

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Харитоновна Елена Петровна

**Фазообразование, полиморфизм и свойства кислородпроводящих
молибдатов и вольфраматов со структурой, близкой к
флюоритовой**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва – 2024

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

- Научный консультант** – **Воронкова Валентина Ивановна**, доктор физико-математических наук, профессор
- Официальные оппоненты** – **Клечковская Вера Всеволодовна**, доктор физико-математических наук, профессор, Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова Курчатовского комплекса «Кристаллография и фотоника» НИЦ Курчатовский институт, главный научный сотрудник
- Политова Екатерина Дмитриевна**, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук», лаборатория функциональных нанокompозитов, главный научный сотрудник
- Стефанович Сергей Юрьевич**, доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов, профессор

Защита диссертации состоится «19» сентября 2024 г. в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.013.3 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: г. Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 2, физический факультет, ауд. ЦФА

E-mail: malyshkinaia@my.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/013.3/2997>

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

И.А. Малышкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Поиск и исследование новых материалов, обладающих уникальными физическими свойствами, является одной из ключевых задач современной физики и химии твердого тела. Создание новых материалов актуально для поддержки критических технологий, связанных с энергетикой, экологией, микроэлектроникой.

Кислородпроводящие материалы привлекают внимание исследователей в связи с возможностью их практического применения в высокотемпературных топливных элементах, в газовых сенсорах, в качестве катализаторов, в медицине в качестве рентгеноконтрастных средств и других приложениях. Некоторые кислородпроводящие сложные оксиды дополнительно являются также протонными проводниками, что расширяет область их практического использования. Изучение соединений с кислородной проводимостью представляет значительный научный интерес с точки зрения установления взаимосвязей состав-структура-свойства. Несмотря на довольно большое число работ, посвященных кислородпроводящим соединениям, количество известных в настоящее время структур, допускающих возможность высокой кислородной проводимости невелико – это материалы со структурой на основе флюорита, перовскита, пироклора, апатита, молибдата лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и фаз Ауривиллиуса.

Разупорядоченность структуры кислородпроводящих оксидов часто приводит к возникновению в них сложного полиморфизма. При изменении температуры в соединениях наблюдаются фазовые переходы, число которых может зависеть не только от кристаллической структуры, но и от температурной предыстории образца и параметров изменения температуры. Сложный полиморфизм кислородпроводящих оксидов является препятствием для их практического использования, однако при правильном подборе замещений в катионной подрешетке полиморфизм может быть подавлен, и высокотемпературная фаза, обладающая обычно наиболее высокой кислородной проводимостью, может быть стабилизирована при комнатной температуре. В большинстве литературных источников внимание главным образом привлечено стабилизации высокотемпературной фазы кислородпроводящих оксидов и исследованию ее проводимости. Самому явлению полиморфизма и свойствам низкотемпературных фаз, как правило, не уделяется должного внимания. Вместе с тем изучение полиморфизма кислородпроводящих оксидов, а также исследование влияния примесей на фазовые переходы и свойства всех структурных модификаций, может стать одним из ключевых моментов в понимании взаимосвязей между составом, структурой и свойствами соединений с кислородной проводимостью.

В настоящей работе рассмотрены четыре семейства кислородпроводящих соединений, имеющих в структуре флюоритовые фрагменты или близкое к флюориту разупорядочение структуры. Соединения со структурами Vt_2O_3 и $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ относятся к структурному типу флюорита. Высокая кислородная

проводимость оксида висмута Bi_2O_3 обусловлена наличием большого числа собственных вакансий в кислородной подрешетке, однако вследствие сильного разупорядочения структуры в соединении наблюдается сложная последовательность фазовых переходов. Экстремально высокой кислородной проводимостью (близкой к $10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$) обладает только высокотемпературная кубическая фаза. По литературным данным указанная фаза может быть получена при комнатной температуре введением примесей, но в большинстве случаев полученные кубические соединения оказываются термически нестабильными и деградируют в фазы с более низкой симметрией при повышении температуры. Известно, что двойное допирование Bi_2O_3 вольфрамом и редкоземельными катионами Er и Dy приводит к стабилизации кубической фазы при комнатной температуре и эта фаза не разрушается при нагревании. Однако области твердых растворов, где был обнаружен данный эффект оказались довольно узкими. Отметим, что в двойных системах с вольфрамом $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Er}$) не образуются кубических соединений за исключением составов, близких к оксиду Ln_2O_3 . В то же время кубические фазы $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) и $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) найдены в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ с крупными лантаноидами и молибденом. Можно полагать, что в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) соединения с кубической структурой будут формироваться также успешно, более интенсивно, чем в системах с вольфрамом. По этой причине исследование фазообразования соединений со структурой Bi_2O_3 в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ в сравнении с системами $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) представляет значительный интерес.

В отличие от соединений на основе Bi_2O_3 , кубические редкоземельные семейства $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ с удвоенной флюоритоподобной элементарной ячейкой не имеют собственных вакансий по кислороду. Однако в структуре этих соединений присутствует избыточный кислород в междоузельных полостях, что предполагает его слабую связь в структуре и соответственно легкую миграцию. В литературе имеются предположения о смешанном электрон-кислородном характере проводимости соединений со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$. Данные о составе этих соединений противоречивы, физические свойства практически не изучены.

В фазах Ауривиллиуса флюоритовые слои Bi_2O_2 чередуются со перовскитоподобными слоями различной толщины и состава. В настоящей работе основное внимание было уделено однослойным фазам Ауривиллиуса Bi_2MeO_6 ($\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}, \text{V}$) и некоторым смешаннослойным соединениям этого семейства. Известно, что однослойные фазы Ауривиллиуса обладают наилучшими кислородпроводящими свойствами в семействе, однако сведения о полиморфизме данных соединений не полны. Слабо исследованы электрические свойства допированных соединений на основе Bi_2MoO_6 и Bi_2WO_6 .

Молибдат лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ не является флюоритоподобным соединением и не имеет в структуре флюоритовых фрагментов, но разупорядочение его кислородной подрешетки и наличие собственных

вакансий по кислороду близко к тому, что наблюдается для соединений на основе Vi_2O_3 . Соответственно, как и в случае Vi_2O_3 , особенностями данного семейства является сложный полиморфизм и возможность стабилизации кубической кислородпроводящей фазы при допировании. Несмотря на большое число работ, посвященных различным замещениям, их растворимость в структуре молибдата лантана невысока и твердые растворы ограничены. Полиморфизм беспримесных и допированных соединений со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, изучен слабо.

Цель работы. Изучение фазообразования полиморфизма и проводимости кислородпроводящих соединений в семействах Vi_2O_3 , $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и фаз Ауривиллиуса. Установление взаимосвязей между составом соединений, их физическими свойствами и атомным строением.

Задачи исследования:

- Исследование фазообразования и синтез соединений со структурой Vi_2O_3 в тройных системах $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$). Определение границ твердых растворов и симметрии получившихся фаз.

- Исследование фазообразования и синтез соединений $\text{Vi}_2\text{Me}'_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me}' = \text{W}, \text{Mo}, \text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$), $\text{Vi}_2\text{Me}'_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me}' = \text{W}, \text{Mo}, \text{Ge}$), $\text{Vi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{Me}_x\text{W}_3\text{O}_{30-\delta}$ ($\text{Me} = \text{In}, \text{Ga}$), $\text{Vi}_7\text{Ti}_4\text{MeO}_{21}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}$), $\text{MeVi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$), $\text{MeVi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$), со структурой фаз Ауривиллиуса.

- Исследование фазообразования и синтез флюоритоподобных соединений со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ в двойных системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$). Установление точного состава кубических флюоритоподобных соединений. Синтез соединений на основе $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, допированных $\text{W}, \text{Nb}, \text{V}, \text{Zr}, \text{Sr}, \text{Pb}$ и Ca .

- Исследование фазообразования и синтез допированных соединений со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ для составов $\text{La}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Me} = \text{Bi}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{O}_9$ ($\text{Me} = \text{W}, \text{V}, \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Zn}$) и составов в тройных системах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)

- Исследование влияния замещений на полиморфизм соединений семейств Vi_2O_3 , $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и фаз Ауривиллиуса.

- Определение границ термической устойчивости допированных соединений со структурой Vi_2O_3 .

- Изучение диэлектрических свойств и проводимости синтезированных в работе соединений при изменении температуры.

- Установление закономерностей между составом, параметрами структуры и проводящими свойствами в соединениях структурных типов Vi_2O_3 , $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и фаз Ауривиллиуса.

Научная новизна:

- Большинство допированных соединений, полученных в указанных выше двойных и тройных системах, были синтезированы и исследованы в данной работе впервые.

- Особенностью фазообразования соединений со структурой Bi_2O_3 в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) с молибденом являются широкие поля стабильности соединений с тетрагональной и кубической структурой.

- Две области стабильности кубических соединений с флюоритовой кубической структурой Bi_2O_3 формируются в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MeO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) при повышенной (фаза δ) и пониженной (фаза δ') концентрации висмута.

- В кубических образцах $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}, x + y + z = 1$) с высоким содержанием висмута ($x > 0.75$) закон Аррениуса для проводимости выполняется только в низкотемпературной области. В высокотемпературной области проводимость подчиняется закону Фогеля-Таммана-Фулчера.

- Кубические образцы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ со структурой δ' - Bi_2O_3 обладают гигроскопическими свойствами и во влажной атмосфере проявляют способность к протонной проводимости.

- Соединения Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6 оказались подобными не только по своему строению, но и по числу наблюдающихся фаз и последовательности фазовых переходов.

- Гетеровалентное допирование Bi_2WO_6 катионами Nb, Ta и Sb приводит к исчезновению высокотемпературного реконструктивного фазового перехода и стабилизации низкотемпературных ромбических фаз вплоть до температуры плавления. Допированные ниобием и сурьмой монокристаллы Bi_2WO_6 не разрушаются при их нагреве и охлаждении, в отличие от беспримесных монокристаллов Bi_2WO_6 .

- Флюоритоподобные соединения со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ в двойных системах $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ и $\text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ являются фазами переменного состава, который может быть записан как $(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x(\text{MoO}_3)_{1-x}$, где $x = 0.43 - 0.47$ для $\text{Ln} = \text{Nd}$, и $x = 0.45 - 0.47$ для $\text{Ln} = \text{Pr}$.

- Гетеровалентное замещение Nd^{3+} двухвалентными катионами Ca, Sr, Pb и Mo^{6+} пятивалентными катионами ванадия и ниобия приводит к высвобождению кислорода из межузельных полостей структуры, что в свою очередь приводит к уменьшению кислородной проводимости. Пустые полости могут быть заполнены водой, что обуславливает появление гигроскопических свойств у допированных соединений со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$.

- В тройных системах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) обнаружены широкие поля кристаллизации соединений со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Размер областей существования твердых растворов зависит от ионного радиуса редкоземельного катиона.

- В двойной системе $\text{Nd}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{W}_{2x}\text{O}_9$ при $x = 0.07 - 0.5$ были получены изоструктурные $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ соединения, не содержащие лантан или празеодим, что ранее не наблюдалось.

- Показано, что высокотемпературная кубическая фаза $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и кубическая фаза $\beta_1\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, образующаяся при комнатной температуре при допировании, имеют близкую симметрию, но различаются по структуре и свойствам. При нагреве и охлаждении стабилизированных кубических образцов в них наблюдается обратимый фазовый переход 1 рода $\beta_1 \rightarrow \beta$, что подтверждается данными дифференциальной сканирующей калориметрии.

- Обнаружено, что изменение механизма проводимости от уравнения Аррениуса к уравнению Фогеля-Таммана-Фулчера наблюдается не только в допированных соединениях со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ при фазовом переходе $\beta_1 \rightarrow \beta$, но и в беспримесных соединениях $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) при фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta$ из моноклинной в кубическую фазу.

Практическая значимость

В работе синтезированы и исследованы соединения, относящиеся к четырем семействам кислородпроводящих материалов. Многие из полученных в работе соединений обладают высокой анионной проводимостью, что значительно расширяет класс кислородных проводников. Разработанные методы и подходы к синтезу и исследованию новых материалов, полученные данные об особенностях фазообразования, полиморфизма, проводимости, выявленные связи между составом, структурой и физическими свойствами могут быть основой для создания новых функциональных материалов с высокой анионной проводимостью и устройств на их основе. Полученные результаты по свойствам, стабильности и термической устойчивости редкоземельных и висмутсодержащих молибдатов и вольфраматов позволяют расширить область их практического применения. Экспериментальные данные, приведенные в работе, могут служить базой для теоретических расчетов с целью прогнозирования и улучшения важных для практического применения характеристик, таких как термическая устойчивость или ионная проводимость. Результаты, полученные в данной работе, могут быть использованы в научных исследованиях и в учебном процессе при подготовке и модернизации курсов, связанных с анализом структуры и свойств кристаллических материалов.

На защиту выносятся следующие положения:

- В пяти тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) формируются соединения с кубической, тетрагональной, моноклинной и ромбоэдрической симметрией. Высокотемпературная кубическая фаза $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ может быть стабилизирована в широком диапазоне концентраций примесей при совместном замещении висмута крупными лантаноидами и молибденом.

- В тройных системах $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MeO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) формируются две области кристаллизации кубических соединений с флюоритовой структурой.

- Флюоритоподобные соединения семейства $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ в двойных системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) формируются в областях гомогенности $(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x(\text{MoO}_3)_{1-x}$, где $x = 0.43 - 0.47$ для $\text{Ln} = \text{Nd}$, и $x = 0.45 - 0.47$ для $\text{Ln} = \text{Pr}$. Такая особенность фазообразования обусловлена существованием антиструктурных дефектов, взаимного замещения неодима и молибдена в структуре.

- Стабилизированная при комнатной температуре кубическая фаза $\beta_1\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ отличается от высокотемпературной кубической фазы $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ по структуре и механизму проводимости. При нагреве и охлаждении стабилизированных кубических образцов в них происходит обратимый фазовый переход 1 рода $\beta_1 \rightarrow \beta$.

- Соединения Vi_2WO_6 и Vi_2MoO_6 подобны друг другу не только по своему строению, но и по числу наблюдающихся фаз и последовательности фазовых переходов.

- Гетеровалентное допирование Vi_2WO_6 ниобием, танталом и сурьмой приводит к исчезновению высокотемпературного реконструктивного фазового перехода.

- Гетеровалентное допирование соединений со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ приводит к высвобождению кислорода из межузельных полостей структуры, что в свою очередь приводит к уменьшению кислородной проводимости. Пустые полости структуры могут быть заполнены водой, что обуславливает появление гигроскопических свойств у допированных соединений.

- Кислородная проводимость кубических образцов на основе Vi_2O_3 при высокой концентрации висмута и температурах выше 400°C может быть описана уравнением Фогеля-Таммана-Фулчера, также как проводимость высокотемпературной кубической фазы $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

- Кубические образцы $(\text{Vi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ со структурой $\delta'\text{-Vi}_2\text{O}_3$ обладают гигроскопическими свойствами и во влажной атмосфере проявляют способность к протонной проводимости.

Достоверность полученных результатов обусловлена исследованием большого числа синтезированных образцов, многие из которых объединены в серии, вследствие чего удалось проследить динамику изменения свойств соединений при последовательном изменении состава и структурных параметров. Исследование полученных в работе материалов проводилось с использованием широкого комплекса современных экспериментальных методов. Взаимная согласованность и воспроизводимость результатов, полученных на различных образцах разными методами, обеспечивает высокую степень их достоверности.

Личный вклад автора

Большинство проведенных в диссертационной работе экспериментов по синтезу поликристаллических образцов, рентгеновскому фазовому анализу, термическим исследованиям, измерениям электрических свойств керамики и монокристаллов динамическим методом, проведены автором лично или под ее руководством.

Ряд поликристаллических образцов был синтезирован совместно с с.н.с. физического факультета МГУ Е.И. Орловой.

Разработка методики синтеза монокристаллов семейств $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ и выращивание монокристаллов проведены в.н.с. физического факультета МГУ, профессором В.И. Воронковой при участии автора. Монокристаллы со структурой Vi_2WO_6 , исследованные в данной работе, получены лично автором по методике, разработанной В.И. Воронковой.

Порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Vi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_6$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$) в интервале температур 30 – 1000 °С были получены О.А. Алексеевой (Институт кристаллографии РАН) совместно с сотрудниками Института низких температур и структурных исследований им. В. Тржебятковского Польской академии наук. Обработка результатов эксперимента и интерпретация результатов проведены автором данной работы.

Импедансная спектроскопия поликристаллических образцов проводилась в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова (А.В. Мосуновым), на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова (Д. А. Беловым), в Саратовском государственном техническом университете имени Гагарина Ю.А. (Н.В. Горшковым и В.Г. Гоффманом). Обработка экспериментов по импедансной спектроскопии и интерпретация результатов проведена автором данной работы.

Проводимость синтезированного автором образца $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16.5-8}$ при разных температурах и парциальных давлениях кислорода была измерена сотрудниками института химии твердого тела Уральского отделения РАН (Л.А. Леонидов, М.В. Патракеев, О.Н. Леонидова, В.Л. Кожевников). Результаты этих измерений использованы автором для объяснения природы проводимости соединений типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, полученных в данной работе.

Структура монокристаллов семейств $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ была исследована сотрудниками Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (О.А. Алексеева, А.М. Антипин, Н.И. Сорокина и др.) Автором данной работы структурные данные были использованы для объяснения ряда полученных в работе результатов.

Химический состав ряда монокристаллов был исследован совместно с сотрудниками Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, а также с Н.Н. Кононковой, Институт геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского РАН.

Представленный в работе анализ экспериментальных данных выполнен автором лично. Обсуждение научных результатов проводилось совместно с научным консультантом и соавторами научных публикаций.

По тематике представленной диссертации под руководством автора были защищены три дипломные работы студентов (О.Г. Рудницкая, Д.С. Колесникова, А.К. Маслов, физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова).

