

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М. В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант: доктор физико-
математических наук, профессор
Воронкова Валентина Ивановна

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
Глава 1. Обзор литературы.....	17
1.1. Фазообразование соединений со структурой Bi_2O_3 , кислородная проводимость и термическая стабильность	17
1.2. Фазообразование в двойных системах $Ln_2O_3 - MeO_3$ ($Me = Mo, W, Ln = La, Pr, Nd$).....	20
1.3. Строение и полиморфизм оксидов Me_2O_3 ($Me = Bi, La, Pr, Nd$).....	22
1.3.1. Структурный тип флюорита CaF_2	22
1.3.2. Редкоземельные оксиды Ln_2O_3	23
1.3.3. Оксид висмута Bi_2O_3	25
1.4. Структура и полиморфизм флюоритоподобных соединений, образующихся при допировании Bi_2O_3 крупными лантаноидами (La, Pr, Nd), молибденом или вольфрамом.	28
1.4.1. Флюоритоподобные соединения типа $Bi_{0.775}Nd_{0.225}O_{1.5}$ и $Bi_4Nd_6O_{15}$	28
1.4.2. Флюоритоподобные соединения в системах $Bi_2O_3-MeO_3$ ($Me = Mo, W$).....	29
1.4.3. Тройное флюоритоподобное соединение $Bi_{3.24}Ln_2W_{0.76}O_{10.14}$ ($Ln = La, Pr, Nd$)	30
1.5. Структура и проводимость флюоритоподобных соединений $Ln_5Mo_3O_{16}$ ($Ln = Pr, Nd$).....	30
1.6. Фазы Ауривиллиуса	33
1.6.1. Однослойные фазы Ауривиллиуса: Bi_2MoO_6	34
1.6.2. Однослойные фазы Ауривиллиуса: Bi_2WO_6	37
1.6.3. Однослойные фазы Ауривиллиуса: $Bi_2VO_{5.5}$	39
1.6.4. Германат висмута Bi_2GeO_5 со слоистой структурой.....	40
1.6.5. Твердые растворы на основе однослойных фаз Ауривиллиуса.....	40
1.6.5.1. Система $Bi_2MoO_6 - Bi_2WO_6$	40
1.6.5.2. Системы $Bi_2MoO_6 - Bi_2VO_{5.5}$ и $Bi_2WO_6 - Bi_2VO_{5.5}$	41
1.6.5.3. Система $Bi_2GeO_5 - Bi_2VO_{5.5}$	42
1.6.5.4. Системы $Bi_2MeO_6 - Sb_2WO_6$ ($Me = W, Mo$)	43
1.6.5.5. Другие твердые растворы на основе Bi_2WO_6	43
1.6.6. Смешаннослойные фазы Ауривиллиуса	44
1.7. $La_2Mo_2O_9$ и семейство LAMOX	46
1.7.1. Структура и полиморфизм $La_2Mo_2O_9$	46
1.7.2. Проводимость $La_2Mo_2O_9$. Семейство LAMOX.....	49
1.7.3. Вольфраматы $Ln_2W_2O_9$ ($Ln = La - Tb$).....	51
1.8. Выводы по главе 1	52
Глава 2. Материалы и методы.....	54
2.1. Твердофазный синтез поликристаллических образцов	54

2.2. Синтез монокристаллов	54
2.3. Рентгеновский фазовый анализ (РФА).....	55
2.4. Плотность образцов.....	55
2.5. Гониометрия.....	56
2.6. Оптическая микроскопия.....	56
2.7. Термические исследования.....	56
2.8. Диэлектрическая проницаемость и проводимость в зависимости от температуры	57
2.9. Исследование структуры монокристаллов	58
Глава 3. Соединения на основе Bi_2O_3 в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ – WO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$)	59
3.1. Фазообразование.....	59
3.1.1. Особенности синтеза соединений в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MeO}_3$ ($\text{Ln} =$ $\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$)	59
3.1.2. Общая характеристика образцов.....	89
3.1.3. Тройная система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$	96
3.1.4. Тройная система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$	98
3.1.5. Тройная система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$	100
3.1.6. Тройная система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$	101
3.1.7. Тройная система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$	102
3.1.8. Параметры ячейки	103
3.2. Полиморфизм.....	111
3.2.1. Кубические фазы δ и δ'	111
3.2.2. Фазы, образующиеся при высокой концентрации висмута: $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (моноклинная) и $\beta\text{-}$ Bi_2O_3 (тетрагональная)	115
3.2.3. Фазы типа $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$ и $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$, образующиеся при высокой концентрации висмута	120
3.2.4. Тетрагональная фаза $\beta'\text{-Bi}_2\text{O}_3$	122
3.2.5. Тетрагональная фаза типа $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$	125
3.2.6. Моноклинные соединения типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$, ромбоэдрические соединения типа $\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$	126
3.2.7. Полиморфизм кубических (фазы δ , δ'), тетрагональных (фаза β') и моноклинных (фаза типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$) образцов при длительном обжиге, термическая стабильность	128
3.3. Дилатометрия.....	134
3.4. Гигроскопические свойства.....	134

3.5. Проводимость и диэлектрическая проницаемость.....	137
3.5.1. Годографы импеданса	137
3.5.2. Проводимость кубических (δ), тетрагональных (β'), моноклинных ($(\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ - тип) соединений $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$)	139
3.5.3. Проводимость кубических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ с низким содержанием висмута (фаза δ').....	145
3.5.4. Проводимость тетрагональной (β) и моноклинной (α) фаз с высоким содержанием висмута	146
3.5.5. Фазовый переход $\beta' \leftrightarrow \delta$ и температурные зависимости диэлектрической проницаемости.....	147
3.5.6. Проводимость кубических образцов до и после деградации	148
3.5.7. Проводимость соединений $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ в сухом и влажном воздухе. Протонная проводимость образцов со структурой δ' - Bi_2O_3	149
3.6. Выводы по главе 3	151
Глава 4. Слоистые висмут-содержащие соединения семейства Ауривиллиуса с высокой кислородной проводимостью ($\text{Bi}_2\text{MeO}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}, \text{V}$), $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{MeO}_{21}$ ($\text{Me} = \text{Ta},$ Nb), $\text{MeBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$), $\text{MeBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$)) и твердые растворы на их основе	154
4.1. Особенности синтеза.....	154
4.1.1. Керамика.....	154
4.1.2. Монокристаллы.....	167
4.1.3. Общая характеристика образцов.....	168
4.2. Уточнение полиморфизма соединений Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6	171
4.2.1. Полиморфизм Bi_2MoO_6	171
4.2.2. Полиморфизм Bi_2WO_6	176
4.2.3. Сравнение полиморфизма Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6	181
4.3. Твердые растворы $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$	183
4.4. Твердые растворы на основе Bi_2WO_6 с гетеровалентным замещением в позиции висмута $\text{Bi}_{2-x}\text{Me}_x\text{WO}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ba}$)	190
4.5. Твердые растворы на основе Bi_2WO_6 с гетеровалентным замещением в позиции вольфрама $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$).....	194
4.5.1. Граница твердых растворов	194
4.5.2. Параметры элементарной ячейки	196
4.5.3. Полиморфизм, исчезновение реконструктивного фазового перехода	198
4.5.4. Проводимость	205

4.5.5. Исследование электрофизических свойств образца $Bi_2W_{0.96}Sb_{0.04}O_{6-y}$ методом импедансной спектроскопии	206
4.6. Твердые растворы на основе Bi_2MoO_6 с гетеровалентным замещением в позиции молибдена $Bi_2Mo_{1-x}Me_xO_{6-y}$ (Me = V, Nb, Ta, Sb)	210
4.7. Твердые растворы на основе $Bi_2VO_{5.5}$, $Bi_2Me_{1-x}V_xO_{6-y}$ (Me = W, Mo, Ge)	213
4.8. Смешаннослойные фазы Ауривиллиуса	220
4.8.1. Соединения $Bi_{10}Ti_3W_3O_{30}$ ($m = 1, n = 2$), $Bi_7Ti_4NbO_{21}$ ($m = 2, n = 3$), $Bi_7Ti_4TaO_{21}$ ($m = 2, n = 3$), $SrBi_6Ti_3Nb_2O_{21}$ ($m = 2, n = 3$), $BaBi_6Ti_3Nb_2O_{21}$ ($m = 2, n = 3$), $SrBi_8Ti_7O_{27}$ ($m = 3, n = 4$), $BaBi_8Ti_7O_{27}$ ($m = 3, n = 4$)	220
4.8.2. Твердые растворы $Bi_{10}Ti_{3-x}Me_xW_3O_{30}$ (Me = In, Ga)	225
4.9. Выводы по главе 4	230
Глава 5. Редкоземельные молибдаты семейства $Nd_5Mo_3O_{16}$ с кубической флюоритоподобной структурой.....	234
5.1. Фазообразование соединений со структурой $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$	234
5.1.1. Поликристаллические образцы в двойных системах $Nd_2O_3 - MoO_3$ и $Pr_2O_3 - MoO_3$	234
5.1.2. Поликристаллические допированные образцы на основе $Nd_5Mo_3O_{16}$	238
5.1.3. Монокристаллы со структурой $Nd_5Mo_3O_{16}$	243
5.2. Термические и механические свойства поликристаллических образцов	245
5.2.1. Дилатометрия	245
5.2.2. Термогравиметрия и калориметрия	245
5.2.3. Гигроскопические свойства соединений со структурой $Nd_5Mo_3O_{16}$	247
5.3. Электрические свойства.....	248
5.3.1. Проводимость беспримесных соединений на воздухе.....	248
5.3.2. Проводимость допированных соединений со структурой $Nd_5Mo_3O_{16}$	252
5.3.3. Диэлектрическая проницаемость соединений со структурой $Nd_5Mo_3O_{16}$	255
5.4. Взаимосвязь структуры и свойств флюоритоподобных соединений семейства $Nd_5Mo_3O_{16}$	257
5.5. Выводы по главе 5	261
Глава 6. Димолибдат лантана $La_2Mo_2O_9$ и соединения на его основе	263
6.1. Фазообразование соединений со структурой $La_2Mo_2O_9$	263
6.1.1. Синтез поликристаллических образцов	263
6.1.2. Монокристаллы.....	274
6.1.3. Параметры элементарной ячейки	276
6.2. Полиморфизм соединений со структурой $La_2Mo_2O_9$	277
6.2.1. Полиморфизм $La_2Mo_2O_9$	277

6.2.2. Полиморфизм $Pr_2Mo_2O_9$	282
6.2.3. Полиморфизм в двойных системах $La_{2-2x}Me_{2x}Mo_2O_{9-\delta}$ ($Me = Ca, Bi, Ba, Na, K, Rb, Cs$) и $La_2Mo_{2-2x}Me'_{2x}O_{9-\delta}$ ($Me' = W, V, Sb, Nb, Zn$)	285
6.2.4. Полиморфизм соединений со структурой $La_2Mo_2O_9$ в тройных системах $La_2Mo_2O_9 - Ln_2Mo_2O_9 - Ln_2W_2O_9$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Gd$).....	293
6.2.5. Полиморфизм $Ln_2W_2O_9$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$).....	297
6.3. Электрофизические свойства соединений $La_2Mo_2O_9$, $Pr_2Mo_2O_9$ и твердых растворов на их основе.....	299
6.4. Выводы по главе 6	312
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	314
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	314
Благодарности.....	317
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	318

Список сокращений и обозначений

<i>CPE</i>	– constant phase element (элемент постоянной фазы)
<i>d_{calc.}</i>	– плотность, рассчитанная по данным рентгеновской дифракции
<i>d_{meas.}</i>	– плотность, измеренная гидростатическим взвешиванием
<i>d_{rel.}</i>	– относительная плотность керамики
<i>T_{пл.}</i>	– Температура плавления
VTF-закон (уравнение)	– закон (уравнение) Фогеля-Таммана-Фулчера
ДСК	– дифференциальная сканирующая калориметрия
ДТА	– дифференциальный термический анализ
КЧ	– координационное число
куб.	– кубический
монокл.	– моноклинный
пр. гр.	– пространственная группа симметрии
ромб.	– ромбический
ромбоэдр.	– ромбоэдрический
РФА	– рентгеновский фазовый анализ
т. гр.	– точечная группа симметрии
ТГ	– термогравиметрия
тетр.	– тетрагональный
трикл.	– триклинный

ВВЕДЕНИЕ

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 влияние 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 Bi_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 Bi_2O_3 . Соответственно, как и в случае Bi_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 Bi_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 Bi_2O_3 в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$). Определение границ твердых растворов и симметрии получившихся фаз.

- Исследование фазообразования и синтез соединений $\text{Bi}_2\text{Me}'_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me}' = \text{W}, \text{Mo}, \text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$), $\text{Bi}_2\text{Me}'_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me}' = \text{W}, \text{Mo}, \text{Ge}$), $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{Me}_x\text{W}_3\text{O}_{30-\delta}$ ($\text{Me} = \text{In}, \text{Ga}$), $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{MeO}_{21}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}$), $\text{MeBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$), $\text{MeBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$), 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 Bi_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 Bi_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 Bi_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 четырём 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 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MeO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) 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 Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6 подобны друг другу не только по своему строению, но и по числу наблюдающихся фаз и последовательности фазовых переходов.

