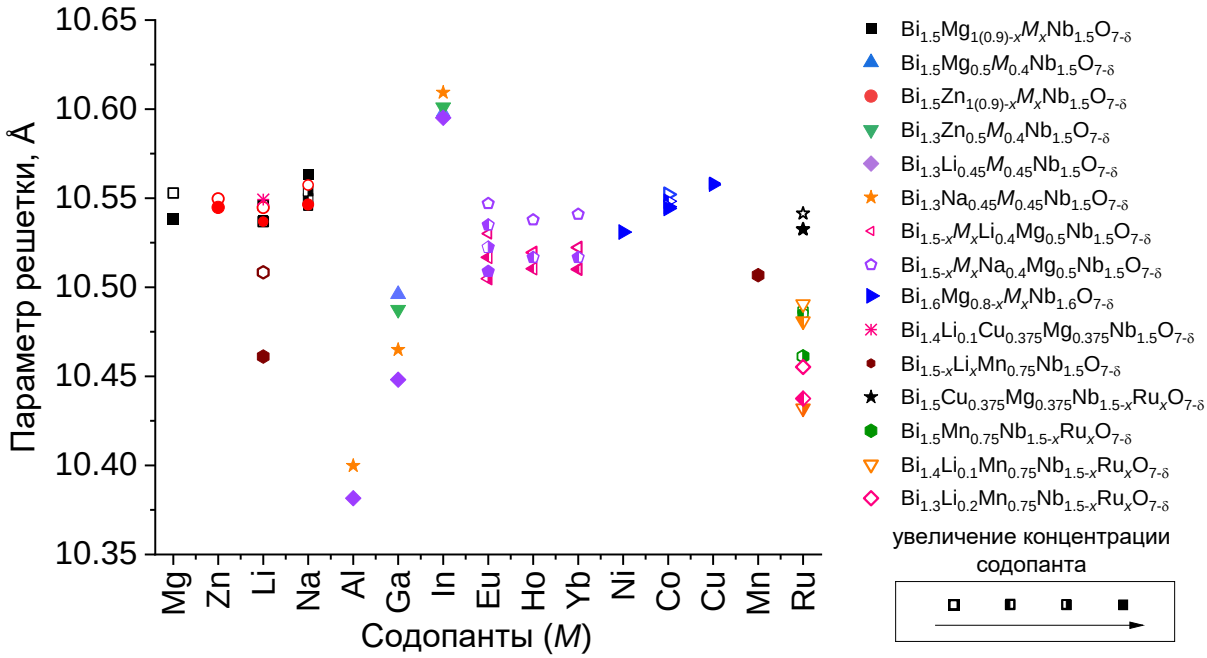


Рисунок 3.13 –Зависимость параметра элементарной ячейки от типа содопанта

Таблица 3.8 – Структурные параметры из DFT-PBE расчета и экспериментальных данных

Состав	Параметр решетки *a*, Å	Объем решетки, *V*, Å^3	Длины связей, Å		
			d(*A*–O$_{48f}$)	*d*(*A*–O$_{8a}$)	*d*(*B*–O$_{48f}$)
“$Bi_2Nb_2O_7$” ^{Расч}[255]	10.665	1213.061	2.659	2.309	2.045
$(Bi_{1.5}Mg_{0.5})(Nb_{1.5}Mg_{0.5})O_7^{расч}$ [255]	10.483	1152.011	2.574 (Bi) 2.661 (Mg) Усредн. 2.596	2.382 (Bi) 1.961 (Mg) Усредн. 2.277	1.989 (Nb) 2.134 (Mg) Усредн. 2.025
$(Bi_{1.5}Mg_{0.4})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.9}^{эксп}$ [255]	10.5529	1175.210	2.439	2.307	2.011
$(Bi_{1.5}Na_{0.5})(Nb_{1.5}Mg_{0.5})O_7^{расч}$ [255]	10.515	1162.534	2.577 (Bi) 2.718 (Na) Усредн. 2.612	2.288 (Bi) 2.2419 (Na) Усредн. 2.276	1.9934 (Nb) 2.122 (Mg) Усредн. 2.025
$(Bi_{1.5}Na_{0.4})(Nb_{1.5}Mg_{0.5})O_{6.7}^{эксп}$ [255]	10.5632	1178.65(4)	2.509	2.257	2.006
$(Bi_{1.5}Li_{0.5})(Nb_{1.5}Mg_{0.5})O_7^{расч}$ [289]	10.463	1145.430	2.550 (Bi) 2.720 (Li) Усредн. 2.593	2.342 (Bi) 2.036 (Li) Усредн. 2.266	1.988 (Nb) 2.122 (Mg) Усредн. 2.022
$(Bi_{1.5}Li_{0.4})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}^{эксп}$ [289]	10.5458(2)	1172.84	2.415	2.33(6)	1.990
$(BiEu_{0.5}Li_{0.5})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_7^{расч}$ [292]	*a* = 10.446, *b*=*c*=10.453	1141.460	2.565 (Bi) 2.667 (Li) 2.561 (Eu) Усредн. 2.560	2.314 (Bi) 2.125(Li) 2.309 (Eu) Усредн. 2.266	1.988 (Nb) 2.111 (Mg) Усредн. 2.019
$(BiEu_{0.5}Li_{0.5})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_7^{эксп}$	10.4868(1)	1153.265	2.682	2.270	1.976
$(BiEu_{0.5}Na_{0.5})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_7^{расч}$ [292]	*a* = 10.502, *b*=*c*=10.505	1158.847	2.589 (Bi) 2.678(Na) 2.587 (Eu) Усредн. 2.611	2.268 (Bi) 2.314 (Na) 2.249 (Eu) Усредн. 2.275	1.992 (Nb) 2.112 (Mg) Усредн. 2.022
$(BiEu_{0.5}Na_{0.5})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_7^{эксп}$	10.4986(3)	1157.162	2.639	2.273	2.001
$(Bi_{1.5}Li_{0.5})(Al_{0.5}Nb_{1.5})O_7^{расч}$	10.414	1129.467	2.617 (Bi) 2.690 (Li) Усредн. 2.635	2.307 (Bi) 2.110 (Li) Усредн. 2.258	1.994 (Nb) 1.928 (Al) Усредн. 1.978
$(Bi_{1.3}Li_{0.45})(Al_{0.45}Nb_{1.5})O_7^{эксп}$	10.3816(2)	1118.90	2.675	2.465	1.947
$(Bi_{1.5}Li_{0.5})(Ga_{0.5}Nb_{1.5})O_7^{расч}$	10.466	1146.435	2.610(Bi) 2.703 (Li) Усредн. 2.633	2.319 (Bi) 2.119 (Li) Усредн. 2.269	1.993 (Nb) 1.999 (Ga) Усредн. 1.995
$(Bi_{1.3}Li_{0.45})(Ga_{0.45}Nb_{1.5})O_7^{эксп}$	10.4481(2)	1140.54	2.645	2.370	1.984
$(Bi_{1.5}Li_{0.5})(In_{0.5}Nb_{1.5})O_7^{расч}$	10.599	1190.542	2.618(Bi) 2.735 (Li) Усредн. 2.647	2.358 (Bi) 2.121 (Li) Усредн. 2.299	1.991 (Nb) 2.184 (In) Усредн. 1.995
$(Bi_{1.3}Li_{0.45})(In_{0.45}Nb_{1.5})O_7^{эксп}$	10.5952(1)	1189.40	2.672	2.404	2.016
$(Bi_{1.5}Na_{0.5})(Al_{0.5}Nb_{1.5})O_7^{расч}$	10.465	1146.022	2.639 (Bi) 2.698 (Na) Усредн. 2.654	2.256 (Bi) 2.296 (Na) Усредн. 2.266	2.000 (Nb) 1.937 (Al) Усредн. 1.984
$(Bi_{1.3}Na_{0.45})(Al_{0.45}Nb_{1.5})O_7^{эксп}$	10.3998(2)	1124.80	2.681	2.335	1.950
$(Bi_{1.5}Na_{0.5})(Ga_{0.5}Nb_{1.5})O_7^{расч}$	10.517	1163.398	2.633(Bi) 2.711 (Na) Усредн. 2.653	2.269 (Bi) 2.302 (Na) Усредн. 2.277	1.999 (Nb) 2.001 (Ga) Усредн. 2.000
$(Bi_{1.3}Na_{0.45})(Ga_{0.45}Nb_{1.5})O_7^{эксп}$	10.4649(2)	1146.05	2.665	2.305	1.977
$(Bi_{1.5}Na_{0.5})(In_{0.5}Nb_{1.5})O_7^{расч}$	10.655	1209.683	2.645(Bi) 2.745 (Na) Усредн. 2.670	2.310 (Bi) 2.296 (Na) Усредн. 2.306	1.994 (Nb) 2.193 (In) Усредн. 2.044
$(Bi_{1.3}Na_{0.45})(In_{0.45}Nb_{1.5})O_7^{эксп}$	10.6093(1)	1194.15	2.686	2.372	2.016

3.2 Термическая стабильность соединений

Термическую стабильность полученных соединений исследовали на воздухе в диапазоне температур 25-1300 °C и в восстановительной среде $5H_2\%/N_2$ при 25-700 °C.

3.2.1 Термическая стабильность соединений на воздухе

Матрицы Mg(Zn)-замещенных ниобатов висмута стабильны на воздухе до 1263(1150) °C (рисунок 3.14). При плавлении на ДСК зависимостях регистрируются эндотермические эффекты, а на кривых ТГ – потеря массы. **Содопирование матриц *s* элементами (Li^+, Na^+)** приводит к снижению температуры плавления ($T_{пл}$) соединений (≈ на 100 °C) и она уменьшается с увеличением содержания содопанта, в большей степени для составов, содопированных литием (рисунок 3.14, 3.15) [255,289]. Mg-замещенные ниобаты висмута [255,289] плавятся при температурах выше на ~100 °C по сравнению с Zn-замещенными при одинаковой концентрации содопанта (рисунок 3.14, таблица 3.9).

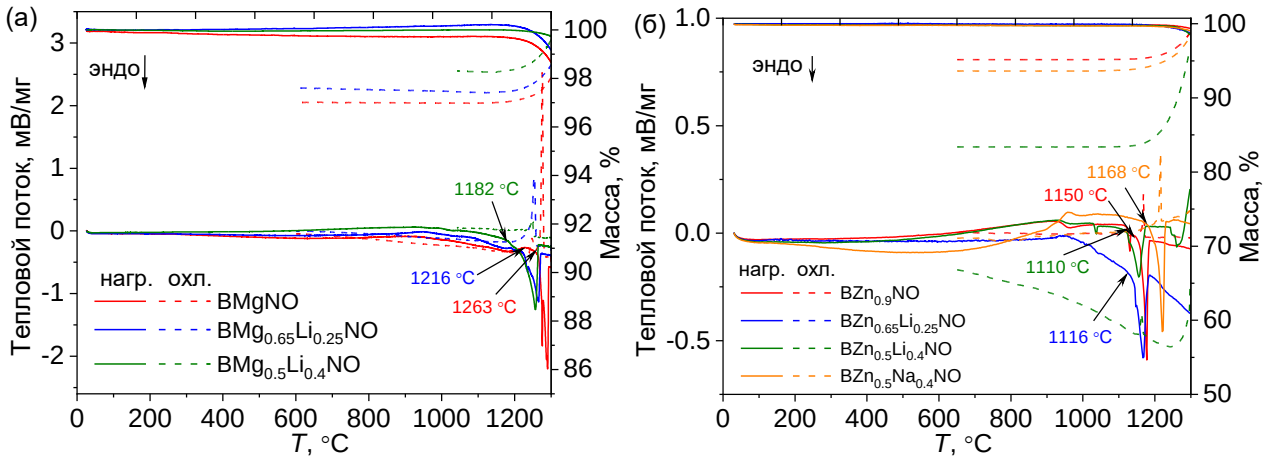


Рисунок 3.14 – ДСК и ТГ кривые для (а) матрицы $Bi_{1.5}MgNb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5}Mg_{0.9-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (x = 0.25, 0.4) [289], (б) матрицы $Bi_{1.5}Zn_{0.9}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.4}Zn_{0.65}Li_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, $Bi_{1.3}Zn_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Li, Na)

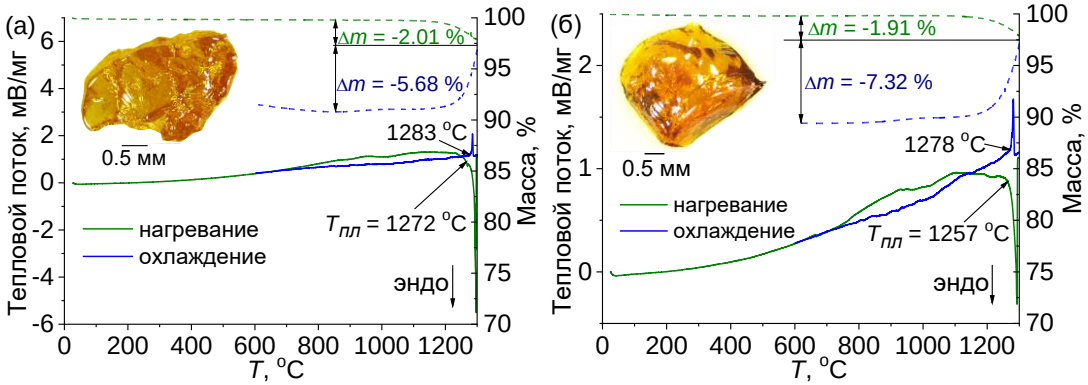
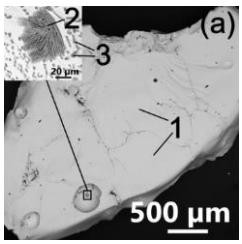


Рисунок 3.15 – ДСК и ТГ кривые для (а) $Bi_{1.5}Mg_{0.75}Na_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и (б) $Bi_{1.5}Mg_{0.5}Na_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ на воздухе (вставка – фотографии, полученные под оптическим микроскопом после ДСК-ТГ анализа) [255]

Таблица 3.9 – Температура плавления соединений по данным ДСК-ТГ анализа

Состав	$T_{пл}$, °C	Состав	$T_{пл}$, °C
$Bi_{1.5}MgNb_{1.5}O_7$ [289]	1263	$Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$	1150
$Bi_{1.5}Mg_{0.5}Li_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ [289]	1100	$Bi_{1.5}Mg_{0.65}Na_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ [255]	1272
$Bi_{1.5}Mg_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ [289]	1182	$Bi_{1.5}Mg_{0.5}Na_{0.40}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ [255]	1257
$Bi_{1.5-x}Eu_xMg_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (x = 0.1, 0.3, 0.5) [292]	≈ 1200	$Bi_{1.5-x}Eu_xMg_{0.5}Na_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (x = 0.1, 0.3, 0.5) [292]	> 1300
$Bi_{1.3}Li_{0.45}In_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	> 1300	$Bi_{1.5}Zn_{0.5}Ga_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	1160
$Bi_{1.3}Na_{0.45}In_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	> 1300	$Bi_{1.5}Zn_{0.5}In_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	> 1300
$Bi_{1.6}Mg_{0.4}Cu_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	1096	$Bi_{1.4}Zn_{0.65}Li_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	1116
$Bi_{1.6}Mg_{0.4}Ni_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	1261	$Bi_{1.3}Zn_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	1110
$Bi_{1.6}Mg_{0.6}Co_{0.2}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	1222	$Bi_{1.3}Zn_{0.5}Na_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	1168
$Bi_{1.6}Mg_{0.4}Co_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	1200	$Bi_{1.5}Mg_{0.375}Cu_{0.375}Nb_{1.4}Ru_{0.1}O_{7-\delta}$	> 1100
$Bi_{1.6}Mg_{0.2}Co_{0.6}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	1194	$Bi_{1.4}Li_{0.1}Mg_{0.375}Cu_{0.375}Nb_{1.4}Ru_{0.1}O_{7-\delta}$	950
$Bi_{1.6}Co_{0.8}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	1190	–	–

Для образцов $Bi_{1.5}Mg_{0.9-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$, $Bi_{1.5}Mg_{1-x}Na_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5}Mg_{0.9-x}Na_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ ($0 \le x \le 0.5$) после плавления и последующего охлаждения образуются поликристаллы, среди кроторых можно выделить отдельные монокристаллические фрагменты от 0.1 до 3 мм. Так, для $Bi_{1.5}Mg_{0.9-x}Na_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ с x = 0.25 и 0.4 после охлаждения сплава происходит кристаллизация фазы пирохлора висмутдефицитного состава $Bi_{1.28}Mg_{0.64}Na_{0.21}Nb_{1.5}O_7$ и $Bi_{1.17}Mg_{0.47}Na_{0.43}Nb_{1.5}O_7$ соответственно с примесью ниобата висмута (вставки на рисунке 3.15, рисунок 3.16). Образцы выглядят как прозрачные кристаллиты размером 3-4 мм [255]. Скорость охлаждения также влияет на размер получаемых кристаллитов. Так, при охлаждении образца $Bi_{1.5}Mg_{0.5}Li_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ со скоростью 5 °C/мин образуется плотно спеченная керамика с частицами размером 20-40 мкм, а при охлаждении 1 °C/мин – частицы размером 3 мм (рисунок А4 приложения А). То, что из расплава можно получить кристаллиты различных размеров позволяет сделать вывод, что структура пирохлора сложных составов устойчива вплоть до температуры плавления.

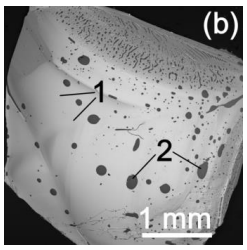


Состав по EDX анализу:

(1) $Bi_{1.28}Mg_{0.64}Na_{0.21}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$;

(2) $Mg_{1.09}Nb_2O_{6-\delta}$;

(3) $Mg_{3.94}Nb_2O_{9-\delta}$



Состав по EDX анализу:

(1) $Bi_{1.17}Mg_{0.47}Na_{0.43}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$;

(2) $Mg_{0.4}Nb_2O_{5-\delta}$

Рисунок 3.16 – Микрофотографии СЭМ в режиме BSE для (а) $Bi_{1.5}Mg_{0.75}Na_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и (б) $Bi_{1.5}Mg_{0.5}Na_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ после ДСК-ТГ анализа [255]

Допирование Zn-замещенной матрицы ниобата висмута *p* элементами (Ga, In) смещает температуру плавления пирохлоров в высокотемпературную область в ряду Ga, In, что вызвано увеличением энергией связи металл кислород в решетке ($E_{св}$(Ga-O) = 285(63) кДж/моль; $E_{св}$(In-O) = 360(21) кДж/моль)(рисунок 3.17, таблица 3.9).

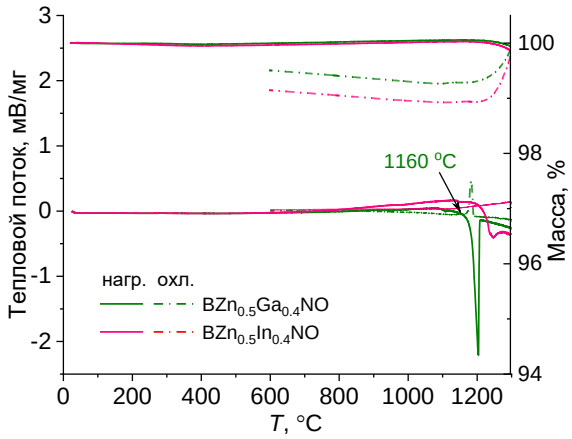


Рисунок 3.17 – ДСК и ТГ кривые для $Bi_{1.5}Zn_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Ga, In) [316,319]

При содопировании Mg-замещенной матрицы *d* элементами температуры, соответствующие плавлению, в ряду Cu-Co-Ni увеличиваются (1096 °C (Cu), 1216 °C (Co), 1261 °C (Ni) при x = 0.4 [295]) в связи с увеличением энергии связи содопанта с кислородом ($E_{св}$(Cu-O) = 343(63) кДж/моль; $E_{св}$(Co-O) = 368(21) кДж/моль; $E_{св}$(Ni-O) = 392(38) кДж/моль) (рисунок 3.18, таблица 3.9). Постепенное увеличение массы образцов в процессе нагревания может быть связано с окислением допантов Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}. Для содопированных рутением образцов $Bi_{1.5}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5}Ru_yO_{7-\delta}$ (x = 0, y = 0.1) температура плавления близка к температуре плавления исходной матрицы (1096 °C, рисунок 3.18а), а для литий-содопированных составов (x = 0.1, y = 0.1) она уменьшается до 950 °C (рисунок 3.18г).

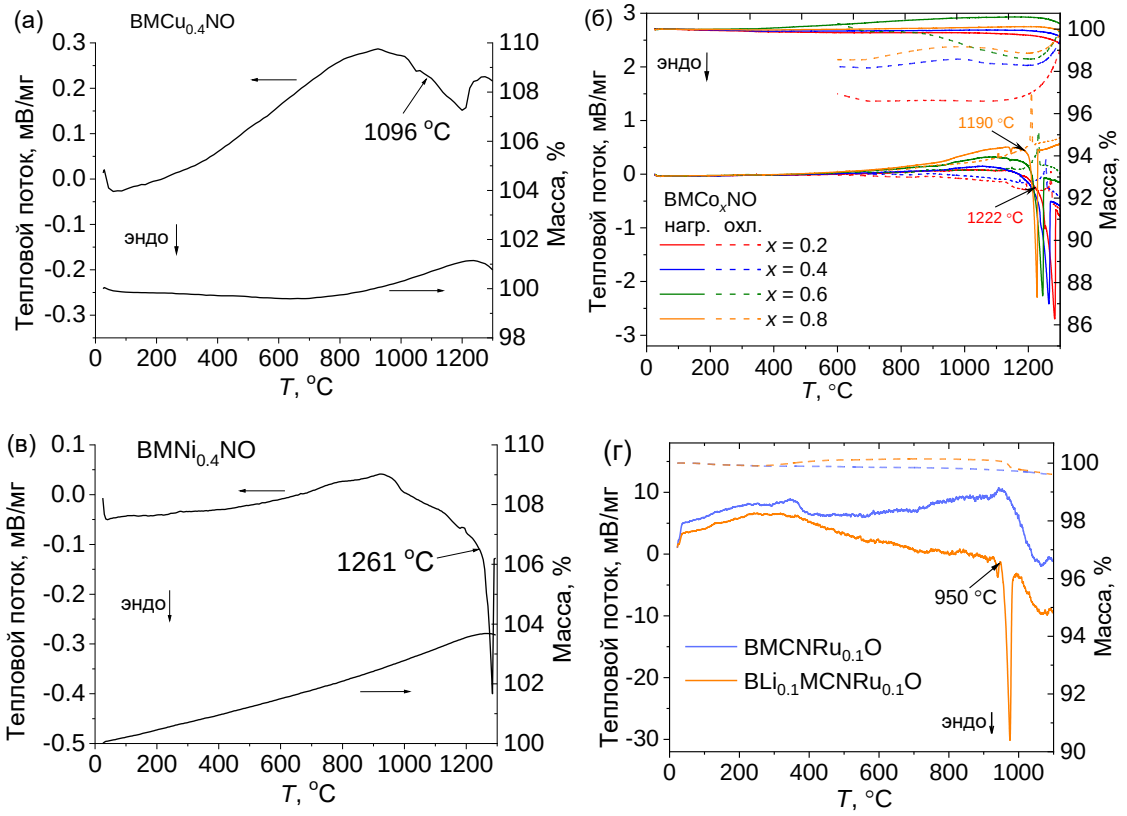


Рисунок 3.18 – ДСК и ТГ кривые для (а) $Bi_{1.6}Mg_{0.4}Cu_{0.4}Nb_{1.6}O_{7-\delta}$ [291], (б) $Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}Co_xNb_{1.6}O_{7-\delta}$, (в) $Bi_{1.6}Mg_{0.4}Ni_{0.4}Nb_{1.6}O_{7-\delta}$ [295,327] и (г) $Bi_{1.5}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5}Ru_yO_{7-\delta}$ в режиме нагревания

Для *s-p*-содопированных ниобатов висмута $Bi_{1.3}M_{0.45}In_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Li, Na) при нагревании образцов на кривых ДСК наблюдается слабый эндотермический эффект, за которым следует основной эндотермический эффект, сопровождаемый потерей массы (рисунок 3.19а). Этот процесс соответствует плавлению образца. При последующем охлаждении системы четкого экзотермического эффекта не наблюдается. На микрофотографии $Bi_{1.3}Li_{0.45}In_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, полученной на оптическом микроскопе, наблюдаются микрокристаллы фазы пирохлора (рисунок 3.19б).

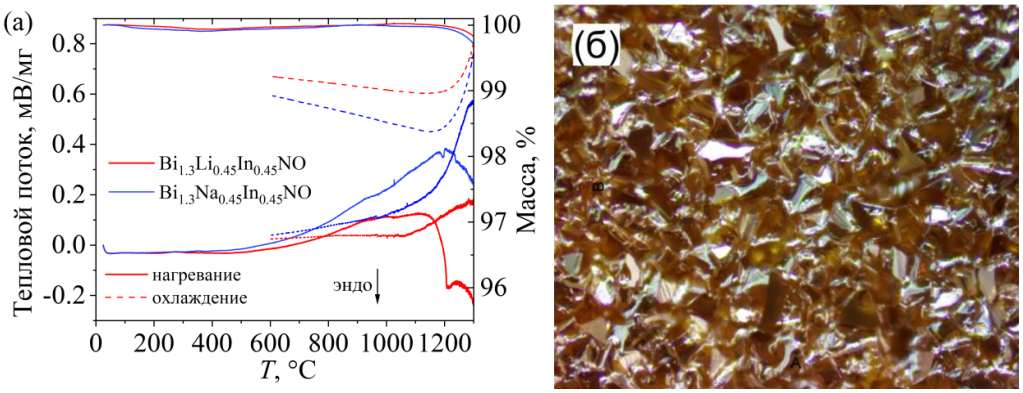


Рисунок 3.19 – ДСК и ТГ кривые для (а) $Bi_{1.3}M_{0.45}In_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Li, Na) на воздухе, (б) микрофотография $Bi_{1.3}Li_{0.45}In_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ после ДСК-ТГ анализа

Присутствие РЗ элементов в матрицах Mg-(Li/Na)-замещенных ниобатах висмута приводит к смещению температуры плавления в высокотемпературную область (рисунок 3.20а). Так для образцов $Bi_{1.4}M_{0.1}Na_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Eu, Ho, Yb) и $Bi_{1.2}Eu_{0.3}Na_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ на кривых ДСК наблюдается только начало плавления (1277 °C). При последующем охлаждении происходит формирование плотно спеченной фазы пирохлора висмутдефицитного состава из-за возможного испарения висмута из системы (рисунок 3.20б). На микрофотографиях СЭМ наблюдаются границы зерен кристаллитов.

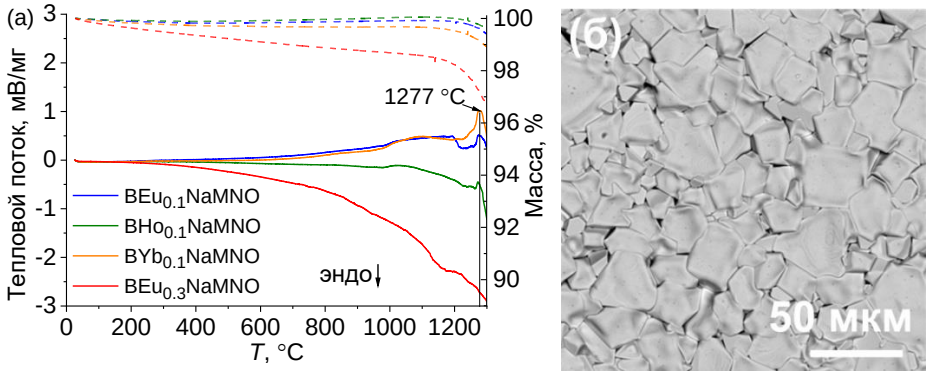


Рисунок 3.20 – (а) ДСК и ТГ кривые для $Bi_{1.4}M_{0.1}Na_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Eu, Ho, Yb) и $Bi_{1.2}Eu_{0.3}Na_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ [326] и (б) микрофотография СЭМ $Bi_{1.2}Eu_{0.3}Na_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ после ДСК анализа (EDX: $Bi_{1.05}Eu_{0.25}Na_{0.38}Mg_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$)

При сравнении термической стабильности двух серий образцов $Bi_{1.5-x}Eu_xM_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Li, Na; *x* = 0.1, 0.3, 0.5) на ДСК кривой для литийсодержащих составов наблюдается четкий эндотермический эффект, вызванный плавлением образца, а при последующем охлаждении экзотермический эффект, соответствующий кристаллизации основной фазы пирохлора (рисунок 3.21а) [292]. При допировании европием происходит смещение температуры плавления в высокотемпературную область до 1250 °C ($E_{св}$(Bi-O) = 343(6) кДж/моль; $E_{св}$(Eu-O) = 557(13) кДж/моль). В случае натрийсодержащих составов до 1300 °C четкого эндотермического эффекта не наблюдается, т.е. плавление происходит при температурах выше 1300 °C (рисунок 3.21б). После ДСК литийсодержащие составы представляют из себя довольно крупные кристаллиты, а в случае натрийсодержащих составов образуется спеченная керамика из более мелких частиц (рисунок 3.22). Состав образцов после ДСК анализа представлен в таблице А1 приложения А. Таким образом, натрийсодержащие составы являются более термически стабильными, чем литийсодержащие.

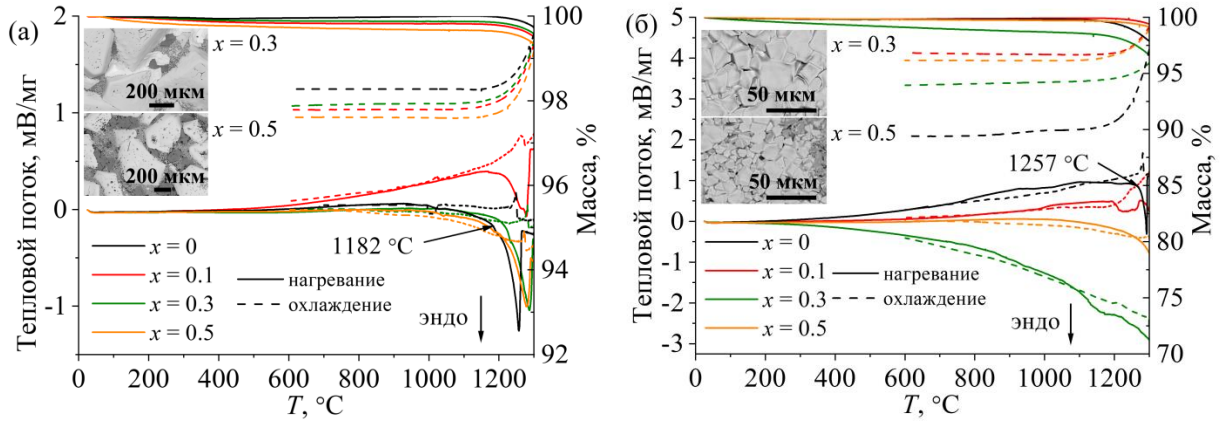


Рисунок 3.21 – (а) ДСК и ТГ кривые для $Bi_{1.5-x}Eu_xM_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Li (а), Na (б)). На вставке СЭМ микрофотографии в режиме BSE образцов после ДСК анализа [292], составы которых показаны в таблице А1 приложения А

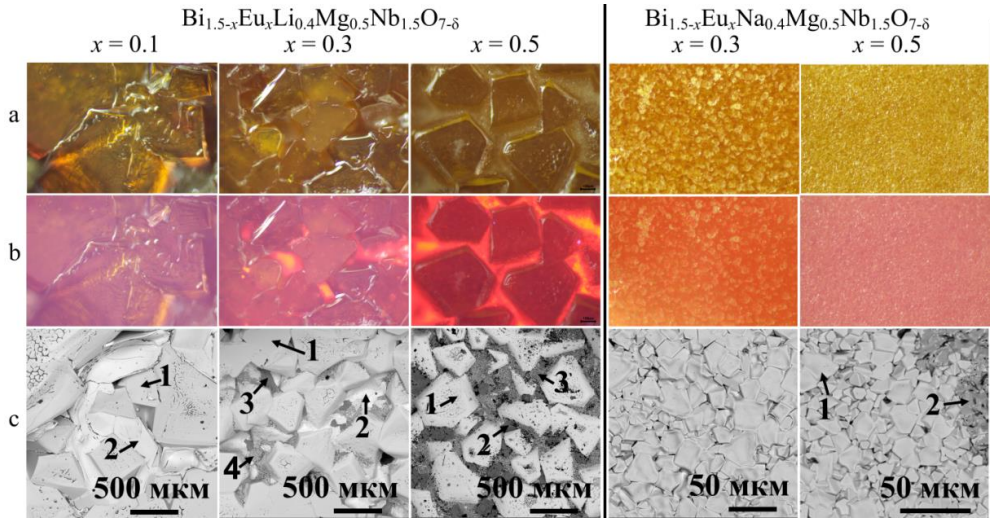


Рисунок 3.22 – Фотографии $Bi_{1.5-x}Eu_xLi_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5-x}Eu_xNa_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ после ДСК анализа (a) под действием видимого света и (b) под действием УФ-излучения; (c) микрофотографии СЭМ образцов в режиме BSE после ДСК-ТГ анализа [292]. Номера на микрофотографиях соответствуют фазам, представленным в таблице А1 приложения А

ДСК-ТГ исследования **для содопированных марганецзамещенных ниобатов висмута $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$** ($x = 0.1$ при $y = 0$, 0.1 и $x = 0.2$ при $y = 0.25$) проводили до 1100 °C. В данном диапазоне температур плавления образцов не происходит. В процессе нагревания образцов наблюдается потеря массы, по-видимому, обусловленная восстановлением структурного марганца Mn^{3+} в Mn^{2+} (рисунок 3.23). При последующем охлаждении происходит увеличение массы за счет окисления Mn^{2+} до Mn^{3+}. Изменение массы образцы при нагревании и охлаждении происходит с разной скоростью (за разный интервал времени), поскольку процесс окисления идет во времени, а спекание порошка приводит к затруднению окисления через границы зерен.

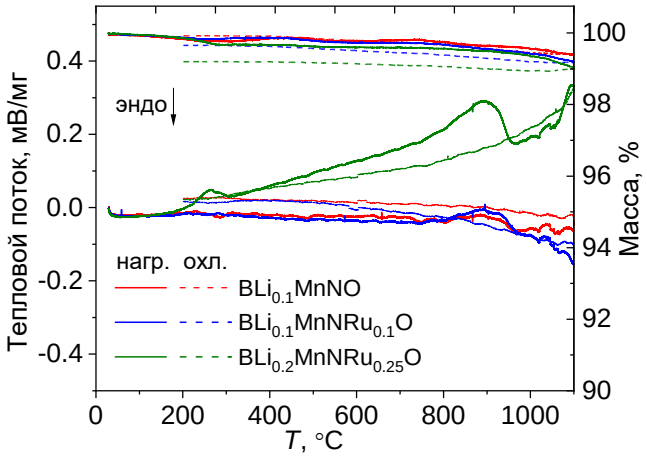


Рисунок 3.23 – ДСК и ТГ кривые для $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$

3.2.2 Термическая стабильность в восстановительной атмосфере $5H_2\%/N_2$

Для отдельных образцов $Bi_{1.3}Li_{0.45}In_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, $Bi_{1.5}Mg_{0.9-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (x = 0.25, 0.4) и $Bi_{1.4}M_{0.1}Li_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Eu, Ho, Yb) в виде сухого порошка выполнены ДСК исследования в восстановительной атмосфере $5\%H_2/N_2$ в температурном диапазоне 25-700 °C [289]. Согласно кривым ДСК, для всех составов широкий эндотермический эффект может наблюдаться в интервале температур до 400–500 °C, а масса остается постоянной (рисунок 3.24). Для $Bi_{1.5}Mg_{0.9-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.4}M_{0.1}Li_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ дальнейшее повышение температуры выше 400 °C способствует экзотермическому эффекту с резким падением массы (до 2 %, см. вставку на рисунке 3.24а), связанным с восстановлением катионов висмута до металлического состояния и испарением выделяющейся воды: $Bi_2O_3 + 3H_2 = 2Bi + 3H_2O\uparrow$. На рентгенограмме соединения $Bi_{1.5}Mg_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ после ДСК наблюдаются пики примесных фаз (рисунок 3.25). На микрофотографиях СЭМ наблюдается фаза металлического висмута в виде шариков размером 1.0–2.5 мкм (рисунок 3.25б), а фаза пирохлора имеет висмутдефицитный состав $Bi_{1.28}(Li_{0.4})Mg_{0.54}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$. В случае проведения ДСК-ТГ исследования до 400 °C состав фазы пирохлора сохраняется близким к исходному (рисунок 3.25в). Таким образом, можно сделать вывод о стабильности структуры пирохлора в восстановительной атмосфере до 400 °C.

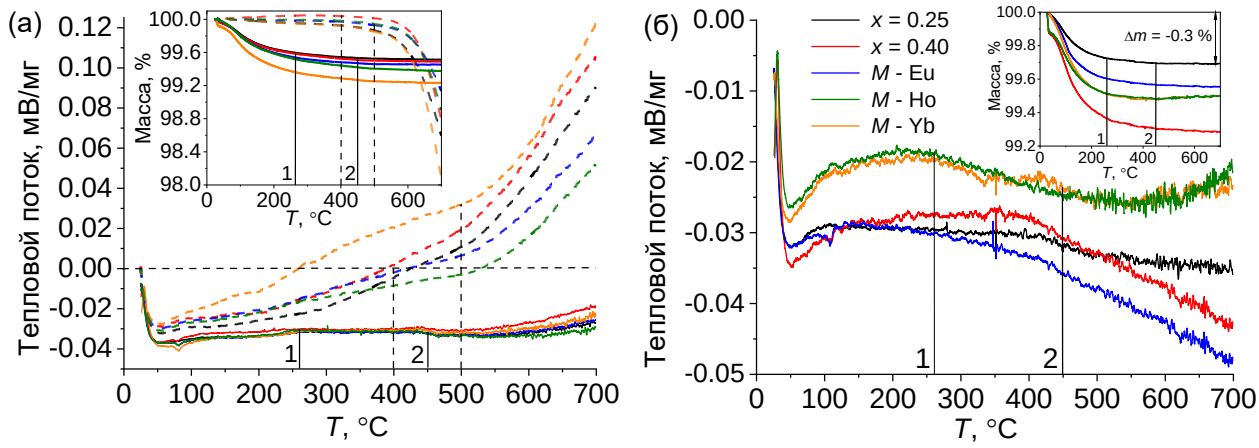


Рисунок 3.24 – ДСК и ТГ кривые для $Bi_{1.5}Mg_{0.9-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (x = 0.25, 0.4) и $Bi_{1.4}M_{0.1}LiMg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ в виде (а) сухих порошков в восстановительной атмосфере (5%H_2/N_2) (прерывистые линии); таблеток (а) и влажных порошков (б) (линии) на воздухе [289]

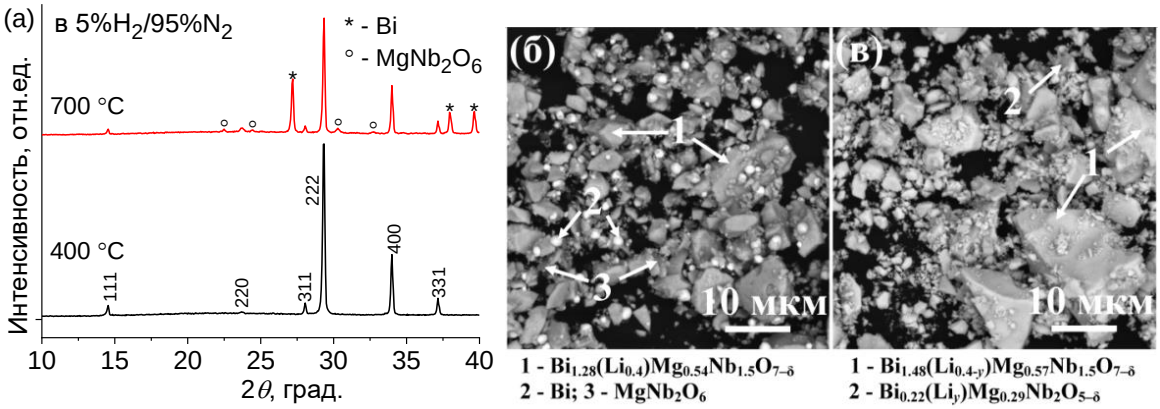


Рисунок 3.25 – (а) Рентгенограммы порошка $Bi_{1.5}Mg_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ после ДСК-ТГ до 400 и 700 °C в среде 5%H_2/N_2; микрофотографии СЭМ для соответствующего порошка после ДСК: (б) до 700 °C и (в) до 400 °C в среде 5%H_2/N_2 [289]

Для висмутдефицитного состава пирохлора $Bi_{1.3}Li_{0.45}In_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ резкой потери массы при исследовании до 700 °C не происходит (рисунок 3.26а). После ДСК-ТГ анализа на микрофотографии можно увидеть основную фазу пирохлора близкого к исходному составу, а также металлический висмут в форме сфер размером 1-2 мкм (рисунок 3.26б).

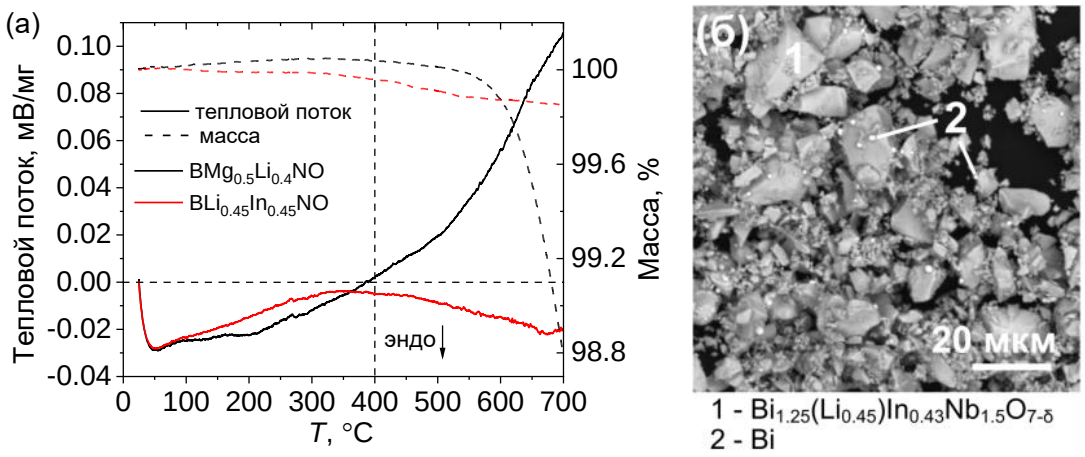


Рисунок 3.26 – (а) ДСК и ТГ кривые для $Bi_{1.5}Li_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$ и $Bi_{1.3}Li_{0.45}In_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ в среде $5H_2\%/N_2$, (б) микрофотография СЭМ для $Bi_{1.3}Li_{0.45}In_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ после ДСК-ТГ анализа в среде ($5H_2\%/N_2$) после 700 °C

3.2.3 Определение температуры удаления слабосвязанной воды из пирохлоров

Проведены ДСК-ТГ исследования на влажных таблетках и порошках составов $Bi_{1.5}Mg_{0.9-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (x = 0.25, 0.4) и $Bi_{1.4}M_{0.1}LiMg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Eu, Ho, Yb) в режиме нагревания 25-700 °C [289]. На кривых ДСК до 260 °C наблюдается явный эндотермический эффект, вызванный удалением поверхностной (слабосвязанной) воды (стадия 1, рисунок 3.24б). В том же температурном диапазоне происходит значительная потеря массы (примерно 0.2-0.5 %) (вставки на рисунке 3.24б). Переходный процесс фиксируется до ~450 °C до достижения равновесного состояния, соответствующего удалению структурной воды (стадия 2, рисунок 3.24б). При этом потеря массы составляет до ≈0.1 %. При температурах выше 450 °C наблюдаются экзо- и эндотермические эффекты (по отношению к равновесному состоянию) для таблетки и порошка соответственно (рисунок 3.24). Эти эффекты могут быть связаны с природой носителей заряда в катионных позициях A, деформацией многогранников и ионно-кислородной миграцией. Потеря массы остается неизменной в интервале температур 450-700 °C (вставки на рисунке 3.24).

3.3 Строение содопированных ниобатов висмута

Для исследования строения соединений были использованы методы рентгеноструктурного (РСА) анализа, нейтронографического и синхротронного анализов, NEXAFS спектроскопии, пикнометрии и теоретического DFT расчета.

По результатам рентгеноструктурного анализа, проведенного по методу Ритвельда, установлено распределение катионов-допантов по подрешеткам структуры пирохлора (таблица 3.10, рисунки 3.1, 3.4-3.6, 3.11, 3.12).

Таблица 3.10 – Распределение катионов в замещенных ниобатах висмута по данным рентгеноструктурного, нейтронографического и синхротронного анализов

x	Тип допанта	
содопирование *s* элементами (*M* – Li, Na) [254,255,289,315,317,328]		
0.25	$(Bi_{1.5}M_{0.25}Mg_{0.15}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.775}$	$(Bi_{1.47}M_{0.26}Zn_{0.26})(Zn_{0.42}Nb_{1.58})O_{6.965}$
0.4	$(Bi_{1.5}M_{0.4}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$	$(Bi_{1.41}M_{0.43}Zn_{0.16})(Zn_{0.38}Nb_{1.62})O_{6.919}$
содопирование *p* элементами (*M* – Ga, In) [316,318]		
0.4	$(Bi_{1.52}M_{0.19}\square_{0.29})(M_{0.19}Mg_{0.4}Nb_{1.41})O_{6.875}$	$(Bi_{1.46}Zn_{0.33}\square_{0.21})(M_{0.39}Zn_{0.15}Nb_{1.46})O_{6.9}$
допирование *s-p* элементами (*M* – Al, Ga, In) [321]		
0.45	$(Bi_{1.33}Li_{0.46}\square_{0.21})(M_{0.46}Nb_{1.54})O_{6.76}$	$(Bi_{1.33}Na_{0.46}\square_{0.21})(M_{0.46}Nb_{1.54})O_{6.76}$
содопирование *d* элементами (*M* – Cu, Co, Ni, Ru) [291,295,329]		
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	$(Bi_{1.5}Zn_{0.40}\square_{0.10})(Zn_{0.5}Nb_{1.25}Ru_{0.25})O_{6.775}$	–
содопирование *f* элементами (*M* – Eu, Ho, Yb) [292,326]		
x	$(Bi_{1.5-x}M_xLi_{0.4}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$	$(Bi_{1.5-x}M_xNa_{0.4}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$
содопирование *s-d* элементами (Li, Mn, Cu, Ru) [290,291,293,330,331]		
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	$*(Bi_{1.5-x}Li_xMn^{2+}_{0.25}\square_{0.25})(Mn^{3+}_{0.50}Nb_{1.5-y}Ru_y)O_7$	$*(Bi_{1.56-x}Li_xCu_{0.33}\square_{0.11-\delta})(Cu_{0.06}Mg_{0.39}Nb_{1.56-y}Ru_y)O_7$

* – условие полного заполнения позиций кислорода

В связи с неоднозначными данными РСА для уточнения распределения катионов-допантов Li^+, Na^+ и Cu^{2+} в Mg-содержащих ниобатах висмута получены их порошковые нейтронограммы и синхротронные картины дифракции, проведен их совместный полнопрофильный анализ (рисунок 3.27).

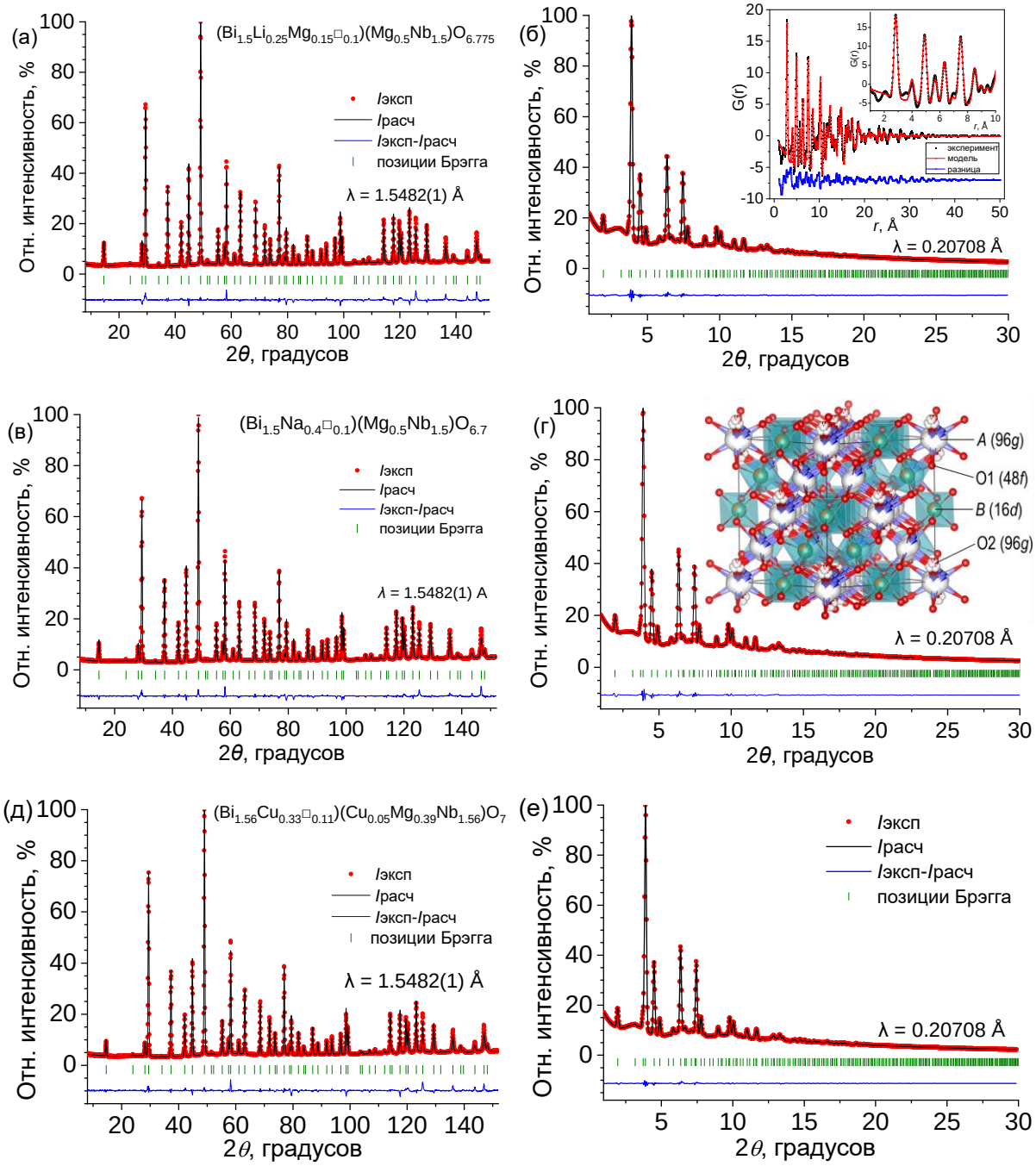


Рисунок 3.27 – Графическое представление результатов структурного анализа по Ритвельду при одновременном моделировании нейтронограмм (а, в, д) и картин SXRD (б, г, е) для моделей $(Bi_{1.5}Li_{0.25}Mg_{0.15}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.775}$ [289](а, б) и $(Bi_{1.5}Na_{0.4}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$ [255](в, г) и $(Bi_{1.56}Cu_{0.33}\square_{0.11})(Cu_{0.05}Mg_{0.39}Nb_{1.56})O_7$ [291](д, е). Полученная и моделированная функция парного распределения (вставка на (б)). Структура для модели $(Bi_{1.5}Na_{0.4}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$ (вставка на (г))

Установлено, что **крупные катионы *s* и *f* элементов Li^+, Na^+, Eu^{3+}, Ho^{3+}, Yb^{3+}** в структуре пирохлора $Bi_{1.4}(Li/Na)_{0.25}Zn_{0.65}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, $Bi_{1.3}(Li/Na)_{0.4}Zn_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, $Bi_{1.3}(Li/Na)_{0.45}M_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Al, Ga, In), $Bi_{1.5-x}(Eu/Ho/Yb)_xMg_{0.5}(Li/Na)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$,

$Bi_{1.5}Mg_{1(0.9)-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5}Mg_{1(0.9)-x}Na_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ распределяются в позициях висмута [255,289,292,332], катионы *p* элементов Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+} – в позициях ниобия, а катионы Mg^{2+} и Zn^{2+} при низкой концентрации допанта (x = 0.25) – в позициях Bi (37.5 %) и Nb (62.5 %) (таблица 3.10). В работах [52,55,56,58,59] показано образование тройных пирохлоров Bi_2MNbO_7 (*M* – Al, Ga, In), что указывает на распределение атомов допантов алюминия, галлия и индия в позициях ниобия.

Распределение содопантов и заместителей по подрешеткам подтверждается теоретическим DFT расчетом: рассчитанные энтальпии образования ΔH пирохлоров при содопировании имеют более низкие значения для моделей с катионами Li^+ и Na^+ в *A* позициях структуры (таблица 3.11) [328,333]. Это обусловлено как размерным фактором [31], так и зарядовым состоянием атомов-заместителей.

Таблица 3.11 – Энтальпии образования различных моделей содопированных пирохлоров по теоретическим DFT расчетам

Модель	ΔH_f/*N*атомов, эВ/атом	Модель	ΔH_f/*N*атомов, эВ/атом
“$Bi_2Nb_2O_7$”	-2.30 [255]	$(Bi_{1.5}Mg_{0.5})(Nb_{1.5}Mg_{0.5})O_7$	-2.58 [255]
$(Bi_{1.5}Li_{0.5})(Nb_{1.5}Li_{0.5})O_7$	-2.34 [289]	$(Bi_{1.5}Na_{0.5})(Nb_{1.5}Na_{0.5})O_7$	–2.33 [255]
$(Bi_{1.5}Li_{0.5})(Nb_{1.5}Mg_{0.5})O_7$	**-2.47** [289]	$(Bi_{1.5}Na_{0.5})(Nb_{1.5}Mg_{0.5})O_7$	**–2.46** [255]
$(Bi_{1.5}Mg_{0.5})(Nb_{1.5}Li_{0.5})O_7$	-2.44 [289]	$(Bi_{1.5}Mg_{0.5})(Nb_{1.5}Na_{0.5})O_7$	–2.45 [255]
$(Bi_{1.5}Li_{0.5})(Nb_{1.5}Al_{0.5})O_7$	**-2.59** [321]	$(Bi_{1.5}Al_{0.5})(Nb_{1.5}Li_{0.5})O_7$	-2.47 [321]
$(Bi_{1.5}Li_{0.5})(Nb_{1.5}Ga_{0.5})O_7$	**-2.46** [321]	$(Bi_{1.5}Ga_{0.5})(Nb_{1.5}Li_{0.5})O_7$	-2.37 [321]
$(Bi_{1.5}Li_{0.5})(Nb_{1.5}In_{0.5})O_7$	**-2.43** [321]	$(Bi_{1.5}In_{0.5})(Nb_{1.5}Li_{0.5})O_7$	-2.37 [321]
$(Bi_{1.5}Na_{0.5})(Nb_{1.5}Al_{0.5})O_7$	**-2.58** [321]	$(Bi_{1.5}Al_{0.5})(Nb_{1.5}Na_{0.5})O_7$	-2.47 [321]
$(Bi_{1.5}Na_{0.5})(Nb_{1.5}Ga_{0.5})O_7$	**-2.45** [321]	$(Bi_{1.5}Ga_{0.5})(Nb_{1.5}Na_{0.5})O_7$	-2.38 [321]
$(Bi_{1.5}Na_{0.5})(Nb_{1.5}In_{0.5})O_7$	**-2.42** [321]	$(Bi_{1.5}In_{0.5})(Nb_{1.5}Na_{0.5})O_7$	-2.38 [321]
$(BiEu_{0.5}Li_{0.5})(Nb_{1.5}Mg_{0.5})O_7$	**-2.67** [292]	$(BiEu_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1.5}Mg_{0.5})O_7$	**-2.66** [292]
$(Bi_{1.5}Cu_{0.5})(Nb_{1.5}Mg_{0.5})O_7$	**-2.37** [291]	$(Bi_{1.5}Mg_{0.5})(Nb_{1.5}Cu_{0.5})O_7$	-2.35 [291]
$(Bi_{1.5}Cu_{0.5})(Mg_{0.5}NbRu_{0.5})O_7$	**-2.10** [290]	$(BiLi_{0.5}Cu_{0.5})(Mg_{0.5}NbRu_{0.5})O_7$	**-2.05**
$(Bi_{1.5}Mn_{0.5})(Nb_{1.5}Mn_{0.5})O_7$	**-2.35** [293]	$(Bi_{1.5}Mn_{0.5})(Mn_{0.5}NbRu_{0.5})O_7$	**-2.10** [293]
$(BiLi_{0.5}Mn_{0.5})(Mn_{0.5}NbRu_{0.5})O_7$	**-2.18** [293]	-	-

При содопировании *p* элементами Mg(Zn)-замещенных ниобатов висмута распределение допантов неоднозначно: в Mg-замещенных составах катионы Ga^{3+} и In^{3+} локализуются в одинаковых долях в *A* и *B* позициях структуры пирохлора, а в Zn-

замещенных составах – в позициях *B*, а катионы Zn^{2+} занимают как в *A* (69 %), так и в *B* (31 %) позициях (таблица 3.10) [316,318]. Такое различие в распределении может быть вызвано природой структурообразующих катионов, в частности более высоким ионным радиусом Zn^{2+} (0.74 Å, КЧ = 6) относительно Mg^{2+} (0.72 Å, КЧ = 6) [31].

При содопировании катионами *d* элементов (Cu^{2+}, Co^{2+}) Mg-замещенных ниобатов висмута наблюдается одинаковая тенденция в распределении содопантов в структуре: распределение в позициях висмута при низком их содержании (x = 0.2) совместно с катионами Mg^{2+}; полное заполнение позиций висмута и постепенное распределение в позициях ниобия при увеличении концентрации содопанта (x = 0.4, 0.6-0.8 (Co)) (таблица 3.10) [334]. Этот факт также подтверждается DFT расчетом термодинамической стабильности структуры (таблица 3.11). **В случае допирования никелем** ввиду его маленького ионного радиуса (0.690 Å, КЧ = 6, [31]) относительно катионов Mg^{2+}, катионы Ni^{2+} занимают позиции ниобия (x = 0.2, 0.4), а катионы Mg^{2+} перераспредяются по обеим подрешеткам структуры до полного заполнения позиций кислорода (таблица 3.10).

Из таблицы 3.10 следует, что в большинстве случаев присутствуют вакансии в *A* позициях структуры пирохлора (5-14.5 %) и в O' позициях (1-4 %). Подобное поведение характерно и для других замещенных ниобатов висмута: в $(Bi_{1.5}Zn_{0.4})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.9}$ атомы цинка преимущественно распределяются в позициях ниобия с сохранением 9 % вакансий в позициях висмута [61], в $(Bi_{1.721}Fe_{0.19}\square_{0.09})(Fe_{0.866}Nb_{1.134})O_7$ – 4.5 % [50], в $(Bi_{1.6}Mn^{2+}_{0.4})(Mn^{3+}_{0.8}Nb_{1,2})O_7$ – 0 % [49], в $(Bi_{0.833}Mg_{0.11}\square_{0.06})_2(Mg_{0.24}Nb_{0.76})_2O_7$ – 6 % [53], в $(Bi_{0.833}Ni_{0.125}\square_{0.04})_2(Mg_{0.25}Nb_{0.75})_2O_7$ – 4 % [53], в $(Bi_{0.835}Mg_{0.085}\square_{0.08})_2(Mg_{0.235}Nb_{0.765})_2O_7$ – 8 % [199], в $(Bi_{0.825}Ni_{0.125}\square_{0.05})_2(Mg_{0.25}Nb_{0.75})_2O_7$ – 5 % [199]. Таким образом, замещенные ниобаты висмута со структурой типа пирохлора устойчивы при значительной доле вакансий в позициях висмута.

Отличительными от вышеуказанных являются **Zn-замещенные содопированные *s* элементами** составы $Bi_{1.4}(Li/Na)_{0.25}Zn_{0.65}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.3}(Li/Na)_{0.4}Zn_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, в которых происходит полное заполнение позиций *A* и сохраняется небольшое количество вакансий в O' позициях (≈1 %) (таблица 3.10). **Для Mn-замещенных *s-d*-содопированных составов** наблюдается полное заполнение позиций кислорода O' и постепенное снижение содержания вакансий в позициях *A* за счет разновалентности катионов марганца Mn^{2+}/Mn^{3+}.

Распределение катионов Li^+ и Ru^{4+} в Mg-Cu- и Mn-замещенных *s-d* содопированных ниобатах висмута определяется ионными радиусами катионов: Li^+ (0.92 Å, КЧ = 8, [31]) в позициях *A*, как и для вышеперечисленных пирохлоров и титанатов висмута, Ru^{4+} (0.62 Å, КЧ = 6) – в позициях *B*. Существование рутената висмута $Bi_2Ru_2O_7$ также подтверждает данное распределение.

Для всех исследованных твердых растворов характерно смещение атомов *A* из своих идеальных позиций 16*c* в 96*h* или 96*g* и атомов кислорода O' из 8*a* в 32*e* позиции (таблицы А2, А3 приложения А).

Вывод: Наличие вакансий в *A* и кислородных позициях структуры пирохлора характерно для составов, содопированных *s*, *p* и *f* элементами. В случае *d*-содопированных составов происходит полное заполнение кислородных позиций, но при этом существуют вакансии в *A* позициях.

Поскольку в исследуемых составах присутствуют катионы, проявляющих различные степени окисления (медь, марганец, рутений, кобальт, европий и др.), для ряда составов проведено исследование края поглощения методом NEXAFS спектроскопии (рисунок 3.28).

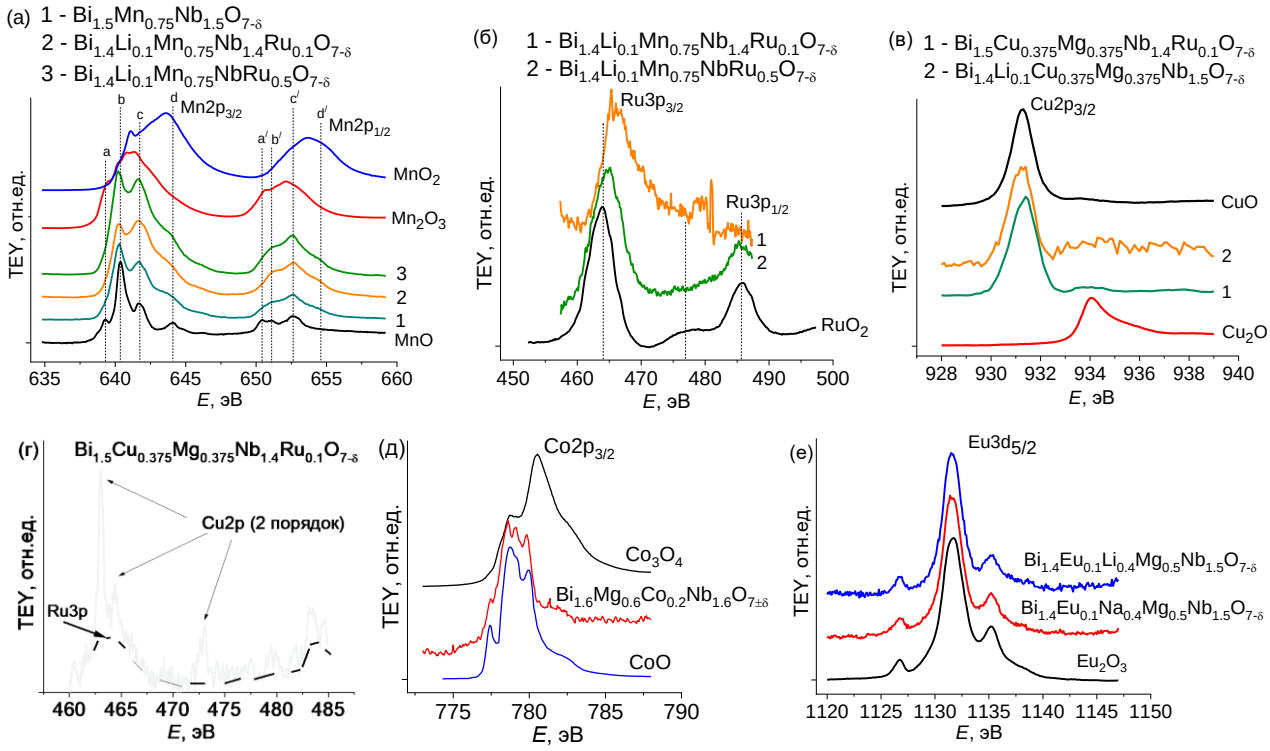


Рисунок 3.28 – NEXAFS спектры Mn2p (а) и Ru3p (б) для Mn-содержащих образцов; Cu2p (в) и Ru3p (г) для Mg-Cu-содержащих образцов; Co2p (д) и Eu3d (е) для Co- и Eu-содержащих соединений в сравнении со спектрами для оксидов [329]

В $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ установлено состояния марганца Mn^{2+} и Mn^{3+}. Из сравнения Mn2p-спектров соединений со спектрами оксидов видно, что форма спектров и энергетическое положение основных пиков (б-г) во всех приведенных спектрах соединений совпадает со Mn2p спектрами MnO и Mn_2O_3 (рисунок 3.28). Это дает основания полагать, что атомы марганца в исследуемых образцах присутствуют в виде Mn^{2+} и Mn^{3+}. Спектры рутения для образцов похожи на спектры оксида RuO_2, но сдвинуты на 0.6 эВ в сторону больших энергий. Возможно, что электронное состояние атомов рутения в этих образцах схоже с

состоянием атомов рутения в оксиде и их зарядовое состояние близко к +4. Сдвиг может быть связан с тем, что зарядовое состояние атомов Ru в твердых растворах отличается вследствие отличающегося полиэдрического кислородного окружения.

Для уточнения распределения катионов $Mn^{2+(3+)}$ по позициям, а также наличия вакансий в A_2O' подрешетке были измерены пикнометрические плотности Mn-замещенных образцов и сравнены с рентгенографическими плотностями для различных моделей распределения катионов по подрешеткам структуры пирохлора (таблица 3.12). Данный метод определения катионного распределения по структурным позициям успешно был использован нами ранее при исследовании Fe-, Cu-, Zn- и Cr-содержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора [38,39,335–337].

Таблица 3.12 – Пикнометрические $\rho_{пикн}$ и рентгенографические $\rho_{рент}$ плотности для различных моделей распределения катионов по подрешеткам структуры пирохлора [293]

Состав	Структурная модель	Доля Mn^{2+} в *A* позиции	$\rho_{рент}$, г/см^3	$\rho_{пикн}$, г/см^3
$Bi_{1.5}Mn_{0.75}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	**I** – $(Bi_{1.5}Mn^{2+}_{0.25}\square_{0.25})(Mn^{3+}_{0.50}Nb_{1.50})O_7$	0.33	6.94	6.97(2)
	II – $(Bi_{1.47}Mn^{3+}_{0.21}\square_{0.32})(Mn^{3+}_{0.53}Nb_{1.47})O_7$	0	6.84	
$Bi_{1.5}Mn_{0.75}NbRu_{0.5}O_{7-\delta}$	I – $(Bi_{1.50}Mn^{2+}_{0.25}\square_{0.25})(Mn^{3+}_{0.50}NbRu^{4+}_{0.5})O_{6.75}$	0.33	7.03	7.38(2)
	II – $(Bi_{1.57}Mn^{2+}_{0.35}\square_{0.09})(Mn^{3+}_{0.43}Nb_{1.04}Ru^{4+}_{0.52})O_7$	0.44	7.33	
	III – $(Bi_{1.53}Mn^{3+}_{0.29}\square_{0.18})(Mn^{3+}_{0.47}Nb_{1.02}Ru^{4+}_{0.51})O_7$	0	7.18	
$Bi_{1.3}Li_{0.2}Mn_{0.75}Nb_{1.4}Ru_{0.1}O_{7-\delta}$	I – $(Bi_{1.30}Li_{0.20}Mn^{2+}_{0.25}\square_{0.25})(Mn^{3+}_{0.50}Nb_{1.40}Ru^{4+}_{0.10})O_{6.75}$	0.33	6.54	6.84(2)
	II – $(Bi_{1.36}Li_{0.21}Mn^{2+}_{0.35}\square_{0.09})(Mn^{3+}_{0.43}Nb_{1.46}Ru^{4+}_{0.10})O_7$	0.44	6.81	
	III – $(Bi_{1.32}Li_{0.20}Mn^{3+}_{0.29}\square_{0.18})(Mn^{3+}_{0.47}Nb_{1.43}Ru^{4+}_{0.10})O_7$	0	6.68	
$Bi_{1.3}Li_{0.2}Mn_{0.75}Nb_{1.25}Ru_{0.25}O_{7-\delta}$	I – $(Bi_{1.30}Li_{0.20}Mn^{2+}_{0.25}\square_{0.25})(Mn^{3+}_{0.50}Nb_{1.25}Ru^{4+}_{0.25})O_{6.75}$	0.33	6.57	6.96(2)
	II – $(Bi_{1.37}Li_{0.21}Mn^{2+}_{0.38}\square_{0.04})(Mn^{3+}_{0.41}Nb_{1.32}Ru^{4+}_{0.26})O_7$	0.48	6.93	
	III – $(Bi_{1.34}Li_{0.21}Mn^{3+}_{0.32}\square_{0.14})(Mn^{3+}_{0.46}Nb_{1.29}Ru^{4+}_{0.26})O_7$	0	6.75	

□ – вакансия

Для исходной матрицы $Bi_{1.5}Mn_{0.75}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ рассмотрены варианты с полным заполнением позиций кислорода, но в первом случае (I) – катионы Mn^{2+} в позициях висмута, а Mn^{3+} в позициях ниобия, а во втором случае (II) – атомы Mn^{3+} распределены по обеим подрешеткам. Как видно из таблицы 3.12, величина пикнометрической плотности близка к величине рентгенографической плотности для варианта (I) распределения катионов. Этот результат следует из ионных радиусов катионов марганца ($r(Mn^{2+}{}_{вс})$ = 0.83 Å и $r(Mn^{3+}{}_{вс})$ = 0.645 Å при КЧ = 6, $r(Mn^{2+})$ = 0.96 Å при КЧ = 8) [31], где более вероятно распределение крупных катионов Mn^{2+} в подрешетке висмута, а малых катионов $Mn^{3+}{}_{вс}$ в подрешетке ниобия. Для Li-Ru-содопированных Mn-замещенных ниобатов висмута были рассмотрены три варианта: I – распределение катионов Mn^{2+} и Mn^{3+} как в исходной матрице, II –

распределение катионов Mn^{2+} и Mn^{3+} по подрешеткам A_2O' и B_2O_6 соответственно и полным заполнением позиций кислорода, III – катионы Mn^{3+} в обеих подрешетках и полное заполнение позиций кислорода. Для всех составов II вариант является наиболее вероятным [338]. Такое же распределение катионов было показано в работе [49]. Как видно из таблицы 3.12, происходит постепенное уменьшение содержания вакансий в позициях *A*. По теоретическим расчетам содержания вакансий в структуре, структура пирохлора может быть получена для $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ до y = 0.75, 0.55 и 0.35 при x = 0, 0.1 и 0.2 соответственно (рисунок А5 приложения А). Отсюда для состава с x = 0.2 и y = 0.5 формируется примесная фаза $Bi_2Ru_2O_7$.

NEXAFS спектр Cu2p в твердых растворах $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ коррелирует со спектром Cu2p для CuO, следовательно медь находится в виде Cu^{2+} (рисунок 3.28в) [329,339].

После установления зарядового состояния катионов переходных элементов и распределения катионов по подрешеткам структуры пирохлора становится возможным определение усредненных ионных радиусов в катионных позициях и соотношение r_A/r_B, которое варьируется в области 1.45-1.75 (рисунок 3.29). Данные величины входят в область стабильности структуры пирохлора (1.46 $r_A/r_B \leq$ 1.80 для $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$), тогда как для $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$ область стабильности шире (1.40 $r_A/r_B \leq$ 2.00) [12]. На основе этих данных можно сформулировать один из критериев поиска содопантов по их размерам, соответствующих выявленной в эксперименте области.

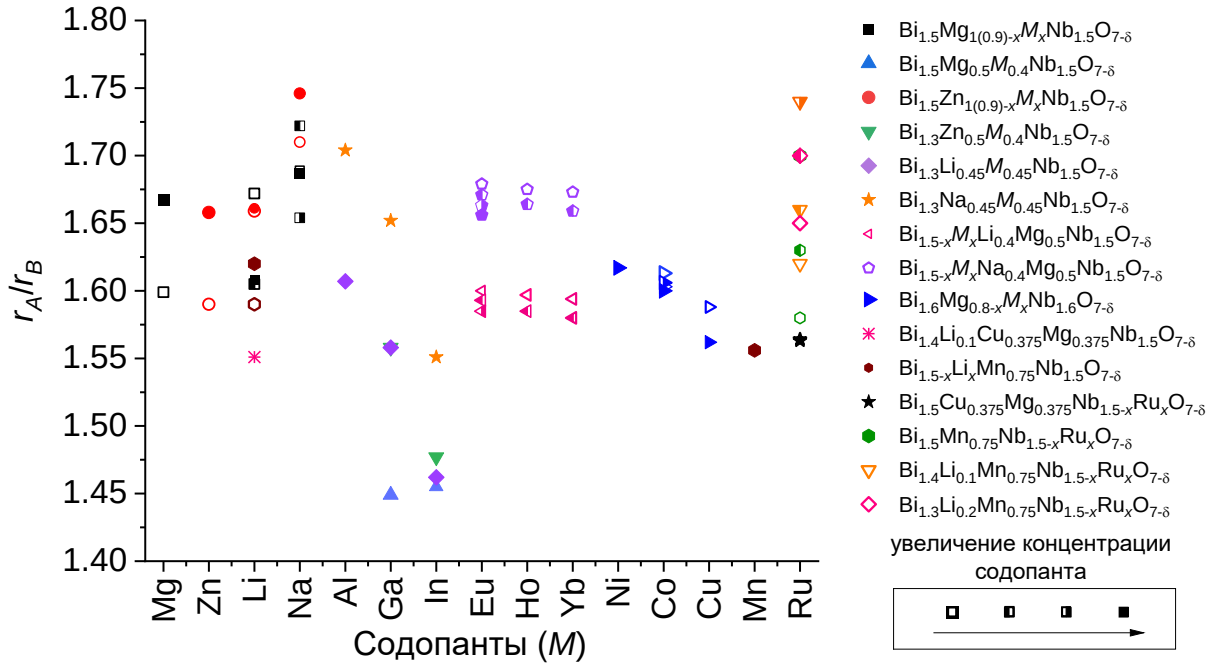


Рисунок 3.29 – Зависимость соотношения средних радиусов катионов в *A* и *B* позициях в различных соединениях со структурой пирохлора

3.4 Выводы по главе 3

Модифицированным методом сжигания нитрат-органических прекурсоров с последующим высокотемпературным прокаливанием получены Mg-, Zn-, Mn-замещенные ниобаты висмута, содопированные: *s*, *p*, *d*, *f* элементами – матрица $Bi_{1.5}Mg_{1(0.9)}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, *s*, *p* элементами – матрица $Bi_{1.5}Zn_{1(0.9)}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и *s*, *d* элементами – матрица $Bi_{1.5}Mn_{0.75}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$. Установлены концентрационные области формирования соединений со структурой пирохлора: $Bi_{1.5}Mg_{1/0.9-x}(Li/Na)_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (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), $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ ($x \le 0.2$, $y \le 0.5$). Для всех изученных содопированных замещенных ниобатов висмута область соотношения средних ионных радиусов катионов в *A* и *B* позициях r_A/r_B в зависимости от природы содопанта варьируется в диапазоне 1.45-1.75, что соответствует области стабильности структуры. При содопировании *s* и *f* элементами изменение соотношения $\Delta(r_A/r_B)$ в области гомогенности не превышает 0.05. Содопирование *p* элементами в ряду Al-Ga-In величина $\Delta(r_A/r_B) \le 0.15$. Использование содопанта *d* элемента с переменной степенью окисления ($Mn^{2+/3+}$) и его возможностью распределения по обеим эквивалентным позициям структуры пирохлора расширяет область соотношения r_A/r_B = 1.56-1.75 ($\Delta(r_A/r_B) \approx 0.20$).