Апробация работы проведена в ходе выступлений на следующих российских и международных научных конференциях:

XXI, XXII, XXIII Congress of the International Union of Crystallography (г. Осака, 2008; г. Мадрид, 2011; г. Квебек, 2014); 23rd, 27th, 28th European Crystallographic Meeting. (г. Левен, 2006; г. Берген, 2012, г. Варвик, 2013); XI, XII, XIII Национальная конференция по росту кристаллов. (г. Москва, 2004, 2006, 2008); 7-е, 8-е, 9-е, 10-е, 11-е, 12-е, 13-е, 14-е, 15-е Международное совещание "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела" (г. Черноголовка, 2004, 2006, 2008, 2010, 2012, 2014, 2016, 2018, 2020); V, VI, VII, VIII, IX, X Национальная кристаллохимическая конференция. (г. Казань, 2009; г. Суздаль 2011, 2013, 2016, 2018; Терскол, 2021); 6-й, 7-й, 14-й Международный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (г. Сочи, 2003, 2004, г. Ростов-на-Дону 2011); II, III, IV Международная конференция по физике кристаллов "Кристаллофизика 21-го века". (г. Москва, 2003, 2006, 2010); V, VI, VIII Национальная конференция по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования наноматериалов и наносистем. (г. Москва, 2005, 2007, 2011); 15, 16, 18, 19 International Conference on Solid State Ionics. (г. Баден-Баден, 2005; г. Шанхай, 2007; г. Варшава, 2011; г. Киото, 2013); XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. (г. Пенза, 2005; г. Санкт-Петербург, 2008; г. Москва, 2011; г. Красноярск, 2014, г. Казань, 2017; г. Екатеринбург, 2021); III Международная конференция "Фундаментальные проблемы физики". (г. Казань, 2005); Fifth International Conference on Inorganic Materials. (г. Любляна, 2006); Пятый международный семинар по физике сегнетоэластиков (г. Воронеж, 2006); XVI международное совещание "Кристаллохимия и рентгенография минералов". (г. Миасс, 2007); XXIV, XXX, XXXIII научные чтения имени академика Николая Васильевича Белова. (г. Нижний Новгород, 2008, 2011, 2014); 16 International conference on crystal growth (г. Пекин, 2010); Conference on Materials for Advanced Technologies - ISMAT 2011, (г. Сингапур, 2011); ЛАУЭ-100. Рентгеноструктурные исследования. Научная конференция. (г. Нижний Новгород, 2012); 11th, 12th European Conference on Applications of Polar Dielectrics (г. Авейро 2012, г. Вильнюс, 2014); 2012 MRS Spring Meeting (г. Сан-Франциско, 2012); 18th International Symposium on the Reactivity of Solids (г. Санкт-Петербург, 2014); 11th, 12th, 13th, 14th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, (г. Гданьск, 2014, г. Каунас, 2016, г. Минск, 2018; Словения 2021); Ломоносовские чтения (г. Москва, 2015, 2020); Шестая Международная конференция Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов (г. Москва, 2015); II, III Байкальский материаловедческий форум, (г. Улан-Удэ, 2015, 2018); 15th European Conference on Solid State Chemistry (г. Вена, 2015); International Symposium on Materials for Energy Storage &

Conversion (г. Анкара, 2015); Современные методы исследования структуры материалов и их применение в материаловедении (г. Москва, 2015); Первый Российский кристаллографический конгресс (г. Москва, 2016); XIV Международная конференция Физика диэлектриков (г. Санкт-Петербург, 2017); 21 International Conference on Solid State Ionics (г. Падуя, 2017); Advanced Nanomaterials (г. Авейро, 2018); 2nd Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference. (г. Будапешт, 2019); XIX International Meeting on Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals (г. Апатиты, 2019).

Публикации по теме диссертации

По результатам исследований, включенным в диссертацию, опубликовано 38 статей в российских и международных рецензируемых журналах. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 343 стр. Он включает 310 страниц основного текста, 240 рисунков, 30 таблиц, 367 библиографических ссылок, включая публикации автора.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность исследований, сформулирована цель и поставлены задачи диссертационной работы, показаны ее научная новизна и практическая значимость, предоставлены данные о публикациях и апробации работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен обзор литературных данных, касающихся фазообразования, структуры и основных физических свойств соединений, относящимся к семействам Bi_2O_3 , $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ и фазам Ауривиллиуса.

Во **второй главе** описаны основные методы синтеза и исследования соединений. В настоящей работе был проведен поиск кислородпроводящих соединений, относящихся к четырем семействам: Bi_2O_3 , $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, фаз Ауривиллиуса и $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, структура которых предполагает разупорядоченность атомов кислорода и возможность анионного транспорта за счет анионных вакансий либо межузельных атомов. В работе были синтезированы следующие соединения:

$\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$), $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16.5}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$), $\text{MeNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ ($\text{Me} = \text{Pb}, \text{Sr}$), $\text{Bi}_2\text{MeO}_{6-\delta}$ ($\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}, \text{V}, \text{Ge}$), $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{MeO}_{21}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}$), $\text{MeBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$) $\text{MeBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$),

соединения в двойных системах:

$\text{La}_{2-x}\text{Me}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Bi}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Me}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{Me} = \text{W}, \text{V}, \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Zn}$), $\text{Nd}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_{16.5-\delta}$ ($\text{Me} = \text{W}, \text{Nb}, \text{V}$), $\text{Nd}_{5-x}\text{Me}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16.5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Zr}$),

$\text{Bi}_2\text{Me}'_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me}' = \text{W}, \text{Mo}, \text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$), $\text{Bi}_2\text{Me}'_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me}' = \text{W}, \text{Mo}, \text{Ge}$), $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{Me}_x\text{W}_3\text{O}_{30-\delta}$ ($\text{Me} = \text{In}, \text{Ga}$),

соединения в тройных системах:

$\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$), $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), $\text{CaO} - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$.

Поликристаллические образцы, исследуемые в настоящей работе, были приготовлены методом твердофазного синтеза. Монокристаллы выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Для всех образцов был проведен рентгеновский фазовый анализ с использованием порошковых рентгеновских дифрактограмм и определены области кристаллизации соединений, относящихся к упомянутым выше семействам. Для полученных в работе однофазных соединений были рассчитаны параметры их элементарной ячейки по методу наименьших квадратов (методу Когена) [1]. Была измерена плотность ряда моно- и поликристаллических образцов. Для монокристаллов проведены оптические исследования в поляризованном свете с целью определения их симметрии. Морфология монокристаллов исследовалась методом гониометрии.

С целью изучения особенностей фазообразования и полиморфизма для полученных в работе моно- и поликристаллических образцов были проведены термогравиметрические исследования и дифференциальная сканирующая калориметрия. Для ряда поликристаллических образцов был измерен их коэффициент термического расширения методом термомеханического анализа. Диэлектрическая проницаемость и проводимость полученных в работе соединений исследовалась динамическим методом при измерениях на частоте 1 МГц в интервале температур 30 – 1000 °С (поликристаллические образцы и монокристаллы), а также квазистатическим методом импедансной спектроскопии (только поликристаллические образцы) в широком диапазоне температур (30 – 950 °С) и частот (0.01 Гц – 1 МГц). Использовались платиновые или серебряные (для образцов с низкой температурой разложения или при наличии необратимого фазового перехода) электроды. Все измерения проводились в атмосфере сухого воздуха (~ 25 – 30 % влажность). Для нескольких соединений в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ проводимость была дополнительно измерена при повышенной влажности воздуха (~ 75 %).

Третья глава посвящена поиску соединений на основе Bi_2O_3 в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ с крупными лантаноидами ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Известно, что беспримесный Bi_2O_3 обладает экстремально высокой проводимостью по кислороду порядка $1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 730 °С [2], но высокая проводимость по кислороду существует только в его высокотемпературной кубической фазе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (пр. гр. $Fm\text{-}3m$) со структурой флюорита. Допирование Bi_2O_3 различными примесями способствует сохранению кислородпроводящей кубической фазы при комнатных температурах в качестве метастабильной, однако эта фаза деградирует до стабильной моноклинной фазы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (пр. гр. $P2_1/c$) при нагреве образца, что

приводит не только к уменьшению проводимости, но и к ухудшению механических свойств керамики [3]. В работах [4–7] было показано, что двойное допирование Bi_2O_3 вольфрамом и мелкими редкоземельными катионами Er и Dy приводит к стабилизации кубической фазы при комнатной температуре и эта фаза не разрушается при нагревании. Однако области твердых растворов, где был обнаружен данный эффект оказались довольно узкими. Причина может быть в соотношении кристаллохимических параметров висмута и катионов-заместителей (размер катионов, валентность, электроотрицательность и пр.). В настоящей работе исследованы фазообразование, полиморфизм и проводимость соединений на основе Bi_2O_3 при их содопировании молибденом (или вольфрамом) и крупными лантаноидами, La, Pr и Nd. В том числе был проведен анализ влияния указанных замещений на стабилизацию высокотемпературной кислородпроводящей кубической фазы δ - Bi_2O_3 при комнатной температуре.

Раздел 3.1. посвящен особенностям фазообразования соединений со структурой Bi_2O_3 в пяти тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$). Поликристаллические образцы состава $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}, x + y + z = 1$) были получены методом твердофазного синтеза на воздухе. Температура спекания керамики варьировалась в пределах 750 – 1200 °С в зависимости от состава, исходя из температуры плавления образцов (817 °С для беспримесного Bi_2O_3 , выше 1300 °С для образцов с большим содержанием Ln_2O_3) и температуры сублимации висмута из твердофазных образцов. Незначительная сублимация висмута (менее 0.1 масс. %) наблюдалась по данным термогравиметрии в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MeO}_3$ ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$. В системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) сублимация висмута не была обнаружена вплоть до 1250 °С (максимальная температура проведения эксперимента). До комнатной температуры образцы охлаждались медленно, со скоростью 5 град./мин, чтобы избежать сохранения высокотемпературной кубической фазы при комнатной температуре в качестве метастабильной фазы.

Идентификация фаз осуществлялась методом рентгеновского фазового анализа при сравнении рентгеновских порошковых дифрактограмм между собой и с литературными данными. Цвет поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) зачастую резко изменялся при переходе от фазы к фазе (рис. 1), что служило дополнительным критерием при анализе. Данные по фазообразованию соединений были графически отображены на диаграммах тройных систем, две из которых, $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MeO}_3$ ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$), приведены на рис. 2.

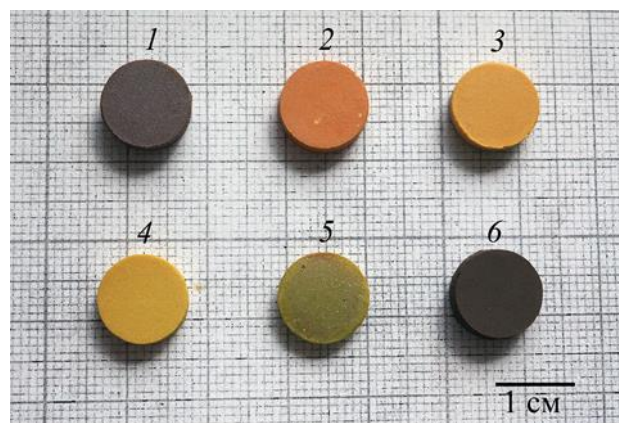


Рис. 1. Фотографии поликристаллических образцов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$. Дневной свет (4500 – 5000 К). (1) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.94}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{MoO}_3)_{0.03}$ (β -фаза); (2) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{MoO}_3)_{0.02}$ (δ -фаза); (3) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{MoO}_3)_{0.07}$ (δ); (4) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.65}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.13}(\text{MoO}_3)_{0.22}$ (δ); (5) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.18}(\text{MoO}_3)_{0.27}$ (β'); (6) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.43}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.37}(\text{MoO}_3)_{0.2}$ (δ').

Следует отметить, что по литературным данным [3] беспримесный Bi_2O_3 обладает сложным полиморфизмом, помимо основных фаз α - и δ - Bi_2O_3 , в образцах также наблюдаются кубическая фаза γ - Bi_2O_3 (пр. гр. $I23$), тетрагональная фаза β - Bi_2O_3 (пр. гр. $P-42_1c$) и ряд других фаз. Похожая картина со сложным полиморфизмом наблюдается и при допировании (рис. 2). Исследования показали, что в пяти исследованных тройных системах в зависимости от состава $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ формируются различные фазы на основе Bi_2O_3 , симметрия которых меняется от кубической до моноклинной. Максимально широкие области стабилизации кубических соединений со структурой флюорита наблюдались в системах с молибденом, причем ширина этих областей растет по мере уменьшения радиуса лантаноида. В системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) помимо поля кубической фазы δ - Bi_2O_3 (формируется в области высоких и средних концентраций Bi_2O_3 , $0.6 < x < 0.9$, рис. 2а) обнаружено еще одно довольно широкое поле соединений с флюоритовой кубической структурой (фаза δ' - Bi_2O_3 , формируется при низких концентрациях Bi_2O_3 $x < 0.6$ при избытке Ln_2O_3 , рис. 2а). Каждое из этих полей занимает гораздо более значительную область составов, чем было найдено литературе для других содопантов [3–11]. Две области формирования соединений с флюоритовой кубической структурой были обнаружены и в W-содержащих системах (рис. 2б). Рентгеновские дифрактограммы соединений в фазах δ и δ' похожи по числу и интенсивности рентгеновских рефлексов, но свойства (поведение параметра ячейки, электрические, гигроскопические) этих фаз оказались различны.

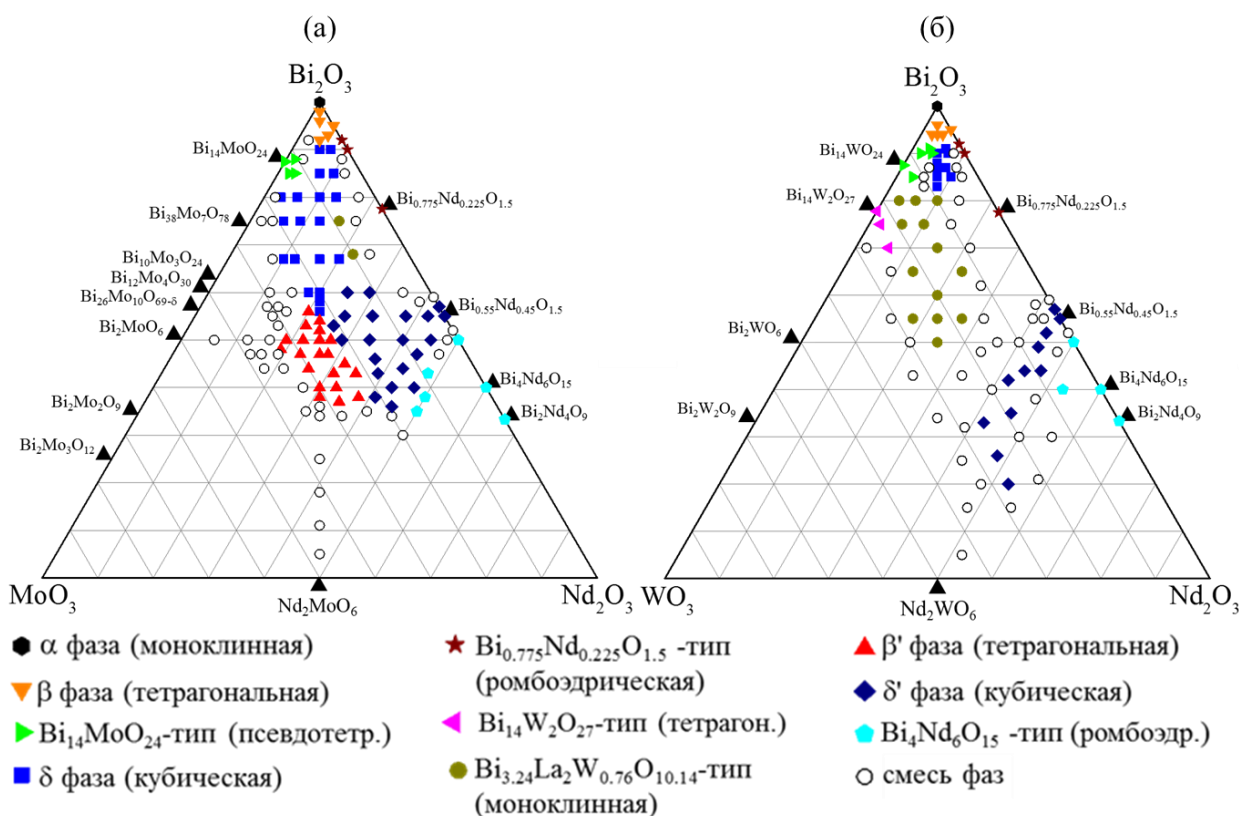


Рис. 2. Области формирования фаз на основе Bi_2O_3 для составов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Me} = \text{Mo}$ (а), W (б), $x + y + z = 1$) в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MeO}_3$ ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$). Черными треугольниками обозначены некоторые соединения в двойных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ [12–16], $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ [17–24] и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ [20, 23, 25–28], известные по литературным данным.

Твердые растворы с моноклинной структурой $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ не были обнаружены, даже небольшая добавка примесей приводит к формированию фаз с более высокой симметрией. Область стабильности фазы $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) (рис. 2а) ограничена двумя тетрагональными фазами (β и β'), отличающимися различными типами деформации исходной флюоритовой кубической элементарной ячейки $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ вдоль направлений $\langle 001 \rangle$, а также псевдотетрагональной фазой типа $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$ (пр. гр. $C2/m$ [20], близкая к $I4/m$ [23]). Тетрагональная фаза $\beta'\text{-Bi}_2\text{O}_3$, которая формируется на основе кубической фазы δ при пониженной концентрации висмута и повышенной концентрации молибдена была обнаружена в настоящей работе впервые. При избытке неодима на границах полей кубических фаз δ и δ' формируются также твердые растворы с моноклинной структурой типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ [29] и ромбоэдрические фазы со структурой типа $\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$ [12]. В отличие от тетрагональных и псевдотетрагональных фаз, наблюдаемых при избытке молибдена, в фазах типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ и $\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$ исходная кубическая элементарная ячейка деформируется по направлениям $\langle 111 \rangle$. Отметим также существование ромбоэдрических соединений со структурой типа $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ [12], формирующихся в двойных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ при избытке оксида висмута.