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

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

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

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 Bi_2WO_6 , исследованные в данной работе, получены лично автором по методике разработанной В.И. Воронковой.

Порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_6$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$) 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 институт им. Л.Я. Карпова (А.В. Мосуновым), на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова (Д. А. Беловым) в Саратовский государственный технический университет 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); XXVIV, 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 - ICMAT 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);

Структура и объем диссертации

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

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Фазообразование соединений со структурой Bi_2O_3 , кислородная проводимость и термическая стабильность

Одним из ярких представителей соединений с вакансионным типом проводимости по кислороду является оксид висмута Bi_2O_3 . Впервые о высокой кислородной проводимости этого соединения, достигающей 1 – 3 См/см при 730 °С, было заявлено в работе [1]. Однако такая высокая проводимость наблюдается только в узком диапазоне температур 730 – 820 °С, в высокотемпературной фазе оксида висмута с флюоритовой кубической структурой, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Пр. гр. $Fm\text{-}3m$). Стабильная ниже 730 °С, в том числе при комнатной температуре, моноклинная фаза $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (пр. гр. $P2_1/c$) также обладает кислородпроводящими свойствами, но проводимость этой фазы на три порядка меньше, чем у $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [1]. В связи с этим в литературе предпринимались многочисленные попытки стабилизации кислородпроводящей фазы $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре путем допирования оксида висмута различными примесями, что явилось впоследствии предметом многих статей и обзоров [2–38].

В первых работах по стабилизации высокотемпературной кубической фазы $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ использовалось допирование оксида висмута изовалентными редкоземельными катионами с небольшой величиной ионного радиуса. Оксиды Bi_2O_3 и Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) имеют близкую структуру, основанную на кубической флюоритовой ячейке CaF_2 [3, 39]. По этой причине в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ можно было ожидать формирования непрерывных твердых растворов и широкой области стабильности кубических соединений. В работах [1, 3, 7, 22, 23] кубические образцы со структурой $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ были получены при комнатной температуре при частичном замещении висмута редкоземельными элементами $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr} - \text{Yb}$. Допирование $\text{Ln} = \text{Ce}$ не приводит к стабилизации кубической фазы [24]. Кислородная проводимость полученных соединений $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$ оказалась ниже, чем у беспримесного $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, но все равно осталась достаточно высокой, порядка 0.01 – 1 См/см при 700 – 800 °С. Однако, в работах [5, 8–10] было показано, что полученные при допировании редкоземельными катионами кубические образцы не являются термически стабильными. При нагреве и выдержке при температурах 500 – 600 °С структура образцов деградирует до менее симметричных фаз с моноклинной или ромбоэдрической структурой, и проводимость образцов уменьшается. Таким образом, кубическая фаза δ , полученная для образцов, с замещением висмута редкоземельными катионами, оказалась метастабильной при комнатной температуре. Нагрев образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$) с низкой симметрией приводит к сложной последовательности фазовых переходов и формированию кубической фазы $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в высокотемпературной области, которая затем может быть стабилизирована при закалке или быстром охлаждении образцов. По данным

работы [5] стабилизация проходит легче при повышении концентрации редкоземельного катиона.

В работах [25–30] изучена возможность стабилизации фазы $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ путем содопирования оксида висмута двумя редкоземельными оксидами по схеме $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}'_2\text{O}_3)_y$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Gd}, \text{Ln}' = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Tm}, \text{Eu}, \text{Lu}, \text{Ho}, \text{Tb}$). В большинстве случаев стабилизация кубической фазы $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в таких соединениях наблюдалась при концентрациях 80 – 85 мол.% Bi_2O_3 , однако в случае содопирования диспрозием и самарием стабилизация фазы фазы $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ наблюдалась при концентрациях висмута не превышающей 60 – 65 мол.% Bi_2O_3 [26]. Проводимость допированных таким образом соединений оказалась одной из самых высоких среди всех ранее изученных стабилизированных фаз со структурой $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Однако, по данным работ [25, 28] соединения с двойными замещениями редкоземельными оксидами также как и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$ не проявляют термической стабильности.

Попытка стабилизации $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ фазы проводилась также при замещении висмута вольфрамом и молибденом [3, 11–14, 40]. В работе [11] соединения с кубической структурой $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ были обнаружены для твердых растворов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{WO}_3)_x$ в области $x = 0.22 - 0.27$, однако позднее эти данные не подтвердились. Оказалось, что соединение $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$, которое является основой данных твердых растворов, при комнатной температуре не является кубическим, оно обладает псевдокубической тетрагональной структурой [41]. Также в двойных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MeO}_3$ ($\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}$) было получено псевдотетрагональное соединение $\text{Bi}_{14}\text{MeO}_{24}$ [13, 42–45].

При понижении концентрации висмута в области $0.5 < x < 0.75$ в системах $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{MeO}_3)_x$ ($\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}$) образуются твердые растворы с ромбической или моноклинной структурой на основе искаженной флюоритовой ячейки $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [46–49]. Предполагается, что все эти соединения переходят в высокотемпературную фазу $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при нагреве.

При содержании оксидов 1:1 ($x = 0.5$), образуются соединения Bi_2MeO_6 ($\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}$) со слоистой перовскитоподобной структурой. В этих соединениях, где флюоритовые слои Bi_2O_2 чередуются с перовскитоподобными слоями MeO_6 , кубическая фаза не возникает при нагреве [50, 51]. Данные соединения могут считаться своеобразной границей фазообразования твердых растворов на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MeO}_3$ ($\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}$).

Допирование оксида висмута редкоземельными катионами, катионами вольфрама или молибдена не привели к формированию термически стабильных кубических образцов на основе Bi_2O_3 . Однако в результате так называемого содопирования, одновременного вхождения в кристаллическую решетку двух примесей, вольфрама и редкоземельного катиона термически стабильные кубические образцы могут формироваться [15–19]. В работе [15] была исследована

тройная система $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ и показано, что при содопировании примесями, в области 70 – 75 мол.% Vi_2O_3 , синтезируются соединения со стабилизированной при комнатной температуре флюоритовой кубической структурой, и они не деградируют при нагревании. Серия работ [16–19] по исследованию тройной системы $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ показала, что твердые электролиты в этой системе при концентрации 80 – 90 мол.% Vi_2O_3 также имеют кубическую структуру типа $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$, высокую кислородную проводимость и не деградируют при их нагреве и длительной выдержке. Тройные системы с крупными редкоземельными лантаноидами и вольфрамом остаются практически неизученными. В тройных системах $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) [20] было обнаружено тройное соединение $\text{Vi}_{3.24}\text{Ln}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ с моноклинной структурой и двумя обратимыми фазовыми переходами. Высокотемпературная фаза соединения $\text{Vi}_{3.24}\text{Ln}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ по данным работы [20] обладает кубической симметрией $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$. В литературе имеются также данные по исследованию разреза $\text{Vi}_{14}\text{WO}_{24} - \text{Vi}_{14}\text{LaO}_{22.5}$ в тройной системе $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ [21], где при избытке лантана были обнаружены составы, представляющие собой смесь кубической фазы $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$ и тетрагональной фазы $\beta\text{-Vi}_2\text{O}_3$. При избытке вольфрама наблюдались твердые растворы на основе $\text{Vi}_{14}\text{WO}_{24}$ с тетрагональной структурой. Однофазные кубические соединения со структурой флюорита в системе $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ обнаружены не были. В работах [52–57] изучено фазообразование в разрезе $\text{Vi}_2\text{MeO}_6 - \text{Ln}_2\text{MeO}_6$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$), где обнаружены ограниченные ряды твердые растворов с ромбической и моноклинной симметрией, изоструктурные соединениям на границах разреза.

Существование единой высокотемпературной кубической фазы для соединений $\text{Vi}_{14}\text{WO}_{24}$, $\text{Vi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$, $\text{Vi}_{3.24}\text{Ln}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ и $(\text{Vi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$ позволяет предположить наличие в тройных системах $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ широких областей твердых растворов на основе Vi_2O_3 , однако, по всей вероятности, симметрия этих соединений при комнатной температуре ниже кубической. Область же формирования стабилизированных кубических соединений со структурой $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$ невелика. Та же картина наблюдается и для многих других примененных содопантов [34–38]. Причина может быть обусловлена соотношением кристаллохимических параметров катионов-содопантов, таких как ионный радиус, валентность, электроотрицательность и пр. Если рассмотреть системы $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$) [49, 58] в отсутствие висмута, то можно обнаружить, что в них не формируются кубические или псевдокубические соединения за исключением соединений $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ и $\text{Ln}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ с флюоритоподобной структурой, близких по составу к кубическим оксидам Ln_2O_3 . Однако формирование большого числа структур с высокой симметрией, кубической, псевдокубической или тетрагональной, наблюдается при замене вольфрама на кристаллохимически близкий ему

молибден, в системах $Ln_2O_3 - MoO_3$ ($Ln = La, Pr, Nd$) с крупными редкоземельными катионами [49, 58].

1.2. Фазообразование в двойных системах $Ln_2O_3 - MeO_3$ ($Me = Mo, W, Ln = La, Pr, Nd$)

Основные соединения, формирующиеся в системах $Ln_2O_3 - MeO_3$ ($Me = Mo, W, Ln = La, Pr, Nd$) приведены на **рис. 1.1**. Фазообразование в указанных двойных системах зависит от величины ионного радиуса лантаноида. По данным работ [49, 58, 59] в двойных системах с молибденом и крупными лантаноидами формируются 6 общих однофазных соединений состава $1Ln_2O_3:6MoO_3$, $1Ln_2O_3:4MoO_3$, $1Ln_2O_3:3MoO_3$, $1Ln_2O_3:1MoO_3$, $2Ln_2O_3:1MoO_3$, $5Ln_2O_3:2MoO_3$, $3Ln_2O_3:1MoO_3$. В двойных системах с вольфрамом формируются соединения с соотношениями оксидов $5Ln_2O_3:22WO_3$ (близкий к составу 1:4 в молибденовой системе), $1Ln_2O_3:3WO_3$, $1Ln_2O_3:2WO_3$, $2Ln_2O_3:3WO_3$, $1Ln_2O_3:1WO_3$, $3Ln_2O_3:2WO_3$, $5Ln_2O_3:2WO_3$, $3Ln_2O_3:1WO_3$. Состав $5Ln_2O_3:2MoO_3$ не упомянут в литературе для системы с празеодимом и молибденом, но наблюдается для остальных двойных систем. В работе [59] упомянуто о существовании флюоритоподобного соединения состава $5Pr_2O_3:2.3MoO_3$, изоструктурного соединению $2Pr_2O_3:1MoO_3$. Структура соединений с высоким содержанием лантаноидов $2Ln_2O_3:1MoO_3$, $5Ln_2O_3:2MeO_3$ и $3Ln_2O_3:1MeO_3$ ($Ln = La, Pr, Nd, Me = Mo, W$) построена на искаженной флюоритовой ячейке, которая при повышении температуры выше $1300\text{ }^\circ\text{C}$ разупорядочивается с образованием твердых растворов с кубической флюоритовой структурой [49, 58, 60]. Последние исследования показывают, что в области с высоким содержанием Ln_2O_3 формируются не отдельные соединения 3:1 и 5:2, а твердые растворы $Ln_{6-x}MoO_{12-8}$ ($Ln = La, Nd$) [61–65] и $La_{6-x}WO_{12-8}$ [66, 67] ($0 < x < 1$).

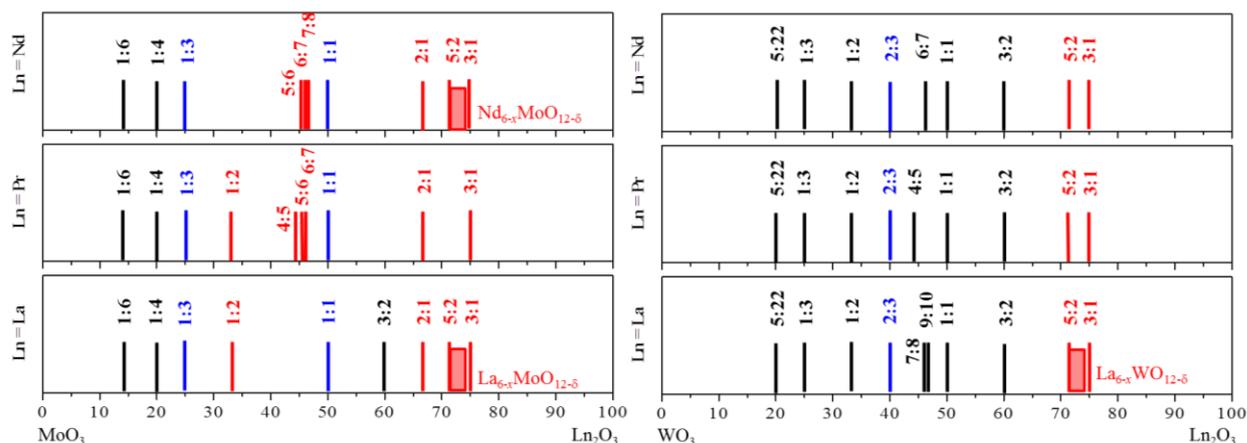


Рисунок 1.1. Соединения в двойных системах $Ln_2O_3 - MeO_3$ ($Ln = La, Pr, Nd, Me = Mo, W$), упомянутые в работах [49, 58–105]. Красным отмечены составы, имеющие при комнатной температуре кубическую или псевдокубическую структуру, синим – тетрагональные соединения.