На примере ряда соединений показана их термическая стабильность на воздухе до температур плавления, а в восстановительной атмосфере 5%H_2/N_2 – до 400 °C. Установлены следующие закономерности термической устойчивости содопированных соединений: наименьшей термической стабильностью обладают *s* (Li^+) и *d* (Cu^{2+})-содопированные Mg(Zn)-замещенные ниобаты висмута (1100-1150 °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+}) даже при довольно низком содержании содопанта (x = 0.1) приводит к увеличению температуры плавления соединений до $T_{пл} \ge 1300$ °C, так же как и для *s*-*p*-содопированных ниобатов висмута $Bi_{1.3}(Li/Na)_{0.45}(Al/Ga/In)_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ ($T_{пл} > 1300$ °C). Для *s*-, *d*-содопированных Mg(Zn)-содержащих матриц пирохлоров и *s*-, *d*-, *s*-*d*-содопированных (Mg-Cu/Mn)-содержащих матриц пирохлоров 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 ($T_{пл} > 1300$ °C). Для соединений со структурой пирохлора, замещенных 3*d* элементами (Cu, Co, Ni, Mn), показана возможность изменения степени окисления при нагревании.

ДСК исследования, проведенные на предварительно увлажненных порошках и таблетках керамических образцов, указали на удаление поверхностной воды при нагревании до 260 °C, а структурной – до 450 °C.

Методом рентгеноструктурного анализа, а также сопоставлением пикнометрической и рентгенографической плотностей определено распределение замещающих катионов и допантов в *A* и *B* позициях структуры пирохлора и установлены определенные закономерности в распределении атомов заместителей и допантов. Крупные катионы *s* (Li^+, Na^+), *d* (Mn^{2+}), *f* элементы (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. Катионы Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+} распределяются в *B* позициях для Zn-*p*- и *s*-*p*-содопированных ниобатов висмута $Bi_{1.5}Zn_{0.5}(Ga/In)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.3}(Li/Na)_{0.45}(Al/Ga/In)_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ соответственно. 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. 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 ниобатов висмута и Mn-содержащих составов $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$. Степени окисления катионов *d* элементов (Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Ru^{4+}) в соединениях установлены методом NEXAFS спектроскопии. 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.

ГЛАВА 4 ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОДОПИРОВАННЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ НИОБАТОВ ВИСМУТА

Для ряда однофазных образцов получены спектры диффузного отражения и теоретически рассчитаны электронная зонная структура для моделей пирохлоров близких по составу к экспериментальным. Теоретические расчеты проведены к.х.н. Красновым А.Г., данные опубликованы в работах [255,289–293]. Результаты теоретических расчетов представлены в связи с необходимостью сделать выводы по определению влияния типа допанта на электронную структуру пирохлоров. Экспериментально из спектров диффузного отражения и соответствующих преобразований по Тауцу были рассчитаны ширина запрещенной зоны для прямого ($E_g^{\text{пр}}$) и непрямого ($E_g^{\text{непр}}$) разрешенных электронных переходов.

Исходя из теоретических DFT-HSE03 расчетов для модели **магнийзамещенного пирохлора** $(Bi_{1.5}Mg_{0.5})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ было показано, что он является прямозонным проводником (переход L→L) с шириной запрещенной зоны $E_g^{\text{пр}}$ = 3.20 эВ (рисунок 4.1, таблица 4.1) [255]. Как видно из картин плотности состояний (DOS) (рисунок 4.1), основной вклад в формирование валентной зоны (ВЗ) вносит перекрывание 4d орбиталей Nb с орбиталями O2p с примесью орбиталей Bi6s и Bi6p. Зона проводимости (ЗП) образуется в результате перекрывания орбиталей O2p с вакантными орбиталями Bi6p и Nb4d. В формировании ВЗ и ЗП участвуют Mg3s и Mg3p орбитали, а вклад Mg3d орбиталей незначителен. Орбитали атомов Mg, расположенные как в *A* позициях (сплошные линии), так и в *B* позициях (штриховые линии), в одинаковой степени формируют ВЗ и ЗП. Экспериментально Mg-замещенный ниобат висмута поглощает в УФ области спектра с краем полосы поглощения ≈ 400 нм, величина $E_g^{\text{пр}}$ = 3.21 эВ (рисунок 4.2а).

По теоретическим DFT расчетам, приведенным в работе [92], для **Zn-замещенного ниобата висмута** приписывают прямой электронный переход (G→G) с $E_g^{\text{пр}}$ = 2.7 и 2.9 эВ со спином «вверх» и «вниз» соответственно. Экспериментально относят то к прямому, то к непрямому электронному переходу (таблица 1.2). В таблице 4.1 для $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ показаны величины E_g для обоих типов электронных переходов (рисунок 4.2в).

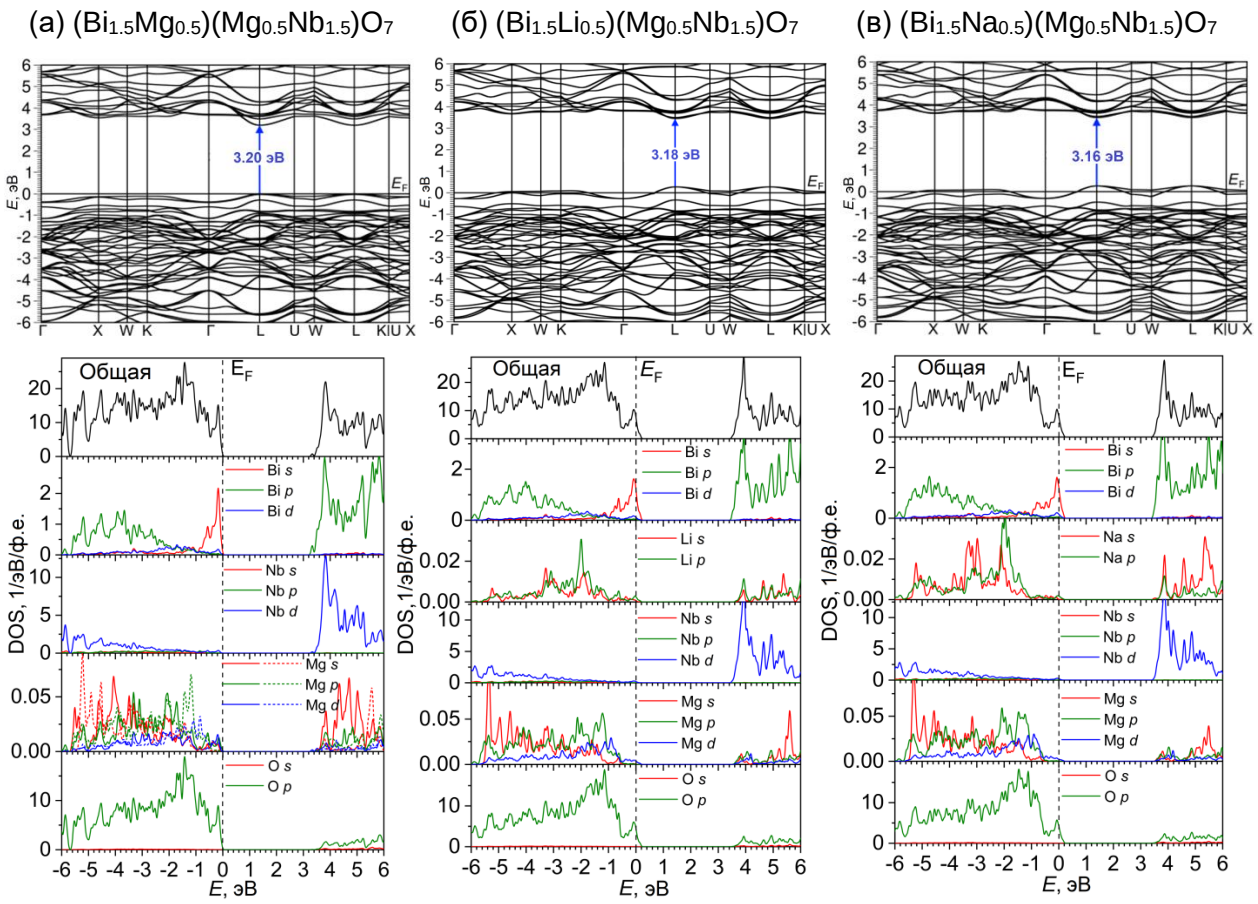


Рисунок 4.1 – Электронная структура, общая и парциальная плотности состояний для моделей пирохлоров (а) $(Bi_{1.5}Mg_{0.5})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_7$, (б) $(Bi_{1.5}Li_{0.5})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ и (в) $(Bi_{1.5}Na_{0.5})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ [255,289]

Таблица 4.1 – Ширины запрещенной зоны для содопированных ниобатов висмута согласно DFT-HSE03 расчетам и экспериментальным данным

*Модель/Состав	Метод	$E_g^{пр}$, эВ	$E_g^{непр}$, эВ
*$(Bi_{1.5}Mg_{0.5})(Nb_{1.5}Mg_{0.5})O_7$ / $Bi_{1.5}MgNb_{1.5}O_7$	DFT-HSE03/Эксп. [255]	3.20 (L→L)/3.21	–
$Bi_{1.5}Mg_{0.65}Li_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	Эксп. [289]	3.17	–
*$(Bi_{1.5}Li_{0.5})(Nb_{1.5}Mg_{0.5})O_7$ / $(Bi_{1.5}Li_{0.4})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{7-\delta}$	DFT-HSE03/Эксп. [289]	3.18 (L→L)/3.18	–
$Bi_{1.5}Mg_{0.90}Na_{0.10}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	Эксп. [255]	3.19	–
$Bi_{1.5}Mg_{0.75}Na_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	Эксп. [255]	3.18	–
$Bi_{1.5}Mg_{0.65}Na_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	Эксп. [255]	3.16	–
*$(Bi_{1.5}Na_{0.5})(Nb_{1.5}Mg_{0.5})O_7$ / $(Bi_{1.5}Na_{0.4})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{7-\delta}$	DFT-HSE03/Эксп. [255]	3.16 (L→L)/3.15	–
$Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$	DFT [92]	2.7↑, 2.9↓ (G→G)	–
$Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$	Эксп.	3.24	2.95
$Bi_{1.4}Zn_{0.65}Li_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	Эксп.	3.22	2.87
$Bi_{1.3}Zn_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	Эксп.	3.21	2.87
$Bi_{1.4}Zn_{0.65}Na_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	Эксп.	3.14	2.79
$Bi_{1.3}Zn_{0.5}Na_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	Эксп.	3.12	2.77

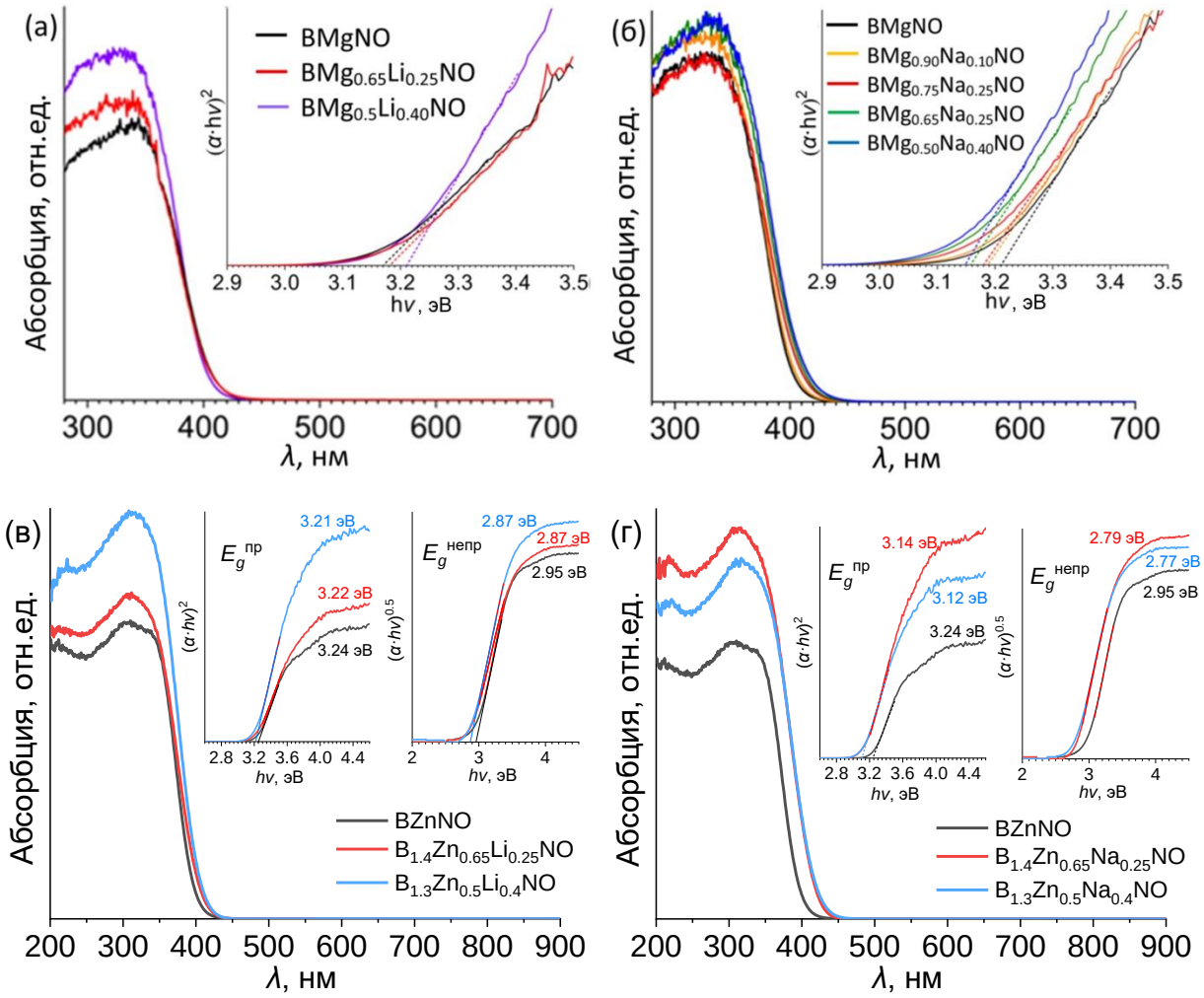


Рисунок 4.2 – Экспериментальные спектры адсорбции и соответствующие зависимости Тауца (вставки на рисунках в и г) для (а) Li-Mg- [289], (б) Na-Mg- [255], (в) Li-Zn-, (г) Na-Zn-содопированных ниобатов висмута [315]

При содопировании Mg-замещенного ниобата висмута *s* элементами (Li, Na), расположенными в *A* позициях структуры $(Bi_{1.5}(Li/Na)_{0.5})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_7$, s и p орбитали катионов допантов вносят свой вклад в ВЗ, так и в ЗП [255,289]. Гибридизация *s* орбиталей Na с O2p орбиталями указывает на сильное взаимодействие между ними. Уровень Ферми практически совпадает с вершиной ВЗ. Для ее заполнения не хватает одного электрона, что соответствует полупроводнику *p*-типа. Содопирование Li и Na приводит к смещению максимума валентной зоны вверх в запрещенную зону, образуя примесные состояния. Для обоих составов с *s* элементами наблюдается прямой L→L электронный переход (таблица 4.1). Экспериментально наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением концентрации содопанта для Mg(Zn)-замещенных соединений (рисунок 4.2). Вне зависимости от матрицы величины ширины запрещенной зоны близки для обоих типов содопантов.

Содопирование Mg(Zn)-замещенных ниобатов висмута *p* элементами (Al, Ga, In) приводит к весьма незначительному уменьшению ширины запрещенной зоны (рисунок 4.3, таблица 4.2). По данным [104] было предположено, что ВЗ в сложных танталатах висмута Bi_2MTaO_7 (*M* – Ga, In) орбитали Ga4s и In5s принимают участие в гибридизации с Ta5d орбиталями формируя ЗП. ВЗ образована гибридизацией O2p и Bi6s орбиталей. Уменьшение ширины запрещенной зоны может быть связано с формированием примесных уровней.

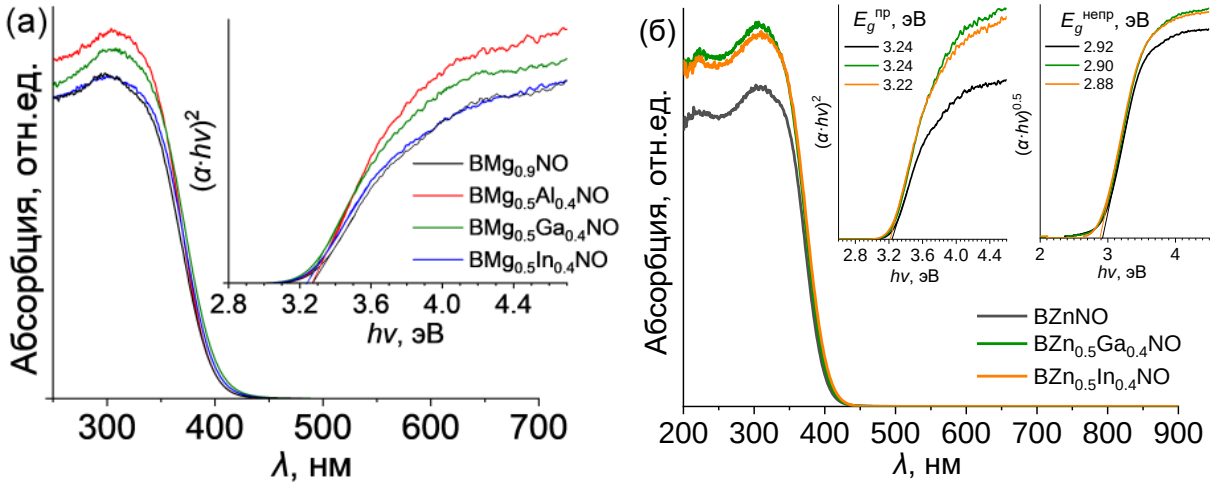


Рисунок 4.3 – Экспериментальные спектры адсорбции и соответствующие зависимости Тауца для прямого разрешенного электронного перехода (вставки) для (а) $Bi_{1.5}Mg_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и (б) $Bi_{1.5}Zn_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, где *M* – Al, Ga, In [317,318]

Таблица 4.2 – Ширина запрещенной зоны для содопированных замещенных ниобатов висмута [317,318]

Состав	$E_g^{пр}$, эВ	$E_g^{непр}$, эВ	Состав	$E_g^{пр}$, эВ	$E_g^{непр}$, эВ
$Bi_{1.5}Mg_{0.9}Nb_{1.5}O_{6.9}$	3.27	2.93	$Bi_{1.5}Zn_{0.9}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	3.24	2.92
$Bi_{1.5}Mg_{0.5}Al_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	3.27	2.95	*$Bi_{1.5}Zn_{0.5}Al_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	3.34	2.87
$Bi_{1.5}Mg_{0.5}Ga_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	3.24	2.89	$Bi_{1.5}Zn_{0.5}Ga_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	3.24	2.90
$Bi_{1.5}Mg_{0.5}In_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	3.24	2.91	$Bi_{1.5}Zn_{0.5}In_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	3.22	2.88

* – неоднофазный состав, некорректное определение ширины ЗЗ

Для *s-p*-содопированных ниобатов висмута по данным теоретических расчетов, проведенных методом гибридного фукционала HSE03 и HSE06 для моделей $(Bi_{1.5}(Li/Na)_{0.5})((Al/Ga/In)_{0.5}Nb_{1.5})O_7$, установлено, что составы являются прямозонными (L→L) проводниками (рисунок 4.4а, таблица 4.3). ВЗ и ЗП образуют те же орбитали ниобия, висмута и кислорода, как и в матрице $(Bi_{1.5}Mg_{0.5})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_7$. Атомы Na вносят свои s, p орбитали в ВЗ и ЗП, а *p* элементы (Al, Ga, In) вносят свои s, p орбитали в ВЗ, как в Bi_2AlNbO_7 [340]. Экспериментально оцененная ширина запрещенной зоны $E_g^{пр}$ уменьшается в Li-, Na-содержащих ниобатах висмута в ряду Al-Ga-In (таблица 4.3). Для Bi_2MNbO_7 (*M* – Al, Ga, In)

наблюдалась та же тенденция в изменении $E_g^{пр}$ (таблица 1.1). Для всех составов *s*-, *p*-содопиованных матриц, а также *s*-*p*-содопированных ниобатов висмута наблюдается одинаковая тенденция: уменьшение ширины запрещенной зоны при переходе от Li к Na, а также в ряду Al-Ga-In. Для всех них характерно увеличение параметров решетки.

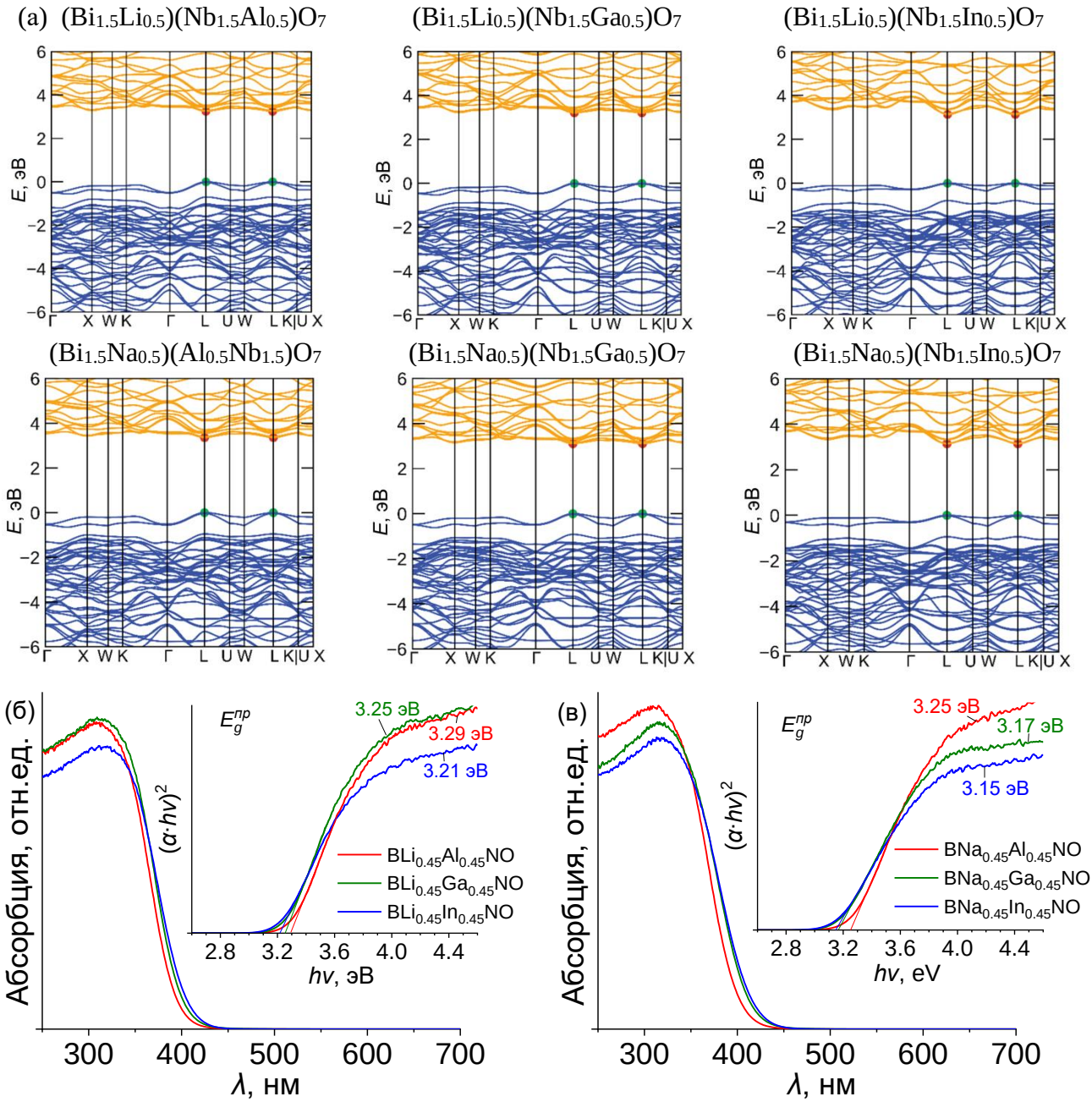


Рисунок 4.4 – (а) Электронная структура для различных моделей пирохлоров $(Bi_{1.5}(Li/Na)_{0.5})((Al/Ga/In)_{0.5}Nb_{1.5})O_7$, (б) экспериментальные спектры адсорбции и соответствующие зависимости Тауца для прямого разрешенного электронного перехода (вставки) для $Bi_{1.3}(Li/Na)_{0.45}(Al/Ga/In)_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ [321]

Таблица 4.3 – Ширины запрещенной зоны для содопированных ниобатов висмута согласно DFT-HSE03 расчетам и экспериментальным данным [321]

Модель пирохлора/Соединение	$E_g^{пр}$, эВ	
	DFT-HSE03	Эксп.
$(Bi_{1.5}Li_{0.5})(Al_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ / $Bi_{1.3}Li_{0.45}Al_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	3.25 (L→L)	3.29
$(Bi_{1.5}Li_{0.5})(Ga_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ / $Bi_{1.3}Li_{0.45}Ga_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	3.21 (L→L)	3.25
$(Bi_{1.5}Li_{0.5})(In_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ / $Bi_{1.3}Li_{0.45}In_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	3.13 (L→L)	3.21
$(Bi_{1.5}Na_{0.5})(Al_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ / $Bi_{1.3}Na_{0.45}Al_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	3.36 (L→L)	3.25
$(Bi_{1.5}Na_{0.5})(Ga_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ / $Bi_{1.3}Na_{0.45}Ga_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	3.11 (L→L)	3.17
$(Bi_{1.5}Na_{0.5})(In_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ / $Bi_{1.3}Na_{0.45}In_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	3.14 (L→L)	3.15

Для *f*-содопированных Mg-(Li/Na)-замещенных ниобатов висмута по DFT расчетам в случае Eu-содопированных моделей $(BiEu_{0.5}Li_{0.5})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ и $(BiEu_{0.5}Na_{0.5})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ распределение электронной плотности одинаково для обеих моделей [292]. Спин-вверх состояния превосходят спин-вниз состояния вблизи уровня Ферми, в то время как они слабо поляризованы при более низких и более высоких энергиях (рисунок 4.5-4.6).

(а) $(BiEu_{0.5}Li_{0.5})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ (б) $(BiEu_{0.5}Na_{0.5})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_7$

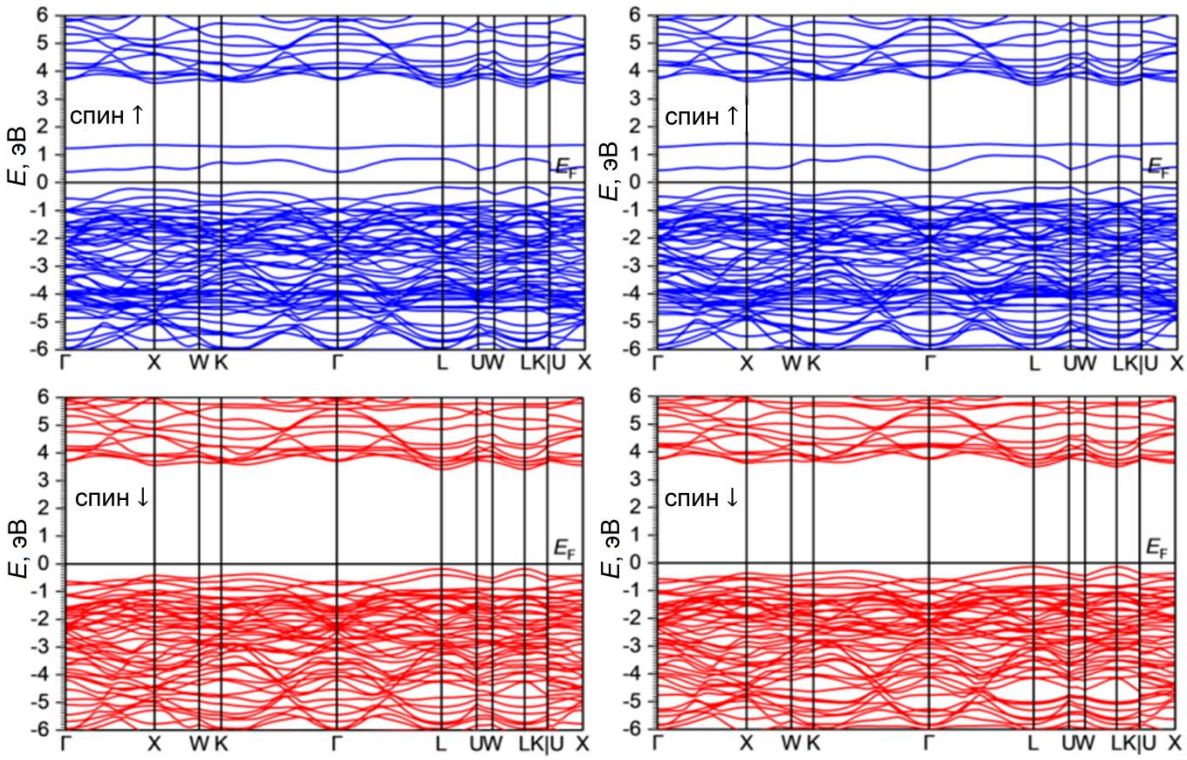


Рисунок 4.5 – Электронная зонная структура для моделей пирохлоров (а) $(BiEu_{0.5}Li_{0.5})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ и (б) $(BiEu_{0.5}Na_{0.5})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ (Уровень Ферми вблизи нуля) [292]

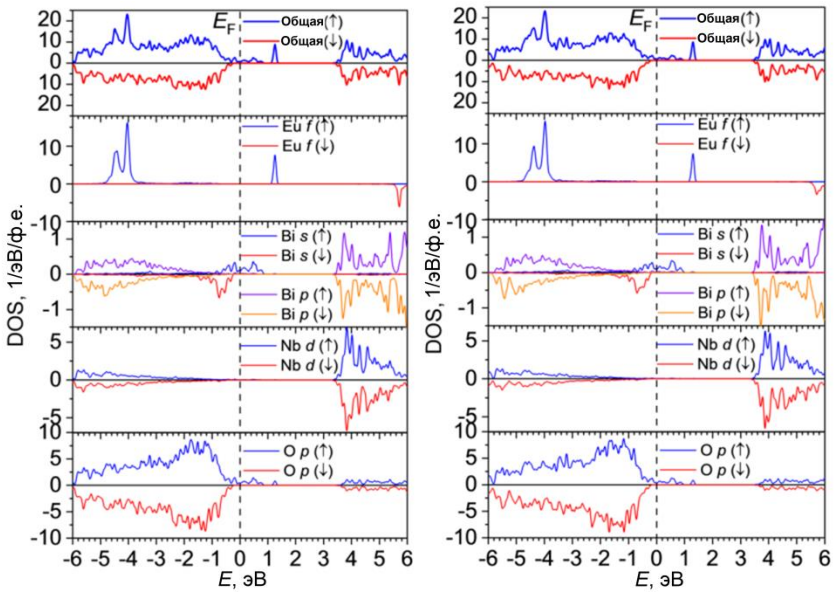


Рисунок 4.6 – Общая и парциальная электронные плотности состояний для моделей пирохлоров (а) $(BiEu_{0.5}Li_{0.5})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ и (б) $(BiEu_{0.5}Na_{0.5})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ (Уровень Ферми вблизи нуля) [292]

Возможные энергетические переходы показаны в таблице 4.4. Более низкая энергия перехода в канале со спином «вверх», чем в канале со спином «вниз», позволяет предположить, что допированные пирохлоры являются непрямозонными полупроводниками. По распределению электронных состояний основной вклад в формирование валентных связей для обеих моделей дает перекрывание орбиталей Eu4f, Nb4d, Bi6s и Bi6p с орбиталями O2p (рисунок 4.6). Таким образом, Eu-содопированные составы характеризуются как прямым, так и непрямым электронным переходом.

Таблица 4.4 – Ширины запрещенной зоны для содопированных ниобатов висмута согласно DFT-HSE03 расчетам и экспериментальным данным [292]

Состав	Метод	$E_g^{пр}$, эВ (переход) спин	$E_g^{непр}$, эВ (переход) спин
$(BiEu_{0.5}Li_{0.5})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_7$	DFT-HSE03	0.6 (U→U) ↑ 2.25 (X→X) ↑ 3.60 (L→L) ↓	0.55 (L→Γ) ↑ 2.10 (X→L) ↑ – ↓
$BiEu_{0.5}Li_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	Эксп.	3.28	2.96
$(BiEu_{0.5}Na_{0.5})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_7$	DFT-HSE03	0.6 (U→U) ↑ 2.2 (X→X) ↑ 3.61 (L→L) ↓	0.60 (U-X→Γ) ↑ 2.10 (X→L) ↑ – ↓
$BiEu_{0.5}Na_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	Эксп.	3.13	2.86

По кривым Тауца определены величины запрещенной зоны для обоих типов переходов для всех составов $Bi_{1.5-x}(Eu/Ho/Yb)_x(Li/Na)_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (рисунок 4.7, рисунки

А6, А7 приложения А). С увеличением содержания Eu, Ho, Yb в системах наблюдается увеличение ширины запрещенной зоны, причем для литийсодержащих составов E_g больше, чем для натрийсодержащих составов, что обусловлено меньшим ионным радиусом замещающего висмут элемента.

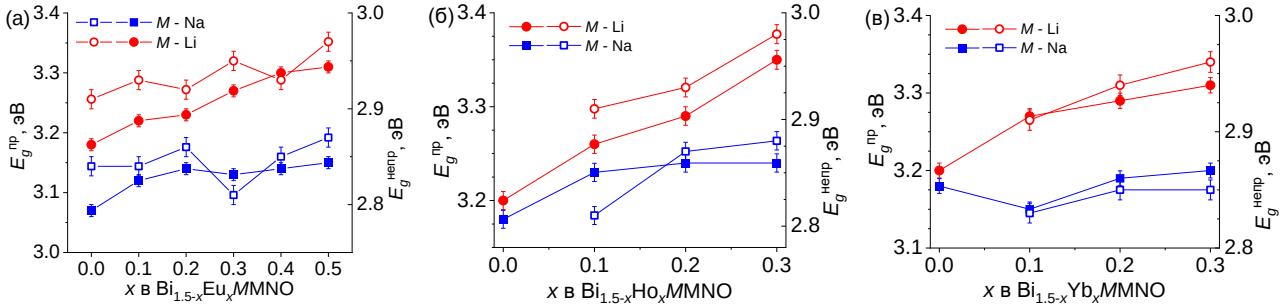


Рисунок 4.7 – Концентрационные зависимости экспериментальной оптической E_g для прямого (закрашенные значки) и непрямого (открытые значки) разрешенных переходов для $Bi_{1.5-x}(Eu/Ho/Yb)_xM_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Li, Na) [292,326]

Для Mg-замещенного ниобата висмута, содопированного *d* элементами Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, четкого края полосы поглощения не наблюдается, тем не можно говорить о его смещении в красную область. При этом рассчитанные величины ширины запрещенной зоны будут указывать только на тенденцию в ее изменении от концентрации содопанта. Для этих образцов можно отметить уменьшение ширины запрещенной зоны от концентрации содопанта (рисунок 4.8, таблица 4.5). На основе квантово-механических расчетов установлено, что для модели $(Bi_{1.5}Cu_{0.5})(Nb_{1.5}Mg_{0.5})O_7$ картина плотности состояний (DOS) почти симметрична и слабо поляризована (рисунок 4.9) [291]. Этот пирохлор может быть описан спин-поляризованными запрещенными зонами (E_g) со значением 1.33 эВ для состояний со спином «вниз» и 3.42 эВ для состояний со спином «вверх» (таблица 4.6). от 400 до 550-650 нм

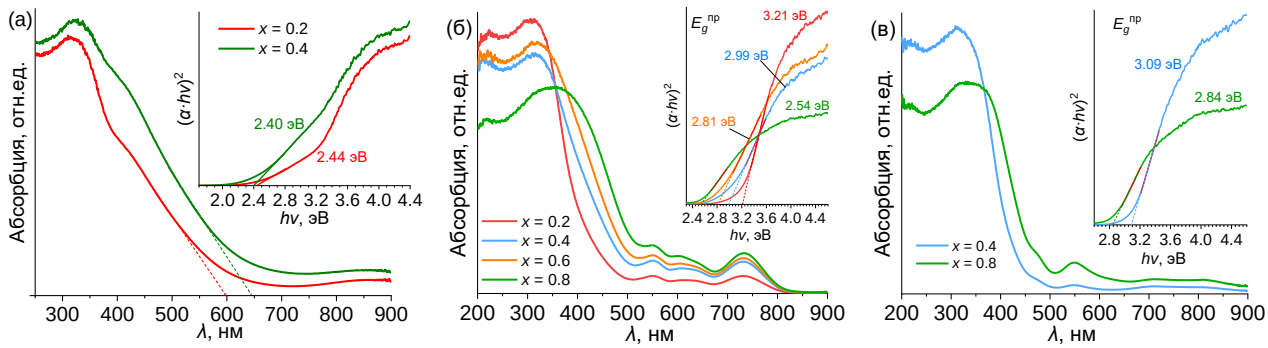


Рисунок 4.8 – Экспериментальные спектры адсорбции и соответствующие зависимости Тауца для прямого разрешенного электронного перехода (вставки) для $Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}(Cu/Co/Ni)_xNb_{1.6}O_{7\pm\delta}$ [291,329]

Таблица 4.5 – Ширина запрещенной зоны для содопированных *d* элементами Mg-замещенных ниобатов висмута

Состав	$E_g^{пр}$, эВ	Состав	$E_g^{пр}$, эВ
$Bi_{1.6}Mg_{0.6}Cu_{0.2}Nb_{1.6}O_{7\pm\delta}$ [291]	2.40	$Bi_{1.6}Mg_{0.6}Co_{0.2}Nb_{1.6}O_{7\pm\delta}$	3.21
$Bi_{1.6}Mg_{0.4}Cu_{0.4}Nb_{1.6}O_{7\pm\delta}$ [291]	2.44	$Bi_{1.6}Mg_{0.4}Co_{0.4}Nb_{1.6}O_{7\pm\delta}$ [329]	2.99
$Bi_{1.6}Mg_{0.4}Ni_{0.4}Nb_{1.6}O_{7\pm\delta}$	3.09	$Bi_{1.6}Mg_{0.2}Co_{0.6}Nb_{1.6}O_{7\pm\delta}$	2.81
*$Bi_{1.6}Ni_{0.8}Nb_{1.6}O_{7\pm\delta}$	2.84	$Bi_{1.6}Co_{0.8}Nb_{1.6}O_{7\pm\delta}$	2.54

* – неоднофазный состав

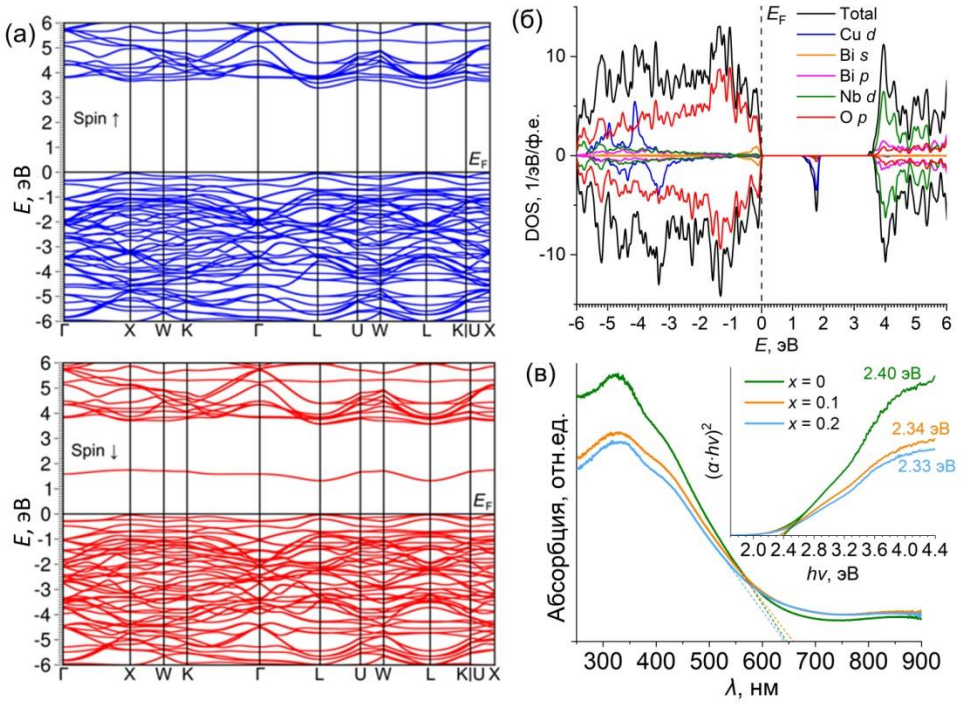


Рисунок 4.9 – (а) Электронная зонная структура, (б) полная и парциальная плотности состояний (б) для модели $(Bi_{1.5}Cu_{0.5})(Nb_{1.5}Mg_{0.5})O_7$ в приближении DFT-HSE03; (в) спектры поглощения для $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (вставка – зависимость Тауца для прямого разрешенного электронного перехода) [291]

Таблица 4.6 – Величины ширины запрещенной зоны для различных моделей пирохлоров по теоретическим DFT-HSE03 расчетам [290,291,293]

Модель	$E_g^{пр}$, эВ		$E_g^{непр}$, эВ	
$(Bi_{1.5}Cu_{0.5})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_7$	3.42 (L→L) ↑	1.33 (L→L) ↓	– ↑	– ↓
$(Bi_{1.5}Cu_{0.5})(Mg_{0.5}NbRu_{0.5})O_7$	0.62 (X→X) ↑	1.75 (L→L) ↓	0.91 (X→L) ↑	– ↓
$(BiLi_{0.5}Cu_{0.5})(Mg_{0.5}NbRu_{0.5})O_7$	– ↑	*0 ↓	0.15 (L→U) ↑	*0 ↓
$(Bi_{1.5}Mn_{0.5})(Nb_{1.5}Mn_{0.5})O_7$	3.16 (X→X) ↑	1.5 (L→L) ↓	2.91 (X→L) ↑	– ↓
$(Bi_{1.5}Mn_{0.5})(Mn_{0.5}NbRu_{0.5})O_7$	2.4 (X→X) ↑	0.78 (L→L) ↓	1.90 (X→L) ↑	0.48 (L→Γ) ↓
$(BiLi_{0.5}Mn_{0.5})(Mn_{0.5}NbRu_{0.5})O_7$	0 ↑	2.7 (X→X) ↓	0 ↑	2.00 (X→Γ) ↓

* - некорректное определение ширины ЗЗ

Для *s-d*-содопированных Cu-Mg-замещенных ниобатов висмута экспериментально оцененные величины $E_g^{пр}$ при содопировании литием в $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ имеют тенденцию к уменьшению, что можно связать с наблюдаемым уменьшением параметра решетки (рисунок 4.9в, таблица).

Для модели пирохлора, содержащего рутений, $(Bi_{1.5}Cu_{0.5})(Mg_{0.5}NbRu_{0.5})O_7$ низкие энергии перехода для обоих состояний предсказывают, что он может быть лучшим электронным проводником, чем матрица (таблица 4.6). Согласно DOS картине валентная зона образована в основном за счет перекрывания Cu3d, Nb4d, Bi6s и Bi6p орбиталей с O2p орбиталями (рисунок 4.10б), зона проводимости – за счет перекрывания вакантных орбиталей Cu3d, Bi6p, Nb4d, Ru4d с O2p. По результатам эксперимента величина $E_g^{пр}$ для $Bi_{1.5}Cu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ уменьшается при увеличении содержания Ru (рисунок 4.10в).

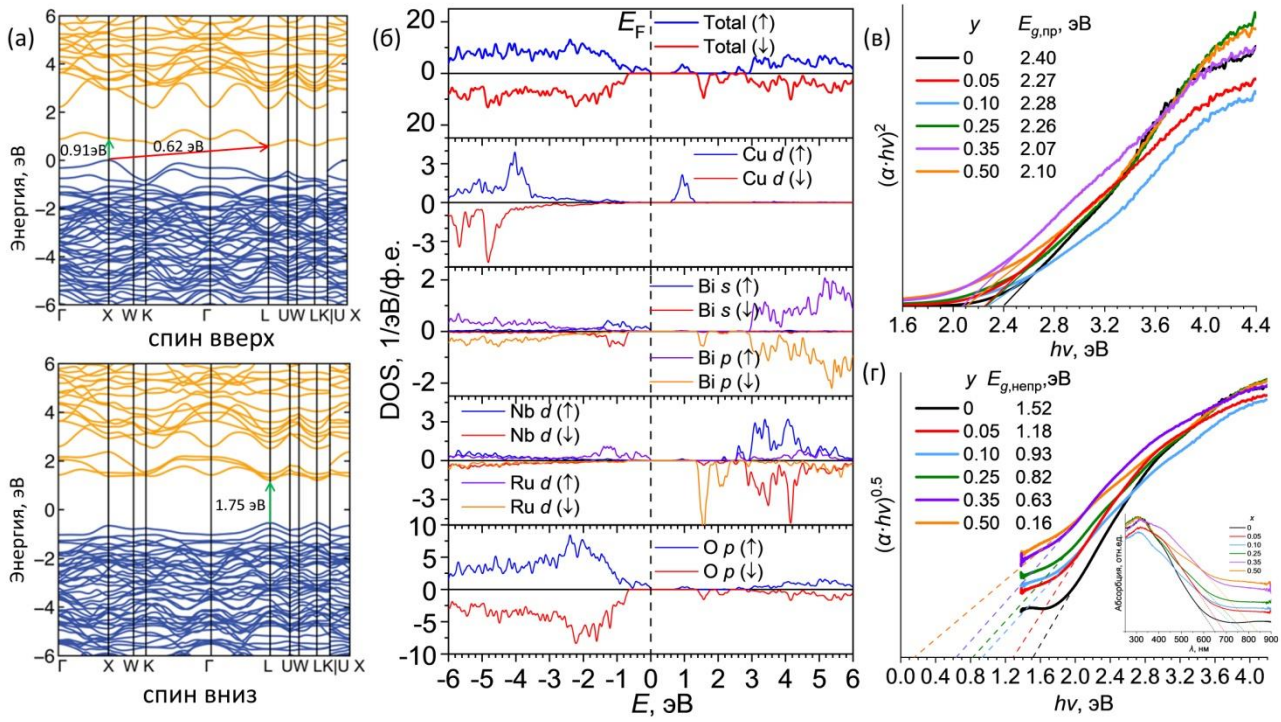


Рисунок 4.10 – (а) Электронная зонная структура, (б) полная и парциальная плотности состояний для модели $(Bi_{1.5}Cu_{0.5})(Mg_{0.5}NbRu_{0.5})O_7$ в приближении DFT-HSE03; (в, г) кривые Тауца для (в) прямого и (г) непрямого разрешенного электронного перехода (вставка на рисунке г – спектры абсорбции для $Bi_{1.5}Cu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$) [290]

Для содопированных Li-Ru соединений установлен непрямой переход L→U около 0.15 эВ для состояния «спин вверх», что близко к экспериментальной величине оптической запрещенной зоны (0.14 эВ) (рисунок 4.11а, б). Экспериментальные значения E_g уменьшаются с увеличением содержания лития и рутения (рисунок 4.11г, д). Для состояния «спин вниз» зонная структура отличается многократным перекрыванием электронных

уровней валентной зоной и зоной проводимости, и сделать корректные выводы о переходах с точки зрения теоретического расчета не представляется возможным.

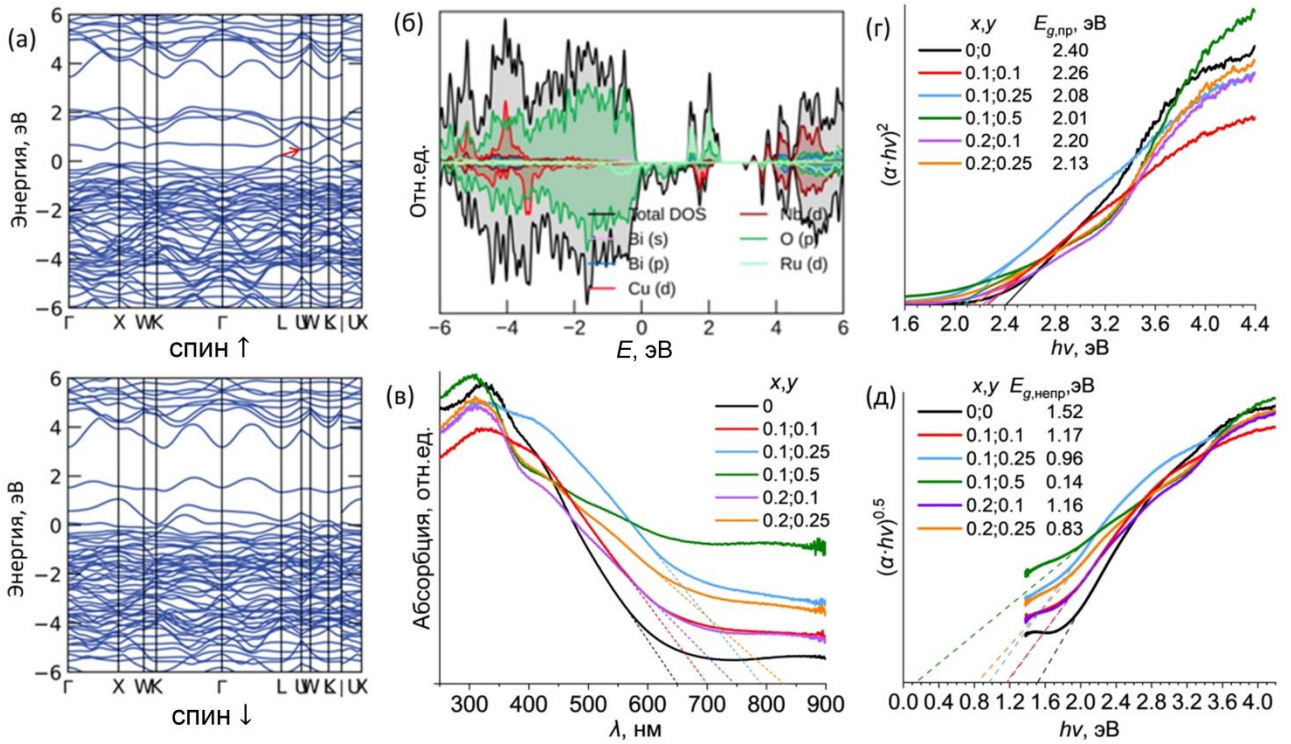


Рисунок 4.11 – (а) Электронная зонная структура, (б) полная и парциальная плотности состояний для модели $(BiLi_{0.5}Cu_{0.5})(Mg_{0.5}NbRu_{0.5})O_7$ в приближении DFT-HSE03; (в) спектры абсорбции, (г, д) зависимости Тауца для (г) прямого и (д) непрямого разрешенного электронных переходов для $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ [330]

Для марганецзамещенного ниобата висмута $(Bi_{1.5}Mn_{0.5})(Nb_{1.5}Mn_{0.5})O_7$ наблюдаются оба типа электронных переходов в различных спин-поляризованных состояниях (таблица 4.6, рисунок 4.12а) [293]. Судя по распределению электронных состояний, основной вклад в формирование валентной зоны вносит перекрывание орбиталей Mn3d, Nb4d, Bi6s и Bi6p с орбиталями O2p (рисунок 4.12а снизу). Перекрывание орбиталей Mn3d, Bi6p, Nb4d с O2p образует зону проводимости. **Добавление атомов Ru в положение Nb модели $(Bi_{1.5}Mn_{0.5})(Mn_{0.5}NbRu_{0.5})O_7$** привело к уменьшению запрещенной зоны как в каналах «спин вверх», так и в каналах «спин вниз» (таблица 4.6, рисунок 4.12б). Распределение электронных состояний в обоих каналах выглядит аналогичным таковому для модели $(Bi_{1.5}Mn_{0.5})(Mn_{0.5}NbRu_{0.5})O_7$ с добавлением нового состояния Ru4d как в валентной зоне, так и зоне проводимости.

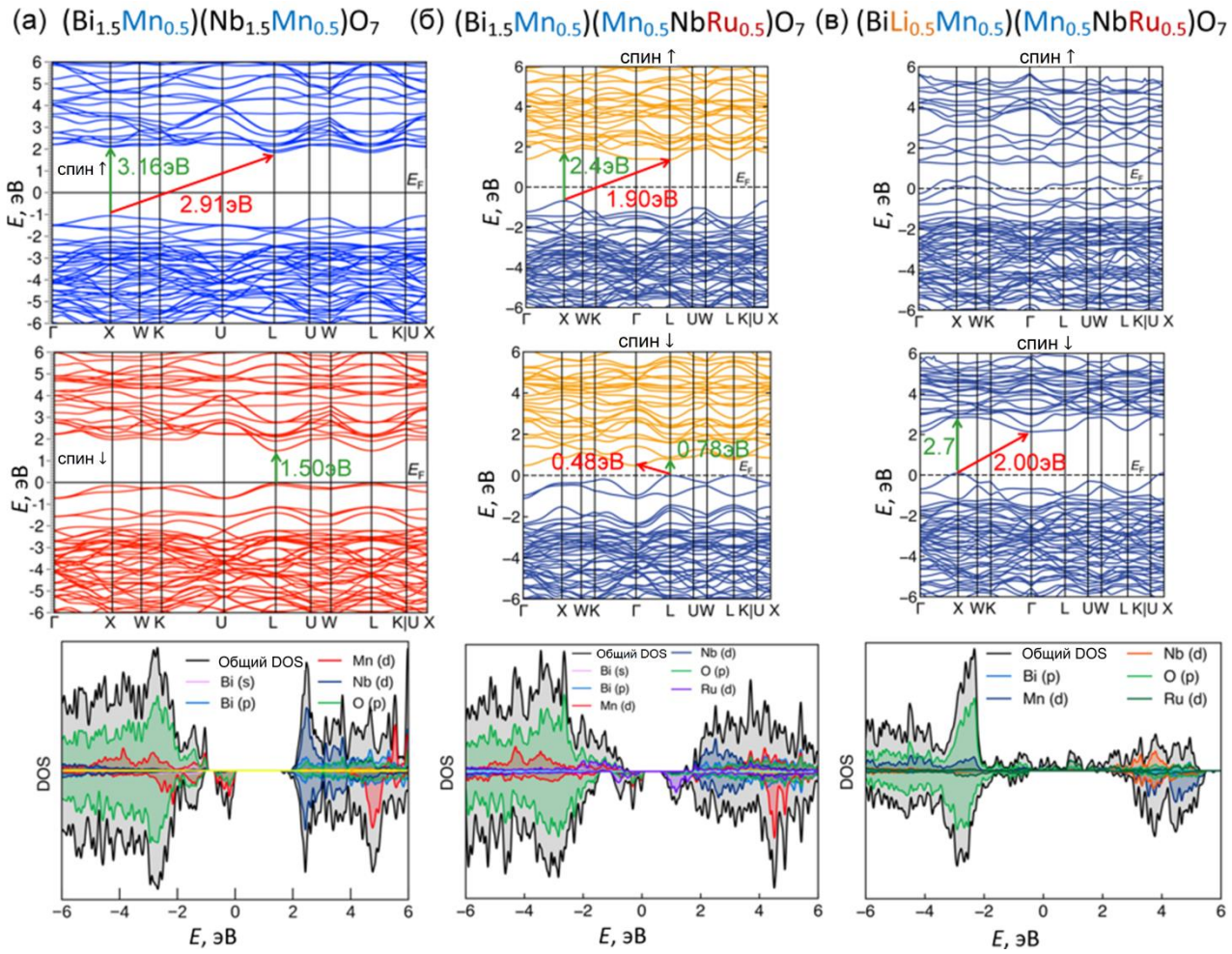


Рисунок 4.12 – Электронная структура, общая и парциальная плотности для различных моделей распределения катионов по подрешеткам в структуре [293]

Появление атомов Li в позиции Bi модели (BiLi$_{0.5}$Mn$_{0.5}$)(Mn$_{0.5}$NbRu$_{0.5}$)O$_7$ приводит к более существенному уменьшению E_g, что указывает на более высокую проводимость и возможность усиления электронного транспорта в материале по сравнению с описанными выше пирохлорами (рисунок 4.12в). В канале «спин вверх» зонной диаграммы в зоне запрещенной зоны присутствует несколько близко расположенных электронных состояний, образующих непрерывное распределение состояний. Это предполагает более высокую плотность электронных состояний и возможность увеличения подвижности электронов в этом диапазоне. Отсутствие четко выраженной запрещенной зоны указывает на частичное перекрывание или смешивание электронных состояний, что может иметь значение для материалов с оптоэлектронными свойствами и электропроводящих материалов. Канал «спин вниз» можно описать непрямой (X→Г) 2.00 эВ и прямой (X→X) 2.7 эВ переходы (таблица 4.6). Распределение электронных состояний очень похоже на электронное распределение в (Bi$_{1.5}$Mn$_{0.5}$)(Nb$_{1.5}$Mn$_{0.5}$)O$_7$ и (Bi$_{1.5}$Mn$_{0.5}$)(Mn$_{0.5}$NbRu$_{0.5}$)O$_7$ с практически незаметным влиянием электронных состояний лития. **На основе анализа спектров диффузного отражения**

$Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ подтверждено снижение E_g как при допировании рутением, так и содопировании литием при увеличении содержания допанта (рисунок 4.13).

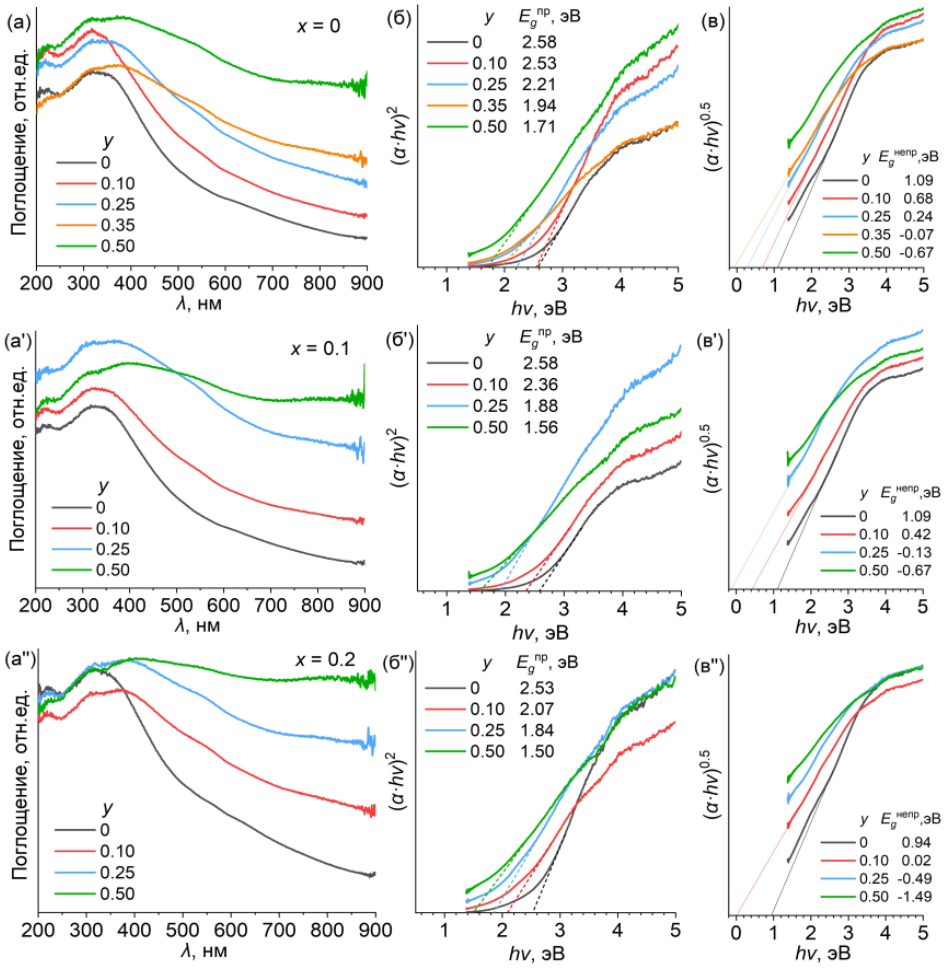


Рисунок 4.13 – Спектры абсорбции (а,а',а''), ширина запрещенной зоны прямого (б, б', б'') и непрямого (в, в', в'') разрешенного электронного переходов для $Bi_{1.5}Mn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ (а, б, в), $Bi_{1.4}Li_{0.1}Mn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ (а', б', в') и $Bi_{1.3}Li_{0.2}Mn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ (а'', б'', в'') [293]

Выводы по главе 4

По теоретическим DFT-HSE03 расчетам содопированные *s*, *p* элементами Mg-замещенные и содопированные *s-p* элементами ниобаты висмута со структурой пирохлора характеризуются прямым разрешенным электронным переходом, в то время как содопирование *d* и *f* элементами приводит к появлению как прямого, так и непрямого разрешенного электронных переходов (спин-поляризованные состояния «спин-вверх» и «спин-вниз»). Спин-поляризованные состояния возникают за счет наличия неспаренных электронов на 3d, 4d и 4f оболочках содопантов. Два типа электронных переходов в допированных *d* и *f* элементами соединениях обусловлены значительным вкладом *d* (Cu3d, Mn3d, Ru4d) и *f* (Eu4f) орбиталей содопантов в формирование валентной зоны и зоны проводимости с образованием примесных уровней. Содопанты *s* элементы вносят свой вклад

в ВЗ и ЗП, образуя примесные состояния. Содопанты *p* элементы в *s-p*-содопированных ниобатах висмута вносят свой вклад в ВЗ. В целом, в формировании валентной зоны задействованы Nb4d, Bi6s, Bi6p, (Mn3d) и O2p орбитали, а зона проводимости формируется из Nb4d, Bi6p, (Mn3d) с O2p орбиталями.

На основании спектров диффузного отражения и результатов теоретического расчета установлено, что полученные (Mg/Zn)-замещенные ниобаты висмута, содопированные *s* (Li^+, Na^+), *p* (Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}), *d* (доля Ni^{2+}, Co^{2+} меньше 0.1 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 соединения, содопированные *d* элементами (Ru^{4+}, $Mn^{2+(3+)}$ и Cu^{2+}, Co^{2+} с долей выше 0.2 в *A* позициях) – к группе «узкозонных» полупроводников (рисунок 4.14).

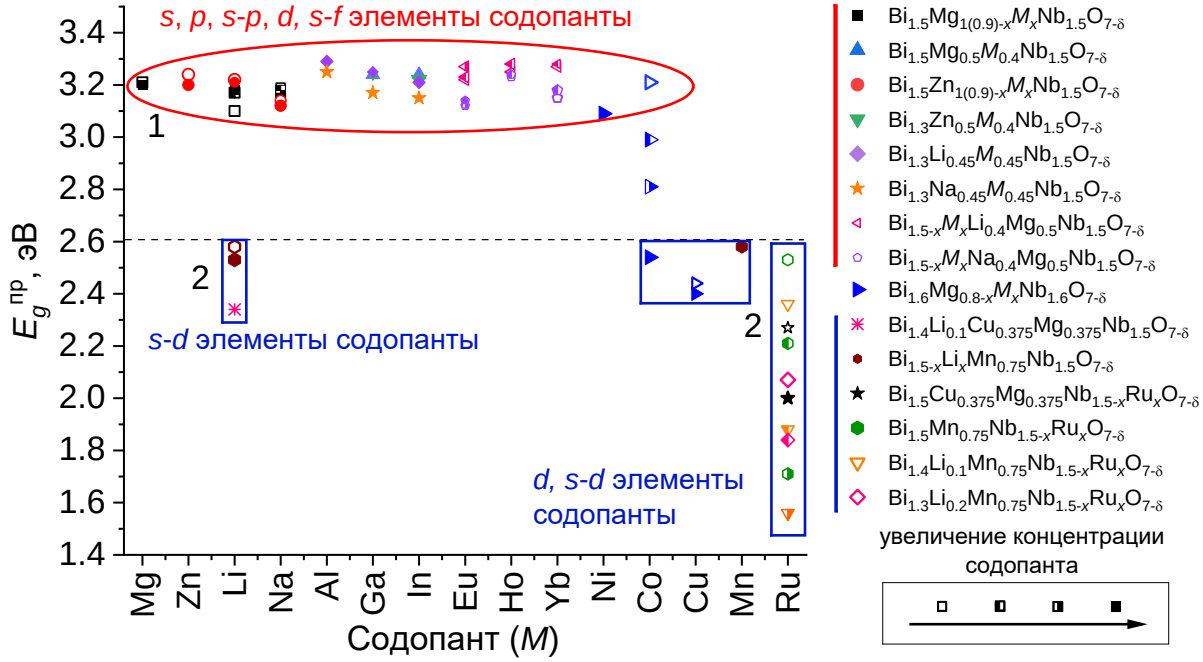


Рисунок 4.14 – Зависимость определенной из спектров диффузного отражения величины $E_g^{пр}$ для всех составов от типа содопанта (1 красный овал – «широкозонные» полупроводники, 2 синие прямоугольники – «узкозонные» полупроводники)

Выявлены следующие основные тенденции в E_g^{np}: для «широкозонных» полупроводников с увеличением содержания содопанта происходит незначительное уменьшение величины E_g^{np} (≈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, а для составов с содопантом Cu^{2+} $E_g^{пр}$ уменьшается слабо и варьируется в области от 2.5 до 2.4 эВ. Экспериментальные данные по величине E_g коррелируют с результатами теоретических DFT-HSE03 расчетов, что делает обоснованным теоретическое прогнозирование электронной проводимости.

ГЛАВА 5 ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА

5.1 Диэлектрические свойства соединений в высокотемпературной области

Среди всех исследуемых составов диэлектрическое поведение проявляют *s*- (Li, Na), *p*- (Al, Ga, In) и *f*- (Eu, Ho, Yb) содопированные Mg(Zn)-замещенные и *s*-*p*-содопированные ниобаты висмута [254,255,289,292]. Для этих образцов до 200-240 °C фазовый угол $\varphi \approx -90°$ (рисунок 5.1), а импеданс-спектр описывается вертикальной прямой, проходящей вдоль оси ординат ($-Z''$). С увеличением температуры импеданс-спектры представляют собой полуокружность, описываемую *RC* эквивалентной схемой (*R* – сопротивление, $C \approx 10^{-12}$ Ф – емкость). Поскольку емкость образцов составляет $C \approx 10^{-12}$ Ф, то электрические свойства соединений обусловлены объемом зерен. Зависимости фазового угла от частоты и импеданс-спектры для большинства образцов представлены в приложении Б (рисунки Б1-Б11).

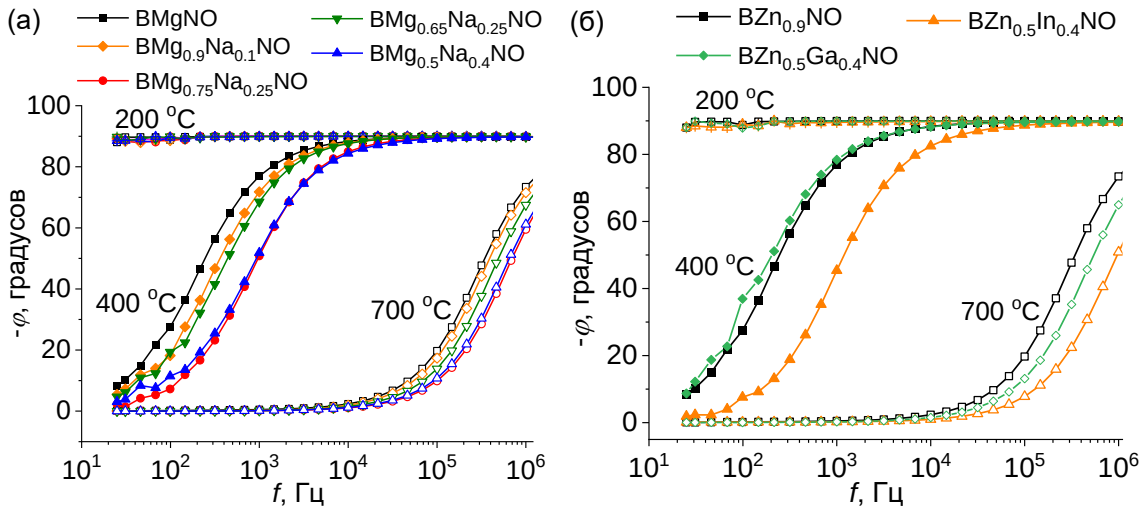


Рисунок 5.1 – Частотная зависимость фазового угла для (а) $Bi_{1.5}Mg_{1(0.9)-x}Na_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ [255] и (б) $Bi_{1.5}Zn_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Zn, Ga, In) при 200, 400 и 700 °C

Для всех *s*- (Li, Na), *p*- (Al, Ga, In) и *f*- (Eu, Ho, Yb) содопированных Mg(Zn)-замещенных ниобатов висмута вещественная часть диэлектрической константы ε' уменьшается при увеличении температуры и вызвана термической деструкцией диполей (рисунки 5.2-5.4). По зависимостям $\varepsilon'(T)$ рассчитаны температурные коэффициенты емкости (ТКЕ) (таблица 5.1). Тангенс угла диэлектрических потерь ($\tan\delta$) с увеличением температуры до 200-240 °C сохраняется постоянной, а затем резко возрастает, что указывает на появление проводимости образцов (рисунки 5.2-5.4).

Для *s*-содопированных Mg-замещенных ниобатов висмута $Bi_{1.5}Mg_{1(0.9)-x}Na_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ при увеличении содержания натрия значения ε' увеличиваются от 86 ($x = 0$) до 145 ($x = 0.4$) при одинаковом $\tan\delta \approx 0.0025$ при 25 °C (рисунок 5.2б, таблица 5.1) [341]. Этот факт можно

объяснить поляризуемостью подрешетки A_2O', вызванной разницей в зарядах Na^+ и Bi^{3+}, и более высокой поляризуемостью Na^+ ($\alpha(Na^+)$ = 1.80 Å^3) по сравнению с Mg^{2+} ($\alpha(Mg^{2+})$ = 1.32 Å^3). Для Li-содопированных Mg-замещенных составов также происходит уменьшение ε' с увеличением содержания лития вследствие низкой поляризуемости катионов лития ($\alpha(Li^+)$ = 1.20 Å^3) относительно катионов магния.

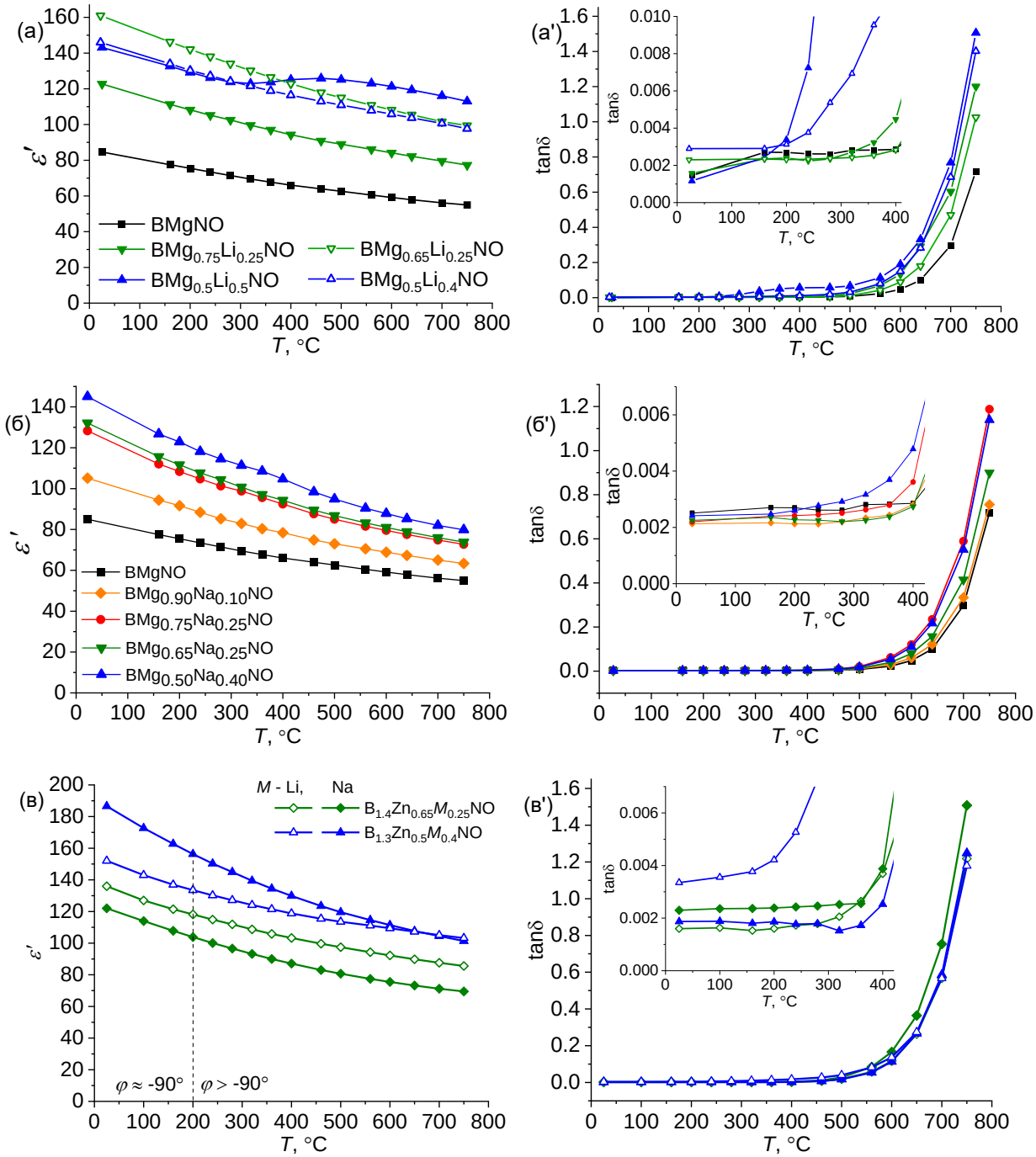


Рисунок 5.2 – Температурная зависимость реальной составляющей диэлектрической константы ε' (а, б, в) и тангенса угла диэлектрических потерь tanδ (а', б', в') для $Bi_{1.5}Mg_{1(0.9)-x}M_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Li (а, а'), Na (б, б')) и $Bi_{1.4}Zn_{0.65}M_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.3}Zn_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Li, Na) (в, в') при 1 МГц [254,255,289,342]

Таблица 5.1 – 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

В работе [140] для висмут-обогащенных Mg-содержащих ниобатов висмута $Bi_{3+(5/2)x}Mg_{2-x}Nb_{3-(3/2)x}O_{14-x}$ ($0.14 \leq x \leq 0.22$) было показано, что увеличение содержания висмута на 10 % приводит к увеличению диэлектрической константы за счет более высокой поляризуемости Bi^{3+} ($\alpha(Bi^{3+})$ = 6.12 Å^3), чем Mg^{2+} [343]. Для составов с одинаковым количеством висмута $(Bi_{3.36}Mg_{0.64-x}M_x)(Mg_{1.28}Nb_{2.72})O_{13.76}$ (*M* – Sr, Ca, Ba) с возрастающей степенью замещения наблюдалось уменьшение значений ε', несмотря на высокие поляризуемости допантов ($\alpha(Ca^{2+})$ = 3.16 Å^3; $\alpha(Sr^{2+})$ = 4.24 Å^3; $\alpha(Ba^{2+})$ = 6.40 Å^3 [343]) по сравнению с магнием. Этот факт был объяснен образованием более упорядоченной и стабильной структуры пирохлора за счет замещения небольшого катиона Mg^{2+} на более крупные катионы Sr^{2+}, Ca^{2+} или Ba^{2+}. Возможно, более высокое значение ε' для дефицитных пирохлоров $Bi_{1.5}Mg_{0.9-x}M_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Li, Na), в отличие от $Bi_{1.5}Mg_{1-x}M_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$, может быть результатом локального искажения структуры пирохлора (рисунок 5.2а,б).