Если в системах с молибденом основными наблюдаемыми фазами были фазы с тетрагональной и кубической структурой, то в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) наиболее широкое поле стабильности имеют моноклинные соединения со структурой $\text{Bi}_{3,24}\text{La}_2\text{W}_{0,76}\text{O}_{10,14}$ (Рис. 2б). Тетрагональные соединения со структурой β' - Bi_2O_3 , в системах с вольфрамом найдены не были. Два поля стабильности кубических фаз с флюоритовой структурой (δ и δ') формируются и в системах с вольфрамом, но, по сравнению с молибденсодержащими системами, их площадь оказалась значительно меньше. Кубическая фаза δ - Bi_2O_3 формируется в крайне узком диапазоне концентраций оксида висмута ($0.8 < x < 0.9$ для составов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$), что хорошо совпадает с литературными данными по содопированию оксида висмута вольфрамом эрбием и диспрозием [4–7]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что размер ионного радиуса лантаноида влияет на величину поля стабилизации кубической фазы, однако основной вклад в стабилизацию кубической структуры вносит молибден. По-видимому, способность молибдена формировать вокруг себя тетраэдрическое окружение атомов кислорода при вхождении в структуру флюорита (что наблюдалось на примере структуры $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ в главе 5) способствует более высокому разупорядочению структуры, чем вхождение вольфрама, более склонного к октаэдрическому окружению кислородом.

В разделе 3.2. описан полиморфизм соединений $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) и рассмотрена их термическая стабильность. С точки зрения полиморфизма различные фазы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ можно разделить на две группы. К первой группе относятся тетрагональные и ромбоэдрические фазы с высокой концентрацией висмута (фазы β , $\text{Bi}_{14}\text{MeO}_{24}$ -тип, $\text{Bi}_{0,775}\text{Ln}_{0,225}\text{O}_{1,5}$ -тип, рис. 2). В этих соединениях количество эндотермических калориметрических аномалий, связанных с фазовыми переходами, при нагреве образцов изменяется в зависимости от состава и не зависит от симметрии фазы, стабильной при комнатной температуре. При охлаждении наблюдается единственный фазовый переход, сопровождающийся одиночным экзотермическим пиком. Сложный полиморфизм в соединениях первой группы объясняется формированием при комнатной температуре метастабильных фаз, которые при нагреве переходят в более стабильные низкосимметричные фазы, а затем в кубическую высокотемпературную фазу. При охлаждении метастабильная фаза формируется вновь и при повторных циклах нагрев-охлаждение картина фазовых переходов полностью повторяется.

Ко второй группе относятся фазы с более низким содержанием висмута (фазы β' , $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ -тип, $\text{Bi}_{3,24}\text{La}_2\text{W}_{0,76}\text{O}_{10,14}$ -тип, кубические фазы δ и δ' , рис. 2). В этих фазах наблюдается стандартная картина полиморфизма: число фазовых переходов при нагреве совпадает с числом фазовых переходов при охлаждении, либо фазовые переходы отсутствуют. Количество фазовых переходов зависит от симметрии фазы при комнатной температуре (два фазовых перехода при нагреве и охлаждении для моноклинной фазы $\text{Bi}_{3,24}\text{La}_2\text{W}_{0,76}\text{O}_{10,14}$ -типа, один переход для тетрагональных фаз β' и $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ -типа, отсутствие фазовых

переходов для кубических фаз δ и δ'). Большинство соединений из второй группы являются устойчивыми к термическому воздействию, низкосимметричные фазы в них при нагреве не формируются, по крайней мере, при нагреве в динамическом режиме со скоростью 5 – 10 град./мин или более быстрой.

Термическая устойчивость некоторых соединений $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) с кубической (фазы δ и δ') или тетрагональной (фаза β') структурой может быть нарушена при их нагреве в квазистатическом режиме или при длительном обжиге образцов в определенном температурном диапазоне (интервале неустойчивости). При попадании в этот интервал при достаточно длительном отжиге (6 – 12 часов) кубические и тетрагональная фаза переходят в фазы с более низкой симметрией (ромбоэдрической или моноклинной), что вызывает уменьшение электропроводности образцов. Дегградация является обратимой, при нагреве дегградированных образцов выше интервала неустойчивости их структура и свойства восстанавливаются к своим первоначальным значениям. При уменьшении концентрации висмута интервал неустойчивости смещается в сторону высоких температур. Отметим, что в исследованных тройных системах были обнаружены соединения $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$, которые сохраняют термическую стабильность и не меняют симметрию при любой температуре, даже при их длительном отжиге.

В разделе 3.3. приведены данные дилатометрии, измеренные для тетрагональных и кубических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$. Показано, что коэффициент термического для всех изученных керамик близок к 17×10^{-6} 1/К, что превышает значения, известные для стабилизированного оксида циркония, но сравнимо с коэффициентами термического расширения кислородных проводников $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ и $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [30].

В разделе 3.4. проведены тесты на гигроскопичность образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$). Для этого поликристаллические образцы были проэкспонированы в дистиллированной воде, после чего для них были проведены термогравиметрические испытания. Обнаружено, что кубические и ромбоэдрические образцы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ с низкой концентрацией висмута (фазы δ' - Bi_2O_3 и $\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$ -тип) способны поглощать влагу, в то время как в фазах с более высокой концентрацией висмута гигроскопические свойства не обнаружены. Вода в этих образцах может заполнять поры керамики, но не входит в структуру.

В разделе 3.5. исследованы электрические свойства соединений $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ для образцов в фазах β , β' , δ , δ' и в моноклинной фазе $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ -типа. Можно полагать, что, как и в случае беспримесного оксида висмута, проводимость допированных образцов имеет, в основном, анионную природу, связанную с диффузией кислорода в структуре.

Исследования показали, что все образцы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) демонстрируют близкое поведение проводимости, за исключением образцов с высоким содержанием висмута (тетрагональная фаза

β), а также за исключением кубических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ в фазе δ' . Для большинства образцов проводимость монотонно растет при повышении температуры и при повышении концентрации Bi_2O_3 , аномалии проводимости на температурной зависимости не выявлены (рис. 3). В случае образцов со структурой β - Bi_2O_3 поведение проводимости с температурой полностью соответствует данным калориметрии, связанные с фазовыми переходами калориметрические аномалии сопровождаются ступенями на температурных зависимостях проводимости. Нетипичное поведение проводимости демонстрируют кубические образцы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ со структурой δ' - Bi_2O_3 . Проводимость указанных образцов отличается пониженной энергией активации и повышенными значениями проводимости в низкотемпературной области (рис. 3).

Самая низкая проводимость ($3 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$) наблюдалась для кубического (δ') образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.26}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.48}(\text{WO}_3)_{0.26}$ с наименьшим содержанием висмута. Наивысшие значения объемной проводимости ($0.2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$) были получены для кубических (δ - Bi_2O_3) образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{MoO}_3)_{0.1}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$), $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.91}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{WO}_3)_{0.03}$ и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{MoO}_3)_{0.05}$. Проводимость образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ не зависит от величины ионных радиусов катионов Ln и Me .

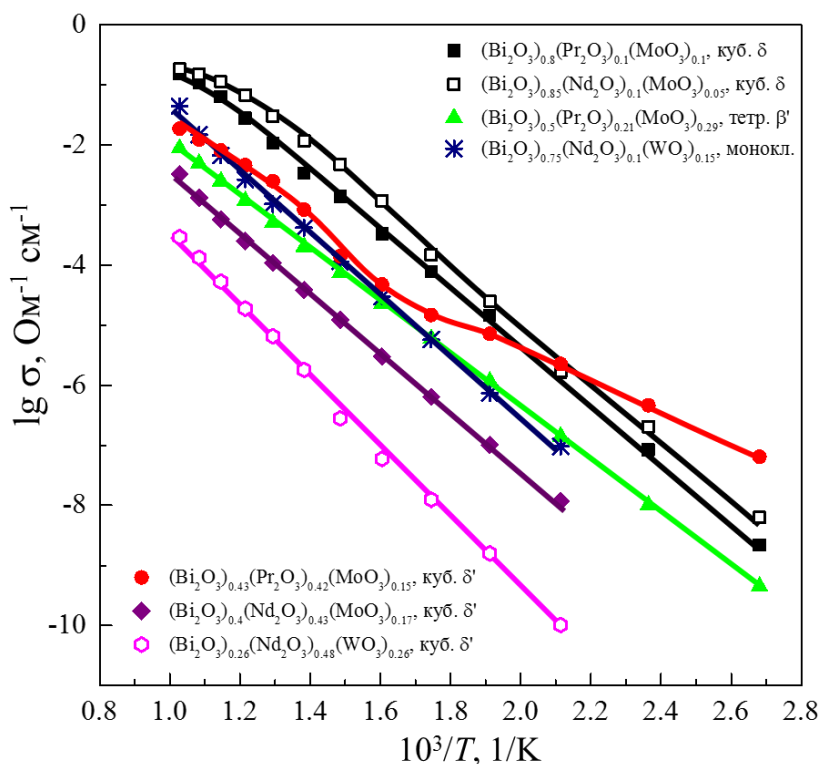


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) с различной симметрией.

При относительно невысоких концентрациях Bi_2O_3 ($x \leq 0.7$) электропроводность образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ (кубических, моноклинных, тетрагональных) подчиняется закону Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура, σ_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации. Энергия активации изменяется в пределах 0.8 – 1.1 эВ, что типично для кислородных проводников. В образцах $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ в фазе δ' энергия активации проводимости близка к 0.5 – 0.6 эВ, что типично для смешанных проводников с электрон-кислородной проводимостью.

В кубических образцах со структурой δ - Bi_2O_3 при концентрации висмута $x > 0.75$ и температурах выше 400 °С наблюдалось отклонение проводимости от линейной зависимости. В этом случае кривую проводимости можно разбить на два участка, в низкотемпературной области проводимость подчиняется закону Аррениуса, а при температурах выше 400 °С проводимость хорошо аппроксимируется законом Фогеля-Таммана-Фулчера (VTF) (рис. 4):

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{-B}{k(T - T_0)}\right), \quad (2)$$

где σ_0 , T_0 , B – это константы уравнения, Константа B имеет физический смысл энергии активации. Уравнение VTF обычно применяется для описания диффузии атомов/ионов в стеклах и вязких жидкостях [31, 32]. В нашем случае оно может описывать появление массового переноса носителей заряда, при котором подвижность анионов кислорода возрастает настолько, что они не могут перемещаться между вакансиями свободно и начинают мешать друг другу. Это может объяснить некоторое понижение проводимости по сравнению с уравнением Аррениуса и выход проводимости на плато в высокотемпературной области.

Проводимость некоторых образцов была измерена методом импеданса не только в сухом (влажность ~ 25 – 30%), но и в увлажненном воздухе (влажность ~ 75%) с целью обнаружения протон-проводящих свойств. Для теста были выбраны образцы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.35}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.46}(\text{WO}_3)_{0.19}$ и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.26}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.48}(\text{WO}_3)_{0.26}$ с кубической структурой типа δ' - Bi_2O_3 , проявляющие наиболее ярко выраженные гигроскопические свойства, а также, для сравнения, моноклинный образец $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.25}(\text{WO}_3)_{0.25}$, где вода была обнаружена только в порах керамики. Проведенные исследования показали, что упомянутые выше кубические образцы в сухой атмосфере ведут себя как типичные кислородные проводники, а во влажной атмосфере проявляют способность к протонной проводимости. У моноклинного образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.25}(\text{WO}_3)_{0.25}$ протонная проводимость не была обнаружена.

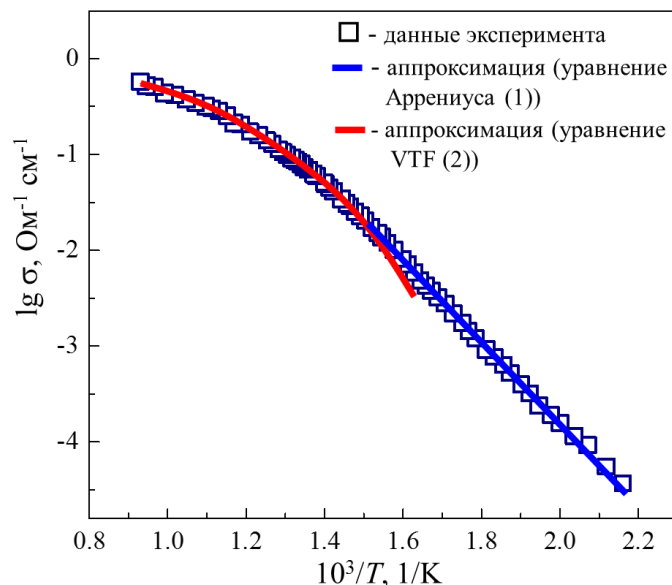


Рис. 4. Проводимость поликристаллического образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{MoO}_3)_{0.1}$. Линии аппроксимации демонстрируют соответствие поведения проводимости законам Аррениуса (1) и Фогеля-Таммана-Фулчера (VTF) (2).

Четвертая глава посвящена поиску и исследованию соединений с высокой анионной проводимостью в семействе фаз Ауривиллиуса. Общая формула этих соединений $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} (M_{m-1}R_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ ($m = 1 - 8$), где $R = \text{W}, \text{Mo}, \text{Ti}, \text{V}$ и пр. – мелкие катионы, образующие в структуре перовскитоподобные слои октаэдров RO_6 , $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ и пр. – крупные катионы, заполняющие 12-вершинные полости MO_{12} между октаэдрическими слоями, m – это число перовскитоподобных слоев, расположенных между флюоритовыми слоями Bi_2O_2 [33].

В разделе 4.1. описаны особенности твердофазного синтеза соединений и роста монокристаллов. Методом твердофазного синтеза в работе были получены поликристаллические образцы $\text{Bi}_2\text{Me}'_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me}' = \text{W}, \text{Mo}, \text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$), $\text{Bi}_2\text{Me}'_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me}' = \text{W}, \text{Mo}, \text{Ge}$), $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{Me}_x\text{W}_3\text{O}_{30+\delta}$ ($\text{Me} = \text{In}, \text{Ga}$), $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{TaO}_{21}$, $\text{SrBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$, $\text{BaBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$, $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ и $\text{BaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$. Показано, что непрерывные твердые растворы образуются только в для составов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ и $\text{Bi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-\delta}$, остальные твердые растворы являются ограниченными.

Большинство поликристаллических образцов было получено по стандартной методике твердофазного синтеза с двустадийным обжигом керамики. Максимальная температура обжига варьировалась от 800 до 1000 °С в зависимости от состава керамики.

Существование необратимого фазового перехода в высокотемпературную моноклинную фазу вблизи 600 – 680 °С накладывает значительные ограничения на температуру синтеза поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ и $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}, \text{V}$) с ромбической структурой Bi_2MoO_6 . Температура и длительность обжига керамики не должны быть

велики, чтобы избежать формирования высокотемпературной моноклинной фазы. В то же время, температура и длительность обжига должна быть достаточно большой для того, чтобы синтез образцов произошел полностью. В настоящей работе были протестированы различные температуры и времена обжига керамики Bi_2MoO_6 и показано, что для синтеза образцов Bi_2MoO_6 с ромбической структурой оптимальным является однократный обжиг керамики при температуре $530\text{ }^\circ\text{C}$ в течение суток. При уменьшении температуры обжига до $500 - 520\text{ }^\circ\text{C}$ керамика синтезируется не до конца, при увеличении температуры до $550 - 600\text{ }^\circ\text{C}$ в образце появляются линии моноклинной фазы. Такой же метод подбора температуры использовался при синтезе твердых растворов на основе Bi_2MoO_6 .

Низкая температура разложения соединения Bi_2GeO_5 ($\sim 560\text{ }^\circ\text{C}$) накладывает ограничения на температуру синтеза твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-\delta}$. По этой причине только образцы с большой концентрацией ванадия $0.8 \leq x \leq 1$ были получены стандартным твердофазным синтезом при $830\text{ }^\circ\text{C}$. Для образцов с $0 \leq x \leq 0.7$ стандартный двустадийный обжиг керамики не привел к формированию однофазных соединений, и поликристаллические образцы были получены рекристаллизацией из стекол, которые легко образуются при закалке расплавленных смесей состава $\text{Bi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-\delta}$. Формирование керамики из полученной при закалке стеклообразной массы позволило снизить температуру обжига до $350\text{ }^\circ\text{C}$ и получить монофазные поликристаллические образцы $\text{Bi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.7$).

Методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве выращены монокристаллы Bi_2WO_6 , беспримесные и допированные Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} (замещают висмут), а также Sb^{5+} , Nb^{5+} (замещают вольфрам). В качестве растворителя использовался ванадат натрия NaVO_3 [34]. Монокристаллы имели пластинчатый габитус с выраженными гранями пинакоида $\{001\}$ (рис. 5). Коричневая окраска монокристаллов обусловлена примесью V^{5+} . Оптические исследования в поляризованном свете показали, что, все полученные монокристаллы являются двуосными при комнатной температуре и при нагреве кристаллов в диапазоне $30 - 900\text{ }^\circ\text{C}$.

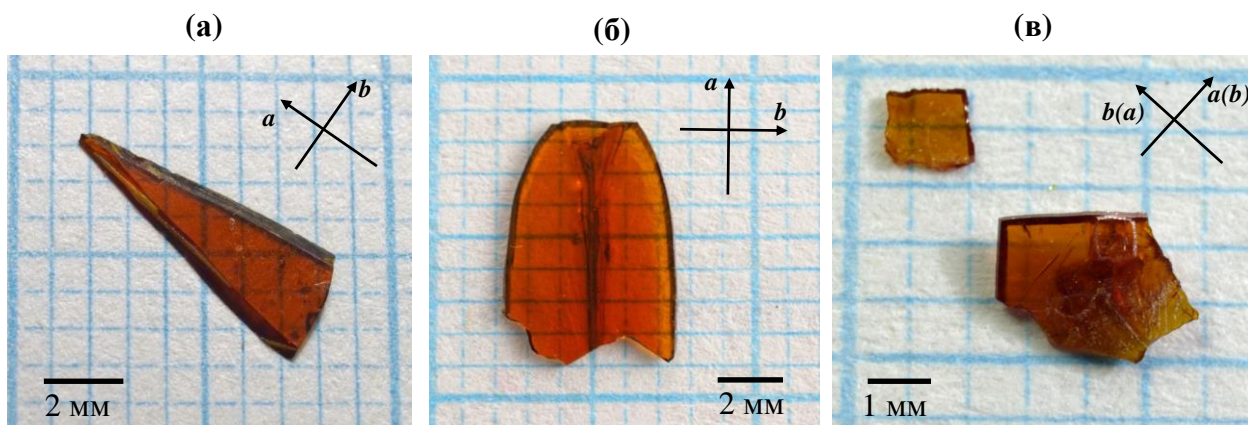


Рис. 5. Фотографии монокристаллов Bi_2WO_6 , выращенных из растворителя NaVO_3 : (а) без дополнительных примесей, (б) с примесью свинца, (в) с примесью сурьмы.