При понижении концентрации оксидов Ln_2O_3 до 60 мол.% в двойных системах $Ln_2O_3 - MeO_3$ образуются соединения $3Ln_2O_3:2MeO_3$ с ромбической структурой, которые по данным работ [68–70] уже не принадлежат к структурному типу флюорита. Для молибдатных систем соединение $3Ln_2O_3:2MoO_3$ было обнаружено только для $Ln = La$ [68]. Для вольфраматных систем соединение $3Ln_2O_3:2WO_3$ было найдено и в системах с более мелкими катионами $Ln = La, Pr, Nd, Sm$. [49, 58, 69, 70].

Молибдаты $1Ln_2O_3:1MoO_3$ ($Ln = La, Pr, Nd$) с крупными редкоземельными катионами кристаллизуются в тетрагональной симметрии [71–76]. Эти соединения являются структурными аналогами соединений Bi_2MeO_6 ($Me = Mo, W$) и обладают слоистой структурой, в которой два флюоритовых слоя редкоземельных полиэдров LnO_8 чередуются со слоями тетраэдров MoO_4 . Для молибдата неодима была дополнительно найдена низкотемпературная моноклинная фаза с пр. гр. $C2/c$, к которой относятся также вольфраматы Ln_2WO_6 ($Ln = Nd, Pr$) [77, 78]. Вольфрамат La_2WO_6 при комнатной температуре имеет ромбическую структуру [79].

При понижении концентрации редкоземельного оксида ниже 50 мол.% в описании фазообразования система $Ln_2O_3 - MeO_3$ наблюдаются некоторые различия по числу и симметрии наблюдаемых фаз. В работах [80, 81] для систем с лантаном обнаружено гексагональное соединение состава $La_{15}Me_{8.5}O_{48}$ ($Me = Mo, W$), которое при нагреве необратимо переходит в тетрагональную структуру La_2MoO_6 , либо в ромбическую структуру La_2WO_6 . Аналогичные по структуре вольфраматы близкого состава $La_{18}W_{10}O_{57}$ (9:10) и $La_{14}W_8O_{45}$ (7:8), а также вольфрамат празеодима $4Pr_2O_3:5WO_3$ были получены в работах [77, 82, 83]. Вольфраматы состава $6Nd_2O_3:7WO_3$ упоминались в работе [58], но данные о структуре и симметрии этих соединений отсутствуют.

В случае молибдатов неодима и празеодима в указанной выше области составов кристаллизуются флюоритоподобные кубические соединения, сведения о составе которых противоречивы. По данным различных работ состав этих соединений был заявлен как $7Nd_2O_3:8MoO_3$ [60], $6Nd_2O_3:7MoO_3$ и $6Pr_2O_3:7MoO_3$ [84], $5Nd_2O_3:6MoO_3$ и $5Pr_2O_3:6MoO_3$ [85, 86], $4Pr_2O_3:5MoO_3$ [59]. В работе [85] было показано, что в случае синтеза в восстановительных условиях при пониженной валентности молибдена флюоритоподобные кубические соединения состава $Ln_5Mo_3O_{16}$ ($5Ln_2O_3:6MoO_3$) могут быть получены для широкого ряда лантаноидов ($Ln = La - Gd$). При синтезе в атмосфере воздуха стабильны только молибдаты неодима и празеодима. В работе [87] было показано, что замещение молибдена пятивалентным ниобием приводит к стабилизации кубического соединения $La_5Mo_2NbO_{16}$ при синтезе на воздухе.

В работах [49, 88–90] упоминается соединение $Ln_4W_3O_{15}$ ($2Ln_2O_3:3WO_3$, $Ln = La, Pr, Nd$) тетрагональной структурой. Данное соединение не было получено твердофазным синтезом, но

было синтезировано в виде монокристаллов методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Для молибдатных систем это соединение не обнаружено.

Псевдокубические молибдаты $Ln_2Mo_2O_9$ ($1Ln_2O_3:2MoO_3$) были обнаружены для $Ln = La, Pr$ в работах [49, 58, 59, 91]. Рентгеновская дифрактограмма соединений может быть проиндексирована в кубической группе $P2_13$, однако истинная симметрия при комнатной температуре является моноклинной (пр. гр. $P2_1$) [92, 93]. Переход в кубическую фазу наблюдался для молибдата лантана при температуре 560 °С [91]. В системе с неодимом молибдаты состава $Nd_2Mo_2O_9$ не образуются. Вольфраматы состава $Ln_2W_2O_9$ с были получены в двойных системах $Ln_2O_3 - WO_3$ для широкого ряда лантаноидов $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Eu$ [49, 58, 94, 95]. Вольфраматы $Ln_2W_2O_9$ ($Ln = La, Pr, Nd$) при комнатной температуре имеют моноклинную [77, 94 – 99] либо триклинную [100–104] симметрию и не относятся к структурному типу $La_2Mo_2O_9$. Соединение $La_2W_2O_9$ при 1070°С испытывает переход из фазы с триклинной симметрией в кубическую β -фазу, изоструктурную $\beta-La_2Mo_2O_9$ [100–104]. Известно также, что вольфраматы $Ln_2W_2O_9$ ($Ln = Pr, Nd$) являются кубическими при температурах выше 1200 – 1250 °С, однако структура и группа симметрии этой высокотемпературной фазы неизвестна [96–98].

Оксиды с высоким содержанием молибдена $1Ln_2O_3:6MoO_3$, $1Ln_2O_3:4MoO_3$, $1Ln_2O_3:3MeO_3$ ($Ln = La, Pr, Nd, Me = Mo, W$) при комнатной температуре имеют тетрагональную, ромбическую или моноклинную симметрию [49, 58, 60]. Вольфраматы $1Ln_2O_3:3WO_3$ остаются моноклинными вплоть до температур плавления [58]. Соединения $Ln_{10}W_{22}O_{61}$ ($5Ln_2O_3:22WO_3$, $Ln = La, Nd$) по данным работ [58, 105] имеет ромбическую симметрию и не имеет фазовых переходов.

1.3. Строение и полиморфизм оксидов Me_2O_3 ($Me = Bi, La, Pr, Nd$)

1.3.1. Структурный тип флюорита CaF_2

Обычно структура флюорита определяет общий мотив для соединений с формулой MeX_2 ($CaF_2, BaF_2, ZrO_2, CeO_2$), однако некоторые соединения состава Me_2O_3 (например Bi_2O_3), а также более сложные оксиды, имеют структуру, основанную на флюоритовой элементарной ячейке, либо содержат в структуре флюоритоподобные фрагменты.

Схематическое изображение элементарной ячейки флюорита CaF_2 (пр. гр. $Fm-3m$, $Z = 4$, $a = 5.463 \text{ \AA}$ [106]) приведено на **рис. 1.2(а)** [107]. Катионы кальция расположены в углах элементарной ячейки и в центрах ее граней и формируют трехмерный каркас, соответствующий пр. гр. $Fm-3m$. Эти катионы занимают эквивалентную позицию $4a$ в пр.гр. $Fm-3m$ [108]. Восемь анионов фтора располагаются на диагоналях куба $\langle 111 \rangle$ на расстоянии $1/4$ от углов элементарной ячейки и от ее центра (эквивалентная позиция $8c$ в пр. гр. $Fm-3m$). На каждую

элементарную ячейку приходится 4 атома Ca и 8 атомов F. Анионы фтора в структуре имеют тетраэдрическое окружение (К.Ч. = 4). Координационные полиэдры кальция CaF_8 имеют форму куба, в которых атом кальция окружен восемью атомами фтора.

Структуру флюорита альтернативно можно представить как упаковку кубов CaF_8 , соединенных ребрами и кубических пустот, не занятых катионами кальция, которые чередуются с полиэдрами CaF_8 в шахматном порядке (**рис. 1.2(б)**). В этом случае элементарная ячейка CaF_2 может быть описана как состоящая из чередующихся слоев, содержащих, соответственно, пять и четыре куба CaF_8 (**рис. 1.2(б)**). Для классического флюорита эти чередующиеся слои кристаллографически эквивалентны друг другу, в случае соединений сложного состава могут наблюдаться различия при сохранении общего мотива структуры. В последнем случае элементарная ячейка флюорита мультиплицируется, и соединения относят к флюоритоподобным.

Флюоритовый структурный мотив допускает существование стабильных структур с большим числом анионных дефектов (собственных или примесных), что обуславливает высокую анионную проводимость как самого флюорита CaF_2 [109], так и его структурных аналогов.

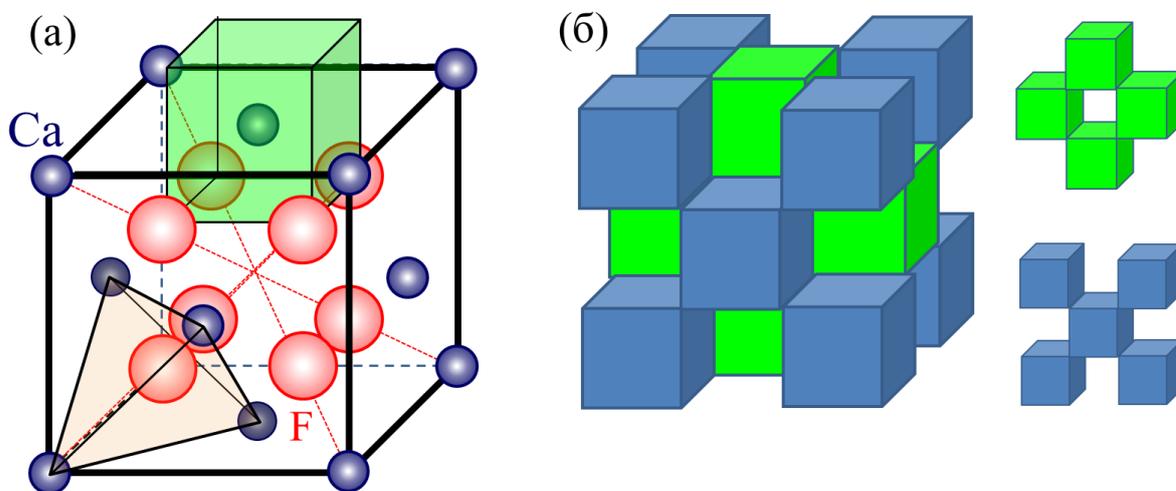


Рисунок 1.2. (а) Схематическое изображение структуры флюорита CaF_2 (а) в виде разреженной упаковки шаров (дополнительно показаны полиэдры CaF_8 (куб) и FCa_4 (тетраэдр)). (б) Представление структуры флюорита в виде упаковки кубов – полиэдров CaF_8 . Цветом показаны слои элементарной ячейки, содержащие пять и четыре полиэдра CaF_8 .

1.3.2. Редкоземельные оксиды Ln_2O_3

При описании структуры редкоземельных оксидов обычно рассматривают соединения LnO_2 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) и Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) [39]. Первый случай предполагает окружение редкоземельного катиона восемью анионами кислорода, и структура соединения не отличается от структуры флюорита (**рис. 1.3а**). Во втором случае, подобно структуре V_2O_3 (**п. 1.3.3**), в

элементарной ячейке образуется недостаток двух атомов кислорода. При этом кислородные вакансии возникают упорядоченно, и, в отличие от структуры Bi_2O_3 , они располагаются вдоль главных диагоналей $\langle 111 \rangle$ исходной флюоритовой структуры. В результате каждый атом Ln в структуре Ln_2O_3 оказывается окружен не восемью, а шестью атомами кислорода в искаженных октаэдрах, соединенных между собой вершинами либо ребрами (**рис. 1.3б**). Образуется так называемая низкотемпературная C -фаза оксидов Ln_2O_3 со структурой типа биксбиита ($(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ [110]) с пр. гр. $Ia\bar{3}$, которая может быть описана как флюоритоподобная структура с удвоенной флюоритовой ячейкой.

В структуре C -фазы оксидов Ln_2O_3 имеются широкие межузельные полости, размер которых сравним с размером координационных полиэдров. При повышении температуры либо при повышении ионного радиуса лантаноида координационные полиэдры в виде октаэдров становятся геометрически невыгодными и происходит реконструктивный фазовый переход в тригональную фазу $A\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (пр. гр. $P\bar{3}m$). В структуре A -фазы часть катионов Ln смещается в межузельные полости изначальной флюоритовой структуры так, что образуются семивершинники LnO_7 , соединенные между собой ребрами (**рис. 1.3в**). Эта фаза не относится к структурному типу флюорита.

В беспримесных оксидах Ln_2O_3 с крупными редкоземельными катионами $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ тригональная A -фаза считается более стабильной и нередко наблюдается уже при комнатной температуре. Реконструктивный фазовый переход из C -фазы в фазу A , наблюдающийся при нагреве в области $400 - 500$ °С, для оксидов Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) долгое время считался необратимым. Однако в работе [39] упомянуто, что небольшое количество примесей, анионов OH^- либо катионов металлов, приводит к стабилизации низкотемпературной кубической C -фазы Ln_2O_3 в более широкой области температур. Эта же фаза стабилизируется при отжиге гидроксидов редкоземельных металлов.