Для *s*-содопированных Zn-замещенных ниобатов висмута $Bi_{1.4}Zn_{0.65}M_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.3}Zn_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Li, Na) по зависимостям $\varepsilon'(T)$ наблюдается увеличение ε' с увеличением содержания допантов. В этих образцах на диэлектрические показатели влияет как общая поляризуемость катионов в обоих подрешетках, так и плотность спеченной керамики. Оба показателя возрастают с увеличением содержания Li^+ и Na^+ в составе. Уменьшение температуры плавления при содопировании *s* элементами позволяет получать плотную керамику при более низких температурах (1000-1100 °C) с крупными размерами агломератов. Диэлектрические показатели сохраняются до 200 °C, тангенс угла диэлектрических потерь варьируется в области $\tan\delta$ = 0.0015-0.0040 (таблица 5.1).

Для содопированных *f* элементами Mg-(Li/Na)-содержащих ниобатов висмута $Bi_{1.5-x}(Eu/Ho/Yb)_xM_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Li, Na) диэлектрические характеристики сохраняются до 200 °C ($\varphi \approx -90°$, $\tan\delta$ = 0.002-0.003) (рисунок 5.3, рисунки Б1-Б3 приложения Б) [292]. Для литийсодержащих составов в $Bi_{1.5-x}(Eu/Ho/Yb)_xLi_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ при увеличении концентрации РЗ элемента происходит уменьшение диэлектрической константы (рисунок 5.3а-в), что может быть обусловлено замещением иона висмута с высокой поляризуемостью на ионы РЗ элементов с меньшей поляризуемостью ($\alpha(Eu^{3+})$ = 4.53 Å^3, $\alpha(Ho^{3+})$ = 3.97 Å^3, $\alpha(Yb^{3+})$ = 3.58 Å^3) в присутствии лития ($\alpha(Li^+)$ = 1.20 Å^3 [343]) и приводит к уменьшению общей поляризуемости подрешетки A_2O'. Для натрийсодержащих образцов $Bi_{1.5-x}(Eu/Ho/Yb)_xNa_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ зависимость ε' от концентрации РЗ элемента проходит через максимум при x = 0.1-0.2. Важно, что ионный радиус натрия, который близок к ионному радиусу висмута ($r(Na^+)$ = 1.18 Å, $r(Bi^{3+})$ = 1.17 Å при КЧ = 8 [31]), тем самым и не сильно влияет на общую поляризуемость образцов. Величина тангенса угла диэлектрических потерь составляет порядка $\tan\delta \approx$ 0.002-0.003 (рисунок 5.3а'-в', таблица 5.1).

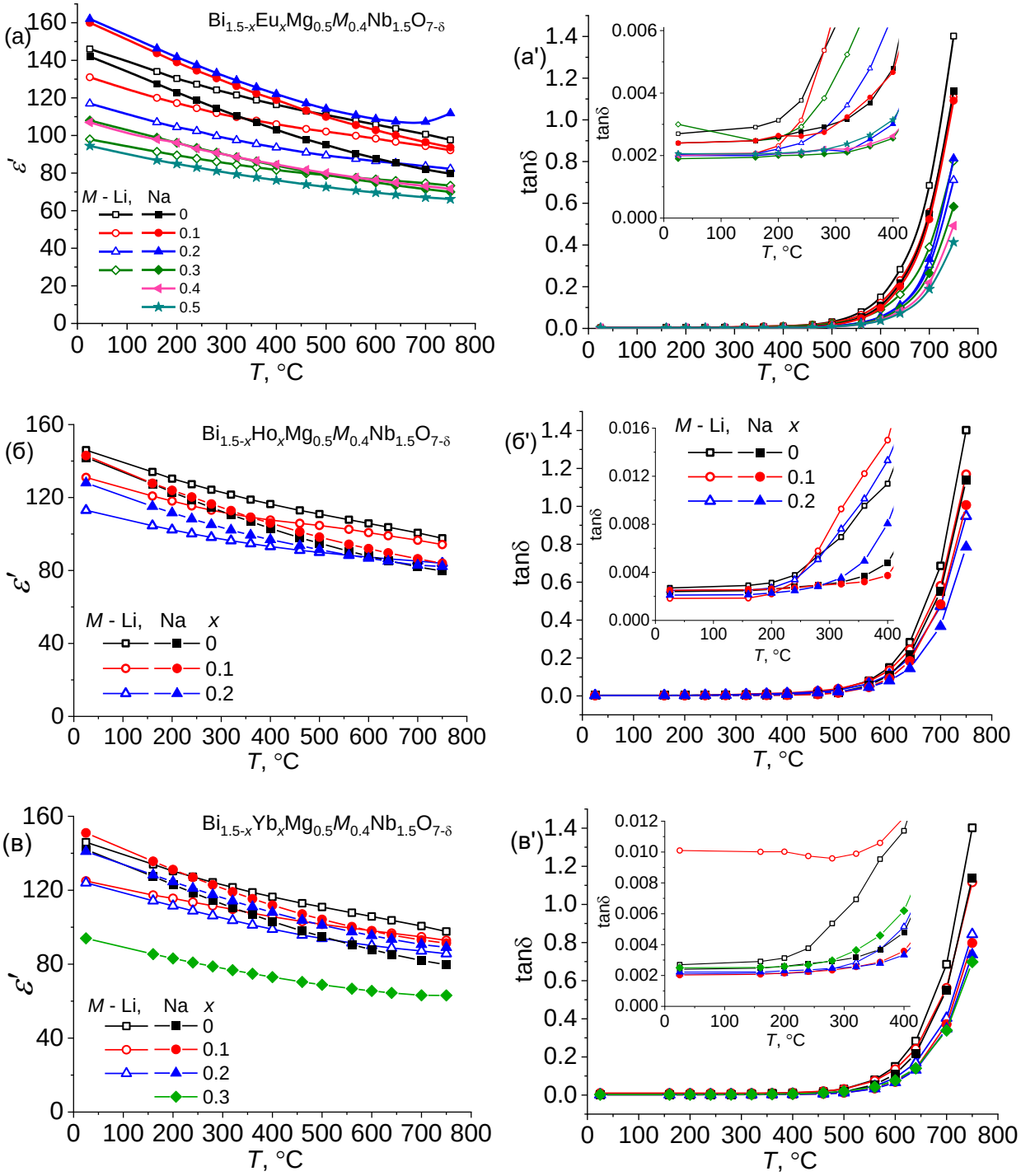


Рисунок 5.3 – Температурная зависимость реальной составляющей диэлектрической константы ε' (а, б, в) и tanδ (а', б', в') при 1 МГц для $Bi_{1.5-x}Eu_xM_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (а, а') [292], $Bi_{1.5-x}Eu_xHo_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (б, б') и $Bi_{1.5-x}Yb_xM_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (в, в'), где M – Li (открытые значки), Na (закрашенные значки)

Для *p*-содопированных Mg(Zn)-замещенных ниобатов висмута $Bi_{1.5}(Mg/Zn)_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Al, Ga, In) установлено, что ε' для Zn-замещенных составов выше, чем для Mg-замещенных образцов, что связано с более низкой поляризуемостью катионов магния относительно катионов цинка ($\alpha(Zn^{2+})$ = 2.04 Å^3 [343]) (рисунок 5.4а).

Также на ε' оказывает влияние распределение катионов по подрешеткам в структуре $(Bi_{1.52}M_{0.19})(M_{0.19}Mg_{0.40}Nb_{1.41})O_{6.875}$ (M – Ga, In) для магнийсодержащих составов и $(Bi_{1.46}Zn_{0.33}\square_{0.21})(Zn_{0.15}M_{0.39}Nb_{1.46})O_{6.9}$ для цинксодержащих (глава 3.3). В ряду Al-Ga-In наблюдается постепенное снижение ε' (рисунок 5.4а) несмотря на значительное увеличение поляризуемости катионов в этом ряду $\alpha(Al^{3+})$0.79-$\alpha(Ga^{3+})$1.50-$\alpha(In^{3+})$2.62 Å^3 [343]. Этот факт указывает на то, что поляризация подрешетки B_2O_6 также влияет на диэлектрическое поведение соединений. Тангенс угла диэлектрических потерь tanδ варьируется в области 0.002-0.003 (1МГц, 25 °С) (рисунок 5.4а'), что близко к значению tanδ для $Bi_{1.5}MgNb_{1.5}O_7$ ≈0.0025 [254].

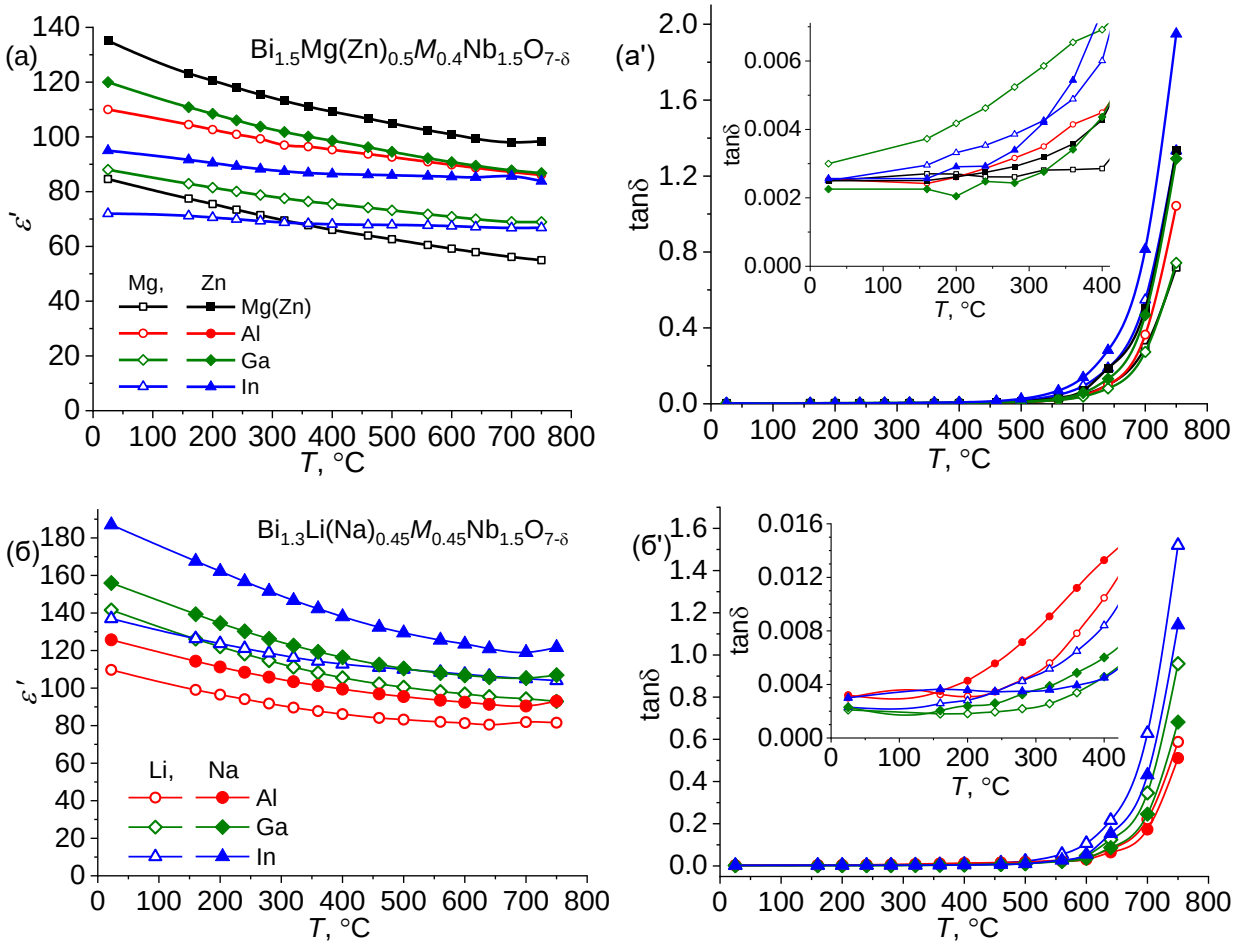


Рисунок 5.4 – Температурная зависимость ε' (а, б) и tanδ (а', б') для $Bi_{1.5}(Mg/Zn)_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.3}(Li/Na)_{0.45}M_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Al, Ga, In) при 1 МГц [320,321]

Для *s-p*-содопированных ниобатов висмута с общей формулой $Bi_{1.3}M1_{0.45}M2_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ ($M1$ – Li, Na; $M2$ – Al, Ga, In), в которой отсутствуют катионы Mg и Zn, диэлектрическая константа ε' имеет противоположную тенденцию по сравнению с *p*-содопированными Mg/Zn-замещенными ниобатами висмута: в ряду Al-Ga-In происходит увеличение ε' [317,318]. Для Na-содержащих составов диэлектрическая константа выше, чем для Li-содержащих и вызвана более высокой поляризуемостью ионов Na^+ (α = 1.80 Å^3)

относительно ионов Li^+ (α = 1.20 Å^3). Тангенс угла диэлектрических потерь при этом сохраняется около 0.002-0.003 (таблица 5.1). Более высокие величины ε' для $Bi_{1.3}M1_{0.45}M2_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ обусловлены большей разупорядоченностью структуры пирохлора, вызванной как разными степенями окисления, так и распределением гетеровалентных допантов по катионным позициям структуры типа пирохлора $(Bi_{1.33}(Li/Na)_{0.46})(M_{0.46}Nb_{1.54})O_{6.76}$ (M – Al, Ga, In) (глава 3.3).

Величины температурного коэффициента емкости (ТКЕ) в температурной области 25-280 °C для всех Li-содопированных составов больше, чем для Na-содопированных и сопоставима с ТКЕ для $Bi_{1.5}MNb_{1.5}O_7$ (M – Mg, Zn) [61,254,344] (таблица 5.1).

Таким образом, как видно из рисунка 5.5, перспективными соединениями в качестве высокочастотных керамических конденсаторов являются (Mg/Zn)-замещенные ниобаты висмута с высокой концентрацией s элементов, s-p-содопированные ниобаты висмута, а также (Mg/Na)-замещенные ниобаты висмута, содопированные f элементами (Eu^{3+}, Ho^{3+}, Yb^{3+}).

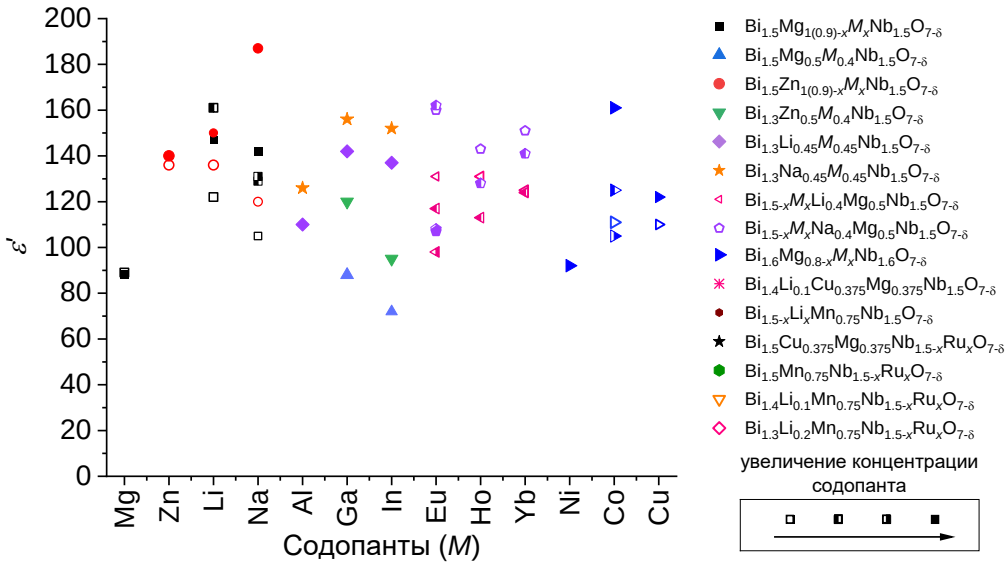


Рисунок 5.5 – Зависимость ε' от природы содопанта в матрицах замещенных ниобатов висмута при 1 МГц и 25 °C

Содопирование s элементами, способствующих получению соединений при низкой температуре, вплоть до 1000 °C при высокой концентрации s содопанта (20-23 %), 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 °C вследствие увеличения проводимости [345]. Содопирование s-f элементами ухудшает диэлектрические показатели (ε' уменьшается) из-за замещения висмута атомами f элементов с меньшей поляризуемостью.

5.2 Диэлектрические свойства соединений в низкотемпературной области

Для анализа релаксационных процессов в образцах проведено исследование диэлектрических характеристик спеченных материалов в области низких температур (-150-150 °C) на примере составов $Bi_{1.5}Mg_{1-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (x = 0, 0.25, 0.50).

Действительная часть диэлектрической константы (ε') для $Bi_{1.5}Mg_{1-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ при низких температурах постепенно снижается с увеличением частоты, а затем при T > 230 К зависимости $\varepsilon'(f)$ сходятся (рисунок 5.6а-в). В этой же области температур наблюдается частотная дисперсия тангенса угла диэлектрических потерь (tanδ). Частотная дисперсия максимума диэлектрической константы $\varepsilon'_m(T)$ в области низких температур отчетливо демонстрирует релаксационную природу – диэлектрическую проницаемость релаксорного типа как для Zn- [127,142,159,202] и Mg-замещенного [186] ниобата висмута со структурой пирохлора (таблица 1.3). Для релаксоров характерен широкий пик $\varepsilon'(T)$ и частотно-зависимая ε' в широком диапазоне температур, включая максимум пика ε_m. Для релаксоров невозможно выделить единственную температуру T_m при максимуме ε', а для сегнетоэлектриков характерен узкий пик ε_m при температуре T_m, совпадающей с температурой Кюри T_K.

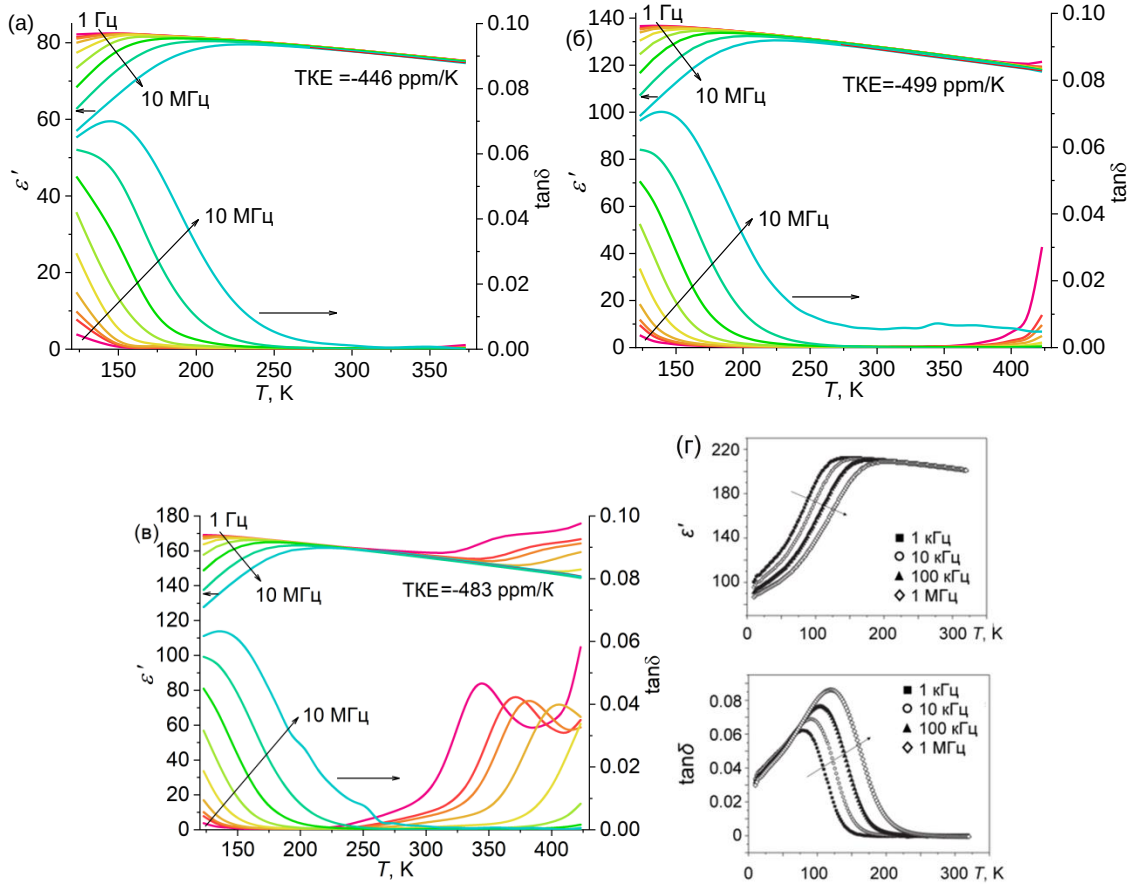


Рисунок 5.6 – Зависимость вещественной части диэлектрической константы (ε') и тангенса угла диэлектрических потерь (tanδ) для $Bi_{1.5}Mg_{1-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (x = 0 (а), 0.25 (б), 0.50 (в)) и для (г) $Bi_{3.55}Mg_{1.78}Nb_{2.67}O_{13.78}$ [186]

Диэлектрическая релаксация обусловлена присутствием поляризуемого катиона висмута с неподеленной электронной парой, беспорядком смещения (смещение атомов Bi и O' вокруг их позиций Вайкоффа) [187], связанным с тетраэдрической подрешеткой A_4O', и структурным беспорядком, который увеличивается при приближении усредненного ионного радиуса катионов в B позициях к усредненному ионному радиусу катионов в A позициях ($r_B \approx r_A$) [213,227]. При этом происходит смещение катионов с меньшим ионным радиусом относительно своей идеальной позиции. Дисперсионный характер ε' ниже T_m обычно связывают с образованием полярных нанодоменов [178,179]. Температура Бернса (T_B) идентифицируется как температура начала образования полярных доменов, при охлаждении ниже которой дисперсия становится заметной. По зависимостям $1/\varepsilon' = f(T)$ был проведен расчет T_m и T_B (рисунок 5.7а-в). Варьирующаяся разность температур T_m–T_B при разных частотах указывает на размытый характер фазового перехода (таблица 5.2). Для $Bi_{1.5}Mg_{1-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ с $x = 0$ величина T_B находится в интервале температур 250-260 К и при допировании литием ($x = 0.25$) смещается в высокотемпературную область 270-280 К.

К характерным особенностям размытого фазового перехода относятся:

– уширенный пик ε' в зависимости от температуры (рисунок 5.6),

– относительно большое различие температур между максимумами действительной ε' и мнимой ε'' частей диэлектрического спектра,

– отклонение от закона Кюри-Вейсса в окрестности T_m (рисунок 5.7а-в),

– частотная дисперсия как ε', так и $\tan\delta$ в переходной области, что приводит к частотной зависимости T_m.

По модифицированному закону Кюри-Вейсса была рассчитана степень диффузности размытого фазового перехода:

$$(1/\varepsilon' - 1/\varepsilon'_m) = (T - T_m)^{\gamma}/C, \qquad (5.1)$$

где γ – степень диффузности, C – константа Кюри. Параметр γ дает информацию о характере фазового перехода: $\gamma = 1$ указывает на поведение Кюри-Вейсса для сегнетоэлектрика первого порядка, $\gamma = 2$ описывает полностью размытый фазовый переход в идеальном релаксорном сегнетоэлектрике [193,194].

На зависимостях $\ln(1/\varepsilon' - 1/\varepsilon'_m) = f(\ln(T - T_m))$ для всех трех составов можно выделить как линейный участок, так и участок с разбросом данных. Оцененные величины γ при пяти частотах варьируются в области 1.3-1.8 и находятся в промежутке величин $1 < \gamma < 2$, это указывает на релаксорное поведение этих соединений, тогда как сами пирохлоры не являются сегнетоэлектриками, что также следует из больших отрицательных величин T_0, полученным из рисунка 5.7а-в.

Среди висмутсодержащих пирохлоров диэлектрическое поведение релаксорного типа наблюдается для $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ [159], Bi_2ScNbO_7, Bi_2ScTaO_7 [56], $Bi_{3.55}Mg_{1.78}Nb_{2.67}O_{13.78}$ [186], $(Bi_{1.5}Zn_{0.25}Ti_{2.25})O_7$ [220], $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (M – Sc, In; x = 0.4, 0.6) [36], для пленок $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ [192].

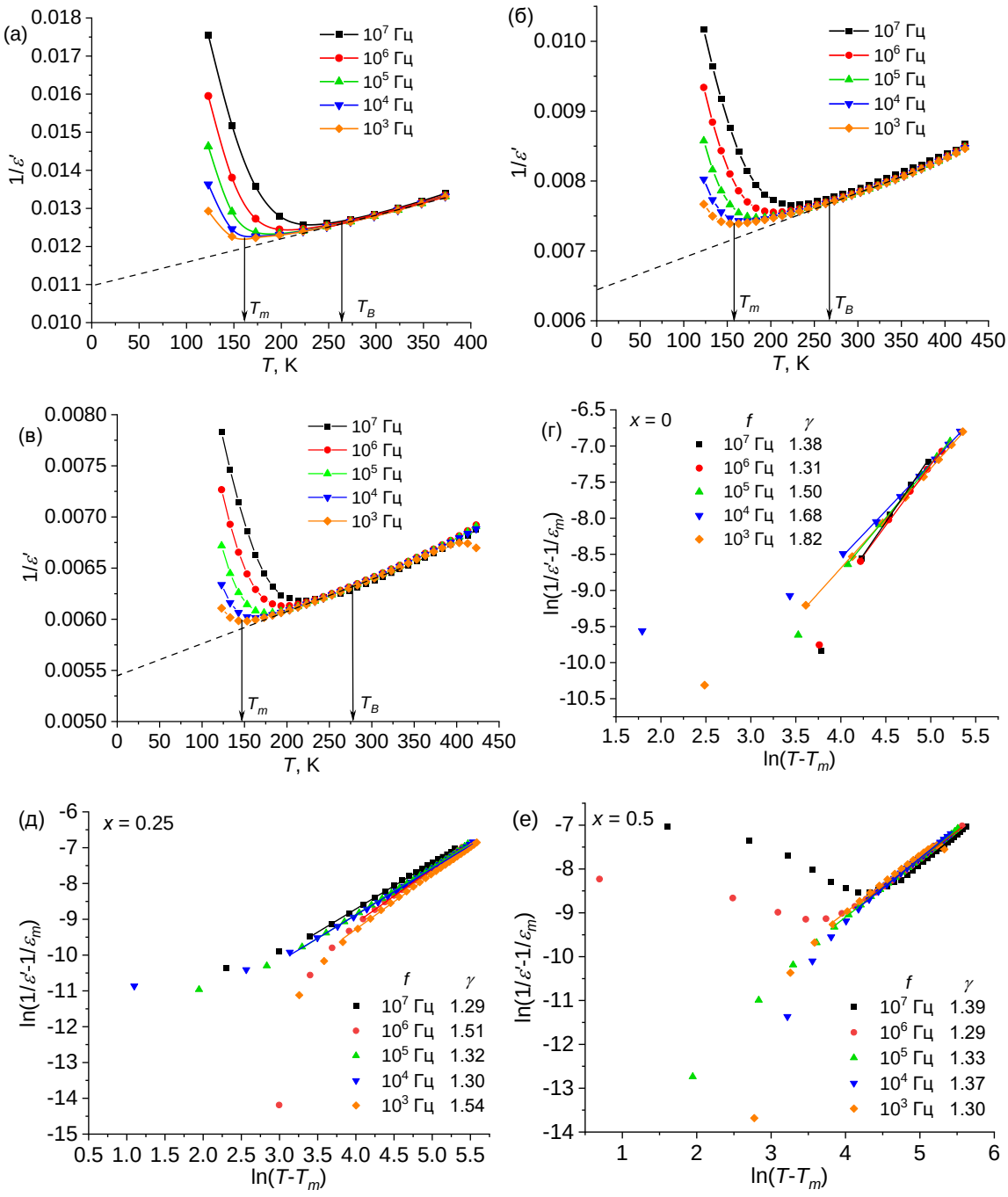


Рисунок 5.7 – Зависимость обратной диэлектрической проницаемости для $Bi_{1.5}Mg_{1-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (x = 0 (а, г), 0.25 (б, д), 0.50 (в, е)) от температуры при различных частотах

Таблица 5.2 – Температура при максимуме (T_m) диэлектрической константы (ε'_m) и температура Бернса (T_B)

Состав	$Bi_{1.5}MgNb_{1.5}O_{7-\delta}$					$Bi_{1.5}Mg_{0.75}Li_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$					* $Bi_{1.5}Mg_{0.5}Li_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$				
f, Гц	T_m, К	T_B, К	ΔT, К	ε'_m	γ	T_m, К	T_B, К	ΔT, К	ε'_m	γ	T_m, К	T_B, К	ΔT, К	ε'_m	γ
10^3	161	251	90	82	1.38	157	268	101	135	1.29	217	290	73	162	1.39
10^4	167	257	90	82	1.31	170	273	103	135	1.51	198	278	80	163	1.29
10^5	189	263	74	81	1.50	186	276	90	134	1.32	176	272	96	165	1.33
10^6	205	264	63	80	1.68	203	281	78	132	1.30	161	268	107	166	1.37
10^7	229	264	35	79	1.82	223	283	60	131	1.54	148	278	130	167	1.30

* - неоднофазный образец

Релаксорный эффект в $Bi_{3.55}Mg_{1.78}Nb_{2.67}O_{13.78}$ проявляется только ниже ~220 К [186]. При более высоких температурах BMN является изолятором. При температурах выше ~600 К диэлектрическое поведение не проявляется из-за возникновения кислородионной проводимости.

Для анализа состояния электрической однородности полученной керамики построены зависимости мнимой части импеданса $-Z''$ и электрического модуля M'' (рисунок 5.8).

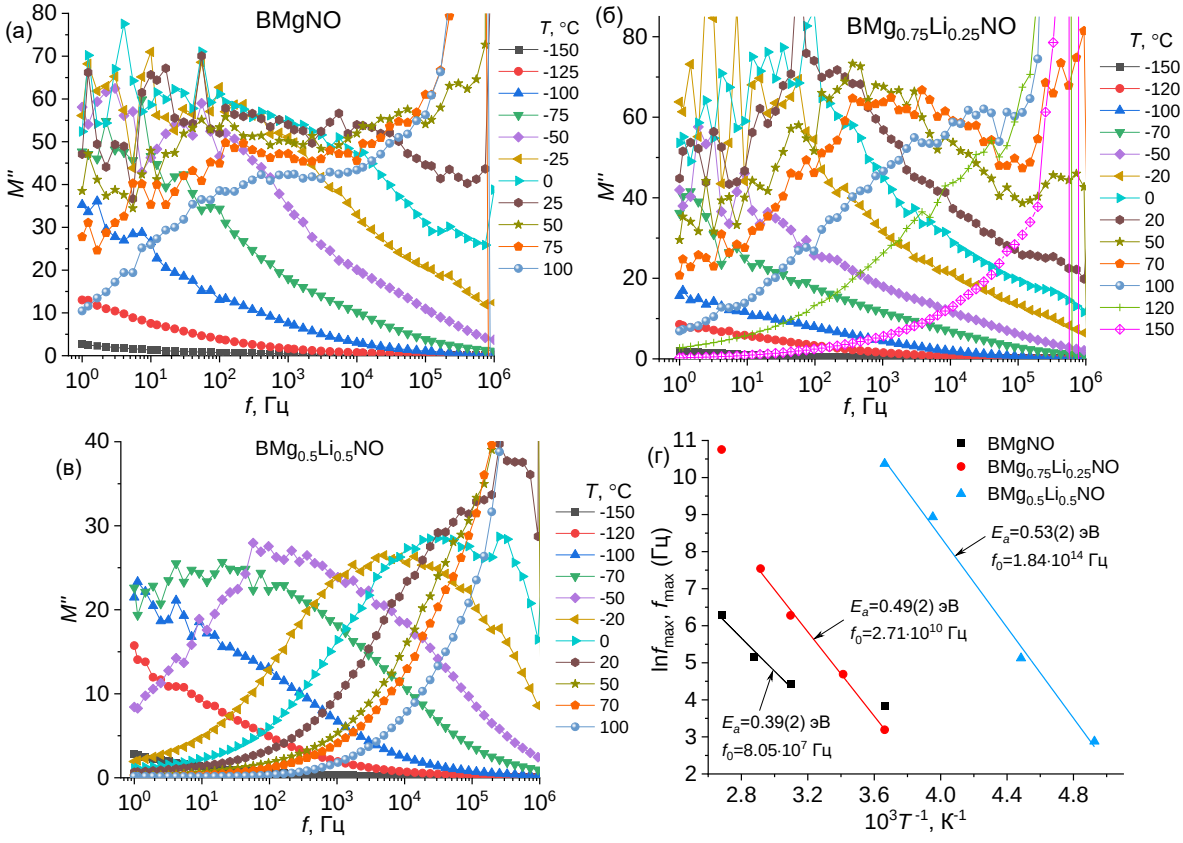


Рисунок 5.8 – Зависимость Аррениуса диэлектрической релаксации для $Bi_{1.5}Mg_{1-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (x = 0 (а), 0.25 (б), 0.50 (в))

При низкой температуре наблюдается несоответствие частотного поведения *-Z''* и *M''*, что свидетельствует о возможности нескольких типов релаксации, не выявляется дипольный и ионный механизм релаксации. Возможно, это следствие релаксорного поведения – фононные домены. При низкой температуре преобладают поляронные эффекты, вызванные колебанием, отсутствием пространственного заряда. Замещенные ниобаты висмута со структурой пирохлора ведут себя одинаково при низкой температуре.

5.3 Выводы по главе 5

Электрофизические исследования Mg(Zn)-замещенных ниобатов висмута, содопированных *s* (Li^+, Na^+), *p* (Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}), *d* (доля Ni^{2+}, Co^{2+} меньше 0.1 в *A* позициях), *s-f* (Li^+, Na^+, Eu^{3+}, Ho^{3+}, Yb^{3+}) элементами, и содопированных *s-p* элементами (Li^+, Na^+, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}) ниобатов висмута указывают на диэлектрическое поведение соединений. Их диэлектрические параметры варьируются в диапазоне ε' = 80-180, tanδ = 0.002-0.02, ТКЕ = -(211-800) ppm/°C при 1 МГц в области температур 25-240 °C. Содопирование *s* элементами приводит к заметному улучшению диэлектрических свойств относительно их недопированных матриц. В низкотемпературной области ≈-(73-150) °C при содопированнии Mg-замещенного ниобата висмута катионами Li^+ сохраняется диэлектрическая релаксация. Содопирование *p* элементами мало влияет на диэлектрические показатели соединений, но в отдельных случаях уменьшает величину ТКЕ. Содопирование *d* элементами приводит к увеличению tanδ при $T > 25$ °C и проводимости соединений. Содопирование *s-f* элементами ухудшает диэлектрические показатели (ε' уменьшается) из-за замещения висмута атомами *f* элементов с меньшей поляризуемостью. Полученные хорошие диэлектрические показатели для *s*-, *p*-, *f*-содопированных Mg(Zn)-замещенных и *s-p*-содопированных ниобатов висмута дают основание рекомендовать эти соединения в качестве диэлектрических слоев в высокочастотных керамических конденсаторах.

ГЛАВА 6 ПРОВОДИМОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ НИОБАТОВ ВИСМУТА

Исследование проводимости спеченных образцов содопированных ниобатов висмута осуществлялось методом импеданс-спектроскопии и на постоянном токе в различных газовых средах (воздух, кислород, влажная атмосфера). Для составов, содопированных *s*, *p*, *f* элементами, а также ряда составов, содопированных *d* элементами, проводимость рассчитана исходя из данных импеданс-спектроскопии. Для составов, содопированных *d* элементами, проводимость также была измерена на постоянном токе (0.25-0.50 мА) двухконтактным и четырехконтактным методами. Для ряда образцов измерения были выполнены двухконтактным методом с использованием ионблокирующих электродов (С) с целью установления доли ионной (кислородной) проводимости (чисел переноса).

6.1 Проводимость *s*-, *p*-, *f*-содопированных замещенных ниобатов висмута

Для *s*-содопированных и *p*-содопированных Mg(Zn)-замещенных ниобатов висмута, *s*-*f*-содопированных Mg-замещенных ниобатов висмута, а также *s*-*p*-содопированных ниобатов висмута импеданс-спектр при комнатной температуре представляет из себя линию, проходящую вдоль оси -*Z''*. При температурах выше 200 °С импеданс-спектры преобразуются в форму полуокружности и описываются с помощью *RC* эквивалентной схемы (*R* – сопротивление образца, *C* – емкость образца) (рисунок 6.1). Проводимость в образцах обусловлена объемом зерен ($C \approx n \cdot 10^{-12}$ Ф). Импеданс-спектры соединений при различных температурах представлены на рисунках Б6-Б11 приложения Б.

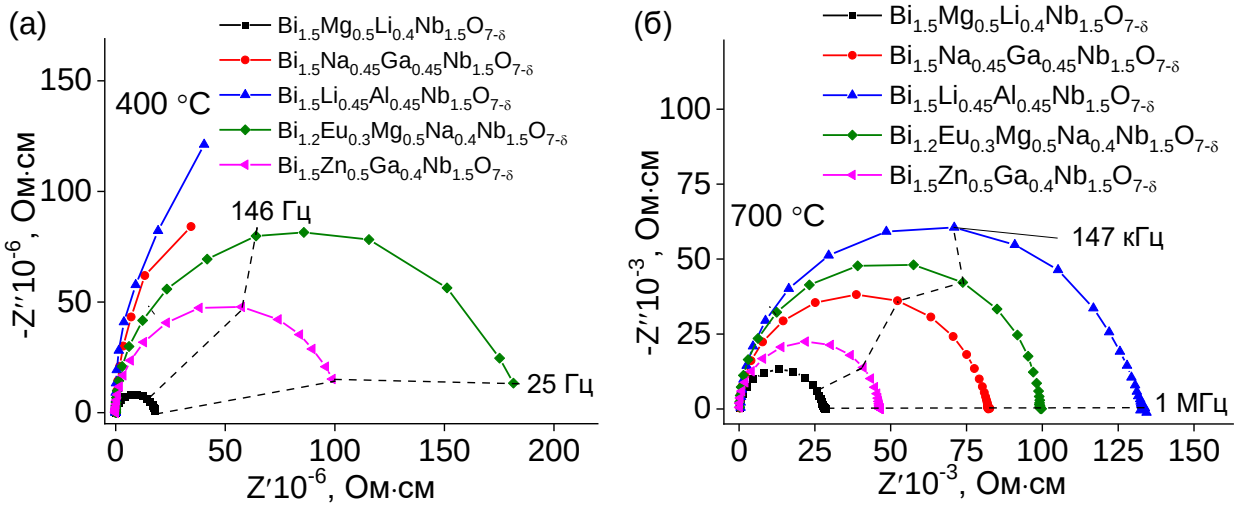


Рисунок 6.1 – Импеданс-спектры ряда соединений при (а) 400 и (б) 700 °С на воздухе

Для детального анализа проводимости соединений использован формализм электрического модуля: построены частотные зависимости мнимой части импеданса (-*Z''*(*f*)) (рисунок 6.2), мнимой части электрического модуля (*M''*(*f*)) (рисунки 6.3) и проводимости на переменном токе.

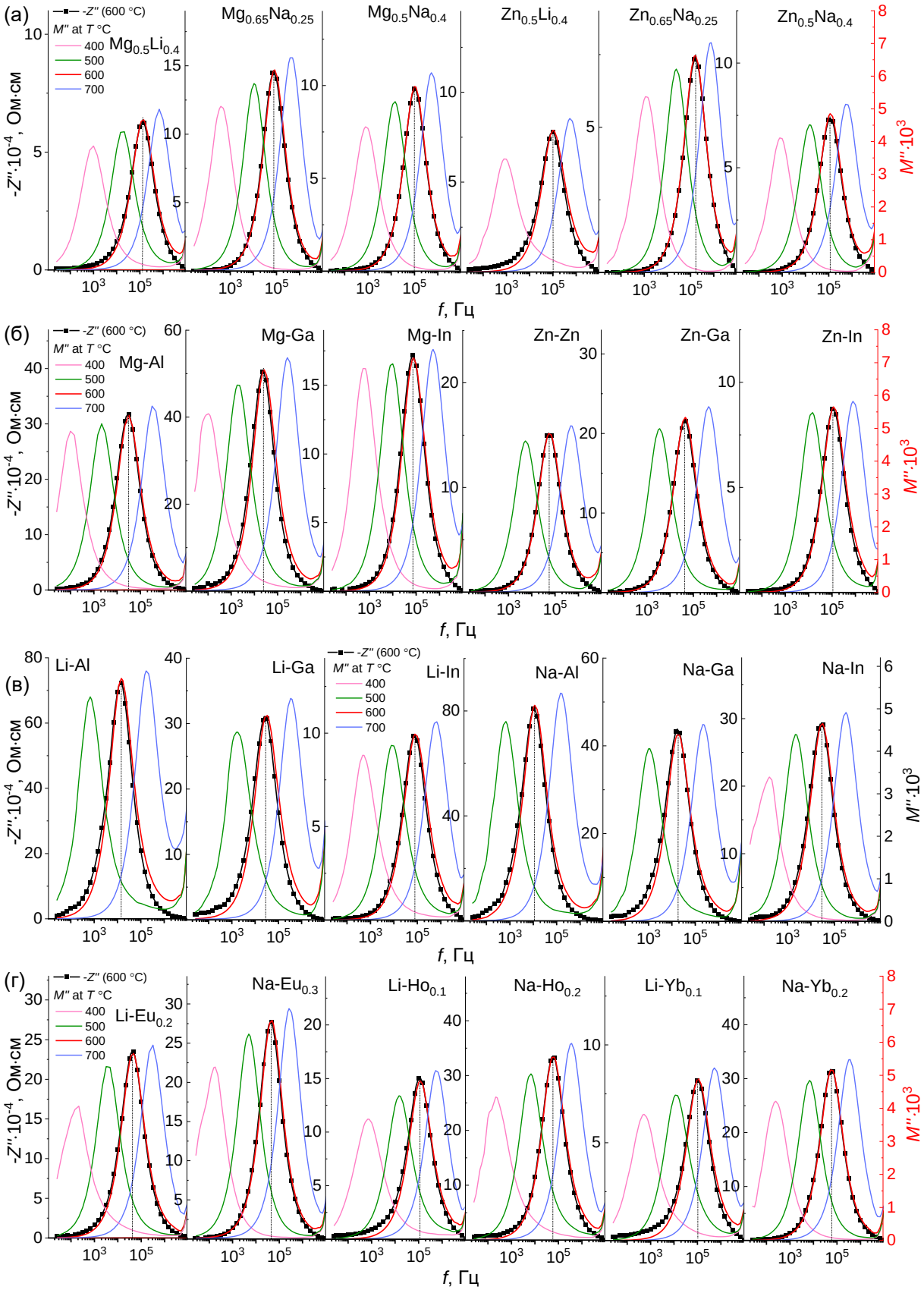


Рисунок 6.2 – Частотная зависимость мнимой частей электрического модуля M'' и импеданса $-Z''$ для (а) $Bi_{1.5}(Mg/Zn)_{0.9-x}(Li/Na)_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ [255,289], (б) $Bi_{1.5}(Al/Ga/In)_{0.4}(Zn/Mg)_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, (в) $Bi_{1.3}(Li/Na)_{0.45}(Al/Ga/In)_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, (г) $Bi_{1.5-x}(Eu/Ho/Yb)_x(Li/Na)_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ [292]

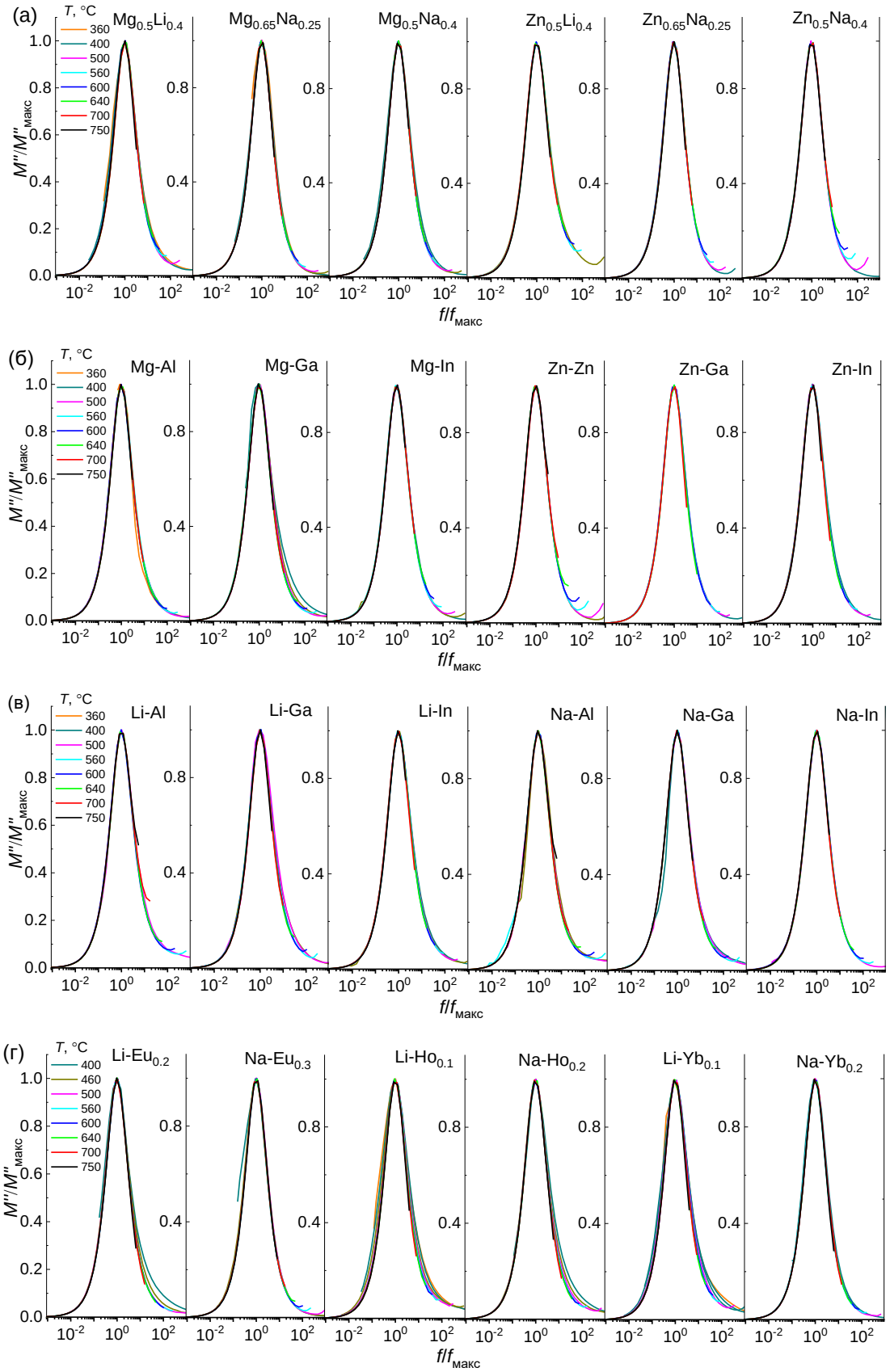


Рисунок 6.3 – Частотная зависимость нормализованного графика электрического модуля $M''/M''_{макс}$ при 360-750 °C для (а) $Bi_{1.5}(Mg/Zn)_{0.9-x}(Li/Na)_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ [255,289], (б) $Bi_{1.5}(Al/Ga/In)_{0.4}(Zn/Mg)_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, (в) $Bi_{1.3}(Li/Na)_{0.45}(Al/Ga/In)_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, (г) $Bi_{1.5-x}(Eu/Ho/Yb)_x(Li/Na)_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ [292]

Для всех вышеперечисленных составов при $T \geq 360$ °C функции $-Z''(f)$ и $M''(f)$ имеют форму пика, максимумы которого соответствуют частотам процесса релаксации проводимости (рисунок 6.2, рисунки Б12-Б14 приложения Б). Симметричные формы максимумов $-Z''(f)$ и $M''(f)$ с одинаковой шириной на полувысоте (FWHM ≈ 1.14 декады) при одинаковой температуре указывают на электрическую однородность образцов. Зависимости ($-Z''(f)$) показаны красной линией при температуре 600 °C и сравнены с зависимостями $M''(f)$, показанными для температур 400, 500, 600 и 700 °C (рисунок 6.2).

Было обнаружено температурно-независимое поведение процесса релаксации. Симметричные и одинаковые по высоте пики функций $M''/M''_{max}(f/f_{max})$ в интервале температур 400-750 °C свидетельствуют об одинаковом механизме релаксации (рисунок 6.3, рисунки Б14, Б15 приложения Б). Как было показано нами в работах [33,325], можно считать, что в высокотемпературной области релаксационный процесс обусловлен ионным (кислородным) транспортом, который активируется для диэлектриков при температурах выше 350-400 °C. Рассчитанная энергия активации процесса релаксации варьируется в диапазоне 1.1-1.6 эВ (рисунок 6.4, риснуки Б16, Б17 приложения Б).

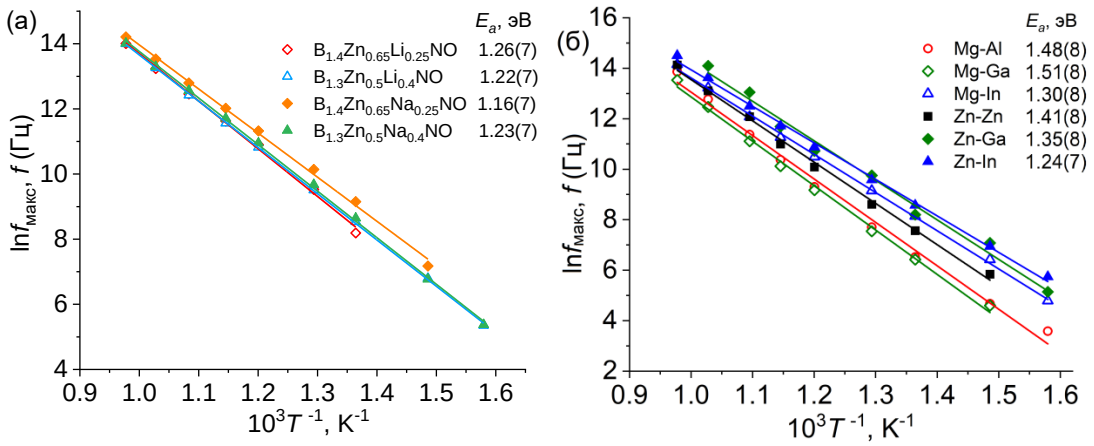


Рисунок 6.4 – Зависимость частоты релаксации при максимуме $M''_{макс}$ для (а) $Bi_{1.3/1.4}Zn_{0.9-x}(Li/Na)_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ и (б) $Bi_{1.5}(Mg/Zn)_{0.5}(Al/Ga/In)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ от обратной температуры

Для образцов, в которых наблюдается наличие значительного количества примеси, зависимости $-Z''(f)$ и $M''(f)$ несимметричны и для некоторых составов заметно смещены относительно друг друга при одной и той же температуре (рисунок 6.5а), а на зависимостях $M''/M''_{макс}(f/f_{макс})$ появляется «плечо» (рисунок 6.5б). Такие различия являются результатом реализации двух механизмов релаксации проводимости вследствие неоднофазности керамических образцов (рисунок 6.5, Г.6, Г.8).

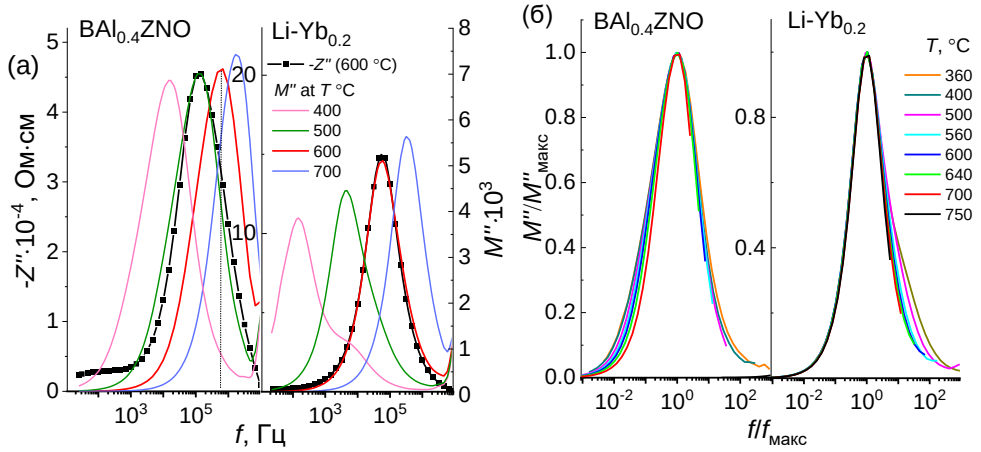


Рисунок 6.5 – Частотная зависимость (а) мнимой частей электрического модуля M'' и импеданса $-Z''$ и (б) нормализованного графика электрического модуля M''/M''_{max} при 360-750 °C для $Bi_{1.5}Al_{0.4}Zn_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.3}Yb_{0.2}Mg_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$

Рассчитанная по спектрам импеданса проводимость синтезированных спеченных образцов постепенно увеличивается с увеличением температуры. Энергия активация проводимости варьируется в области $E_{a,\sigma}$ = 1.21-1.33 эВ (460-750 °C), что характерно для соединений пирохлоров с кислородионной проводимостью (рисунки 6.6-6.8).

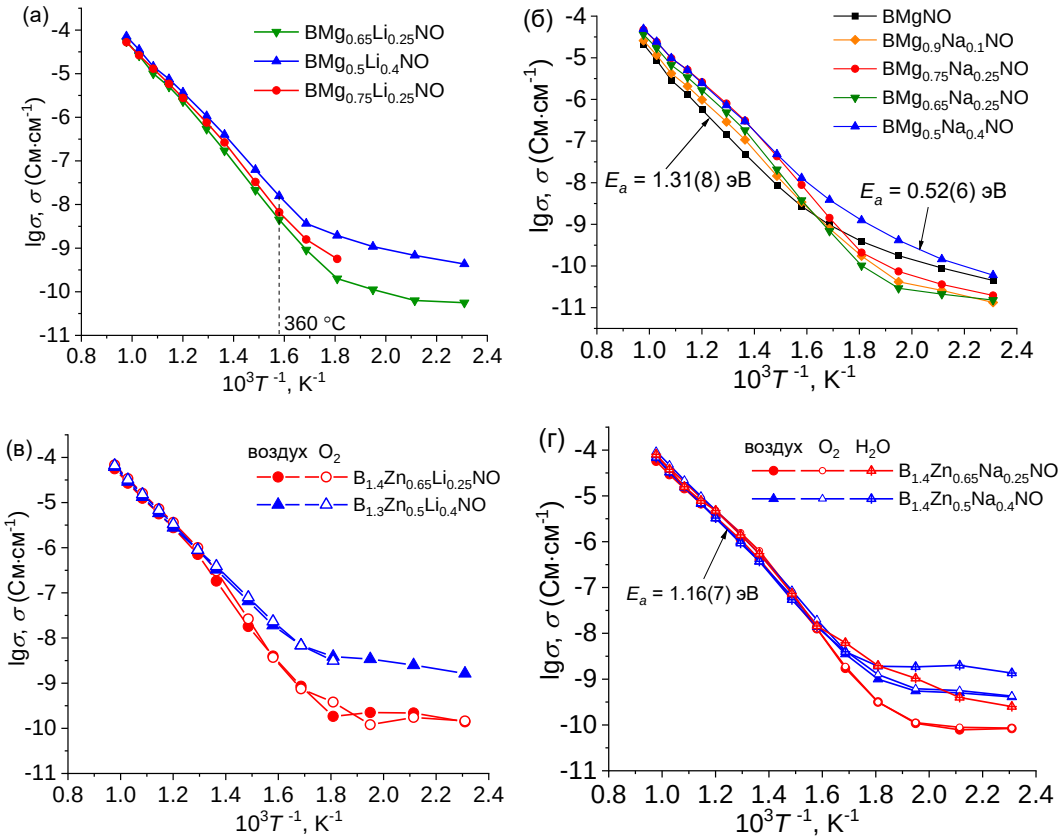


Рисунок 6.6 – Зависимости проводимости от обратной температуры на воздухе и в кислороде для (а) $Bi_{1.5}Mg_{1(0.9)-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ [254,289], (б) $Bi_{1.5}Mg_{1(0.9)-x}Na_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ [255], (в) $Bi_{1.5}Zn_{1(0.9)-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$, (г) $Bi_{1.5}Zn_{1(0.9)-x}Na_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ [315] при 1 кГц

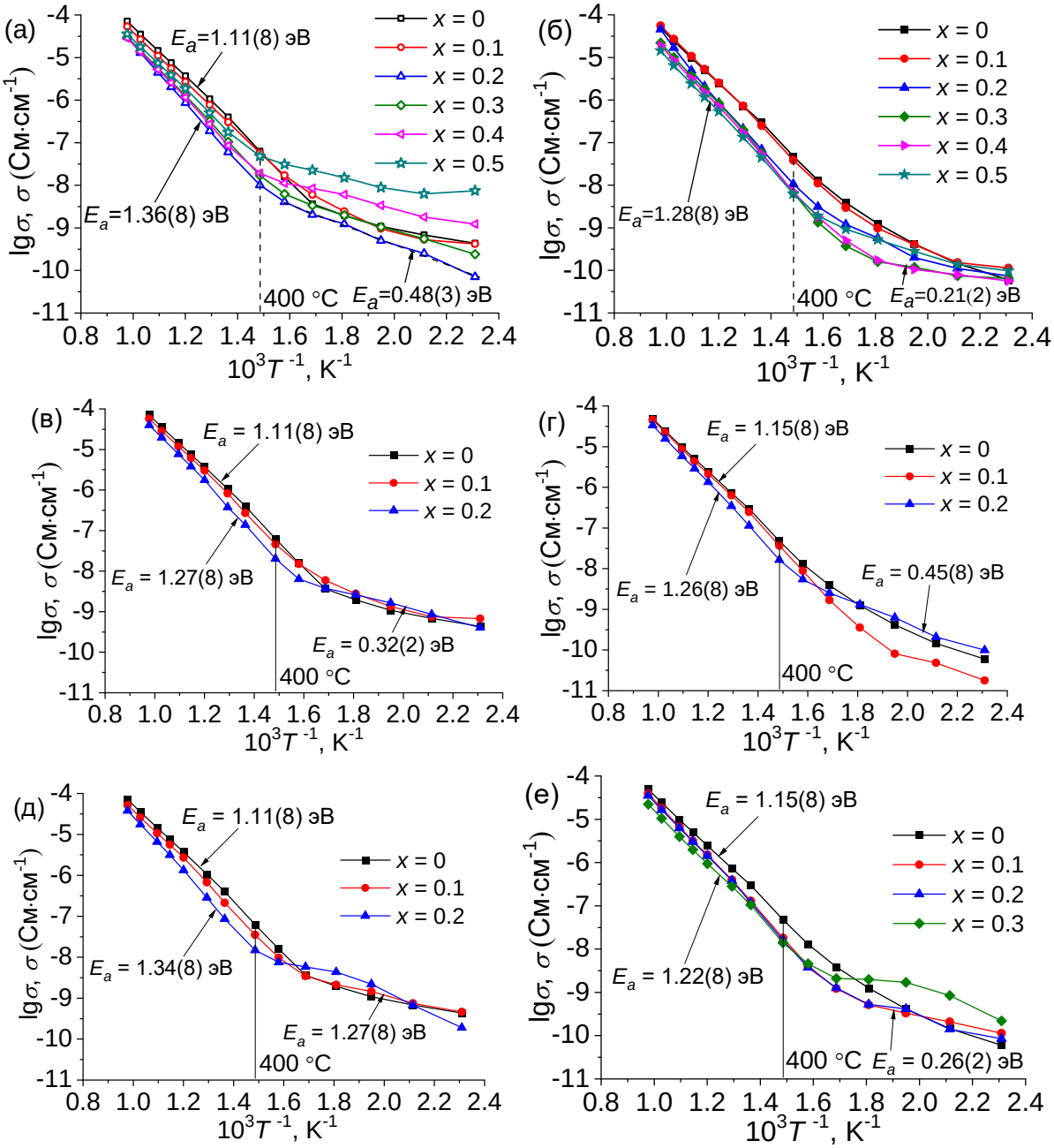


Рисунок 6.7 – Зависимости проводимости от обратной температуры на воздухе для $Bi_{1.5-x}M_xMg_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Eu [292] (а), Ho (в), Yb (д)) и $Bi_{1.5-x}M_xMg_{0.5}Na_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Eu [292] (б), Ho (г), Yb (е)) при 1 кГц

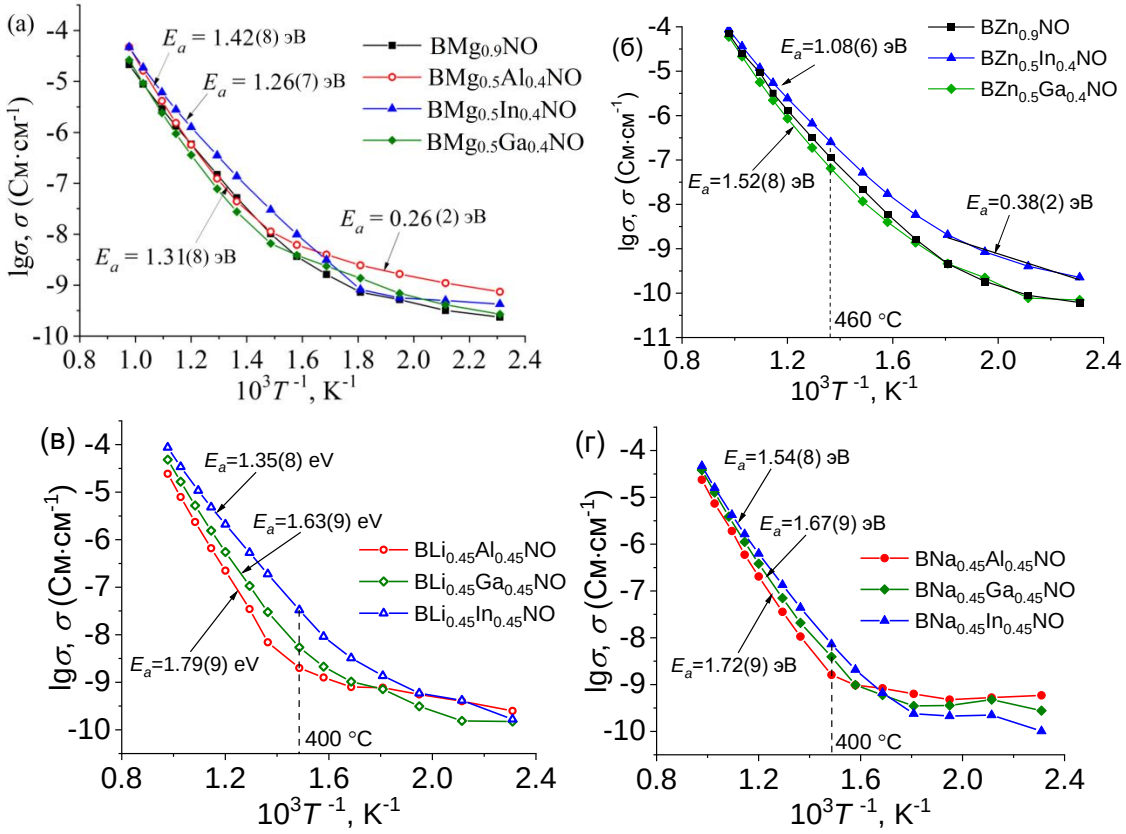


Рисунок 6.8 – Зависимость проводимости от обратной температуры для (а) $Bi_{1.5}M_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и (б) $Bi_{1.5}M_{0.4}Zn_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Al, Ga, In) и для $Bi_{1.3}M_{0.45}In_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Li (в), Na (г)) при 1 кГц [316,318,321]

Для всех составов, для которых установлено уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением содержания содопанта, наблюдается увеличение проводимости в высокотемпературной области (рисунки 6.6-6.8).

Для определения возможного механизма проводимости построены частотные зависимости проводимости (рисунок 6.9, рисунки Б18-Б26 приложения Б). Увеличение проводимости от частоты приписывается прыжковому механизму, который происходит под воздействием приложенного электрического поля [346,347]. Под воздействием электрического поля могут происходить два типа прыжковых процессов: дальние межъямные прыжки и ближние внутриямные прыжки. Дальние межъямные прыжки дырок происходят между позициями, расположенными в соседних дефектно-потенциальных ямах, в то время как ближние внутриямные прыжки дырок происходят внутри дефектно-потенциальной ямы. Межъямные прыжки вносят вклад в часть постоянного тока общей проводимости, в то время как внутриямные прыжки вносят вклад в чистую переменную проводимость. На высоких частотах проводимость увеличивается пропорционально росту частоты, поскольку внутриямные прыжки становятся активными.

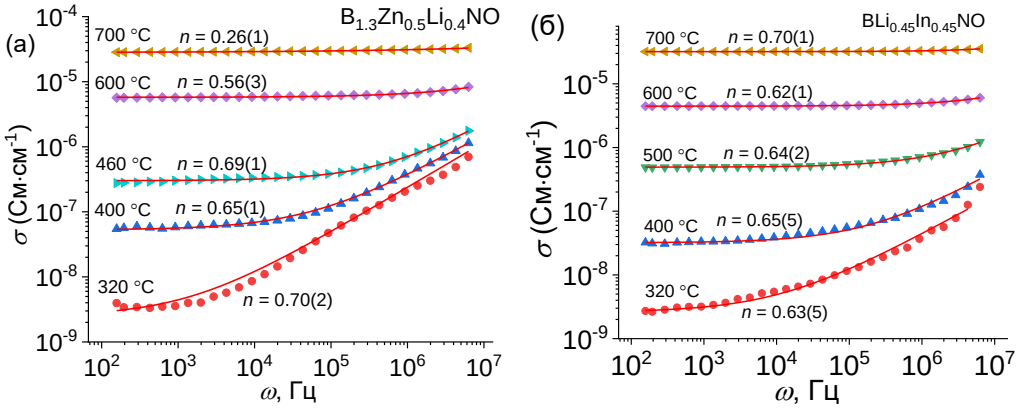


Рисунок 6.9 – Частотная зависимость проводимости для (а) $Bi_{1.3}Li_{0.4}Zn_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и (б) $Bi_{1.3}Li_{0.45}In_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (линией обозначено моделирование зависимости по формуле Йоншера)

Полученные частотные зависимости проводимости $\sigma(\omega)$ были смоделированы степенным законом Йоншера $\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A\omega^n$ [348]. Частотно-независимый участок на низких частотах соответствует проводимости на постоянном токе (σ_{dc}). В низкочастотном диапазоне ионы могут совершать скачкообразное движение из одного места в другое, в то время как их движение ограничено как локализованное движение на короткие расстояния внутри потенциальных стенок в высокочастотной области. Зависимости $\sigma(\omega)$ однотипны для *s*-, *p*-, *f*-содопированных составов (рисунок 6.9), отличаются лишь величиной *n*, которая является основным показателем механизма проводимости. В таблице 6.1 сведены данные по величине *n* при разных температурах для всех однофазных соединений.

Таблица 6.1 – Параметр *n* в уравнении Йоншера для соединений при различных температурах

Обозначение состава	*n*				
	320	400	500	600	700
BMgNO	0.95(8)	0.95(4)	0.78(3)	0.45(2)	0.29(2)
$BZn_{0.9}NO$	**1.0(1)**	**1.0(1)**	0.93(4)	0.72(2)	0.62(6)
$B_{1.4}Zn_{0.65}Na_{0.25}NO$	**1.3(1)**	**1.4(1)**	**1.04(9)**	0.91(5)	0.82(3)
$B_{1.3}Zn_{0.5}Na_{0.4}NO$	**1.30(6)**	**1.33(5)**	0.89(5)	0.56(2)	0.79(2)
$B_{1.4}Zn_{0.65}Li_{0.25}NO$	0.90(8)	**1.00(6)**	0.71(4)	0.80(2)	0.67(6)
$B_{1.3}Zn_{0.5}Li_{0.4}NO$	0.70(2)	0.65(1)	0.69(1)	0.56(3)	0.26(1)
$BZn_{0.5}Ga_{0.4}NO$	0.80(5)	0.89(3)	0.73(2)	0.58(1)	0.61(2)
$BZn_{0.5}In_{0.4}NO$	0.83(3)	0.73(2)	0.67(1)	0.66(1)	0.44(3)
$BMg_{0.5}Al_{0.4}NO$	–	0.80(5)	0.85(3)	0.66(1)	0.57(1)
$BMg_{0.5}Ga_{0.4}NO$	0.75(5)	0.70(5)	0.84(3)	0.70(2)	0.46(2)
$BMg_{0.5}In_{0.4}NO$	**1.00(8)**	0.80(6)	0.74(3)	0.65(1)	0.53(2)

Продолжение таблицы 6.1

Обозначение состава	*n*				
	320	400	500	600	700
$BMg_{0.9}Na_{0.1}NO$	**1.40(6)**	**1.10(8)**	**1.00(7)**	0.82(4)	0.62(3)
$BMg_{0.75}Na_{0.25}NO$	**1.35(9)**	**1.25(9)**	**1.20(8)**	**1.00(9)**	0.82(3)
$BMg_{0.65}Na_{0.25}NO$	**1.35(10)**	**1.30(10)**	**1.00(11)**	0.71(7)	0.48(6)
$BMg_{0.5}Na_{0.4}NO$	**1.09(8)**	0.95(3)	0.91(2)	0.81(4)	0.71(2)
$BMg_{0.75}Li_{0.25}NO$	0.77(9)	0.70(3)	0.72(1)	0.41(4)	0.25(2)
$BMg_{0.65}Li_{0.25}NO$	-	0.55(10)	0.76(4)	0.98(4)	0.89(5)
$BMg_{0.5}Li_{0.4}NO$	**1.00(3)**	0.93(3)	0.80(3)	0.42(3)	0.26(1)
$B_{1.6}Mg_{0.6}Co_{0.2}N_{1.6}O$	**1.02(2)**	**1.01(2)**	**1.17(2)**	**1.29(4)**	**1.24(7)**
$B_{1.6}Mg_{0.4}Co_{0.4}N_{1.6}O$	0.63(2)	**1.35(8)**	**1.40(6)**	**1.43(7)**	**1.53(2)**
$B_{1.6}Co_{0.8}N_{1.6}O$	**1.50(3)**	**1.46(8)**	**1.59(10)**	–	–
$B_{1.6}Mg_{0.6}Ni_{0.2}N_{1.6}O$	**1.00(8)**	0.87(3)	0.71(3)	0.66(1)	0.63(2)
$B_{1.6}Mg_{0.4}Ni_{0.4}N_{1.6}O$	–	**1.00(4)**	0.73(5)	0.72(2)	0.74(3)
$*B_{1.6}Mg_{0.2}Ni_{0.6}N_{1.6}O$	**1.22(1)**	0.92(6)	0.69(1)	0.96(3)	0.64(6)
$B_{1.6}Mg_{0.6}Cu_{0.2}N_{1.6}O$	25°C-0.75(1)	160°C-0.77(3)	200°C-1.04(2)	240°C-1.29(9)	–
$B_{1.6}Mg_{0.4}Cu_{0.4}N_{1.6}O$	25°C-0.77(1)	160°C-1.15(13)	200°C-1.04(17)	–	–
$B_{1.3}Li_{0.45}Al_{0.45}NO$	–	–	0.89(1)	0.85(2)	0.70(4)
$B_{1.3}Li_{0.45}Ga_{0.45}NO$	–	0.70(4)	0.62(2)	0.58(1)	0.34(2)
$B_{1.3}Li_{0.45}In_{0.45}NO$	0.63(5)	0.65(5)	0.64(2)	0.62(1)	0.70(1)
$B_{1.3}Na_{0.45}Al_{0.45}NO$	–	0.93(1)	**0.99(1)**	0.90(2)	0.43(1)
$B_{1.3}Na_{0.45}Ga_{0.45}NO$	–	0.80(2)	0.72(5)	0.70(2)	0.54(1)
$B_{1.3}Na_{0.45}In_{0.45}NO$	0.85(3)	0.80(8)	0.72(3)	0.55(1)	0.74(2)
$BHo_{0.1}Na_{0.4}Mg_{0.5}NO$	**1.30(13)**	**1.60(9)**	**1.00(9)**	0.63(5)	0.59(2)
$BHo_{0.2}Na_{0.4}Mg_{0.5}NO$	0.65(5)	0.67(1)	0.72(1)	0.70(4)	0.88(5)
$BYb_{0.1}Na_{0.4}Mg_{0.5}NO$	**1.20(12)**	**1.20(10)**	0.94(8)	0.57(3)	0.70(3)
$BYb_{0.2}Na_{0.4}Mg_{0.5}NO$	0.80(9)	0.85(4)	0.77(3)	0.52(2)	0.33(2)
$BHo_{0.1}Li_{0.4}Mg_{0.5}NO$	0.87(2)	0.85(2)	0.80(1)	0.46(2)	0.24(1)
$BYb_{0.1}Li_{0.4}Mg_{0.5}NO$	0.85(4)	0.75(2)	0.59(1)	0.39(3)	0.17(9)
$BEu_{0.1}Li_{0.4}Mg_{0.5}NO$	**0.99(1)**	**0.99(1)**	0.79(4)	0.29(2)	0.17(1)
$BEu_{0.2}Li_{0.4}Mg_{0.5}NO$	0.73(3)	0.66(1)	0.70(1)	0.64(2)	0.29(2)
$*BEu_{0.3}Li_{0.4}Mg_{0.5}NO$	0.81(2)	0.70(2)	0.62(1)	0.62(2)	0.31(2)
$BEu_{0.1}Na_{0.4}Mg_{0.5}NO$	**1.00(6)**	**1.00(6)**	0.69(4)	0.61(9)	0.47(3)
$BEu_{0.2}Na_{0.4}Mg_{0.5}NO$	**1.00(7)**	0.57(2)	0.59(1)	0.65(1)	0.79(3)
$BEu_{0.3}Na_{0.4}Mg_{0.5}NO$	0.95(2)	0.91(2)	0.92(5)	0.88(5)	0.51(3)
$*BEu_{0.4}Na_{0.4}Mg_{0.5}NO$	**1.00(4)**	**1.02(3)**	0.82(4)	0.70(5)	0.86(7)
$*BEu_{0.5}Na_{0.4}Mg_{0.5}NO$	0.96(7)	0.73(3)	0.71(3)	0.58(2)	0.50(2)

***** – неоднофазные образцы

По величине *n* в формуле Йоншера можно судить о типе прыжкового механизма в керамике. Выявлено, что в большинстве «широкозонных» соединений $n < 1$ и с увеличением температуры она постепенно уменьшается (таблица 6.1), что указывает на то, что транспорт носителей заряда происходит по модели согласованных прыжков зарядов через энергетический барьер (CBH – correlated barrier hopping). С увеличением температуры энергия связи полярона уменьшается и увеличивается число свободных носителей, которые могут перепрыгнуть через барьер. В данном случае с увеличением температуры выше 300-400 °C активируется **кислородный транспорт**, который обеспечивает проводимость.