Раздел 4.2. посвящен уточнению полиморфизма соединений Vi_2WO_6 и Vi_2MoO_6 . Известно, что при комнатной температуре Vi_2WO_6 и Vi_2MoO_6 существуют в ромбической полярной фазе и являются изоструктурными (фаза γ , Пр. гр. $P2_1ab$) [35, 36]. Высокотемпературная фаза в обоих соединениях имеет неполярную моноклинную симметрию, но разное строение (фаза γ' , Пр. гр. $P2_1/c$ для Vi_2MoO_6 и $A2/m$ для Vi_2WO_6), переход в эту фазу является реконструктивным и сопровождается разрывом связей и перестроением кристаллической структуры [37, 38]. В ряде работ наблюдались также промежуточные фазы, ромбическая полярная фаза γ''' и ромбическая неполярная фаза γ'' (только для Vi_2MoO_6) [39–41]. В литературе нет согласия ни по температуре фазовых переходов, ни по количеству наблюдаемых фаз.

В настоящей работе полиморфизм соединений Vi_2WO_6 и Vi_2MoO_6 был исследован при сравнительном анализе данных дифференциальной сканирующей калориметрии и температурных зависимостей проводимости и диэлектрической проницаемости. Исследования позволили обнаружить для каждого из образцов Vi_2WO_6 и Vi_2MoO_6 четыре полиморфные модификации и показали, что в области температур выше комнатной оба соединения при нагреве испытывают три фазовых перехода: $\gamma \rightarrow \gamma'''$ между двумя полярными ромбическими фазами, $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ сегнетоэлектрический переход в фазу γ'' с неполярной ромбической симметрией и $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ высокотемпературный реконструктивный фазовый переход в моноклинную неполярную фазу γ' . Таким образом, соединения Vi_2WO_6 и Vi_2MoO_6 оказались подобными не только по своему строению, но и по числу наблюдающихся фаз и последовательности фазовых переходов. Все переходы являются обратимыми кроме высокотемпературного перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ для соединения Vi_2MoO_6 .

Вольфрамат висмута Vi_2WO_6 в узкой области температур (930 – 960 °C) претерпевает не один фазовый переход $\gamma''' \rightarrow \gamma'$, как считалось ранее, а два перехода: сегнетоэлектрический $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ и реконструктивный $\gamma'' \rightarrow \gamma'$. Неполярная ромбическая фаза γ'' (точечная группа mmm) является парафазой для полярных фаз γ и γ''' . Тем самым снимается противоречие, которое возникало в литературе в предположении, что реконструктивный переход $\gamma''' \rightarrow \gamma'$, который происходит с изменением симметрии $mm2 \rightarrow 2/m$, сопровождается характерным λ -пиком диэлектрической проницаемости и может быть сегнетоэлектрическим фазовым переходом [40, 41].

В разделах 4.3. – 4.7. исследовано влияние изовалентных и гетеровалентных замещений на полиморфизм и электрические свойства Vi_2WO_6 и Vi_2MoO_6 . Показано, что изовалентное замещение вольфрама и молибдена в твердых растворах $\text{Vi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ в области концентраций $0.25 \leq x \leq 0.8$ способствует исчезновению сегнетоэлектрического перехода $\gamma''' \rightarrow \gamma''$. Возникающий в результате фазовый переход $\gamma''' \rightarrow \gamma'$ не сопровождается λ -пиком диэлектрической проницаемости.

При гетеровалентном допировании Bi_2WO_6 поведение реконструктивного перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ зависит от ионного радиуса допантов. При замещении вольфрама мелким катионом ванадия, реконструктивный переход $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ смещается в область низких температур. При замещении висмута крупным катионом Ва, а также катионов W(Mo) более крупными катионами Nb, Ta, Sb реконструктивный переход смещается в высокотемпературную область. В результате в образцах с высокой концентрацией Nb, Ta, Sb реконструктивный фазовый переход в моноклинную фазу исчезает, и образцы остаются ромбическими вплоть до температуры плавления (рис. 6). Допированные Nb и Sb монокристаллы не разрушаются при фазовом переходе, в отличие от беспримесных кристаллов Bi_2WO_6 . В случае допирования Bi_2MoO_6 гетеровалентными примесями Nb, Ta, Sb, температура перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ также возрастает, но изменяется не столь значительно и исчезновения реконструктивного фазового перехода не происходит.

Высокотемпературный сегнетоэлектрический переход $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ для всех исследованных гетеровалентных замещений демонстрирует одинаковое поведение: при небольшой степени замещения наблюдается незначительное смещение фазового перехода в область высоких температур, однако дальнейшее повышение концентрации примеси приводит к заметному понижению температуры этого перехода. Последнее особенно ярко выражено у Bi_2WO_6 , допированного Nb и Ta, где температура сегнетоэлектрического перехода $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ может изменяться более чем на 200 градусов (рис. 6).

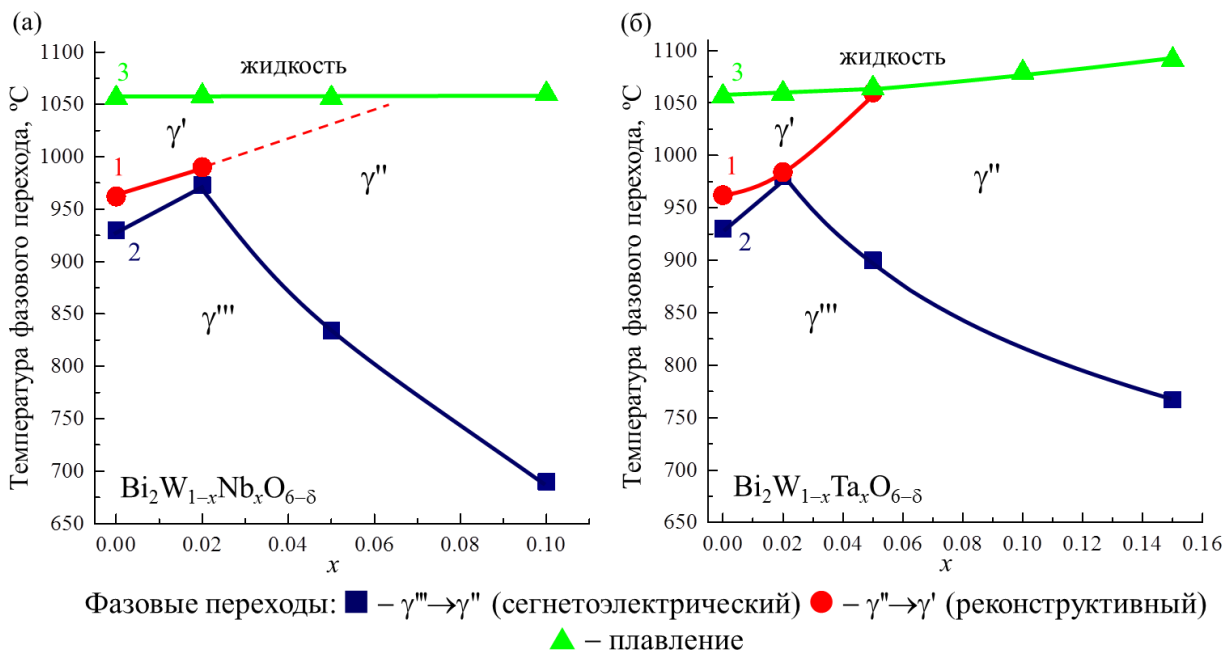


Рис. 6. Концентрационные зависимости температур фазовых переходов для соединений $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me} =$ (а) Nb, (б) Ta). Символами обозначены температуры двух высокотемпературных переходов $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ и $\gamma'' \rightarrow \gamma'$, а также температура плавления. Указаны области существования фаз γ''' , γ'' и γ' .

Проводимость допированных соединений на основе Bi_2WO_6 была измерена на поликристаллических образцах и монокристаллах (рис. 7). Исследования показали, что поведение проводимости при допировании существенным образом зависит от позиции замещающего катиона (висмут или вольфрам). При замещении трехвалентного висмута двухвалентными катионами проводимость изменяется слабо, не более чем на полпорядка величины, в основном в области температур ниже $500\text{ }^\circ\text{C}$. Замещение шестивалентного вольфрама пятивалентными катионами ниобия, тантала и сурьмы приводит к возрастанию проводимости на 1 – 2 порядка величины. В допированных образцах $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$) проводимость достигает значений $0.02 - 0.08\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (при $800\text{ }^\circ\text{C}$), что превышает электропроводность стабилизированного ZrO_2 . Вместе с тем замещение катионами меньшей валентности, как позиций висмута, так и позиций вольфрама в обоих случаях должно приводить к возникновению вакансий в кислородной подрешетке, но, по-видимому, наличие вакансий по кислороду во флюоритовом слое Bi_2O_2 не оказывает такого влияния на проводимость как появление вакансий в перовскитовом слое WO_6 .

Исследования проводимости монокристаллов вдоль и перпендикулярно слоям структуры (направления $\langle 100 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$) показало, что значения проводимости в этих двух направлениях различается на порядок (рис. 7а), максимальная проводимость наблюдается при измерениях вдоль слоев структуры.

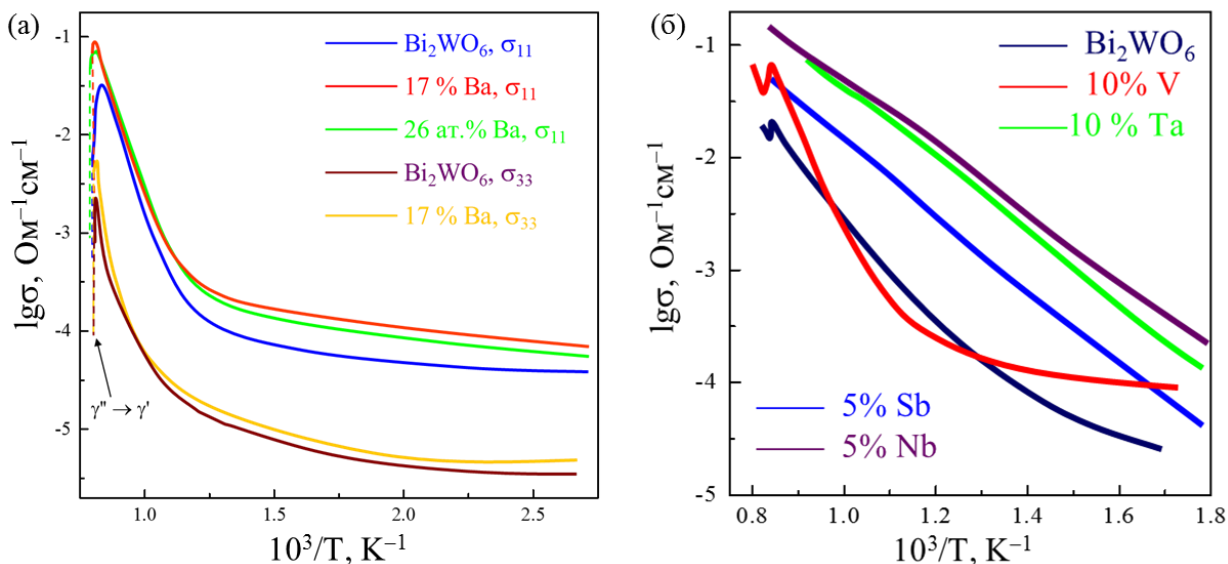


Рис. 7. Температурные зависимости проводимости монокристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Ba}_x\text{WO}_{6-\delta}$, измеренные (а) - вдоль (σ_{11}) и перпендикулярно (σ_{33}) перовскитоподобным слоям структуры и (б) - поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ta}, \text{Sb}, \text{Nb}, \text{V}$) (б). В случае монокристаллов указано содержание примеси в расплаве для роста кристаллов.

Учитывая приведенные данные, в работе было сделано предположение о том, что транспорт кислорода в структуре Bi_2WO_6 происходит главным образом вдоль перовскитоподобных слоев октаэдров WO_6 , либо на границе слоев Bi_2O_2 и WO_6 .

Замещение шестивалентного молибдена пятивалентными катионами в структуре Bi_2MoO_6 также должно приводить к образованию дополнительных вакансий по кислороду и, как следствие, к увеличению кислородной проводимости. И действительно, в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{V}$) проводимость повышается на порядок величины и при $600\text{ }^\circ\text{C}$ близка к $10^{-3}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. В случае допирования танталом возрастание электропроводности оказалось не столь значительным ($4 \times 10^{-4}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ для $x = 0.05$ при $600\text{ }^\circ\text{C}$). Замещение молибдена сурьмой не приводит к увеличению проводимости, возможно, по причине небольшой концентрации примеси.

Раздел 4.8. посвящен твердым растворам $\text{Bi}_2\text{Me}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Ge}$) на основе соединения $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$. Как и соединения Bi_2MeO_6 ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) ванадат висмута $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ относится к однослойным фазам Ауривиллиуса. Однако полиморфизм этого соединения существенно отличается от полиморфизма соединений Bi_2MeO_6 ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$). Согласно литературным данным [42] при комнатной температуре ванадат висмута $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ имеет полярную моноклинную структуру (фаза $\alpha\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$), при $450\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается фазовый переход в промежуточную неполярную ромбическую фазу (фаза $\beta\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$). Высокотемпературная фаза $\gamma\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ является неполярной тетрагональной и наблюдается при температурах выше $570\text{ }^\circ\text{C}$. Германат висмута Bi_2GeO_5 не относится к структурному типу Ауривиллиуса, но имеет сходное строение. Вместо перовскитоподобного слоя октаэдров MeO_6 ($\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}, \text{V}$) между висмут-кислородными слоями расположены цепочки тетраэдров GeO_4 [43].

Исследования показали, что допирование $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ примесями $\text{W}, \text{Mo}, \text{Ge}$ способствует уменьшению искажения структуры и стабилизации фаз с ромбической ($\beta\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$) и тетрагональной ($\gamma\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$) симметрией. Вследствие исчезновения низкотемпературного сегнетоэлектрического фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ и уменьшения температуры перехода $\beta \rightarrow \gamma$, наблюдается повышение проводимости вольфрам- и молибден содержащих образцов в области $300 - 440\text{ }^\circ\text{C}$ по сравнению с беспримесным $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$, однако в области высоких температур проводимость уменьшается при повышении концентрации примесей. Но даже в этом случае проводимость допированных вольфрамом и молибденом образцов $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$, за счет существования в структуре собственных вакансий по кислороду, остается высокой и при $550\text{ }^\circ\text{C}$ близка к $0.1\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, что выше проводимости допированного Bi_2WO_6 и смешаннослойных фаз, исследованных в данной работе. Для образцов $\text{Bi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-\delta}$ наблюдается понижение проводимости при повышении содержания германия от $3 \times 10^{-1}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ($x = 1$) до $3 \times 10^{-5}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ($x = 0$) при $550\text{ }^\circ\text{C}$, что связано, по-видимому, с уменьшением количества собственных вакансий по кислороду, которое происходит вследствие изменения кислородного окружения при замене октаэдров VO_6 тетраэдрами GeO_4 . Фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$, между полярной моноклинной и неполярной ромбической фазами $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$, сопровождается интенсивным λ -пиком

диэлектрической проницаемости, характерным для сегнетоэлектрических фазовых переходов. Этот эффект обнаружен в настоящей работе впервые.

В разделе 4.9 приведены результаты исследования полиморфизма и электрических свойств соединений, относящихся к смешаннослойным фазам Ауривиллиуса. Смешаннослойные соединения с общей формулой $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{M}_{m-1}\text{R}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{M}'_{n-1}\text{R}'_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ ($m \neq n$) ($\text{R}, \text{R}' = \text{W}, \text{Mo}, \text{Ti}, \text{V}$ и пр., $\text{M}, \text{M}' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ и пр., m, n – число слоев) отличаются от стандартных фаз Ауривиллиуса чередованием в структуре перовскитоподобных слоев различной толщины [44]. По данным работ [45–48] они могут обладать высокой анионной проводимостью, также как однослойные соединения Bi_2MeO_6 ($\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}, \text{V}$), исследованные выше. С этой целью в настоящей работе был синтезирован ряд смешаннослойных фаз $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ ($m = 1, n = 2$), $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_{21}$ ($m = 2, n = 3$), $\text{Sr}(\text{Ba})\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$ ($m = 2, n = 3$), $\text{Sr}(\text{Ba})\text{Bi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ($m = 3, n = 4$), исследованы их полиморфизм и проводимость.

Было обнаружено, что полиморфизм смешаннослойных фаз Ауривиллиуса $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{M}_{m-1}\text{R}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{M}'_{n-1}\text{R}'_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ ($m \neq n$) зависит от соотношения m, n . Единственный обратимый сегнетоэлектрический фазовый переход наблюдался для соединений $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ ($m = 1, n = 2$) и $\text{Sr}(\text{Ba})\text{Bi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ($m = 3, n = 4$), в то время как у соединений $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_{21}$ ($m = 2, n = 3$), $\text{Sr}(\text{Ba})\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$ ($m = 2, n = 3$) обнаружено два фазовых перехода. Фазовые переходы сопровождаются аномалиями на калориметрических кривых, а также λ -пиками диэлектрической проницаемости, что характерно для анти- или сегнетоэлектриков. Среди исследованных смешаннослойных соединений максимальную проводимость по кислороду близкую к $0.01 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ демонстрирует соединение $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ ($m = 1, n = 2$) с наименьшим количеством перовскитоподобных слоев. Проводимость остальных соединений достигает $10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при высоких температурах.