При повышении температуры выше 2000 °С в оксидах Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) найдены две высокотемпературные фазы с гексагональной ($P6_3/mmc$, H -фаза) и кубической ($Im\bar{3}m$, X -фаза), строение которых близко к строению A -фазы [39].

Проводящие свойства редкоземельных оксидов LnO_x зависят от содержания в них кислорода. Оксиды $A\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) являются преимущественно электронными полупроводниками p -типа с шириной запрещенной зоны $4 - 5$ эВ [111]. Имеются данные о существовании в этих оксидах некоторой доли анионной проводимости вакансионного типа, которая увеличивается при повышении температуры, но не превышает 50% при 1100 °С [39]. При повышении концентрации кислорода изменяется валентность катионов Ln и происходит изменение механизма электронной составляющей проводимости от p - к n -типу при $x \sim 1.72$ [112].

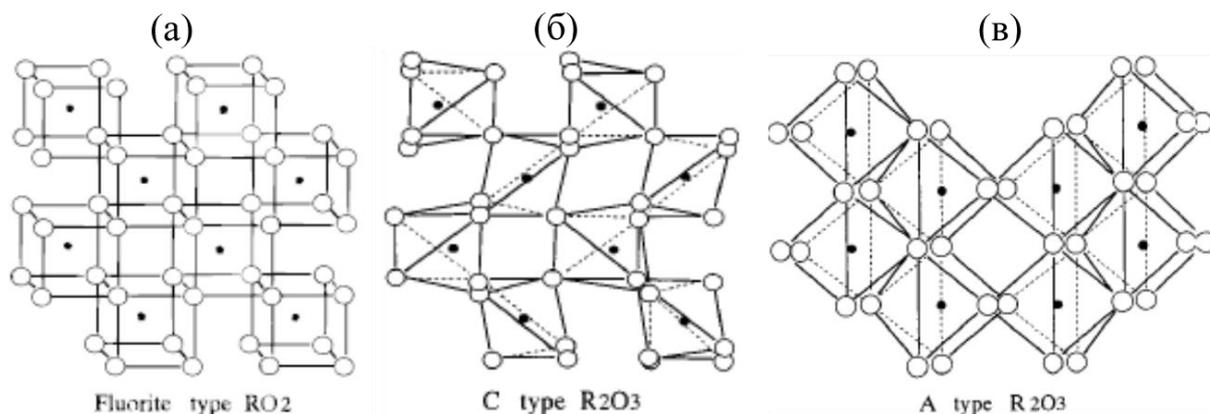


Рисунок 1.3. Структурный мотив, описывающий строение оксидов (а) LnO_2 , построенный из кубов LnO_8 , (б) Ln_2O_3 , С-фаза, построенная из октаэдров LnO_6 , (в) Ln_2O_3 , А-фаза, построенная из семивершинников LnO_7 [39]. Катионы $Ln = La, Pr, Nd$ показаны черными точками, анионы кислорода – белыми шарами.

1.3.3. Оксид висмута Bi_2O_3

Высокотемпературная модификация оксида висмута δ - Bi_2O_3 (пр. гр. $Fm-3m$, $Z = 2$, $a = 5.66 \text{ \AA}$ при $750 \text{ }^\circ\text{C}$) относится к структурному типу флюорита [113] (**рис. 1.4.**). Как и в структуре флюорита, атомы висмута занимают позиции в углах элементарной ячейки и в середине ее граней (позиция $4a$ в пр. гр. $Fm-3m$), а кислород расположен на диагоналях куба $\langle 111 \rangle$ на расстоянии $1/4$ от центра ячейки (позиция $8c$ в пр. гр. $Fm-3m$). Однако в отличие от CaF_2 , в элементарной ячейке которого все 8 эквивалентных позиций фтора заняты, стехиометрия оксида Bi_2O_3 предполагает наличие только шести атомов кислорода в элементарной ячейке. Две позиции кислорода остаются незанятыми, таким образом, оксид δ - Bi_2O_3 может быть охарактеризован как соединение со структурой флюорита с собственными вакансиями по кислороду.

В литературе нет полного согласия о характере распределения кислородных вакансий в структуре δ - Bi_2O_3 [3]. В первоначально опубликованной модели Силлена [114] предполагается, что кислородные вакансии расположены упорядоченно вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ структуры (**рис. 1.4.а**). Однако такой тип упорядочения несколько противоречит имеющейся в структуре высокой кислородной проводимости, поскольку приводит не к образованию кислородных вакансий, а к появлению искаженных октаэдров BiO_6 вместо кубов BiO_8 , как это наблюдается для редкоземельных оксидов Ln_2O_3 (**п. 1.3.2.**). В модели Гаттоу и Шредера [113] предполагается разупорядоченное распределение кислородных вакансий между восемью эквивалентными позициями анионов кислорода в элементарной ячейке, что выражается в частичной заселенности кислородных позиций (75%) (**рис. 1.4.б**). В модели Уиллиса [3] предполагается возникновение дополнительных незанятых позиций кислорода за счет расщепления позиции

атома кислорода частного положения $8c$ с координатами $(0.25, 0.25, 0.25)$ в четыре позиции кислорода в частном положении $32f$ с координатами (x, x, x) вокруг позиции $8c$ (рис. 1.4.в). Такое расщепление должно обеспечивать разупорядочение кислорода и его более эффективное движение по частично заполненным кислородным позициям структуры. Это позволяет объяснить возникновение в структуре высокой проводимости по кислороду. В дальнейших работах по исследованию структуры $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ дискуссия об упорядочении кислородных дефектов была продолжена, компьютерное моделирование показало, что упорядоченные цепочки дефектов могут возникать по трем основным направлениям кубической структуры $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ [3], таким образом, кислородную подрешетку структуры $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, по-видимому, можно характеризовать, как частично упорядоченную.

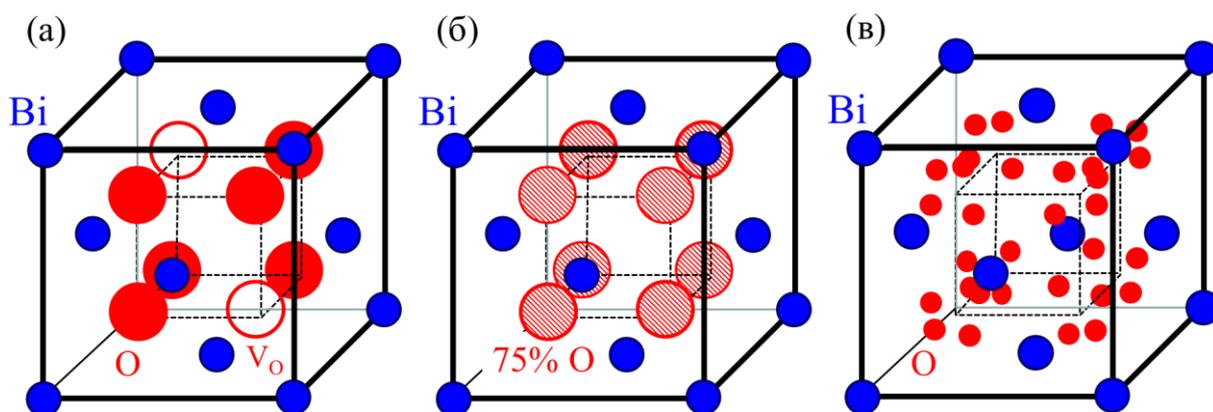


Рисунок 1.4. Структура Bi_2O_3 и позиции кислорода по (а) модели Силлена, (б) модели Гаттоу и (в) модели Уиллиса [3, 113, 114].

Сложный полиморфизм оксида висмута, зависящий от температурной предыстории образцов, по-видимому, является следствием сложности упорядочения кислорода и кислородных вакансий в его структуре. По данным работ [3, 5, 115] беспримесный оксид Bi_2O_3 может находиться в шести полиморфных модификациях (δ , α , β , γ , ϵ , ω). Только две модификации δ (высокотемпературная) и α (низкотемпературная) считаются стабильными, остальные фазы рассматриваются в литературе как метастабильные. Описанная выше высокотемпературная фаза δ со структурой флюорита может быть получена кристаллизацией расплава. При охлаждении этой фазы ниже $640 - 650^\circ\text{C}$ в зависимости от скорости изменения температуры происходит обратимый фазовый переход либо в метастабильную тетрагональную фазу β (пр. гр. $P-42_1c$, $Z = 4$, $a = 7.738 \text{ \AA}$, $c = 5.731 \text{ \AA}$), при быстром охлаждении, либо в метастабильную кубическую фазу γ ($I23$, $Z = 2$, $a = 10.26 \text{ \AA}$, структурный тип силленита $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$), при медленном охлаждении. При дальнейшем охлаждении фазы β и γ необратимо переходят в стабильную моноклинную фазу α (пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 5.8444 \text{ \AA}$, $b = 8.1574 \text{ \AA}$, c

= 7.5032 Å, $\beta = 112.97^\circ$), температура этого перехода зависит от скорости охлаждения. При нагреве моноклинной фазы α до 730 °С она трансформируется в кубическую флюоритовую фазу δ - Bi_2O_3 . Кубическая фаза γ может быть получена из аморфного закаленного расплава Bi_2O_3 при его рекристаллизации. В работе [6] было отмечено, что тетрагональная фаза β - Bi_2O_3 может быть стабилизирована при комнатной температуре при повышении валентности молибдена и изменении стехиометрического состава оксида от Bi_2O_3 до $\text{Bi}_2\text{O}_{2.5}$.

Метастабильная ромбическая фаза ε - Bi_2O_3 (пр. гр. *Pbnb*, $Z = 4$, $a = 4.9555$ Å, $b = 5.5854$ Å, $c = 12.7299$ Å) была обнаружена для монокристаллов оксида висмута, полученных гидротермальным синтезом при 240 °С из смеси реактивов $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, MnO_2 , $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в концентрированном растворе КОН [116]. При нагреве до 400 °С эта фаза необратимо трансформируется в менее симметричную моноклинную фазу α и далее при 730 °С в кубическую фазу δ . Фаза ω с триклинной структурой ($P\bar{1}$, $Z = 9$, $a = 7.2688$ Å, $b = 8.6390$ Å, $c = 11.9698$ Å; $\alpha = 87.713^\circ$, $\beta = 92.227^\circ$, $\gamma = 86.653^\circ$) была получена при нагреве моноклинных образцов α - Bi_2O_3 на бериллиевой подложке до 800 °С в работе [117]. При охлаждении фаза ω стабилизируется при комнатной температуре и без перехода в моноклинную фазу α трансформируется в кубическую фазу δ - Bi_2O_3 при 900 °С, что несколько противоречит данным, касающимся температуры плавления Bi_2O_3 (825 °С). Следует, однако, отметить, что стабилизация фазы ω может происходить не вследствие изменения температурных условий, а вследствие диффузии бериллия из подложки в структуру Bi_2O_3 . Это предположение также может объяснить и повышение температуры плавления, которая для оксида висмута обычно повышается при вхождении примесей.

Структура всех низкотемпературных фаз оксида висмута может быть получена искажением исходной флюоритовой ячейки фазы δ - Bi_2O_3 . В работе [115] показано, что основной вклад в структурные искажения вносит упорядочение анионов кислородной подрешетки Bi_2O_3 . Упорядочение кислорода в структуре низкотемпературных фаз, приводит к формированию крупных межузельных пустот, что затрудняет транспорт кислорода в структуре этих фаз. В работе [118] была исследована проводимость оксида висмута при различных условиях его нагрева и охлаждения и показано, что кислородная проводимость фазы δ - Bi_2O_3 на 2 – 3 порядка превышает проводимость фаз с более низкой симметрией (рис. 1.5). По литературным данным [3, 118, 119] проводимость фаз δ , γ и β относят к преимущественно анионному типу, связанному с движением кислорода по собственным вакансиям структуры. Для фазы α - Bi_2O_3 была найдена электронная составляющая проводимости p -типа при комнатной температуре и n -типа выше 650 °С [120 – 122].

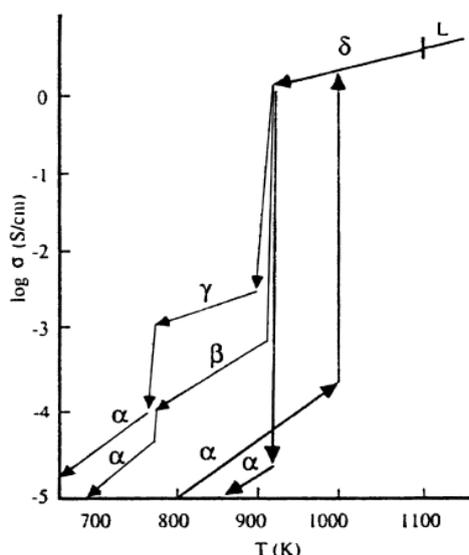


Рисунок 1.5. Проводимость различных фаз Bi_2O_3 [118].

1.4. Структура и полиморфизм флюоритоподобных соединений, образующихся при допировании Bi_2O_3 крупными лантаноидами (La, Pr, Nd), молибденом или вольфрамом.