Следует отметить, что для Na-содопированных Mg- и Zn-замещенных ниобатов висмута величина *n* до 320-400 °C превышает единицу, а далее с увеличением температуры постепенно снижается. Возможно, что величина $n > 1$ вызвана тем, что структура этих соединений отличается правильными октаэдрами BO_6 (таблица 6.2), соответственно, характеризуется более упорядоченной решеткой, тем самым в меньшей степени влияет на транспорт носителей заряда (ионов кислорода).

Таблица 6.2 – Длина связи, углы, смещение атомов кислорода от идеальных позиций

Обозначение состава	*a*, Å	Длина связи *R*(Nb-O), Å	Координата кислорода *x*(O)	Угол O-Nb-O	Угол Nb-O-Nb	Длина связи *R*(*A*-O1), Å	Длина связи *R*(*A*-O2), Å
BZnNO	10.5448(2)	2.041(3)	0.4211(9)	83.7(4), 96.3(4)	131.9(6)	2.207-2.993(12)	1.92-2.56(4)
$BZn_{0.9}NO$	10.5497(2)	1.97807(2)	0.4375	**90.0**	141.1(1)	2.312-3.125(17)	2.083-2.961(17)
$B_{1.4}Zn_{0.65}Na_{0.25}NO$	**10.5574(2)**	**1.988(3)**	**0.4352(9)**	**89.1(4), 90.9(4)**	**139.7(6)**	**2.33-3.07(3)**	**2.20-2.57(3)**
$B_{1.3}Zn_{0.5}Na_{0.4}NO$	**10.5464(1)**	**1.980(4)**	**0.4367(8)**	**89.7(5), 90.3(5)**	**140.6(7)**	**2.331-3.092(20)**	**2.218-2.430(19)**
$B_{1.4}Zn_{0.65}Li_{0.25}NO$	**10.5447(1)**	**1.988(4)**	**0.4346(10)**	**88.8(4), 91.2(4)**	**139.4(6)**	**2.35-3.05(2)**	**2.140-2.638(20)**
$B_{1.3}Zn_{0.5}Li_{0.4}NO$	**10.5368(2)**	**2.008(7)**	**0.4287(10)**	**86.5(4), 93.5(4)**	**136.1(6)**	**2.239-3.061(13)**	**2.061-2.742(11)**
$BZn_{0.5}Ga_{0.4}NO$	10.4874(2)	2.000(5)	0.4284(12)	86.4(5), 93.6(5)	135.9(7)	2.334-2.948(12)	2.283-2.335(7)
$BZn_{0.5}In_{0.4}NO$	10.6011(2)	2.036(6)	0.4249(14)	85.1(6), 94.9(6)	134.0(8)	2.320-2.968(11)	2.22-2.58(7)
$BMg_{0.5}Al_{0.4}NO$	**10.4711(2)**	**1.983(4)**	**0.432(1)**	**87.8(5), 92.2(5)**	**138.0(7)**	**2.27-3.04(3)**	**2.17-2.59(3)**
$BMg_{0.5}Ga_{0.4}NO$	**10.4961(2)**	**1.979(3)**	**0.4345(9)**	**88.8(4), 91.2(4)**	**139.3(6)**	**2.302-3.068(15)**	**2.119-2.635(12)**
$BMg_{0.5}In_{0.4}NO$	**10.5982(2)**	**2.003(4)**	**0.4331(10)**	**88.2(4), 91.8(4)**	**138.5(6)**	**2.31-3.09(2)**	**2.20-2.65(2)**
$BMg_{0.9}Na_{0.1}NO$	10.5457(4)	1.997(3)	0.4321(8)	87.8(4), 92.2(4)	138.0(5)	2.303-3.054(4)	2.107-2.753(5)
$BMg_{0.75}Na_{0.25}NO$	10.5499(4)	1.993(7)	0.4333(18)	88.3(8), 91.7(8)	138.7(11)	2.338-3.045(17)	2.139-2.577(8)
$BMg_{0.65}Na_{0.25}NO$	10.5539(5)	1.998(3)	0.4324(9)	88.0(5), 92.0(5)	138.1(7)	2.332-3.041(3)	2.118-2.614(4)
$BMg_{0.5}Na_{0.4}NO$	10.5632(4)	2.005(3)	0.4310(9)	87.4(4), 92.6(4)	137.4(6)	2.327-3.024(3)	2.023-2.691(4)
$B_{1.6}Mg_{0.6}Co_{0.2}N_{1.6}O$	**10.5521(2)**	**1.9785(3)**	**0.4375**	**90.0**	**141.5(7)**	**2.34-3.10(3)**	**2.28-2.33(3)**
$B_{1.6}Mg_{0.4}Co_{0.4}N_{1.6}O$	**10.5483(2)**	**1.9778(3)**	**0.4375**	**90.0**	**141.1(1)**	**2.34-3.10(3)**	**2.18-2.66(3)**
$B_{1.6}Mg_{0.2}Co_{0.6}N_{1.6}O$	**10.5452(2)**	**1.994(5)**	**0.4328(11)**	**88.1(5), 91.9(5)**	**138.4(7)**	**2.306-3.066(15)**	**2.096-2.700(12)**
$B_{1.6}Co_{0.8}N_{1.6}O$	**10.5442(2)**	**1.9770(4)**	**0.4375**	**90.0**	**141.1(1)**	**2.56-3.09(2)**	**2.14-2.78(2)**
$B_{1.6}Mg_{0.6}Ni_{0.2}N_{1.6}O$	10.5455(1)	2.000(5)	0.4312(12)	87.5(5), 92.5(5)	137.5(7)	2.322-3.017(9)	2.128-2.723(2)
$B_{1.6}Mg_{0.4}Ni_{0.4}N_{1.6}O$	10.5310(3)	1.995(5)	0.4320(13)	87.8(6), 92.2(6)	137.9(8)	2.36-2.98(6)	2.11-2.90(6)
*$B_{1.6}Mg_{0.2}Ni_{0.6}N_{1.6}O$	10.5327(1)	1.9749(1)	0.4375	90.0	141.1(1)	2.369-3.061(1)	2.138-2.682(1)
$B_{1.6}Mg_{0.6}Cu_{0.2}N_{1.6}O$	**10.5582(3)**	**1.992(3)**	**0.4336(9)**	**88.4(4), 91.6(4)**	**138.8(6)**	**2.280-3.098(19)**	**2.10-2.79(5)**
$B_{1.6}Mg_{0.4}Cu_{0.4}N_{1.6}O$	**10.5575(3)**	**2.0031(7)**	**0.4311(2)**	**87.45(7),92.55(7)**	**137.4(1)**	**2.274-3.070(3)**	**2.169-2.729(8)**
$B_{1.3}Li_{0.45}Al_{0.45}NO$	10.3816(2)	1.9466(7)	0.4375	**90.0**	141.1(1)	2.29-3.06(3)	2.07-2.86(3)
$B_{1.3}Li_{0.45}Ga_{0.45}NO$	10.4481(2)	1.984(3)	0.4307(9)	87.3(4), 92.7(4)	137.2(6)	2.274-3.015(17)	2.102-2.639(15)
$B_{1.3}Li_{0.45}In_{0.45}NO$	10.5952(1)	2.016(5)	0.430(1)	86.9(5), 93.1(5)	136.6(8)	2.269-3.075(14)	2.083-2.725(11)
$B_{1.3}Na_{0.45}Al_{0.45}NO$	**10.3998(2)**	**1.950(1)**	**0.4375**	**90.0**	**141.1(1)**	**2.276-3.085(15)**	**2.13-2.54(6)**
$B_{1.3}Na_{0.45}Ga_{0.45}NO$	**10.4649(2)**	**1.977(3)**	**0.4333(9)**	**88.3(4), 91.7(4)**	**138.7(6)**	**2.30-3.03(2)**	**2.26-2.35(2)**
$B_{1.3}Na_{0.45}In_{0.45}NO$	**10.6093(1)**	**2.016(4)**	**0.430(1)**	**87.2(4), 92.8(4)**	**137.0(6)**	**2.374-2.997(11)**	**2.122-2.622(9)**

Продолжение таблицы 6.2

Состав	*a*, Å	Длина связи *R*(Nb-O), Å	Координата кислорода *x*(O)	Угол O-Nb-O	Угол Nb-O-Nb	Длина связи *R*(*A*-O1), Å	Длина связи *R*(*A*-O2), Å
$BHo_{0.1}Na_{0.4}Mg_{0.5}NO$	10.5379(3)	1.984(5)	0.435(1)	**89.1(6), 90.9(6)**	139.7(8)	2.323-3.074(10)	2.200-2.421(1)
$BHo_{0.2}Na_{0.4}Mg_{0.5}NO$	10.5167(2)	1.987(4)	0.433(1)	88.4(5), 91.6(5)	138.7(7)	2.361-2.997(9)	2.138-2.694(1)
*$BHo_{0.3}Na_{0.4}Mg_{0.5}NO$	10.5020(2)	2.011(4)	0.4263(11)	85.6(5), 94.4(5)	134.7(7)	2.448-2.957(5)	2.170-2.451(2)
$BYb_{0.1}Na_{0.4}Mg_{0.5}NO$	**10.5410(2)**	**1.995(5)**	**0.4323(13)**	**87.9(6), 92.1(6)**	**138.1(8)**	**2.36-3.00(7)**	**2.27-2.33(8)**
$BYb_{0.2}Na_{0.4}Mg_{0.5}NO$	**10.5167(2)**	**1.990(5)**	**0.4324(14)**	**88.0(6), 92.0(6)**	**138.1(8)**	**2.314-3.029(11)**	**2.278-2.328(4)**
***$BYb_{0.3}Na_{0.4}Mg_{0.5}NO$**	**10.5067(2)**	**2.005(5)**	**0.4282(12)**	**86.3(5), 93.7(5)**	**135.8(7)**	**2.257-3.019(9)**	**2.307-2.813(1)**
$BHo_{0.1}Li_{0.4}Mg_{0.5}NO$	10.5195(1)	2.017(1)	0.426(3)	85.4(1), 94.6(1)	134.4(1)	2.210-3.038(13)	2.140-2.509(1)
*$BHo_{0.2}Li_{0.4}Mg_{0.5}NO$	10.5104(3)	2.004(4)	0.429(1)	86.5(5), 93.5(5)	136.0(7)	2.25-3.03(3)	2.20-2.44(3)
$BYb_{0.1}Li_{0.4}Mg_{0.5}NO$	**10.5223(3)**	**2.004(6)**	**0.429(1)**	**86.7(6), 93.3(6)**	**136.3(9)**	**2.33-2.97(7)**	**2.13-2.64(9)**
***$BYb_{0.2}Li_{0.4}Mg_{0.5}NO$**	**10.5101(3)**	**1.989(5)**	**0.432(1)**	**88.0(6), 92.0(6)**	**138.1(8)**	**2.29-3.05(3)**	**2.06-2.84(7)**
***$BYb_{0.3}Li_{0.4}Mg_{0.5}NO$**	**10.5087(3)**	**2.016(5)**	**0.425(1)**	**85.3(5), 94.7(5)**	**134.2(8)**	**2.32-2.91(7)**	**2.27-2.32(7)**
$BEu_{0.1}Li_{0.4}Mg_{0.5}NO$	10.5301(2)	1.980(7)	0.436(2)	**89.2(8), 90.8(8)**	140.0(11)	2.29-3.11(3)	1.99-2.87(10)
$BEu_{0.2}Li_{0.4}Mg_{0.5}NO$	10.5168(3)	1.982(1)	0.434(1)	88.8(1), 91.2(1)	139.3(1)	2.337-3.032(1)	2.078-2.834(1)
*$BEu_{0.3}Li_{0.4}Mg_{0.5}NO$	10.5048(3)	1.977(7)	0.435(2)	**89.1(9), 90.9(9)**	139.8(12)	2.35-3.02(5)	2.09-2.54(4)
$BEu_{0.1}Na_{0.4}Mg_{0.5}NO$	**10.5470(2)**	**1.997(5)**	**0.4317(14)**	**87.7(6), 92.3(6)**	**137.8(8)**	**2.27-3.08(3)**	**2.12-2.55(3)**
$BEu_{0.2}Na_{0.4}Mg_{0.5}NO$	**10.5350(3)**	**2.007(5)**	**0.4287(13)**	**86.5(5), 93.5(5)**	**136.1(8)**	**2.25-3.04(3)**	**2.1-2.6(2)**
$BEu_{0.3}Na_{0.4}Mg_{0.5}NO$	**10.5224(2)**	**1.973(1)**	**0.437(1)**	**89.8(1), 90.2(1)**	**140.8(1)**	**2.421-3.005(10)**	**2.111-2.525(11)**
***$BEu_{0.4}Na_{0.4}Mg_{0.5}NO$**	**10.5089(3)**	**2.007(6)**	**0.427(1)**	**86.0(6), 94.0(6)**	**135.3(8)**	**2.28-2.98(2)**	**2.12-2.44(1)**
$BZn_{0.9}NRu_{0.25}O$	10.5296(3)	1.993(4)	0.432(1)	87.9(4), 92.1(4)	138.1(1)	2.332-3.018(7)	2.180-2.572(4)
$BMg_{0.75}Li_{0.25}NO$	10.5368(2)	2.018(5)	0.4265(13)	85.7(5), 94.3(5)	134.8(8)	2.30(4)-2.96(4)	2.16(3)-2.59(4)
$BMg_{0.65}Li_{0.25}NO$	10.5461(1)	2.0024(3)	0.43072(5)	87.3(1), 92.7(1)	137.2(1)	2.336(1)-3.013(1)	2.163(2)-2.701(2)
$BMg_{0.5}Li_{0.4}NO$	10.5379(2)	1.987(4)	0.4345(10)	88.8(4), 91.2(4)	139.3(6)	2.258(8)-3.102(7)	2.065-2.821(1)
BMgNO	10.5382(2)	2.011(3)	0.4281(8)	86.3(4), 93.7(4)	135.7(5)	2.313-2.980(6)	2.094-2.790(2)
BMnNO	**10.5068(2)**	**1.992(3)**	**0.4315(8)**	**87.6(4), 92.4(4)**	**137.6(5)**	**2.283-3.043(14)**	**2.098-2.660(15)**
$BMnNRu_{0.1}O$	**10.4871(3)**	**1.991(3)**	**0.4307(8)**	**87.3(4), 92.7(4)**	**137.2(5)**	**2.28-3.02(2)**	**2.10-2.75(2)**
$BMnNRu_{0.25}O$	**10.4852(2)**	**1.999(3)**	**0.4287(8)**	**86.5(4), 93.5(4)**	**136.1(5)**	**2.297-2.974(6)**	**2.2026-2.4416(3)**
$BMnNRu_{0.35}O$	**10.4866(3)**	**2.007(4)**	**0.4266(11)**	**85.7(5), 94.3(5)**	**134.9(7)**	**2.267-2.974(8)**	**2.1352-2.6078(4)**
$BMnNRu_{0.5}O$	**10.4612(3)**	**2.023(4)**	**0.4217(9)**	**83.9(4), 96.1(4)**	**132.2(5)**	**2.290-2.866(7)**	**2.16-2.57(6)**
$BLi_{0.1}MnNO$	10.5084(3)	1.977(3)	0.4357(8)	89.3(4), 90.7(4)	140.0(5)	2.324-3.066(6)	2.1175-2.6009(4)
$BLi_{0.1}MnNRu_{0.1}O$	10.4906(2)	1.983(4)	0.4331(10)	88.2(4), 91.8(4)	138.5(6)	2.355-2.999(7)	1.9603-2.9615(3)
$BLi_{0.1}MnNRu_{0.25}O$	10.4810(3)	1.997(3)	0.4290(8)	86.6(4), 93.4(4)	136.2(5)	2.32-2.96(4)	2.14-2.65(5)
$BLi_{0.1}MnNRu_{0.5}O$	10.4321(3)	1.975(3)	0.4322(9)	87.9(4), 92.1(4)	138.0(6)	2.296-3.003(17)	2-3(4)
$BLi_{0.2}MnNO$	**10.4611(2)**	**1.985(3)**	**0.4310(9)**	**87.4(4), 92.6(4)**	**137.4(6)**	**2.30-2.99(3)**	**2.14-2.70(4)**
$BLi_{0.2}MnNRu_{0.1}O$	**10.4553(2)**	**1.991(3)**	**0.4293(9)**	**86.8(4), 93.2(4)**	**136.4(6)**	**2.34-2.93(3)**	**2.07-2.75(4)**
$BLi_{0.2}MnNRu_{0.25}O$	**10.4375(2)**	**1.974(3)**	**0.4327(9)**	**88.1(4), 91.9(4)**	**138.3(6)**	**2.337-2.980(17)**	**2.180-2.391(14)**
***$BLi_{0.2}MnNRu_{0.25}O$**	**10.3987(4)**	**1.980(1)**	**0.4293(1)**	**86.8(1), 93.2(1)**	**136.4(1)**	**2.326-2.915(2)**	**2.061-2.739(1)**

* – образцы содержат ≤ 2 % примеси

Таким образом, для *s*-, *p*-, *f*- содопированных соединений реализуется один механизм переноса заряда.

6.1.1 Проводимость в разных газовых средах

В соединениях со структурой пирохлора возможен протонный транспорт. Для ряда образцов с каждым типом содопанта дополнительно получены импеданс-спектры в среде кислорода (обозначение на графиках O_2) и во влажной атмосфере (обозначение на графиках H_2O) (рисунки Б27-Б33 приложения Б).

Для составов, содопированных акцепторными катионами (Li^+), в области низких температур (T < 400 °C) наблюдается увеличение проводимости в среде кислорода, т.е. для

них реализуется *p*-тип электронного транспорта, вызванный присутствием кислородных вакансий. Кислородные вакансии формируются при содопировании в количестве необходимом для компенсации заряда. Этот процесс на примере содопанта Li^+ в Mg-замещенном ниобате висмута можно описать в следующем виде (уравнение 6.1, обозначение по Крёгеру-Винку):

$$Li_2O \xrightarrow{MgO} 2Li'_{Mg} + O_O^x + V_O^{\cdot\cdot}, \quad (6.1)$$

где Li' – катионы лития в двухвалентных позициях магния, O_O^x – анионы кислорода в регулярных кислородных позициях в структуре, $V_O^{\cdot\cdot}$ – дважды ионизированная кислородная вакансия. Взаимодействие кислорода из газовой фазы с вакансиями может быть описано в виде квазихимического уравнения:

$$V_O^{\cdot\cdot} + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow O_O^x + 2h^{\cdot}. \quad (6.2)$$

Для ряда составов наблюдается наблюдается уменьшение проводимости в среде кислорода при температураъх ниже 300 °С при проводимости порядка 10^{-10} См/см, что может быть связано с погрешностью измерений. Величины тремо-ЭДС в «широкозонных» колеблются вблизи нуля и не позволяют однозначно тип электронных носителей заряда.

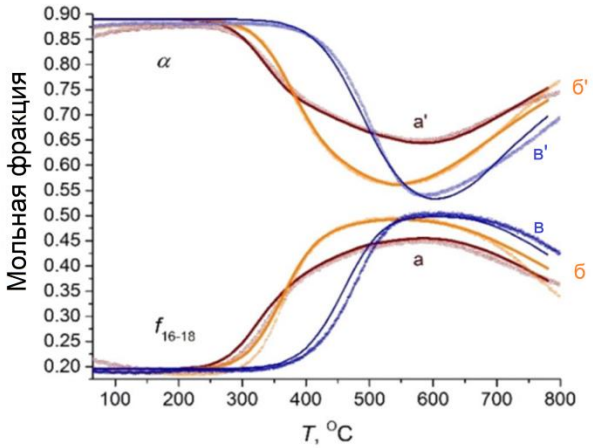
В таблице 6.3 представлены составы, для которых были проведены исследования проводимости от парциального давления кислорода и определен тип проводимости. Знак «–» в таблице 6.3 означает то, что проводимость соединения на воздухе и в среде кислорода одинакова ($\sigma(C)^{воздух} = \sigma(C)^{O2}$, где С – соединение). Как видно из таблицы, для большинства составов проводимость не зависит от парциального давления кислорода, что можно объяснить собственной проводимостью образца, одинаковым количеством электронов и дырок, участвующих в проводимости в низкотемпературной области (T < 400 °С) и кислородным транспортом в высокотемпературной области при T > 400 °С.

Таблица 6.3 – Составы замещенных ниобатов висмута, тип проводимости, температура проявления электронного типа проводимости и протонного транспорта

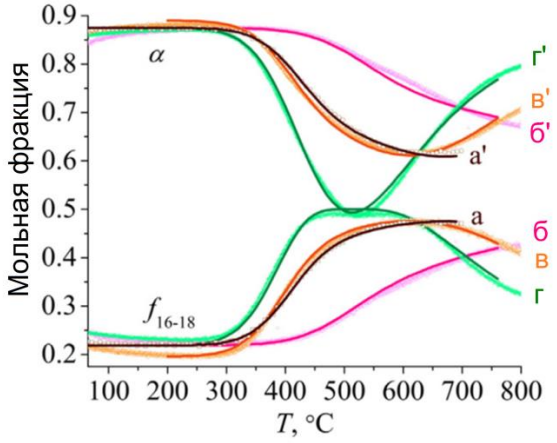
Содопант	Состав	Тип электронного транспорта	Температура проявления электронного транспорта, °С	Температура проявления возможного протонного транспорта, °С
	$(Bi_{1.5}Zn_{0.4}\square_{0.1})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.9}$	*p*	360	750
s	$(Bi_{1.5}Mg_{0.25}Na_{0.25})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.875}$	–	360	360
	$(Bi_{1.5}Mg_{0.15}Na_{0.25}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.775}$	–	400	400
	$(Bi_{1.5}Na_{0.4}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$	–	360	360
	$(Bi_{1.5}Mg_{0.25}Li_{0.25})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.875}$	–	400	400
	$(Bi_{1.5}Li_{0.4}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$	*p*	400	320
	$(Bi_{1.47}Li_{0.26}Zn_{0.26})(Zn_{0.42}Nb_{1.58})O_{6.965}$	–	400	600
	$(Bi_{1.41}Li_{0.43}Zn_{0.16})(Zn_{0.38}Nb_{1.62})O_{6.919}$	–	400	*
	$(Bi_{1.47}Na_{0.26}Zn_{0.26})(Zn_{0.42}Nb_{1.58})O_{6.965}$	–	400	360
	$(Bi_{1.41}Na_{0.43}Zn_{0.16})(Zn_{0.38}Nb_{1.62})O_{6.919}$	–	400	320
p	$(Bi_{1.52}Al_{0.19}\square_{0.29})(Al_{0.19}Mg_{0.4}Nb_{1.41})O_{6.875}$	*	400	460
	$(Bi_{1.52}Ga_{0.19}\square_{0.29})(Ga_{0.19}Mg_{0.4}Nb_{1.41})O_{6.875}$	–	400	*
	$(Bi_{1.52}In_{0.19}\square_{0.29})(In_{0.19}Mg_{0.4}Nb_{1.41})O_{6.875}$	–	240	*
	$(Bi_{1.46}Zn_{0.33}\square_{0.21})(Ga_{0.39}Zn_{0.15}Nb_{1.46})O_{6.9}$	–	360	650
	$(Bi_{1.46}Zn_{0.33}\square_{0.21})(In_{0.39}Zn_{0.15}Nb_{1.46})O_{6.9}$	–	360	650
s-f	$(Bi_{1.4}Ho_{0.1}Li_{0.4}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$	–	360	320
	$(Bi_{1.4}Eu_{0.1}Li_{0.4}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$	*p*	400	320
	$(Bi_{1.4}Yb_{0.1}Li_{0.4}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$	–	360	320
	$(Bi_{1.4}Eu_{0.1}Na_{0.4}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$	–	360	*
	$(Bi_{1.4}Eu_{0.3}Na_{0.4}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$	–	320	*
s-p	$(Bi_{1.33}Li_{0.46}\square_{0.21})(Al_{0.46}Nb_{1.54})O_{6.76}$	–	400	280-360
	$(Bi_{1.33}Li_{0.46}\square_{0.21})(Ga_{0.46}Nb_{1.54})O_{6.76}$	–	400	–
	$(Bi_{1.33}Li_{0.46}\square_{0.21})(In_{0.46}Nb_{1.54})O_{6.76}$	–	360	–
	$(Bi_{1.33}Na_{0.46}\square_{0.21})(Al_{0.46}Nb_{1.54})O_{6.76}$	–	400	280-360
	$(Bi_{1.33}Na_{0.46}\square_{0.21})(Ga_{0.46}Nb_{1.54})O_{6.76}$	–	400	–
	$(Bi_{1.33}Na_{0.46}\square_{0.21})(In_{0.46}Nb_{1.54})O_{6.76}$	–	360	–

* - измерения не проводились

Наличие кислородного транспорта и высокая подвижность кислорода в замещенных висмутсодержащих образцах $Bi_{1.6}Cu_{0.4}Mg_{0.4}Nb_{1.6}O_{7\pm\delta}$ и $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (*M* – Co, Zn, Mg, Sc, Cu) были подтверждены методом температурно-программируемого изотопного обмена кислорода с $C^{18}O_2$ (рисунок 6.10) [33,325].



(а) $Bi_{1.6}Mg_{0.4}Cu_{0.4}Nb_{1.5}O_{7\pm\delta}$ (а),
$Bi_{1.6}Ti_2Co_{0.23}O_{7-\delta}$ (б),
$Bi_{1.6}Zn_{0.2}Ti_2O_{7-\delta}$ (в) [325]



(б) $Bi_{1.6}Cu_{0.2}Ti_2O_{6.6}$ (а, а'),
$Bi_{1.6}Sc_{0.2}Ti_2O_{6.7}$ (б, б'),
$Bi_{1.6}Mg_{0.2}Ti_2O_{6.6}$ (в, в'),
$Bi_{1.4}Mg_{0.2}Ti_2O_{6.3}$ (г, г') [33]

Рисунок 6.10 – (а) Результаты ТПИО кислорода с $C^{18}O_2$ в проточном реакторе для образцов (точки – эксперимент, линии – расчет)

Транспорт кислорода в соединениях активируется при $T \approx 250–400$ °C и обеспечивается кооперативным механизмом миграции кислорода нескольких типов атомов кислорода (O' в A_2O' и O в B_2O_6). Значение E_a процесса диффузии кислорода соответствовало 1.1(1) эВ. Подобный кооперативный механизм кислородной проводимости характерен для оксидов A_2BO_4 со структурой Раддлсдена-Поппера [349]. На основании первопринципных квантово-механических расчетов нестехиометрического титаната висмута пирохлора $Bi_{1.5}Ti_2O_{6.25}$ миграция ионов кислорода индуцируется за счет скачков кислорода 48*f*–48*f* (наличие вакансий в сетке B_2O_6), которые образуют непрерывный и энергетически выгодный путь с энергией активации диффузии в диапазоне 0.67–0.92 эВ [30]. Согласно работе [350], транспорт кислорода для керамики $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(M_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ (M – Ti^{4+}, Sn^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}) был объяснен скачками кислорода 48*f*–48*f* из-за существования вакансий в сетке B_2O_6. Некоторыми авторами высокая E_a (>1 эВ) проводимости объясняется либо прыжковым электронным транспортом с участием атомных дефектов собственных кислородных вакансий [140,158,163,168], либо транспортом кислорода [33,325,351]. Возможно, что оба механизма проводимости имеют место в высокотемпературной области.

Для ряда образцов проводимость во влажной атмосфере выше, чем на воздухе в низкотемпературной области, что указывает на возможность протонного транспорта в образцах (таблица 6.3, рискнок 6.11).

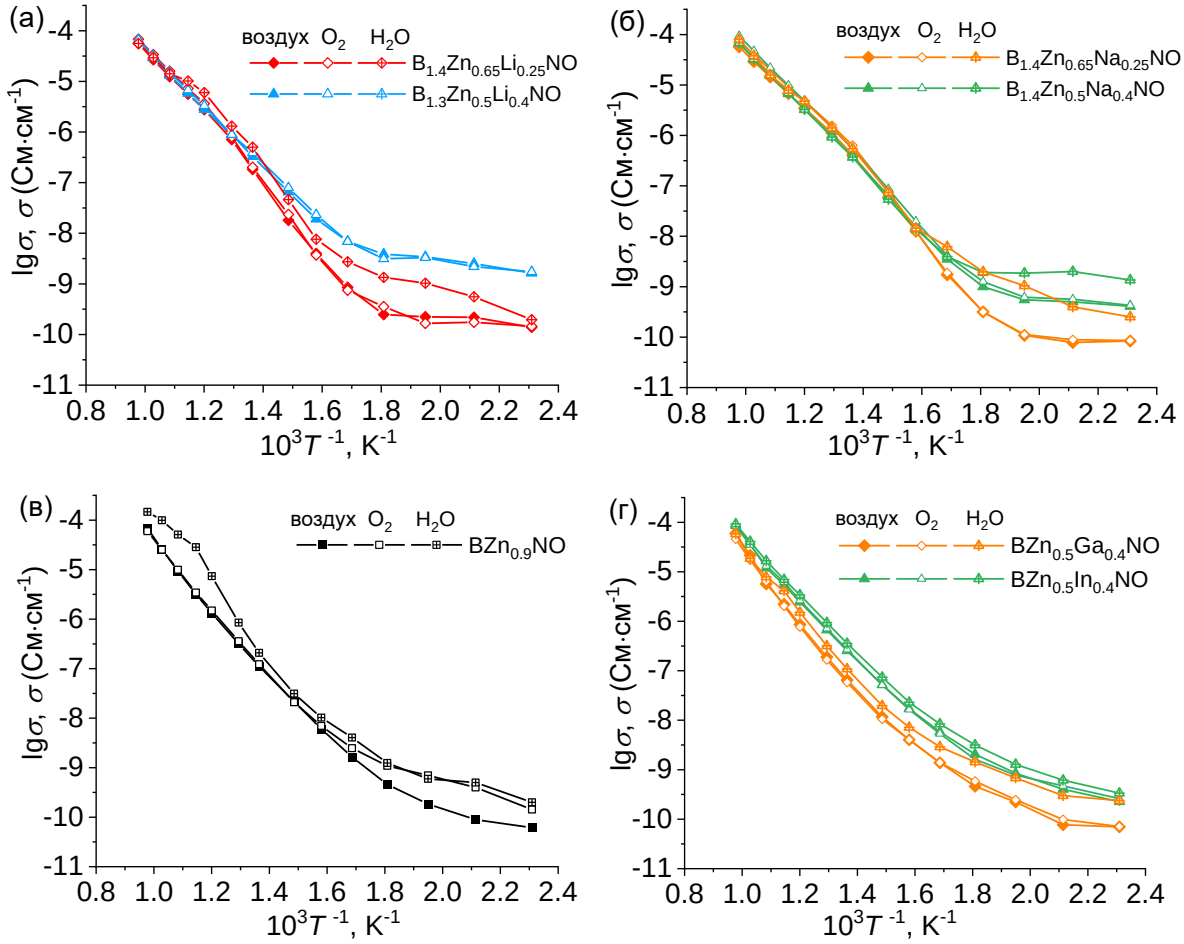


Рисунок 6.11 – Зависимость проводимости от обратной температуры для (а-б) $Bi_{1.4}Zn_{0.65}M_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.3}Zn_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Li (а), Na (б)) [315], (в) $Bi_{1.5}Zn_{0.9}Nb_{1.5}O_{6.9}$ и (г) $Bi_{1.5}Zn_{0.5}(Ga/In)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ на воздухе, в среде кислорода (95 %) и во влажной среде

В структуре пирохлора транспорт протонов обеспечивается вакансиями в подрешетке кислорода O' либо за счет изначально заданной вакансии [352], либо за счет гетеровалентного замещения в структуре пирохлора [190,255,289,292,352]. Протонный транспорт осуществляется через цепочку дефектов, возникающих в вакансиях кислорода путем диссоциативного поглощения паров воды из газовой фазы согласно квазихимическому уравнению (обозначения по Крёгеру-Винку)[352,353]:

$$H_2O_{газ} + V_O^{\cdot\cdot} + O_O^{\times} \leftrightarrow 2(OH)_O^{\cdot} \quad (6.3)$$

где $V_O^{\cdot\cdot}$ – ионизированная вакансия кислорода, $O_O^{\times}$ – атом кислорода в регулярной позиции, $(OH)_O^{\cdot}$ – протон, локализованный на кислороде, стоящем в регулярной позиции. Вода, адсорбированная из газовой фазы на поверхности оксидного материала, диссоциирует на гидроксид ион и протон, гидроксид ион заполняет вакансию оксидного иона, а протон захватывается соседним атомом кислорода решетки [253]. Поскольку кислород связан с решеткой более прочно, чем водород, поэтому протон мигрирует через кристалл в виде

индивидуального протона, а не иона OH^- [354]. Перенос протона происходит посредством прыжкового, термически активируемого процесса с разрывом связи O–H. Когда кислородный дефицит задается структурным разупорядочением, тогда квазихимическое уравнение может быть записано как:

$$H_2O_{газ} + V_O^{\times} + O_O^{\times} \leftrightarrow OH_O^{\cdot} + OH_i^{'}, \quad (6.4)$$

где $V_O^{\times}$ – структурная вакансия кислорода, $OH_i^{'}$ – протон, локализованный на кислороде, пришедшем от молекулы воды и занявшем структурную вакансию.

Наличие протонного транспорта можно объяснить с точки зрения энергии связи кислорода в решетке с заместителем или содопантом $E_{св}$(*M*-O). Чем энергия связи $E_{св}$(*M*-O) выше, тем легче от кислорода отрывается протон, участвующий в проводимости. Мы предполагаем, что протон в большей части связывается с кислородом O(48*f*), который участвует в транспорте кислорода и который входит в октаэдрический полиэдр, окружающий катионы в *B* позициях. Протонный транспорт в соединениях определяется энергией связи катионов заместителей и содопантов с кислородом в подрешетке B_2O_6. Так, в случае составов $(Bi_{1.33}(Li/Na)_{0.46}\square_{0.21})((Al/Ga/In)_{0.46}Nb_{1.54})O_{6.76}$ протонный транспорт наблюдается только для составов с алюминием, для которого $E_{св}$(Al-O) = 512(4) кДж/моль намного выше, чем для $E_{св}$(Ga-O) = 285(63) кДж/моль и $E_{св}$(In-O) = 360(21) кДж/моль (таблица 6.3) [355]. Замещение *B* позиции ниобия малым катионом алюминия ($r(Nb^{5+})$ = 0.64 Å, $r(Al^{3+})$ = 0.535 Å [31]) в структуре способствует протонной проводимости благодаря увеличенному объему пространства, окружающего катион. Возможно, что составы с Ga и In ввиду своей низкой энергии связи с кислородом, а также близкими к ниобию или превышающими ионными радиусами ($r(Ga^{3+})$ = 0.620 Å, $r(In^{3+})$ = 0.800 Å) не способствуют переносу протонов. В случае Mg-замещенных составов, представленных в таблице 6.3, также наблюдается наличие протонной проводимости, однако, в области более низких температур (до 320-400 °C) нежели для Zn-замещенных соединений, для которых протонный транспорт может существовать вплоть до 650-750 °C (рисунок 6.11). Так, энергия связи $E_{св}$(Mg-O) = 394(35) кДж/моль, а $E_{св}$(Zn-O) = 284.1 кДж/моль [355], следовательно, протонный транспорт для Mg-замещенных составов проявляется сильнее ввиду быстрого перескока протонов и только в области низких температур, а для Zn-замещенных составов – разница в проводимости во влажной среде и на воздухе меньше и осуществляется вплоть до 650-750 °C вследствие большей энергии связи протона с кислородом решетки.

Наличие транспорта протонов для образца $Bi_{1.5}Mg_{0.5}Li_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ было дополнительно подтверждено ^{1}H ЯМР с вращением [16,254]. Согласно статье [356] протонная проводимость в пирохлорах $Sm_{1.92}Ca_{0.02}BO_{7-\delta}$ (*B* – Ti, Sn, Zr) может быть доминирующей. Таким образом,

транспорт протонов увеличивается с уменьшением размеров атомов *B*. В нашем случае *B* позиции остаются нетронутыми и заполняются атомами Mg и Nb. Однако различия между кривыми $\lg\sigma = f(10^3/T)$ на воздухе и во «влажной» атмосфере для $Bi_{1.5}Mg_{0.5}Na_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ меньше, чем для соединений $Bi_{1.5}Mg_{1(0.9)-x}Na_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ ($x = 0.25$). Возможно, частичная замена малого катиона Mg^{2+} на более крупный Na^+ в позициях *A* приводит к снижению протонной проводимости. В то же время вакансии в позициях *A* и O' приводят к росту протонной проводимости.

Из данных ДСК-ТГ образцов (глава 3.2), «хемосорбированная» вода десорбируется до 280 °C, а структурная вода сохраняется до 450 °C (рисунок 3.23) [289]. В этом температурном диапазоне можно наблюдать протонную проводимость. Наши результаты хорошо согласуются с литературными данными. Например, первый и второй этап десорбции воды происходили в пирохлоре $La_{1.9}Ca_{0.1}Zr_2O_{7-\delta}$ при 300-400 °C и 500-600 °C соответственно [251]. Было обнаружено, что протонный транспорт доминирует до 600 °C в восстановительных условиях. Составы $La_2Zr_2O_7$ и допированный кальцием $La_{1.9}Ca_xZr_2O_{7-\delta}$ ($x = 0.05$; 0.10) имели самую высокую протонную проводимость среди пирохлоров $A^{3+}{}_2B^{4+}{}_2O_7$. Eurenius и соавторы [250] сообщили, что протонная проводимость в пирохлорах $Sm_{1.92}Ca_{0.08}BO_{7-\delta}$ (*B* – Ti, Sn, Zr) наблюдается до 500 °C и увеличивается с уменьшением размеров атомов *B*. Согласно данным ДСК-ТГ, удаление 80 % протонов в кислородных позициях происходит до 520 °C [250]. Для замещенных ниобатов висмута температурный диапазон существования протонной проводимости определяется наличием структурно связанной воды в образцах до 400 °C.

Для соединения $Bi_{1.5}Zn_{0.9}Nb_{1.5}O_{6.9}$ наблюдается также повышение проводимости во влажной среде при температурах более 700 °C. Этот эффект на настоящий момент не ясен. Возможно, что в высокотемпературной области в данном образце происходит повышение скорости миграции носителей заряда (кислорода). Требуются дополнительные исследования этого факта.

Необходимо отметить, что для *d*-содопированных (группы «узкозонных») соединений проводимость на воздухе и во влажной атмосфере одинакова, т.е. протонный транспорт не зарегистрирован.

6.2 Проводимость *d*-содопированных замещенных ниобатов висмута

Проводимость Mg-замещенных ниобатов висмута $Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}M_xNb_{1.6}O_{7\pm\delta}$, содопированных *d* элементами (*M* – Cu, Ni, Co), значительно выше *s*-, *p*- и *f*-содопированных составов за счет низких величин ширины запрещенной зоны (рисунок 4.14). В данных составах в значительной степени реализуется электронный транспорт. При увеличении температуры и концентрации содопанта происходит увеличение проводимости

(рисунок 6.12а-в), а при одной и той же концентрации содопанта величина проводимости увеличивается в ряду Ni-Co-Cu (рисунок 6.12г). В этом же ряду уменьшается величина E_g (таблица 4.5)

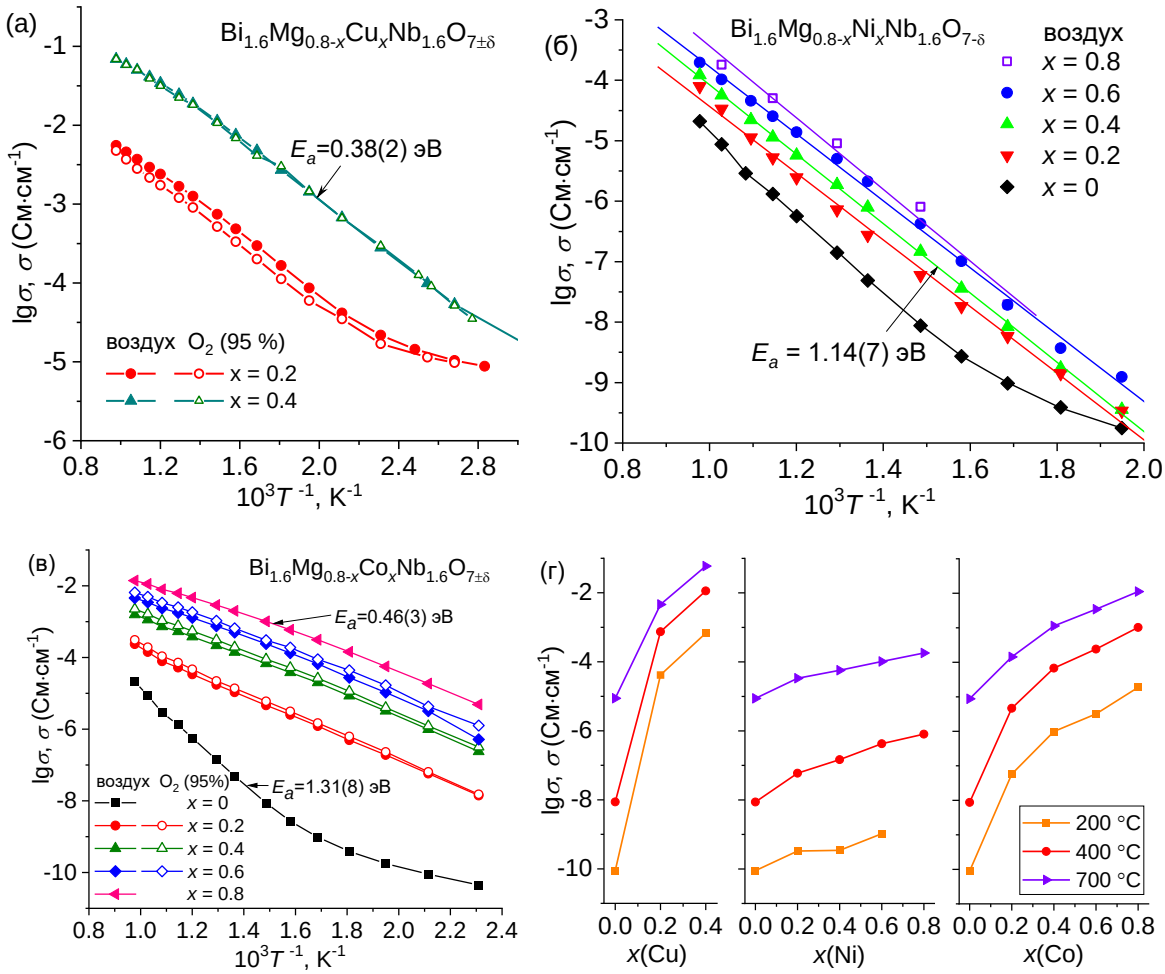


Рисунок 6.12 – Зависимость проводимости от (а-в) обратной температуры и (г) концентрации содопанта для $Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}M_xNb_{1.6}O_{7\pm\delta}$ (M – Cu, Ni, Co) [291,329,357]

Для медьсодержащих составов при комнатной температуре на импеданс-спектре наблюдаются две полуокружности (рисунок 6.13а) [291]. Емкость в высокочастотной части составляет $C \approx 10^{-11}$ Ф, а в низкочастотной – $C \approx 10^{-8}$ Ф, следовательно, проводимость образца определяется как объемом, так и границами зерен. Начиная со 160 °С на импеданс-спектре проявляется третья полуокружность, описывающая электродный процесс. Для разделения каждого вклада построены функции распределения времен релаксации (DRT функции) (рисунок 6.13б). Реакция на электродах зарегистрирована при 160 °С, которая становится доминирующей при температурах выше 400 °С 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 является нормой для серебряного электрода на воздухе. Энергия активации сопротивления из DRT расчета соответствуют 39 и 45 кДж/моль для сопротивления по объему и границам зерен соответственно.

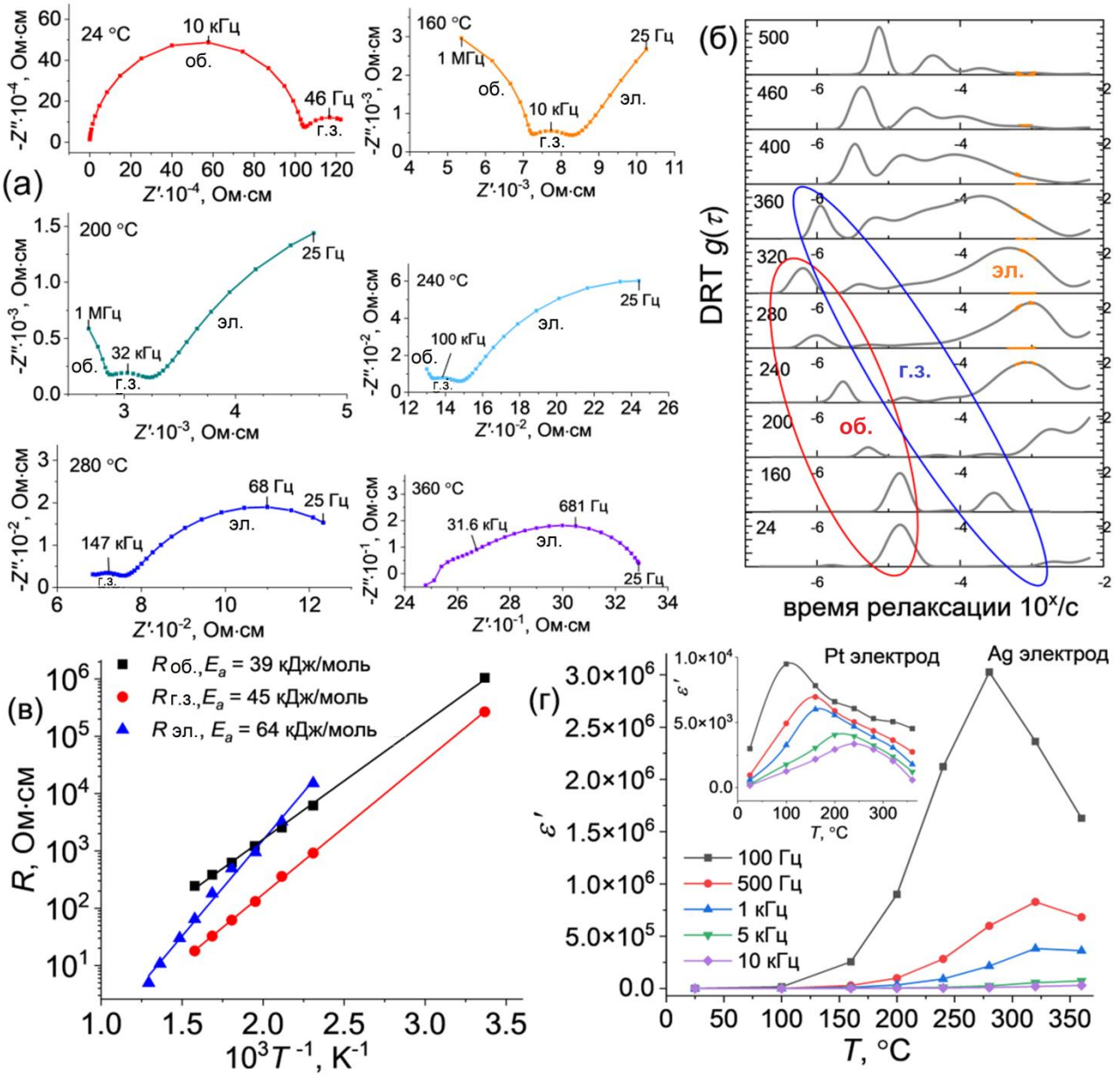


Рисунок 6.13 – (а) Импеданс-спектры, (б) DRT функции, (в) зависимости сопротивления объема, границ зерен и на электродах от обратной температуры для $Bi_{1.6}Mg_{0.4}Cu_{0.4}Nb_{1.5}O_{7\pm\delta}$, (д) температурная зависимость вещественной части диэлектрической константы ε' для $Bi_{1.6}Mg_{0.4}Cu_{0.4}Nb_{1.5}O_{7\pm\delta}$ при использовании серебряных и платиновых электродов [291]

Температурная зависимость вещественной части диэлектрической константы $Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}Cu_xNb_{1.6}O_{7\pm\delta}$ с x = 0.2, 0.4 при использовании серебряных электродов проходит

через максимум. Максимум ε' проявляется как в режиме нагревания, так и охлаждения. При увеличении температуры максимум ε' уменьшается и смещается в высокочастотную область. Для $Bi_{1.6}Mg_{0.4}Cu_{0.4}Nb_{1.5}O_{7\pm\delta}$ величина ε' при максимуме составляет of $3\cdot10^6$ при 100 Гц [358]. При использовании платиновых электродов значения ε' на два порядка ниже. Несмотря на полученные несоответствия в величинах ε' при использовании разных электродов, высокие величины ε' указывают на то, что в пирохлорах $Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}Cu_xNb_{1.6}O_{7\pm\delta}$ при измерении проводимости с использованием серебряных электродов вклад электродной реакции несущественный в сравнении с вкладом объема и границ зерен.

Для $Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}M_xNb_{1.6}O_{7\pm\delta}$ (M – Co, Ni) и Mn-замещенной матрицы $Bi_{1.5}Mn_{0.75}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ импеданс-спектры описываются одной полуокружностью, соответствующей по величине емкости ($C \approx 10^{-12}$ Ф) сопротивлению объема частиц (рисунок 6.14а). Проведенный DRT расчет для Co-содержащих соединений указывает на присутствие трех процессов, как для Cu-содержащих составов. Однако сопротивление по границам зерен, и за счет электродного процесса в 10^3 раз ниже при 320 °C. Следовательно, большее значение имеют процессы, протекающие в объеме зерен.

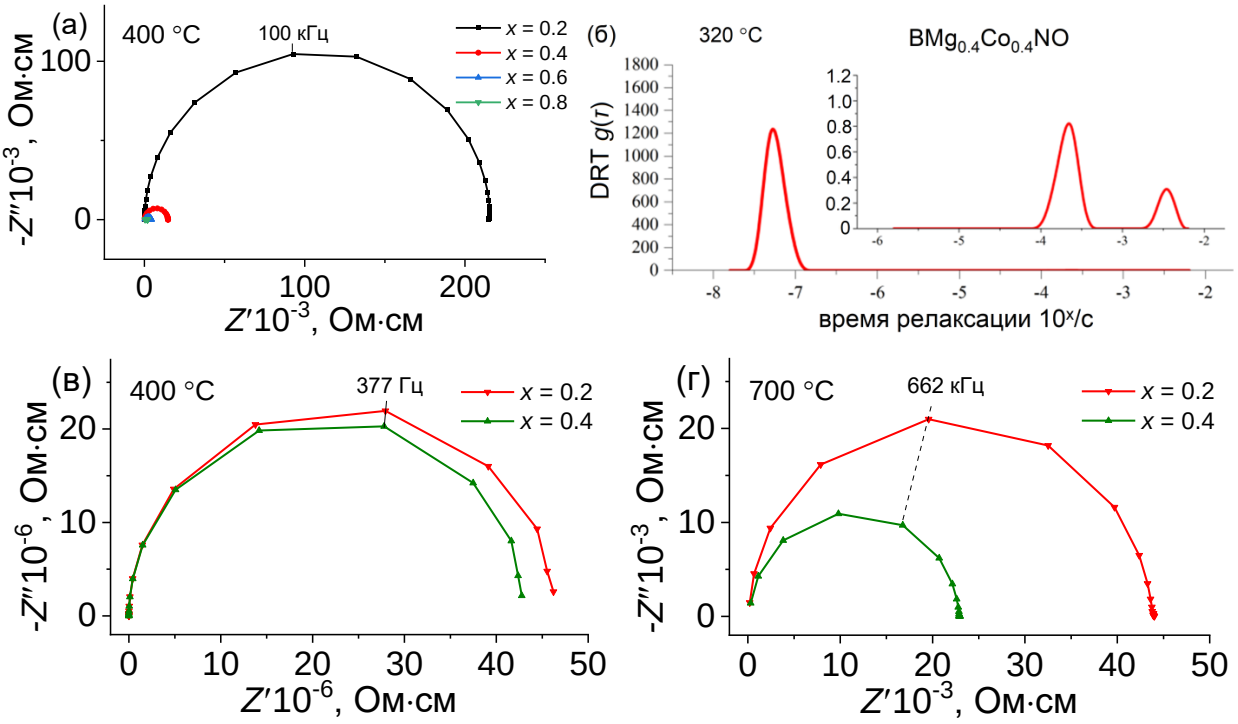


Рисунок 6.14 – (а) Импеданс-спектры $Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}Co_xNb_{1.6}O_{7\pm\delta}$ при 400 °C, (б) DRT функция для состава $Bi_{1.6}Mg_{0.4}Co_{0.4}Nb_{1.6}O_{7-\delta}$ при 320 °C, (в-г) импеданс-спектры для $Bi_{1.6}Mg_{0.8-x}Ni_xNb_{1.6}O_{7\pm\delta}$ при 400 и 700 °C [295]

На частотных зависимостях проводимости для медьсодержащих составов наблюдаются два перегиба, указывающих на проводимость образцов в объеме (высокочастотная часть) и по границам зерен (низкочастотная часть). Однако рассчитать

можно только высокочастотную часть. В случае Co-, Ni-, Mn-содержащих ниобатов висмута наблюдается один перегиб, соответствующий объемной проводимости (рисунок 6.15). Для всех высокопроводящих *d*-содопированных «узкозонных» соединений (Mn-, Ru-, Cu-, 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 – the non-overlapping small polaron tunneling). Возможно, что в данных составах происходит изменение степени окисления марганца и кобальта в процессе нагревания (глава 3.2), чем создается локальная деформация. Смесь электронов и ее локальная деформация образуют полярон малого радиуса (деформационные облака не перекрываются). В модели NSPT процесс связан с потенциальным барьером между обеими позициями [359]. В работе [359] описывается, что малый полярон образуется из электрон-фононной комбинации Яна-Теллера ионов Mn^{3+}. Величина $n > 1$ свидетельствует о нескольких механизмах проводимости: разные типы электронной проводимости, обусловленные изменением степени окисления *d* содопантов в процессе нагревания, кислородный транспорт.

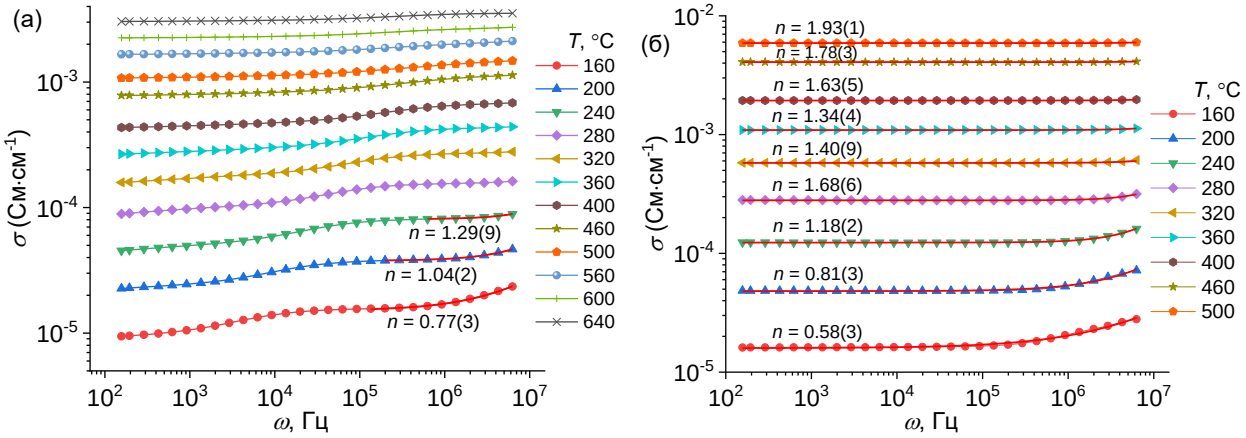


Рисунок 6.15 – Частотная зависимость проводимости для (а) $Bi_{1.6}Mg_{0.6}Cu_{0.2}Nb_{1.6}O_{7\pm\delta}$ и (б) $Bi_{1.4}Li_{0.1}Mn_{0.75}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$; красная линия – подгонка по закону Йоншера

В низкотемпературной области проводимость $Bi_{1.5}Mg_{0.75-x}(Cu/Co)_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ обусловлена транспортом электронных носителей заряда (рисунок 6.12). Для полученных нами ранее титанатов висмута, содопированных Co^{2+} и Cu^{2+}, наблюдается *p*-тип электронного транспорта [39,325].

6.2.1 Модифицирование матриц катионами лития и рутения

Для Mg-Cu-содержащих рутенийсодопированных составов замещенных ниобатов висмута $Bi_{1.5}Cu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ (y = 0.05, 0.10) во всей области температур 20-500 °C импеданс-спектры описываются двумя полуокружностями (двумя последовательно соединенными *R-CPE* эквивалентными схемами), соответствующими объемному и гранично-

зеренному сопротивлению (рисунок 6.16). Импеданс спектры марганецсодержащих составов в отсутствии катионов рутения описываются только объемной составляющей сопротивления при 100 °С (рисунок 6.16в сверху). При допировании рутением импеданс-спектры описываются при 30 °С широким полукругом, который может включать как объемное, так и гранично-зеренное сопротивление, или для другого состава в виде двух полуокружностей, соответствующих этим двум типам сопротивления (рисунок 6.16в внизу).

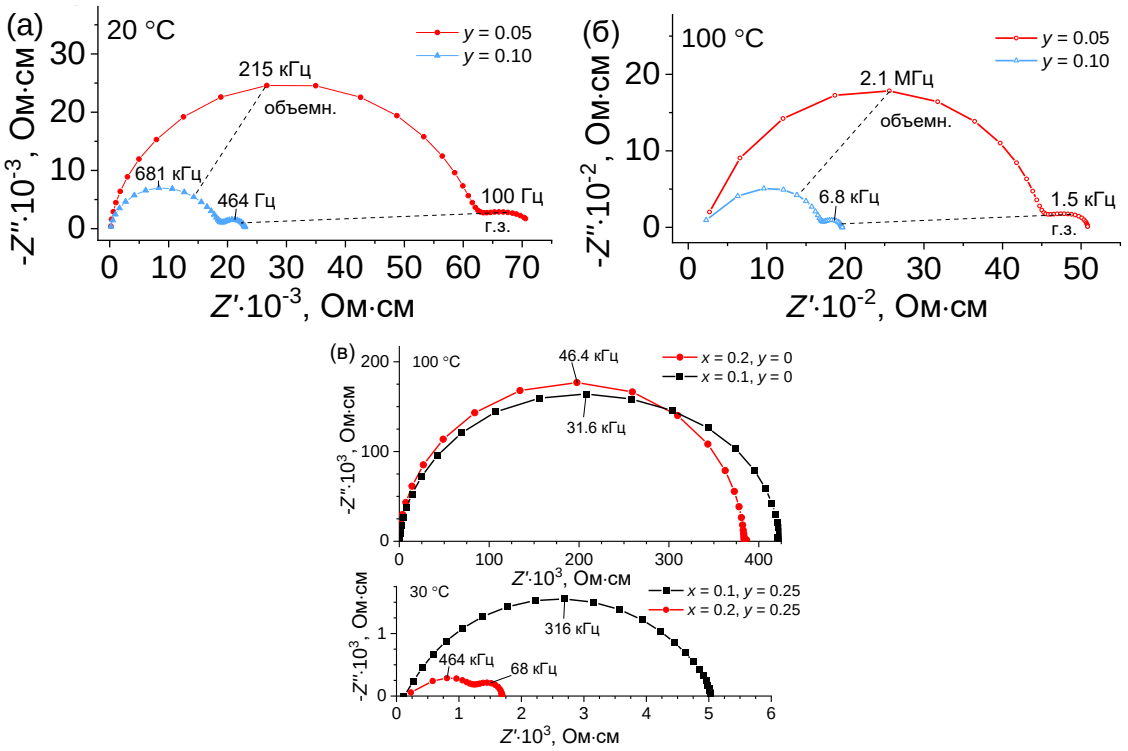


Рисунок 6.16 – Графики Найквиста для $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ (а-б) с x = 0 и y = 0.05, 0.10 при 20 и 100 °С, (в) с x = 0.1, 0.2 и y = 0 при 100 °С (сверху) и с x = 0.1, y = 0.25 и x = 0.2, y = 0.25 при 30 °С (снизу)

Определение общего сопротивления проводили четырехзондовым методом на постоянном токе.

В случае Li-содопированного Mg-Cu-содержащего ниобата висмута состава $Bi_{1.4}Li_{0.1}Cu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ общая проводимость и вид ее температурной зависимости совпадают с проводимостью **$Bi_{1.5}Cu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$** (запись в другом виде $Bi_{1.6}Cu_{0.4}Mg_{0.4}Nb_{1.6}O_{7\pm\delta}$) (рисунок 6.17а) [288,291]. Для Li-содопированного образца некоторое уменьшение ширины запрещенной зоны незначительно влияет на электронную составляющую проводимости (глава 4), а увеличение количества кислородных вакансий O' (32*e*) вследствие гетеровалентного замещения (распределение Li^+ в подрешетке висмута Bi^{3+}), не вносят заметного вклада в проводимость.

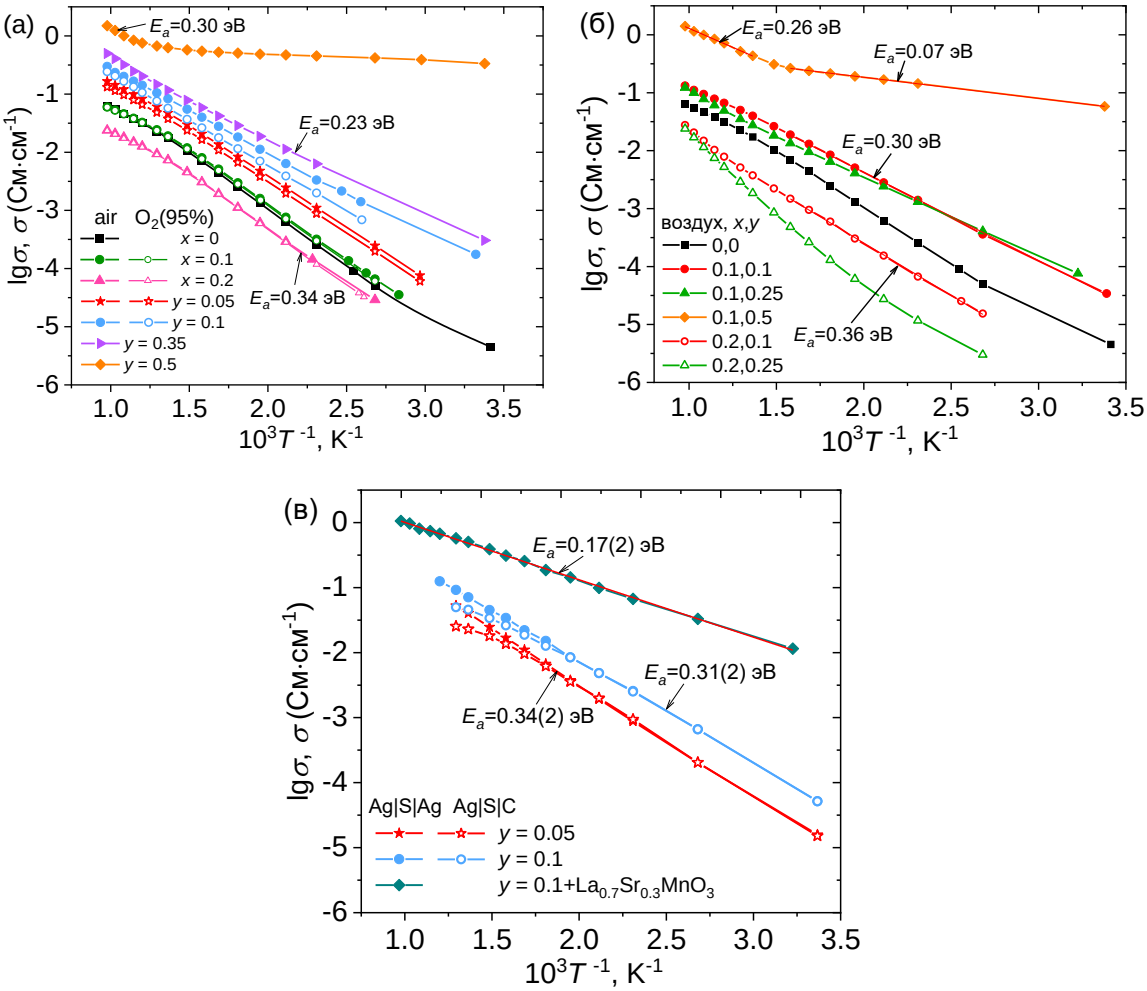


Рисунок 6.17 – Зависимости Аррениуса для (а) $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5}Cu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ на воздухе (закрашенные значки) и в среде кислорода (95 %, открытые значки) (4-х зондовый метод), (б) $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ (4-х зондовый метод) (в) $Bi_{1.5}Cu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ с электродами Ag-Ag (закрашенные значки) и с ионблокирующим электродом Ag-C (открытые значки) [290]

При увеличении концентрации рутения проводимость увеличивается (рисунок 6.17а). Низкое содержание кислородных вакансий, создаваемых замещением катионов Nb^{5+} акцептором Ru^{4+} в позициях *B*, приводит к увеличению проводимости примерно на пол-порядка при $x = 0.05$ и около одного порядка при $x = 0.1$ [288,290]. Проводимость $Bi_{1.5}Cu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$, по-видимому, обусловлена большим вкладом электронной проводимости вследствие уменьшения ширины запрещенной зоны, на что также указывает величина энергии активации (0.35 эВ). Сопоставление величин проводимости в разных газовых средах (воздух, кислород) указывает на *n*-тип электронной проводимости. При высокой температуре ($T \geq 500$ °C) начинает проявляться кислородная проводимость. Расчетная энергия активации проводимости изменяется от 0.35 ($y = 0$) до 0.4 эВ ($y = 0.35$). Для составов с высоким содержанием Ru^{4+} ($y = 0.5$) тип проводимости, независящий от

температуры до 500 °С (σ = 0.56 См·см$^{-1}$), обусловлен проводимостью, индуцированной примесью $Bi_2Ru_2O_7$ (металлический проводник).

При содопировнии Mg-Cu-содержащего образца ниобата висмута литием и рутением наблюдается увеличение проводимости по сравнению с исходной матрицей для образцов с x = 0.1 (в образцах, содержащих минимальное (< 1 % по EDX анализу) количество примесных фаз) и уменьшение при x = 0.2, в котором присутствует заметное (по РФА и EDX данным) количество CuO и RuO_2.

Для определения доли электронной и ионной составляющей проводимости образцов проведено исследование их электрофизических параметров с ионблокирующим электродом С. В интервале температур от 200 до 240 °С величины проводимости с использованием ионблокирующего электрода совпадают с величинами, полученными при использовании серебряных электродов до 320 °С (рисунок 6.17в), что свидетельствует об электронном типе проводимости в образцах в низкотемпературном интервале. При температурах 400-460 °С доля кислородной проводимости может достигать $t_{ион}$ = 0.2-0.3 [330,331,360].

Для марганецзамещенных составов $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ при увеличении содержания лития в составе заметных изменений в проводимости не происходит (рисунок 6.18а-г) [293,361]. **Содопирование рутением** позволяет увеличить проводимость соединений на 2-2.5 порядка при 700 °С при увеличении доли рутения в подрешетке ниобия до 25 %. Частично это обусловлено постепенным уменьшением ширины запрещенной зоны (глава 4).

Для большинства образцов в области низких температур регистрируется увеличение проводимости от парциального давления кислорода, что можно объяснить **переносом электронов *p* типа** из-за возможного небольшого количества вакансий в кислородной подрешетке. Такой же *p* тип электронного транспорта был обнаружен для пирохлора рутената висмута $Bi_{1.9}Mn_{0.1}Ru_2O_7$, легированного марганцем, по данным коэффициента Зеебека [362]. 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 равном числе электронов и дырок. При температурах выше 560 °С проводимость образцов на воздухе и в атмосфере кислорода совпадает, что указывает на ионную проводимость. Проводимость, измеренная двухзондовым методом с использованием ионблокирующего электрода С, показывает, что в допированных литием составах $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ ионный транспорт активируется при 200 °С, доля которой достигает $t_{ион}$ = 0.20 при 400 °С (рисунок 6.18д). Транспорт кислорода в керамике, содопированной рутением, начинает происходить при более низкой температуре (≈ 50 °С). При 400 °С достигаются числа переноса $t_{ион}$ = 0.7-0.8. Возможно, что это обстоятельство связано с эффектами «окисления-

восстановления» между ионами марганца разной валентности в присутствии каталитически активного рутения.

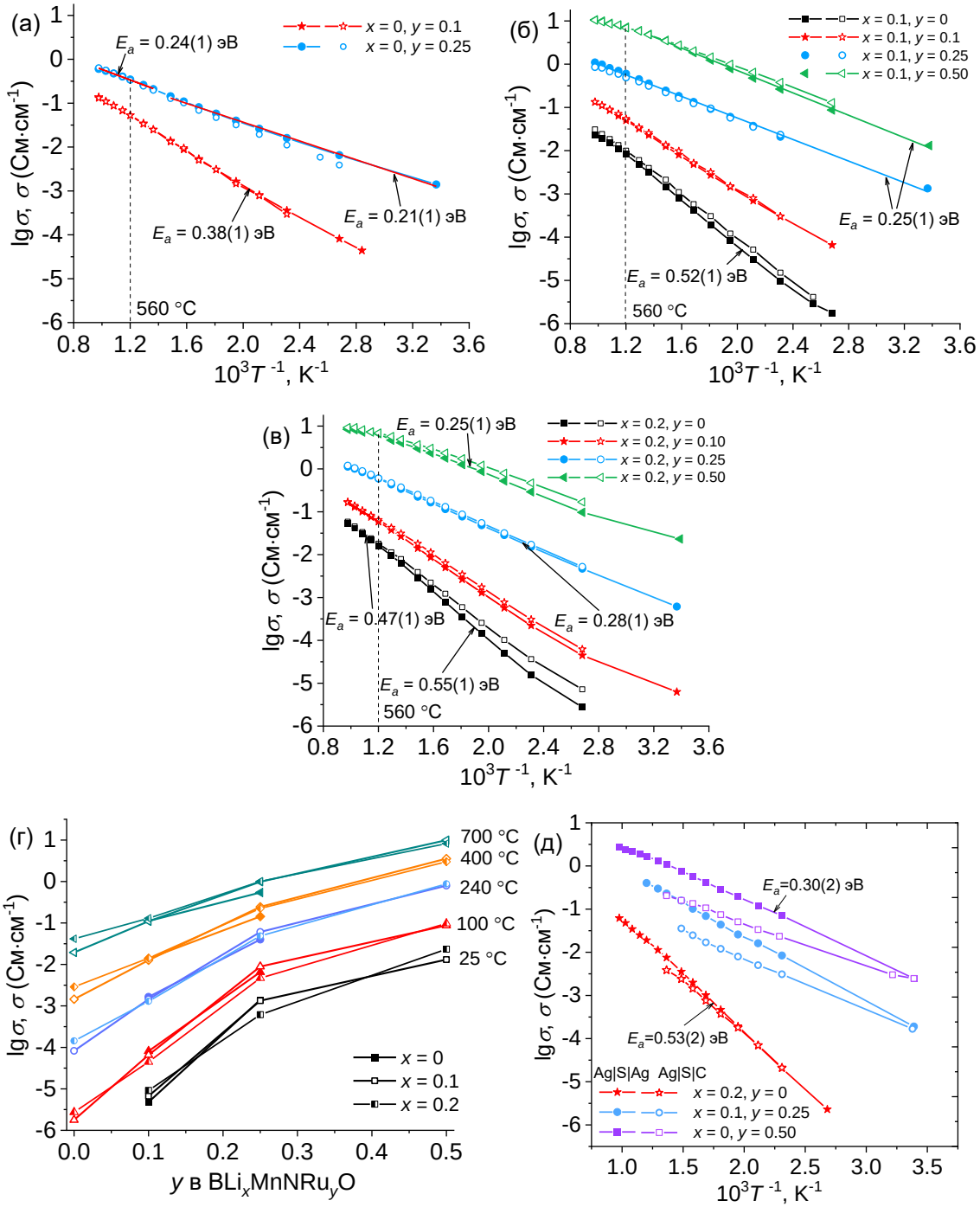
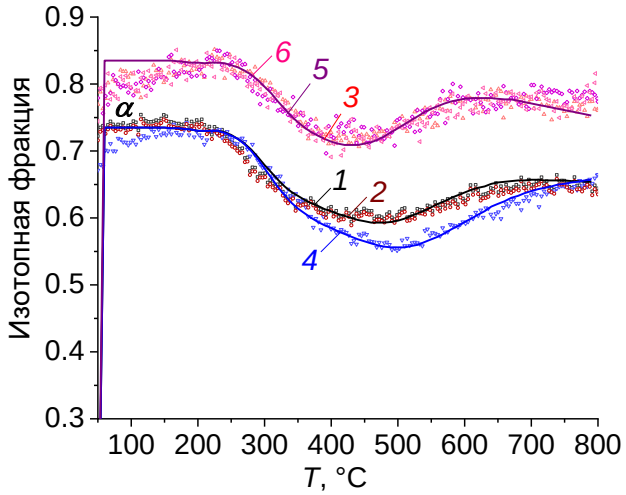


Рисунок 6.18 – Зависимости Аррениуса для $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ (а-в) на воздухе (закрашенные значки) и в среде кислорода (95 %, открытые значки) (4-х зондовый метод), (г) зависимость проводимости от концентрационная рутения в составе, и (д) зависимость Аррениуса с электродами Ag-Ag (закрашенные значки) и с ионблокирующим электродом Ag-C (открытые значки) [293]

Для более детального описания процесса транспорта кислорода был выполнен эксперимент с использованием температурно-программируемого изотопного обмена

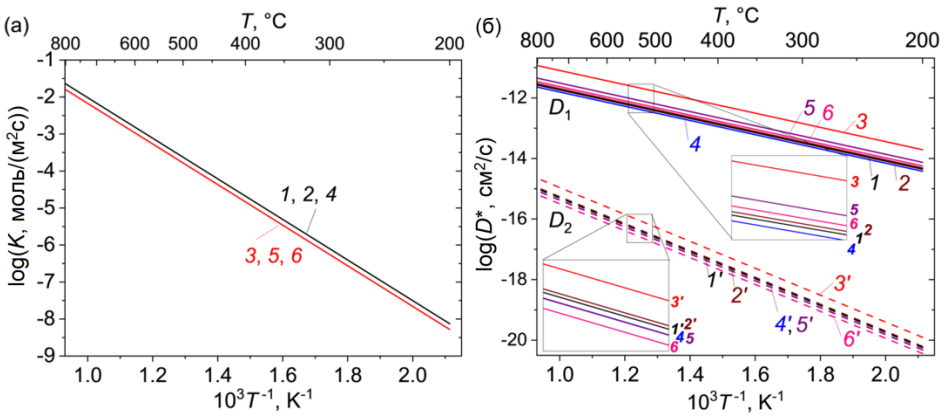
кислорода с $C^{18}O_2$. Кривые ТПИО $C^{18}O_2$, полученные для образцов $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$, показаны на рисунке 6.19. Процесс обмена начинается при температурах ~200–250 °C для соединений, не содержащих Ru, и при 50 °C для композиций, содержащих Ru. Эти температуры соответствуют температуре активации диффузии кислорода. Кривая ТПИО обычно имеет два экстремума, указывающих на неоднородность подвижности кислорода. Количество кислорода, обмененного во время ТПИО, составляет ~70–90 %, что демонстрирует высокую объемную подвижность кислорода.