Проводимость смешаннослойного соединения $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ оказалась выше электропроводности фаз $\text{Sr}(\text{Ba})\text{Bi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_{21}$ и $\text{Sr}(\text{Ba})\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$ и выше проводимости беспримесных однослойных соединений Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6 , но ниже проводимости твердых растворов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$). Гетеровалентное допирование $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ катионами Ga^{3+} и In^{3+} приводит лишь к небольшому увеличению проводимости.

Пятая глава посвящена исследованию фазообразования и проводимости соединений семейства $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ с кубической флюоритоподобной структурой.

В разделе 5.1. описаны особенности фазообразования беспримесных и допированных соединений структурного типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$. Известно, что в литературе имеются противоречия, касающиеся состава соединений с кубической флюоритоподобной структурой в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$. По данным различных работ состав этих соединений был заявлен как $7\text{Nd}_2\text{O}_3:8\text{MoO}_3$ ($\text{Nd}_7\text{Mo}_4\text{O}_{22.5}$) [49], $6\text{Nd}_2\text{O}_3:7\text{MoO}_3$ ($\text{Nd}_{12}\text{Mo}_7\text{O}_{39}$) [50] или $5\text{Nd}_2\text{O}_3:6\text{MoO}_3$ ($\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16.5}$) [51]. С учетом возможности изменения валентности молибдена указанные выше составы также имеют различную

стехиометрию по кислороду. Например, состав $5\text{Nd}_2\text{O}_3:6\text{MoO}_3$ обычно записывается как $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, где δ – это избыточное содержание кислорода. Эта величина может изменяться от $\delta = 0$ (в инертной атмосфере при валентности молибдена Mo^{5+}) до $\delta = 0.5$ (в кислородной атмосфере при валентности молибдена Mo^{6+}). Избыточный кислород не участвует в формировании анионного каркаса структуры, по литературным данным он может размещаться в межузельных полостях в структуре (интерстициях) и обуславливает возникновение кислородной проводимости в соединениях семейства $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ [52, 53].

Для устранения противоречий в работах [49–51] по определению состава флюоритоподобных соединений, в двойных системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$) были синтезированы поликристаллические образцы различного состава. В результате исследований было обнаружено, что кубические флюоритоподобные соединения не имеют одного строго определенного состава, в двойных системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ для них существуют довольно широкие области гомогенности. Истинный состав этих соединений может быть записан как $(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x(\text{MoO}_3)_{1-x}$, где $x = 0.43 - 0.47$ для $\text{Ln} = \text{Nd}$, и $x = 0.45 - 0.47$ для $\text{Ln} = \text{Pr}$. Все составы, упомянутые в литературе, попадают в этот интервал, что снимает противоречия в работах [49–51]. Следует отметить, что сохранение стабильной структуры сложных оксидов при изменении их состава в бинарных системах – это довольно редкое явление, однако для описанных выше флюоритоподобных соединений оно физически возможно за счет существования антиструктурных дефектов и частичной взаимозаменяемости фрагментов структуры LnO_8 (искаженный куб) и MoO_4 (тетраэдр, вписанный в куб). Следует отметить, что идеальной структуре (без дефектов и межузельного кислорода) соответствует формула $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, которая далее будет использована для обозначения семейства и взята за основу для синтеза поликристаллических образцов.

С целью изучения влияния допирования на свойства, в работе были синтезированы поликристаллические образцы $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ с примесями $\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Zr}, \text{W}, \text{V}, \text{Nb}$. При замещениях в позиции молибдена по схеме $\text{Nd}_5\text{Mo}_3-x\text{Me}_x\text{O}_{16+\delta}$ ($\text{Me} = \text{W}, \text{Nb}, \text{V}$) образуются ограниченные твердые растворы с предельной концентрацией $x = 1$ для $\text{Me} = \text{Nb}$, $x = 0.7$ для $\text{Me} = \text{V}$ и $x = 0.6$ для $\text{Me} = \text{W}$. Однако возможности допирования не ограничиваются простой схемой. Это было показано на примере примеси кальция, где были синтезированы тройные соединения $(\text{CaO})_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$). Оказалось, что в тройной системе $\text{CaO} - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ существует довольно обширное поле кристаллизации таких соединений переменного состава с флюоритоподобной структурой типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ (рис. 8). Отметим, что в работе [54] были получены соединения $\text{PbNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $\text{SrNd}_6\text{Mo}_4\text{O}_{22}$ и $\text{CaNd}_6\text{Mo}_4\text{O}_{22}$ со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, однако существование твердых растворов не предполагалось. В нашей работе на примере примеси кальция было показано, что составы в работе [54] являются твердыми растворами на основе соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$.

Монокристаллы $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, беспримесные и допированные Ca, Pb, W или V, а также кристаллы $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, были получены спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве. Монокристаллы с неодимом проявляют способность к плеохроизму (рис. 9). Размер кристаллов составил 1 – 5 мм.

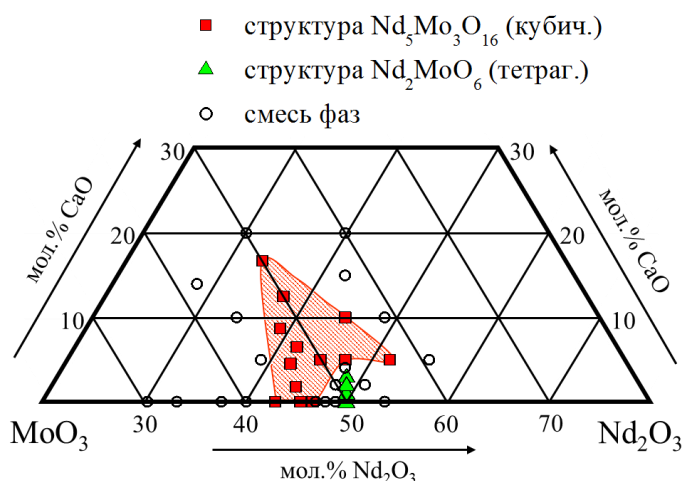


Рис. 8. Исследованные составы в тройной системе $\text{CaO} - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$. Штриховкой выделена область формирования соединений со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$.

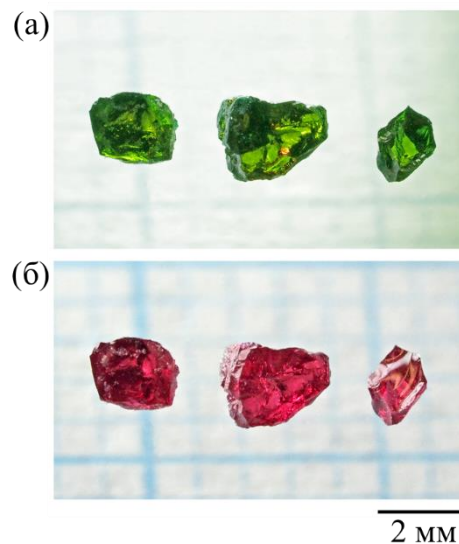


Рис. 9. Фотографии монокристаллов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ с примесью Ca в свете ртутной лампы (а) и лампы накаливания (б).

При гетеровалентном допировании $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, независимо от соотношения ионных радиусов допанта и замещаемого элемента, наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки при увеличении концентрации примеси. Данный эффект может быть объяснен уменьшением содержания кислорода в структуре, которое вызвано необходимостью сохранения стехиометрии состава при допировании. Обычно допирование оксидов примесями меньшей валентности приводит к образованию кислородных вакансий структуры. В данном случае сохранение стехиометрии состава при гетеровалентном допировании реализуется главным образом за счет уменьшения количества слабо связанного межузельного кислорода в полостях структуры.

В разделе 5.2. представлены данные дилатометрии, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии беспримесных и допированных образцов со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$. Дифференциальная сканирующая калориметрия образцов не выявила заметных термических аномалий, связанных с фазовыми переходами первого рода. При термогравиметрических измерениях в области температур 30 – 1000 °С на воздухе беспримесные образцы $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ не меняют свою массу при нагревании, следовательно, не изменяется и содержание кислорода в образцах. При нагреве в атмосфере азота масса образцов уменьшается на 0.15 –

0.22 вес.%, что связано с сублимацией кислорода из образцов и подтверждает высокую подвижность кислорода в структуре и его способность к диффузии.

Гетеровалентное допирование $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ катионами меньшей валентности приводит к уменьшению количества межузельного кислорода и опустошению полостей структуры. Свободные полости при этом могут быть заполнены другими анионами, например, анионами OH^- . Последнее должно приводить к появлению гигроскопических свойств в замещенных соединениях. Для проверки этого предположения беспримесные и допированные Ca, V и Nb образцы $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ были проэкспонированы в дистиллированной воде, после чего для этих образцов были проведены термогравиметрические испытания. Исследования показали, что допированные образцы способны поглощать влагу и проявляют гигроскопические свойства, в то время как в беспримесном образце $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ гигроскопические свойства отсутствуют.

Дилатометрические исследования показали нелинейную зависимость коэффициента термического расширения поликристаллических образцов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ от температуры. Коэффициент термического расширения увеличивается до значений $12 - 13 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$ в области $100 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ и уменьшается до $8 - 10 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$ в области $500 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$, что сравнимо с коэффициентами термического расширения в оксидах на основе стабилизированного ZrO_2 [30].

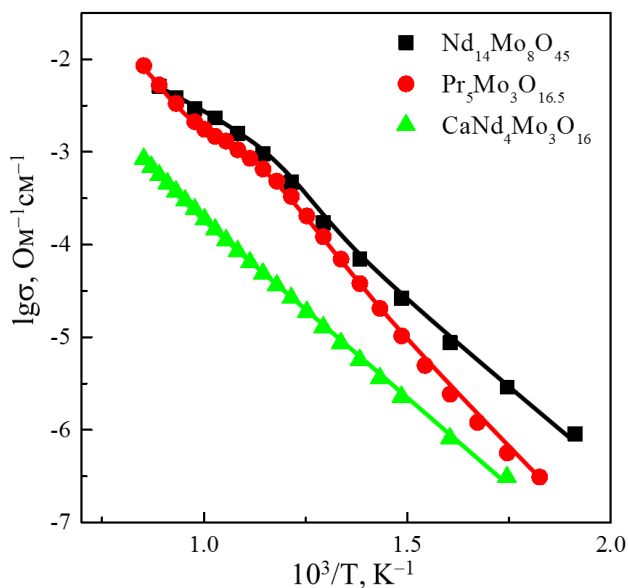


Рис. 10. Проводимость поликристаллических образцов семейства $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$.

разными энергиями активации. Нелинейный характер проводимости можно объяснить протеканием нескольких температурно-активированных процессов образования и переноса носителей заряда с различными энергиями активации. Первым процессом может являться движение анионов кислорода по междоузлиям структуры. Вторым процессом может быть электронная проводимость, движение свободных электронов или дырок, которые могут возникать за счет образования катионов Mo^{5+} вместо Mo^{6+} . Для учета вкладов

В разделе 5.3. описаны проводимость и диэлектрические свойства образцов со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$. Для исследования проводимости методом импеданса в атмосфере воздуха были выбраны поликристаллические образцы $\text{Nd}_{14}\text{Mo}_7\text{O}_{45}$ и $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16.5}$. На образцы были нанесены платиновые электроды. Исследования показали, что оба образца демонстрируют похожее поведение проводимости, которая при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$ оказалась близка к $10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (рис. 10). Температурная зависимость проводимости состоит из двух линейных участков, отличающихся

электронной и ионной составляющей проводимости проводимость поликристаллического образца $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ была измерена в зависимости от парциального давления кислорода. В результате исследований было показано, что в интервале температур 700 – 900 °С молибдат неодима $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ является смешанным кислород-электронным проводником n-типа. Однако следует отметить, что понижение температуры измерения приводит к повышению чисел переноса и, следовательно, к повышению доли анионной проводимости в образце. При 700 °С, в атмосфере воздуха ($p_{\text{O}_2} = 1$ атм.) доля кислородной проводимости в образце близка к 90%. Можно полагать, что при более низких температурах проводимость становится полностью анионной, что объясняет изменение энергии активации на рис. 10.

При допировании соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ примесями Ca, Sr, Pb, Nb, V его проводимость заметно понижается, что происходит за счет уменьшения содержания свободного кислорода δ в междуузлиях структуры. Однако следует отметить, что даже в соединении $\text{CaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, где по правилу электронейтральности не должно быть носителей заряда в виде свободного кислорода в междуузлиях ($\delta = 0$), кислородная проводимость не исчезает и все равно остается достаточно высокой, порядка 10^{-3} Ом⁻¹см⁻¹ при 800 °С (рис. 10). Этот эффект можно объяснить только тем, что в структуре $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ помимо интерстиционного механизма кислородной проводимости имеет место также и движение кислорода по вакансиям структуры. По-видимому, допирование соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ гетеровалентными примесями приводит не только к частичному высвобождению кислорода из междуузлий, но и к появлению кислородных вакансий, и вакансионный механизм проводимости в допированных соединениях становится определяющим.

Раздел 5.4. посвящен обсуждению взаимосвязи структуры и физических свойств соединений семейства $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$. Структуре $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$, пр.гр. $Pn-3n$) соответствует удвоенная флюоритовая ячейка, в которой часть кубов CaF_8 заменена восьмивершинниками Ln_1O_8 и Ln_2O_8 (искаженные кубы), и еще часть – вписанными в кубы тетраэдрами MoO_4 . Позиции Ln_1 и Ln_2 имеют различные частные положения в структуре. Молибден находится в одном частном положении. В структуре также имеются три позиции анионов кислорода O1 – в частном положении, O2 – в общем положении, O3 – кислород в междуузлиях. Как и кубы CaF_8 в структуре флюорита, фрагменты Ln_1O_8 и Ln_2O_8 соединены ребрами. Тетраэдры MoO_4 присоединены к этим фрагментам вершинами. Вследствие сильной разницы в электронейтральности редкоземельных катионов и молибдена длины связей молибден-кислород (1.7 – 1.8 Å) значительно меньше, чем между кислородом и редкоземельным катионом (2.3 – 2.6 Å), и восьмивершинники Ln_1O_8 , Ln_2O_8 сильно искажены по сравнению с исходной кубической формой.

Структура $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) предполагает, что фрагменты LnO_8 (искаженный куб) и тетраэдр MoO_4 (тетраэдр, вписанный в куб) могут взаимно замещать друг друга. Структурные исследования подтвердили наличие взаимозамещения катионов Ln и Mo в структуре, и это объясняет наличие

области гомогенности флюоритоподобных соединений и их переменный состав в бинарных системах $Ln_2O_3 - MoO_3$ ($Ln = Nd, Pr$) (раздел. 5.1.). Взаимозамещение катионов Ln и Mo приводит не только к разупорядочению катионной подрешетки, но и к изменению окружения катионов кислородом, что вызывает расщепление позиций атомов кислорода O_2 и O_1 и их статистическое разупорядочение. В результате в структуре появляется большое число дополнительных позиций атомов кислорода, смещенных к центру межузельных полостей структуры, что значительно облегчает миграцию межузельных атомов кислорода O_3 в полостях структуры $Ln_5Mo_3O_{16}$ и объясняет высокие значения проводимости беспримесных соединений. Существование межузельного кислорода O_3 и его локализация в полостях структуры, окруженных четырьмя тетраэдрами MoO_4 и двумя восьмивершинниками Ln_1O_8 , были экспериментально доказаны структурными исследованиями.

Структурные исследования показали, что при допировании монокристаллов $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ примесями анионы кальция и свинца замещают неодим в восьмивершинниках Nd_2O_8 . Вольфрам и ванадий замещают молибден в тетраэдрах MoO_4 . Обнаружено, что допирование гетеровалентными примесями, независимо от того, какой катион в структуре они замещают, приводит к снижению количества межузельного кислорода O_3 . Недостаток кислорода также наблюдается в позициях O_1 и O_2 , что говорит о появлении кислородных вакансий. Указанные факты объясняют уменьшение интерстиционной проводимости допированных соединений и показывают возможность появления вакансионного механизма переноса заряда при допировании. Отметим также, что высвобождение кислорода из структуры при гетеровалентном допировании объясняет уменьшение объема элементарной ячейки при повышении концентрации примеси, которое наблюдалось для флюоритоподобных соединений с примесями.

Изовалентное допирование молибдена вольфрамом не должно приводить ни к уменьшению содержания кислорода в структуре ни к появлению в ней кислородных вакансий. Тем не менее, в твердых растворах $Nd_5Mo_{3-x}W_xO_{16.5}$ наблюдается уменьшение проводимости при увеличении содержания вольфрама, пусть и не такое значительное, как в случае гетеровалентных замещений. Исследование структуры монокристаллов показало, что при замещении молибдена вольфрамом происходит дополнение окружения вольфрама от координационного числа $KЧ = 4$ (тетраэдр) до $KЧ = 6$ (октаэдр) за счет двух атомов межузельного кислорода O_3 . В результате часть анионов межузельного кислорода оказывается структурно связана, и это может вызывать уменьшение проводимости.

Таким образом, анализ структурных особенностей монокристаллов семейства $Nd_5Mo_3O_{16}$ позволил объяснить особенности их фазообразования и подтвердить ранее сделанные предположения о взаимосвязи структуры и физических свойств.

Шестая глава посвящена изучению фазообразования, полиморфизма и физических свойств соединений со структурой $La_2Mo_2O_9$. В структуре данных

соединений отсутствуют флюоритоподобные фрагменты, но она характеризуется большой степенью разупорядочения кислорода и наличием большого числа собственных кислородных вакансий [55, 56], что роднит ее со структурой оксида висмута, Bi_2O_3 . Полиморфизм и кислородная проводимость допированных соединений в этих семействах демонстрируют похожее поведение.