Фазообразование соединений в указанных системах изучалось в литературе в основном с целью стабилизации высокотемпературной фазы $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (п. 1.1). Исследованию полиморфизма не уделялось большого внимания. Тем не менее, некоторые низкосимметричные фазы на основе флюоритовой структуры оксида висмута были исследованы в ряде работ с точки зрения их полиморфизма и кислородпроводящих свойств.

По данным работ [3, 5] большинство примесей, в том числе наиболее близкие к висмуту редкоземельные катионы, располагаются в структуре Bi_2O_3 упорядоченно, стабилизируя либо тетрагональную фазу $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, либо приводя к образованию новых фаз с тетрагональной, моноклинной или ромбоэдрической структурой.

1.4.1. Флюоритоподобные соединения типа $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ и $\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$

С точки зрения фазообразования соединений на основе Bi_2O_3 наиболее изученными являются системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ [1, 5, 34, 123, 124, 125], где в случае крупных лантаноидов $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$ образуются две широкие области твердых растворов с ромбоэдрической структурой, которые далее мы будем обозначать как структуры типа $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ и $\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$ по наименованию наиболее часто встречающегося в литературе состава. Точные границы областей гомогенности для этих соединений неизвестны. В работе [5] для описания твердых растворов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$ указываются значения $x > 0.5$ для $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ и $x < 0.5$ для $\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$. В работе [126] твердые растворы $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ -типа наблюдались при $0.15 \leq x \leq 0.36$ в системе с лантаном. В работе [123] в случае $\text{Ln} = \text{Pr}$ твердые растворы $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ -типа наблюдались при $0.1 \leq x \leq 0.35$, а твердые растворы $\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$ -типа при $0.4 \leq x \leq 0.7$. В работе

[34] для системы с неодимом даны интервалы $x = 0.05 - 0.3$ для $\text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ и $x = 0.53 - 0.73$ для $\text{Vi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$. В системе с $\text{Ln} = \text{Nd}$ указанные области разделены составом $(\text{Vi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.45}$ с флюоритовой кубической структурой. Для более крупных редкоземельных катионов кубические соединения в указанной области составов не найдены.

Соединения типа $\text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ при комнатной температуре обычно имеют ромбоэдрическую симметрию с пр. гр. $R\bar{3}m$, $Z = 9$, $a \approx 4 \text{ \AA}$, $c \approx 27.5 \text{ \AA}$ в гексагональной установке. При нагреве выше $600 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается обратимый фазовый переход в еще одну ромбоэдрическую фазу с близкой симметрией, которая выше $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ трансформируется в кубическую фазу $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$. По данным работ [126, 127] низкотемпературный обжиг ромбоэдрических соединений при температуре $200 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к деградации ромбоэдрической структуры и формированию моноклинной фазы с пр. гр. $P2/c$ ($Z = 1$, $a = 9.4956 \text{ \AA}$, $b = 3.9742 \text{ \AA}$, $c = 7.0425(2) \text{ \AA}$, $\beta = 104.7^\circ$ для состава $\text{Vi}_{4.86}\text{La}_{1.14}\text{O}_9$ [127]), таким образом, при комнатной температуре ромбоэдрическая фаза соединений типа $\text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ может оказаться метастабильной. При нагреве до температуры $400 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ моноклинная фаза необратимо переходит в ромбоэдрическую низкотемпературную фазу $\text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$.

Твердые растворы структурного типа $\text{Vi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$, куда входят составы $\text{Vi}_2\text{Ln}_4\text{O}_9$, $\text{Vi}_4\text{Ln}_6\text{O}_{15}$, $\text{Vi}_8\text{Ln}_{10}\text{O}_{27}$, $\text{Vi}_3\text{Ln}_5\text{O}_{12}$ и др., наиболее часто упоминаются в литературе как кристаллизующиеся в ромбоэдрической симметрии с пр. гр. $R\bar{3}m$ [5], но в работах [5, 128, 129] для ряда соединений указана моноклинная пр. гр. $C2/m$. В работах [128, 130] для соединения $\text{Vi}_8\text{La}_{10}\text{O}_{27}$ указана ромбическая пр. гр. $Immm$. Имеются данные о существовании сложной последовательности фазовых переходов в соединениях $\text{Vi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$ -типа [5, 123], однако симметрия высокотемпературных фаз до конца не выяснена. Хотя общий структурный мотив наблюдающихся фаз предполагает кубическую флюоритовую симметрию типа $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$ для наиболее высокотемпературной фазы [128], также как это наблюдалось в твердых растворах типа $\text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$.

1.4.2. Флюоритоподобные соединения в системах $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-MeO}_3$ ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$)

В системах $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{MeO}_3$ ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) структура и полиморфизм были исследованы для соединений $\text{Vi}_{14}\text{MeO}_{24}$ и $\text{Vi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$, последнее соединение было получено только для системы с вольфрамом. Соединения $\text{Vi}_{14}\text{WO}_{24}$ и $\text{Vi}_{14}\text{MoO}_{24}$ являются изоструктурными. Эти соединения долгое время считались тетрагональным (пр. гр. $I4/m$) [43], но последние исследования показали, что при комнатной температуре стабильной является псевдотетрагональная моноклинная фаза (пр. гр. $C2/m$ [44] или $I2/m$ [45]), которая при температуре $35 \text{ }^\circ\text{C}$ переходит в фазу с тетрагональной симметрией, а затем в кубическую фазу $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$ (при $780 \text{ }^\circ\text{C}$) [45]. По

данным работы [21] допирование соединения $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$ лантаном уменьшает термическую стабильность соединения. Если для беспримесного $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$ в области $800\text{ }^\circ\text{C}$ был обнаружен единственный обратимый фазовый переход из тетрагональной в кубическую фазу [45], то добавление лантана увеличивает количество переходов при нагреве до двух-трех [21], однако при охлаждении наблюдался только один фазовый переход. Проводимость была измерена для образца $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$ и вблизи $800\text{ }^\circ\text{C}$ близка к 0.01 См/см в низкотемпературной фазе и к 1 См/см в высокотемпературной фазе [45].

Соединение $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ при комнатной температуре имеет тетрагональную псевдокубическую структуру (пр. гр. $I4_1/a$ [13, 41] или $I4_1$ [42]) с небольшим тетрагональным искажением $c/a \sim 0.9$, и только при температуре выше $900\text{ }^\circ\text{C}$ испытывает обратимый фазовый переход и становится кубическим со структурой $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [42]. Кислородная проводимость $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ при $800\text{ }^\circ\text{C}$ близка к 10^{-2} См/см .

1.4.3. Тройное флюоритоподобное соединение $\text{Bi}_{3.24}\text{Ln}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$)

В работе [20] имеются сведения о существовании флюоритоподобного тройного соединения $\text{Bi}_{3.24}\text{Ln}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Порошковая рентгеновская дифрактограмма соединения была успешно проиндексирована в ромбической сингонии, однако, по мнению авторов, расположение катионов структуры таково что истинная структура соединения является моноклинной с пр. гр. $C2/m$ и параметрами элементарной ячейки $a = 6.9694\text{ \AA}$, $b = 4.0242\text{ \AA}$, $c = 9.3335\text{ \AA}$, $\beta \approx 90^\circ$ (для $\text{Ln} = \text{La}$). Основным структурным мотивом моноклинной элементарной ячейки является ромбоэдрическое искажение кубической решетки $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Все соединения $\text{Bi}_{3.24}\text{Ln}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ при нагреве и охлаждении испытывали два обратимых фазовых перехода вблизи 980 и $1100 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$. Авторами [20] было сделано предположение о том, что высокотемпературная фаза соединений является кубической со структурой $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, а среднетемпературная фаза имеет ромбоэдрическую симметрию. Проводимость соединений близка к 10^{-2} См/см при $800\text{ }^\circ\text{C}$, по аналогии с $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в работе [20] было сделано предположение о кислородном характере проводимости.

1.5. Структура и проводимость флюоритоподобных соединений $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$)

Структура соединений $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ первоначально была изучена на поликристаллических образцах $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ [86] и $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ [131] методом Ритвельда. В качестве исходной модели была выбрана структура соединений $\text{CdY}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ [132] и $\text{CdTm}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ [133]. По данным работ [86, 131] для соединений $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ была определена пр. гр. $Pn-3n$ с параметрами элементарной ячейки $a = 10.99\text{ \AA}$ для $\text{Ln} = \text{Nd}$ и $a = 11.0897\text{ \AA}$ для $\text{Ln} = \text{Pr}$.

В основе структуры $Ln_5Mo_3O_{16}$ ($Ln = Pr, Nd$) лежит удвоенная флюоритовая ячейка (п. 1.3.1), в которой часть кубов CaF_8 заменена восьмивершинниками LnO_8 (искаженные кубы), а на месте оставшихся кубов CaF_8 расположены вписанные в кубы тетраэдры MoO_4 . Как и CaF_2 , структуру $Ln_5Mo_3O_{16}$ можно описать как построенную из двух чередующихся слоев, которые в случае $Ln_5Mo_3O_{16}$ кристаллографически неэквивалентны. В первом слое находятся тетраэдры MoO_4 , восьмивершинники $Ln1O_8$ и $Ln2O_8$, во втором – тетраэдры MoO_4 и восьмивершинники $Ln1O_8$ (рис. 1.6). Катионы $Ln1$ и $Ln2$ имеют различные эквивалентные позиции, $8c$ и $12d$, в структуре с пр. гр. $Pn-3n$ (табл. 1.1), восьмивершинники $Ln1O_8$ и $Ln2O_8$ деформированы по-разному. Молибден находится в одном частном положении $12d$. В структуре также имеются две позиции анионов кислорода $O1$ – в общем положении $48i$, $O2$ – частном положении $16f$. Как и кубы CaF_8 в структуре флюорита, фрагменты $Ln1O_8$ и $Ln2O_8$ соединены ребрами. Тетраэдры MoO_4 присоединены к этим фрагментам вершинами.

Таблица 1.1. Координаты атомов (x, y, z) и их эквивалентные позиции в структуре $Pn-3n$ соединения $Nd_5Mo_3O_{16}$ по данным работы [86].

	позиция	x	y	z
Nd1	$8c$	0	0	0
Nd2	$12e$	-0.02	0.25	0.25
Mo	$12d$	0	0.75	0.25
O1	$48i$	0.33	0.07	-0.13
O2	$16f$	0.128	0.128	0.128

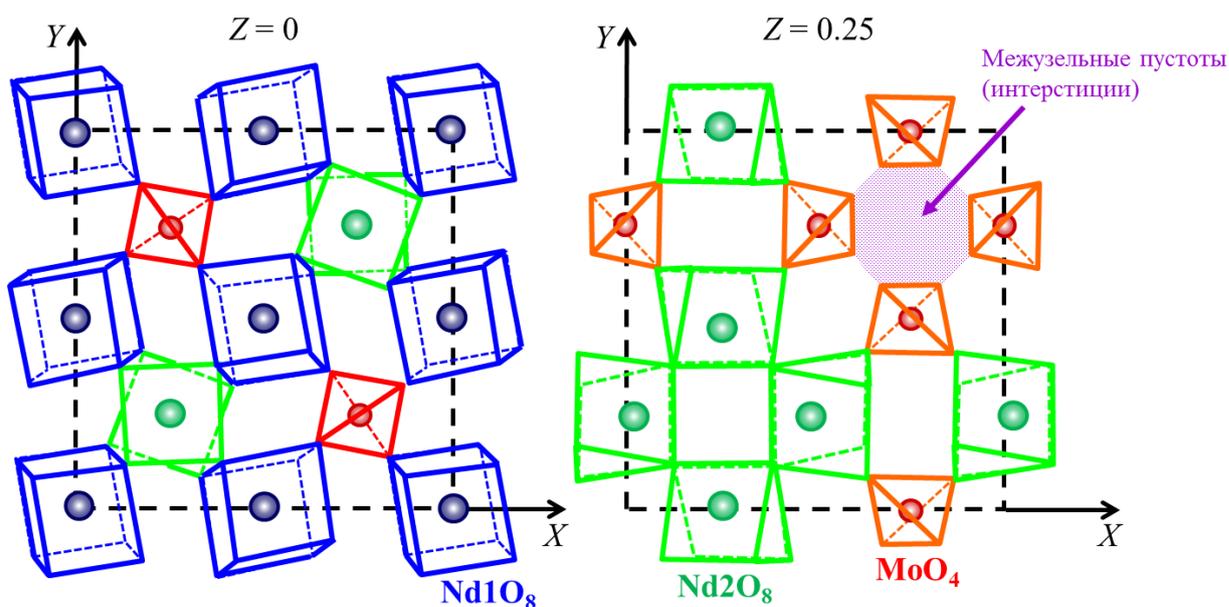


Рисунок 1.6. Схематическое изображение чередующихся слоев структуры $Nd_5Mo_3O_{16}$ по данным работы [86]. Слой 1: $z = 0$, слой 2: $z = 0.25$.