(*1*) BMnNO,
(*2*) $BMnNRu_{0.1}O$,
(*3*) $BMn_{0.75}NRu_{0.5}O$,
(*4*) $BLi_{0.2}MnNO$,
(*5*) $BLi_{0.1}MnNRu_{0.25}O$,
(*6*) $BLi_{0.1}MnNRu_{0.5}O$

Рисунок 6.19 – (а) Результаты ТПИО $C^{18}O_2$ в проточном реакторе для $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ (точки – экспериментальные данные, линия – моделирование) [293]

Значения коэффициента включения (K) при массообмене между газовой и твердой фазами, включая проникновение в поры/пустоты и поверхностный обмен, несколько различаются для разных образцов (рисунок 6.20), что можно объяснить изменением пористой структуры [362], а также разницей в скорости гетерообмена поверхности кислорода из-за эффекта содопирования, который был продемонстрирован для других содопированных ниобатов и титанатов висмута со структурой пирохлора [33,325]. Выявлено, что коэффициент диффузии кислорода неравномерен, т.е. происходит быстрая диффузия менее прочно связанного кислорода, по-видимому, принадлежащего цепям *B*–O–*B* в структуре $A_2B_2O_6O'$ (с коэффициентом диффузии D_1), и более медленный обмен между этим кислородом и соседним более прочно связанным решеточным кислородом (с коэффициентом диффузии D_2, с коэффициентом обмена β). Неравномерность коэффициента диффузии кислорода также были продемонстрированы для цератов висмута со структурой пирохлора и флюорита [363].



(*1*) BMnNO, (*2*) BMnNRu$_{0.1}$O, (*3*) BMnNRu$_{0.5}$O, (*4*) BLi$_{0.2}$MnNO, (*5*) BLi$_{0.1}$MnNRu$_{0.25}$O, (*6*) BLi$_{0.1}$MnNRu$_{0.5}$O

Рисунок 6.20 – Графики Аррениуса для (а) значений коэффициента включения и (б) коэффициента диффузии кислородного в соответствии с данными ТПИО C^{18}O$_2$ [293]

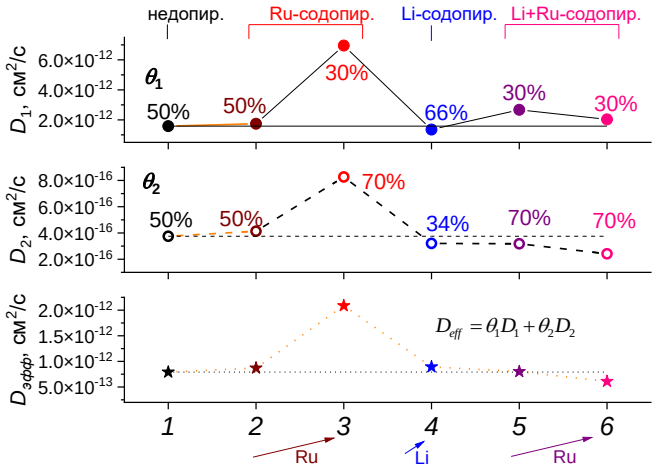
Коэффициент диффузии (D_2) и его эффективная энергия активации (E_{D2}) для этого более прочно связанного кислорода могут быть рассчитаны следующим образом:

$$D_2 = D_1 \times \beta, \quad (6.5)$$

$$E_{D2} = E_{D1} + E_\beta. \quad (6.6)$$

Графики Аррениуса для D_1 и D_2 приведены на рисунке 6.20б.

Хорошо известно, что кислород в пирохлорах представлен двумя подрешетками O и O', и при полной занятости соотношение количеств кислорода в этих решетках составляет 6:1. Однако соотношение быстрых и медленных форм кислорода в исследованных образцах существенно отличается от 6:1 (рисунок 6.21, таблица 6.4). Этот факт может указывать на то, что миграция кислорода в исследованных материалах происходит посредством некоего кооперативного механизма с участием оксидных анионов/вакансий, принадлежащих как O, так и O' подрешеткам [33,325,364].



(*1*) BMnNO,
(*2*) BMnNRu$_{0.1}$O,
(*3*) BMn$_{0.75}$NRu$_{0.5}$O,
(*4*) BLi$_{0.2}$MnNO,
(*5*) BLi$_{0.1}$MnNRu$_{0.25}$O,
(*6*) BLi$_{0.1}$MnNRu$_{0.5}$O

Рисунок 6.21 – Величины коэффициента диффузии кислорода для Bi$_{1.5-x}$Li$_x$Mn$_{0.75}$Nb$_{1.5-y}$Ru$_y$O$_{7-\delta}$ при 700 °C [293]

Таблица 6.4 – Значения коэффициента включения кислорода (K), нормализованные на активный центр, коэффициента диффузии быстрого кислорода (D_1), нормализованного по среднему пути диффузии, и коэффициента объемного обмена кислорода (β) при 320 °C, а также их эффективные энергии активации (E_K, E_{D1} и E_β соответственно), полученные в результате математического моделирования данных ТПИО $C^{18}O_2$ [293]

Образец	K, c^{-1}	E_K, кДж/моль	D_1/L^2, c^{-1}	θ_1*, %	E_{D1}, кДж/моль	β, c^{-1}	E_β, кДж/моль
BMnNO $BMnNRu_{0.1}O$	0.1	105	$7\cdot10^{-5}$	50	45	$1\cdot10^{-5}$	40
$BLi_{0.2}MnNO$	0.1		$5\cdot10^{-5}$	66		$1\cdot10^{-5}$	
$BMnNRu_{0.5}O$ $BLi_{0.1}MnNRu_{0.25}O$ $BLi_{0.1}MnNRu_{0.5}O$	0.07		$1.2\cdot10^{-4}$	30		$5\cdot10^{-6}$	

* Доля наиболее мобильного кислорода, характеризуемое коэффициентом диффузии D_1.

Согласно теоретическим расчетам, транспорт кислорода в таких пирохлорах обычно осуществляется в пределах B_2O_6 подрешетки через анионы O (48*f*) [29,30,277,288,290]. Также существует анионный беспорядок по типу дефекта Френкеля (уравнение 6.8) [365,366]:

$$O_O^{\times} \rightleftarrows V_{O(48f)}^{\bullet\bullet} + O'_{(8b)}. \qquad (6.7)$$

Сравнивая подвижность кислорода образцов, не содержащих Ru и Li, с образцами, содопированными Ru, можно заметить, что увеличение содержания Ru приводит к увеличению значений коэффициента диффузии как для быстрой (D_1), так и для медленной (D_2) форм кислорода и, таким образом, к увеличению общей подвижности кислорода ($D_{эфф}$) (рисунки 6.20б, 6.21). Это можно объяснить увеличением длины связи Nb-O (таблица 6.2), а также образованием дополнительных вакансий кислорода путем содопирования позиций *B* акцепторным катионом (уравнение 6.9) [214,290,293]:

$$2RuO_2 \xrightarrow{Nb_2O_5} 2Ru'_{Nb} + 4O_O^{\times} + V_O^{\bullet\bullet}. \qquad (6.8)$$

Согласно пикнометрическим данным, при комнатной температуре в структуре отсутствуют вакансии кислорода (глава 3.3, таблица 3.12). Однако повышение температуры может привести к изменению степени окисления *d* элементов и к образованию вакансий, изменению локального окружения катионов, что, соответственно, повлияет на подвижность кислорода. Согласно таблице 6.2, увеличение концентрации Ru в целом приводит к увеличению длины связи Nb-O и уменьшению длины связи *A*-O, в то время как углы O-Nb-O

и Nb-O-Nb указывают на образование неупорядоченного пирохлора. Эти факты могут быть причиной увеличения кислородной проводимости.

Содопирование Li приводит к небольшому снижению значений коэффициента диффузии как для быстрой (D_1), так и для медленной (D_2) форм кислорода и увеличению вклада быстрой формы кислорода, таким образом, немного увеличивая общую подвижность кислорода из-за, вероятно, увеличения вклада канала быстрой диффузии (рисунки 6.20, 6.21) [288]. Небольшое снижение значений коэффициента диффузии можно объяснить сокращением длины связей *B*–O(48*f*) и *A*–O(48*f*) (таблица 6.2). С другой стороны, эффективные энергии активации для диффузии быстрой и медленной форм кислорода (E_{D1} и E_{D2} соответственно) не изменяются в пределах погрешности расчета, составляя 45 кДж/моль и 85 кДж/моль для всех образцов соответственно, что может не указывать на существенную разницу в барьере переноса кислорода. Одновременное содопирование Ru и Li приводит к небольшому снижению значений коэффициента диффузии для обеих форм кислорода (D_1, D_2). Причин такого поведения может быть несколько, включая влияние содержания кислородных вакансий [214,261,288,291,366,367], длины связей *M*–O [214,255,289], структурного беспорядка при многократном легировании и смещения анионов O' [214,255,289–291].

Содопирование Zn-замещенного ниобата висмута рутением $\mathbf{Bi_{1.5}Zn_{0.9}Nb_{1.25}Ru_{0.25}O_{7-\delta}}$ приводит к резкому увеличению проводимости на 5-6 порядков в низкотемпературной области и на два порядка в высокотемпературной области (рисунок 6.22). Как и для вышепредставленных содопированных *d* элементами составов пирохлоров проводимость проходит по механизму, соответствующему модели туннелирования неперекрывающихся поляронов малого радиуса (NSPT) (рисунок 6.22б). При $n > 1$ по-видимости, проводимость обусловлена совокупностью различных механизмов. Энергия активации проводимости ($E_{a,\sigma}$ = 0.41(2) эВ) характерна для электронных проводников с низкой энергией запрещенной зоны $E_g^{\text{пр}}$ = 2.08 эВ.

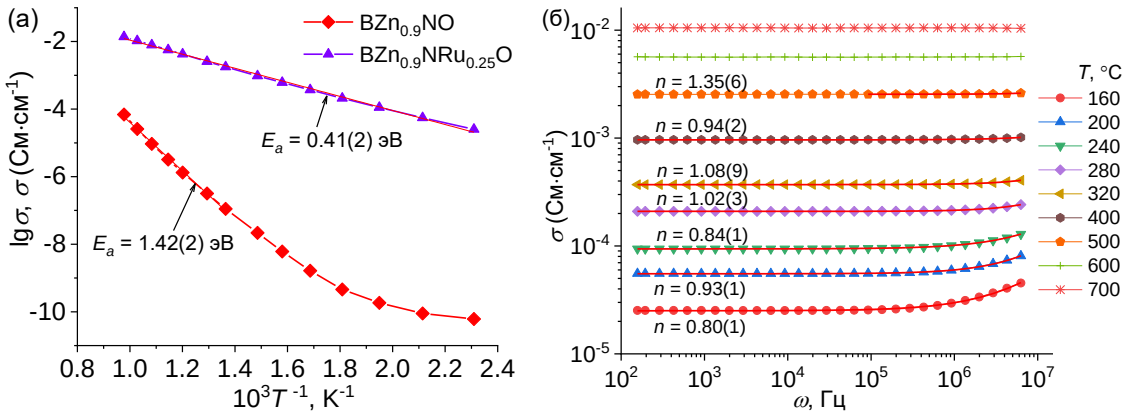


Рисунок 6.22 – Зависимость Аррениуса для $Bi_{1.5}Zn_{0.9}Nb_{1.5-x}Ru_xO_{7-\delta}$ (x = 0, 0.25)

Таким образом, содопированием диэлектрических матриц рутением с разной концентрацией можно регулировать тип и величину проводимости. Полученные результаты открывают широкие перспективы управления проводимостью материалов для среднетемпературных ТОТЭ.

6.2.2 Химическая совместимость пирохлоров с перовскитом $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$

Была исследована химическая совместимость пирохлоров $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ (x = 0.1 и y = 0.1) и $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ (x = 0.1), характеризующиеся высокой электронной проводимостью и хорошей подвижностью кислорода, с перовскитом $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ (катодный материал) [368,369] при различных температурах, варьирующихся от 800 до 950 °C. После прокаливания композита (массовое соотношение пирохлор:перовскит составляет 1:1) при 800 °C фазы не реагируют друг с другом (рисунок 6.23). При повышении температуры до 850-950 °C на рентгенограммах можно наблюдать небольшое количество дополнительной неизвестной фазы. Это указывает на химическую совместимость пирохлора и перовскита вплоть до 800 °C.

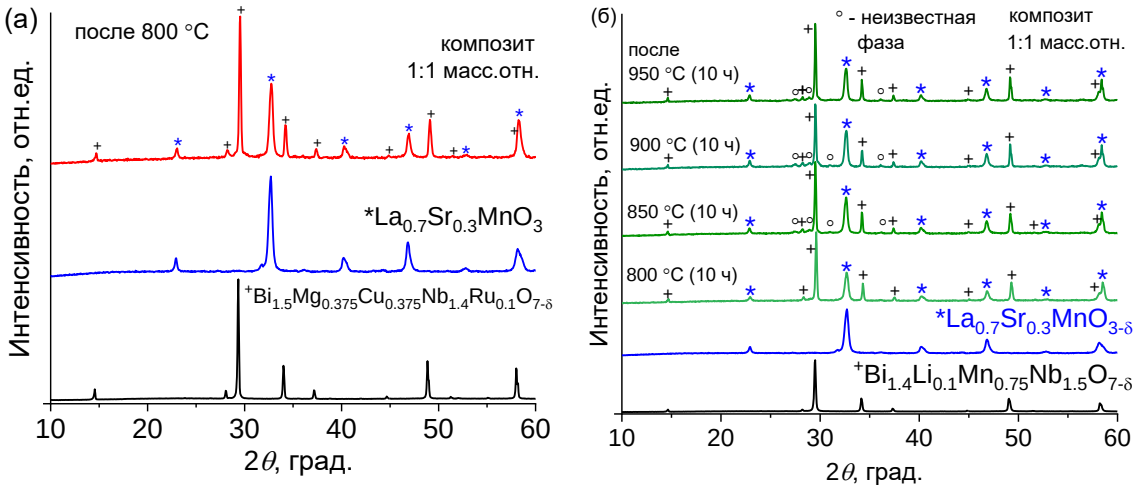


Рисунок 6.23 – Рентгенограммы для (а) $Bi_{1.5}Cu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.4}Ru_{0.1}O_{7-\delta}$ после прокаливания при 1000 °C, $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ после прокаливания при 850 °C, и их композита (1:1 масс. отн.) прокаленной при 800 °C (10 ч) [290], и для (б) $Bi_{1.4}Li_{0.1}Mn_{0.75}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ после прокаливания при 1100 °C, $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ после прокаливания при 850 °C, и их композита (1:1 масс. отн.), прокаленной при 800-950 °C (10 ч) [293]

Проводимость синтезированного композита $Bi_{1.5}Cu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.4}Ru_{0.1}O_{7-\delta}$ и перовскита $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ увеличивается с ростом температуры с энергией активации E_a = 0.17(2) эВ. Уровень проводимости композита немного ниже, чем для $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ [370] с полуметаллическим поведением. Отметим, что структура пирохлора характеризуется линейным температурным коэффициентом расширения, близким к электролитам ТОТЭ [291]. Благодаря кислородной проводимости и высокой подвижности кислорода, присущей

пирохлорам, пирохлоры, содопированные Ru, могут быть полезным компонентом для композитных электродов для повышения их кислородной проводимости при использовании в среднетемпературных ТОТЭ.

6.3 Вывод по главе 6

На основе модульного анализа установлено, что все полученные соединения, относящиеся к группе диэлектриков, характеризуются электрической однородностью. Для них характерна низкая проводимость ≈10^{-11}-10^{-9} См/см при температурах 25-200 °С. Анализ частотных зависимостей проводимости $\sigma(f)$ по Йоншеру выявил постепенное снижение степенного параметра n, что указывает на согласованный прыжковый механизм проводимости носителей заряда (ионов кислорода) через энергетический барьер (СВН) при T > 400 °С (E_a = 1.1-1.4 эВ). Следует отметить, что для Na-содержащих Mg- и Zn-замещенных ниобатов висмута параметр n в законе Йоншера в области температур до 320-400 °С превышает единицу. Структура этих соединений отличается правильными октаэдрами BO_6, соответственно, характеризуется более упорядоченной решеткой, тем самым в меньшей степени влияет на транспорт носителей заряда. 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). Однако величина n > 1 свидетельствует о нескольких механизмах проводимости (описание зависимости $\sigma(f)$ модифицированным уравнением Йоншера), возможно, из-за изменения состояния окисления допантов *d* элементов при нагревании. В итоге, для *s*-, *p*-, *f*- содопированных соединений реализуется один механизм переноса заряда, а для *d*-содопированных возможно несколько вариантов переноса заряда.

Для *s*- и *p*-содопированных соединений, имеющих вакансии в позициях кислорода, установлена возможность протонного транспорта до 360-400 и 650 °С соответственно. В содопированных *s, p, f* элементами Mg(Zn)-содержащих соединениях возможен протонный транспорт, для *d*-содопированных соединений протонный транспорт не проявляется.

Для *d*-содопированных замещенных ниобатов висмута («узкозонных» полупроводников) характерна высокая общая проводимость (≈10^{-2}-10^{1} См/см при 700 °С) (рисунок 6.24). Установлены основные тенденции в изменении проводимости: увеличение концентрации меди и кобальта в $Bi_{1.5}Mg_{0.75-x}(Cu/Co)_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ и рутения в $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ увеличивает общую проводимость соединений; содопирование литием снижает температуру синтеза керамики на

50-100 °C, не влияя на общую проводимость; наличие катионов марганца с переменной валентностью (Mn^{2+}, Mn^{3+}), распределяющихся в обе позиции структуры, и каталитически активного Ru^{4+} приводит к проявлению кислородной проводимости в области относительно низких температур (≈50 °C). Двумя прямыми методами доказана кислородная проводимость полученных образцов: 1) по результатам температурно-программируемого изотопного обмена кислорода с CO_2^{18} активация кислородного транспорта для Mn-Li-Ru- и Mg-Cu-содержащих ниобатов висмута начинается при ≈50 и 250 °C соответственно, 2) сравнением проводимости соединений при использовании серебряных электродов с проводимостью в результате использования ионблокирующих электродов (С) определена доля ионного транспорта, которая достигает $t_{ион}$ = 0.7-0.8 при 400 °C для Mn-Li-Ru- и $t_{ион}$ = 0.2-0.3 (400 °C) для Mg-Cu-содержащих составов пирохлоров. Установлена хорошая химическая совместимость 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 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ до 800 °C.

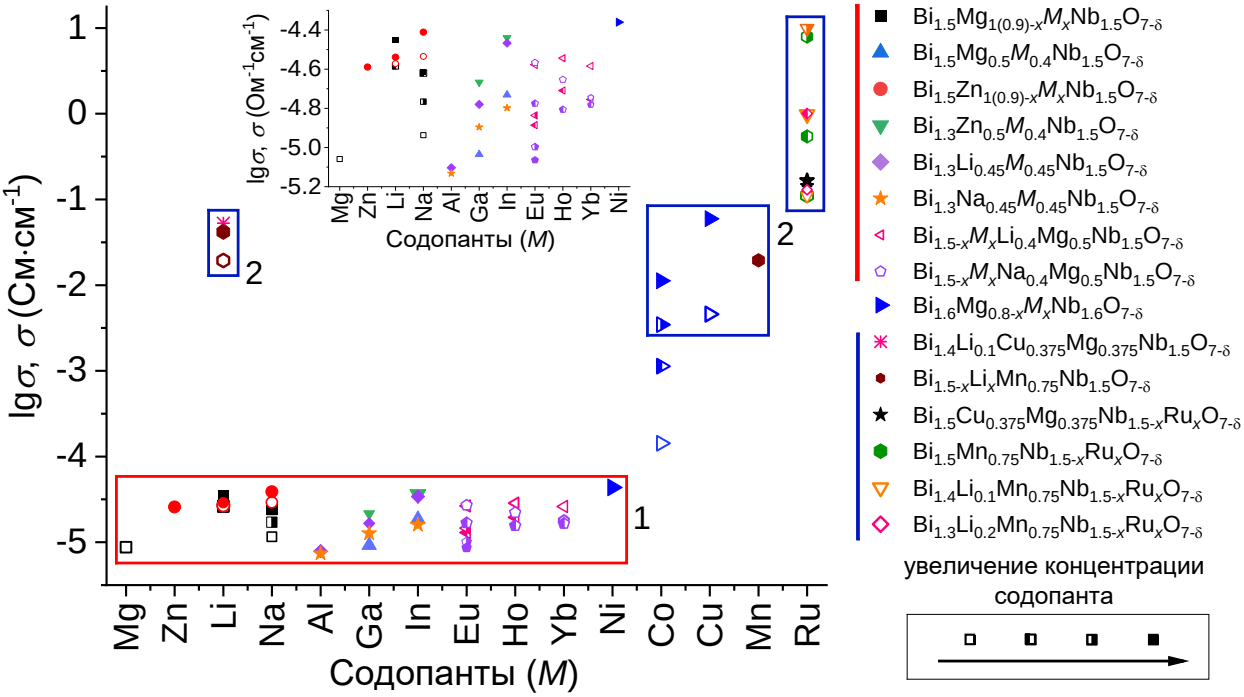


Рисунок 6.24 – Зависимость проводимости в логарифмическом масштабе для содопированных замещенных ниобатов висмута пирохлоров от типа содопанта (красным прямоугольником выделена область «широкозонных» полупроводников (1), а синим прямоугольником– «узкозонных» полупроводников (2))

Таким образом, проводимость *s*-, *p*-, *f*-содопированных Mg(Zn)-замещенных ниобатов висмута низкая и составляет $(1\text{-}5)\cdot10^{-5}$ См/см при 700 °C (рисунок 6.24), а выше 300-400 °C 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 рутением приводит к резкому 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, обусловленные смешанной электронно-ионной проводимостью. Высокая смешанная проводимость *d*-содопированных замещенных ниобатов висмута и величина КЛТР соединений, близкая к КЛТР для электролитов ТОТЭ, указывает на перспективность использования этих пирохлоров в качестве компонентов катодных элементов в среднетемпературных ТОТЭ.

ГЛАВА 7 ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ НИОБАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА: СРАВНЕНИЕ С НИЗКО- И СРЕДНЕЭНТРОПИЙНЫМИ СОСТАВАМИ

В зависимости от величины конфигурационной энтропии выделяют низкоэнтропийные ($S_{конф}$ < 1R), среднеэнтропийные (1R < $S_{конф}$ < 1.5R) и высокоэнтропийные соединения ($S_{конф}$ ≥ 1.5R, R – универсальная газовая постоянная) [69]. Все полученные в главе 3 содопированные замещенные ниобаты висмута в соответствии с рассчитанными величинами $S_{конф}$ относятся к низкоэнтропийным (таблица 7.1). Расчет величины $S_{конф}$ проводили по формуле, представленной в главе 2, уравнение (2). Величина $S_{конф}$ максимальна при эквимолярном соотношении катионов в одной позиции: при количестве атомов N = 2 конфигурационная энтропия $S_{конф}$ = 0.69R; при N = 3 – $S_{конф}$ = 1.09R; при N = 4 – $S_{конф}$ = 1.39R; при N = 5 – $S_{конф}$ = 1.61R. Таким образом, высокоэнтропийные соединения можно получить только в случае распределения в одной подрешетке пяти и более типов катионов. При усложнении составов будет изменяться электронная плотность в решетке и, соответственно, свойства.

Таблица 7.1 – Состав замещенных ниобатов висмута и их конфигурационная энтропия ($S_{конф}$) при содопировании различными элементами

Содопант	Состав	$S_{конф}$	
		позиции *A*	позиции *B*
s – Li, Na	$(Bi_{1.5}M_{0.4}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$	0.67R	0.56R
	$(Bi_{1.41}M_{0.43}Zn_{0.16})(Zn_{0.38}Nb_{1.62})O_{6.919}$	0.78R	0.49R
p – Ga, In	$(Bi_{1.52}M_{0.19}\square_{0.29})(M_{0.19}Mg_{0.4}Nb_{1.41})O_{6.875}$	0.43R	0.79R
	$(Bi_{1.46}Zn_{0.33}\square_{0.21})(M_{0.39}Zn_{0.15}Nb_{1.46})O_{6.9}$	0.53R	0.74R
s-p	$(Bi_{1.33}(Li/Na)_{0.46}\square_{0.21})(M_{0.46}Nb_{1.54})O_{6.76}$	0.61R	0.54R
s-f	$(Bi_{1.2}M_{0.3}(Li/Na)_{0.4}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$	0.91R	0.56R
d – Cu, Co	$(Bi_{1.56}M_{0.33}\square_{0.11})(M_{0.06}Mg_{0.39}Nb_{1.56})O_7$	0.49R	0.62R
d – Ni	$(Bi_{1.56}Mg_{0.33}\square_{0.11})(Mg_{0.06}Ni_{0.39}Nb_{1.56})O_7$	0.49R	0.62R
s-d	$(Bi_{1.46}Li_{0.11}Cu_{0.33}\square_{0.11})(Cu_{0.05}Mg_{0.39}Nb_{1.56})O_7$	0.68R	0.60R
	$(Bi_{1.37}Li_{0.21}Mn^{2+}_{0.38}\square_{0.04})(Mn^{3+}_{0.41}Nb_{1.32}Ru_{0.26})O_7$	0.81R	0.86R

Были исследованы пирохлоры с общей формулой $(Bi,Li,Na,La,Eu)_{1.9}(M_{0.5}Nb_{1.5})O_{7-\delta}$ (*M* – Mg, Zn) (составы 1-9X, таблица 7.2), изучено фазообразование, оптические и диэлектрические свойства исходя из представлений о конфигурационной энтропии ($S_{конф}$). В позициях *A* выбраны допанты с высокой поляризующей способностью (Li^+, Na^+, Eu^{3+}, La^{3+})

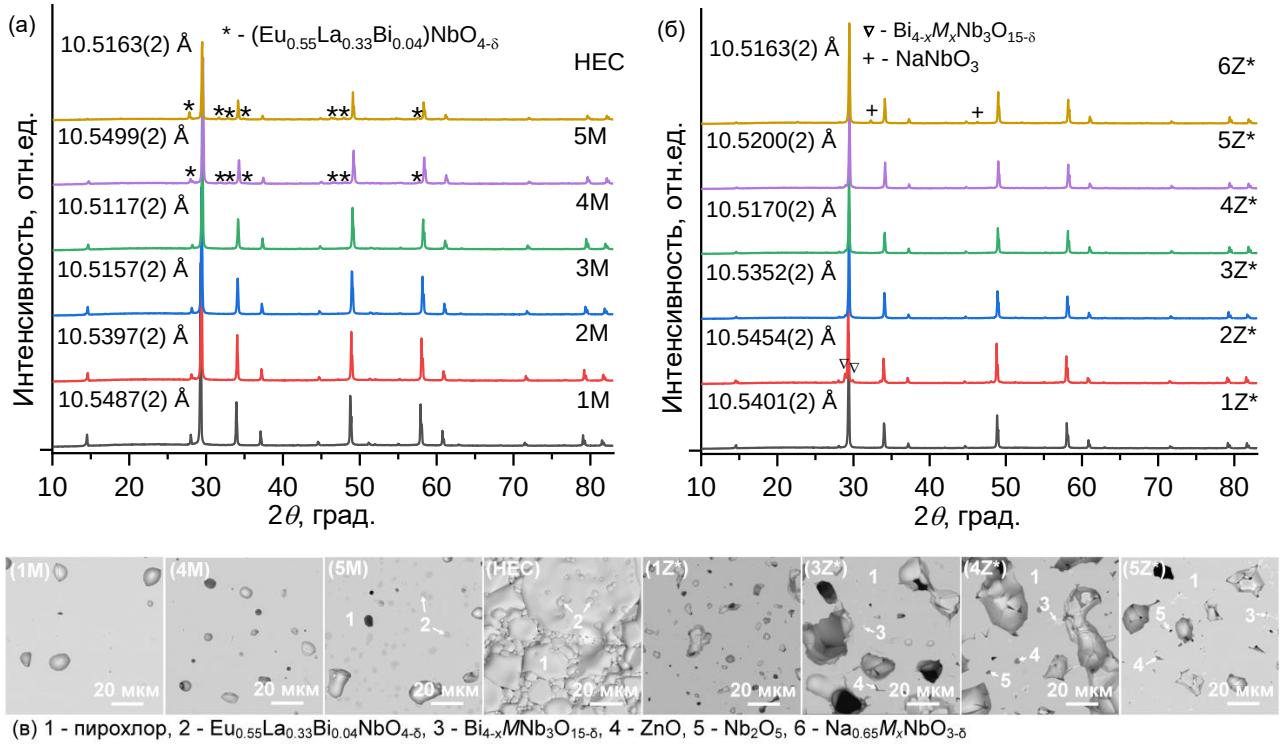
для получения высокоэнтропийных составов пирохлоров с высокими диэлектрическими показателями [343].

Таблица 7.2 – Синтезированные составы, соотношение ионных радиусов катионов в *A* и *B* позициях (r_A/r_B), конфигурационная энтропия ($S_{конф}$), поляризуемость (α) в подрешетке A_2O'. *X* в формуле обозначает Mg, соответствующих обозначению M, или Zn, соответствующих обозначению Z. Обозначения 1-9M (Mg-замещенные составы) и 1-9Z и 1-6Z* (Zn-замещенные составы) [294,371–373]

Обозначение X – M, Z	Состав	$S_{конф}$	$\alpha(A^{n+})$, Å^3 [343]	r_A/r_B-Mg [31]	r_A/r_B-Zn [31]	ε' Mg	ε' Zn
1X	$(Bi_{1.5}Li_{0.2}Na_{0.2}\square_{0.1})(X_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$	0.68R	4.89	1.65	1.64	161	–
2X	$(Bi_{1.3}Li_{0.2}Na_{0.2}La_{0.2}\square_{0.1})(X_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$	0.97R	4.885	1.65	1.63	113	–
3X	$(Bi_{1.3}Li_{0.2}Na_{0.2}Eu_{0.2}\square_{0.1})(X_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$	0.97R	4.73	1.63	1.63	112	–
4X	$(Bi_{1.1}Li_{0.2}Na_{0.2}La_{0.2}Eu_{0.2}\square_{0.1})(X_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$	*1.25R*	4.725	1.63	1.62	97	–
5X	$(Bi_{0.9}Li_{0.2}Na_{0.2}La_{0.3}Eu_{0.3}\square_{0.1})(X_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$	*1.39R*	4.645	1.62	1.61	80	–
6X	$(Bi_{0.7}Li_{0.2}Na_{0.2}La_{0.4}Eu_{0.4}\square_{0.1})(X_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$	*1.47R*	4.56	1.61	1.60	*66	–
7X	$(Bi_{0.7}Li_{0.3}Na_{0.3}La_{0.3}Eu_{0.3}\square_{0.1})(X_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.5}$	1.51R	4.18	1.60	1.59	*73	–
8X	$(Bi_{0.5}Li_{0.3}Na_{0.3}La_{0.4}Eu_{0.4}\square_{0.1})(X_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.5}$	1.56R	4.1	1.595	1.58	*56	–
9X	$(Bi_{0.4}Li_{0.4}Na_{0.4}La_{0.4}Eu_{0.4})(X_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.45}$	1.61R	3.945	1.67	1.65	*40	–
HEC	$(Bi_{0.74}Li_{0.21}Na_{0.21}La_{0.32}Eu_{0.32}Mg_{0.07}\square_{0.12})(Mg_{0.40}Nb_{1.60})O_{6.76}$	1.55R	4.322	1.59	–	73	–
1Z*	$(Bi_{1.41}Li_{0.215}Na_{0.215}Zn_{0.16})(Zn_{0.38}Nb_{1.62})O_{6.919}$	0.93R	4.800	–	1.70	–	160
2Z*	$(Bi_{1.47}Li_{0.21}Na_{0.21}Zn_{0.11})(Zn_{0.42}Nb_{1.58})O_{6.895}$	0.86R	4.925	–	1.71	–	136
3Z*	$(Bi_{1.21}Li_{0.21}Na_{0.31}La_{0.16}Zn_{0.11})(Zn_{0.42}Nb_{1.58})O_{6.789}$	*1.19R*	4.705	–	1.71	–	81
4Z*	$(Bi_{1.21}Li_{0.21}Na_{0.31}Eu_{0.16}Zn_{0.11})(Zn_{0.42}Nb_{1.58})O_{6.789}$	*1.19R*	4.582	–	1.70	–	91
5Z*	$(Bi_{1.05}Li_{0.21}Na_{0.37}La_{0.18}Eu_{0.13}Zn_{0.06})(Zn_{0.42}Nb_{1.58})O_{6.762}$	*1.39R*	4.436	–	1.71	–	102
6Z*	$(Bi_{0.97}Li_{0.22}Na_{0.43}La_{0.21}Eu_{0.13}Zn_{0.04})(Zn_{0.39}Nb_{1.61})O_{6.753}$	*1.42R*	4.460	–	1.72	–	–

В результате синтеза магнийсодержащих составов $(Bi,Li,Na,La,Eu)_{1.9}(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{7-\delta}$ получены однофазными образцы 1-4M, показано формирование среднеэнтропийной фазы пирохлора $(Bi_{0.85}Li_{0.21}Na_{0.21}La_{0.25}Eu_{0.23}\square_{0.25})(Mg_{0.46}Nb_{1.54})O_{6.52}$ ($S_{конф}$ = 1.35R) в образце 5M, а для неоднофазных образцов 6-9M фаза пирохлора имеет одинаковый состав $(Bi_{0.74}Li_{0.21}Na_{0.21}La_{0.32}Eu_{0.32}Mg_{0.07}\square_{0.12})(Mg_{0.40}Nb_{1.60})O_{6.76}$ (HEC) (рисунок 7.1а,в, таблица В1, рисунки В1-В4 приложения В). Установлено, что состав HEC соответствует высокоэнтропийному соединению с $S_{конф}$ = 1.55R и является предельно возможным составом для такого набора катионов в *A* позициях. В результате отдельного синтеза получен высокоэнтропийный образец HEC данного состава с содержанием примесной фазы ≤ 1 % (рисунок 7.1а,в).

По проведенным теоретическим DFT расчетам энтальпии формирования модельных составов Mg-содержащих пирохлоров средне- $(Bi_{0.75}Li_{0.25}Na_{0.25}Eu_{0.25}La_{0.25})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.5}$ (1.41R) и высокоэнтропийного $(Bi_{0.5}Li_{0.375}Na_{0.375}Eu_{0.375}La_{0.375})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.5}$ (1.60R) составов предсказана их термодинамическая стабильность по мере увеличения конфигурационной энтропии. Величины $\Delta H_f/N_{атомов}$ составляют -2.67 и -2.74 эВ/атом соответственно. В ряду низко-, средне- и высокоэнтропийных пирохлоров элементарная ячейка искажается ($a \neq b \neq c$), что свидетельствует о разупорядочении структуры. Для среднеэнтропийного состава параметры решетки составляют a = 10.573 Å, b = 10.629 Å, c = 10.563 Å, а для высокоэнтропийного – a = 10.519 Å, b = 10.499 Å, c = 10.455 Å. Следует заметить, что величины $\Delta H_f/N_{атомов}$ для ниобатов $NaNbO_3$, $LaNbO_4$ и $EuNbO_4$ (примесей) заметно ниже и составляют -2.88 эВ/атомов [255], -3.559 эВ/атомов [366] и -3.195 эВ/атомов [374] соответственно, чем для пирохлоров, что объясняет сложность получения однофазных поликатионных пирохлоров в эксперименте.



(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 7.1 – Рентгенограммы для (а) 1-5M и HEC, (б) 1-6Z*, (в) СЭМ микрофотографии шлифованной поверхности керамических образцов и спеченного образца HEC (после прокаливания при 1200 °C) [294]

Для синтезированных Zn-содержащих составов $(Bi,Li,Na,La,Eu)_{1.9}(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_{7-\delta}$ однофазные образцы не были получены, наблюдается формирование висмутдефицитных (до 7 %) и избыточных по натрию фаз пирохлора (1-3Z) (рисунки В1-В4 приложения В) [372,373]. Для образцов 4-9Z получена предельно возможная для такого набора катионов среднеэнтропийная фаза пирохлора $(Bi_{0.95}Li_{0.21}Na_{0.47}La_{0.21}Eu_{0.13}\square_{0.03})(Zn_{0.42}Nb_{1.58})O_{6.9}$ с $S_{конф}$ =

1.34R. Высокоэнтропийная фаза пирохлора не образуется, возможно, за счет образования более стабильной слоистой фазы $Bi_{4-x}MNb_3O_{15-\delta}$ (пространственная группа $C12/c1$) (рисунок В1 приложения В). С целью получения однофазных образцов проведен дополнительный синтез висмутдефицитных составов пирохлоров (1-6Z*) (таблица 7.2). В этой серии получен как однофазный низкоэнтропийный пирохлор $(Bi_{1.41}Li_{0.215}Na_{0.215}Zn_{0.16})(Zn_{0.38}Nb_{1.62})O_{6.919}$ (образец 1Z*) и фаза пирохлора со следовым количеством примесей образцы 2-5Z* и исследованы их свойства (таблица 7.2, рисунок 7.1 б,в, таблицы В1, В2 приложения В). Среди них среднеэнтропийная фаза пирохлора $(Bi_{1.05}Li_{0.21}Na_{0.37}La_{0.18}Eu_{0.13}Zn_{0.06})(Zn_{0.42}Nb_{1.58})O_{6.762}$ по РСА с $S_{конф}$ = 1.39R.

По результатам ДСК исследований для Mg-замещенных составов пирохлоров показано смещение температуры плавления в высокотемпературную область по мере усложнения состава (увеличения $S_{конф}$) (рисунок 7.2а), в то время как для Zn-замещенных поликатионных ниобатов висмута температура плавления практически не зависит от величины $S_{конф}$ (рисунок 7.2б). Для Mg-содержащих ниобатов висмута смешанный Li-Na-содопированный состав (1M) имеет температуру плавления ($T_{пл}$ = 1210 °C), находящуюся между $T_{пл}$ исходных Li- и Na-содопированных составов 1182 и 1257 °C соответственно (рисунок 3.2а, глава 3) [255,289]. Для составов, содержащих РЗ элементы (4M), температура плавления выше 1300 °C и смещается в более высокотемпературную область как и для образцов $Bi_{1.5-x}Eu_xM_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Li, Na) (глава 3) [292]. Температура плавления $T_{пл}$ Zn-содержащих составов примерно на 200 °C ниже относительно Mg-содержащих. Наличие РЗ элементов в структуре незначительно влияет на $T_{пл}$ и определяется катионами, распределяющимися в подрешетке B_2O_6.

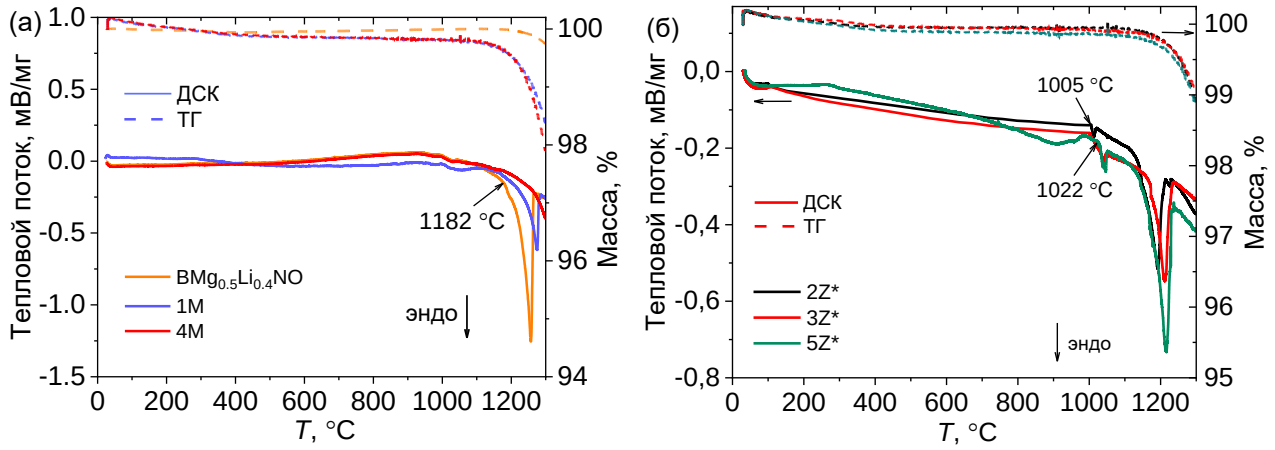


Рисунок 7.2 – ДСК и ТГ кривые для (а) 1M и 4M в сравнении с пирохлором $Bi_{1.5}Li_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.7}$ [289] и для (б) 2Z*, 3Z*, 5Z*

Все полученные однофазные и содержащие следовые количества примесей образцы 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 (рисунок 7.3). Величины $E_g^{пр}$ сопоставимы с величинами для *s*-, *p*-, *f*-содопированных замещенных ниобатов висмута (глава 3). Как было показано выше результатам теоретических расчетов (глава 3), содопирование европием в пирохлорах приводит к возникновению новых энергетических уровней и возможности непрямых электронных переходов. Для Mg- и Zn-содержащих составов $E_g^{непр}$ близки и варьируются в диапазоне 2.8-3.0 эВ (рисунки 7.3б,б', 7.3в,в') [372,373]. Таким образом, оптические свойства для Mg- и Zn-содержащих составов сопоставимы друг с другом и не зависят от величины $S_{конф}$.

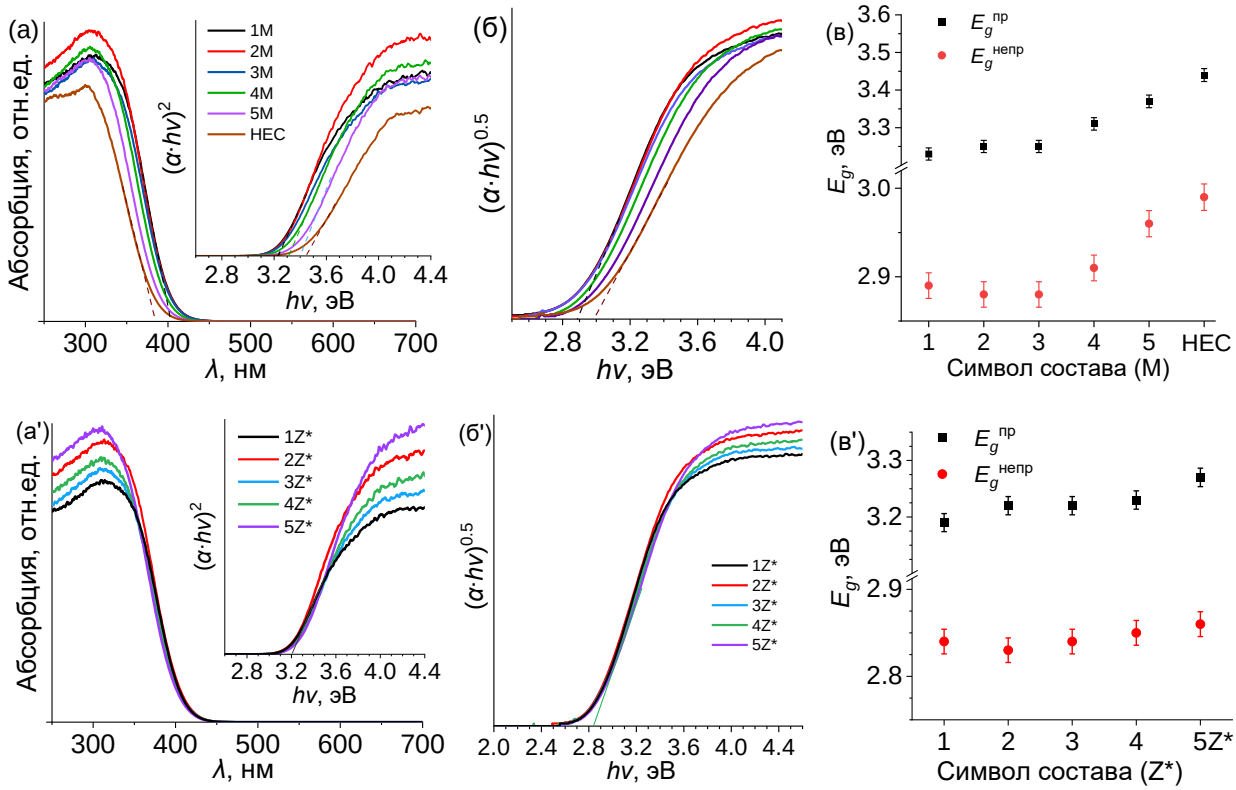


Рисунок 7.3 – Спектры поглощения (а, а') и графики Тауца для прямого (вставки) и непрямого (б, б') электронного перехода, (в, в') ширина запрещенной зоны для прямого ($E_g^{пр}$) и непрямого ($E_g^{непр}$) электронного перехода для (а, б, в) 1-5M и HEC [294,371] и для (а', б', в') 1-5Z* [372,373]

Для поликатионных образцов следовало ожидать улучшения диэлектрических показателей по мере усложнения состава за счет увеличения энтропийности системы (уникальности в свойствах), однако по данным импеданс-спектроскопии это не наблюдается (рисунок 7.4). С увеличением числа содопантов и содержания РЗ элементов в соединении происходит уменьшение ε'. В ряду составов 1M→5M величина ε' уменьшается с уменьшением поляризуемости подрешетки A_2O' (таблица 7.1)[343]. Для состава (1M) $(Bi_{1.5}Li_{0.2}Na_{0.2}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$, который представлен двумя типами *s*-элементов в позициях *A* в одинаковых соотношениях, ε' выше и составляет 161 (25 °C) (рисунок 7.4а), чем для

индивидуальных составов $(Bi_{1.5}M_{0.4}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$ (при M = Li – 147, при M = Na – 142) (таблица 5.1). Возможно, это связано с большей разупорядоченностью структуры, вызванной разными ионными радиусами катионов. Размеры агломератов, рассчитанные по рентгенограммам в соответствие с уравнением Шеррера, в ряду 1M→5M уменьшаются от 83 до 64 нм, что также может быть причиной снижения ε'. Для отдельно синтезированного высокоэнтропийного состава HEC диэлектрическая проницаемость близка к величине ε' для образца 5M $(Bi_{0.83}(Li_{0.2})Na_{0.20}La_{0.24}Eu_{0.22}Mg_{0.45}Nb_{1.5}O_{6.7})$ такого же состава с минимумом примесных фаз. Для Zn-содержащих образцов в ряду 1Z*→5Z* величина ε' меняется в соответствии с изменением поляризуемости, а также в соответствии с размерами агломератов и пористостью керамики (рисунок 7.4в).

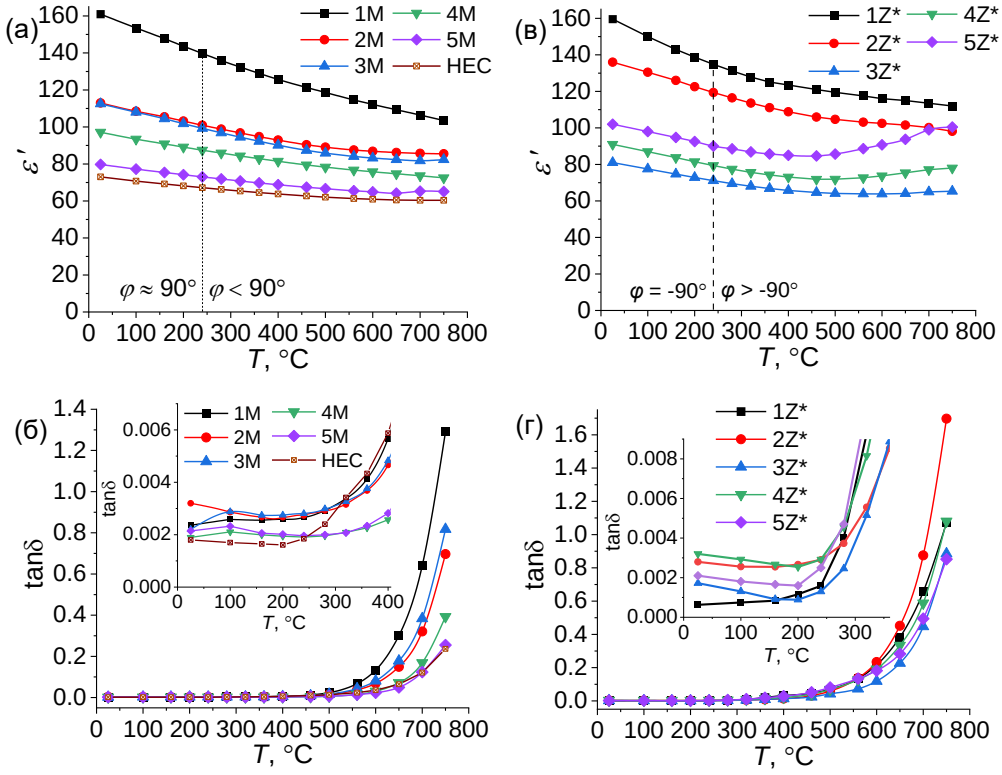


Рисунок 7.4 – Температурная зависимость ε' (а, в) и tanδ (б, г) при измерениях на 1 МГц для (а, б) 1-5M и HEC [294] и для (в, г) 1-5Z* [372,373]

Рассчитанные температурные коэффициенты емкости ТКЕ полученных образцов изменяются от -603 (1M) до -310 ppm/°C (5M) и от –576 (1Z*) до –503 ppm/°C (5Z*) в диапазоне температур 25-240 °C при 1 МГц. Фазовый угол φ соответствует значению -90° до 240 °C, а величина tanδ изменяется от 0.002 до 0.003 для 1-5M, HEC и от 0.001 до 0.003 для 1-5Z* (рисунок 7.4б,г).

Для однофазных образцов и образцов с минимальным содержанием примесей по результатам модульного анализа характерна электрическая однородность керамики (рисунок В5 приложения В). При температурах выше 400 °C для них проявляется кислород-ионный

транспорт с энергией активации проводимости $E_{a,\sigma}$ = 1.21-1.33 эВ (460-750 °С). Общая проводимость образцов в обоих Mg- и Zn-содержащих системах достигает величины $5.6 \cdot 10^{-5}$ См/см при 700 °С, что соответсвует низкоэнтропийному составу пирохлора (рисунок В5 приложения В). Для средне- и высокоэнтропийного составов проводимость меньше, чем на порядок. Для образцов выявлен согласованный прыжковый механизм проводимости носителей заряда (ионов кислорода) через энергетический барьер (СВН) при $T > 400$ °С (E_a = 1.1-1.4 эВ) (рисунок В6 приложения В).

Выводы по главе 7

В результате синтеза мультикатионных составов пирохлоров 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 ($S_{конф}$) получены высокоэнтропийный для Mg-замещенной матрицы ($(Bi_{0.74}Li_{0.21}Na_{0.21}La_{0.32}Eu_{0.32}Mg_{0.07}\square_{0.12})(Mg_{0.40}Nb_{1.60})O_{6.76}$ с $S_{конфиг}$ = 1.55R) и среднеэнтропийный для Zn-замещенной матрицы ($(Bi_{1.05}Li_{0.21}Na_{0.37}La_{0.18}Eu_{0.13}Zn_{0.06})(Zn_{0.42}Nb_{1.58})O_{6.762}$ с $S_{конфиг}$ = 1.39R) соединения. Показана возможность получения высокоэнтропийного состава с минимальным содержанием висмута до 37 % в A позициях (0.74 мол. %). Для всех изученных ранее содопированных замещенных ниобатов висмута однофазными пирохлорами могут быть соединения с содержанием по висмуту (65 %), что соответствует индексу в формуле при висмуте не менее 1.3 (глава 3).

Возможность получения материалов с меньшим по сранению с тройными оксидами содержанием висмута создает основу для варьирования состава путем замещения катионов в позициях B с целью улучшения оптических, диэлектрических свойств. Дополнительно, содопирование парамагнитными атомами может способствовать проявлению у соединений магнитные, люминесцентные и фотокаталитические свойства.

Выявленные в данной работе закономерности изменения стабильности и области формирования фазы пирохлора, влияние конкретного заместителя и содопанта *s, p, d, f* элемента, их концентрации и распределения в структуре на оптические, диэлектрические и транспортные свойства позволят расширить зону для поиска новых материалов на основе других оксидных составов, в частности, танталатов и станнатов висмута, для которых могут проявляться похожие свойства. Таким образом, на примере висмутсодержащих оксидных соединений со структурой типа пирохлора наиболее зримо прослеживается влияние на строение соединений неподеленной $6s^2$ электронной пары катиона висмута Bi^{3+} в измененных вследствие допирования катионов с разной электронной структурой зарядовых полях. Происходят искажения кислородных полиэдров в A_4O'. и B_2O_6 подрешетках, влияющие на диэлектрическую релаксацию, перенос заряда и определяющие, в конечном итоге, функциональные свойства содопированных соединений.

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 °C, 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, tanδ = 0.002-0.02, ТКЕ = -(211-800) ppm/°C при 1 МГц в области температур 25-240 °C. 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 °C) 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 °C (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 $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ ($x \le 0.2$, $y \le 0.5$) 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 $T \ge 50$ °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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

РЗ элемент	– редкоземельный элемент
мол. %	– мольных процентов
ат. %	– атомных процентов
NEXAFS	– тонкая структура поглощения рентгеновских лучей вблизи края
DFT	– теория функционала плотности
ε'	– действительная часть диэлектрической константы
T	– температура, °С, К
КЛТР	– коэффициент линейного термического расширения
ТОТЭ	– твердооксидный топливный элемент
tanδ	– тангенс угла диэлектрческих потерь
ТКЕ	– температурный коэффициент емкости, ppm/°С, ppm/К
DRT	– функция распределения времен релаксации
Z	– число формульных единиц
x, y, z	– координаты атомов
r_A/r_B	– соотношение ионных радиусов катионов в A позициях к ионным радиусам катионов в B позициях структуры пирохлора
$S_{конф}$	– конфигурационная энтропия
R	– универсальная газовая постоянная, 8.3145 Дж/моль·К
N	– число атомов, штук
x_i	– мольная доля элементов, присутствующих в катионных узлах
x_j	– мольная доля элементов, присутствующих в анионных узлах
$\Delta G_{смеш}$	– изменение энергии Гиббса смешения
$\Delta H_{смеш}$	– изменение энтальпии смешения
DFT-HSE03	– теория функционала плотности Heyd-Scuseria-Ernzerhof
ВЗ	– валентная зона
ЗП	– зона проводимости
DOS	– картина плотности состояний
$E_g^{пр}$	– ширина запрещенной зоны прямого разрешенного электронного перехода, эВ
$E_g^{непр}$	– ширина запрещенной зоны непрямого разрешенного электронного перехода, эВ
E_F	– энергия Ферми, эВ
E_g	– ширина запрещенной зоны, эВ

rR^{3+} – ионный радиус редкоземельного элемента

T_m – температура при максимуме диэлектрической константы ε_m

ε'' – мнимая часть диэлектрической константы

ε – диэлектрическая константа

ω – круговая частота, Гц

τ – время релаксации, с

τ_0 – времени релаксации при температуре замерзания релаксора T_0, с

T_0 – температура замерзания релаксора, температура Фогеля-Фулчера, К

U – энергия активации, эВ

k – константа Больцмана, $1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К

ПНО – полярная нанообласть

T_B – температура Бернса, К

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

T_p – температура появления бесконечного кластера, К

ε_m – диэлектрическая константа при максимуме

C – константа Кюри, К

γ – степень диффузности в уравнении Кюри-Вейсса

BCZN – $(Bi_{1.5-x}Ca_xZn_{0.5})(Nb_{1.5}Zn_{0.5})O_7$

$\Delta T_{релаксор}$ – степень релаксации, К

BZSTN – $Bi_{1.5}Zn_{0.5-x}Sr_xTi_{1.5}Nb_{0.5}O_7$

BZTN – $Bi_{1.5}Zn_{0.5}Ti_{1.5}Nb_{0.5}O_7$

BSTN – $Bi_{1.5}Sr_{0.5}Ti_{1.5}Nb_{0.5}O_7$

RC – эквивалентная схема, состоящая из параллельно соединенных сопротивления и емкости

CPE – элемент постоянной фазы

R – сопротивление, Ом

C – емкость, Ф

BZT – $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Ta_{1.5})O_7$

$\Delta\varepsilon_R$ – статическая диэлектрическая проницаемость

Q – добротность

BZNS – $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5-x/3}Sn_xNb_{1.5-2x/3})O_7$

E_a – энергия активации, эВ

r_A – ионный радиус катиона A, Å

r_B – ионный радиус катиона B, Å

$R_{A\text{-O}}$ – длина связи *A*-O, Å

$R_{B\text{-O}}$ – длина связи *B*-O, Å

AV – сумма валентных связей

BZNC – $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Nb_{1.5-y}Ca_yZn_{0.5})O_7$

CNT – $(Ca_{1.5}Ti_{0.5})(NbTi)O_7$

CNT1 – $(Ca_{1.5}Ti_{0.5})(NbTi)O_7$, содержащий 1 мол.% CuO

f_0 – частота релаксации, Гц

BZN – $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$

BFT – $(Bi_{1.88}Fe_{0.12})(Fe_{1.42}Te_{0.58})O_{6.87}$

LSGM – $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{3-\delta}$

CGO – $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$

YSZ – $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$

$V_O^{\cdot\cdot}$ – двукратно ионизированные вакансии кислорода

$(OH)_O^{\cdot}$ – протон, локализованный на кислороде

La_{La}^{x} – атом La в регулярной позиции La

$O_O^{\times}$ – атом кислорода в регулярной позиции

Ca_{La}' – Ca в позиции La

CGO – $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$

ESB – $Er_{0.4}Bi_{1.6}O_3$

Z'' – сопротивление мнимой части спектра импеданса, Ом

M'' – мнимая часть электрического модуля

σ_{ac} – проводимость на переменном токе, $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$

σ_{dc} – проводимость на постоянном токе, $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$

A – параметр в уравнении Йоншера, определяющий силу поляризуемости

n – экспоненциальный параметр в уравнении Йоншера

A_1, A_2 – предэкспоненциальный множитель в модифицированном уравнении Йоншера

n1, *n2* – экспоненциальные параметры в модифицированном уравнении Йоншера

OLPT – модель туннелирования перекрывающихся поляронов большого радиуса

NSPT – модель туннелирования неперекрывающихся поляронов малого радиуса

QMT – модель квантово-механического туннелирования

СВН – модель согласованных прыжков зарядов через энергетический барьер

ЛК – лимонная кислота

РФА – рентгенофазовый анализ

XRD – рентгеновская дифракция

NPD – нейтронная дифракция

SXRD – синхротронная рентгеновская дифракция

R_p – профильный фактор согласия теоретической и экспериментальной рентгенограмм, %

R_{wp} – весовой фактор согласия теоретической и экспериментальной рентгенограмм, %

АЭС ИСП – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

λ – длина волны, нм

c_1, c_2, c_3 – массовая концентрация, мг/дм^3

BSE – режим обратно отраженных электронов

EDX – энергодисперсионный рентгеновский микроанализ

$K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 1_2}$ – энергии перехода электронов, эВ

$F(R)h\upsilon$ – функция поглощения

h – толщина таблетки, см

d – диаметр таблетки, см

$|Z|$ – комплексное сопротивление, Ом

φ – фазовый угол, °

M' – действительная часть электрического модуля

σ – проводимость, См

ω – круговая частота, Гц

σ_u – действительная часть проводимости, См

ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, Кл^2/Н·м^2, Кл^2/Н·см^2

C_0 – емкость вакуума, Ф

C_u – действительная часть емкости, Ф

pO$_2$ – парциальное давление кислорода, атм

pH$_2$O – парциальное давление паров воды, атм

h_1 – ширина балки, мм

h_2 – высота балки, мм

l – длина балки, мм

I – сила тока, А

E – разность потенциалов, В

S – площадь таблетки, см^2

R – сопротивление таблетки образца, Ом

$t_{ион}$ – ионное число переноса

$\sigma_{Ag/Ag}$ – удельная проводимость образца при использовании серебряных электродов, См/см

$\sigma_{Ag/C}$ – удельная проводимость образца при использовании серебряного электрода с одной стороны и углерода с другой стороны, См/см

ТПИО – температурно-программируемый изотопный обмен

PAW – псевдопотенциал проекционных присоединенных волн

VASP – пакет программ моделирования из первых принципов

GGA – обобщенное градиентное приближение

PBE – обменно-корреляционный функционал Perdew-Burke-Ernzerhof

ΔH_f – энтальпия образования моделей структуры, эВ/атом

E_t – энергия основного состояния чистого «$Bi_2Nb_2O_7$», эВ

n_i – общее число i-х атомов

μ_i – химический потенциал i-го атома

E_d – энергия основного состояния (со)допированного пирохлора, эВ

α_i – оператор

$\mu_{Me}^{тв}$ – химический потенциал металла в решетке

□ – вакансия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

B_{iso} – изотропный тепловой параметр, Å^3

КЧ – координационное число

$r_{ион}$ – ионный радиус, Å

ДСК – дифференциальная синхронная калориметрия

ТГ – термогравиметрия

$T_{пл}$ – температура плавления, °С

ДСК-ТГ анализ – дифференциальная синхронная калориметрия и термогравиметрический анализ

$E_{св}$ – энергия связи, кДж/моль

УФ излучение – ультрафиолетовое излучение

РСА – рентгеноструктурный анализ

$\Delta H_f/N_{атомов}$ – энтальпия образования моделей структуры, эВ/атом

эксп. – экспериментальные данные

расч. – расчетные данные

$\rho_{пикн}$ – пикнометрическая плотность, г/см^3

$\rho_{рент}$ – рентгенографическая плотность, г/см^3

$\Delta(r_A/r_B)$ – разница в соотношении ионных радиусов катионов в A позициях к ионным радиусам катионов в B позициях структуры пирохлора

ЗЗ – запрещенная зона

α – поляризуемость, Å^3

T_K – температура Кюри, К, °С

ΔT – разница между температурой Бернса (T_B) и температурой максимума действительной части диэлектрической константы (T_m) при заданной частоте, К

BMN – $Bi_{1.5}MgNb_{1.5}O_7$

$M''_{макс}$ – мнимая часть электрического модуля при его максимуме

$f_{макс}$ – частота при максимуме M''

$E_{a,\sigma}$ – энергия активации проводимости, эВ

E_a – энергия активации, эВ

R – длина связи, Å

Li'_{Mg} – катионы лития в двухвалентных позициях магния

$\sigma(C)^{воздух}$ – проводимость соединения на воздухе, Ом$^{-1}$·см$^{-1}$

$\sigma(C)^{O2}$ – проводимость соединения в среде кислорода, Ом$^{-1}$·см$^{-1}$

С – соединение

$h^{\cdot}$ – дырочный электронный дефект

$H_2O_{газ}$ – пары воды в газовой фазе

$OH_i^{'}$ – протон, локализованный на кислороде

^{1}Н ЯМР с вращением – протонный ядерный магнитный резонанс с вращением под магическим углом

$R_{об.}$ – объемное сопротивление, Ом

$R_{г.з.}$ – сопротивление границ зерен, Ом

$R_{эл.}$ – сопротивление на электродах, Ом

R-CPE – эквивалентная схема, состоящая из параллельно соединенных сопротивления и элемента постоянной фазы

K – коэффициент включения при массообмене между газовой и твердой фазами, включая проникновение в поры/пустоты и поверхностный

обмен, $с^{-1}$

D_1 – коэффициент диффузии быстрого кислорода подрешетки B_2O_6, $см^2/с$

β – коэффициент обмена, $с^{-1}$

D_2 – коэффициент диффузии медленного кислорода подрешетки A_4O', $см^2/с$

D^* – коэффициент диффузии D_1 или D_2, $см^2/с$

E_{D1} – эффективная энергия активации быстрого кислорода подрешетки B_2O_6, эВ

E_{D2} – эффективная энергия активации медленного кислорода подрешетки A_4O', эВ

E_β – эффективная энергия активации обмена между более подвижными видами кислорода и соседними менее подвижными видами кислорода, эВ

$D_{эфф}$ – общая подвижность кислорода, $см^2/с$

масс. отн. – массовое отношение

a, b, c – параметры элементарной ячейки, Å

HEC – высокоэнтропийное соединение $(Bi_{0.74}Li_{0.21}Na_{0.21}La_{0.32}Eu_{0.32}Mg_{0.07}\square_{0.12})(Mg_{0.40}Nb_{1.60})O_{6.76}$

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Chen X.Q. Enhanced multiferroic characteristics in Fe-doped $Bi_4Ti_3O_{12}$ ceramics / X.Q. Chen, F.J. Yang, W.Q. Cao, H. Wang, C.P. Yang, D.Y. Wang, K. Chen // Solid State Commun. – 2010. – V. 150. – P. 1221–1224.

[2] Dai H.Y. Effect of $BaTiO_3$ doping on the structural, electrical and magnetic properties of $BiFeO_3$ ceramics / H.Y. Dai, J. Chen, T. Li, D.W. Liu, R.Z. Xue, H.W. Xiang, Z.P. Chen // J. Mater. Sci. Mater. Electron. – 2015. – V. 26. – P. 3717–3721.

[3] Chiba H. Magnetic and Electrical Properties of $Bi_{1-x}Sr_xMnO_3$: Hole-Doping Effect on Ferromagnetic Perovskite $BiMnO_3$ / H. Chiba, T. Atou, Y. Syono // J. Solid State Chem. – 1997. – V. 132. – P. 139–143.

[4] Mao X.Y. Electrical and magnetic properties of $Bi_5FeTi_3O_{15}$ compound prepared by inserting $BiFeO_3$ into $Bi_4Ti_3O_{12}$ / X.Y. Mao, W. Wang, X.B. Chen // Solid State Commun. – 2008. – V. 147. – P. 186–189.

[5] Farmer J.M. Structural and crystal chemical properties of rare-earth titanate pyrochlores / J.M. Farmer, L.A. Boatner, B.C. Chakoumakos, M.H. Du, M.J. Lance, C.J. Rawn, J.C. Bryan // J. Alloys Compd. – 2014. – V. 605. – P. 63–70.

[6] Wi S.W. Effect of Eu^{3+}, Bi^{3+}, and Li^+ doping on luminescent property of $GdNbO_4$ / S.W. Wi, Y.S. Lee // J. Rare Earths. – 2024. – V. 42. – P. 66–75.

[7] Rosales-González O. Crystal Structure and Photocatalytic Properties of Bismuth-Doped Lanthanum Ferrite / O. Rosales-González, L.I. Olivares-Lugo, F. Sánchez-De Jesús, C.A. Cortés-Escobedo, A. Martínez-Luévanos, A.M. Bolarín-Miró // J. Electron. Mater. – 2023. – V. 52. – P. 7652–7666.

[8] Bayliss R.D. Oxygen ion diffusion and surface exchange properties of the α- And δ-phases of Bi_2O_3 / R.D. Bayliss, S.N. Cook, S. Kotsantonis, R.J. Chater, J.A. Kilner // Adv. Energy Mater. – 2014. – V. 4. – P. 1–6.

[9] Bae J.M. Properties of pyrochlore ruthenate cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells / J.M. Bae, B.C.H. Steele // J. Electroceramics. – 1999. – V. 3. – P. 37–46.

[10] Wang X. Structures, Phase Transformations, and Dielectric Properties of Pyrochlores Containing Bismuth / X. Wang, H. Wang, X. Yao // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – V. 80. – P. 2745–2748.

[11] Talanov M.V. Dielectric properties of bismuth-containing pyrochlores: A comparative analysis / M.V. Talanov, E.V. Glazunova, V.I. Kozlov, S.P. Kubrin, A.A. Bush, V.M. Talanov, K.E. Kamentsev // J. Adv. Dielectr. – 2022. – V. 12. – P. 1–7.

[12] Subramanian M.A. Oxide pyrochlores - A review / M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.

V. Subba Rao // Prog. Solid State Chem. – 1983. – V. 15. – P. 55–143.

[13] Zou Z. Photocatalytic and photophysical properties of a novel series / Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa // Chem. Phys. Lett. – 2001. – V. 333. – P. 57–62.

[14] McCauley R.A. Structural characteristics of pyrochlore formation / R.A. McCauley // J. Appl. Phys. – 1980. – V. 51. – P. 290–294.

[15] Chakoumakos B.C. Systematics of the pyrochlore structure type, ideal $A_2B_2X_6Y$ / B.C. Chakoumakos // J. Solid State Chem. – 1984. – V. 53. – P. 120–129.

[16] Anirban C. Pyrochlore Ceramics: Properties, Processing, and Application, 2022.

[17] Esquivel-Elizondo J.R. $Bi_2Ti_2O_7$: it is not what you have read / J.R. Esquivel-Elizondo, B.B. Hinojosa, J.C. Nino // Chem. Mater. – 2011. – V. 23. – P. 4965.

[18] Seshadri R. Lone pairs in insulating pyrochlores: Ice rules and high-k behavior / R. Seshadri // Solid State Sci. – 2006. – V. 8. – P. 259–266.

[19] Hector A.L. Synthesis and structural study of stoichiometric $Bi_2Ti_2O_7$ pyrochlore / A.L. Hector, S.B. Wiggin // J. Solid State Chem. – 2004. – V. 177. – P. 139–145.

[20] Radosavljevic I. Synthesis and Structure of Pyrochlore-Type Bismuth Titanate / I. Radosavljevic, J.S.O. Evans, A.W. Sleight // J. Solid State Chem. – 1998. – V. 136. – P. 63–66.

[21] Avdeev M. Static disorder from lone-pair electrons in $Bi_{2-x}M_xRu_2O_{7-y}$ (M = Cu, Co; x = 0, 0.4) pyrochlores / M. Avdeev, M.K. Haas, J.D. Jorgensen, R.J. Cava // J. Solid State Chem. – 2002. – V. 169. – P. 24–34.

[22] Hinojosa B.B. First-principles study of cubic Bi pyrochlores / B.B. Hinojosa, J.C. Nino, A. Asthagiri // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 2008. – V. 77. – P. 1–14.

[23] Shoemaker D.P. Atomic displacements in the charge ice pyrochlore $Bi_2Ti_2O_6O'$ studied by neutron total scattering / D.P. Shoemaker, R. Seshadri, A.L. Hector, A. Llobet, T. Proffen, C.J. Fennie // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 2010. – V. 81. – P. 1–9.

[24] Nemytova O.V. Magnetic properties of nanocomposite and bulk rare earth titanates $Ho_2Ti_2O_7$ and $Yb_2Ti_2O_7$ / O.V. Nemytova, I.V. Piir, M.S. Koroleva, D.V. Perov, A.B. Rinkevich // J. Magn. Magn. Mater. – 2020. – V. 494. – P. 165800.

[25] Nemytova O.V. Magnetic AC Susceptibility and Relaxation Processes in Y- And Bi-Doped Rare Earth Holmium Titanates // O.V. Nemytova, A.B. Rinkevich, D.V. Perov, M.S. Koroleva, I.V. Piir // J. Supercond. Nov. Magn. – 2025. – V. 38. – P. 1–9.

[26] Nemytova O.V. Magnetic Properties of Rare Earth Titanates $Ho_2Ti_2O_7$ and $Yb_2Ti_2O_7$ Doped with Y and Bi / O.V. Nemytova, A.B. Rinkevich, D.V. Perov, M.S. Koroleva, I.V. Piir, Y.V. Korkh // J. Supercond. Nov. Magn. – 2024. – V. 37. – P. 1465–1474.

[27] Rinkevich A.B. Magnetic Properties of Bismuth-Doped Ytterbium and Holmium Pyrochlore Titanates / A.B. Rinkevich, M.S. Koroleva, I.V. Piir, D.V. Perov // Phys. Solid State. – 2019. – V. 61. – P. 1401–1408.

[28] Bogolubskiy A.S. Dielectric and magnetic properties of holmium and ytterbium titanates / A.S. Bogolubskiy, A.S. Klepikova, A.B. Rinkevich, V.N. Neverov, O.V. Nemytova, M.S. Koroleva, I.V. Piir, D.V. Perov // Low Temp. Phys. – 2021. – V. 47. – P. 79–84.

[29] Pirzada M. Oxygen migration in $A_2B_2O_7$ pyrochlores / M. Pirzada, R.W. Grimes, L. Minervini, J.F. Maguire, K.E. Sickafus // Solid State Ionics. – 2001. – V. 140. – P. 201–208.

[30] 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.

[31] Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomie Distances in Halides and Chaleogenides / R.D. Shannon // Acta Cryst. A – 1976. – V. 32. – P. 751–767.

[32] 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.

[33] 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.

[34] Krasnov A.G. Electrophysical properties of bismuth titanates with the pyrochlore structure $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (M = In, Li) / A.G. Krasnov, I. V. Piir, N.A. Sekushin, Y. V. Baklanova, T.A. Denisova // Russ. J. Electrochem. – 2017. – V. 53. – P. 866–872.

[35] 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. – P. 9904–9915.

[36] Krasnov A.G. Low-temperature dielectric behavior of Sc- and In-doped bismuth titanate pyrochlores / A.G. Krasnov, A.S. Sakhatskii, I.V. Piir // J. Am. Ceram. Soc. – 2021. – V. – P. 1–12.

[37] Krasnov A.G. Bismuth titanate pyrochlores doped by alkaline earth elements: First-principles calculations and experimental study / A.G. Krasnov, I.R. Shein, I.V. Piir, Y.I. Ryabkov // Solid State Ionics. – 2018. – V. 317. – P. 183–189.

[38] Piir I.V. Bismuth iron titanate pyrochlores: Thermostability, structure and properties / I.V. Piir, M.S. Koroleva, Y.I. Ryabkov, D.A. Korolev, N.V. Chezhina, V.G. Semenov, V.V.

Panchuk // J. Solid State Chem. – 2013. – V. 204. – P. 245–250.

[39] Piir I.V. Chemistry, structure and properties of bismuth copper titanate pyrochlore / I.V. Piir, M.S. Koroleva, Y.I. Ryabkov, E.Y. Pikalova, S.V. Nekipelov, V.N. Sivkov, D.V. Vyalikh // Solid State Ionics. – 2014. – V. 262. – P. 630–635.

[40] Muktha B. Crystal structures and photocatalysis of the triclinic polymorphs of $BiNbO_4$ and $BiTaO_4$ / B. Muktha, J. Darriet, G. Madras, T.N. Guru Row // J. Solid State Chem. – 2006. – V. 179. – P. 3919–3925.