Раздел 6.1. посвящен особенностям синтеза поликристаллических образцов и монокристаллов в семействе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Методом твердофазного синтеза в работе были получены беспримесные поликристаллические образцы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, допированные поликристаллические образцы состава $\text{La}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ba}, \text{Bi}$), $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{Me}'_{2x}\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{Me}' = \text{V}, \text{Sb}$), а также поликристаллические образцы в тройных системах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$). Устойчивость структуры $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ к введению гетеровалентных замещений невысока. Твердые растворы с этой структурой в системе $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{V}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$ были получены в области $0 \leq x \leq 0.1$. Для твердых растворов $\text{La}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ предельные концентрации заместителей составляли $x = 0.01$ ($\text{Me} = \text{Na}$), $x = 0.06$ ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}$), $x = 0.04$ ($\text{Me} = \text{Cs}$). В случае изовалентных замещений лантана родственными редкоземельными катионами и молибдена вольфрамом в тройных системах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) наблюдаются широкие поля кристаллизации соединений со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (рис. 11).

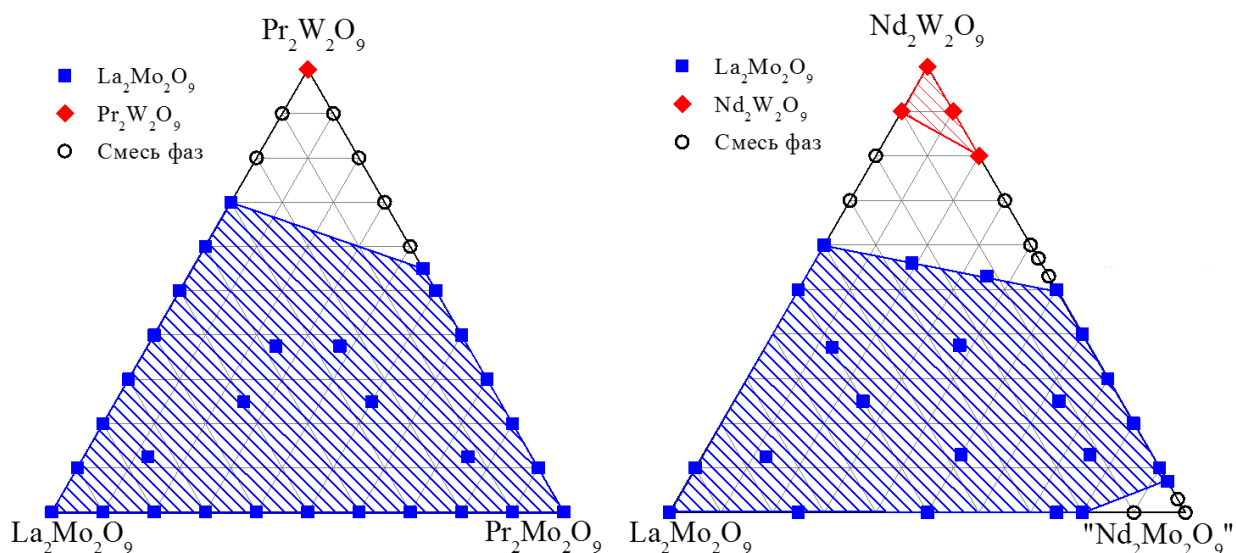


Рис. 11. Исследованные составы в тройных системах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) и области кристаллизации соединений со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (синие символы) и $\text{Nd}(\text{Pr})_2\text{W}_2\text{O}_9$ (красные символы).

Размер полей зависит от ионного радиуса редкоземельного катиона, чем он меньше, тем более узкое поле образуется. В разрезе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ образуется непрерывный ряд твердых растворов. Соединение $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ не синтезируется, по данным рентгеновской дифракции образец состава $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ представляет собой смесь двух фаз $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ и $\text{Nd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Однако при

добавлении в состав $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 7% вольфрама образуется соединение $\text{Nd}_2\text{Mo}_{1.86}\text{W}_{0.14}\text{O}_9$ со структурой молибдата лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, в котором лантан полностью замещен неодимом. Область образования твердых растворов в системе $\text{Nd}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{W}_{2x}\text{O}_9$ оказалась достаточно широкой, $0.07 \leq x \leq 0.5$. Отметим, что до настоящего исследования соединения со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, не содержащие в составе лантан или празеодим, обнаружены не были.

Методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве были получены монокристаллы $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, а также монокристаллы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, беспримесные и допированные Ca, Bi, W, Nb, Zn, V. Монокристаллы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ были прозрачными, имели желтоватую окраску. Монокристаллы $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ имели зеленую окраску, что свидетельствует о преобладании в структуре трехвалентного празеодима. Размеры монокристаллов составили 1-4 мм (рис. 12).

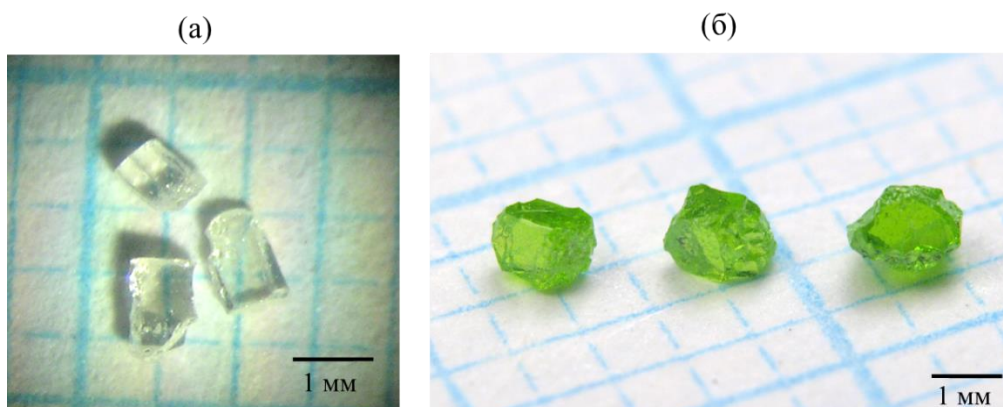


Рис. 12. Фотографии монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (а) и $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (б).

В разделе 6.2. описан полиморфизм соединений со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Показано, что в беспримесных кристаллах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ наблюдается сложная последовательность фазовых переходов, зависящая от условий нагрева и охлаждения (рис. 13). Причина необычного полиморфизма $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ является следствием его атомного строения. Необходимость реализации сложного упорядочения атомов кислорода в моноклинной фазе α [57] затрудняет фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$. В результате при быстром охлаждении или закалке кристаллов от их температуры выращивания кубическая фаза сохраняется при комнатной температуре в качестве метастабильной (β_1) и трансформируется в стабильную моноклинную фазу (α) только при дополнительном нагреве. При дальнейшем нагреве моноклинная фаза α переходит в высокотемпературную кубическую фазу β .

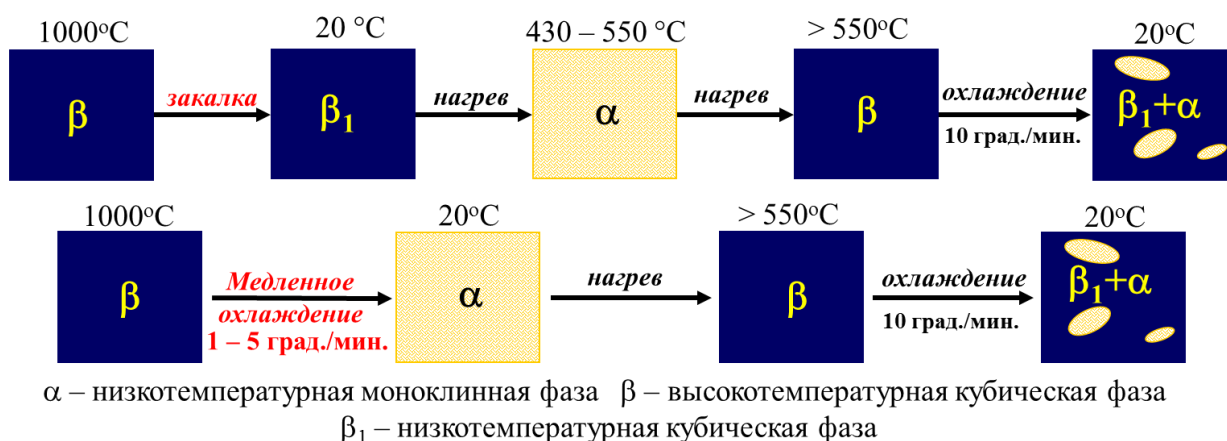


Рис. 13. Схема фазовых переходов монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в зависимости от условий изменения температуры.

Несмотря на то, что симметрия фаз β и β_1 близка, они несколько отличаются по своему строению. В работе [58] в структуре β_1 было обнаружено расщепление одной из трех основных позиций атомов кислорода, таким образом можно охарактеризовать β_1 как частично упорядоченную, но все еще сохраняющую кубическую симметрию промежуточную фазу между разупорядоченной по кислороду кубической фазой β и полностью упорядоченной по кислороду моноклинной фазой α .

Для поликристаллических образцов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, а также монокристаллов $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ при нагреве и охлаждении образцов со скоростями 5 – 10 град./мин был обнаружен только один обратимый фазовый переход первого рода $\alpha \leftrightarrow \beta$. Соединение $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ отличается от $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ температурной нестабильностью и разлагается в твердой фазе при длительной выдержке образцов в области 700 – 1000 °С. Допирование $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ вольфрамом или лантаном приводит к исчезновению этого эффекта и стабилизации структуры $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Допирование примесями соединений $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ вызывает разупорядочение структуры и тем самым приводит к стабилизации кубической фазы β_1 при комнатной температуре. При минимальных концентрациях допантов в образцах наблюдается обратимый фазовый переход $\alpha \leftrightarrow \beta$. При повышении концентрации примесей в допированных соединениях при нагреве реализуется последовательность фазовых переходов сначала $\beta_1 \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$, а при дальнейшем повышении концентрации примесей $\beta_1 \rightarrow \beta$. При охлаждении наблюдается один фазовый переход $\beta \rightarrow \beta_1$. Стабилизация кубической фазы β_1 происходит независимо от параметров катиона-заместителя (ионный радиус, валентность и пр.) и позиции замещаемого катиона (La или Mo), важна только концентрация допанта. При достаточном содержании примеси переход $\beta_1 \leftrightarrow \beta$ является обратимым фазовым переходом первого рода и сопровождается не только характерными пиками на калориметрических кривых, но и изменением механизма анионного транспорта.

В разделе 6.3. описаны электрофизические свойства соединений $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и твердых растворов на их основе. Показано, что фазовый переход $\alpha \leftrightarrow \beta$, имеющий место для беспримесных образцов и образцов с малым содержанием примеси, сопровождается заметной аномалией диэлектрической проницаемости, характерной для сегнетоэлектриков. Сегнетоэлектрический характер фазового перехода вполне возможен с учетом симметрии фаз α (полярная моноклинная) и β (полярно-нейтральная кубическая).

Независимо от симметрии низкотемпературной фазы (кубическая β_1 или моноклинная α) температурные зависимости проводимости беспримесных и допированных соединений состоят из двух участков: линейного участка в низкотемпературной области и части с заметной кривизной при высоких температурах (рис. 14, 15а). Данные участки разделены либо скачкообразным увеличением проводимости на 1 – 2 порядка величины в случае фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$, либо изгибом на кривой проводимости в случае фазового перехода $\beta_1 \rightarrow \beta$.

В низкотемпературной области (фазы β_1 или α) проводимость может быть описана законом Аррениуса (1). В высокотемпературной области (фаза β) температурная зависимость проводимости может быть аппроксимирована уравнением Фогеля-Таммана-Фулчера (2). Отметим, что похожее поведение демонстрировал ряд кубических соединений с флюоритовой структурой $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, которая также характеризуется высокой степенью кислородного беспорядка (рис. 4).

Уравнение Фогеля-Таммана-Фулчера ранее было использовано в [59, 60] для описания высокотемпературной проводимости стабилизированных соединений на основе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Для беспримесных соединений $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ оно применено в настоящей работе впервые. Параметры уравнения Фогеля-Таммана-Фулчера (2) составили для беспримесного $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ $\sigma_0 = 18 \pm 1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1} \text{ К}^{1/2}$, $B = 0.093 \pm 0.003 \text{ эВ}$, $T_0 = 617 \pm 4 \text{ К}$, для беспримесного $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ $\sigma_0 = 9.4 \pm 0.3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1} \text{ К}^{1/2}$, $B = 0.049 \pm 0.001 \text{ эВ}$, $T_0 = 688 \pm 3 \text{ К}$. Энергии активации E_a низкотемпературной фазы равны соответственно $1.13 \pm 0.04 \text{ эВ}$ и $0.74 \pm 0.01 \text{ эВ}$. Величина энергии активации B высокотемпературного участка проводимости (фаза β) значительно меньше энергии активации E_a линейного участка проводимости (фаза β_1 или α), что хорошо согласуется с предположением об увеличении подвижности анионов кислорода и в структуре фазы β .

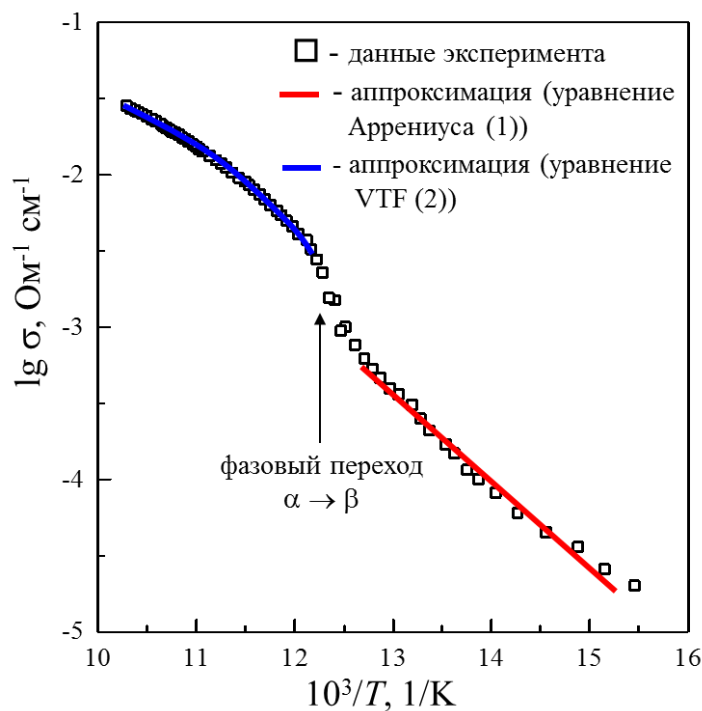


Рис. 14. Проводимость поликристаллического образца $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

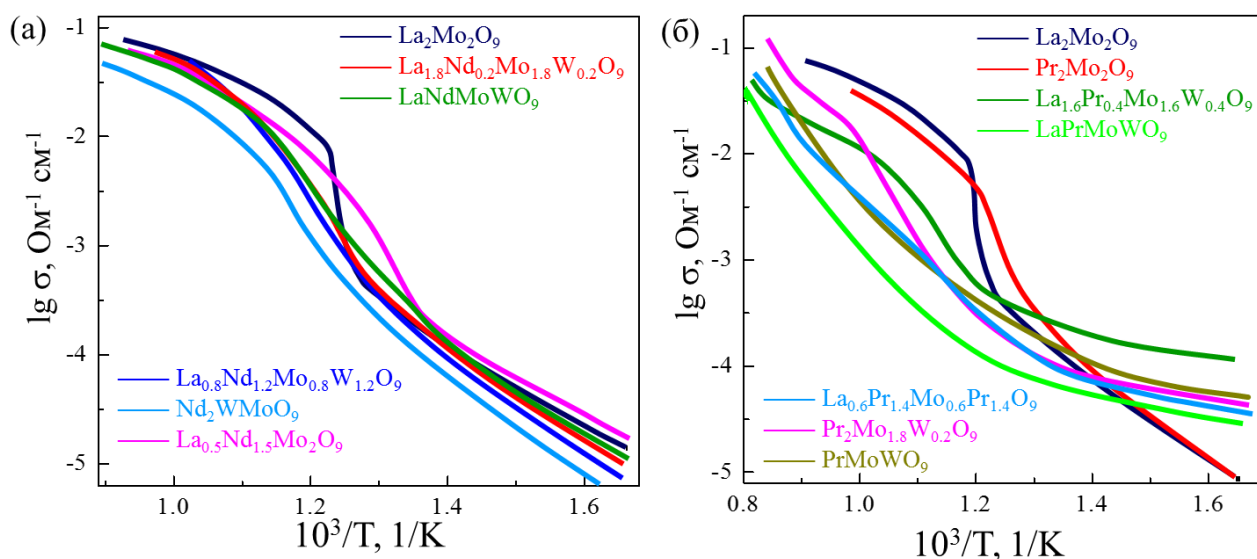


Рис. 15. Температурные зависимости проводимости поликристаллического образцов в системах. $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{Ln} = \text{Nd}$ (а), $\text{Ln} = \text{Pr}$ (б).

Исключение из описанного выше поведения проводимости соединений со структурой $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ составляют твердые растворы в тройных системах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}$) (рис. 14б). Содопирование $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ катионами переменной валентности $\text{Pr}^{3+,4+}$ ($\text{Sm}^{2+,3+}$) и вольфрамом приводит к уменьшению проводимости, а также к увеличению энергии активации проводимости от 1 до 1.2 – 1.3 эВ, что может быть связано с появлением электронной составляющей проводимости в дополнение к анионному вкладу. При высокой концентрации примеси проводимость

соединений при высоких температурах (фаза β) также как и при низких (фаза β_1) ведет себя в соответствии с законом Аррениуса.

В **заключении** кратко изложены основные результаты диссертационной работы и приведены основные выводы.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. В пяти тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) формируются фазы с кубической, тетрагональной, моноклинной и ромбоэдрической симметрией, стабилизированной при комнатной температуре. Структура этих фаз построена на основе флюоритовой кубической структуры высокотемпературной фазы оксида висмута ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$). Все низкосимметричные фазы трансформируются в кубическую фазу $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при нагреве, зачастую проходя через сложную последовательность фазовых переходов.

2. Особенностью систем $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$, $x + y + z = 1$) является наличие двух отдельных областей кристаллизации кубических соединений в областях с высокой (фаза $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) и низкой (фаза $\delta'\text{-Bi}_2\text{O}_3$) концентрацией висмута. Обе фазы относятся к структурному типу флюорита. Физические свойства фаз δ и δ' различны.