Следует отметить, что приведенная на **рис. 1.6** и в **табл. 1.1** структура соответствует формуле $Ln_5Mo_3O_{16}$, все позиции кислорода в структуре при этом заняты, собственные вакансии по кислороду отсутствуют, и это не предполагает появления кислородной проводимости. Также в работах [86, 131] было отмечено, что стехиометрия формулы $Ln_5Mo_3O_{16}$ соответствует валентному состоянию Mo^{+5} , в то время как обычно при синтезе соединений на воздухе для молибдена характерно валентное состояние Mo^{+6} . В работе [85] была измерена проводимость соединений $Ln_5Mo_3O_{16}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$) предварительно синтезированных в атмосфере с пониженным содержанием кислорода, и было обнаружено, что проводимость соединений чувствительна к содержанию кислорода в атмосфере. Для объяснения этого явления в работе [85] было сделано предположение о том, что соединения $Ln_5Mo_3O_{16}$ являются смешанными кислород-электронными проводниками. При нагреве керамики $Ln_5Mo_3O_{16}$ в кислородной среде, вследствие изменения валентного состояния молибдена от +5 до +6, меняется кислородная стехиометрия состава и формулу соединений правильнее записывать как $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$, где $\delta = 0$ при валентности молибдена +5 в бескислородной среде и $\delta = 0.5$ при валентности молибдена +6 в среде, содержащей кислород. Поскольку все кристаллографические позиции $Ln_5Mo_3O_{16}$ в структуре уже заняты, то излишний кислород δ должен располагаться в междоузлиях (интерстициях) структуры. Такой кислород в структуре должен быть слабо связан и может быть ответственным за кислородную проводимость (интерстиционный механизм кислородной проводимости). В структуре $Ln_5Mo_3O_{16}$ [131] действительно были обнаружены широкие межузельные полости, окруженные четырьмя тетраэдрами MoO_4 в слое 2 ($z = 0.25$) структуры и двумя полиэдрами Ln_2O_8 сверху и снизу (**рис. 1.6**), однако межузельный кислород там обнаружен не был в силу ограничений метода Ритвельда. В качестве возможных путей миграции кислорода в работе [134] было предложено движение кислорода между позициями кислорода O1 (48i), которые в рамках работы [134] предполагаются разупорядоченными.

Полиморфизм и свойства соединений со структурой $Ln_5Mo_3O_{16}$ остаются практически неизученными. Известно, что проводимость соединений в кислородной среде близка к 10^{-2} См/см при энергии активации близкой к 0.8 – 1 эВ [85]. В работах [135, 136] оксид празеодима $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ был изучен с точки зрения его применимости в качестве анодов для твердотельных топливных элементов и была изучена его проводимость при различных парциальных давлениях кислорода. В работе [137] была исследована проводимость соединений $La_{5-x}Me_xMo_3O_{16.5+x/2}$ ($Me = Ce, Th$) и было показано, что допирование трехвалентного лантана четырехвалентными катионами приводит к возрастанию вклада электронной проводимости.

В серии работ [138 – 143] были синтезированы твердые растворы на основе соединения $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ с замещением неодима катионами Pb, Bi, La, Ce, Pr, Er, Y, уточнены границы

твердых растворов и структурные параметры получившихся кубических соединений. Для образцов с висмутом и самарием была измерена проводимость, которая в области 700 °С оказалась близка к 0.002 – 0.006 См/см.

Внимание уделено вопросам стабильности соединений $Ln_5Mo_3O_{16}$ в кислородсодержащей атмосфере. К настоящему времени известно, что при синтезе на воздухе могут быть получены только молибдаты неодима и празеодима. Остальные соединения $Ln_5Mo_3O_{16}$ ($Ln = La, Sm, Gd$) могут быть получены только в бескислородной атмосфере. При нагреве 250 – 300 °С эти соединения окисляются до составов $Ln_5Mo_3O_{16.5}$ и существуют в этом состоянии до 700 °С, после чего происходит разложение соединений. Стабилизация структуры $Ln_5Mo_3O_{16}$ наблюдается при допировании. Так в работе [87] было получено кубическое соединение $La_5NbMo_2O_{16}$, изоструктурное $Ln_5Mo_3O_{16}$, в котором один атом молибдена замещен ниобием. Хорошо известны соединения состава $MeLn_4Mo_3O_{16}$ и $MeLn_6Mo_4O_{22}$ ($Me = Pb, Ca, Cd, Ba, Sr; Ln = La-Eu$) [132, 133, 144], в которых один редкоземельный катион замещен двухвалентными катионами металлов. Следует однако, отметить, что указанные соединения в литературе рассматриваются исключительно как самостоятельные, хотя сходство в строении и составе говорит о том, что данные составы являются твердыми растворами на основе структуры $Ln_5Mo_3O_{16}$. Проводящие свойства фаз $MeLn_4Mo_3O_{16}$ и $MeLn_6Mo_4O_{22}$ не исследовались, проводимость соединения $La_5NbMo_2O_{16}$ оказалась близка к 10^{-3} См/см при 800 °С [87].

1.6. Фазы Ауривиллиуса

Фазы Ауривиллиуса представляют собой слоистые соединения с общей формулой $(Bi_2O_2)^{2+}(M_{m-1}R_mO_{3m+1})^{2-}$ ($m = 1 - 8$), где перовскитоподобные фрагменты различной толщины $(M_{m-1}R_mO_{3m+1})^{2-}$ чередуются с флюоритовыми слоями Bi_2O_2 . R – это мелкие катионы, образующие в структуре перовскитоподобные слои октаэдров RO_6 ($R = W, Mo, Ti, V$ и пр.), M = Ca, Sr, Ba, Pb и пр. – это крупные катионы, заполняющие 12-вершинные полости MO_{12} между октаэдрическими слоями, m – это число перовскитоподобных слоев, расположенных между флюоритовыми слоями Bi_2O_2 [145 – 148].

К однослойным фазам Ауривиллиуса относят соединения с $m = 1$, Bi_2WO_6 , Bi_2MoO_6 и $Bi_2VO_{5.5}$, которые построены чередованием флюоритового слоя Bi_2O_2 и слоя октаэдров MeO_6 ($Me = W, Mo, V$) (рис. 1.7а).

Смешаннослойные фазы Ауривиллиуса [149] описываются более сложной формулой $(Bi_2O_2)^{2+}(M_{m-1}R_mO_{3m+1})^{2-}(Bi_2O_2)^{2+}(M'_{n-1}R'_nO_{3n+1})^{2-}$ ($R, R' = W, Mo, Ti, V$ и пр., $M, M' = Ca, Sr, Ba, Pb$ и пр., m, n – число слоев, $m \neq n$). В структуре смешаннослойных фаз флюоритовые слои Bi_2O_2 чередуются с перовскитоподобными слоями различной толщины (рис. 1.7в).

Первые представители семейства были синтезированы Ауривиллиусом в 1949 году [150, 151]. Для фаз Ауривиллиуса характерны сегнетоэлектрическое упорядочение структуры [152 – 155] и кислородпроводящие свойства [6, 156–162]. Для большинства фаз Ауривиллиуса с $m \geq 2$ обнаружен единственный сегнетоэлектрический фазовый переход из ромбической полярной фазы с точечной группой симметрии $mm2$ в неполярную тетрагональную парафазу с т. гр. $4/mmm$ [155]. Однако в работе [163] было получено соединение $Sr_{0.85}Bi_{2.1}Ta_2O_9$, для которого была найдена последовательность фазовых переходов по схеме $mm2 \rightarrow mmm \rightarrow 4/mmm$, с ромбической неполярной парафазой, таким образом, полиморфизм фаз Ауривиллиуса с $m \geq 2$ может быть более сложным. Сложная последовательность фазовых переходов наблюдается и для однослойных фаз Ауривиллиуса.

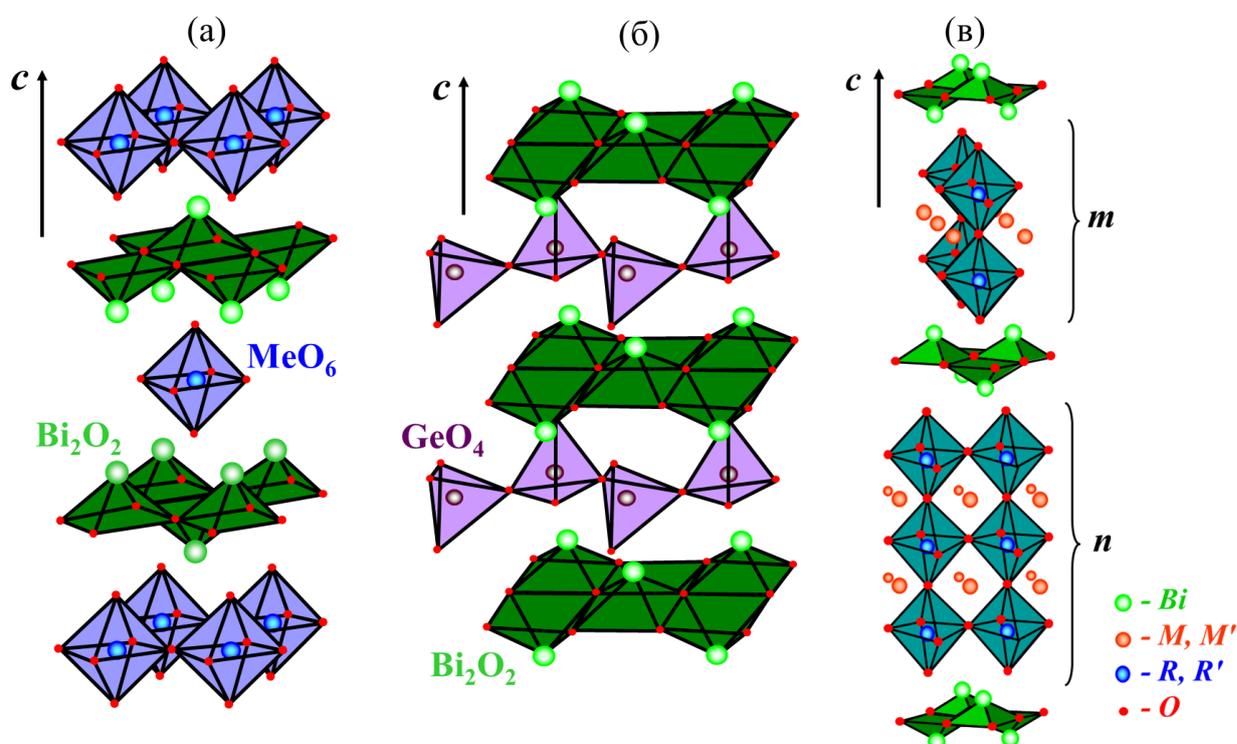


Рисунок. 1.7. Структурные мотивы (а) однослойных фаз Ауривиллиуса Bi_2MeO_6 ($Me = Mo, W$) и $Bi_2VO_{5.5}$ [145], (б) Bi_2GeO_5 [164], (в) смешаннослойных фаз Ауривиллиуса $(Bi_2O_2)^{2+}(M_{m-1}R_mO_{3m+1})^{2-}$ $(Bi_2O_2)^{2+}(M'_{n-1}R'_nO_{3n+1})^{2-}$ ($R, R' = W, Mo, Ti, V; M, M' = Ca, Sr, Ba, Pb, m \neq n$) [149].

1.6.1. Однослойные фазы Ауривиллиуса: Bi_2MoO_6

Первое исследование структуры молибдата висмута было проведено в работах [165, 166] с использованием природного минерала Bi_2MoO_6 (кехлинита), тогда же это соединение было отнесено к ромбической симметрии с пр.гр. $Cmca$. Позднее по данным различных работ [50, 167–171] для структуры Bi_2MoO_6 при комнатной температуре была определена полярная ромбическая симметрия с близкими пр. гр. $Pna2_1, Pca2_1, P2_1ab$, отличающимися в основном кристаллографической установкой. В нашей работе мы будем принимать за основу кристаллографическую установку работы [50] с пр. гр. $P2_1ab$ и параметрами ячейки $a = 5.5131$

\AA , $b = 5.4896 \text{ \AA}$, $c = 16.2266 \text{ \AA}$. Длинная ось c расположена перпендикулярно плоскости слоев структуры фаз Ауривиллиуса, а полярная ось a лежит в плоскости слоев. В работах [167, 168, 172–174] был отмечен сложный полиморфизм Bi_2MoO_6 и обнаружены три полиморфные модификации этого соединения, обозначенные как γ (фаза при комнатной температуре), γ'' (среднетемпературная) и γ' (высокотемпературная). Известно, что высокотемпературная фаза γ' - Bi_2MoO_6 имеет моноклинную структуру с пространственной группой $P2_1/c$ и параметрами решетки $a = 17.26277 \text{ \AA}$, $b = 22.4296 \text{ \AA}$, $c = 5.5849 \text{ \AA}$, $\beta = 90.4974^\circ$ [175, 176]. Структура γ' - Bi_2MoO_6 не относится к структурному типу фаз Ауривиллиуса и представляет собой бесконечные колончатые флюоритоподобные фрагменты, составленные из полиэдров висмута и кислорода, разделенные между собой цепочками тетраэдров MoO_4 (рис. 1.8a). Фазовый переход в высокотемпературную фазу γ' для соединения Bi_2MoO_6 происходит при температурах $670 - 680 \text{ }^\circ\text{C}$, этот переход является реконструктивным и необратимым.