[41] Kennedy B.J. X-ray powder diffraction study of $BiSbO_4$ / B.J. Kennedy // Powder Diffr. – 1994. – V. 9. – P. 164–167.

[42] Zhou D. Phase transformation in $BiNbO_4$ ceramics / D. Zhou, H. Wang, X. Yao, X. Wei, F. Xiang, L. Pang // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 90. – P. 2005–2008.

[43] Vanderah T.A. An unexpected crystal-chemical principle for the pyrochlore structure / T.A. Vanderah, I. Levin, M.W. Lufaso // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – V. 2005. – P. 2895–2901.

[44] Tan K. Reaction study and phase formation in Bi_2O_3-ZnO-Nb_2O_5 ternary system / K. Tan, C. Lee, Z. Zainal, C. Khaw, Y. Tan, H. Shaari // Pacific J. Sci. Technol. – 2008. – V. 9. – P. 468–479.

[45] Tan K.B. Novel pyrochlores in the Bi_2O_3–MgO–Ta_2O_5 (BMT) system: Synthesis optimisation, phase equilibria and dielectric properties / K.B. Tan, P.Y. Tan, Y. Feng, C.C. Khaw, V. Raman, H.C.A. Murthy, R. Balachandran, S.K. Chen, O.J. Lee, K.Y. Chan, D. Zhou, M. Lu // J. Sci. Adv. Mater. Devices. – 2025. – V. 10. – P. 100866.

[46] Valant M. The Bi_2O_3-Nb_2O_5-NiO phase diagram / M. Valant, D. Suvorov // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – V. 88. – P. 2540–2543.

[47] Tan K.B. Phase equilibria in the Bi_2O_3-CuO-Nb_2O_5 ternary system / K.B. Tan, M.P. Chon, C.C. Khaw, Z. Zainal, Y.H. Taufiq-Yap, S.K. Chen, P.Y. Tan // Ceram. Int. – 2017. – V. 43. – P. 4930–4936.

[48] Vanderah T.A. Phase formation and properties in the system Bi_2O_3:$2CoO_{1+x}$:Nb_2O_5 / T.A. Vanderah, T. Siegrist, M.W. Lufaso, M.C. Yeager, R.S. Roth, J.C. Nino, S. Yates // Eur. J. Inorg. Chem. – 2006. – V. 3. – P. 4908–4914.

[49] Vanderah T.A. Subsolidus phase equilibria and properties in the system Bi_2O_3:$Mn_2O_{3\pm x}$:Nb_2O_5 / T.A. Vanderah, M.W. Lufaso, A.U. Adler, I. Levin, J.C. Nino, V. Provenzano, P.K. Schenck // J. Solid State Chem. – 2006. – V. 179. – P. 3467–3477.

[50] Lufaso M.W. Phase formation, crystal chemistry, and properties in the system Bi_2O_3–Fe_2O_3–Nb_2O_5 / M.W. Lufaso, T.A. Vanderah, I.M. Pazos, I. Levin, R.S. Roth, J.C. Nino, V. Provenzano, P.K. Schenck // J. Solid State Chem. – 2006. – V. 179. – P. 3900–3910.

[51] Vanderah T.A. Stability phase-fields and pyrochlore formation in sections of the Bi_2O_3-Al_2O_3-Fe_2O_3-Nb_2O_5 system / T.A. Vanderah, J. Guzman, J.C. Nino, R.S. Roth // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – V. 91. – P. 3659–3662.

[52] Zou Z. Preparation, structural and optical properties of a new class of compounds, Bi_2MNbO_7 (M = Al, Ga, In) / Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa // Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. – 2001. – V. 79. – P. 83–85.

[53] Binh Nguyen H. The disordered structures and low temperature dielectric relaxation properties of two misplaced-displacive cubic pyrochlores found in the Bi_2O_3-$M^{II}O$-Nb_2O_5 (M = Mg, Ni) systems / H. Binh Nguyen, L. Norén, Y. Liu, R.L. Withers, X. Wei, M.M. Elcombe // J. Solid State Chem. – 2007. – V. 180. – P. 2558–2565.

[54] Gao L. Crystal structure and dielectric properties of Bi_2O_3-CaO-Nb_2O_5 compounds / L. Gao, K. Tang, J. Xu, Z. Xu // Mater. Des. – 2017. – V. 116. – P. 109–114.

[55] Liu Y. Displacive disorder and dielectric relaxation in the stoichiometric bismuth-containing pyrochlores, $Bi_2M^{III}NbO_7$ (M = In and Sc) / Y. Liu, R.L. Withers, H.B. Nguyen, K. Elliott, Q. Ren, Z. Chen // J. Solid State Chem. – V. 182. – 2009. – P. 2748–2755.

[56] Cann D.P. Investigation of the dielectric properties of bismuth pyrochlores / D.P. Cann, C.A. Randall, T.R. Shrout // Solid State Commun. – 1996. – V. 100. – P. 529–534.

[57] Rosas-Barrera K.L. Photocatalytic degradation of methyl orange using Bi_2MNbO_7 (M = Al, Fe, Ga, In) semiconductor films on stainless steel / K.L. Rosas-Barrera, J.L. Ropero-Vega, J.A. Pedraza-Avella, M.E. Niño-Gomez, J.E. Pedraza-Rosas, D.A. Laverde-Cataño // Catal. Today. – 2011. – V. 166. – P. 135–139.

[58] Pedraza-Avella J.A. Photoelectrochemical hydrogen production from aqueous solution containing cyanide using Bi_2MNbO_7 (M = Al, Fe, Ga, In) films on stainless steel as photoanodes / J.A. Pedraza-Avella, K.L. Rosas-Barrera, J.E. Pedraza-Rosas, D.A. Laverde-Cataño // Top. Catal. – 2011. – V. 54. – P. 244–249.

[59] Zhao J. Preparation and photocatalytic properties of Bi_2InNbO_7 nanorods obtained by the sol-gel method / J. Zhao, X. Guo, X. Zhang, Q. He, Y. Yao, X. Feng, Z. Dan, L. Lu, Q. Zhang // Mater. Technol. – 2017. – V. 32. – P. 668–674.

[60] Tan K.B. Structures and solid solution mechanisms of pyrochlore phases in the systems Bi_2O_3-ZnO-$(Nb,Ta)_2O_5$ / K.B. Tan, C.C. Khaw, C.K. Lee, Z. Zainal, G.C. Miles // J. Alloys Compd. – 2010. – V. 508. – P. 457–462.

[61] Levin I. Structural study of an unusual cubic pyrochlore $Bi_{1.5}Zn_{0.92}Nb_{1.5}O_{6.92}$ / I. Levin, T.G. Amos, J.C. Nino, T.A. Vanderah, C.A. Randall, M.T. Lanagan // J. Solid State Chem. – 2002. – V. 168. – P. 69–75.

[62] Czaja W. Microbial cellulose - The natural power to heal wounds / W. Czaja, A. Krystynowicz, S. Bielecki, R.M. Brown // Biomaterials. – 2006. – V. 27. – P. 145–151.

[63] Teng Z. Synthesis and structures of high-entropy pyrochlore oxides / Z. Teng, L. Zhu, Y. Tan, S. Zeng, Y. Xia, Y. Wang, H. Zhang // J. Eur. Ceram. Soc. – 2020. – V. 40. – P. 1639–1643.

[64] Ren K. Multicomponent high-entropy zirconates with comprehensive properties for advanced thermal barrier coating / K. Ren, Q. Wang, G. Shao, X. Zhao, Y. Wang // Scr. Mater. – 2020. – V. 178. – P. 382–386.

[65] Li F. High-entropy pyrochlores with low thermal conductivity for thermal barrier coating materials / F. Li, L. Zhou, J.X. Liu, Y. Liang, G.J. Zhang // J. Adv. Ceram. – 2019. – V. 8. – P.576–582.

[66] Zhao Z. $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})_2Zr_2O_7$: A novel high-entropy ceramic with low thermal conductivity and sluggish grain growth rate / Z. Zhao, H. Xiang, F.Z. Dai, Z. Peng, Y. Zhou // J. Mater. Sci. Technol. – 2019. – V. 35. – P. 2647–2651.

[67] Zhang K. Preparation of $(La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Yb_{0.2})_2Zr_2O_7$ high-entropy transparent ceramic using combustion synthesized nanopowder / K. Zhang, W. Li, J. Zeng, T. Deng, B. Luo, H. Zhang, X. Huang // J. Alloys Compd. – 2020. – V. 817. – P. 153328.

[68] Cong L. Thermophysical properties of a novel high entropy hafnate ceramic / L. Cong, S. zhang, S. Gu, W. Li // J. Mater. Sci. Technol. – 2021. – V. 85. – P. 152–157.

[69] 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.

[70] Musicó B.L. The emergent field of high entropy oxides: Design, prospects, challenges, and opportunities for tailoring material properties / B.L. Musicó, D. Gilbert, T.Z. Ward, K. Page, E. George, J. Yan, D. Mandrus, V. Keppens // APL Mater. – 2020. – V. 8. – P. 040912.

[71] Miracle D.B. A critical review of high entropy alloys and related concepts / D.B. Miracle, O.N. Senkov // Acta Mater. – 2017. – V. 122. – P. 448–511.

[72] Murty B.S. High-Entropy Alloys / B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan // Butterworth-Heinemann, 2014.

[73] Marik S. Long range magnetic ordering and magneto-(di) electric effect in a new class of high entropy spinel oxide / S. Marik, D. Singh, B. Gonano, F. Veillon, D. Pelloquin, Y. Bréard // Scr. Mater. – 2020. – V. 183. – P. 107–110.

[74] Ma J. High-entropy spinel ferrites MFe_2O_4 (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) with tunable electromagnetic properties and strong microwave absorption / J. Ma, B. Zhao, H. Xiang, F.Z. Dai, Y. Liu, R. Zhang, Y. Zhou // J. Adv. Ceram. – 2022. – V. 11. – P. 754–768.

[75] Xu Y. A high-entropy spinel ceramic oxide as the cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / Y. Xu, X. Xu, L. Bi // J. Adv. Ceram. – 2022. – V. 11. – P. 794–804.

[76] Zhao Z. High entropy defective fluorite structured rare-earth niobates and tantalates for thermal barrier applications / Z. Zhao, H. Chen, H. Xiang, F.Z. Dai, X. Wang, W. Xu, K. Sun, Z. Peng, Y. Zhou // J. Adv. Ceram. – 2020. – V. 9. – P. 303–311.

[77] Cong L. High-entropy $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})_2Hf_2O_7$ ceramic: A promising thermal barrier coating material / L. Cong, W. Li, J. Wang, S. Gu, S. Zhang // J. Mater. Sci. Technol. – 2022. – V. 101. – P. 199–204.

[78] Nguyen T.X. Advanced High Entropy Perovskite Oxide Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction / T.X. Nguyen, Y.C. Liao, C.C. Lin, Y.H. Su, J.M. Ting // Adv. Funct. Mater. – 2021. – V. 31. – P. 2101632.

[79] Zhang P. High-entropy $(Ca_{0.2}Sr_{0.2}Ba_{0.2}La_{0.2}Pb_{0.2})TiO_3$ perovskite ceramics with A-site short-range disorder for thermoelectric applications / P. Zhang, Z. Lou, M. Qin, J. Xu, J. Zhu, Z. Shi, Q. Chen, M.J. Reece, H. Yan, F. Gao // J. Mater. Sci. Technol. – 2022. – V. 97. – P. 182–189.

[80] Zhou L. High-entropy $A_2B_2O_7$-type oxide ceramics: A potential immobilising matrix for high-level radioactive waste / L. Zhou, F. Li, J.X. Liu, S.K. Sun, Y. Liang, G.J. Zhang // J. Hazard. Mater. – 2021. – V. 415. – P. 125596.

[81] Wright A.J. Size disorder as a descriptor for predicting reduced thermal conductivity in medium- and high-entropy pyrochlore oxides / A.J. Wright, Q. Wang, S.T. Ko, K.M. Chung, R. Chen, J. Luo // Scr. Mater. – 2020. – V. 181. – P. 76–81.

[82] Noureldine D. Combined experimental-theoretical study of the optoelectronic properties of non-stoichiometric pyrochlore bismuth titanate / D. Noureldine, S. Lardhi, A. Ziani, M. Harb, L. Cavallo, K. Takanabe // J. Mater. Chem. C. – 2015. – V. 3. – P. 12032–12039.

[72] Krasnov A.G. Photocatalytic Properties of $Bi_{2-x}Ti_2O_{7-1.5x}$ (x = 0, 0.5) Pyrochlores: Hybrid DFT Calculations and Experimental Study / A.G. Krasnov, M.S. Napalkov, M.I. Vlasov, M.S. Koroleva, I.R. Shein, I.V. Piir // Inorg. Chem. – 2020. – V. 59. – P. 12385–12396.

[73] Priyadarshani N. Third order nonlinear optical properties of monoclinic and orthorhombic $CuNb_2O_6$ under CW laser illumination / N. Priyadarshani, G. Vinitha, T.C. Sabari Girisun // Opt. Laser Technol. – 2018. – V. 108. – P. 287–294.

[85] Краснов А.Г. Синтез и исследование свойств Sc-, In-содержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора: дис. … кандю химю наук / Краснов Алексей Галинурович. Сыктывкар, 2017. – 152 с.

[86] Murugesan S. Band-engineered bismuth titanate pyrochlores for visible light photocatalysis / S. Murugesan, M.N. Huda, Y. Yan, M.M. Al-Jassim, V. Subramanian // J. Phys. Chem. C. –

2010. – V. 114. – P. 10598–10605.

[76] Benčina M. $Bi_2Ti_2O_7$-based pyrochlore nanoparticles and their superior photocatalytic activity under visible light / M. Benčina, M. Valant, M. Ben // J. Am. Ceram. Soc. – 2018. – V. 101. – P. 82–90.

[77] Yao W.F. Photocatalytic property of bismuth titanate $Bi_2Ti_2O_7$ / W.F. Yao, H. Wang, X.H. Xu, J.T. Zhou, X.N. Yang, Y. Zhang, S.X. Shang // Appl. Catal. A Gen. – 2004. – V. 259. – P. 29–33.

[78] Gupta S. Mn-modified $Bi_2Ti_2O_7$ photocatalysts: Bandgap engineered multifunctional photocatalysts for hydrogen generation / S. Gupta, L. De Leon, V. Subramanian // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – V. 16. – P. 12719–12727.

[79] Samu G.F. Bandgap-engineered quaternary $M_xBi_{2-x}Ti_2O_7$ (M: Fe, Mn) semiconductor nanoparticles: Solution combustion synthesis, characterization, and photocatalysis / G.F. Samu, Á. Veres, B. Endrődi, E. Varga, K. Rajeshwar, C. Janáky // Appl. Catal. B Environ. – 2017. – V. 208. – P. 148–160.

[91] Wang Q. Structure, dielectric and optical properties of $Bi_{1.5+x}ZnNb_{1.5}O_{7+1.5x}$ pyrochlores / Q. Wang, H. Wang, X. Yao // Ceram. Int. – 2009. – V. 35. – P. 143–146.

[81] Perenlei G. Electronic structure studies and photocatalytic properties of cubic $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ / G. Perenlei, J.A. Alarco, P.C. Talbot, W.N. Martens // Int. J. Photoenergy. – 2015. – V. 2015. – P. 1–11.

[82] Qasrawi A.F. Effect of yttrium solubility on the structural and optical properties of $Bi_{1.5-x}Y_xZn_{0.92}Nb_{1.5}O_{6.92}$ pyrochlore ceramics / A.F. Qasrawi, A. Mergen // Ceram. Int. – 2013. – V. 39. – P. 8687–8692.

[83] Michael E.K. Bismuth pyrochlore thin films for dielectric energy storage / E.K. Michael, S. Trolier-McKinstry // J. Appl. Phys. – 2015. – V. 118. – P. 054101.

[84] Wang Q. Structure, dielectric and optical properties of $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5-x}Ta_xO_7$ cubic pyrochlores / Q. Wang, H. Wang, X. Yao // J. Appl. Phys. – 2007. – V. 101. – P. 3–8.

[85] Sun J. A novel $Bi_{1.5}Zn_{1-x}Cu_xTa_{1.5}O_7$ photocatalyst: Water splitting properties under visible light and its electronic structures / J. Sun, G. Chen, J. Pei, R. Jin, Y. Li // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37. – P. 12960–12966.

[86] Qasrawi A.F. Dielectric dispersion and energy band gap of $Bi_{1.5-x}Sm_xZn_{0.92}Nb_{1.5}O_{6.92}$ solid solution / A.F. Qasrawi, A. Mergen // Phys. B Condens. Matter. – 2014. – V. 440. – P. 48–52.

[98] Al Garni S.E. Physical properties of the $Bi_{1.5}Zn_{0.92-2x}Hf_xNb_{1.5}O_{6.92}$ solid solutions / S.E. Al Garni, A.F. Qasrawi, A. Mergen // Ceram. Int. – 2016. – V. 42. – P. 3372–3379.

[88] Zou Z. Photocatalytic water splitting into H_2 and/or O_2 under UV and visible light irradiation with a semiconductor photocatalyst / Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa // Int. J. Hydrogen Energy. –

2003. – V. 28. – P. 663–669.

[89] Garza-Tovar L.L. Photocatalytic degradation of methylene blue on Bi_2MNbO_7 (M = Al, Fe, In, Sm) sol-gel catalysts / L.L. Garza-Tovar, L.M. Torres-Martínez, D.B. Rodríguez, R. Gómez, G. Del Angel // J. Mol. Catal. A Chem. – 2006. – V. 247. – P. 283–290.

[90] Zou Z. Optical and structural properties of solid oxide photocatalyst Bi_2FeNbO_7 / Z. Zou, H. Ye, J., Arakawa // J. Mater. Res. – 2001. – V. 16. – P. 35–37.

[91] Bencina M. Intensive visible-light photoactivity of Bi- and Fe-containing pyrochlore nanoparticles / M. Bencina, M. Valant, M.W. Pitcher, M. Fanetti // Nanoscale. – 2014. – V. 6. – P. 745–748.

[103] Ropero-Vega J.L. Photophysical and photocatalytic properties of Bi_2MNbO_7 (M = Al, In, Ga, Fe) thin films prepared by dip-coating / J.L. Ropero-Vega, K.L. Rosas-Barrera, J.A. Pedraza-Avella, D.A. Laverde-Cataño, J.E. Pedraza-Rosas, M.E. Niño-Gómez // Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. – 2010. – V. 174. – P. 196–199.

[93] Wang J. Surface modification and photocatalytic activity of distorted pyrochlore-type Bi_2M(M=In, Ga and Fe)TaO_7 photocatalysts / J. Wang, Z. Zou, J. Ye // J. Phys. Chem. Solids. – 2005. – V. 66. – P. 349–355.

[94] Walsh A. Electronic structure of the α and δ phases of Bi_2O_3: A combined ab initio and x-ray spectroscopy study / A. Walsh, G.W. Watson, D.J. Payne, R.G. Edgell, J. Guo, P.A. Glans, T. Learmonth, K.E. Smith // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 2006. – V. 73. – P. 1–13.

[95] Walsh A. Electronic structures of rocksalt, litharge, and herzenbergite SnO by density functional theory / A. Walsh, G.W. Watson // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 2004. – V. 70. – P. 1–7.

[96] Walsh A. The origin of the stereochemically active Pb(II) lone pair: DFT calculations on PbO and PbS / A. Walsh, G.W. Watson // J. Solid State Chem. – 2005. – V. 178. – P. 1422–1428.

[97] Somphon W. Local crystal chemistry, structured diffuse scattering and the dielectric properties of $(Bi_{1-x}Y_x)_2(M^{III}Nb^{V})O_7$ (M = Fe^{3+}, In^{3+}) Bi-pyrochlores / W. Somphon, V. Ting, Y. Liu, R.L. Withers, Q. Zhou, B.J. Kennedy // J. Solid State Chem. – 2006. – V. 179. – P. 2495–2505.

[109] O'Sullivan M. Epitaxial growth, optical and electrical conductivity of the metallic pyrochlore $Bi_2Ru_2O_7$ on Y-stabilized ZrO_2 substrate / M. O'Sullivan, J. Alaria, M.S. Dyer, J.B. Claridge, M.W. Gaultois, M.J. Rosseinsky // APL Mater. – 2023. – V. 11. – P. 050702.

[99] Ishii F. Electronic Band Structure of the Pyrochlore Ruthenium Oxides / F. Ishii, T. Oguchi // – 2000. – V. 69. – P. 526–531.

[100] Hsu W.Y. Band structure of metallic pyrochlore ruthenates $Bi_2Ru_2O_7$ and $Pb_2Ru_2O_{6.5}$ / W.Y.

Hsu, R.V. Kasowski, T. Miller, T.C. Chiang // Appl. Phys. Lett. – 1988. – V. 52. – P. 792–794.

[101] Lee J.S. Optical investigations on $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$: Electronic structure evolutions related to the metal-insulator transition / J.S. Lee, S.J. Moon, T.W. Noh, T. Takeda, R. Kanno, S. Yoshii, M. Sato // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 2005. – V. 72. – P. 17–19.

[102] Laurita G. Uncorrelated Bi off-centering and the insulator-to-metal transition in ruthenium $A_2Ru_2O_7$ pyrochlores / G. Laurita, D. Puggioni, D. Hickox-Young, J.M. Rondinelli, M.W. Gaultois, K. Page, L.K. Lamontagne, R. Seshadri // Phys. Rev. Mater. – 2019. – V. 3. – P. 95003.

[114] Shoemaker D.P. Incoherent Bi off-centering in Bi2Ti2O 6O′ and Bi2Ru2O6O′: Insulator versus metal / D.P. Shoemaker, R. Seshadri, M. Tachibana, A.L. Hector // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 2011. – V. 84 (2011) – P. 2–7.

[104] Lee K.-S. Structural and Electronic Factors Governing the Metallic and Nonmetallic Properties of the Pyrochlores $A_2Ru_2O_{7-y}$ / K.-S. Lee, D.-K. Seo, M.-H. Whangbo // J. Solid State Chem. – 1997. – V. 408. – P. 405–408.

[105] Li L. Structural and Electronic Properties of the Ru Pyrochlores $Bi_{2-y}Yb_yRu_2O_{7-\delta}$ / L. Li, B.J. Kennedy // – 2003. – V. 15. – P. 4060–4067.

[106] Kennedy B.J. Structural and bonding trends in ruthenium pyrochlores / B.J. Kennedy, T. Vogt // J. Solid State Chem. – 1996. – V. 126. – P. 261–270.

[107] Wang Y.J. Synthesis, structure and photocatalytic propertiy of a new hydrogen evolving photocatalyst Bi_2InTaO_7 / Y.J. Wang, Junhu, Zou Zh. // Mater. Sci. Forum. – 2003. – V. 423–425. – P. 485–490.

[108] Luan J. Growth, structural and photophysical properties of Bi_2GaTaO_7 / J. Luan, Z. Zou, M. Lu, S. Zheng, Y. Chen // J. Cryst. Growth. – 2004. – V. 273. – P. 241–247.

[109] Chezhina N.V. Structure and Magnetic Properties of a Nanosized Iron-Doped Bismuth Titanate Pyrochlore / N.V. Chezhina, I.V. Piir, A.G. Krasnov, M.S. Koroleva, D.G. Kellerman, V.G. Semenov, E.V. Shalaeva, I.I. Leonidov, I.R. Shein // – 2022. – V. 61. – P. 13369-13378.

[110] Huang J.D. First-principles calculation of the structure and electronic properties of Fe-substituted $Bi_2Ti_2O_7$ / J.D. Huang, Z. Zhang, F. Lin, B. Dong // Semicond. Sci. Technol. – 2017. – V. 32. – P. 125007.

[122] Mayfield C.L. Free energy dependence of pure phase iron doped bismuth titanate from first principles calculations / C.L. Mayfield, V. Subramanian, M.N. Huda // J. Phys. Condens. Matter. – 2015. – V. 27. – P. 315502.

[112] Mayfield C.L. Free energy landscape approach to aid pure phase synthesis of transition metal (X=Cr, Mn and Fe) doped bismuth titanate ($Bi_2Ti_2O_7$) / C.L. Mayfield, M.N. Huda // J. Cryst.

Growth. – 2016. – V. 444. – P. 46–54.

[113] Краснов А.Г. Синтез катионсодержащих титанатов висмута и их фотокаталитические свойства / А.Г. Краснов, М.С. Королева, И.В. Пийр, Т.Е. Короткова // Известия Коми Научного Центра УрО РАН. – 2014. – Т. 2.– С. 19–23.

[114] 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 // Физика Твердого Тела. – 2019. – Т. 61. – С. 960–966.

[115] Samavati A. Spectral features and antibacterial properties of Cu-doped ZnO nanoparticles prepared by sol-gel method / Samavati A., Ismail A.F., Hadi Nur H., Othaman Z. // Chin. Phys. B. – 2016. – V. 25. – P. 077803.

[127] Zanetti S.M. A chemical route for the synthesis of cubic bismuth zinc niobate pyrochlore nanopowders / S.M. Zanetti, S.A. Da Silva, G.P. Thim // J. Solid State Chem. – 2004. – V. 177. – P. 4546–4551.

[117] Zhang G. New optical ceramics: High-entropy sesquioxide X_2O_3 multi-wavelength emission phosphor transparent ceramics / G. Zhang, I. Milisavljevic, K. Grzeszkiewicz, P. Stachowiak, D. Hreniak, Y. Wu // J. Eur. Ceram. Soc. – 2021. – V. 41. – P. 3621–3628.

[118] Lucovsky G. Conduction band-edge states associated with the removal of d-state degeneracies by the Jahn-Teller effect / G. Lucovsky, C.C. Fulton, Y. Zhang, Y. Zou, J. Luning, L.F. Edge, J.L. Whitten, R.J. Nemanich, H. Ade, D.G. Schlom, V. V. Afanase'v, A. Stesmans, S. Zollner, D. Triyoso, B.R. Rogers // IEEE Trans. Device Mater. Reliab. – 2005. – V. 5. – P. 65–83.

[119] Zhao J.L. Structural, optical and electrical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition (PLD) / J.L. Zhao, X.M. Li, J.M. Bian, W.D. Yu, X.D. Gao // J. Cryst. Growth. – 2005. – V. 276. – P. 507–512.

[120] Zou Z. Role of R in Bi_2RNbO_7 (R = Y, rare earth): Effect on band structure and photocatalytic properties / Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa // J. Phys. Chem. B. – 2002. – V. 106. – P. 517–520.

[121] Shirane G. Dielectric properties and phase transitions of $NaNbO_3$ and $(Na,K)NbO_3$ / G. Shirane, R. Newnham, R. Pepinsky // Phys. Rev. – 1954. – V. 96. – P. 581–588.

[122] Scaife D.E. Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy / D.E. Scaife // Sol. Energy. – 1980. – V. 25. – P. 41–54.

[134] Zou Z. Structural properties of $InNbO_4$ and $InTaO_4$: Correlation with photocatalytic and photophysical properties / Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa // Chem. Phys. Lett. – 2000. – V. 332. – P. 271–277.

[124] Gunawardane K. Capacitors as energy storage devices-simple basics to current commercial

families, Elsevier Inc., 2015.

[125] Wang X. Structures, phase transformations, and dielectric properties of pyrochlores containing bismuth / X. Wang, H. Wang, X. Yao // J. Am. Ceram. Soc. – 1997. – V. 80. – P. 2745–2748.

[126] Wu M. Ultra-high energy storage density and ultra-wide operating temperature range in $Bi_2Zn_{2/3}Nb_{4/3}O_7$ thin film as a novel lead-free capacitor / M. Wu, S. Yu, X. Wang, L. Li // J. Power Sources. – 2021. – V. 497. – P. 229879.

[127] Wu M. Influence of substrate temperature on the energy storage properties of bismuth magnesian niobium thin films prepared by magnetron sputtering / M. Wu, S. Yu, X. Wang, L. Li // Ceram. Int. – 2021. – V. 47. – P. 8265–8270.

[128] Guo Q. Temperature–stable dielectrics based on Ni–doped $Bi_2Zn_{2/3}Nb_{4/3}O_7$ pyrochlore ceramics for low temperature co-fired ceramic / Q. Guo, L. Li, S. Yu, Z. Sun, H. Zheng, W. Luo // J. Alloys Compd. – 2018. – V. 767. – P. 259–263.

[140] Tan P.Y. Phase equilibria and dielectric properties of $Bi_{3+(5/2)x}Mg_{2-x}Nb_{3-(3/2)x}O_{14-x}$ cubic pyrochlores / P.Y. Tan, K.B. Tan, C.C. Khaw, Z. Zainal, S.K. Chen, M.P. Chon // Ceram. Int. – 2014. – V. 40. – P. 4237–4246.

[130] Hsiao Y.J. Structure, synthesis and high dielectric property of $(NaBi)(NbCr)O_6$ pyrochlores / Y.J. Hsiao, Y.H. Chang, T.H. Fang, Y.S. Chang, Y.L. Chai // Mater. Lett. – 2006. – V. 60. – P. 3655–3659.

[131] Thayer R.L. Medium permittivity bismuth zinc niobate thin film capacitors / R.L. Thayer, C.A. Randall, S. Trolier-McKinstry // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 94. – P. 1941–1947.

[132] Lu J. Low-loss, tunable bismuth zinc niobate films deposited by rf magnetron sputtering / J. Lu, S. Stemmer // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V. 83. – P. 2411–2413.

[133] Ren W. Bismuth zinc niobate pyrochlore dielectric thin films for capacitive applications / W. Ren, S. Trolier-McKinstry, C.A. Randall, T.R. Shrout // J. Appl. Phys. – 2001. – V. 89. – P. 767–774.

[134] Sudheendran K. Microwave dielectric and Raman scattering studies on bismuth zinc niobate thin films / K. Sudheendran, K.C.J. Raju, M.K. Singh, R.S. Katiyar, // J. Appl. Phys. – 2008. – V. 104. – P. 104104.

[135] Park J.H. Bismuth-zinc-niobate embedded capacitors grown at room temperature for printed circuit board applications / J.H. Park, W.S. Lee, N.J. Seong, S.G. Yoon, S.H. Son, H.M. Chung, J.S. Moon, H.J. Jin, S.E. Lee, J.W. Lee, H.D. Kang, Y.K. Chung, Y.S. Oh // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 88. – P. 192902.

[147] Jiang S.W. Laser deposition and dielectric properties of cubic pyrochlore bismuth zinc niobate thin films / S.W. Jiang, B. Jiang, X.Z. Liu, Y.R. Li // J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum,

Surfaces, Film. – 2006. – V. 24. – P. 261–263.

[137] Du H.L. Dielectric relaxation characteristics of bismuth zinc niobate pyrochlores containing titanium / H.L. Du, X. Yao // Phys. B-Condensed Matter. – 2002. – V. 324. – P. 121–126.

[138] Gao L. Structure and dielectric properties of sputtered bismuth magnesium niobate thin films / L. Gao, S. Jiang, R. Li, B. Li, Y. Li // Thin Solid Films. – 2012. – V. 520. – P. 6295–6298.

[139] Zhang X. Structures and dielectric properties of pyrochlore bismuth zinc niobate thin films with zinc compensation / X. Zhang, W. Ren, P. Shi, X. Wu, X. Chen, X. Yao // J. Alloys Compd. – 2013. – V. 553. – P. 8–13.

[140] Liang K. Effects of Ni^{2+} substitution on the structure and dielectric properties of $Bi_{1.5}MgNb_{1.5}O_7$ cubic pyrochlores / K. Liang, L. Gao, Z. Fang, Z. Liu, Z. Guan, H. Chen, J. Zhang // J. Eur. Ceram. Soc. – 2021. – V. 41. – P. 3425–3431.

[141] Zhang Y. Dielectric properties and microstructural characterization of cubic pyrochlored bismuth magnesium niobates / Y. Zhang, Z. Zhang, X. Zhu, Z. Liu, Y. Li, T. Al-Kassab // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. – 2014. – V. 115. – P. 661–666.

[153] Mergen A. Dielectric properties of Sm, Nd and Fe doped $Bi_{1.5}Zn_{0.92}Nb_{1.5}O_{6.92}$ pyrochlores / A. Mergen, H. Zorlu, M. Özdemir, M. Yumak // Ceram. Int. – 2011. – V. 37. – P. 37–42.

[143] Li L.X. Crystal chemistry and dielectric properties of $(Bi_{1.5}Zn_{0.4}M_{0.1})(Nb_{1.5}Zn_{0.5})O_7$ (M = Sr, Ca, Mn, Zn) pyrochlore oxides / L.X. Li, S. Zhang, X.S. Lv // J. Mater. Sci. Mater. Electron. – 2017. – V. 28. – P. 4388–4395.

[144] Tan P.Y. Structural and electrical properties of bismuth magnesium tantalate pyrochlores / P.Y. Tan, K.B. Tan, C.C. Khaw, Z. Zainal, S.K. Chen, M.P. Chon // Ceram. Int. – 2012. – V. 38. – P. 5401–5409.

[145] Wang H. Bismuth zinc niobate ($Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$) ceramics derived from metallo-organic decomposition precursor solution / H. Wang, R. Elsebrock, T. Schneller, R. Waser, X. Yao // Solid State Commun. – 2004. – V. 132. – P. 481–486.

[146] Du H.L. Evolution of structure and dielectric properties on bismuth- based pyrochlore with TiO_2 incorporation / H.L. Du, X. Yao // J. Electroceramics. – 2002. – V. 9. – P. 119–126.

[147] Dasin N.A.M. Subsolidus solution and electrical properties of Sr-substituted bismuth magnesium niobate pyrochlores / N.A.M. Dasin, K.B. Tan, C.C. Khaw, Z. Zainal, S.K. Chen // Ceram. Int. – 2017. – V. 43. – P. 10183–10191.

[148] Rozana A.M. Osman Bismuth Zinc Niobate Pyrochlore, a Relaxor-Like Non-Ferroelectric / Osman Rozana A.M., Nahum Maso´, A. West // – 2012. – V. 95. – P. 296–302.

[160] Mergen A. Crystal chemistry, thermal expansion and dielectric properties of $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Sb_{1.5}Zn_{0.5})O_7$ pyrochlore / A. Mergen, W.E. Lee // Mater. Res. Bull. – 1997. – V. 32. – P. 175–189.

[151] Valant M. Crystal chemistry and dielectric properties of chemically substituted $(Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5})O_7$ and $Bi_2(Zn_{2/3}Nb_{4/3})O_7$ pyrochlores / M. Valant, P. Davies // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – V. 83. – P. 147–153.

[152] Du H. Structure, IR spectra and dielectric properties of Bi_2O_3-ZnO-SnO_2-Nb_2O_5 quarternary pyrochlore / H. Du, X. Yao, L. Zhang // Ceram. Int. – 2002. – V. 28. – P. 231–234.

[153] Tan K.B. High temperature impedance spectroscopy study of non-stoichiometric bismuth zinc niobate pyrochlore / K.B. Tan, C.C. Khaw, C.K. Lee, Z. Zainal, Y.P. Tan, H. Shaari // Mater. Sci. Pol. – 2009. – V. 27. – P. 947–959.

[154] Wang H. Effect of La_2O_3 substitutions on structure and dielectric properties of Bi_2O_3–ZnO–Nb_2O_5-based pyrochlore ceramics / H. Wang, D. Zhang, X. Wang // J. Mater. Res. – 1999. – V. 14. – P. 546–548.

[155] Wang H. Improvements of sintering and dielectric properties on Bi_2O_3-ZnO-Nb_2O_5 pyrochlore ceramics by V_2O_5 substitution / H. Wang, H. Du, Z. Peng, M. Zhang, X. Yao // Ceram. Int. – 2004. – V. 30. – P. 1225–1229.

[166] Khaw C.C. High temperature dielectric properties of cubic bismuth zinc tantalate / C.C. Khaw, K.B. Tan, C.K. Lee // Ceram. Int. – 2009. – V. 35. – P. 1473–1480.

[157] Dasin N.A.M. Doping mechanisms and dielectric properties of Ca-doped bismuth magnesium niobate pyrochlores / N.A.M. Dasin, K.B. Tan, C.C. Khaw, Z. Zainal, O.J. Lee, S.K. Chen // Mater. Chem. Phys. – 2020. – V. 242. – P. 122558.

[158] Dasin N.A.M. Doping mechanisms and impedance study of Ba-substituted bismuth magnesium niobate pyrochlores / N.A.M. Dasin, K.B. Tan, Z. Zainal, C.C. Khaw, S.K. Chen // J. Electroceramics. – 2019. – V. 43. – P. 41–50.

[159] F. Jona, G. Shirane, Jona & Shirane, Ferroelectric Crystals, 1962. 61.

[160] Subohi O. Dielectric properties of Bismuth Titanate ($Bi_4Ti_3O_{12}$) synthesized using solution combustion route / O. Subohi, G.S. Kumar, M.M. Malik, R. Kurchania // Phys. B Condens. Matter. – 2012. – V. 407. – P. 3813–3817.

[161] Bovtun V. Broad-band dielectric response of $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ relaxor ferroelectrics: Single crystals, ceramics and thin films / V. Bovtun, S. Veljko, S. Kamba, J. Petzelt, S. Vakhrushev, Y. Yakymenko, K. Brinkman, N. Setter // J. Eur. Ceram. Soc. – 2006. – V. 26. – P. 2867–2875.

[162] Kutnjak Z. The giant electromechanical response in ferroelectric relaxors as a critical phenomenon / Z. Kutnjak, J. Petzelt, R. Blinc // Nature. – 2006. – V. 441. – P. 956–959.

[163] Cohen R.E. Materials science: Relaxors go critical / R.E. Cohen // Nature. – 2006. – V. 441. – P. 941–942.

[174] Curecheriu L.P. Critical evolution of the local order parameters related to the nanopolar

domains in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics / L.P. Curecheriu, L. Mitoseriu, A. Ianculescu, A. Braileanu // Appl. Phys. A. – 2009. – V. 97. – P. 587–594.

[165] Eric Cross L. Relaxor ferroelecirics / L. Eric Cross // Ferroelectrics. – 1987. – V. 76. – P. 241–267.

[166] Viehland D. Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors / D. Viehland, S.J. Jang, L.E. Cross, M. Wuttig // J. Appl. Phys. – 1990. – V. 68. – P. 2916–2921.

[167] Fulcher G.S. Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses / G.S. Fulcher // J. Am. Ceram. Soc. – 1992. – V. 75. – P. 1043–1055.

[168] Pirc R. Vogel-Fulcher freezing in relaxor ferroelectrics / R. Pirc, R. Blinc // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 2007. – V. 76 (2007) – P. 1–3.

[169] Burns G. Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ and $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ / G. Burns, F.H. Dacol // Solid State Commun. – 1983. – V. 48. – P. 853–856.

[170] Jeong I.K. Direct observation of the formation of polar nanoregions in Pb(Mg 1/3Nb2/3)O3 using neutron pair distribution function analysis / I.K. Jeong, T.W. Darling, J.K. Lee, T. Proffen, R.H. Heffner, J.S. Park, K.S. Hong, W. Dmowski, T. Egami // Phys. Rev. Lett. – 2005. – V. 94. – P. 1–4.

[171] Blinc R. Field cooled and zero field cooled ^{207}Pb nmr and the local structure of relaxor $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ / R. Blinc, V. Laguta, B. Zalar // Phys. Rev. Lett. – 2003. – V. 91. – P. 24–27.

[182] Levstik A. Glassy freezing in relaxor ferroelectric lead magnesium niobate / A. Levstik, Z. Kutnjak, C. Filipič, R. Pirc // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 1998. – V. 57. – P. 11204–11211.

[173] Viehland D. The glassy behavior of relaxor ferroelectrics / D. Viehland, M. Wuttig, L.E. Cross // Ferroelectrics. – 1991. – V. 120. – P. 71–77.

[174] Vugmeister B.E. Polarization dynamics and formation of polar nanoregions in relaxor ferroelectrics / B.E. Vugmeister // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 2006. – V. 73. – P. 1–10.

[175] Osman R.A.M. Electrical characterization and equivalent circuit analysis of $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Nb_{0.5}Ti_{1.5})O_7$ Pyrochlore, a relaxor ceramic / R.A.M. Osman, A.R. West // J. Appl. Phys. – 2011. – V. 109. – P. 074106.

[176] 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.

[177] Kamba S. Anomalous broad dielectric relaxation in $Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5}O_7$ pyrochlore / S. Kamba, V. Porokhonskyy, A. Pashkin, V. Bovtun, J. Petzelt, J.C. Nino, S. Trolier-McKinstry, M.T.

Lanagan, C.A. Randall // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 2002. – V. 66. – P. 541061–541068.

[188] Hochli U.T. Orientational glasses / U.T. Hochli, K. Knorr, A. Loidl // Adv. Phys. – 1990. – V. 39. – P. 405–615.

[179] Withers R.L. Local crystal chemistry, induced strain and short range order in the cubic pyrochlore $(Bi_{1.5-\alpha}Zn_{0.5-\beta})(Zn_{0.5-\gamma}Nb_{1.5-\delta})O_{(7-1.5\alpha-\beta-\gamma-2.5\delta)}$ (BZN) / R.L. Withers, T.R. Welberry, A.K. Larsson, Y. Liu, L. Norén, H. Rundlöf, F.J. Brink // J. Solid State Chem. – 2004. – V. 177. – P. 231–244.

[180] Shlyakhtina A.V. Tolerance factor as the basic criterion in searching for promising oxygen-ion and proton conductors among $Ln_{2-x}D_xM_2O_{7-\delta}$ (Ln = La-Lu; M = Sn, Ti, Zr, Hf; D = Sr, Ca, Mg; x = 0, 0.1) 3+/4+ pyrochlores / A.V. Shlyakhtina, K.S. Pigalskiy // Mater. Res. Bull. – 2019. – V. 116. – P. 72–78.

[181] Jonscher A.K. Dielectric relaxation in solids / A.K. Jonscher // J. Phys. D. Appl. Phys. – 1999. – V. 32.

[182] Lu J. Influence of strain on the dielectric relaxation of pyrochlore bismuth zinc niobate thin films / J. Lu, D.O. Klenov, S. Stemmer // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 84. – P. 957–959.

[183] Tang X.G. Diffuse phase transition and dielectric tunability of $Ba(Zr_y,Ti_{1-y})O_3$ relaxor ferroelectric ceramics / X.G. Tang, K.H. Chew, H.L.W. Chan // Acta Mater. – 2004. – V. 52. – P. 5177–5183.

[184] Zuo W. Phase transition behavior and electrical properties of lead-free $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$-$LiNbO_3$ relaxor ferroelectric ceramics / W. Zuo, R. Zuo, W. Zhao // Ceram. Int. – 2013. – V. 39. – P. 725–730.

[185] Nguyen B. Relaxor dielectric properties of a $(Ca_{1.5}Ti_{0.5})(NbTi)O_7$ “misplaced-displacive” cubic pyrochlore synthesised via metallorganic decomposition / B. Nguyen, Y. Liu, R.L. Withers // Solid State Commun. – 2008. – V. 145. – P. 72–76.

[186] Roth R.S. Pyrochlore formation, phase relations, and properties in the CaO-TiO_2-$(Nb,Ta)_2O_5$ systems / R.S. Roth, T.A. Vanderah, P. Bordet, I.E. Grey, W.G. Mumme, L. Cai, J.C. Nino // J. Solid State Chem. – 2008. – V. 181. – P. 406–414.

[197] Nino J.C. Dielectric relaxation in Bi_2O_3-ZnO-Nb_2O_5 cubic pyrochlore / J.C. Nino, M.T. Lanagan, C.A. Randall // J. Appl. Phys. – 2001. – V. 89. – P. 4512–4516.

[188] Nino J.C. Bi_2O_3 solubility of Bi-based pyrochlores and related phases / J.C. Nino, H.J. Youn, M.T. Lanagan, C.A. Randall // J. Mater. Res. – 2002. – V. 17. – P. 1178–1182.

[189] Nguyen B. The local crystal chemistry and dielectric properties of the cubic pyrochlore phase in the Bi_2O_3-$M^{2+}O$-Nb_2O_5 (M^{2+} = Ni^{2+} and Mg^{2+}) systems / B. Nguyen, Y. Liu, R.L. Withers // J. Solid State Chem. – 2007. – V. 180. – P. 549–557.

[190] Goodwin A.L. Real-space refinement of single-crystal electron diffuse scattering and its application to $Bi_2Ru_2O_{7-\delta}$ / A.L. Goodwin, R.L. Withers, H.B. Nguyen // J. Phys. Condens. Matter. – 2007. – V. 19. – P. 335216.

[191] Zhou Q. Thermal expansion and cation disorder in Bi_2InNbO_7 / Q. Zhou, B.J. Kennedy, V. Ting, R.L. Withers // J. Solid State Chem. – 2005. – V. 178. – P. 1575–1579.

[192] Nino J.C. Correlation between infrared phonon modes and dielectric relaxation in Bi_2O_3-ZnO-Nb_2O_5 cubic pyrochlore / J.C. Nino, M.T. Lanagan, C.A. Randall, S. Kamba // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V. 81. – P. 4404–4406.

[203] Shihua D. Dielectric Properties of Ca Doping α-BZN Ceramics / D. Shihua, P. Yong, S. Tianxiu, W. Hongni, X. Peng, Y. Lihua // Ferroelectrics. – 2015. – V. 487. – P. 161–167.

[194] Ang C. Low-temperature dielectric relaxation in the pyrochlore $(Bi_{3/4}Zn_{1/4})_2(Zn_{1/4}Ta_{3/4})_2O_7$ compound / C. Ang, Z. Yu, H.J. Youn, C.A. Randall, A.S. Bhalla, L.E. Cross, J. Nino, M. Lanagan // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V. 80. – P. 4807–4809.

[195] Du Q. Enhanced luminescence of novel $Y_2Zr_2O_7:Dy^{3+}$ phosphors by Li^+ co-doping / Q. Du, G. Zhou, J. Zhou, X. Jia, H. Zhou // J. Alloys Compd. – 2013. – V. 552. – P. 152–156.

[196] Ang C. Impurity-induced ferroelectric relaxor behavior in quantum paraelectric and ferroelectric / C. Ang, Z. Yu, Z. Jing // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 2000. – V. 61. – P. 957–961.

[197] Maiti T. The polar cluster like behavior in Ti4+ substituted $BaZrO_3$ ceramics / T. Maiti, E. Alberta, R. Guo, A.S. Bhalla // Mater. Lett. – 2006. – V. 60. – P. 3861–3865.

[198] Babu G.S. New $(Bi_{1.88}Fe_{0.12})(Fe_{1.42}Te_{0.58})O_{6.87}$ Pyrochlore with Spin-Glass Transition / G.S. Babu, M. Valant, K. Page, A. Llobet, T. Kolodiazhnyi, A.K. Axelsson // Chem. Mater. – 2011. – V. 23. – P. 2619–2625.

[199] Ang C. Dielectric relaxor and ferroelectric relaxor: Bi-doped paraelectric SrTiO 3 / C. Ang, Z. Yu // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 91. – P. 1487–1494.

[200] Ang C. Dielectric relaxation processes in $Cd_2Nb_2O_7$ compound / C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, L.E. Cross // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 87. – P. 7452–7456.

[201] Kolpakova N.N. Dielectric relaxation and ferroelectricity in $Cd_2Nb_2O_7$ pyrochlore / N.N. Kolpakova, P. Charnetzki, W. Nawrochik, P.P. Syrnikov, A.O. Lebedev // J. Exp. Theor. Phys. – 2002. – V. 94. – P. 395–402.

[212] Wang H. Microwave dielectric relaxation in cubic bismuth based pyrochlores containing titanium / H. Wang, S. Kamba, H. Du, M. Zhang, C.T. Chia, S. Veljko, S. Denisov, F. Kadlec, J. Petzelt, X. Yao // J. Appl. Phys. – 2006. – V. 100. – P. 014105.

[203] Wuensch B.J. Connection between oxygen-ion conductivity of pyrochlore fuel-cell materials and structural change with composition and temperature / B.J. Wuensch, K.W. Eberman, C.

Heremans, E.M. Ku, P. Onnerud, E.M.E. Yeo, S.M. Haile, J.K. Stalick, J.D. Jorgensen // Solid State Ionics. – 2000. – V. 129. – P. 111–133.

[204] Shihua D. Structure and dielectric properties of Ru doped $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ ceramics / D. Shihua, S. Tianxiu, Z. Qian, H. Long, Z. Xiaoyun // Ceram. Int. – 2018. – V. 44. – P. S58–S60.

[205] Yeh J.W. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes / J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang // Adv. Eng. Mater. – 2004. – V. 6. – P. 299–303.

[206] Valant M. Dielectric relaxations in Bi_2O_3-Nb_2O_5-NiO cubic pyrochlores / M. Valant // J. Am. Ceram. Soc. – 2009. – V. 92. – P. 955–958.

[207] Du H. Relaxor-like behavior of bismuth-based pyrochlores containing Sn / H. Du, X. Yao, H. Wang // J. Electroceramics. – 2008. – V. 21. – P. 222–225.

[218] Zhang Q. Dielectric properties of Fe^{3+} doped $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ ceramics / Q. Zhang, S. Ding, T. Song, Z. Zeng, P. Xiao // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. – 2015. – V. 22. – P. 1401–1405.

[209] Yong P. Dielectric properties of BZN ceramics doped with Ca^{2+} in A/B-sites / P. Yong, D. Shihua, S. Tianxiu, W. Hongni // Ceram. Int. – 2017. – V. 43. – P. S228–S231.

[210] Valant M. Synthesis and dieletric properties of pyrochlore solid solutions in the Bi_2O_3-ZnO-Nb_2O_5-TiO_2 system / M. Valant, P.K. Davies // J. Mater. Sci. – 1999. – V. 34. – P. 5437–5442.

[211] Brese N.E. Bond-valence parameters for solids / N.E. Brese, M. O'Keeffe // Acta Crystallogr. Sect. B. – 1991. – V. 47. – P. 192–197.

[212] Brown I.D. Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database / I.D. Brown, D. Altermatt // Acta Cryst. B. – 1985. – V. 41. – P. 244–247.

[213] Melot B. Displacive disorder in three high-k bismuth oxide pyrochlores / B. Melot, E. Rodriguez, T. Proffen, M.A. Hayward, R. Seshadri // Mater. Res. Bull. – 2006. – V. 41. – P. 961–966.

[214] Babu G.S. Far-infrared, Raman spectroscopy, and microwave dielectric properties of la $(Mg_{0.5}Ti_{(0.5-x)}Sn_x)O_3$ ceramics / G.S. Babu, V. Subramanian, V.R.K. Murthy, I.N. Lin, C.T. Chia, H.L. Liu // J. Appl. Phys. – 2007. – V. 102. – P. 064906.

[215] Du H. Structural trends and dielectric properties of Bi-based pyrochlores / H. Du, X. Yao // J. Mater. Sci. Mater. Electron. – 2004. – V. 15. – P. 613–616.

[226] Tan K.B. Phase formation and dielectric properties of pentavalent cation doped non-stoichiometric bismuth zinc niobate (BZN) cubic pyrochlore / K.B. Tan, C.C. Khaw, C.K. Lee, Z. Zainal, H. Shaari // Sains Malaysiana. – 2009. – V. 38. – P. 219–226.

[217] Huiling D. Synthesis and dielectric properties development of new thermal stable bismuth

pyrochlores / D. Huiling, Y. Xi // J. Phys. Chem. Solids. – 2002. – V. 63. – P. 2123–2128.

[218] Zhuk N.A. Thermal expansion of bismuth magnesium tantalate and niobate pyrochlores / N.A. Zhuk, M.G. Krzhizhanovskaya // Ceram. Int. – 2021. – V. 47. – P. 30099–30105.

[219] Mori M. Compatibility of $Gd_xTi_2O_7$ pyrochlores ($1.72 \leq x \leq 2.0$) as electrolytes in high-temperature solid oxide fuel cells / M. Mori, G.M. Tompsett, N.M. Sammes, E. Suda, Y. Takeda // Solid State Ionics. – 2003. – V. 158. – P. 79–90.

[220] Cho K. Titanium-Substituted $Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5}O_7$ for High-Density and Low-Temperature-Coefficient-of-Capacitance MIM Capacitor by Low-Temperature Process (300 ◦C) / K. Cho, M. Kang, C. Kang, S. Yoon, Y. Lee // IEEE Electron Device Letters. – 2010. – V. 31. – P. 473–475.

[221] Park J. Distributed phase shifter with pyrochlore bismuth zinc niobate thin films / J. Park, J.W. Lu, D.S. Boesch, S. Stemmer, R.A. York // IEEE Microw. Wirel. Components Lett. – 2006. – V. 16. – P. 264–266.

[232] Wang S.J. Enhanced tunable and pyroelectric properties of $Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.15})O_3$ thin films with $Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5}O_7$ buffer layers / S.J. Wang, S. Miao, I.M. Reaney, M.O. Lai, L. Lu // Appl. Phys. Lett. – 2010. – V. 96. – P. 2008–2011.

[223] Choi Y.W. Low-Voltage Organic Transistors and Depletion-Load Inverters With High-K Pyrochlore BZN Gate Dielectric on Polymer Substrate / Y.W. Choi, I.-D. Kim, Harry L. Tuller // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2005. – V. 52. – P. 2819–2824.

[224] Vasundhara K. Structure, thermal and electrical properties of calcium doped pyrochlore type praseodymium zirconate / K. Vasundhara, S.N. Achary, A.K. Tyagi // Int. J. Hydrogen Energy. – 2015. – V. 40. – P. 4252–4262.

[225] Sun M. “Energy Selection Channels” for High-Performance Electrolyte: Anion-Frenkel Defect Pair as Dominant Source for O Ion Conductions in Pyrochlore-type Lanthanide Hafnium Oxides SOFC / M. Sun, B. Huang // Inorg. Chem. – 2017. – V. 56. – P. 7975–7984.

[226] Sibi K.S. Oxide ion conductivity and relaxation in $CaREZrNbO_7$ (RE = La, Nd, Sm, Gd, and Y) system / K.S. Sibi, A.N. Radhakrishnan, M. Deepa, P. Prabhakar Rao, P. Koshy // Solid State Ionics. – 2009. – V. 180. – P. 1164–1172.

[227] Kramer S.A. A novel titanate-based oxygen ion conductor: $Gd_2Ti_2O_7$ / S.A. Kramer, H.L. Tuller // Solid State Ionics. – 1995. – V. 82. – P. 15–23.

[228] Shlyakhtina A.V. Structure and electrical conductivity of $Ln_{2+x}Hf_{2-x}O_{7-x/2}$ (Ln = Sm-Tb; X = 0, 0.096) / A. V. Shlyakhtina, M. V. Boguslavskii, S.Y. Stefanovich, I. V. Kolbanev, A. V. Knotko, O.K. Karyagina, S.A. Borisov, L.G. Shcherbakova // Inorg. Mater. – 2006. – V. 42. – P. 519–527.

[239] Shlyakhtina A.V. Evolution of Oxygen–Ion and Proton Conductivity in Ca-Doped $Ln_2Zr_2O_7$

(Ln = Sm, Gd), Located Near Pyrochlore–Fluorite Phase Boundary / A.V. Shlyakhtina, J.C.C. Abrantes, E. Gomes, N.V. Lyskov, E.Y. Konysheva, S.A. Chernyak, E.P. Kharitonova, O.K. Karyagina, I.V. Kolbanev, L.G. Shcherbakova // Materials (Basel). – 2019. – V. 12. – P. 2452.

[230] 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.

[231] Kharton V.V. Oxygen ionic and electronic transport in $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-\delta}$ pyrochlores / V.V. Kharton, E.V. Tsipis, A.A. Yaremchenko, N.P. Vyshatko, A.L. Shaula, E.N. Naumovich, J.R. Frade // J. Solid State Electrochem. – 2003. – V. 7. – P. 468–476.

[232] Frechero M.A. Oxygen ion dynamics in pyrochlore-type ionic conductors: Effects of structure and ion-ion cooperativity/ M.A. Frechero, O.J. Durá, M.R. Díaz-Guillén, K.J. Moreno, J.A. Díaz-Guillén, J. García-Barriocanal, A. Rivera-Calzada, A.F. Fuentes, C. León // J. Non. Cryst. Solids. – 2015. – V. 407. – P. 349–354.

[233] Norberg S.T. Pyrochlore to fluorite transition: The $Y_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$ ($0.0 \geq x \geq 1.0$) System / S.T. Norberg, S. Hull, S.G. Eriksson, I. Ahmed, F. Kinyanjui, J.J. Biendicho // Chem. Mater. – 2012. – V. 24. – P. 4294–4300.

[234] Yang F. Enhanced ionic conductivity in pyrochlore and fluorite mixed phase yttrium-doped lanthanum zirconate / F. Yang, Y. Wang, X. Zhao, P. Xiao // J. Power Sources. – 2015. – V. 273. – P. 290–297.

[245] Секушин Н.А. Фазовый состав и электрические свойства марганецсодержащих титанатов висмута / Н.А. Секушин, М.С. Королева // Известия Коми Научного Центра УрО РАН. – 2017. – Т. 1. – С. 11–17.

[236] Fergus J.W. Electrolytes for solid oxide fuel cells / J.W. Fergus // J. Power Sources. – 2006. – V. 162. – P. 30–40.

[237] Nicollet C. Gadolinium doped ceria interlayers for Solid Oxide Fuel Cells cathodes: Enhanced reactivity with sintering aids (Li, Cu, Zn), and improved densification by infiltration / C. Nicollet, J. Waxin, T. Dupeyron, A. Flura, J.M. Heintz, J.P. Ouweltjes, P. Piccardo, A. Rougier, J.C. Grenier, J.M. Bassat // J. Power Sources. – 2017. – V. 372. – P. 157–165.

[238] Tashlanov M.Y. Low-strain, long-life and high-power K-ion anode material enabled by a pyrochlore-type framework with facile 3D isotropic diffusion / M.Y. Tashlanov, S.N. Marshenya, A.A. Golubnichiy, D.A. Aksyonov, E. V. Antipov, S.S. Fedotov // J. Power Sources. – 2025. – V. 629. – P. 236042.

[239] Tashlanov M.Y. The evolution of redox potentials in pyrochlore-based intercalation anodes for potassium-ion batteries / M.Y. Tashlanov, D.A. Aksyonov, S.N. Marshenya, I. V. Mikheev, E. V. Antipov, S.S. Fedotov // J. Alloys Compd. – 2025. – V. 1028. – P. 180612.

[250] Eurenius K.E.J. Role of B-site ion on proton conduction in acceptor-doped $Sm_2B_2O_{7-\delta}$ (B = Ti, Sn, Zr and Ce) pyrochlores and C-type compounds / K.E.J. Eurenius, E. Ahlberg, C.S. Knee // Dalt. Trans. – 2011. – V. 40. – P. 3946–3954.

[241] Antonova E.P. Oxygen isotope exchange, water uptake and electrical conductivity of Ca-doped lanthanum zirconate / E.P. Antonova, A.S. Farlenkov, E.S. Tropin, V.A. Eremin, A. V. Khodimchuk, M. V. Ananyev // Solid State Ionics. – 2017. – V. 306. – P. 112–117.

[242] Islam Q.A. Study of electrical conductivity of Ca-substituted $La_2Zr_2O_7$ / Q.A. Islam, S. Nag, R.N. Basu // Mater. Res. Bull. – 2013. – V. 48. – P. 3103–3107.

[243] Kreuer K.D. Proton-Conducting Oxides / K.D. Kreuer // Annu. Rev. Mater. Res. – 2003. – V. 33. – P. 333–359.

[244] 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.

[245] 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 Compd. – 2021. – V. 858. – P. 157742.

[246] De Arroyo M.E. First principles investigation of oxygen vacancies in columbite MNb 2O6 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) / M.E. De Arroyo Y Dompablo, Y.L. Lee, D. Morgan // Chem. Mater. – 2010. – V. 22. – P. 906–913.

[247] Besikiotis V. Conductivity and hydration trends in disordered fluorite and pyrochlore oxides: A study on lanthanum cerate-zirconate based compounds / V. Besikiotis, S. Ricote, M.H. Jensen, T. Norby, R. Haugsrud // Solid State Ionics. – 2012. – V. 229. – P. 26–32.

[248] Kikuchi R. Novel SOFC Anodes Using Pyrochlore-Type Mixed Conducting Materials / R. Kikuchi, T. Sasouzaki, S. Tada // ECS Trans. – 2019. – V. 91. – P. 1881–1888.

[259] Zakharchuk K. Mixed ionic-electronic conductivity and thermochemical expansion of Ca and Mo co-substituted pyrochlore-type $Gd_2Ti_2O_7$ / K. Zakharchuk, E. Kravchenko, D.P. Fagg, J.R. Frade, A.A. Yaremchenko // RSC Adv. – 2016. – V. 6. – P. 70186–70196.

[260] Lee K.T. Enhanced oxygen reduction reaction with nano-scale pyrochlore bismuth ruthenate via cost-effective wet-chemical synthesis / K.T. Lee, B.W. Lee, M.A. Camaratta, E.D. Wachsman // RSC Adv. – 2013. – V. 3. – P. 19866–19871.

[252] Takeda T. Low temperature SOFCs with the ruthenium pyrochlore cathode / T. Takeda, R.

Kanno, K. Tsubosaka, Y. Takeda // Electrochemistry. – 2002. – V. 70. – P. 969–971.

[253] Martínez-Coronado R. Crystal and magnetic structure of the Bi_2RuMnO_7 pyrochlore: A potential new cathode for solid oxide fuel cells / R. Martínez-Coronado, J.A. Alonso, V. Cascos, M.T. Fernández-Díaz // J. Power Sources. – 2014. – V. 247. – P. 876–882.

[254] Ehora G. Ru-Pyrochlores: Compositional tuning for electrochemical stability as cathode materials for IT-SOFCs / G. Ehora, S. Daviero-Minaud, C. Steil, L. Gengembre, M. Frère, S. Bellayer, O. Mentre // Chem. Mater. – 2008. – V. 20. – P. 7425–7433.

[255] Kim M. Single crystalline $Bi_2Ru_2O_7$ pyrochlore oxide nanoparticles as efficient bifunctional oxygen electrocatalyst for hybrid Na-air batteries / M. Kim, H. Ju, J. Kim // Chem. Eng. J. – 2019. – V. 358. – P. 11–19.

[256] Park J. Single crystalline pyrochlore nanoparticles with metallic conduction as efficient bi-functional oxygen electrocatalysts for Zn-air batteries / J. Park, M. Risch, G. Nam, M. Park, T.J. Shin, S. Park, M.G. Kim, Y. Shao-Horn, J. Cho // Energy Environ. Sci. – 2017. – V. 10. – P. 129–136.

[266] Kim J. High-Performance Pyrochlore-Type Yttrium Ruthenate Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction in Acidic Media / J. Kim, P.C. Shih, K.C. Tsao, Y.T. Pan, X. Yin, C.J. Sun, H. Yang // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – V. 139. – P. 12076–12083.

[258] Danilovic N. Activity-stability trends for the oxygen evolution reaction on monometallic oxides in acidic environments / N. Danilovic, R. Subbaraman, K.C. Chang, S.H. Chang, Y.J. Kang, J. Snyder, A.P. Paulikas, D. Strmcnik, Y.T. Kim, D. Myers, V.R. Stamenkovic, N.M. Markovic // J. Phys. Chem. Lett. – 2014. – V. 5. – P. 2474–2478.

[259] Cava R.J. Schizophrenic electrons in ruthenium-based oxides / R.J. Cava // Dalt. Trans. – 2004. – P. 2979–2987.

[260] Halcrow M.A. Jahn–Teller distortions in transition metal compounds, and their importance in functional molecular and inorganic materials / M.A. Halcrow // Chem. Soc. Rev. – 2013. – V. 42. – P. 1784–1795.

[261] Miara L.J. First-Principles Studies on Cation Dopants and Electrolyte|Cathode Interphases for Lithium Garnets / L.J. Miara, W.D. Richards, Y.E. Wang, G. Ceder // Chem. Mater. – 2015. – V. 27. – P. 4040–4047.

[262] Kuznetsov D.A. Tailoring Lattice Oxygen Binding in Ruthenium Pyrochlores to Enhance Oxygen Evolution Activity / D.A. Kuznetsov, M.A. Naeem, P. V. Kumar, P.M. Abdala, A. Fedorov, C.R. Müller // J. Am. Chem. Soc. – 2020. – V. 142. – P. 7883–7888.

[272] Hong W.T. Charge-transfer-energy-dependent oxygen evolution reaction mechanisms for perovskite oxides / W.T. Hong, K.A. Stoerzinger, Y.L. Lee, L. Giordano, A. Grimaud, A.M. Johnson, J. Hwang, E.J. Crumlin, W. Yang, Y. Shao-Horn // Energy Environ. Sci. – 2017. – V.

10. – P. 2190–2200.

[264] Chon M.P. Synthesis, structural and electrical properties of novel pyrochlores in the Bi_2O_3-CuO-Ta_2O_5 ternary system / M.P. Chon, K.B. Tan, C.C. Khaw, Z. Zainal, Y.H. Taufiq-Yap, P.Y. Tan // Ceram. Int. – 2012. – V. 38. – P. 4253–4261.

[265] Nguyen Ngoc H. Investigations on the mixed conductivity of copper tantalate / H. Nguyen Ngoc, F. Petitbon, P. Fabry // Solid State Ionics. – 1996. – V. 92. – P. 183–192.

[266] Shen K.K. Structure, microstructure and transport properties of mixed ionic-electronic conductors based on bismuth oxide. Part I. Bi-Y-Cu-O / K.K. Shen Y., Joshi A., Liu M. // Solid State Ionics. – 1994. – V. 72. – P. 209–217.

[267] West A.R. Solid State Chemistry. – 2014. – 556 p.

[268] Wilde P.J. Defects and diffusion in pyrochlore structured oxides / P.J. Wilde, C.R.A. Catlow // Solid State Ionics. – 1998. – V. 112. – P. 173–183.

[278] Sharma S.K. Structural, dielectric and electrical properties of pyrochlore-type $Gd_2Zr_2O_7$ ceramic / S.K. Sharma, H.S. Mohanty, D.K. Pradhan, A. Kumar, V.K. Shukla, F. Singh, P.K. Kulriya // J. Mater. Sci. Mater. Electron. – 2020. – V. 31. – P. 21959–21970.

[270] El Bachiri A. Structural and dielectric studies for the conduction mechanism analyses of lithium-niobate oxide ferroelectric ceramics / A. El Bachiri, M. El Hasnaoui, A. Louardi, A. Narjis, F. Bennani // Phys. B Condens. Matter. – 2019. – V. 571. – P. 181–187.

[271] Sangwan K.M. Influence of Mn doping on electrical conductivity of lead free $BaZrTiO_3$ perovskite ceramic / K.M. Sangwan, N. Ahlawat, S. Rani, S. Rani, R.S. Kundu // Ceram. Int. – 2018. – V. 44. – P. 10315–10321.

[272] Long A.R. Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors / A.R. Long // Adv. Phys. – 1982. – V. 31. – P. 553–637.

[273] Ghosh A. Transport properties of vanadium germanate glassy semiconductors / A.Ghosh // Phys. Rev. – 1990. – V. 42. – P. 5665–5676.

[274] Ghosh A. Frequency-dependent conductivity in bismuth-vanadate glassy semiconductors / A. Ghosh // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 41. – P. 1479–1488.

[275] Pike G.E. Ac conductivity of scandium oxide and a new hopping model for conductivity / G.E. Pike // Phys. Rev. B. – 1972. – V. 6. – P. 1572–1580.

[285] Ben Taher Y. Alternative current conduction mechanisms and effect of Ag substitution on conductivity in $Na_{1-x}Ag_xAlP_2O_7$ (x = 0.4, x = 0.6 and x = 0.8) compounds / Y. Ben Taher, A. Oueslati, M. Gargouri // J. Alloys Compd. – 2016. – V. 668. – P. 206–212.

[277] Barick B.K. Impedance and Raman spectroscopic studies of $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ / B.K. Barick, K.K. Mishra, A.K. Arora, R.N.P. Choudhary, D.K. Pradhan // J. Phys. D. Appl. Phys. – 2011. – V. 44. – P. 355402.

[278] Triyono D. Dielectric analysis and electrical conduction mechanism of $La_{1-x}Bi_xFeO_3$ ceramics / D. Triyono, S.N. Fitria, U. Hanifah // RSC Adv. – V. 10 (2020) – P. 18323–18338.

[279] Piir I.V. Effect of Codoping on the Electrical Properties of Magnesium- and Copper-Containing Bismuth Niobate with Pyrochlore-Type Structure / I.V. Piir, M.S. Koroleva, V.S. Maksimov // Russ. J. Gen. Chem. – 2023. – V. 93. – P. 358–362.

[280] 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.

[290] 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. – P. 22712–22717.

[282] 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. – P. 7806–7813.

[283] Koroleva M.S. Structural, Optical, Luminescence, 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. – P. 9295–9307.

[284] 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. – P. 9807–9816.

[285] 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. – P. 28764–28770.

[286] Koroleva M.S. Synthesis, structure and electrical properties of Mg-, Ni-codoped bismuth niobates / M.S. Koroleva, I. V. Piir, E.I. Istomina // Chim. Techno Acta. – 2017. – V. 4. – P. 231–241.

[296] 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.

[297] Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева В.Л. Неорганическая химия в реакциях // Дрофа. Москва. 2007.

[298] Hoelzel M. SPODI: High resolution powder diffractometer / M. Hoelzel, A. Senyshyn, O.

Dolotko // J. Large-Scale Res. Facil. JLSRF. – 2015. – V. 1. – P. 18–21.

[289] Dippel A.C. Beamline P02.1 at PETRA III for high-resolution and high-energy powder diffraction / A.C. Dippel, H.P. Liermann, J.T. Delitz, P. Walter, H. Schulte-Schrepping, O.H. Seeck, H. Franz // J. Synchrotron Radiat. – 2015. – V. 22. – P. 675–687.

[290] Prescher C. DIOPTAS: A program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration / C. Prescher, V.B. Prakapenka // High Press. Res. – 2015. – V. 35. – P. 223–230.

[291] Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction / J. Rodríguez-Carvajal // Phys. B Phys. Condens. Matter. – 1993. – V. 192. – P. 55–69.

[292] Kubelka P. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials Part II: Nonhomogeneous Layers / P. Kubelka // J. Opt. Soc. Am. – 1954. – V. 44. – P. 330.

[293] Ciucci F. Analysis of electrochemical impedance spectroscopy data using the distribution of relaxation times: A Bayesian and hierarchical Bayesian approach / F. Ciucci, C. Chen // Electrochim. Acta. – 2015. – V. 167. – P. 439–454.

[294] Osinkin D.A. Detailed analysis of electrochemical behavior of high–performance solid oxide fuel cell using DRT technique / D.A. Osinkin // J. Power Sources. – 2022. – V. 527. – P. 231120.

[295] Gavrilyuk A.L. The use of Tikhonov regularization method for calculating the distribution function of relaxation times in impedance spectroscopy / A.L. Gavrilyuk, D.A. Osinkin, D.I. Bronin // Russ. J. Electrochem. – 2017. – V. 53. – P. 575–588.

[306] Sadykov V.A. Oxygen Mobility in the Materials for Solid Oxide Fuel Cells and Catalytic Membranes (Review) / V.A. Sadykov, E.M. Sadovskaya, N.F. Eremeev, P.I. Skriabin, A. V. Krasnov, Y.N. Bespalko, S.N. Pavlova, Y.E. Fedorova, E.Y. Pikalova, A.V. Shlyakhtina // Russ. J. Electrochem. – 2019. – V. 55. – P. 701–718.

[297] Kresse G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 1996. – V. 54. – P. 11169–11186.

[298] Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / D. Joubert // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 1999. – V. 59. – P. 1758–1775.

[299] Dong H.L. Crystal structures, phase stability, and dielectric properties of (1-x)$Bi_{3/2}MgNb_{3/2}O_{7-x}$, $Bi_2Zn_{2/3}Nb_{4/3}O_7$ ceramics / H.L. Dong, L.X. Li, Y.X. Jin, S.H. Yu, D. Xu // J. Alloys Compd. – 2014. – V. 615. – P. 433–439.

[300] Perdew J.P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.

[301] Heyd J. Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional / J. Heyd, G.E. Scuseria // J. Chem. Phys. – 2004. – V. 121. – P. 1187–1192.

[312] Heyd J. Erratum: Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential / J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof // J. Chem. Phys. – 2006. – V. 124. – P. 219906.

[303] Heyd J. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential / J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof // J. Chem. Phys. – 2003. – V. 118. – P. 8207–8215.

[314] 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.

[315] 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.

[316] 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.

[317] 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.

[318] 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.

[319] 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.

[320] 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.

[321] 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.

[322] 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. – V. 54. – P. 818–827.

[323] 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.

[324] Zhuk N.A. Cu, Mg Codoped Bismuth Tantalate Pyrochlores: Crystal Structure, XPS Spectra, Thermal Expansion, and Electrical Properties / N.A. Zhuk, M.G. Krzhizhanovskaya, A.V Koroleva, N.A. Sekushin, S.V Nekipelov, V.V Kharton, B.A. Makeev, V.P. Lutoev, Y.D. Sennikova // Inorg. Chem. – V. 61. – 2022. – P. 4270–4282.

[306] 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.

[326] 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. – 2020. – С. 39-40.

[327] 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.

[328] 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. 57.

[329] 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.

[330] 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.

[331] 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.

[332] 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.

[333] 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.

[334] 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.

[335] 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. – Т. 1. – С. 22–25.

[308] 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. – С. 909–914.

[309] Королева М.С. Синтез и свойства хромсодержащих твердых раство- ров титаната висмута со структурой типа слоистого перовскита / М.С. Королева, И.В. Пийр, В.Э. Грасс, В.А. Белый // Известия Коми Научного Центра УрО РАН. – 2012.– Т. 1. – С. 24–28.

[338] 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.

[339] 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.

[340] Li Y. Electronic structure and photocatalytic water splitting of lanthanum-doped Bi_2AlNbO_7 / Y. Li, G. Chen, H. Zhang, Z. Li // Mater. Res. Bull. – 2009. – V. 44. – P. 741–746.

[341] 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.

[342] 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.

[343] Shannon R.D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides / R.D. Shannon // J. Appl. Phys. – 1993. – V. 73. – P. 348–366.

[312] Li L. Dielectric properties and electrical behaviors of tunable $Bi_{1.5}MgNb_{1.5}O_7$ thin films / L. Li, X. Zhang, L. Ji, P. Ning, Q. Liao // Ceram. Int. – 2012. – V. 38. – P. 3541–3545.

[345] 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.

[346] Akgul U. AC conductivity and dielectric behavior of $[Cd(phen)_2(SCN)_2]$ / U. Akgul, Z. Ergin, M. Sekerci, Y. Atici // Vacuum. – 2007. – V. 82. – P. 340–345.

[314] Kahouli A. Experimental and theoretical study of AC electrical conduction mechanisms of Semicrystalline Parylene C Thin Films / A. Kahouli, A. Sylvestre, F. Jomni, B. Yangui, J. Legrand // Phys. B Condens. Matter. – 2012. – V. 116. – P. 1051–1058.

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

[316] Sadykov V.A. Mechanism of oxygen transfer in layered lanthanide nickelates $Ln_{2-X}NiO_{4+\delta}$ (Ln = La, Pr) and their nanocomposites with $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ and $Y_2(Ti_{0.8}Zr_{0.2})_{1.6}Mn_{0.4}O_{7-\delta}$ solid electrolytes / V.A. Sadykov, N.F. Eremeev, V. V. Usol’Tsev, A.S. Bobin, G.M. Alikina, V. V. Pelipenko, E.M. Sadovskaya, V.S. Muzykantov, N.N. Bulgakov, N.F. Uvarov // Russ. J. Electrochem. – 2013. – V. 49. – P. 645–651.