3. Кубические образцы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ со структурой $\delta'\text{-Bi}_2\text{O}_3$ обладают гигроскопическими свойствами и во влажной атмосфере проявляют способность к протонной проводимости.

4. Широкие области твердых растворов с кубической структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ формируются в тройных системах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) при содопировании молибдата лантана редкоземельными катионами и вольфрамом. В системе $\text{Nd}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{W}_{2x}\text{O}_9$ при $x = 0.07 - 0.5$ стабилизируются изоструктурные $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ соединения, не содержащие лантан или празеодим.

5. Допирование $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ примесями, при их достаточной концентрации, независимо от параметров примеси и замещаемого катиона, приводит к стабилизации кубической фазы при комнатной температуре. Однако эта кубическая фаза ($\beta_1\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) отличается от высокотемпературной кубической фазы ($\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) по структуре и механизму проводимости. При нагреве и охлаждении стабилизированных кубических образцов в них происходит обратимый фазовый переход 1 рода $\beta_1 \leftrightarrow \beta$.

6. В температурной области существования кубической фазы β_1 и моноклинной фазы α проводимость изменяется по закону Аррениуса. Проводимость фазы β для беспримесных соединений $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) и большинства допированных соединений подчиняется закону Фогеля-Таммана-Фулчера. Такое же поведение проводимости обнаружено для кубических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) с высокой концентрацией висмута ($x > 0.75$).

7. Соединения с кубической флюоритоподобной структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ в двойных системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) являются фазами переменного состава, который может быть записан как $(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x(\text{MoO}_3)_{1-x}$, где $x = 0.43 - 0.47$ для $\text{Ln} = \text{Nd}$, и $x = 0.45 - 0.47$ для $\text{Ln} = \text{Pr}$. Такая особенность фазообразования обусловлена существованием антиструктурных дефектов, взаимного замещения неодима и молибдена. Бездефектная структура соответствует составу $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16.5}$. Фазовые переходы в соединениях не обнаружены.
8. Движение анионов кислорода в структуре $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ может осуществляться как по межузельным полостям структуры (интерстиционный механизм проводимости) так и по вакансиям структуры (вакансионный механизм проводимости). Гетеровалентные замещения в структуре $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ приводят не только к образованию кислородных вакансий, но и к высвобождению кислорода из межузельных полостей структуры, что приводит к уменьшению проводимости на порядок величины. Пустые интерстиции структуры могут быть заполнены водой, что обуславливает появление гигроскопических свойств у допированных соединений со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$.
9. Соединения Vi_2WO_6 и Vi_2MoO_6 подобны друг другу не только по своему строению, но и по своему полиморфизму. Для этих соединений установлена одинаковая последовательность фазовых переходов и близкая симметрия фаз, различия наблюдаются только структуре высокотемпературной моноклинной фазы соединений.
10. Гетеровалентное допирование Vi_2WO_6 ниобием, танталом и сурьмой приводит к исчезновению высокотемпературного реконструктивного фазового перехода, сопровождающегося разрывом связей структуры и растрескиванием монокристаллов Vi_2WO_6 . Было установлено, что допированные ниобием и сурьмой монокристаллы Vi_2WO_6 не разрушаются при их нагреве и охлаждении.
11. Высокая проводимость по кислороду, порядка $0.01 - 0.1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (при 800°C) была обнаружена для соединений Vi_2WO_6 , допированных примесями Nb, Ta, Sb, V и $\text{Vi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ с примесями In и Ga. Для соединений $\text{Vi}_2\text{Me}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}$) со структурой $\text{Vi}_2\text{VO}_{5.5}$ проводимость при 550°C близка к $0.1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

[A1] Kharitonova E.P. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ system: Phase formation, polymorphism, and conductivity / Kharitonova E.P., Orlova E.I., Gorshkov N.V., Goffman V.G., Voronkova V.I. // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47, no. 22. – P. 31168–31179. JIF=5.2 (WoS), 1.31 печ.л., вклад автора 0.5

[A2] Kharitonova E.P. Polymorphism and conductivity of Bi_2O_3 -based fluorite-like compounds in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ system / Kharitonova E.P., Orlova E.I., Gorshkov N.V., Goffman V.G., Chernyak S.A., Voronkova V.I. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 787. – P. 452–462. JIF =6.2 (WoS), 1.20 печ.л., вклад автора 0.5

[A3] Kharitonova E.P. Stabilized Bi_2O_3 -based phases in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Pr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ system and their electrical properties / Kharitonova E.P., Orlova E.I., Gorshkov N.V., Goffman V.G., Voronkova V.I. // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44, no. 11. – P. 12886–12895. JIF =5.2 (WoS), 1.09 печ.л., вклад автора 0.5

[A4] Харитоновна Е.П. Структура монокристаллов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, допированных вольфрамом / Антипин А.М., Сорокина Н.И., Алексеева О.А., Зубавичус Я.В., Артемов В.В., Харитоновна Е.П., Орлова Е.И., Воронкова В.И. // *Кристаллография*. – 2018. – Т. 63, № 3. – С. 380–385. 0.65 печ.л.

Kharitonova E.P. Structure of $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ single crystals doped with tungsten / Antipin A.M., Sorokina N.I., Alekseeva O.A., Zubavichus Y.V., Artemov V.V., Kharitonova E.P., Orlova E.I., Voronkova V.I. // *Crystallography Reports*. – 2018. – V. 63, no. 3. – P. 339–343. JIF =0.7 (WoS), 0.56 печ.л., вклад автора 0.1

[A5] Харитоновна Е.П. Электрофизические свойства флюоритоподобного соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ при частичном замещении молибдена вольфрамом, ниобием или ванадием / Воронкова В.И., Харитоновна Е.П., Орлова Е.И. // *Кристаллография*. – 2018. – Т. 63, № 1. – С. 139–143. 0.54 печ.л.

Kharitonova E.P. Synthesis and electrical properties of a fluorite-like $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ compound with partial substitution of molybdenum by tungsten, niobium, or vanadium / Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Orlova E.I. // *Crystallography Reports*. – 2018. – V. 63, no 1. – P. 127–131. JIF =0.7 (WoS), 0.56 печ.л., вклад автора 0.4

[A6] Харитоновна Е.П. Синтез и электрофизические свойства некоторых редкоземельных молибдатов с флюоритоподобной структурой типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ / Орлова Е.И., Харитоновна Е.П., Воронкова В.И. // *Кристаллография*. – 2017. – Т. 62, № 3. – С. 475–479. 0.54 печ.л.

Kharitonova E.P. Synthesis and electrophysical properties of some rare-earth molybdates with fluorite-like structure of the $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ type / Orlova E.I., Kharitonova E.P., Voronkova V.I. // *Crystallography Reports*. – 2017. – V. 62, no. 3. – P. 469–473. JIF =0.7 (WoS), 0.56 печ.л., вклад автора 0.3

[A7] Kharitonova E.P. Phase formation and electrical properties of Bi_2O_3 -based compounds in the Bi_2O_3 – La_2O_3 – MoO_3 system / Orlova E.I., Kharitonova E.P., Gorshkov N.V., Goffman V.G., Voronkova V.I. // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 302. – P. 158–164. JIF =3.2 (WoS), 0.76 печ.л., вклад автора 0.3

[A8] Kharitonova E.P. Ca-doped fluorite-like compounds based on $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ / Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Orlova E.I., Levchenko A.V., Antipin A.M., Sorokina N.I., Belov D.A. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 673. – P. 314–320. IF=6.2 (WoS), 0.76 печ.л., вклад автора 0.2

[A9] Kharitonova E.P. Fluorite-like compounds with high anionic conductivity in Nd_2MoO_6 - Bi_2O_3 system / Kharitonova E.P., Voronkova V.I., Belov D.A., Orlova E.I. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41, no. 23. – P. 10053–10059. JIF =7.2 (WoS), 0.76 печ.л., вклад автора 0.5

[A10] Харитоновна Е.П. Строение соединения $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, обладающего смешанной электронно-ионной проводимостью / Антипин А.М., Алексеева О.А., Сорокина Н.И., Кускова А.Н., Артемов В.В., Мурзин В.Ю., Харитоновна Е.П., Орлова Е.И., Воронкова В.И. // *Кристаллография*. – 2015. – Т. 60, № 5. – С. 704–711. 0.92 печ.л.

Kharitonova E.P. Structure of compound $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ exhibiting mixed electronic-ionic conductivity / Antipin A.M., Alekseeva O.A., Sorokina N.I., Kuskova A.N., Artemov V.V., Murzin V.Yu, Kharitonova E.P., Orlova E.I., Voronkova V.I. // *Crystallography Reports*. – 2015. – V. 60, no. 5. – P. 640–648. JIF =0.7 (WoS), 1.01 печ.л., вклад автора 0.1

[A11] Kharitonova E.P. Structure of fluorite-like compound based on $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ with lead partly substituting for neodymium / Antipin A.M., Sorokina N.I., Alekseeva O.A., Kuskova A.N., Kharitonova E.P., Orlova E.I., Voronkova V.I. // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 2015. V. 71. – P. 186–193. JIF =2.1 (WoS), 0.89 печ.л., вклад автора 0.1

[A12] Kharitonova E.P. Oxygen ion and electron conductivity in fluorite-like molybdates $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ and $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ / Voronkova V.I., Leonidov I.A., Kharitonova E.P., Belov D.A., Patrakeev M.V., Leonidova O.N., Kozhevnikov V.L. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 615. – P. 395–400. JIF =6.2 (WoS), 0.65 печ.л., вклад автора 0.2

[A13] Харитоновна Е.П. Кислородпроводящие соединения со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в тройной системе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ – $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$ – $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_9^+$: синтез и свойства / Воронкова В.И., Харитоновна Е.П. // *Кристаллография*. – 2014. – Т. 59, № 4. – С. 635–640. 0.69 печ.л.

Kharitonova E.P. Oxygen-conducting compounds with $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ structure in the ternary system $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{--Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9\text{--Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_9^+$: Synthesis and properties / Voronkova V.I., Kharitonova E.P. // *Crystallography Reports*. – 2014. – V. 59, no. 4. – P. 574–579. JIF =0.7 (WoS), 0.67 печ.л., вклад автора 0.5

[A14] Kharitonova E.P. Polymorphism and properties of Bi_2WO_6 doped with pentavalent antimony / Kharitonova E.P., Belov D.A., Gagor A.B., Pietraszko A.P., Alekseeva O.A., Voronkova V.I. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 591. – P. 308–314. JIF =6.2 (WoS), 0.81 печ.л., вклад автора 0.3

[A15] Харитоновна Е.П. Кристаллическая структура монокристаллов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, допированных ванадием / Антипин А.М., Алексеева О.А., Сорокина Н.И., Верин И.А., Новикова Н.Е., Фурманова Н.Г., Харитоновна Е.П., Воронкова В.И. // *Кристаллография*. – 2014. – Т. 59, № 2. – С. 184–189. 0.69 печ.л.

Kharitonova E.P. Single-crystal structure of vanadium-doped $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ / Antipin A.M., Alekseeva O.A., Sorokina N.I., Verin I.A., Novikova N.E., Furmanova N.G., Kharitonova E.P., Voronkova V.I. // *Crystallography Reports*. – 2014. – V. 59, no. 2. – P. 141–145. JIF =0.7 (WoS), 0.56 печ.л., вклад автора 0.1

[A16] Kharitonova E.P. X-ray diffraction study of oxygen-conducting compounds $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) / Antipin A.M., Alekseeva O.A., Sorokina N.I., Kuskova A.N., Presniakov M.Yu, Kharitonova E.P., Voronkova V.I. // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. – 2014. – V. 70. – P. 669–675. JIF=2.1 (WoS), 0.89 печ.л., вклад автора 0.1

[A17] Kharitonova E.P. Phase transitions and electrical properties of $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{6-y}$ and $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-y}$ / Kharitonova E.P., Voronkova V.I., Gagor A.B., Pietraszko A.P., Alekseeva O.A. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 573. – P. 90–95. JIF=6.2 (WoS), 0.81 печ.л., вклад автора 0.4

[A18] Харитоновна Е.П. Кристаллическая структура монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, допированных ванадием / Алексеева О.А., Антипин А.М., Гагор А., Петрашко А., Новикова Н.Е., Сорокина Н.И., Харитоновна Е.П., Воронкова В.И. // *Кристаллография*. – 2013. – Т. 58, № 5. – С. 830–835. 0.69 печ.л.

Kharitonova E.P. Single-crystal structure of vanadium-doped $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ / Alekseeva O.A., Antipin A.M., Gagor A., Pietraszko A., Novikova N.E., Sorokina N.I., Kharitonova E.P., Voronkova V.I. // *Crystallography Reports*. – 2013. – V. 58, no. 6. – P. 829–834. JIF=0.7 (WoS), 0.67 печ.л., вклад автора 0.1

[A19] Kharitonova E.P. Crystal structure of the oxygen conducting compound $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ / Alekseeva O.A., Gagor A.B., Pietraszko A.P., Sorokina N.I., Bolotina N.B., Artemov V.V., Kharitonova E.P., Voronkova V.I. // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 2012. – V. 227. – P. 869–875. JIF=1.2 (WoS), 0.81 печ.л., вклад автора 0.1

[A20] Kharitonova E.P. Extending the family of oxygen ion conductors isostructural with $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ / Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Orlova E.I., Belov

D.A. // Journal of Solid State Chemistry. – 2012. – V. 196. – P. 45–51. IF=3.3 (WoS), 0.92 печ.л., вклад автора 0.4

[A21] Kharitonova E.P. Synthesis and electrical properties of a new fluorite-like anionic conductor in the $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ system (43–47 mol% Nd_2O_3) / Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Belov D.A. // Solid State Ionics. – 2012. – V. 225. – P. 654–657. JIF=3.2 (WoS), 0.44 печ.л., вклад автора 0.4

[A22] Харитоновна Е.П. Синтез и фазовые переходы кислородпроводящего соединения $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, легированного щелочными элементами / Колесникова Д.С., Харитоновна Е.П., Воронкова В.И. // Кристаллография. – 2011. – Т. 56, №2. – С. 342–347. 0.69 печ.л.

Kharitonova E.P. Synthesis and phase transitions of oxide-ion conducting compound $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ doped with alkaline metals / Kolesnikova D.S., Kharitonova E.P., Voronkova V.I. // Crystallography Reports. – 2011. – V.56, no. 2. – P. 315–320. JIF=0.7 (WoS), 0.67 печ.л., вклад автора 0.3.

[A23] Харитоновна Е.П. Полиморфизм и свойства однослойных фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ / Воронкова В.И., Харитоновна Е.П., Руднитская О.Г. // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, №2. – С. 226–234. 1.04 печ.л.

Kharitonova E.P. Polymorphism and properties of $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ Aurivillius phases / Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Rudnitskaya O.G. // Inorganic Materials. – 2011. – V.47, no. 2. – P. 183–191. JIF=0.8 (WoS), 1.01 печ.л., вклад автора 0.4

[A24] Харитоновна Е.П. Структура и свойства молибдата лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, легированного сурьмой / Алексеева О.А., Верин И.А., Сорокина Н.И., Харитоновна Е.П., Воронкова В.И. // Кристаллография. – 2011. – Т. 56, №3. – С. 470–477. 0.92 печ.л.

Kharitonova E.P. Structure and properties of antimony-doped lanthanum molybdate $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ / Alekseeva O.A., Verin I.A., Sorokina N.I., Kharitonova E.P., Voronkova V.I. // Crystallography Reports. – 2011. – V.56, no. 3. – P. 435–442. IF=0.7 (WoS), 0.89 печ.л., вклад автора 0.2

[A25] Харитоновна Е.П. Фазовые переходы и электрофизические свойства $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$, легированных галлием и индием / Харитоновна Е.П., Белов Д.А., Мосунов А.В., Воронкова В.И. // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, №5. – С. 582–589. 0.92 печ.л.

Kharitonova E.P. Phase transition and electrical properties of gallium and indium doped $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ / Kharitonova E.P., Belov D.A., Mosunov A.V., Voronkova V.I. // Inorganic Materials. – 2011. – V.47, no. 5. – P. 513–520. JIF=0.8 (WoS), 0.89 печ.л., вклад автора 0.4

[A26] Харитоновна Е.П. Кислородпроводящее соединение $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$: синтез и свойства / Воронкова В.И., Харитоновна Е.П., Орлова Е.И., Колесникова Д.С. // Кристаллография. – 2011. – Т. 56, №6. – С. 1135–1138. 0.46 печ.л.

Kharitonova E.P. Synthesis and properties of oxide ion conductor $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ with $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ structure / Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Orlova E.I., Kolesnikova D.S. // *Crystallography Reports*. – 2011. – V.56, no. 6, – P. 1066–1069. JIF=0.7 (WoS), 0.45 печ.л., вклад автора 0.3

[A27] Харитоновна Е.П. Особенности фазовых переходов и проводимости кислородпроводящего соединения $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, легированного ванадием / Воронкова В.И., Харитоновна Е.П., Красильникова А.Е. // *Кристаллография*. – 2010. – Т. 55, №2. – С. 306–312. 0.81 печ.л.

Kharitonova E.P. Specific features of phase transitions and the conduction of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ oxide-ion conducting compound doped with vanadium / Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Krasilnikova A.E. // *Crystallography Reports*. – 2010. – V.55, no. 2. – P. 276–282. JIF=0.7 (WoS), 0.78 печ.л., вклад автора 0.4

[A28] Kharitonova E.P. Refinement of Bi_2WO_6 and Bi_2MoO_6 polymorphism / Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Rudnitskaya O.G. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 487. – P. 274–279. JIF=6.2 (WoS), 0.69 печ.л., вклад автора 0.4

[A29] Kharitonova E.P. Phase transitions and electrical conductivity of Bi-doped $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ oxide ion conductors / Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Krasilnikova A.E. // *Phys. Status Solidi A*. – 2009. – V. 206, no. 11. – P. 2564–2568. JIF=1.6 (WoS), 0.57 печ.л., вклад автора 0.4

[A30] Kharitonova E. Complex effect of partial substitution of La^{3+} by Ca^{2+} on the stability of fast oxide-ion conductor $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ / Selmi A., Corbel G., Kojikian S., Voronkova V., Kharitonova E., Lacorre Ph. // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2008. – V. 2008, no. 11. – P. 1813–1821. IF=2.3 (WoS), 0.98 печ.л., вклад автора 0.2

[A31] Kharitonova E.P. Phase transition peculiarities in LAMOX single crystals / Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Krasilnikova A.E., Kononkova N.N. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – V. 20, no. 14. – P. 195210(1)–195210(5). IF=2.7 (WoS), 0.58 печ.л., вклад автора 0.3

[A32] Харитоновна Е.П. Синтез и электрические свойства твердых растворов $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_{5+y}$ / Харитоновна Е.П., Воронкова В.И. // *Неорганические материалы*. – 2007. – Т. 43, № 1. – С. 60–65. 0.69 печ.л.