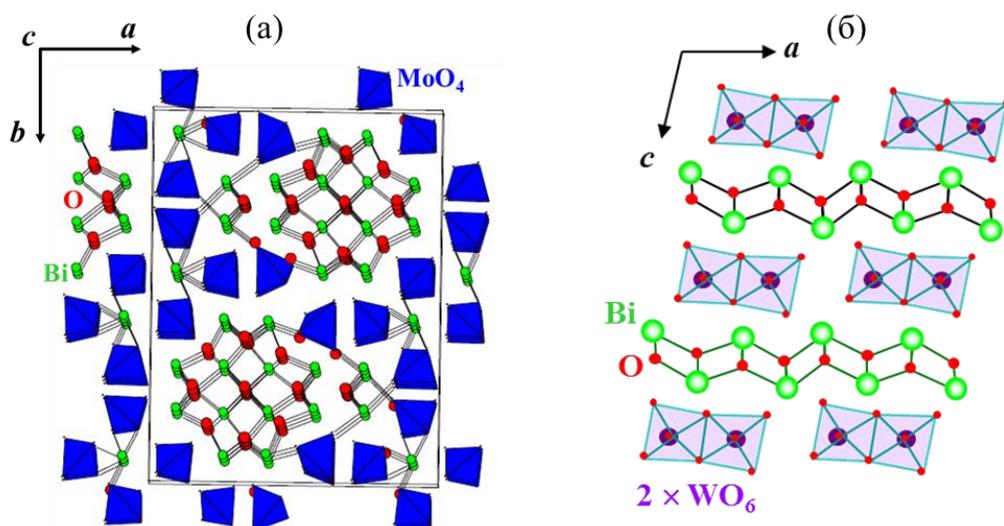


Рисунок. 1.8. Структурные мотивы высокотемпературных моноклинных фаз (a) γ' - Bi_2MoO_6 [57, 176], (б) γ' - Bi_2WO_6 [177].

В литературе нет полного согласия по числу и симметрии наблюдающихся в Bi_2MoO_6 фаз, а также по температуре фазовых переходов. Большинство исследователей склоняется к существованию у молибдата висмута минимум трех структурных модификаций. В работе [174] среднетемпературная фаза γ'' была отмечена как метастабильная, поскольку интервал температур ее существования зависел от скорости нагрева образца. В данной работе было показано, что при атмосферном давлении переход $\gamma \rightarrow \gamma'$ из стабильной низкотемпературной фазы γ в стабильную высокотемпературную фазу γ' может происходить при температуре около $570 \text{ }^\circ\text{C}$. При повышении давления до значений 0.1 ГПа фазовый переход $\gamma \rightarrow \gamma'$ становится обратимым. В работе [178] было показано, что при повышении давления до 2.8 и 7.0 ГПа фаза γ

при комнатной температуре обратимо переходит в ромбические фазы более высокой симметрии, для которых были предложены пр. гр. $B2cb$ и $Bmab$.

По данным работ [179 – 182] среднетемпературная фаза γ'' является термически стабильной, а фазовый переход $\gamma \leftrightarrow \gamma''$ происходит при температуре 604 °С и является обратимым, а также сегнетоэлектрическим, поскольку он сопровождается характерной аномалией диэлектрической проницаемости и исчезновением сигнала второй оптической гармоники [182]. Пространственная группа фазы γ'' не определена по литературным данным, однако, исходя из имеющихся свойств, было сделано предположение о том что это ромбическая неполярная фаза с точечной симметрией mmm .

В некоторых работах [182 – 184] по характерному изменению параметров элементарной ячейки и изменению рамановских спектров был обнаружен дополнительный фазовый переход в области 310 – 350 °С. По характеру изменения свойств [182], новая фаза γ''' , которая разделяет фазы γ и γ'' , должна иметь полярную ромбическую симметрию с т. гр. $2mm$.

Проводимость ромбических фаз Bi_2MoO_6 невысока и составляет 3×10^{-5} См/см при 600 °С [6, 182, 185–187]. В работах [185, 186] были измерены числа переноса для ромбической и моноклинной модификаций Bi_2MoO_6 (рис. 1.9) и было показано, что соединение обладает смешанной кислород-электронной проводимостью, причем для моноклинной фазы γ' доля кислородной проводимости увеличивается при повышении температуры от 10% при 400 °С до 80% при 600 °С. Для ромбической модификации Bi_2MoO_6 доля ионной проводимости уменьшается при нагреве от 80% при 400 °С до 40% при 550 °С.

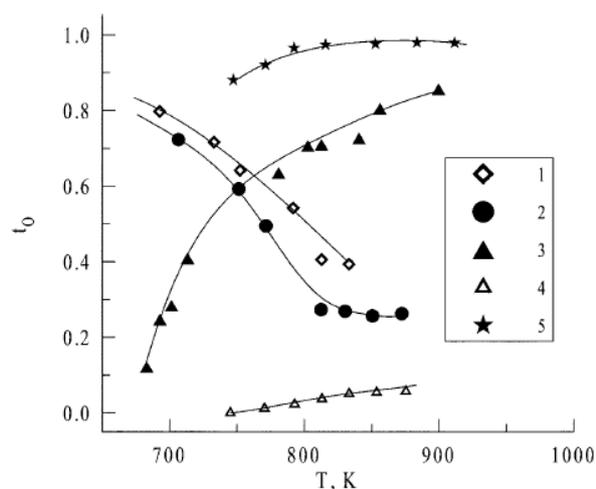


Рисунок. 1.9. Температурные зависимости чисел переноса, измеренные для γ - Bi_2MoO_6 (1), $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (2), γ' - Bi_2MoO_6 (3), $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ (4), Bi_2WO_6 [6, 186].

Вследствие низкой температуры необратимого реконструктивного фазового перехода, ромбическая модификация Bi_2MoO_6 не может быть синтезирована в виде крупных монокристаллов, это соединение было получено только при твердофазном синтезе в виде керамики. Микронные кристаллиты ромбической фазы Bi_2MoO_6 были получены гидротермальным синтезом в работе [188] Монокристаллы Bi_2MoO_6 в моноклинной модификации были выращены в работе [176], где была исследована их структура.

1.6.2. Однослойные фазы Ауривиллиуса: Bi_2WO_6

Структура и полиморфизм вольфрамата висмута Bi_2WO_6 исследовались в работах [51, 177, 182, 189–201]. В отличие от Bi_2MoO_6 , у вольфрамата висмута экспериментально были обнаружены только три фазы (γ , γ''' и γ'). Эти фазы с точки зрения их симметрии и свойств соответствуют фазам γ , γ''' и γ' соединения Bi_2MoO_6 . При комнатной температуре вольфрамат висмута имеет структуру Ауривиллиуса и принадлежит к полярной ромбической симметрии с пр. гр. $P2_1ab$ и параметрами элементарной ячейки $a = 5.455 \text{ \AA}$, $b = 5.436 \text{ \AA}$, $c = 16.429 \text{ \AA}$ (фаза γ - Bi_2WO_6 , **рис. 1.7а**) [189]. Высокотемпературная фаза γ' - Bi_2WO_6 (пр. гр. $A2/m$ [177], $C2/m$ [182] или $P2_1/c$ [192]) как и у молибдата висмута является моноклинной и не принадлежит к структурному типу Ауривиллиуса. Эта фаза, как и фазы Ауривиллиуса, является слоистой, но между флюоритовыми слоями Bi_2O_2 расположены не слои октаэдров WO_6 , сцепленных вершинами, а димеры W_2O_{10} , состоящие из двух октаэдров WO_6 с одним общим ребром (**рис. 1.8б**) [177]. Таким образом, структурные мотивы высокотемпературных фаз γ' - Bi_2MoO_6 и γ' - Bi_2WO_6 кардинально отличаются друг от друга. Высокотемпературный переход в моноклинную фазу γ' - Bi_2WO_6 происходит при $960 \text{ }^\circ\text{C}$ и также как и в случае молибдата висмута является реконструктивным, однако перестройка кристаллических связей здесь не является такой значительной как в молибдате висмута и высокотемпературный фазовый переход в фазу γ' - Bi_2WO_6 является обратимым.

Помимо высокотемпературного реконструктивного перехода согласно литературным данным у Bi_2WO_6 существует дополнительный фазовый переход вблизи $660 \text{ }^\circ\text{C}$, который сопровождается аномалией на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки [177, 182, 192] и характерным пиком на кривых ДСК [193]. Для среднетемпературной фазы в работах [177, 191] была определена полярная ромбическая пр. гр. $B2ab$. Эта фаза по симметрии аналогична фазе γ''' молибдата висмута, и далее для вольфрамата висмута мы будем называть ее γ''' - Bi_2WO_6 .

При сравнении полиморфизма Bi_2MoO_6 и Bi_2WO_6 логично было бы предположить, что при нагреве образца после фазового перехода $\gamma \rightarrow \gamma'''$, между двумя полярными ромбическими фазами, должен следовать сегнетоэлектрический фазовый переход $\gamma''' \rightarrow \gamma''$, в неполярную ромбическую (или тетрагональную) парафазу, которая затем должна стать моноклинной при реконструктивном фазовом переходе в фазу γ' . Однако в литературе нет экспериментальных доказательств существования этой фазы, хотя существуют теоретические предположения о возможном ее наличии [189, 199]. По поводу природы высокотемпературного реконструктивного фазового перехода $\gamma''' \rightarrow \gamma'$ имеется много споров, поскольку он получается одновременно и сегнетоэлектрическим, и реконструктивным. С одной стороны, вольфрамат

висмута является хорошо известным сегнетоэлектриком [182, 194–202] и именно высокотемпературный фазовый переход сопровождается исчезновением сигнала второй оптической гармоники, т.е. исчезновением спонтанной поляризации, а также интенсивным λ -пиком диэлектрической проницаемости [195, 197, 202]. С другой стороны, изменение симметрии при этом фазовом переходе ($2mm \rightarrow 2/m$) таково, что спонтанная поляризация не является здесь параметром порядка, а значит, такой фазовый переход не должен сопровождаться аномалией диэлектрической проницаемости в виде характерного для собственных сегнетоэлектриков λ -пика [203].

Отметим, что фазовый переход из полярной ромбической фазы γ в ромбическую неполярную фазу с пр. гр. $Bmab$ наблюдался для вольфрамата висмута при комнатной температуре при повышении давления до 6.2 ГПа [201].

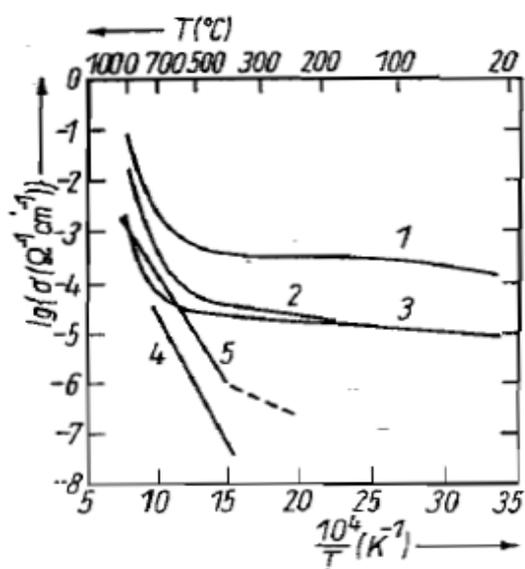


Рисунок. 1.10. Температурные зависимости проводимости Bi_2WO_6 . Монокристаллы: (1) вдоль полярной оси a , (2) вдоль неполярной оси b в плоскости слоев, (3) вдоль неполярной оси c , перпендикулярной плоскости слоев, (4) вдоль неполярной оси c (постоянный ток). (5) Керамика Bi_2WO_6 . [182].

измерения. По данным работ [186, 202] выше 700 °С проводимость Bi_2WO_6 является чисто анионной с числами переноса, близкими к 1 (рис.1.9) и только при температурах ниже 700 °С появляется доля электронной проводимости, что, по-видимому, и является причиной изменения энергии активации. Проводимость монокристаллов (рис. 1.10) сильно зависит от направления измерений и максимальна при измерениях вдоль полярной оси, которая расположена в плоскости слоев структуры Ауривиллиуса.

Проводимость Bi_2WO_6 была исследована в работах [161, 182, 186, 202, 204, 205]. Для поликристаллических образцов она оказалась близка 10^{-3} См/см при 800 – 900 °С. Проводимость монокристаллов при высоких температурах изменяется от 0.1 до 0.001 См/см в зависимости от направления измерений. В области температур 500 – 900 °С вольфрамат висмута ведет себя как типичный анионный проводник с энергией активации проводимости, близкой к 1 эВ, однако при температурах ниже 500 °С энергия активации проводимости резко падает (рис. 1.10). Этот факт подтверждают также данные работы [205], где измеренная на поликристаллических образцах проводимость в интервале температур от –250 до +50 °С оказалась близка к 10^{-7} См/см и практически не зависела от температуры

Вольфрамат висмута плавится конгруэнтно, однако крупные его монокристаллы не могут быть получены расплавленными методами вследствие существования реконструктивного фазового перехода при 960 °С, который сопровождается растрескиванием и разрушением монокристаллов [195]. Тем не менее, монокристаллы Bi_2WO_6 могут быть выращены при температурах ниже реконструктивного перехода при использовании кристаллизации из раствора в расплаве. В работе [206] пластинчатые монокристаллы Bi_2WO_6 желтого цвета, размером $6 \times 4 \times 1 \text{ мм}^3$ были получены из растворителей $\text{NaF} - \text{NaWO}_4$. В работах [182, 207] для выращивания монокристаллов Bi_2WO_6 в качестве растворителя был использован ванадат натрия NaVO_3 . Были получены крупные копьевидные пластинчатые монокристаллы Bi_2WO_6 размером $20 \times 10 \times 1 \text{ мм}^3$, вытянутые вдоль полярной оси. Одним из преимуществ этого метода является то, что кристаллы имели четко-выраженную морфологию, позволяющую с легкостью определить полярное направление $\langle 100 \rangle$. В работе [208] монокристаллы Bi_2WO_6 в виде прозрачных желтых пластинок площадью до 1 см^2 были выращены из расплава $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Полярная ось в морфологии этих кристаллов оказалась не выражена, но ее направление было определено авторами по фигурам травления на пластинчатых гранях $\{001\}$. В работе [209] монокристаллы Bi_2WO_6 были получены гидротермальным методом при 400 °С и имели размеры $1 \times 1 \times 1 \text{ мм}^3$.