[350] Du H. Dielectric properties of pyrochlore $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Nb_{0.5}M_{1.5})O_7$ (M = Ti, Sn, Zr, and Ce) dielectrics / H. Du, X. Yao, H. Wang // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 88. – P. 5–8.

[318] Du H. Defect structure and electrical conduction behavior of Bi-based pyrochlores / H. Du, X. Shi, Y. Cui // Solid State Commun. – 2010. – V. 150. – P. 1213–1216.

[319] Krasnov A.G. Proton Conductivity in In, Mg-Doped Bismuth Titanates with the Pyrochlore-Type Structure / A.G. Krasnov, M. Piskaikina, I. V Piir // Химия В Интересах Устойчивого Развития. – 2016. – V. 24. – P. 687–692.

[320] Tarasova N.A. Structural Features and Electrical Properties of Chlorine-Substituted Proton Conductors $Ba_4In_{2+2x}Zr_{2-2x}O_{11-x}$ / N.A. Tarasova, A.O. Galisheva, I.E. Animitsa // Russ. J. Gen. Chem. – 2019. – V. 89. – P. 1662–1666.

[321] Анимица, И. Е. Неорганическая химия: протонный транспорт в сложных оксидах : учебник для вузов / И. Е. Анимица. — Москва : Издательство Юрайт, 2025. — 213 с.

[355] Yu-Ran Luo Comprehensive Handbook of Chemical bond energies // CRC Press. – 1658 p.

[356] Eurenius Karinh E. J. Role of B-site ion on proton conduction in acceptor-doped $Sm_2B_2O_{7-\delta}$ (B = Ti, Sn, Zr and Ce) pyrochlores and C-type compounds / Karinh E. J. Eurenius , E. Ahlberg., Christopher S. Knee // Dalt. Trans. – 2011. – V. 40. – P. 3946.

[357] 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.

[358] 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.

[359] Raddaoui Z. Hopping conduction mechanism and impedance spectroscopy analyses of $La_{0.70}Sr_{0.25}Na_{0.05}Mn_{0.70}Ti_{0.30}O_3$ ceramic / Z. Raddaoui, S. El Kossi, R. Brahem, A. Bajahzar, A. Valentinovich Trukhanov, A. Leonidovich Kozlovskiy, M. Vladimirovich Zdorovets, J. Dhahri, H. Belmabrouk // J. Mater. Sci. Mater. Electron. – 2021. – V. 32. – P. 16113–16125.

[360] 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.

[361] 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.

[362] Haas M.K. Robust paramagnetism in $Bi_{2-x}M_xRu_2O_7$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) pyrochlore / M.K. Haas, R.J. Cava, M. Avdeev, J.D. Jorgensen // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 2002. – V. 66. – P. 1–7.

[326] Bespalko Y. Synthesis and Oxygen Mobility of Bismuth Cerates and Titanates with Pyrochlore Structure / Y. Bespalko, N. Eremeev, E. Sadovskaya, T. Krieger, O. Bulavchenko, E. Suprun, M. Mikhailenko, M. Korobeynikov, V. Sadykov // Membranes (Basel). – 2023. – V. 13. – P. 598.

[327] Sadykov V. Design of Mixed Ionic-Electronic Materials for Permselective Membranes and Solid Oxide Fuel Cells Based on Their Oxygen and Hydrogen Mobility / V. Sadykov, E. Pikalova, E. Sadovskaya, A. Shlyakhtina, E. Filonova, N. Eremeev // Membranes (Basel). – 2023. – V. 13. – P. 698.

[328] Chen J. X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Disordering in $Gd_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$ Pyrochlores / J. Chen, J. Lian, L.M. Wang, R.C. Ewing, R.G. Wang, W. Pan // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 88. – P. 4.

[329] Anantharaman A.P. Potential of pyrochlore structure materials in solid oxide fuel cell applications / A.P. Anantharaman, H. Prasad // Ceram. Int. – 2021. – V. 47. – P. 4367–4388.

[367] Porotnikova N.M. Applicability of gas-phase isotope exchange method for investigation of porous materials / N.M. Porotnikova, M. V. Ananyev // J. Solid State Electrochem. – 2021. – V. 25. – P. 1151–1159.

[331] Liu M. LSM-infiltrated LSCF cathodes for solid oxide fuel cells / M. Liu, Z. Liu, M. Liu, L. Yang // J. Energy Chem. – 2013. – V. 22. – P. 555–559.

[332] Liu Z. LSM-YSZ nano-composite cathode with YSZ interlayer for solid oxide fuel cells / Z. Liu, Z. Zhao, L. Shang, D. Ou, D. Cui, B. Tu, M. Cheng // J. Energy Chem. – 2017. – V. 26. – P. 510–514.

[333] Da Conceição L. Influence of the synthesis method on the porosity, microstructure and electrical properties of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ cathode materials / L. da Conceição, C.R.B. Silva, N.F.P. Ribeiro, M.M.V.M. Souza // Mater. Charact. – 2009. – V. 60. – P. 1417–1423.

[334] 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.

[372] 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.

[373] 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.

[374] Anokhina I.A. The structure and electrical properties of lithium doped pyrochlore $Gd_2Zr_2O_7$ / I.A. Anokhina, I.E. Animitsa, V.I. Voronin, V.B. Vykhodets, Kurennykh, N.G. Molchanova, A.I. Vylkov, A.E. Dedyukhin, Y.P. Zaikov // Ceram. Int. – 2021. – V. 47. – P. 1949–1961.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

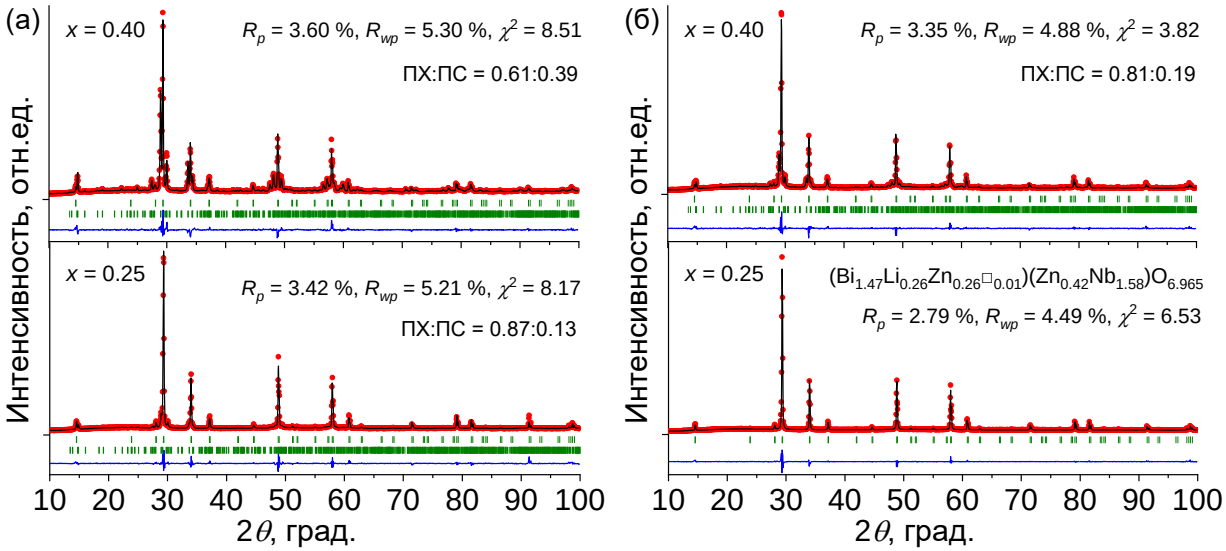


Рисунок А1 – Рентгенограммы порошков и СЭМ микрофотографии в режиме BSE для (а) $Bi_{1.5}Zn_{0.9-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ и (б) $Bi_{1.4}Zn_{0.9-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ (x = 0.25, 0.40). На рисунке представлено атомное соотношение фаз пирохлора (ПХ) и слоистого перовскита (ПС) ПХ:ПС.

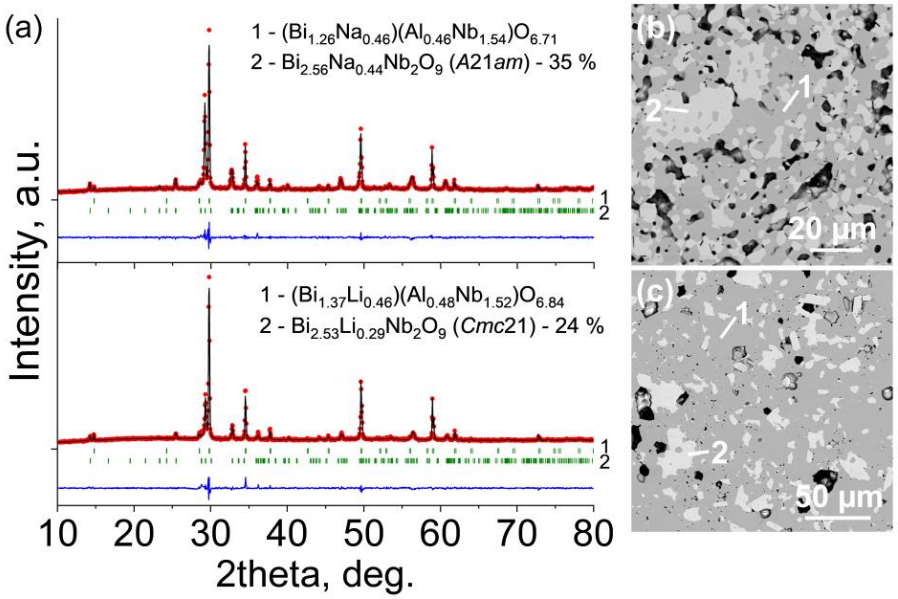
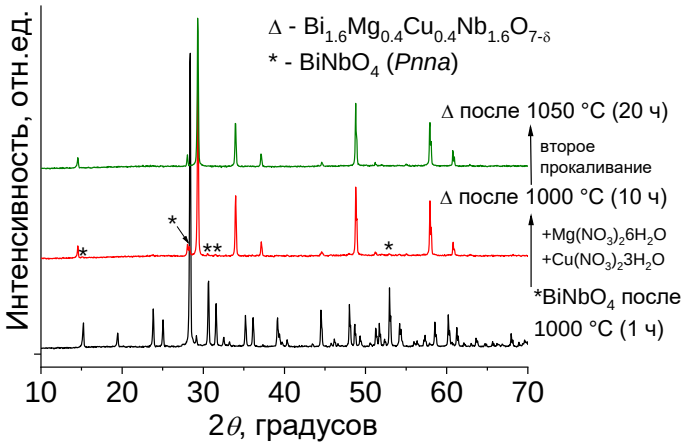
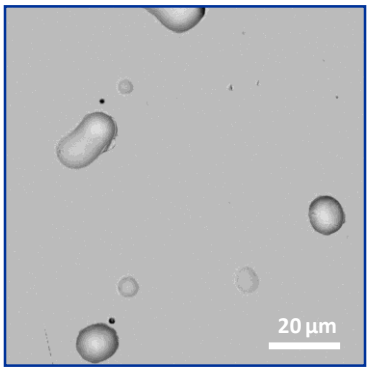


Рисунок А2 – Рентгенограммы порошков и СЭМ порошков в режиме BSE для $Bi_{1.5}M_{0.4}Al_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (M – Li, Na), составы фаз по EDX-СЭМ анализу представлены в таблице 3.3



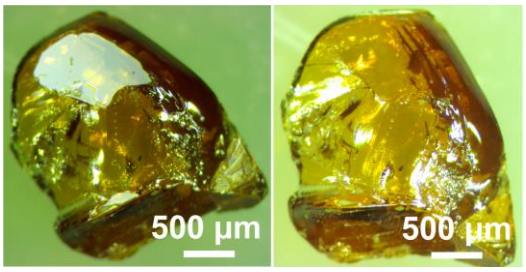
(а)



(б)

Рисунок А3 – (а) Рентгенограммы порошков для $BiNbO_4$ после прокаливания при 1000 °С; для $Bi_{1.6}Mg_{0.4}Cu_{0.4}Nb_{1.6}O_{7-\delta}$ после синтеза из $BiNbO_4$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и последующего прокаливания при 1000 °С (10 ч); $Bi_{1.6}Mg_{0.4}Cu_{0.4}Nb_{1.6}O_{7-\delta}$ после второго прокаливания при 1050 °С (20 ч), (б) СЭМ микрофотография $Bi_{1.6}Mg_{0.4}Cu_{0.4}Nb_{1.6}O_{7-\delta}$ в режиме BSE после прокаливания при 1050 °С

(а)



(b)

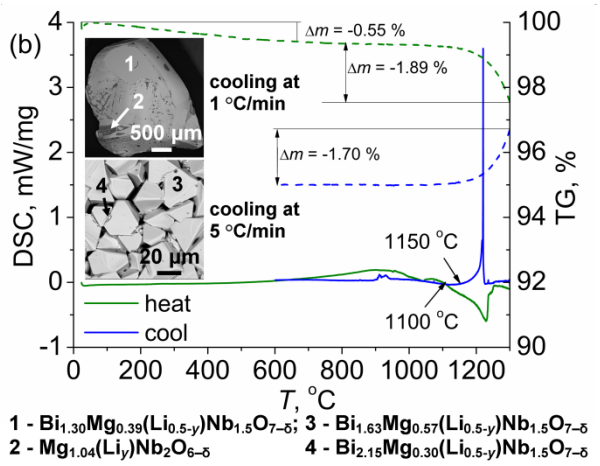


Рисунок А4 – (а) Фотография $Bi_{1.5}Mg_{0.5}Li_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ после ДСК анализа при охлаждении 1 °С/мин, (б) ДСК и ТГ кривые для $Bi_{1.5}Mg_{0.5}Li_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (вставки – микрофотографии СЭМ $Bi_{1.5}Mg_{0.5}Li_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ после ДСК анализа при скоростью охлаждения системы 1 °С/мин (сверху) и 5 °С/мин (внизу))

Таблица А1 – Результаты EDX СЭМ анализа для $Bi_{1.5-x}Eu_xLiMNO$ и $Bi_{1.5-x}Eu_xNaMNO$ после ДСК-ТГ анализа

Символ состава	Состав по EDX СЭМ анализу	
	Фаза пирохлора	Примесь
$BMg_{0.5}Li_{0.4}NO$	$Bi_{1.56}(Li_{0.4-y})Mg_{0.68}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$Bi_{1.31}(Li_y)Mg_{0.06}NbO_{7-\delta}$
$BEu_{0.1}LiMNO$	$^1Bi_{1.39}(Li_{0.4-y})Eu_{0.03}Mg_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^2Bi_{1.30}(Li_y)NbO_{5-\delta}$
$BEu_{0.3}LiMNO$	$^1Bi_{1.34}Eu_{0.15}(Li_{0.4-y})Mg_{0.65}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^2Bi_{1.18}Eu_{0.14}NbO_{5-\delta}$; $^3LiNbO_{3-\delta}$; $^4Eu_{0.73}Bi_{0.19}NbO_{4-\delta}$
$BEu_{0.5}LiMNO$	$^1Bi_{1.24}Eu_{0.20}(Li_{0.4-y})Mg_{0.50}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^2Li_yNbMg_{0.09}O_{3-\delta}$; $^3Eu_{0.84}Bi_{0.14}NbO_{4-\delta}$
$BMg_{0.5}Na_{0.4}NO$	$Bi_{1.17}Na_{0.43}Mg_{0.47}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$Mg_{0.4}Nb_2O_{5-\delta}$
$BEu_{0.1}NaMNO$	$Bi_{1.26}Eu_{0.09}Na_{0.36}Mg_{0.46}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$Bi_{4.40}Eu_{0.08}NbO_{5-\delta}$;
$BEu_{0.3}NaMNO$	$Bi_{1.05}Eu_{0.25}Na_{0.38}Mg_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	–
$BEu_{0.5}NaMNO$	$^1Bi_{0.94}Eu_{0.48}Na_{0.36}Mg_{0.35}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$	$^2Bi_{0.17}Eu_{0.11}Na_{0.76}Mg_{0.19}NbO_{3-\delta}$

Таблица А2 – Структурные параметры полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвельда для ряда соединений со структурой типа пирохлора

Атом	Положение	*x*	*y*	*z*	B_{iso}, Å^2	Заселенность
$(Bi_{1.46}Al_{0.14})(Al_{0.10}Mg_{0.40}Nb_{1.5})O_{6.7}$; R_p = 2.72 %; R_{wp} = 4.21 %; χ^2 = 4.97						
Bi/Al	96*g*	0.017	0.017	-0.028	2.30	0.73/0.07
Nb/Al/Mg	16*d*	0.500	0.500	0.500	3.36	0.75/0.05/0.20
O	48*f*	0.125	0.125	0.432	3.08	1.00
O'	32*e*	0.139	0.139	0.139	3.81	0.70
$(Bi_{1.52}Ga_{0.19})(Ga_{0.19}Mg_{0.40}Nb_{1.41})O_{6.875}$; R_w = 2.34 %; R_{wp} = 3.44 %; χ^2=3.33						
Bi/Ga	96*g*	0.012	0.012	-0.035	1.90	0.76/0.095
Nb/Mg/Ga	16*d*	0.500	0.500	0.500	1.61	0.705/0.20/0.095
O	48*f*	0.125	0.125	0.435	1.54	1.00
O'	32*e*	0.139	0.139	0.139	0.84	0.875
$(Bi_{1.52}In_{0.19})(In_{0.19}Mg_{0.40}Nb_{1.41})O_{6.875}$; R_w = 2.78 %; R_{wp} = 4.20 %; χ^2=4.27						
Bi/Ga	96*g*	0.016	0.016	-0.029	2.02	0.76/0.095
Nb/Mg/Ga	16*d*	0.500	0.500	0.500	1.31	0.705/0.20/0.095
O	48*f*	0.125	0.125	0.433	0.80	1.00
O'	32*e*	0.142	0.142	0.142	1.12	0.875
$(Bi_{1.33}Li_{0.46}\square_{0.21})(Ga_{0.46}Nb_{1.54})O_{6.76}$; R_p = 2.74 %; R_{wp} = 4.50 %; χ^2 = 7.29; *a* = 10.4481(2) Å						
Bi/Li	96*g*	0.011(1)	0.011(1)	–0.034(2)	2.4(3)	0.665/0.23
Nb/Ga	16*d*	0.5	0.5	0.5	2.4(1)	0.77/0.23
O	48*f*	0.125	0.125	0.4307(9)	0.8(3)	1.00
O'	32*e*	0.140(1)	0.140(1)	0.140(1)	1.7(9)	0.76
$(Bi_{1.33}Na_{0.46}\square_{0.21})(In_{0.46}Nb_{1.54})O_{6.76}$; R_p = 3.15 %; R_{wp} = 4.71 %; χ^2 = 6.55; *a* = 10.6093(1) Å						
Bi/Na	96*g*	0.0064(9)	0.0064(9)	–0.0323(7)	1.1(3)	0.665/0.23
Nb/In	16*d*	0.5	0.5	0.5	1.3(1)	0.77/0.23
O	48*f*	0.125	0.125	0.430(1)	0.7(4)	1.00
O'	32*e*	0.135(1)	0.135(1)	0.135(1)	1.0(9)	0.76

Таблица А3 – Структурные параметры полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвельда для ряда соединений со структурой типа пирохлора

Атом	Положение	*x*	*y*	*z*	B_{iso}, Å^2	Заселенность
$(Bi_{1.33}Li_{0.46}\square_{0.21})(Al_{0.46}Nb_{1.54})O_{6.76}$; R_p = 2.72 %; R_{wp} = 4.45 %; χ^2 = 6.42; a = 10.3816(2) Å						
Bi/Li	96*g*	0.018(3)	0.018(3)	–0.027(2)	2.6(3)	0.665/0.23
Nb/Al	16*d*	0.5	0.5	0.5	2.5(1)	0.77/0.23
O	48*f*	0.125	0.125	0.437(5)	1.1(3)	1.00
O'	32*e*	0.155(1)	0.155(1)	0.155(1)	2.3(9)	0.76
$(Bi_{1.5}Li_{0.25}Mg_{0.15}\square_{0.10})(Mg_{0.50}Nb_{1.5})O_{6.775}$; a = 10.5461(1) Å						
Bi/Li/Mg	96*g*	0.0166(4)	0.0166(4)	–0.0295(4)	0.92(4)	0.75/0.115/0.075
Nb/Mg	16*d*	0.5	0.5	0.5	0.89(3)	0.75/0.25
O	48*f*	0.125	0.125	0.4305(2)	1.30(5)	1.00
O'	32*e*	0.1461(6)	0.1461(6)	0.1461(6)	2.4(4)	0.985
NPD data		R_p = 3.24 %; R_{wp} = 4.40 %; χ^2 = 11.8				
SXRD data		R_p = 0.924 %; R_{wp} = 1.25 %; χ^2 = 110				
$(Bi_{1.5}Li_{0.4}\square_{0.10})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$; R_p = 2.62 %; R_{wp} = 4.08 %; χ^2 = 4.54; a = 10.5458(1) Å						
Bi/Li	96*g*	0.020(2)	0.020(2)	–0.026(2)	1.4(4)	0.75/0.20
Nb/Mg	16*d*	0.500	0.500	0.500	2.6(2)	0.75/0.25
O	48*f*	0.125	0.125	0.434(1)	0.9(4)	1.00
O'	32*e*	0.148(4)	0.148(4)	0.148(4)	1.7(7)	0.700
$(Bi_{1.41}Li_{0.43}Zn_{0.16})(Zn_{0.38}Nb_{1.62})O_{6.919}$; R_p = 3.58 %; R_{wp} = 5.35 %; χ^2 = 4.41; a = 10.5368(2) Å						
Bi/Li/Zn	96*g*	0.023(1)	0.023(1)	-0.022(1)	0.4(4)	0.705/0.215/0.08
Zn/Nb	16*d*	0.5	0.5	0.5	2.5(1)	0.19/0.81
O	48*f*	0.125	0.125	0.427(1)	1.2(3)	1
O'	32*e*	0.140(3)	0.140(3)	0.140(3)	2.9(9)	0.919
$(Bi_{1.41}Na_{0.43}Zn_{0.16})(Zn_{0.38}Nb_{1.62})O_{6.919}$; R_p = 3.43 %; R_{wp} = 5.15 %; χ^2 = 4.01; a = 10.5464(2) Å						
Bi/Na/Zn	96*g*	0.019(2)	0.019(2)	-0.024(2)	1.6(3)	0.705/0.215/0.08
Zn/Nb	16*d*	0.5	0.5	0.5	2.0(1)	0.19/0.81
O	48*f*	0.125	0.125	0.437(1)	2.1(4)	1
O'	32*e*	0.127(2)	0.127(2)	0.127(2)	2.5(9)	0.919
$(Bi_{1.56}Cu_{0.33}\square_{0.11})(Cu_{0.06}Mg_{0.39}Nb_{1.46}Ru_{0.10})O_{6.97}$; a = 10.5325(2) Å R_p = 2.85 %; R_{wp} = 4.54 %; χ^2 = 6.57						
Bi/Cu	96*g*	0.012(1)	0.012(1)	–0.035(1)	1.0(2)	0.78/0.165
Nb/Cu/Mg/Ru	16*d*	0.5	0.5	0.5	2.3(1)	0.78/0.03/0.195/0.05
O	48*f*	0.125	0.125	0.4309(8)	1.3(3)	1.00
O'	32*e*	0.150(8)	0.150(8)	0.150(8)	1.2(9)	0.97
$(Bi_{1.47}Mn_{0.21}^{3+}\square_{0.32})(Mn_{0.53}^{3+}Nb_{1.47})O_7$; R_p = 2.24 %; R_{wp} = 3.48 %; χ^2 = 4.47						
Bi/Mn	96*g*	0.021(2)	0.021(2)	-0.0213(9)	1.5(4)	0.735/0.105
Nb/Mn	16*d*	0.5	0.5	0.5	3.3(1)	0.735/0.265
O	48*f*	0.125	0.125	0.4299(8)	0.8(3)	1
O'	32*e*	0.142(8)	0.142(8)	0.142(8)	3.5(9)	1
$(Bi_{1.45}Li_{0.10}Mn_{0.34}^{2+}\square_{0.10})(Mn_{0.44}^{3+}Nb_{1.30}Ru_{0.26})O_7$; R_p = 2.18 %; R_{wp} = 3.16 %; χ^2 = 3.55						
Bi/Mn/Li	96*g*	0.015(3)	0.015(3)	–0.022(3)	2.2(4)	0.725/0.17/0.05
Nb/Mn/Ru	16*d*	0.5	0.5	0.5	3.3(1)	0.65/0.22/0.13
O	48*f*	0.125	0.125	0.4290(8)	2.9(3)	1
O'	32*e*	0.142(3)	0.142(3)	0.142(3)	2.5(9)	1

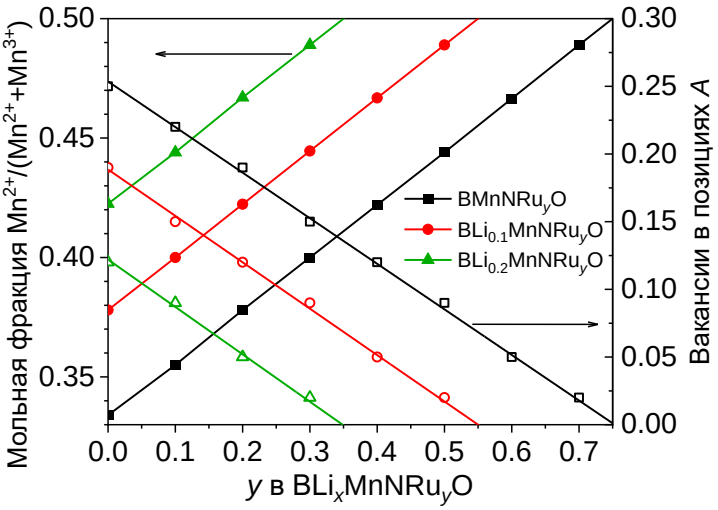


Рисунок А5 – Мольная фракция Mn^{2+} от общего содержания марганца в соединении и индекс вакансии в формуле в позициях *A* для $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ при $x = 0$, 0.1 и 0.2

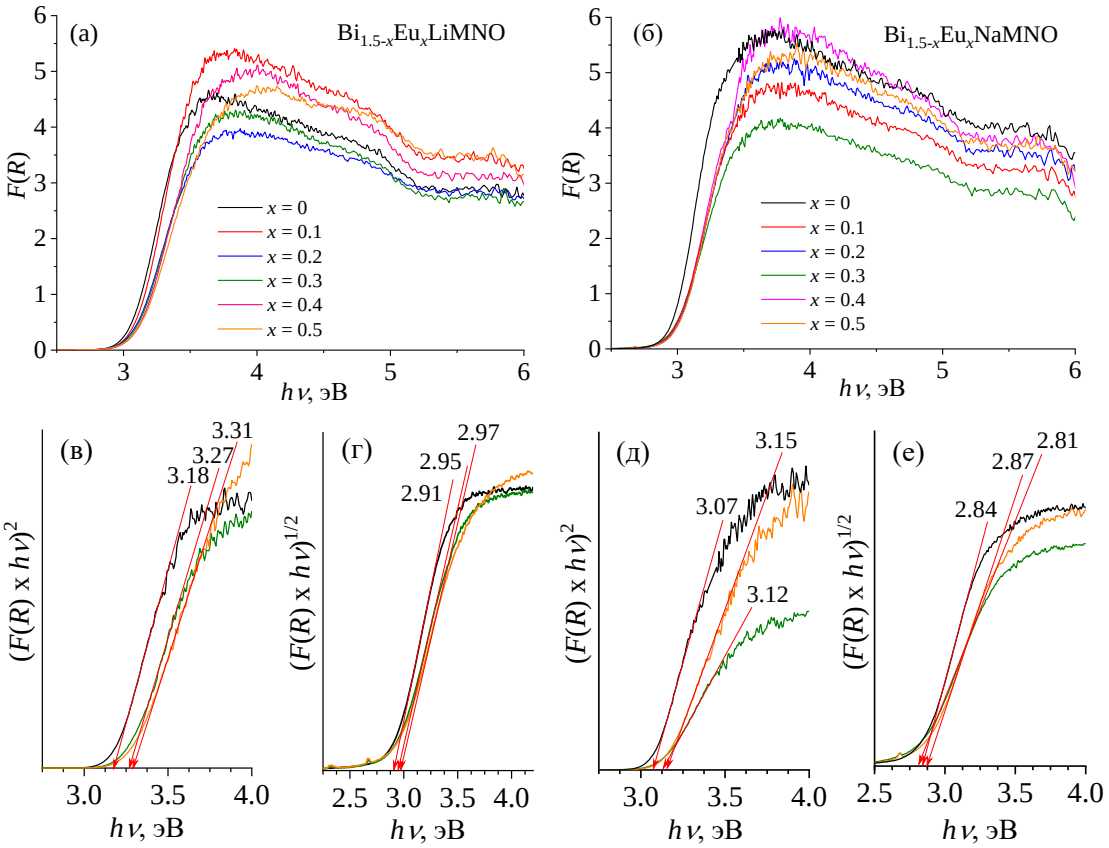


Рисунок А6 – (а-б) Экспериментальные спектры адсорбции и соответствующие зависимости Тауца для прямого (в, д) и непрямого (г, е) разрешенного электронного переходов для $Bi_{1.5-x}Eu_xMg_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (а, в, г) и $Bi_{1.5-x}Eu_xMg_{0.5}Na_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (б, д, е)

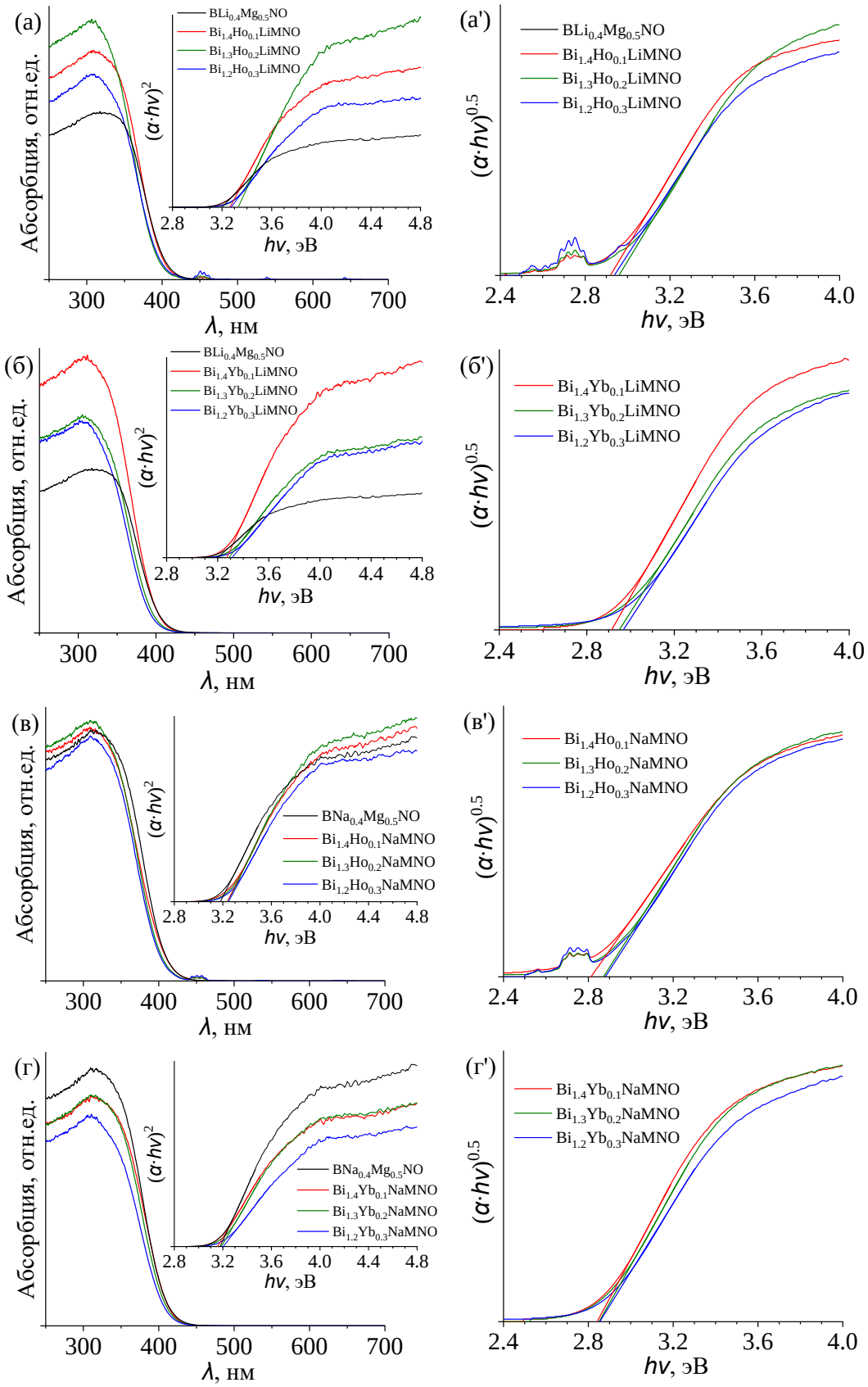


Рисунок А7 – (а-г) Экспериментальные спектры адсорбции и соответствующие зависимости Тауца для прямого (вставки на рисунках а-г) и непрямого (а'-г') разрешенного электронного переходов для $Bi_{1.5-x}M_xMg_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Ho (а, а'), Yb (б, б')) и $Bi_{1.5-x}M_xMg_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (*M* – Ho (в, в'), Yb (г, г'))

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

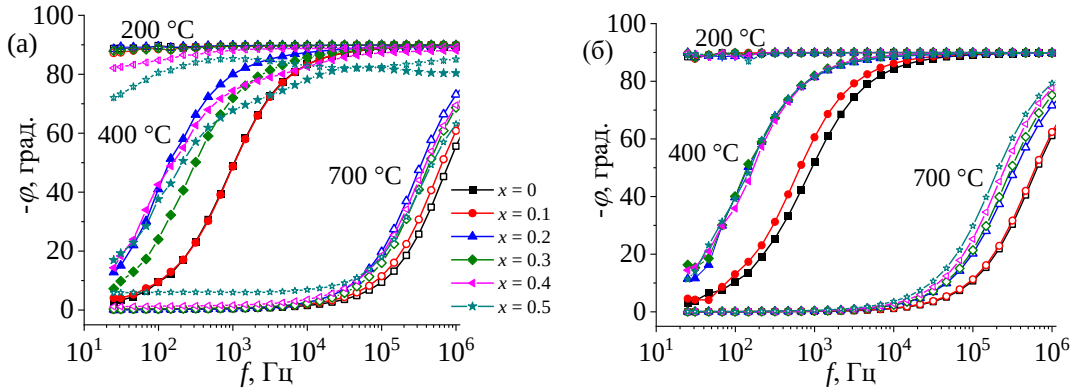


Рисунок Б1 – Частотная зависимость фазового угла (–φ) для (а) $Bi_{1.5-x}Eu_xMg_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и (б) $Bi_{1.5-x}Eu_xMg_{0.5}Na_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ при 200, 400, 500 и 700 °C

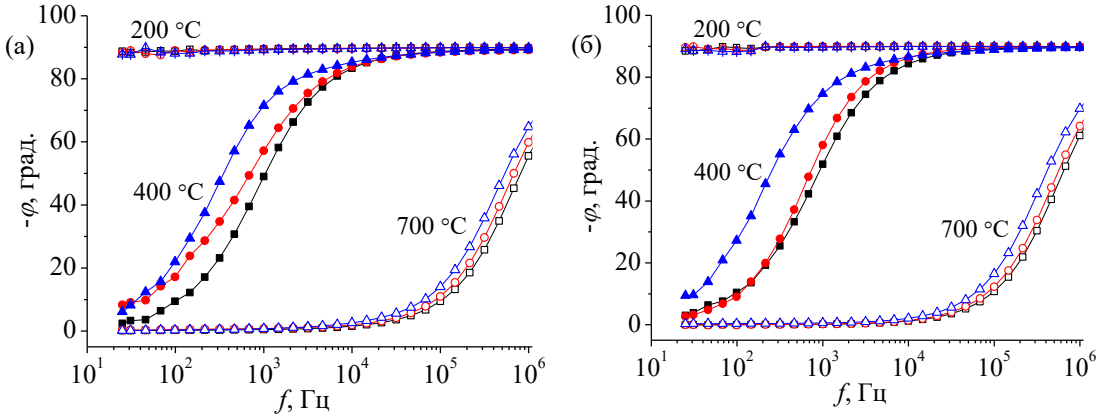


Рисунок Б2 – Частотная зависимость фазового угла для (а) $Bi_{1.5-x}Ho_xMg_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и (б) $Bi_{1.5-x}Ho_xMg_{0.5}Na_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (x = 0 – □, 0.1 – ○, 0.2 – Δ) при 200, 400 и 700 °C

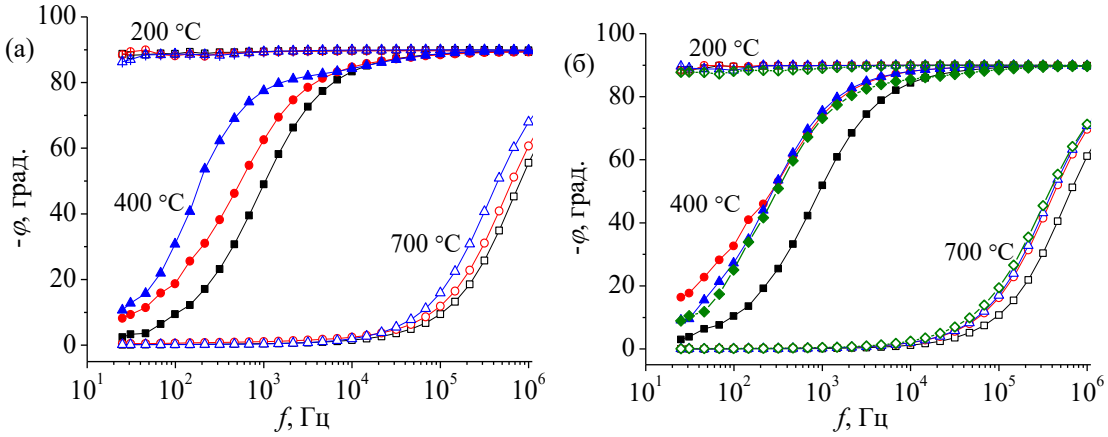


Рисунок Б3 – Частотная зависимость фазового угла для (а) $Bi_{1.5-x}Yb_xMg_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (x = 0 – □, 0.1 – ○, 0.2 – Δ) и (б) $Bi_{1.5-x}Yb_xMg_{0.5}Na_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (x = 0 – □, 0.1 – ○, 0.2 – Δ, 0.3 – ◊) при 200, 400 и 700 °C

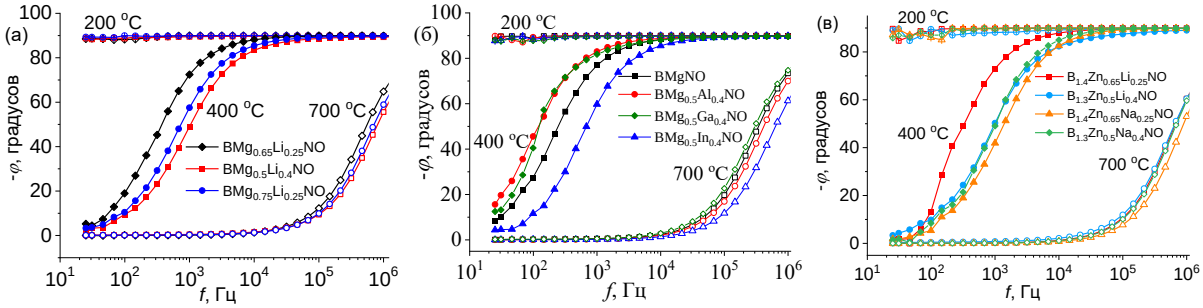


Рисунок Б4 – Частотная зависимость фазового угла для (а) $Bi_{1.5}Mg_{1(0.9)-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ и (б) $Bi_{1.5}Mg_{0.5}M_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ при 200, 400 и 700 °C

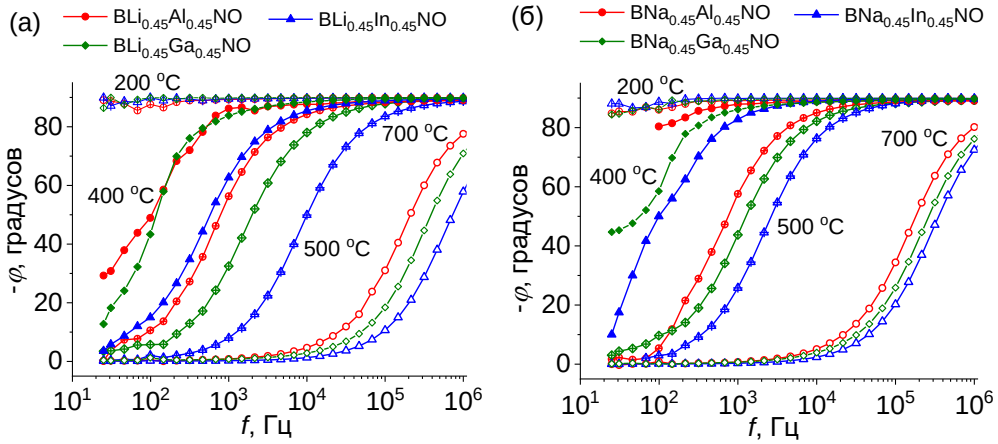


Рисунок Б5 – Частотная зависимость фазового угла для (а) $Bi_{1.3}Li_{0.45}M_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и (б) $Bi_{1.3}Na_{0.45}M_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ при 400 и 700 °C

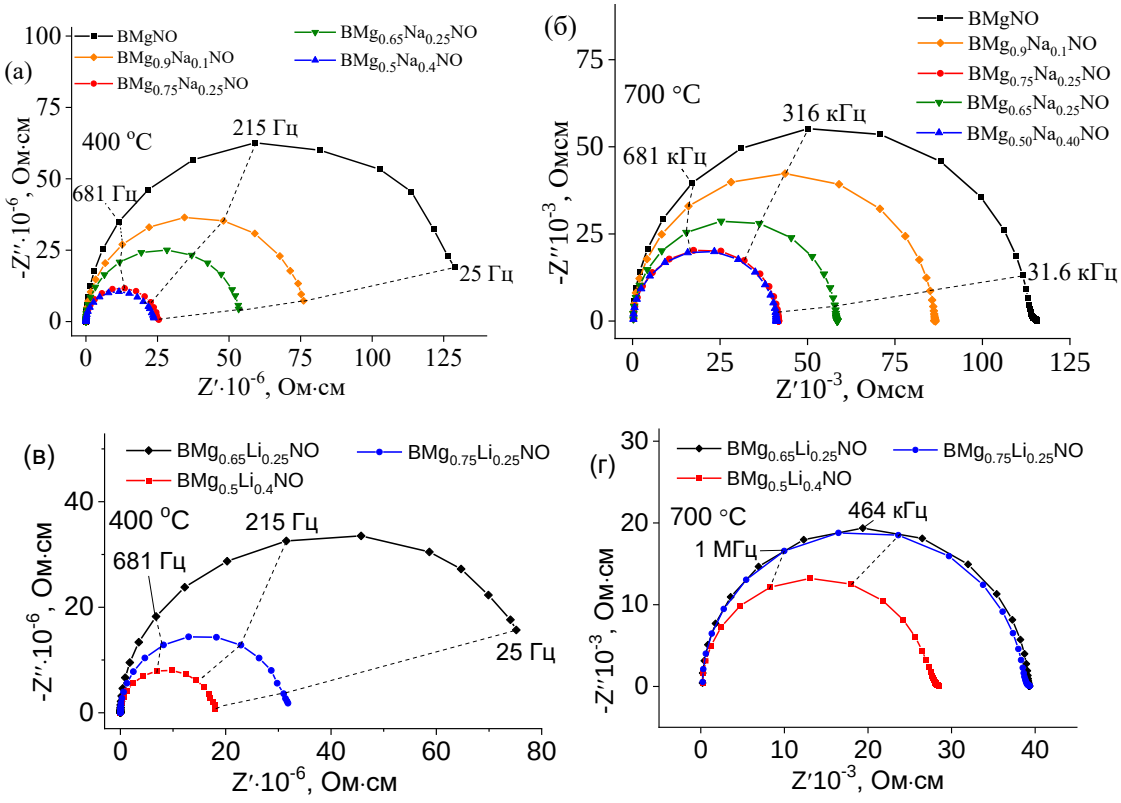


Рисунок Б6 – Импеданс-спектры для (а) $Bi_{1.5}Mg_{1(0.9)-x}Na_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ и (б) $Bi_{1.5}Mg_{1(0.9)-x}Li_xNb_{1.5}O_{7-\delta}$ при 400 и 700 °C

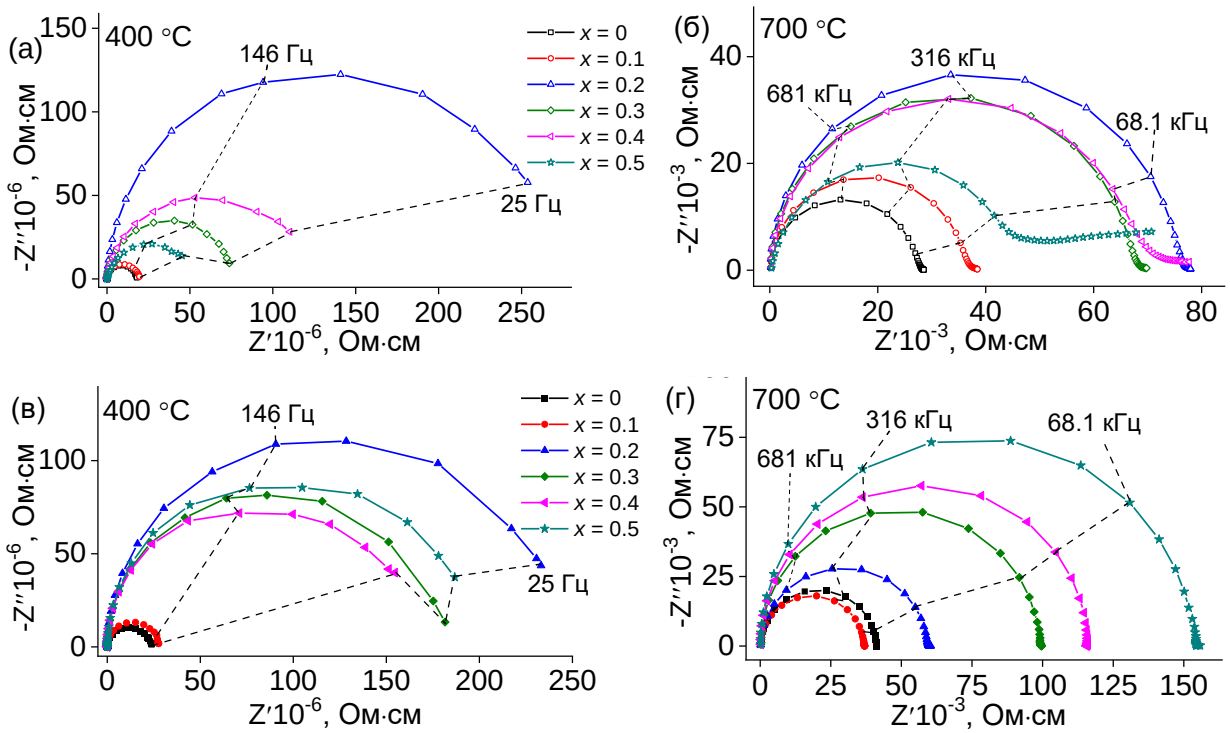


Рисунок Б7 – Импеданс-спектры для (а-б) $Bi_{1.5-x}Eu_xMg_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и (в-г) $Bi_{1.5-x}Eu_xMg_{0.5}Na_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ при 400 и 700 °C

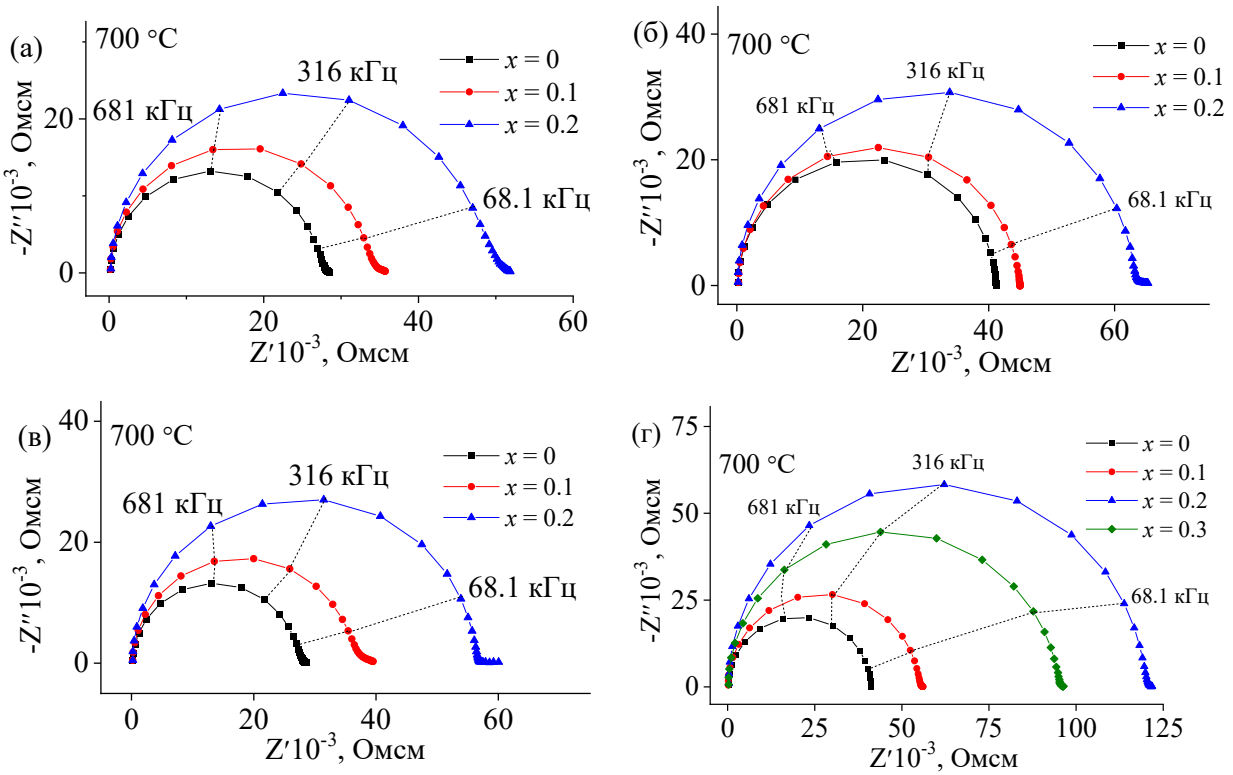


Рисунок Б8 – Импеданс-спектры для (а) $Bi_{1.5-x}Ho_xMg_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, (б) $Bi_{1.5-x}Ho_xMg_{0.5}Na_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, (в) $Bi_{1.5-x}Yb_xMg_{0.5}Li_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, (г) $Bi_{1.5-x}Yb_xMg_{0.5}Na_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ при 700 °C

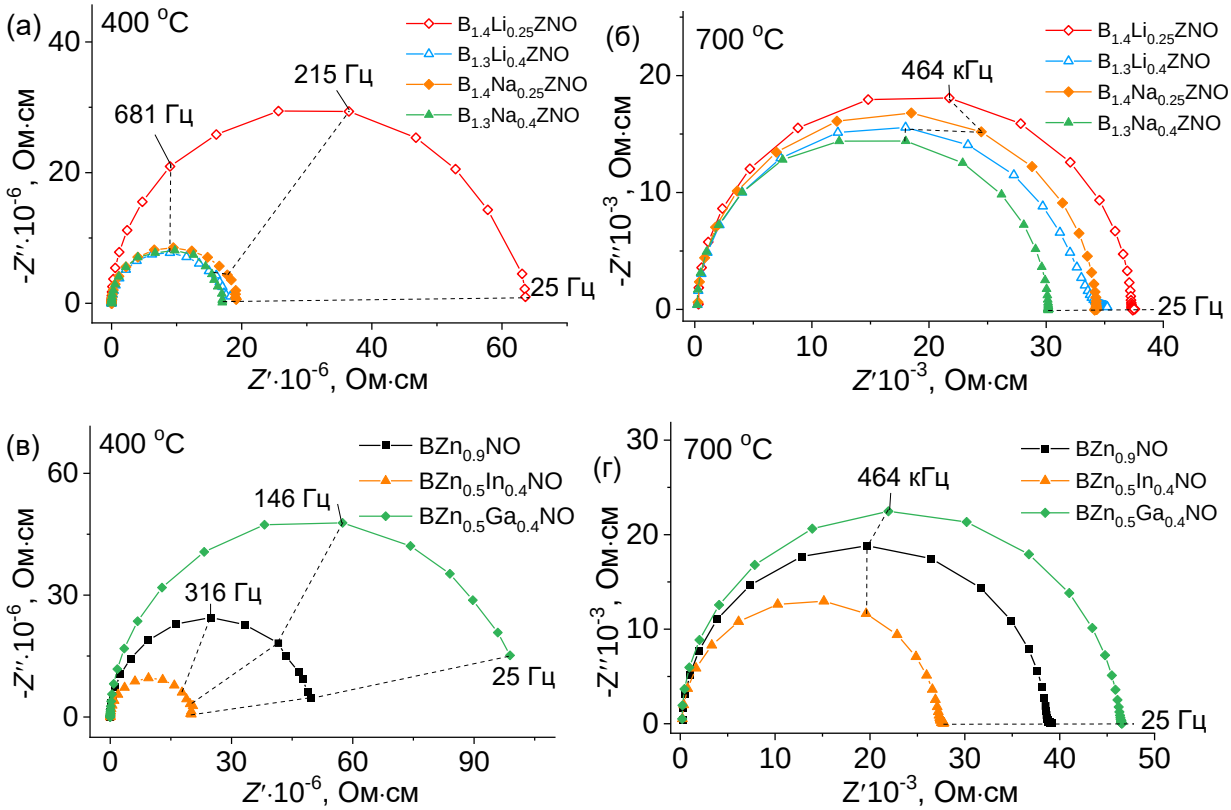


Рисунок Б9 – Импеданс-спектры для (а-б) $Bi_{1.4}Zn_{0.65}(Li/Na)_{0.25}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.3}Zn_{0.5}(Li/Na)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, (в-г) $Bi_{1.5}Zn_{0.5}(Zn/Ga/In)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ при 400 и 700 °C

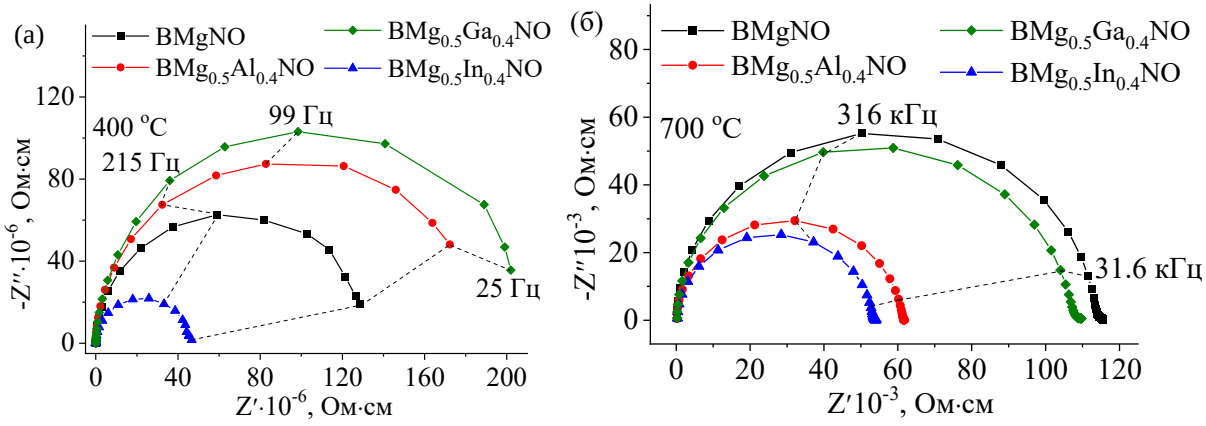


Рисунок Б10 – Импеданс-спектры для $Bi_{1.5}Mg_{0.5}(Mg/Al/Ga/In)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ при 400 и 700 °C

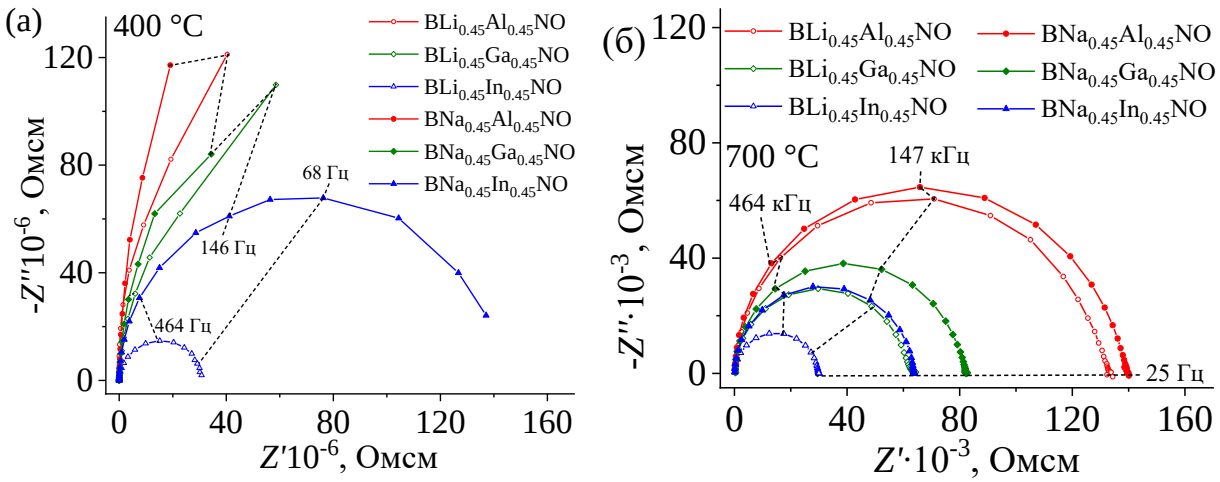


Рисунок Б11 – Импеданс-спектры для $Bi_{1.3}(Li/Na)_{0.45}(Al/Ga/In)_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ при 400 и 700 °C

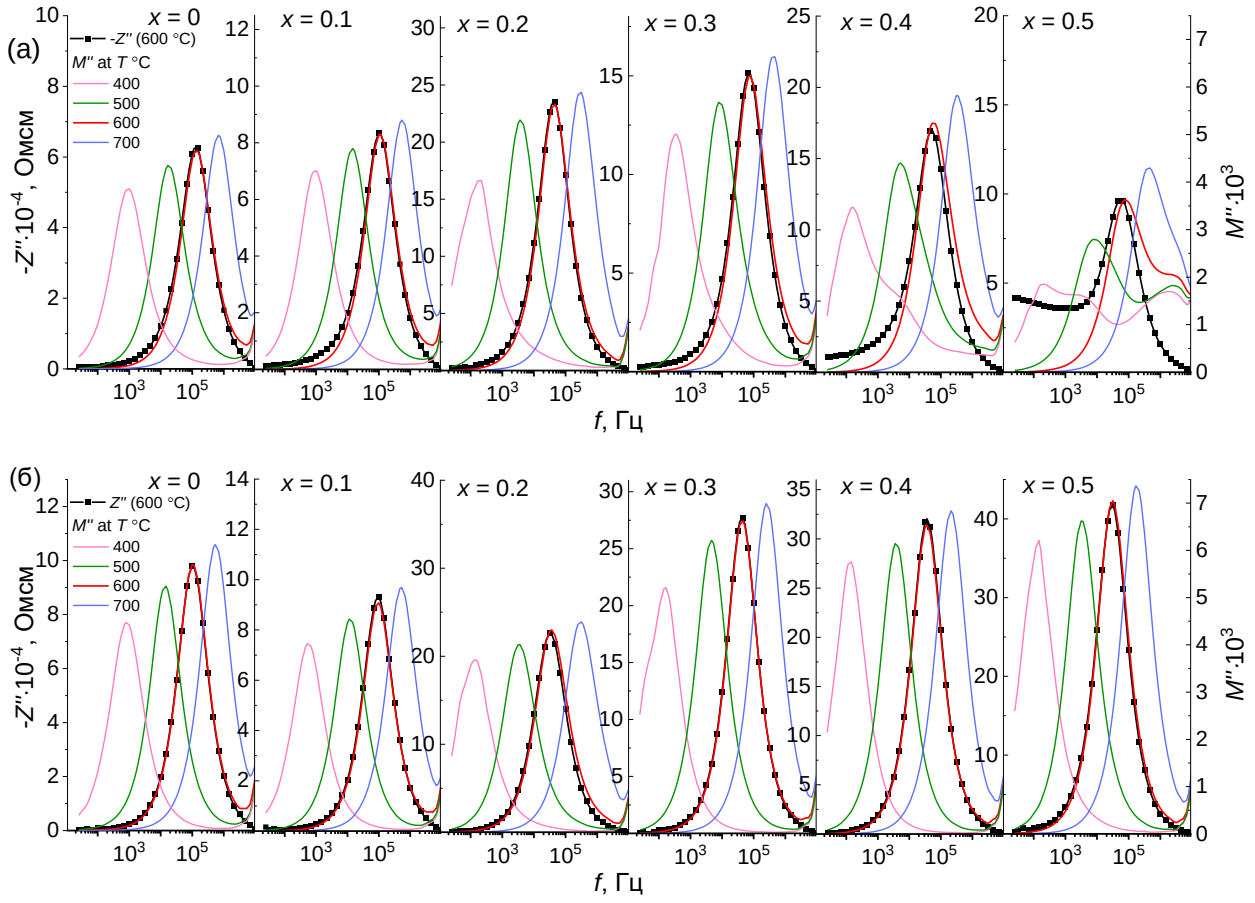


Рисунок Б12 – Частотная зависимость мнимой части импеданса $-Z''$ при 600 °C и мнимой части электрического модуля M'' при 400, 500, 600, 700 °C для (а) $Bi_{1.5-x}Eu_xMLiNO$ и (б) $Bi_{1.5-x}Eu_xMNaNO$

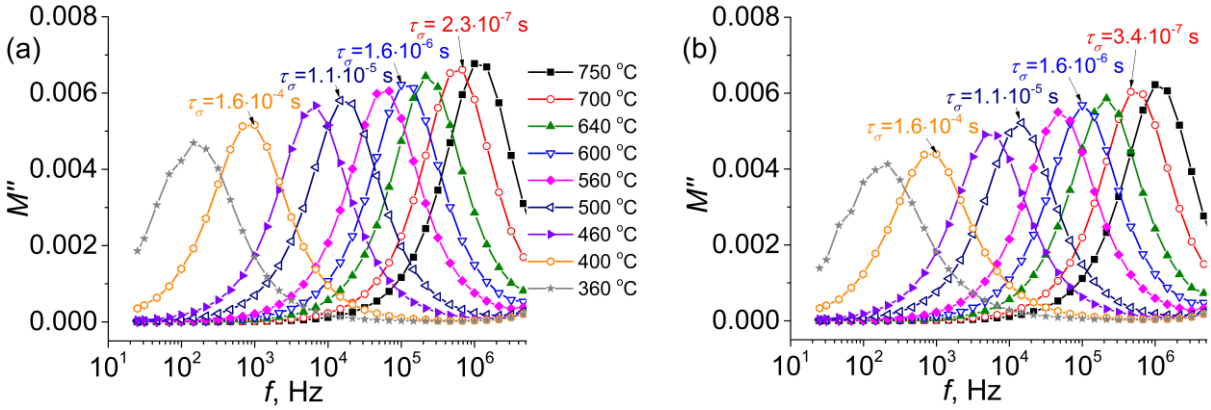


Рисунок Б13 – Частотная зависимость мнимой части электрического модуля *M''* для (а) $BMg_{0.75}Na_{0.25}NO$ и (б) $BMg_{0.50}Na_{0.40}NO$

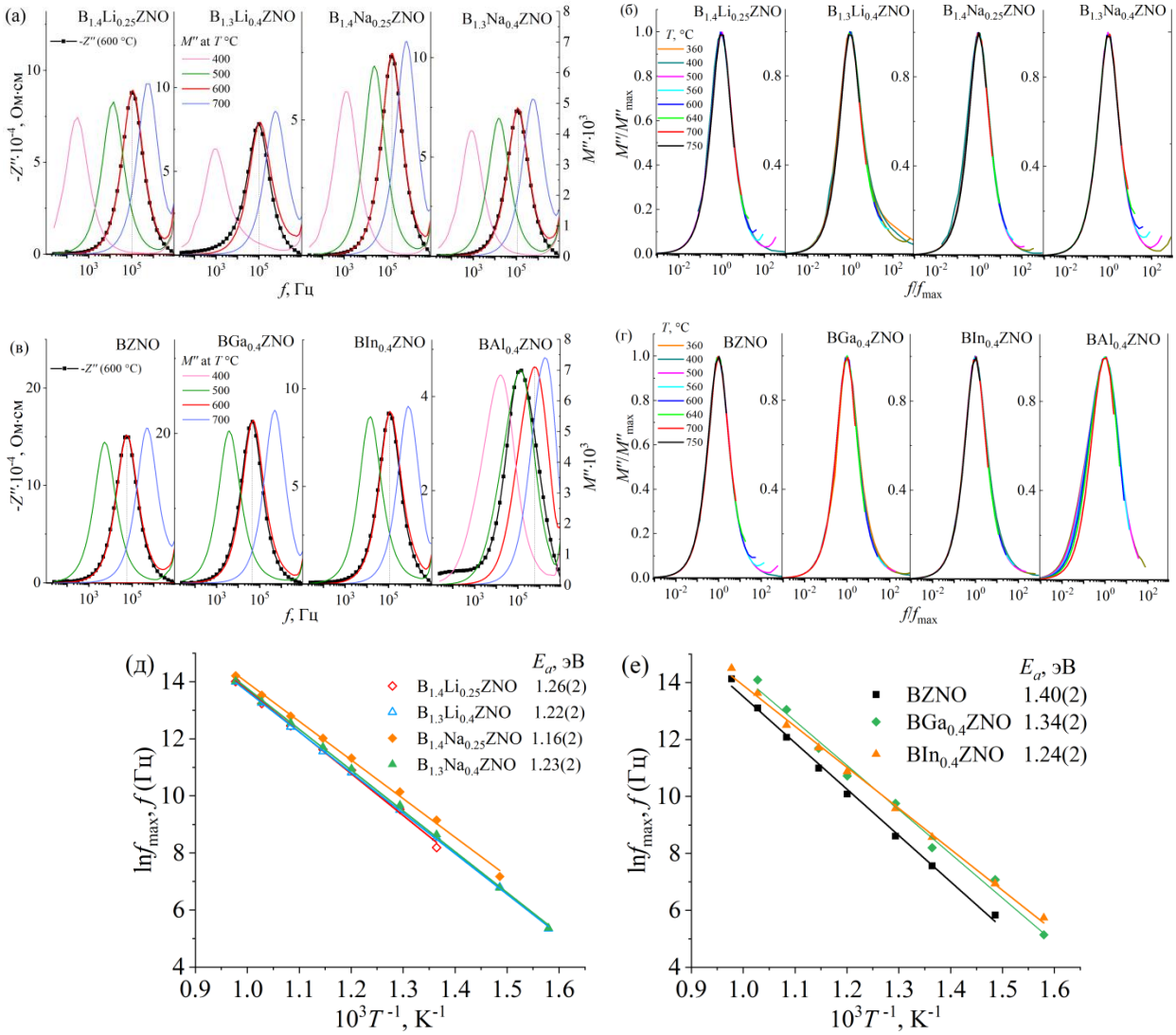


Рисунок Б14 – (а, в) Частотные зависимости мнимой части импеданса (*-Z''*) при 600 °C и электрического модуля (*M''*), (б, г) нормированные частотные зависимости нормированного электрического модуля, (д, е) логарифмическая зависимость частоты при максимуме *-M''* от обратной температуры для s-содопированных Zn-замещенных ниобатов висмута

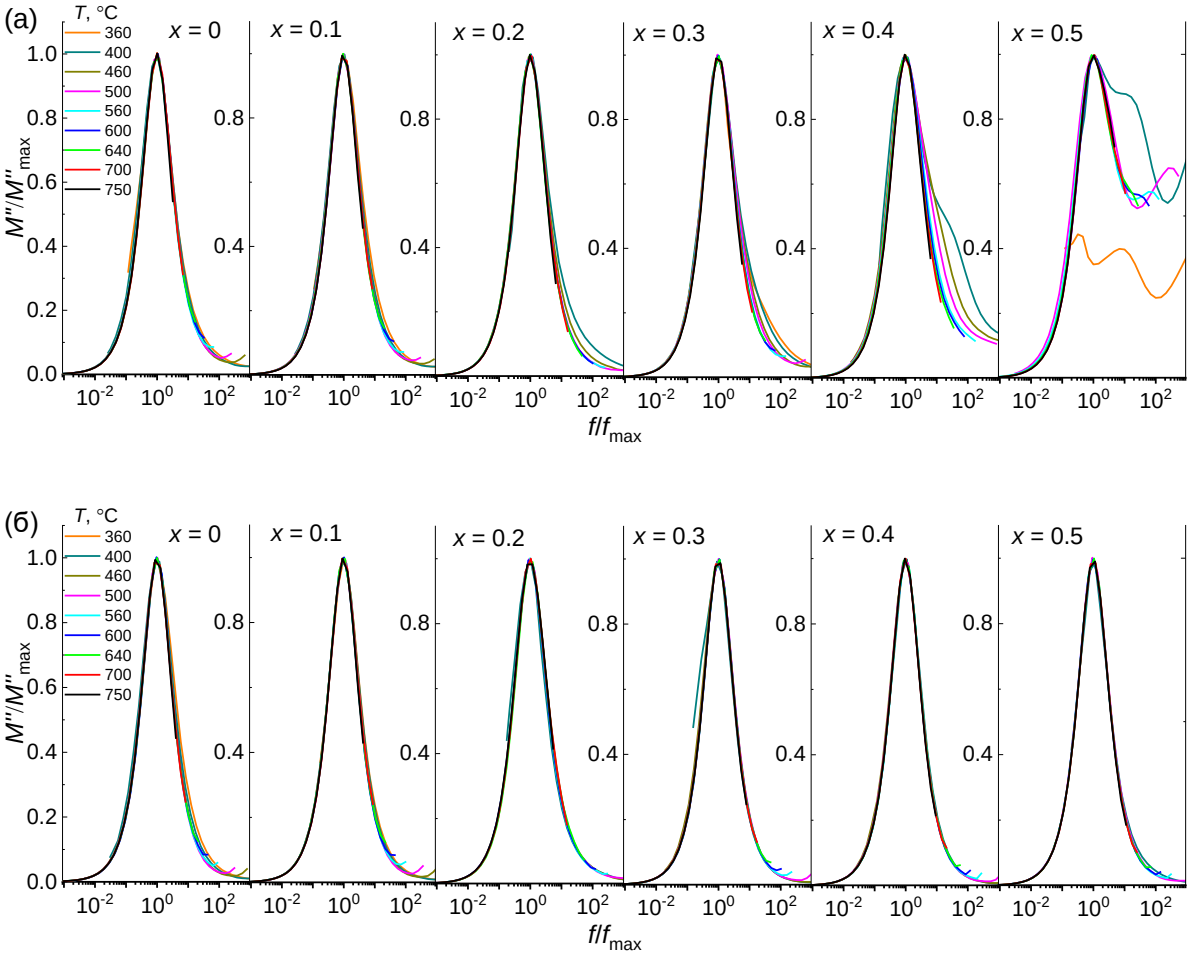


Рисунок Б15 – Частотная зависимость нормализованного графика электрического модуля M''/M''max при 360-750 °C для $Bi_{1.5-x}Eu_xMLiNO$ (а) и $Bi_{1.5-x}Eu_xMNaNO$ (б)

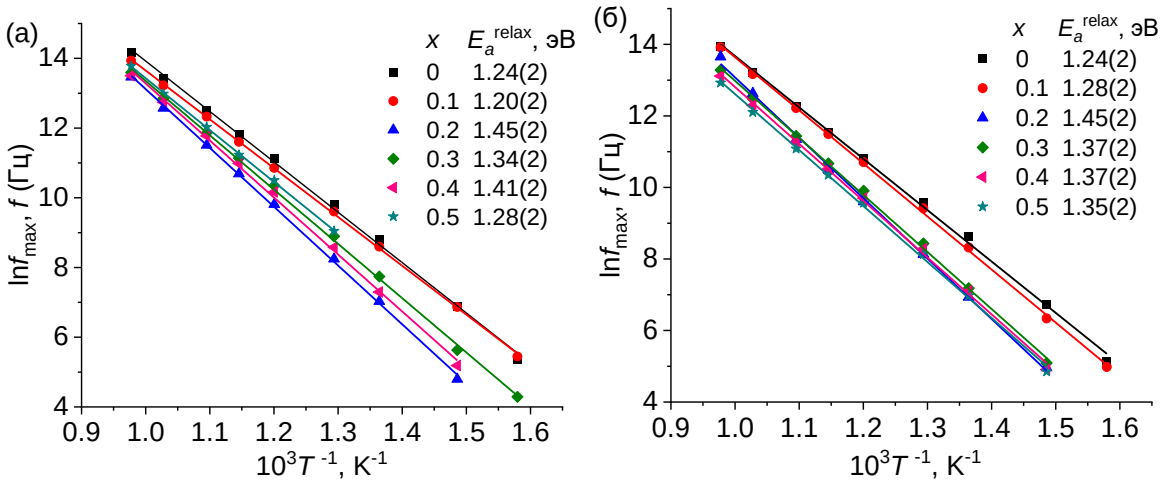


Рисунок Б16 – Зависимость частоты релаксации при максимуме M''_{max} для $Bi_{1.5-x}Eu_xMLiNO$ (а) и $Bi_{1.5-x}Eu_xMNaNO$ (б) от обратной температуры

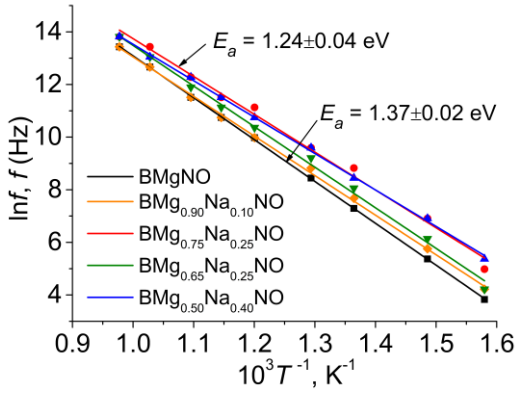


Рисунок Б17 – Зависимость частоты релаксации при максимуме M''_{max} для $BMg_{1(0.9)-x}Na_xNO$ от обратоной температуры