Kharitonova E.P. Synthesis and electrical properties of $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_{5+y}$ solid solutions / Kharitonova E.P., Voronkova V.I. // *Inorganic Materials*. – 2007. – V.43, no. 1. – P. 55–59. JIF=0.8 (WoS), 0.56 печ.л., вклад автора 0.7

[A33] Харитоновна Е.П. Синтез и электрофизические свойства фаз Ауривиллиуса в системе Bi_2MoO_6 – $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ / Воронкова В.И., Харитоновна Е.П., Рудницкая О.Г., Сорокина Н.И., Верин И.А. // *Кристаллография*. – 2007. – Т. 52, №. 2. – С. 288–291. 0.46 печ.л.

Kharitonova E.P. Synthesis and electrical properties of Aurivillius phases in the Bi_2MoO_6 – $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ system / Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Rudnitskaya

O.G., Sorokina N.I., Verin I.A. // Crystallography Reports. – 2007. – V. 52. no. 2. – P. 316–319. JIF=0.7 (WoS), 0.45 печ.л., вклад автора 0.3

[A34] Харитоновна Е.П. Синтез и электрофизические свойства смешаннослойных фаз Ауривиллиуса / Харитоновна Е.П., Воронкова В.И. // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43, № 12. – С. 1488–1493. 0.69 печ.л.

Kharitonova E.P. Synthesis and electrical properties of mixed-layer Aurivillius phases / Kharitonova E.P., Voronkova V.I. // Inorganic Materials. – 2007. – V. 43. no. 12, – P. 1488–1493. JIF=0.8 (WoS), 0.56 печ.л., вклад автора 0.7

[A35] Харитоновна Е.П. Кислородпроводящие фазы в системе Bi_2MoO_6 – $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ / Воронкова В.И., Харитоновна Е.П., Рудницкая О.Г. // Неорганические материалы. – 2006. – Т. 42, № 10. – С. 1374–1378. 0.58 печ.л.

Kharitonova E.P. Oxide-ion-conducting phases in the Bi_2MoO_6 – $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ system / Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Rudnitskaya O.G. // Inorganic Materials. – 2006. – V.42. no.10. – P. 1255–1259. JIF=0.8 (WoS), 0.56 печ.л., вклад автора 0.4

[A36] Харитоновна Е.П. Кислородпроводящие кристаллы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$: выращивание и основные свойства / Воронкова В.И., Яновский В.К., Харитоновна Е.П. // Кристаллография. – 2005. – Т. 50, № 5. – С. 943–946. 0.46 печ.л.

Kharitonova E.P. Oxygen-conducting crystals of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$: growth and main properties / Voronkova V.I., Yanovskii V.K., Kharitonova E.P. // Crystallography Reports. – 2005. – V. 50, no. 5. – P. 874–876. JIF=0.7 (WoS), 0.34 печ.л., вклад автора 0.3

[A37] Харитоновна Е.П. Суперионные проводники в системе Bi_2WO_6 – $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ / Воронкова В.И., Яновский В.К., Харитоновна Е.П., Рудницкая О.Г. // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, № 7. – С. 866–870. 0.58 печ.л.

Kharitonova E.P. Superionic conductors in the Bi_2WO_6 – $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ system / Voronkova V.I., Yanovskii V.K., Kharitonova E.P., Rudnitskaya O.G. // Inorganic Materials. – 2005. – V.41, no.7. – P. 760–765. JIF=0.8 (WoS), 0.67 печ.л., вклад автора 0.3

[A38] Харитоновна Е.П. Электропроводность монокристаллов Bi_2WO_6 , легированных Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} / Харитоновна Е.П., Воронкова В.И., Яновский В.К. // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, № 7. – С. 863–865. 0.35 печ.л.

Kharitonova E.P. Electrical conductivity of Bi_2WO_6 crystals doped with Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+} / Kharitonova E.P., Voronkova V.I., Yanovskii V.K. // Inorganic Materials. – 2005. – V.41, no.7. – P. 757–759. JIF=0.8 (WoS), 0.34 печ.л., вклад автора 0.5

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. Липсон, Г. Стипл. Интерпретация порошковых рентгенограмм. – Москва: Мир, 1972. – 384 с.
2. T. Takahashi, H. Iwahara, Y. Nagai. High oxide ion conduction in sintered bismuth oxide containing strontium oxide, calcium oxide, or lanthanum oxide // *J. Appl. Electrochem.* – 1972. – V. 2. – P. 97–104.
3. M. Drache, P. Roussel, J.P. Wignacourt. Structures and oxide mobility in Bi–Ln–O materials: heritage of Bi₂O₃ // *Chem. Rev.* – 2007. – V. 107. – P. 80–96.
4. A. Watanabe, M. Sekita. Stabilized δ -Bi₂O₃ phase in the system Bi₂O₃ – Er₂O₃ – WO₃ and its oxide-ion conduction // *Solid State Ionics.* – 2005. – V. 176. – P. 2429–2433.
5. S.-H. Jung, E.D. Wachsman, N. Jiang. Structural stability and conductivity of cubic (WO₃)_x–(Dy₂O₃)_y–(Bi₂O₃)_{1-x-y} // *Ionics.* – 2002. – V. 8. – P. 210–214.
6. D.W. Jung, K.L. Duncan, M.A. Camaratta, K.T. Lee, J.C. Nino, E.D. Wachsman. Effect of annealing temperature and dopant concentration on the conductivity behavior in (DyO_{1.5})_x–(WO₃)_y–(BiO_{1.5})_{1-x-y} // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2010. – V. 93. – P. 1384–1391.
7. D.W. Jung, K.L. Duncan, E.D. Wachsman. Effect of total dopant concentration and dopant ratio on conductivity of (DyO_{1.5})_x–(WO₃)_y–(BiO_{1.5})_{1-x-y} // *Acta Mater.* – 2010. – V. 58. – P. 355–363.
8. Zeyang Luo, Huan Wang, Yuxin Ma, Guodong Zhang, Duanting Yan, Xinyu Bai, Dejun Wang, Runru Liu. High ionic conductivity of Lu₂O₃–TiO₂ co-doped Bi₂O₃ ceramics // *Mater. Res. Express.* – 2021. – V. 8. – P. 025001(1)–025001(8).
9. U. A. Renju, P. Prabhakar Rao. Structural stabilization of δ -phase Bi₂O₃ in the MgBi_{1.5}RE_{0.5}O₄ system through rare earth substitution for improved ionic conductivity // *Ionics.* – 2020. – V. 26. – P. 5113–5121.
10. A. Borowska-Centkowska, M. Leszczynska, W. Wrobel, M. Malys, M. Krynski, S. Hull, F. Krok, I. Abrahams. Structure and conductivity in tungsten doped δ -Bi₃YO₆ // *Solid State Ionics.* – 2017. – V. 308. – P. 61–67.
11. Anna Borowska-Centkowska, Xi Liu, Marcin Krynski, Marzena Leszczynska, Wojciech Wrobel, Marcin Malys, Stephen Hull, Stefan T. Norberg, Franciszek Krok and Isaac Abrahams. Defect structure in δ -Bi₅PbY₂O_{11.5} // *RSC Adv.* – 2019. V. 9. – P. 9640–9653.
12. Y. Sun, G. Rao, J. Yang, W. Tang, X. Chen, J. Liang. Subsolidus phase relations of Bi₂O₃–Nd₂O₃–CuO // *J. Alloys and Compounds.* – 1997. – V. 248. – P. 106–111.
13. A. Watanabe, M. Drache, J.P. Wignacourt, P. Conflant, J.C. Boivin. The dependence of polymorphism on the ionic radius of Ln³⁺ (Ln = La – Er, Y) in the oxide ion conductors Bi_{0.775}Ln_{0.225}O_{1.5} // *Solid State Ionics.* – 1993. – V. 67. – P. 25–28.
14. Powder Diffraction File. ICDD. – Newtown Square. 2000. – 480408.
15. Powder Diffraction File. ICDD. – Newtown Square. 2000. – 470300.
16. Powder Diffraction File. ICDD. – Newtown Square. 2000. – 480348.

17. G. Spinolo, C. Tomasi. Fluorite-related phases in the Bi-rich part of the Bi₂Mo₂O₁₀ system // Powder Diffraction. – 1997 – V. 12. – P. 16–19.
18. T. Takahashi, T. Esaka, H. Iwahara. Oxide ion conduction in the sintered oxides of MoO₃-doped Bi₂O₃ // J. Appl. Electrochem. – 1977. – V. 7. – P. 31–35.
19. C.D. Ling. Structural relationships among bismuth-rich phases in the Bi₂O₃ – Nb₂O₅, Bi₂O₃ – Ta₂O₅, Bi₂O₃ – MoO₃, and Bi₂O₃ – WO₃ systems // J. Solid State Chem. 148 (1999) 380–405.
20. T.E. Crumpton, M.G. Francesconi, C. Greaves. The structural chemistry of Bi₁₄MO₂₄ (M = Cr, Mo, W) phases: bismuth oxides containing discrete MO₄ tetrahedra // J. Solid State Chem. – 2003. V. 175. – P. 197–206.
21. D. Zhou, H. Wang, L.-X. Pang. Bi₂O₃ – MoO₃ binary system: an alternative ultralow sintering temperature microwave dielectric // J. Am. Ceram. Soc. – 2009. – V. 92. – P. 2242–2246.
22. N. Sharma, R.B. Macquart, M. Christensen, M. Avdeev, Y.S. Chen, C.D. Ling. Structure and crystal chemistry of fluorite-related Bi₃₈Mo₇O₇₈ from single crystal X-ray diffraction and ab initio calculations // J. Solid State Chem. – 2009. – V. 182. – P. 1312–1318.
23. C.D. Ling, R.L. Withers, J.G. Thompson, S. Schmid. Structures of Bi₁₄WO₂₄ and Bi₁₄MoO₂₄ from neutron powder diffraction data // Acta Cryst. B. – 1999. – V. 55. – P. 306–312.
24. Powder Diffraction File. ICDD. – Newtown Square. 2000. – 501730.
25. A. Watanabe, N. Ishizawa, M. Kato. An outline of the structure of 7Bi₂O₃·2WO₃ and its solid solutions. // J. Solid State Chem. – 1985. – V. 60. – P. 252–257.
26. A. Borowska-Centkowska, F. Krok, I. Abrahams, W. Wrobel, J.R. Dygas, S. Hull. Thermal variation of structure and electrical conductivity in Bi₁₄WO₂₄ // Solid State Ionics. – 2011. – V. 202. – P. 14–21.
27. S.N. Hoda, L.L.Y. Chang. Phase relations in system Bi₂O₃–WO₃ // J. Am. Ceram. Soc. – 1974. – V. 57. – P. 323–326.
28. A. Watanabe, A. Ono. Thermostable region of an oxide ion conductor, Bi₇WO_{13.5} (=7Bi₂O₃·2WO₃), and the solid solubility extension // Solid State Ionics. – 2004. – V. 174. – P. 15–18.
29. A. Watanabe. New monoclinic compounds, Bi_{3.24}Ln₂W_{0.76}O_{10.14}, having a pseudo-orthohexagonal cell based on a pseudo-fcc subcell in the systems Bi₂O₃ – Ln₂O₃ – WO₃ (Ln = La, Pr, and Nd) // J. Solid State Chem. – 2002. – V. 169. – P. 60–65.
30. V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review // Solid State Ionics. – 2004. V. 174. – P. 135–149.
31. F. Kremer, A. Schonkals, Broadband Dielectric Spectroscopy. – Springer, Berlin, 2003.
32. K.I. Ngai, A.K. Rizos. Parameterless explanation of the non-Arrhenius conductivity in glassy fast ionic conductors // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 76. – P. 1296–1299.

33. B. Aurivillius. The structure of $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$ and isomorphous compounds // *Ark. Kemi.* – 1952. – V. 5. – P. 39–47.
34. Воронкова В.И., Яновский В.К. Выращивание кристаллов Bi_2WO_6 // *Кристаллография.* – 1977. – Т. 22. № 2. – С. 429–430.
35. F. Theobald, A. Laarif, A.W. Hewat. The structure of koechlinite bismuth molybdate – a controversy resolved by neutron diffraction // *Ferroelectrics.* – 1984. – V. 56. – P. 219–237.
36. R.W. Wolfe, R.E. Newham, M.I. Kay. Crystal structure of Bi_2WO_6 // *Solid State Commun.* – 1969. – V. 7. – P. 1797–1801.
37. D.J. Buttrey, T. Vogt, U. Wildgruber, W.R. Robinson. Structural refinement of the high temperature form of Bi_2MoO_6 // *J. Solid State Chem.* – 1994. – V. 111. – P. 118–127.
38. N.A. McDowell, K.S. Knight, Ph. Lightfoot. Unusual high-temperature structural behavior in ferroelectric Bi_2WO_6 // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12. – P. 1493–1499.
39. A. Watanabe, H. Kodama, Polymorphic transformations of Bi_2MoO_6 // *J. Solid State Chem.* – 1980. – V. 35. – P. 240–245.
40. Watanabe A. Polymorphism in Bi_2WO_6 // *J. Solid State Chem.* – 1982. – V. 41. – P. 160–165.
41. Yanovskii V.K., Voronkova V.I. Polymorphism and properties of Bi_2WO_6 and Bi_2MoO_6 // *Phys. Status Solidi A.* – 1986. – V. 93. – P. 57–66.
42. Abraham, F., Debreuille-Gresse, M.F., Mairesse, G., and Nowogrocki, G. Phase transitions and ionic conductivity in $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ an oxide with a layered structure // *Solid State Ionics.* – 1988. – V. 28–30. – P. 529–538.
43. Aurivillius, B., Lindblom, C., Stenson, P. The crystal structure of Bi_2GeO_5 // *Acta Chem. Scand.* – 1964. – V. 18, no. 6. – P. 1555–1557.
44. Kikuchi T., Watanabe A., Uchida K. A family of mixed-layer type bismuth compounds // *Mater. Res. Bull.* – 1977. – V. 12. – P. 299–304.
45. Voronkova V.I., Yanovskii V.K. The structure and ferroelectric properties of layered compounds in the system $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{Bi}_2\text{WO}_6$ // *Phys. Status. Solidi. A.* – 1987. – V. 101. – P. 45–50.
46. Воронкова В.И., Яновский В.К. Сегнетоэлектрики – суперионные проводники // *Неорганические материалы.* – 1988. – Т. 24. – С. 2062–2066.
47. Яновский В.К., Воронкова В.И., Леонтьева И.Н. Структура и электрофизические свойства смешаннослойных фаз в системе $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15} - \text{Bi}_5\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{15}$ // *Неорганические материалы.* – 1989. – Т. 25. – С. 834–837.
48. Yi Z.G., Li Y.X., Wang Y., Yin Q.R. Dielectric, impedance and electric modulus spectroscopies of mixed-layer Aurivillius phase $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{15}$ // *J. Electrochem. Soc.* 2006. – V. 153, № 6. – P. F100–F105.
49. Мохосоев М.В., Гетьман Е.И. Молибдаты неодима // *Неорганические материалы.* – 1969. – Т. 5. – С. 908–913.
50. Е.Я. Роде, Г.В. Лысанова, Л.З. Гохман. Диаграммы состояния систем, образованных окислами редкоземельных элементов и трехокисью молибдена // *Неорганические материалы.* – 1971. – Т. 7, № 11. – С. 2101–2103.

51. P. Hubert, P. Michel, A. Thozet. Structure du molybdate de neodyme $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // Comt. Rend. Acad. Sc. Paris. – 1973. – V. C276. – P. 1779–1781.
52. Martinez-Lope M.J., Alonso J.A., Sheptyakov D., Pomyakushin V. Preparation and structural study from neutron diffraction data of $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // J. Solid State Chem. – 2010. – V. 183. – P. 2974–2979.
53. Tsai M., Greenblatt M., McCarroll W.H. Oxide ion conductivity in $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+x}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd; $x \sim 0.5$) a fluorite-related structure // Chem. Mater. – 1989. – V. 1. – P. 253–259.
54. J.-P. Faurie. Preparation de nouvelles phases $\text{MLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $\text{MLn}_6\text{Mo}_4\text{O}_{22}$ de structure derive du type fluorine // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1971. – V. 14. – P. 3865–3868.
55. P. Laccore, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Laligant. Designing fast oxide-ion conductors based on $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ // Nature. – 2000. – V. 404. – P. 856–859.
56. F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux, P. Lacorre. Crystal structure of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, a new fast oxide-ion conductor // Chem. Mater. – 2000. – V.12. – P. 2575–2580.
57. I.R. Evans, J.A.K. Howard, J.S.O. Evans. The crystal structure of $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ and the structural origin of the oxide ion migration pathway // Chem. Mater. – 2005. – V. 17. – P. 4074–4077.
58. Алексеева О.А., Сорокина Н.И., Верин И.А., Воронкова В.И., Красильникова А.Е. Кристаллическая структура метастабильной кубической B_1 -фазы монокристалла $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ // Кристаллография. – 2009. – Т. 54, № 1. – С. 26–30.
59. S. Georges, F. Goutenoire, O. Bohnke, M.C. Steil, S.J. Skinner, H.D. Wiemhofer, P. Lacorre. The LAMOX family of fast oxide-ion conductors: overview and recent results // J. New Mater. Electrochem. Systems. – 2004. – V. 7. – P. 51–58.
60. Tealdi C., Chiodelli G., Malavasi L., Flor G. Effect of alkaline-doping on properties of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ fast oxygen ion conductors // J. Mater. Chem. – 2004. – V. 14. – P. 3553–3557.