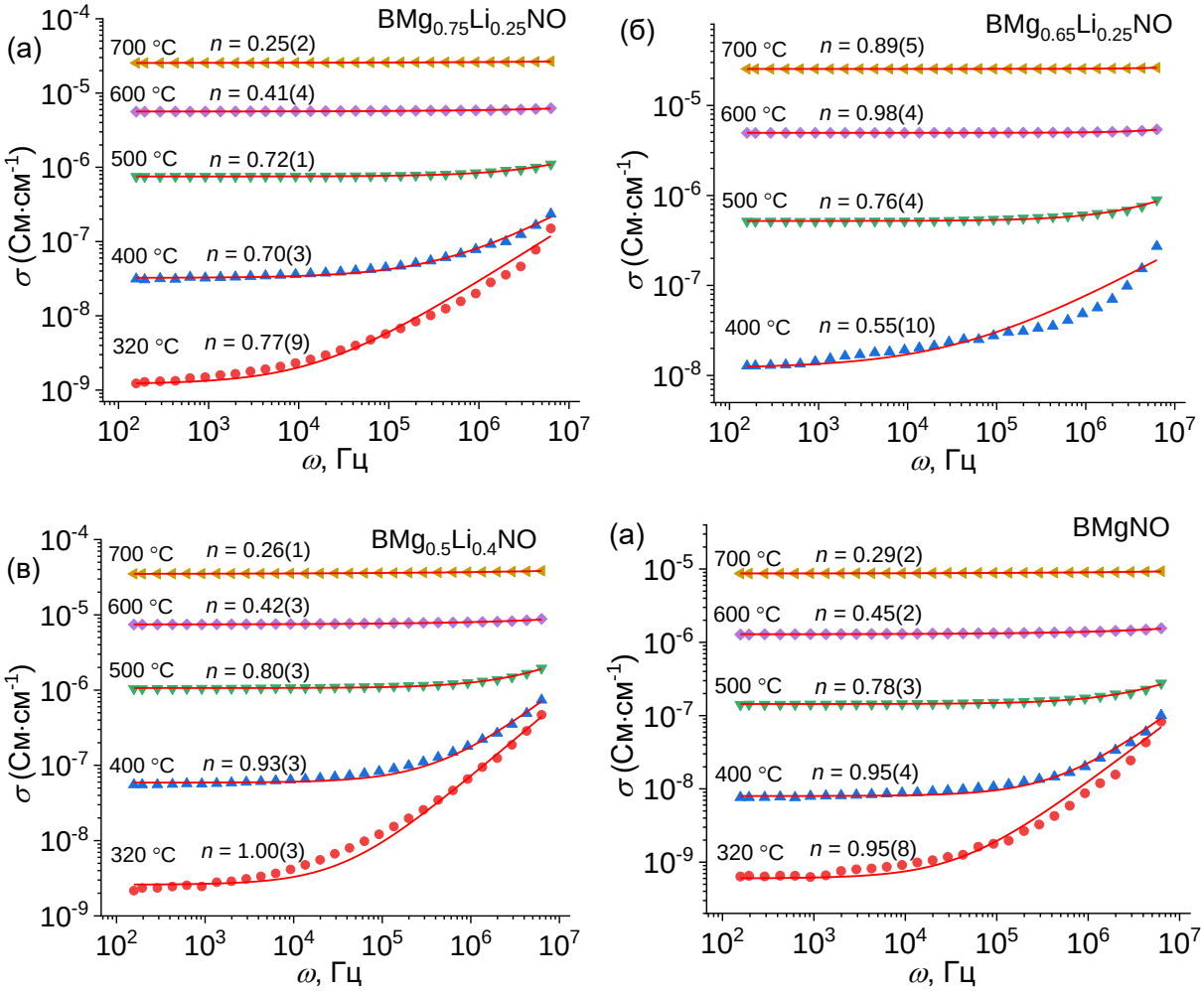


Рисунок Б18 – Частотная зависимость проводимости при различных температурах для $Bi_{1.5}Mg_{1(0.9)-x}Li_xNO$, красная линия – моделирование по уравнению Йоншера

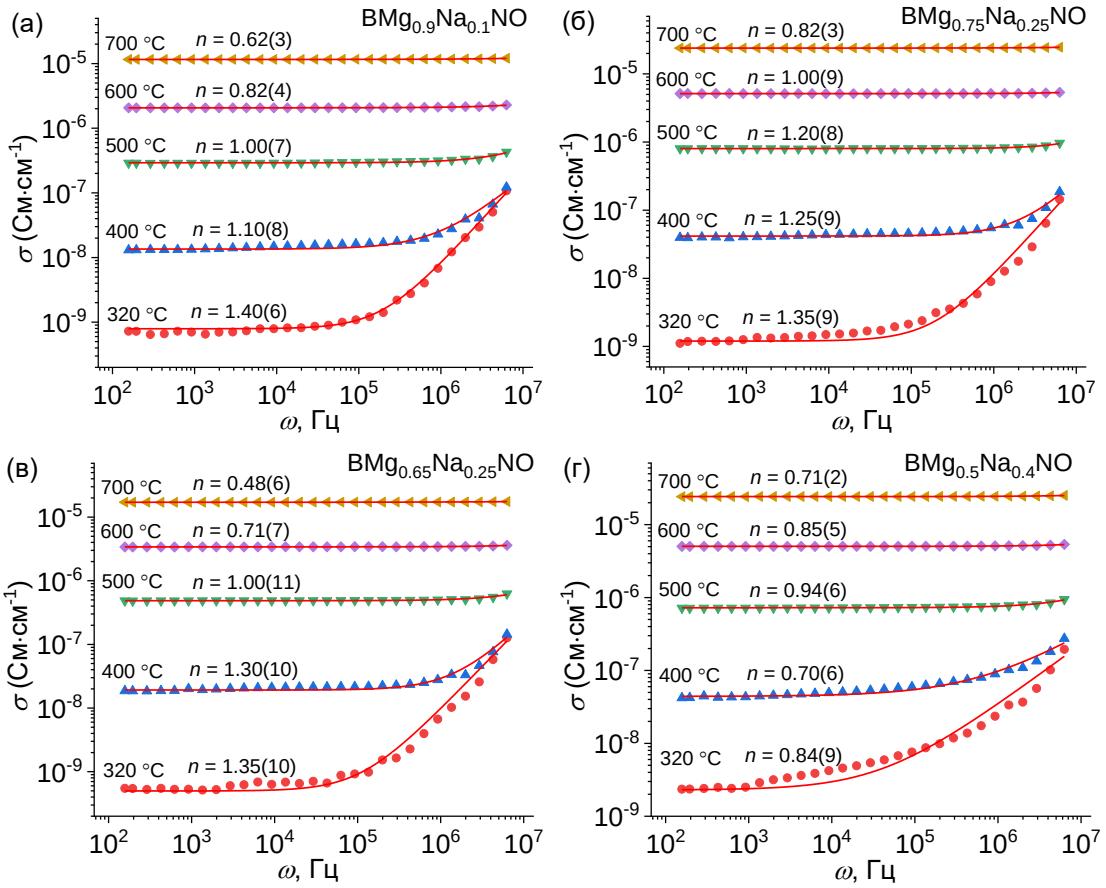


Рисунок Б19 – Частотная зависимость проводимости при различных температурах для $Bi_{1.5}Mg_{1(0.9)-x}Na_xNO$, красная линия – моделирование по уравнению Йоншера

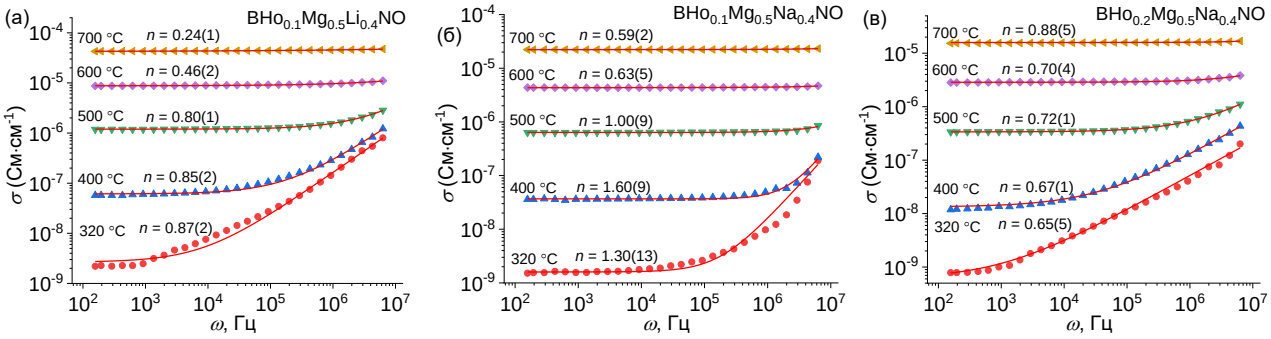


Рисунок Б20 – Частотная зависимость проводимости при различных температурах для $Bi_{1.5-x}Ho_xMg_{0.5}(Li/Na)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, красная линия – моделирование по уравнению Йоншера

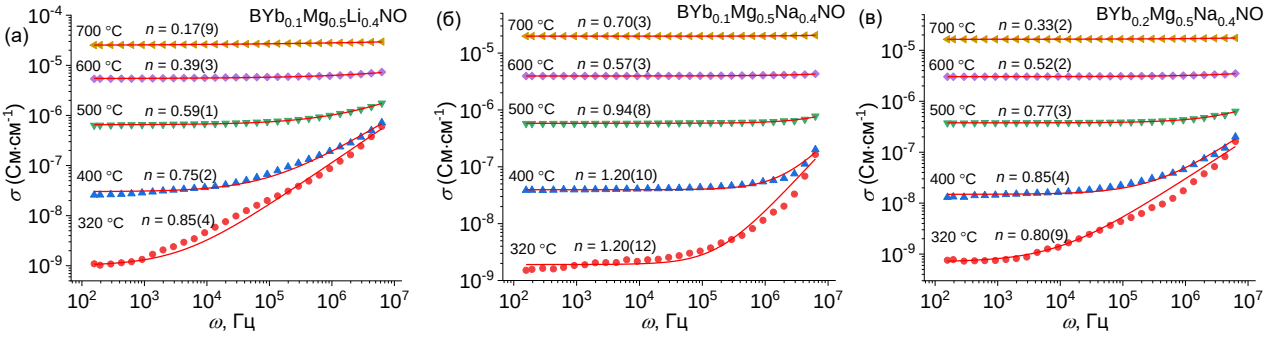


Рисунок Б21 – Частотная зависимость проводимости при различных температурах для $Bi_{1.5-x}Yb_xMg_{0.5}(Li/Na)_{0.4}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, красная линия – моделирование по уравнению Йоншера

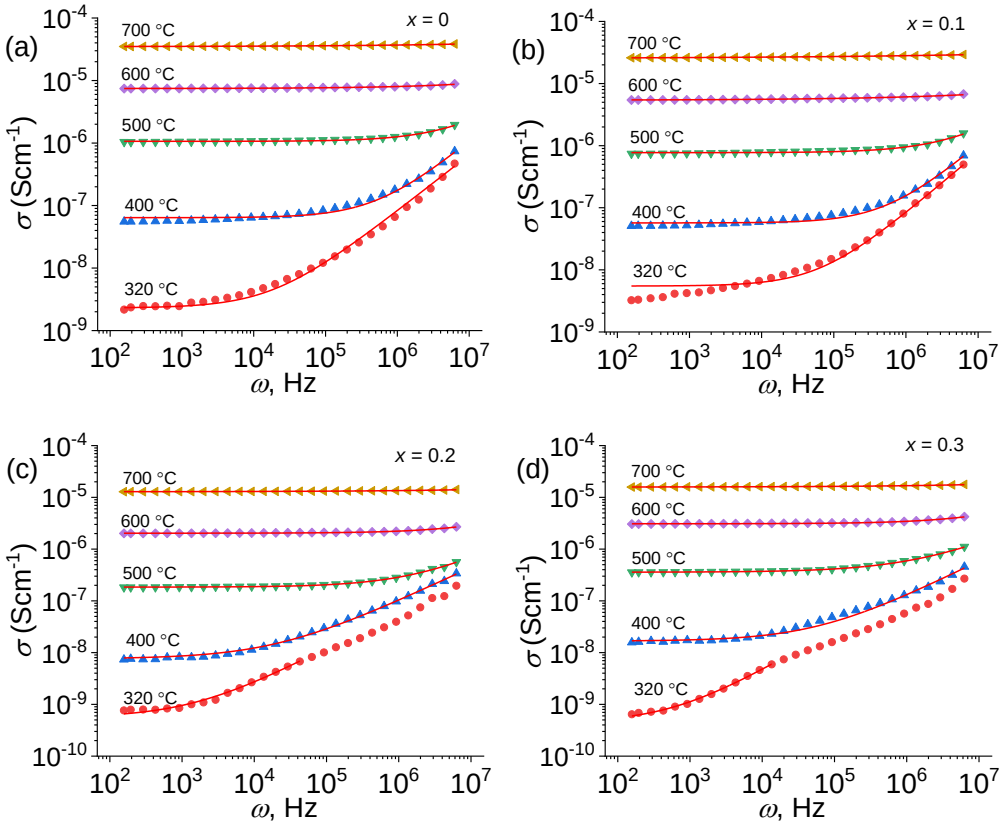


Рисунок Б22 – Частотная зависимость проводимости при различных температурах для $Bi_{1.5-x}Eu_xLiMNO$ (x = 0 (а), 0.1 (б), 0.2 (в), 0.3 (г)), красная линия – моделирование по уравнению Йоншера

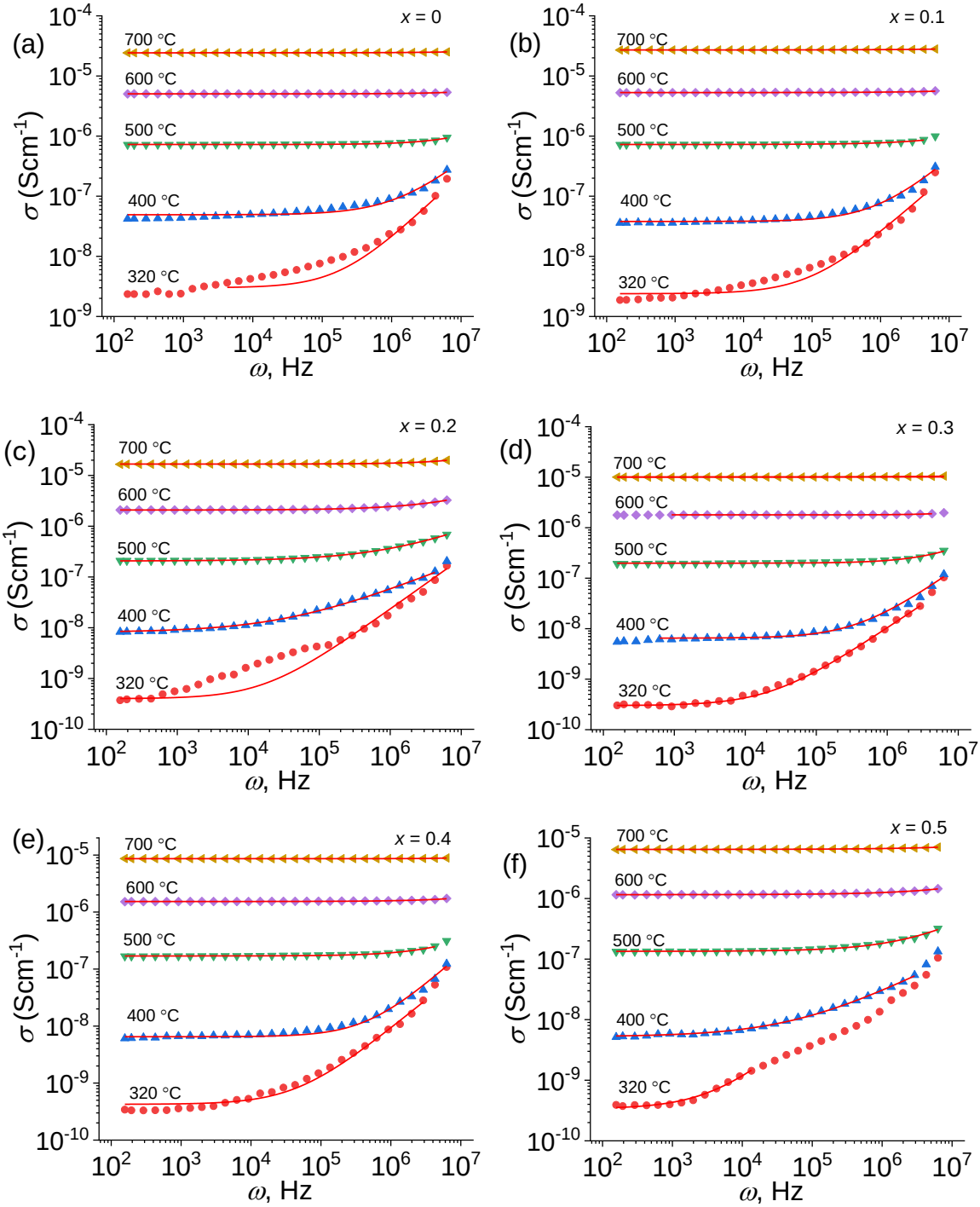


Рисунок Б23 – Частотная зависимость проводимости при различных температурах для $Bi_{1.5-x}Eu_xNaMNO$ (x = 0 (a), 0.1 (b), 0.3 (c), 0.5 (d)), красная линия – моделирование по уравнению Йоншера

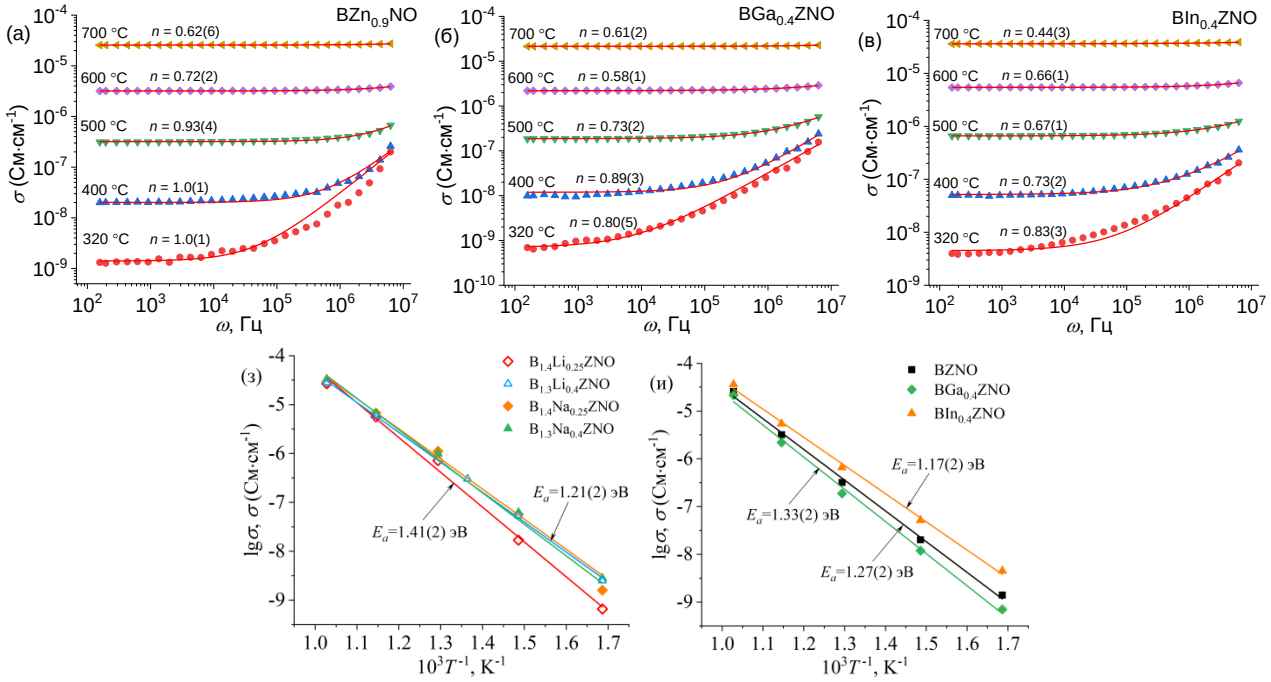


Рисунок Б24 – Частотные зависимости проводимости для (а, б) $Bi_{1.4}Li_xZn_{1.5}O_{7-\delta}$ и (в, г) $Bi_{1.4}Na_xZn_{1.5}O_{7-\delta}$ (красная линия – моделирование зависимости по формуле Йоншера)

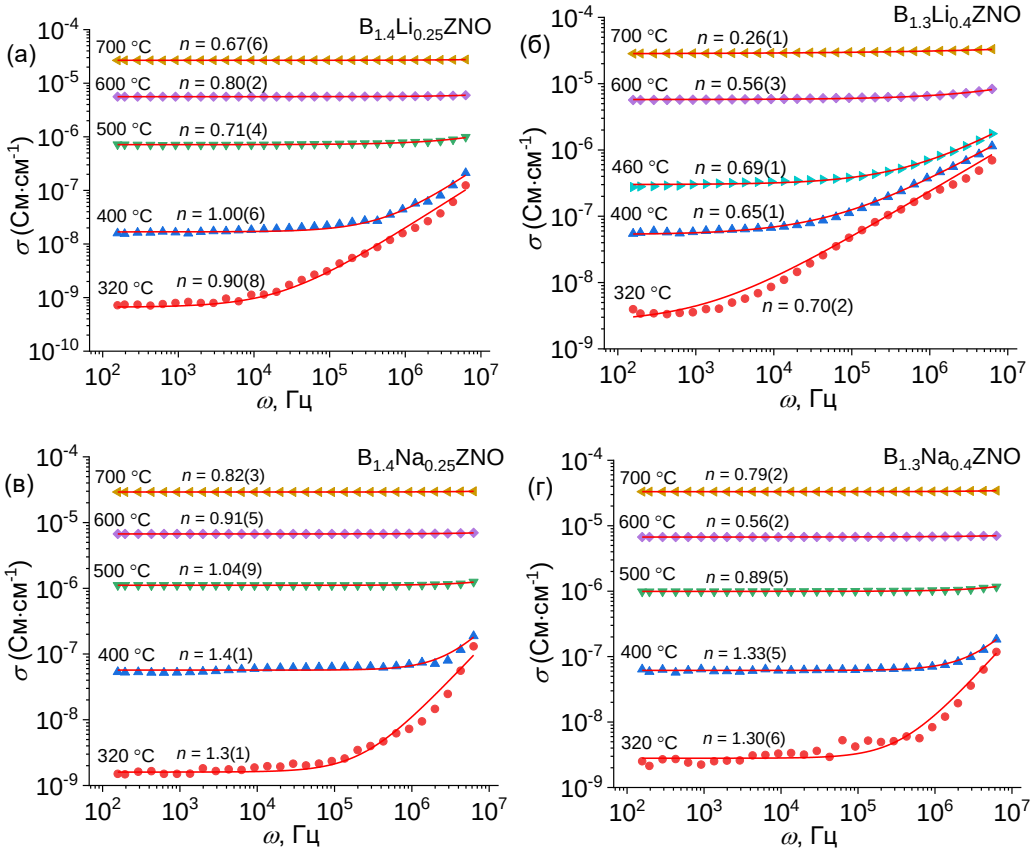


Рисунок Б25 – Частотные зависимости проводимости для (а, б) $Bi_{1.4}Li_xZn_{1.5}O_{7-\delta}$ и (в, г) $Bi_{1.4}Na_xZn_{1.5}O_{7-\delta}$ (красная линия – моделирование зависимости по формуле Йоншера)

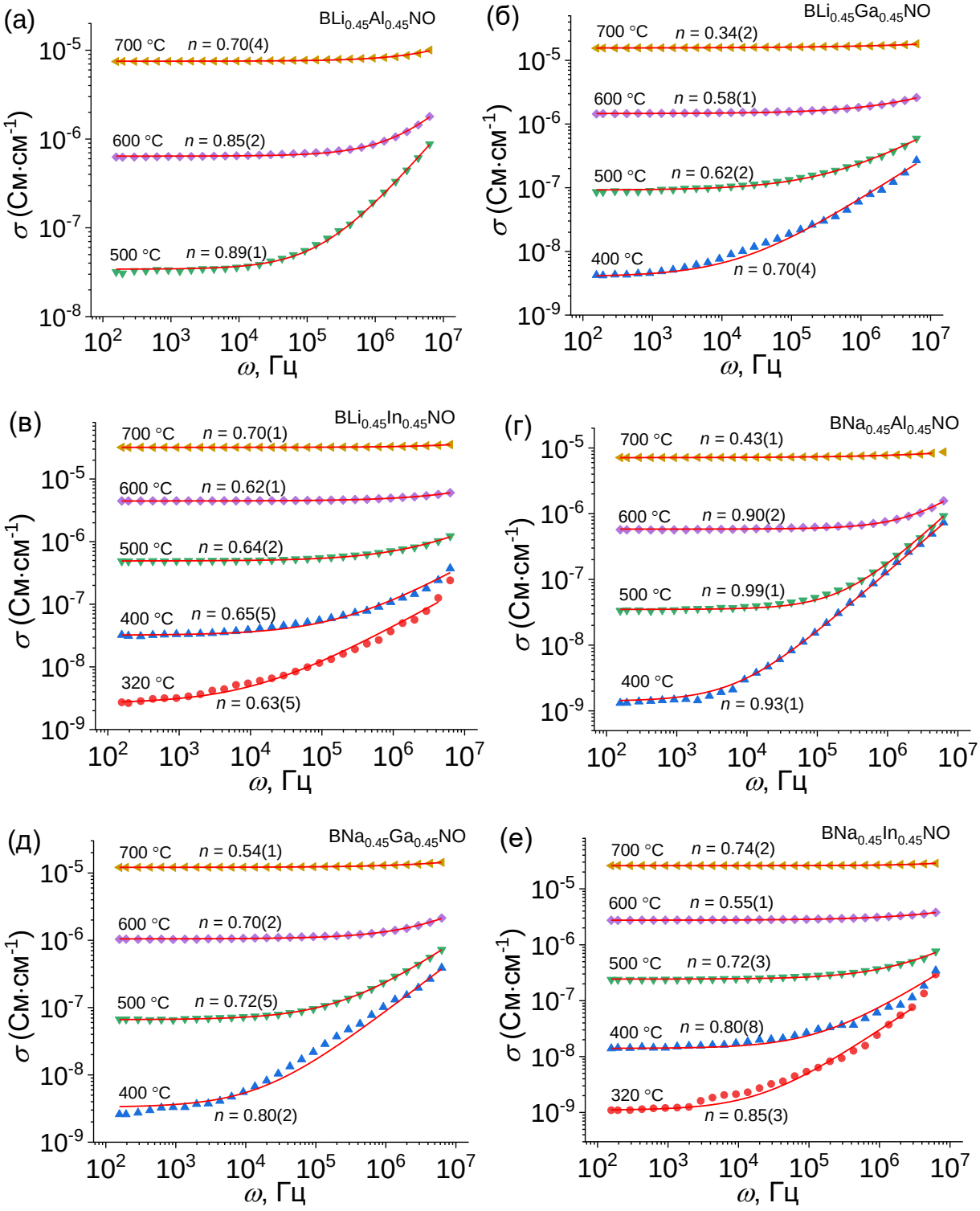


Рисунок Б26 – Частотные зависимости проводимости для (а-в) $Bi_{1.3}Li_{0.45}(Al/Ga/In)_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и (г-е) $Bi_{1.3}Na_{0.45}(Al/Ga/In)_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ (красная линия – моделирование зависимости по формуле Йоншера)

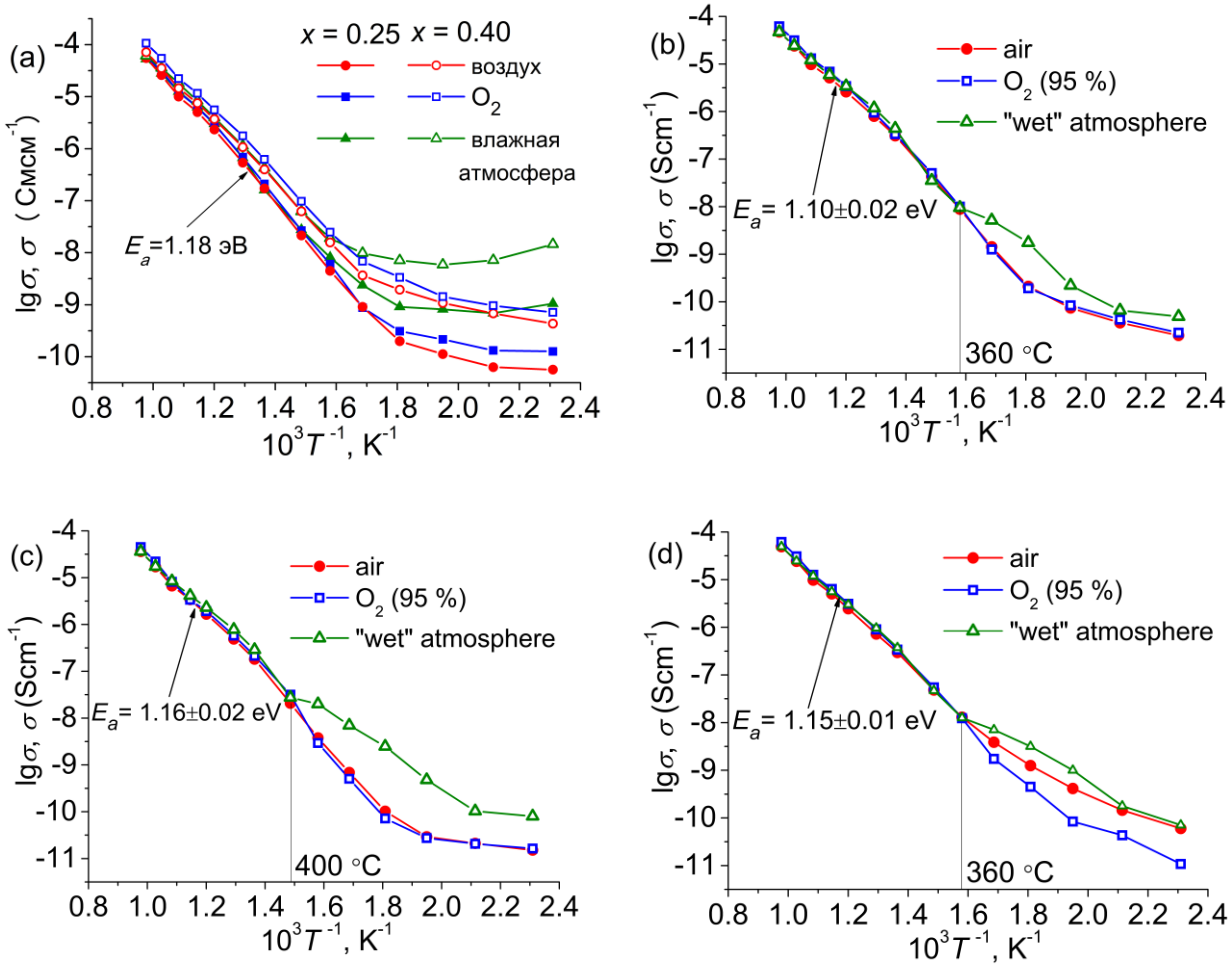


Рисунок Б27 – Зависимость проводимости (1 кГц) от обратной температуры для (a) $BiMg_{0.9-x}Li_xNbO$ на воздухе и для (b) $BMg_{0.75}Na_{0.25}NO$, (c) $BMg_{0.65}Na_{0.25}NO$, (d) $BMg_{0.50}Na_{0.40}NO$ на воздухе, в кислороде и во влажной атмосфере

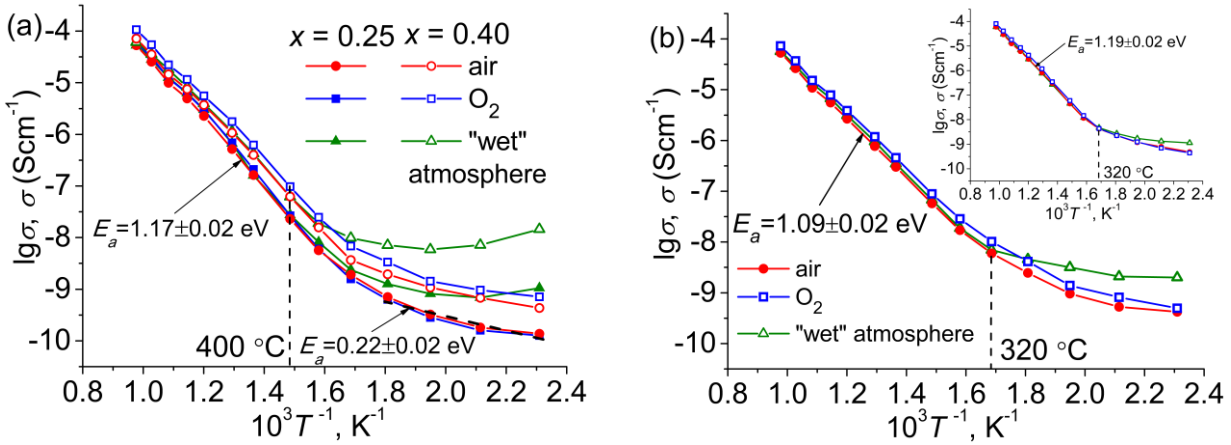


Рисунок Б28 – Зависимость проводимости (1 кГц) от обратной температуры для (a) $BMg_{0.9-x}Li_xNO$ и для (b) $B_{1.4}RE_{0.1}Mg_{0.5}Li_{0.4}NO$ (*RE* – Eu, Ho (вставка)) на воздухе, в кислороде и во влажной атмосфере

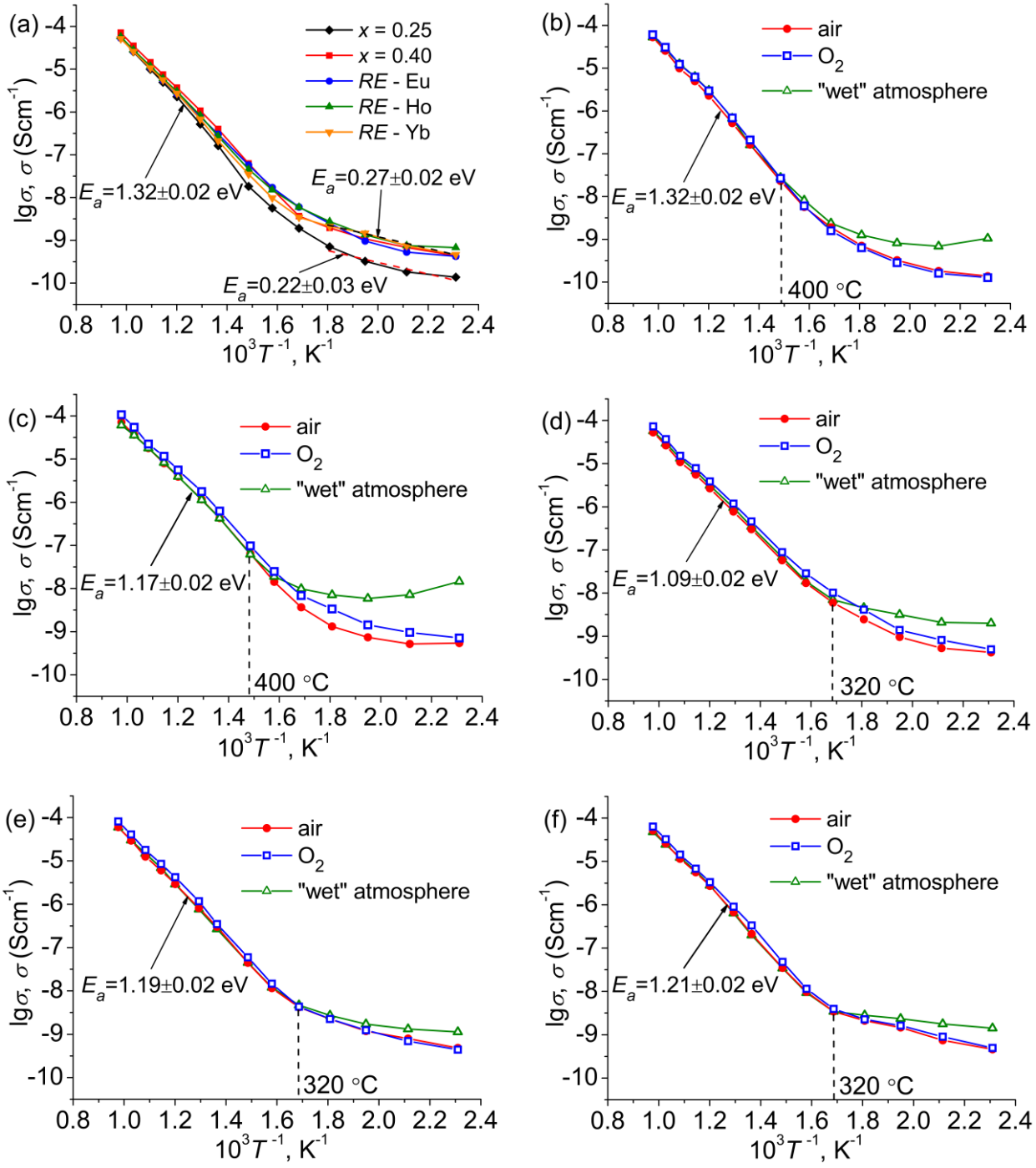


Рисунок Б29 – Зависимость проводимости (1 кГц) от обратной температуры для (a) $BMg_{0.9-x}Li_xNO$ и $B_{1.4}RE_{0.1}Mg_{0.5}Li_{0.4}NO$ на воздухе; для образцов с (b) x = 0.25, (c) x = 0.40, (d) *RE* – Eu, (e) *RE* – Ho, (f) *RE* – Yb на воздухе, в кислороде и во влажной атмосфере

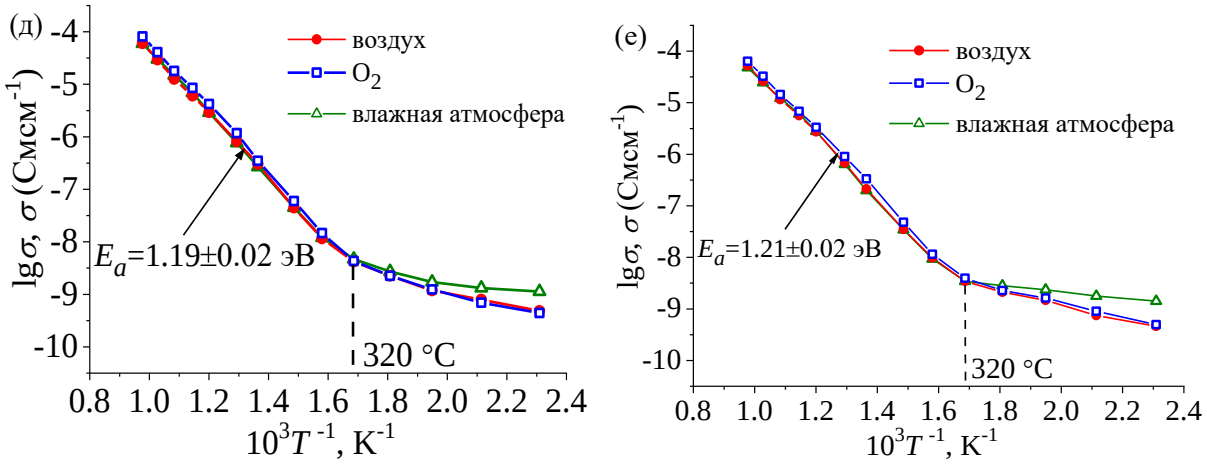


Рисунок Б30 – Зависимости проводимости от обратной температуры на воздухе, в кислороде и во влажной атмосфере для (д) $Bi_{1.4}Ho_{0.1}LiMgNbO$ и (е) $Bi_{1.4}Yb_{0.1}LiMgNbO$ при 1 кГц

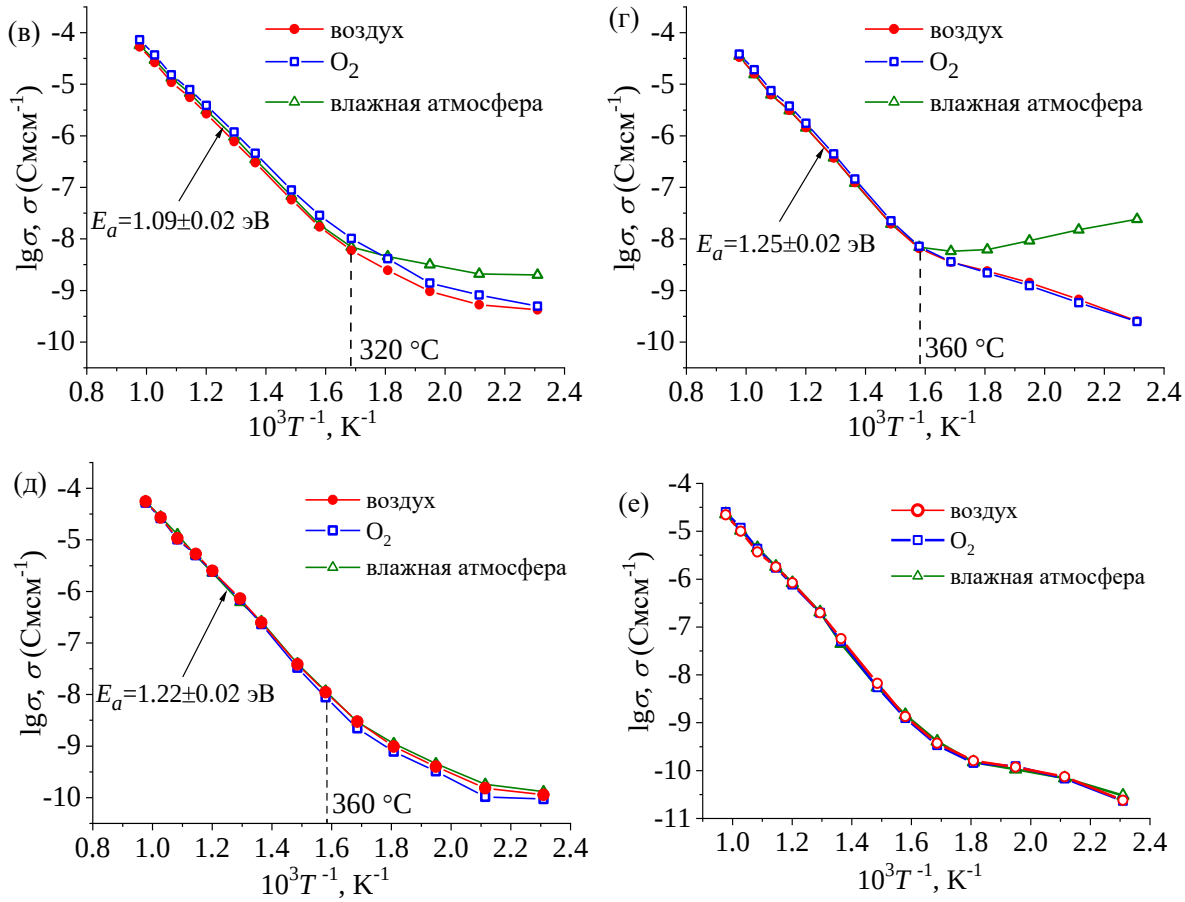


Рисунок Б31 – Зависимости проводимости от обратной температуры на воздухе, в кислороде и во влажной атмосфере для $Bi_{1.5-x}Eu_xLiMgNbO$ с (в) $x = 0.1$, (г) $x = 0.3$ и для $Bi_{1.5-x}Eu_xNaMgNbO$ с (д) $x = 0.1$, (е) $x = 0.3$ при 1 кГц

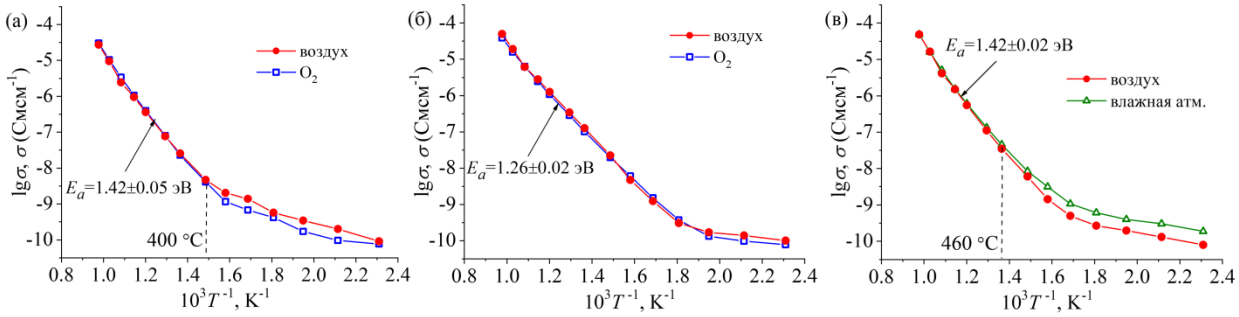


Рисунок Б32 – Зависимость проводимости на постоянном токе от обратной температуры для (а) $Bi_{1.5}Ga_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ и (б) $Bi_{1.5}In_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ на воздухе и в атмосфере кислорода, для (в) $Bi_{1.5}Al_{0.4}Mg_{0.5}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ на воздухе и влажной атмосфере

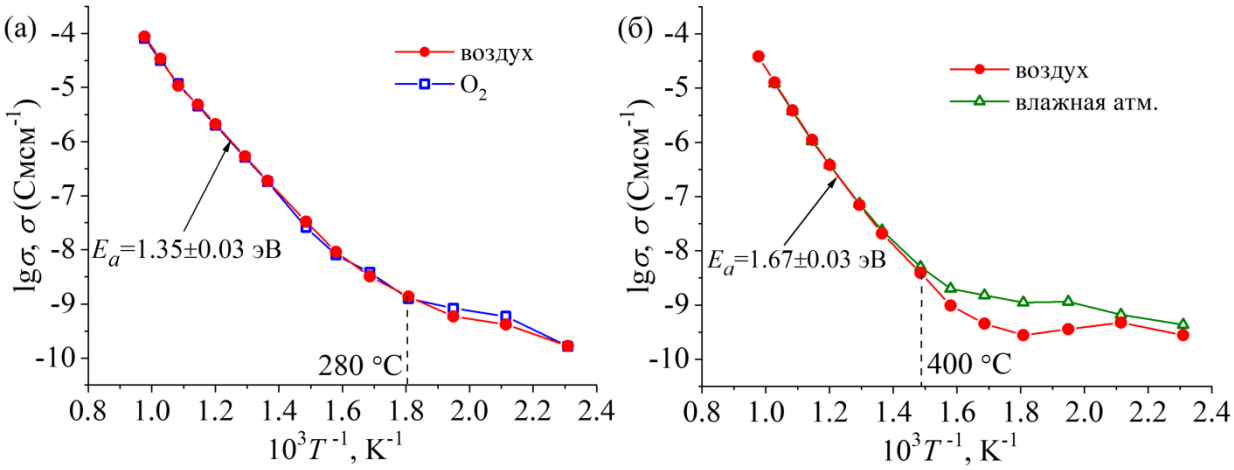
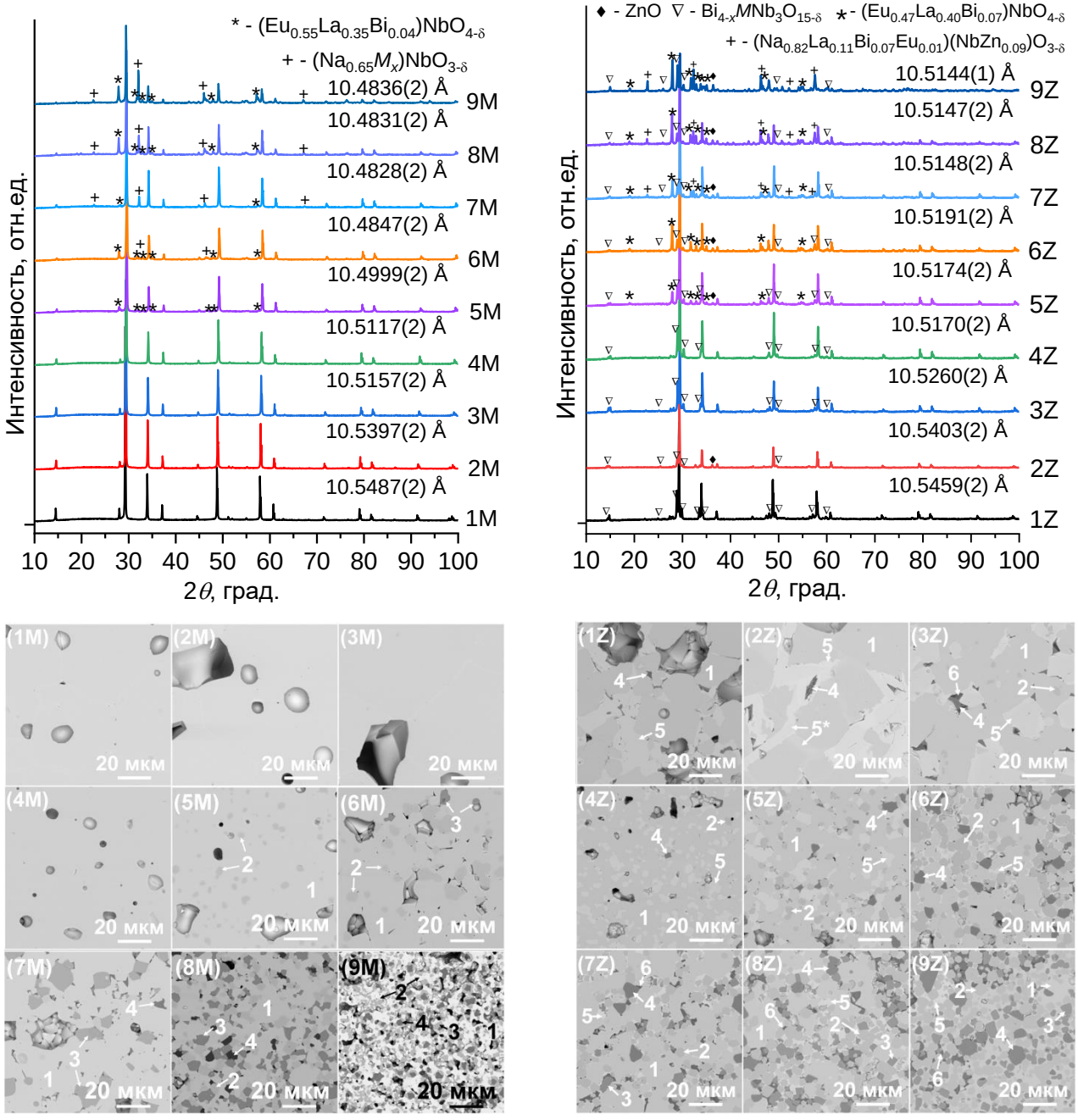


Рисунок Б33 – Зависимость проводимости на постоянном токе от обратной температуры для (а) $Bi_{1.3}Li_{0.45}In_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ на воздухе и в атмосфере кислорода и (б) для $Bi_{1.3}Na_{0.45}Ga_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ на воздухе и во влажной атмосфере

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(а) $(Bi,Li,Na,La,Eu)_{1.9}(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{7-\delta}$ (б) $(Bi,Li,Na,La,Eu)_{1.9}(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_{7-\delta}$



1 – пирохлор (*Fd*-3*m*)
2 – $(Eu_{0.55}La_{0.35}Bi_{0.04})NbO_{4-\delta}$ (*I*12/*c*1)
3 – $Na_{0.65}M_xNbO_{3-\delta}$ (*Pm*-3*m*)
4 – $Mg_{2.80}Nb_2O_{8-\delta}$

1 – пирохлор (*Fd*-3*m*)
2 – $(Eu_{0.6}La_{0.4-x}M_x)NbO_4$ (*I*12/*c*1)
3 – $Na_{0.65}M_xNbO_{3-\delta}$ (*Pm*-3*m*)
4 – ZnO (*P*63*mc*)
5 – $Bi_{4-x}MNb_3O_{15-\delta}$ (*C*12/*c*1)
5* – $Bi_{2.56-x}Na_{0.44-y}Nb_2O_{9-\delta}$ (*A*21*am*)
6 – Nb_2O_5

Рисунок В1 – Рентгенограммы и СЭМ микрофотографии в режиме упруго-отраженных электронов для содопированных (а) Mg- и (б) Zn-замещенных ниобатов висмута

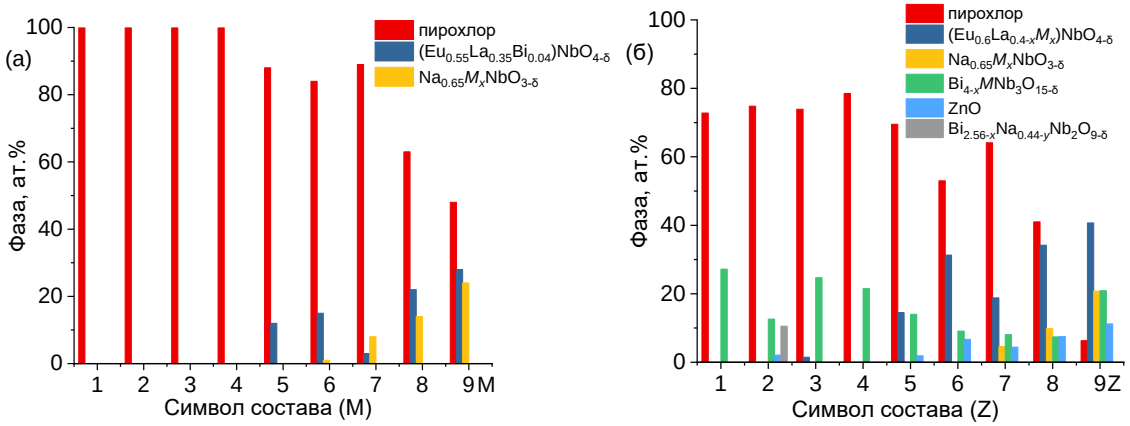


Рисунок В2 – Атомное соотношение фаз (%) в образцах по данным структурного анализа для (а) 1-9M и (б) 1-9Z

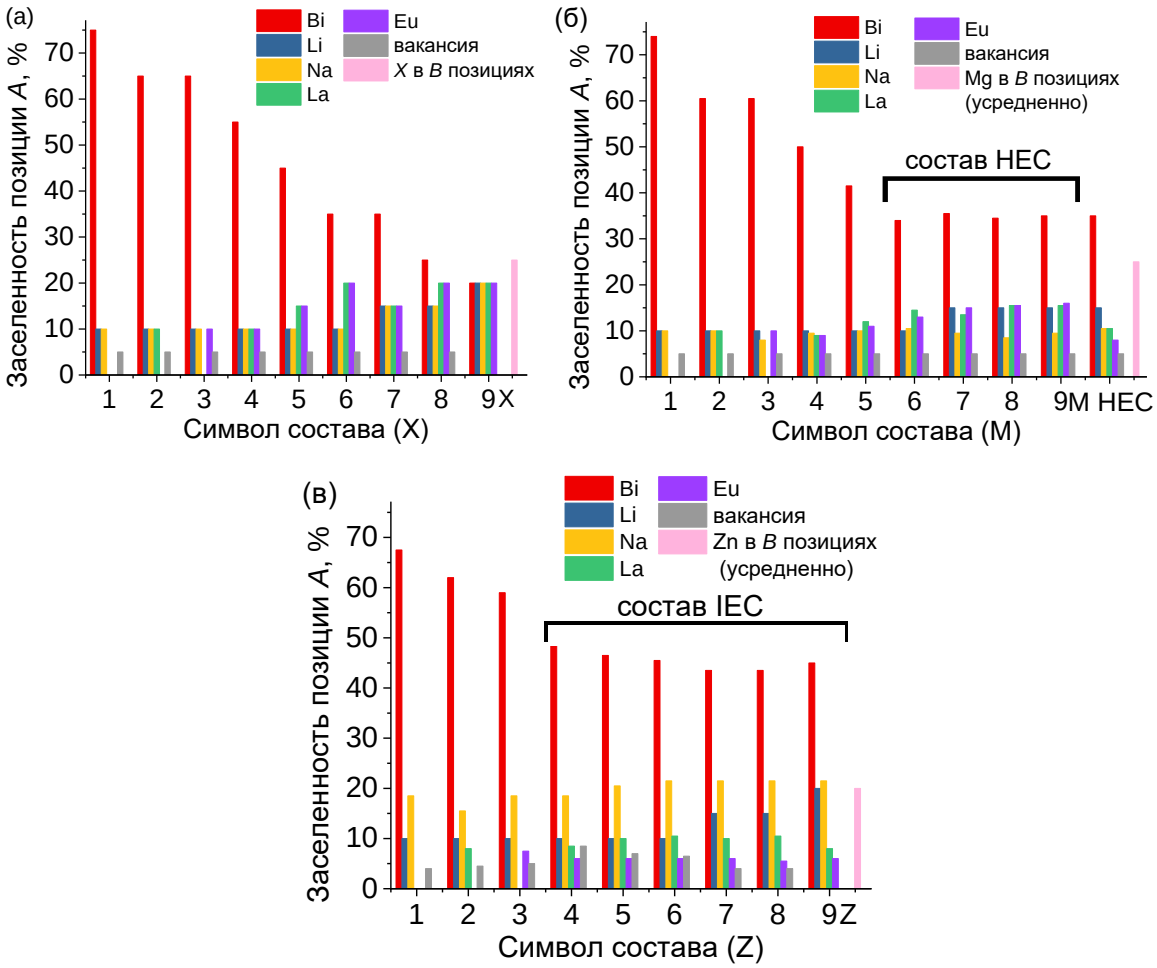


Рисунок В3 – (а) Теоретический и (б, в) локальный состав образцов по ЭДС СЭМ анализу для (б) Mg- и (в) Zn-содержащих замещенных ниобатов висмута. Содержание лития на рисунках (б, в) представлены как в теоретически заданных составах, содержание катионов и вакансий в позициях *A* записано в пересчете на исходно заданный индекс по ниобию равный 1.5

Таблица В1 – Структурные параметры фаз пирохлора для 1-4M, 1-5Z*

Атом	Позиция	*x*	*y*	*z*	B_{iso}, Å^2	Заселенность
1M – $(Bi_{1.5}Li_{0.2}Na_{0.2}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$; R_p = 3.01 %; R_{wp} = 4.55 %; χ^2 = 7.00; *a* = 10.5487(2) Å						
Bi/Li/Na	96*g*	0.019(2)	0.019(2)	-0.025(1)	2.9(3)	0.75/0.10/0.10
Nb/Mg	16*d*	0.500	0.500	0.500	3.3(1)	0.75/0.25
O	48*f*	0.125	0.125	0.4323(7)	1.4(3)	1.00
O'	8*a*	0.125	0.125	0.125	0.9(9)	0.70
2M – $(Bi_{1.3}Li_{0.2}Na_{0.2}La_{0.2}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$; R_p = 3.32 %; R_{wp} = 5.53 %; χ^2 = 9.30; *a* = 10.5397(2) Å						
Bi/Li/Na/La	96*g*	0.016(4)	0.016(4)	-0.023(3)	4.1(6)	0.65/0.10/0.10/0.10
Nb/Mg	16*d*	0.500	0.500	0.500	2.7(1)	0.75/0.25
O	48*f*	0.125	0.125	0.4359(8)	1.4(3)	1.00
O'	8*a*	0.125	0.125	0.125	1.7(9)	0.70
3M – $(Bi_{1.3}Li_{0.2}Na_{0.2}Eu_{0.2}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$; R_p = 2.38 %; R_{wp} = 3.73 %; χ^2 = 4.72; *a* = 10.5157(2) Å						
Bi/Li/Na/Eu	96*g*	0.021(1)	0.021(1)	–0.0207(8)	1.3(3)	0.65/0.1/0.1/0.1
Nb/Mg	16*d*	0.5	0.5	0.5	2.7(1)	0.75/0.25
O	48*f*	0.125	0.125	0.4282(8)	1.2(3)	1.00
O'	32*e*	0.130(8)	0.130(8)	0.130(8)	1.2(9)	0.70
4M – $(Bi_{1.1}Li_{0.2}Na_{0.2}La_{0.2}Eu_{0.2}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.7}$; R_p = 3.57 %; R_{wp} = 5.80 %; χ^2 = 10.6; *a* = 10.5115(2) Å						
Bi/Li/Na/Eu	96*h*	0	0.022(1)	–0.022(1)	3.6(3)	0.55/0.1/0.1/0.1
Nb/Mg	16*d*	0.5	0.5	0.5	2.3(1)	0.75/0.25
O	48*f*	0.125	0.125	0.430(1)	1.2(3)	1.00
O'	32*e*	0.127(8)	0.127(8)	0.127(8)	1.0(9)	0.70
1Z* – $(Bi_{1.41}Li_{0.215}Na_{0.215}Zn_{0.16})(Zn_{0.38}Nb_{1.62})O_{6.919}$; R_p = 3.76 %; R_{wp} = 5.57 %; χ^2 = 5.08; *a* = 10.5401(2) Å						
Bi/Li/Na/Zn	96*h*	0.023(2)	0.023(2)	-0.021(9)	3.1(2)	0.705/0.108/0.108/0.08
Nb/Zn	16*d*	0.500	0.500	0.500	2.7(1)	0.81/0.19
O	48*f*	0.125	0.125	0.4323(7)	0.4(3)	1.00
O'	32*e*	0.148(5)	0.148(5)	0.148(5)	0.5(9)	0.919
2Z* – $(Bi_{1.36}Li_{0.2}Na_{0.33}\square_{0.11})(Zn_{0.49}Nb_{1.51})O_{6.56}$; R_p = 3.51 %; R_{wp} = 5.16 %; χ^2 = 4.40; *a* = 10.5454(1) Å						
Bi/Li/Na	96*h*	0	0.023(1)	–0.023(1)	1.4(1)	0.68/0.1/0.165
Nb/Zn	16*d*	0.5	0.5	0.5	3.2(1)	0.755/0.245
O	48*f*	0.125	0.125	0.421(1)	0.9(3)	1.00
O'	32*e*	0.133(8)	0.133(8)	0.133(8)	1.0(9)	0.56
3Z* – $(Bi_{1.11}Li_{0.2}Na_{0.4}La_{0.15}\square_{0.14})(Zn_{0.47}Nb_{1.53})O_{6.49}$; R_p = 4.09 %; R_{wp} = 6.00 %; χ^2 = 5.57; *a* = 10.5352(2) Å						
Bi/Li/Na/La	96*h*	0	0.025(1)	–0.025(1)	2.4(1)	0.555/0.1/0.2/0.075
Nb/Zn	16*d*	0.5	0.5	0.5	2.6(1)	0.765/0.235
O	48*f*	0.125	0.125	0.433(1)	2.7(3)	1.00
O'	32*e*	0.135(6)	0.135(6)	0.135(6)	3.1(9)	0.49
4Z* – $(Bi_{1.12}Li_{0.21}Na_{0.41}Eu_{0.15}\square_{0.11})(Zn_{0.45}Nb_{1.55})O_{6.55}$; R_p = 3.69 %; R_{wp} = 5.47 %; χ^2 = 4.75; *a* = 10.5170(2) Å						
Bi/Li/Na/Eu	96*h*	0	0.017(1)	–0.017(1)	2.4(1)	0.56/0.105/0.205/0.075
Nb/Zn	16*d*	0.5	0.5	0.5	3.7(1)	0.775/0.225
O	48*f*	0.125	0.125	0.435(1)	1.2(3)	1.00
O'	32*e*	0.134(6)	0.134(6)	0.134(6)	3.2(9)	0.55
5Z* – $(Bi_{1.02}Li_{0.21}Na_{0.46}La_{0.16}Eu_{0.12}\square_{0.03})(Zn_{0.42}Nb_{1.58})O_{6.65}$; R_p = 3.38%; R_{wp} = 4.78%; χ^2 = 3.57; *a* = 10.5200(2) Å						
Bi/Li/Na/La/Eu	96*h*	0	0.017(1)	–0.017(1)	3.1(1)	0.51/0.105/0.23/0.08/0.06
Nb/Zn	16*d*	0.5	0.5	0.5	3.2(1)	0.79/0.21
O	48*f*	0.125	0.125	0.435(1)	2.8(3)	1.00
O'	32*e*	0.134(6)	0.134(6)	0.134(6)	1.9(9)	0.65

B_{iso} – изотермический параметр Дебая-Веллера, ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1.54056 Å, *T* = 20 °C, пространственная группа $Fd\bar{3}m$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$, *Z* = 8)

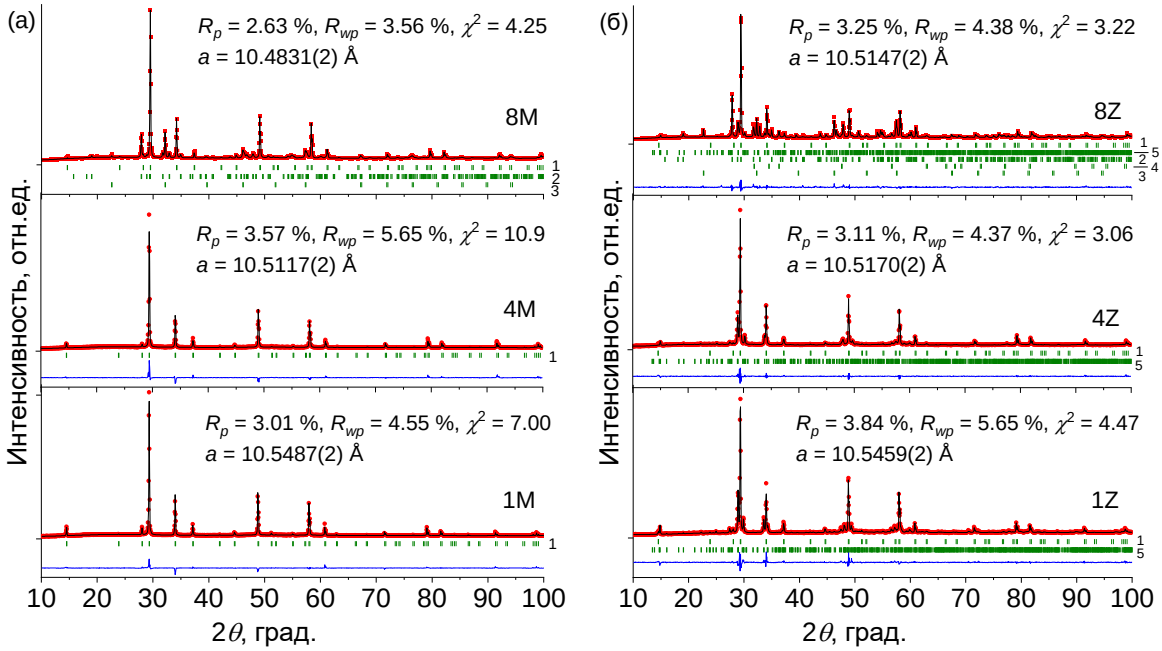


Рисунок В4 – Результаты обработки рентгенограмм по методу Ритвельда для 1X, 4X и 8X: цифры рядом с позициями Брэгга соответствуют фазам, представленным в таблице Е2

Таблица В2 – Составы, величины конфигурационной энтропии, результаты СЭМ EDX анализа и размер агломератов фазы пирохлора по уравнению Шеррера для 1-5Z*

Символ	Состав	$S_{конф}$, R	Состав фаз по EDX анализу	Размер агломератов фазы пирохлора, нм
1Z*	$(Bi_{1.3}Li_{0.2}Na_{0.2})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.4}$	0.73	$Bi_{1.31}(Li_{0.2})Na_{0.24}Zn_{0.52}Nb_{1.5}O_{6.919}$	85
2Z*	$(Bi_{1.4}Li_{0.2}Na_{0.2}\square_{0.2})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.55}$	0.71	$^1Bi_{1.35}(Li_{0.2})Na_{0.33}Zn_{0.49}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ $^2Bi_{3.82}(Li_{0.2-x})Na_{0.31}Zn_{0.67}Nb_3O_{14-\delta}$	86
3Z*	$(Bi_{1.15}Li_{0.2}Na_{0.3}La_{0.15}\square_{0.2})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.45}$	1.03	$^1Bi_{1.09}(Li_{0.2})Na_{0.39}La_{0.15}Zn_{0.46}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ $^2Bi_{3.22}(Li_{0.2-x})Na_{0.41}La_{0.26}Zn_{0.74}Nb_3O_{14-\delta}$ ^3ZnO	75
4Z*	$(Bi_{1.15}Li_{0.2}Na_{0.3}Eu_{0.15}\square_{0.2})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.45}$	1.03	$^1Bi_{1.09}(Li_{0.2})Na_{0.40}Eu_{0.15}Zn_{0.44}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ $^2Bi_{3.43}(Li_{0.2-x})Na_{0.33}Eu_{0.31}Zn_{0.62}Nb_3O_{14-\delta}$ ^3ZnO $^4Nb_2O_5$	85
5Z*	$BiLi_{0.2}Na_{0.35}La_{0.17}Eu_{0.12}Zn_{0.45}Nb_{1.5}O_{6.41}$	1.26	$^1Bi_{0.97}(Li_{0.2})Na_{0.44}La_{0.15}Eu_{0.11}Zn_{0.40}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ $^2Bi_{3.27}(Li_{0.2-x})Na_{0.46}La_{0.25}Eu_{0.20}Zn_{0.62}Nb_3O_{14-\delta}$ ^3ZnO $^4Nb_2O_5$	72
6Z*	$Bi_{0.9}Li_{0.2}Na_{0.4}La_{0.2}Eu_{0.12}Zn_{0.4}Nb_{1.5}O_{6.28}$	1.31	$^1Bi_{0.88}(Li_{0.2})Na_{0.46}La_{0.19}Eu_{0.12}Zn_{0.38}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ $^5Na_{0.86}La_{0.10}Eu_{0.20}Zn_{0.09}Zn_{0.08}NbO_{3-\delta}$ $^6Eu_{0.50}La_{0.34}Bi_{0.07}NbO_{4-\delta}$	74

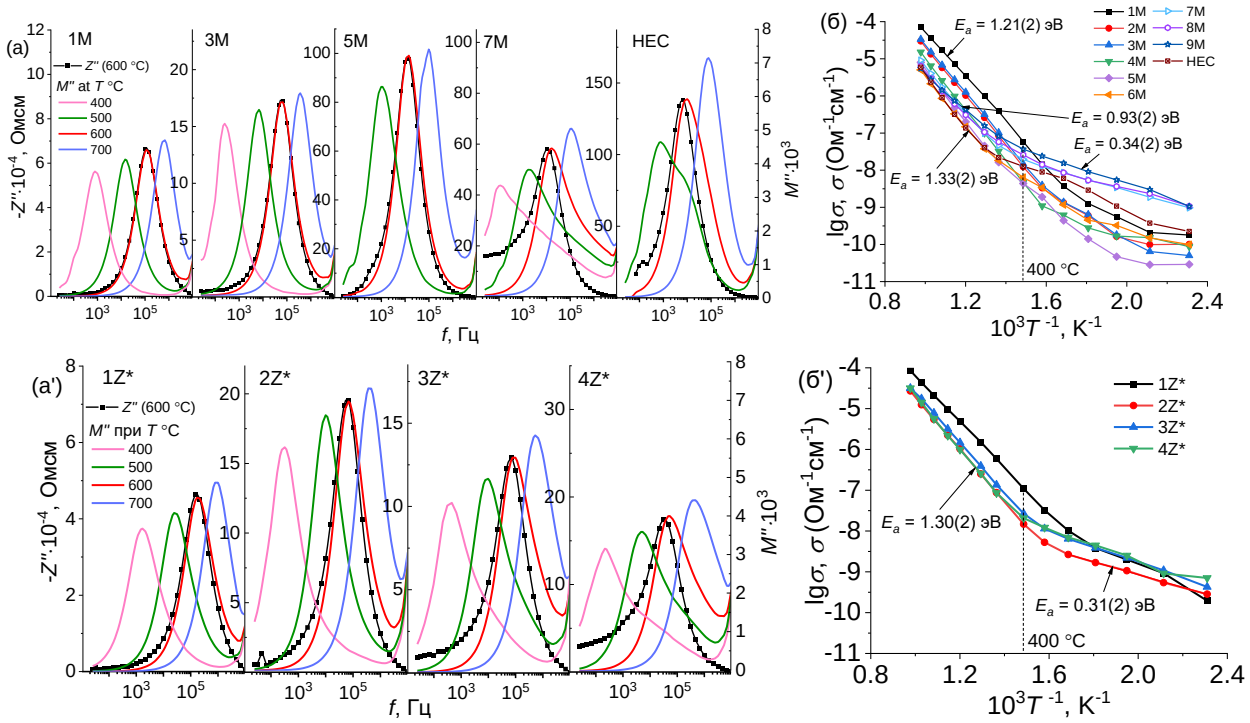


Рисунок В5 – (а, а') Частотные зависимости мнимой составляющей импеданса (-Z'') и электрического модуля (M'') при различных температурах, (б, б') зависимость проводимости от обратной температуры при 1 кГц для (а, б) 1-9М и НЕС и (а', б') 1-4Z*

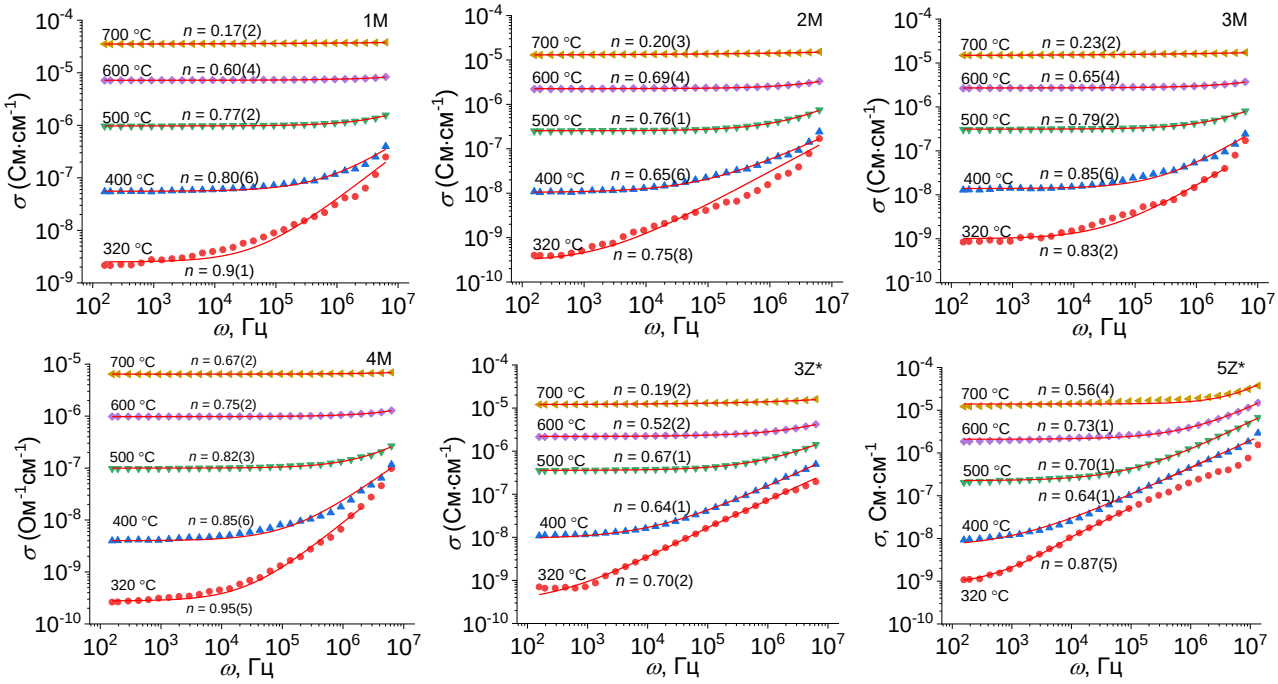


Рисунок В6 – Частотные зависимости проводимости, смоделированные по уравнению Йоншера, для 1-4М, 3Z* и 5Z*