1.6.3. Однослойные фазы Ауривиллиуса: $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$

Структура и полиморфизм ванадата висмута ($\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$) были исследованы в работах [162, 210–218]. В отличие от Bi_2WO_6 , Bi_2MoO_6 , ванадат висмута $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ при комнатной температуре является моноклинным с полярной пр. гр. $A2$ ($a = 5.53 \text{ \AA}$, $b = 3 \times 5.61 \text{ \AA}$, $c = 15.29 \text{ \AA}$, $\beta = 89.75^\circ$, фаза $\alpha\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ [214]). При нагреве до температуры 450 °С в соединении наблюдается обратимый фазовый переход $\alpha \leftrightarrow \beta$. Фаза $\beta\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ имеет неполярную ромбическую структуру с пр. гр. Amm $a = 2 \times 5.615 \text{ \AA}$, $b = 5.649 \text{ \AA}$, $c = 15.347 \text{ \AA}$ [213]. При дальнейшем нагреве до 570 °С ромбическая фаза $\beta\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ обратимо переходит в тетрагональную фазу $\gamma\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ с пр. гр. $I4/mmm$ ($a = 3.991 \text{ \AA}$, $c = 15.431 \text{ \AA}$ [213]). Элементарная ячейка высокотемпературной фазы $\gamma\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ повернута на 45° относительно ячеек фаз α и β . Утроенный параметр b моноклинной фазы $\alpha\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ соответствует удвоенному параметру a ромбической фазы $\beta\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$, соответственно порошковые рентгеновские дифрактограммы фаз α и β отличаются расположением сверхструктурных рефлексов. Фазовый переход $\alpha \leftrightarrow \beta$ является сегнетоэлектрическим, что подтверждается наблюдением доменов, петли диэлектрического гистерезиса и диэлектрической λ -аномалии в области 450 °С [215, 216]. Как можно видеть, полиморфизм ванадата висмута значительно

отличается от полиморфизма Bi_2WO_6 , Bi_2MoO_6 и является близким к полиморфизму многослойных фаз Ауривиллиуса, где тетрагональная неполярная фаза всегда выступает в качестве высокотемпературной.

В структуре $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ наличие ванадия в валентном состоянии V^{5+} обуславливает недостаток одного аниона кислорода в октаэдре VO_6 , таким образом, в структуре $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ имеются собственные вакансии по кислороду. Исследование структуры $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ [213, 214] показало, что беспорядок кислородных вакансий и атомов кислорода в перовскитовом слое $\text{VO}_{6-\delta}$ обуславливает высокую проводимость высокотемпературной фазы $\gamma\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ [162, 212, 217, 218]. При температуре 600°C , проводимость близка к 0.2 См/см . В фазах α и β вакансии по кислороду расположены упорядоченно, что приводит к появлению сверхструктуры и к понижению проводимости на 1 – 3 порядка величины по сравнению с проводимостью фазы γ .

1.6.4. Германат висмута Bi_2GeO_5 со слоистой структурой

Германат висмута Bi_2GeO_5 формально не относится к фазам Ауривиллиуса, но имеет близкое строение: флюоритовые слои Bi_2O_2 структуры здесь чередуются со слоями тетраэдров GeO_4 (**рис. 1.76**). При комнатной температуре это соединение принадлежит к ромбической пр. гр. $\text{Cmc}2_1$ с параметрами элементарной ячейки $a = 15.69$, $b = 5.492$, $c = 5.383 \text{ \AA}$ [164, 219]. Литературные данные касаются в основном фазообразования этого соединения. В работах [220 – 225] было показано, что в силу низкой температуры разложения это соединение невозможно получить обычным твердофазным синтезом. В работах [164, 226] германат висмута Bi_2GeO_5 был синтезирован при медленном охлаждении расплава, нагретого до 1000°C . Имеются сведения о том, что фаза Bi_2GeO_5 может быть получена рекристаллизацией стекол, образующихся при закалке расплавов, при обжиге этих стекол в течение трех недель при температуре 420°C [219]. В работе [226] измерена генерация второй гармоники лазерного излучения в зависимости от температуры и обнаружено, что кристаллы Bi_2GeO_5 являются полярными и в них отсутствуют фазовые переходы вплоть до температуры разложения.

1.6.5. Твердые растворы на основе однослойных фаз Ауривиллиуса

1.6.5.1. Система $\text{Bi}_2\text{MoO}_6 - \text{Bi}_2\text{WO}_6$

Учитывая одинаковое строение соединений Bi_2MoO_6 и Bi_2WO_6 при комнатной температуре, в системе $\text{Bi}_2\text{MoO}_6 - \text{Bi}_2\text{WO}_6$ можно было бы ожидать образования непрерывного ряда твердых растворов. Однако вследствие низкой температуры (670°C) и необратимости реконструктивного фазового перехода у Bi_2MoO_6 получение соединений с полярной ромбической структурой в области богатой молибденом затруднено. В работе [227] при высокотемпературном твердофазном синтезе 800°C были получены ограниченные твердые

растворы $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ с ромбической структурой Bi_2WO_6 в области $x = 0 - 0.5$, и с моноклинной структурой γ' - Bi_2MoO_6 в области $x = 0.9 - 1$. При низкотемпературном твердофазном синтезе 550°C были получены твердые растворы с ромбической симметрией на основе Bi_2MoO_6 ($x = 0.6 - 1$). В работе [228] была построена фазовая диаграмма системы $\text{Bi}_2\text{MoO}_6 - \text{Bi}_2\text{WO}_6$ и показано, что непрерывные твердые растворы $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ с ромбической структурой Ауривиллиуса образуются при низкотемпературном обжиге 530°C , однако при нагреве до температур $600 - 850^\circ\text{C}$ происходит распад твердых растворов в области $0.3 \leq x \leq 1$ на твердые растворы фаз γ - Bi_2WO_6 и γ' - Bi_2MoO_6 . Ограниченные твердые растворы со структурой γ - Bi_2WO_6 и γ' - Bi_2MoO_6 при высокотемпературном синтезе образцов были также получены в работах [229, 230]. В работе [229] отмечено уменьшение сигнала второй оптической гармоники при увеличении концентрации молибдена в образцах.

В работе [231] непрерывные твердые растворы $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ были получены гидротермальным методом при температуре 180°C в виде нанопорошков с размерами частиц ~ 100 нм, и была исследована их фотокаталитическая активность. Было обнаружено возрастание фотокаталитической активности при повышении концентрации молибдена до $x = 0.25$.

Полиморфизм и проводимость соединений $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ в области, обогащенной вольфрамом (составы $x = 0, 0.1, 0.25$) изучались на поликристаллических образцах в работах [198, 232]. Была уточнена структура состава с $x = 0.25$ методом Ритвельда с использованием рентгеновского и нейтронного излучения. Показано, что при комнатной температуре соединение $\text{Bi}_2\text{W}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_6$ изоструктурно γ -фазе Bi_2WO_6 , со статистическим распределением катионов вольфрама и молибдена в октаэдрах перовскитового слоя структуры Ауривиллиуса. Полиморфизм и электрические свойства ромбических соединений в области $x > 0.25$ не изучались.

1.6.5.2. Системы $\text{Bi}_2\text{MoO}_6 - \text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ и $\text{Bi}_2\text{WO}_6 - \text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$

Вследствие высокой кислородной проводимости высокотемпературной тетрагональной фазы $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ проводились многочисленные попытки ее стабилизации путем введения различного рода замещений, как в позицию висмута, так и в позицию молибдена, в результате чего было образовано обширное семейство кислородпроводящих соединений под названием BIMEVOX (ME = Li, Na, K, Cu, Mg, Ca, Sr, Pd, Al, Cr, Fe, In, La, Ge, Pd, Zr, Sn, Ti, Sb, Nb, Ta, W, Mo, U и др.) [2, 162]. Имеющиеся в литературе данные по системам $\text{Bi}_2\text{MoO}_6 - \text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ и $\text{Bi}_2\text{WO}_6 - \text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ также в основном посвящены стабилизации высокотемпературной фазы ванадата висмута [217, 233, 234].

В работе [233] система $\text{Bi}_2\text{WO}_6 - \text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ исследовалась кристаллизацией расплавов, при этом ограниченные твердые растворы с ромбической структурой Bi_2WO_6 и $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ были

получены в областях, соответственно, 0 – 10 % V и 80 – 100 % V. Было показано, что разница в параметрах a и b элементарной ячейки уменьшается при увеличении концентрации примесей, но образования тетрагональной фазы не происходит. Отметим, что в области негомогенности 10 – 80 % V авторы [233] получили смесь двух типов кристаллов с тетрагональной структурой и различными параметрами элементарной ячейки.

В работах [217, 234] поликристаллические образцы $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{(11+x)/2}$ и $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{(11+x)/2}$ исследовались при $x = 0 - 0.25$, со стороны структуры $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$. Синтезированные образцы охлаждались двумя способами: закалкой от температуры синтеза и со скоростью 20 град./час. В результате было показано, что растворимость примесей Mo и W в структуре $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ растет при повышении температуры. В случае метастабильных закаленных образцов твердые растворы в образцах с вольфрамом наблюдались при $x = 0 - 0.25$, при этом высокотемпературная фаза γ - $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ стабилизируется при $x = 0.15 - 0.25$. В случае образцов, охлажденных медленно, область твердых растворов уменьшалась до $x = 0 - 0.125$, стабилизация тетрагональной фазы не наблюдалась. Отметим, что эта ситуация во многом схожа с тем, что наблюдается в допированных соединениях со структурой Bi_2O_3 (п. 1.1). Для системы с молибденом твердые растворы со структурой $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ в случае закаленных образцов наблюдались при $x = 0 - 0.225$, а в случае медленно охлажденных при $x = 0 - 0.125$. Все образцы были ромбическими со структурой α - и β - $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$. Проводимость была измерена для поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{(11+x)/2}$ и $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{(11+x)/2}$ с $x = 0.025$ и $x = 0.1$. Обнаружено, что проводимость высокотемпературной фазы близка к 0.5 См/см при 600°C. Фазовые переходы $\alpha \leftrightarrow \beta$ и $\beta \leftrightarrow \gamma$ сопровождаются скачкообразным изменением проводимости на 0.5 – 1 порядок величины.

1.6.5.3. Система $\text{Bi}_2\text{GeO}_5 - \text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$

Фазообразование в системе $\text{Bi}_2\text{GeO}_5 - \text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ изучалось в работе [233], образцы $\text{Bi}_4(\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_{10+x}$ были получены медленной кристаллизацией расплавов. По данным рентгеновского фазового анализа было обнаружено, что в системе $\text{Bi}_2\text{GeO}_5 - \text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ образуется непрерывный ряд твердых растворов с тетрагональной структурой в области $0.45 \leq x \leq 0.5$ и ромбической структурой в остальной области составов. Этим система $\text{Bi}_2\text{GeO}_5 - \text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ отличается от систем $\text{Bi}_2\text{W}(\text{Mo})\text{O}_6 - \text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$, описанных в п. 1.6.5.2. В работах [235, 236] были выращены монокристаллы состава $\text{Bi}_{3.88}\text{Ge}_{0.9}\text{V}_{1.1}\text{O}_{10.37}$ и показано, что при комнатной температуре они являются ромбическими. Фазовый переход в тетрагональную фазу для этих соединений был обнаружен при 280°C. Полиморфизм остальных соединений в системе $\text{Bi}_2\text{GeO}_5 - \text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$, условия их твердофазного синтеза, а также их электрофизические свойства не изучались.

1.6.5.4. Системы $Bi_2MeO_6 - Sb_2WO_6$ ($Me = W, Mo$)

В работе [237] методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве в системе $Sb_2O_3 - WO_3$ были получены монокристаллы соединения Sb_2WO_6 и исследована их структура. Кристаллизация проводилась в запаянных вакууммированных кварцевых ампулах, для того чтобы избежать образования катионов Sb^{5+} . Рентгеновский анализ показал, что структура Sb_2WO_6 близка к структуре однослойных фаз Ауривиллиуса и отличается от них только строением слоя Sb_2O_2 . Структура монокристаллов при комнатной температуре была отнесена к триклинной симметрии с пр. гр. $P1$ и параметрами элементарной ячейки $a = 5.554 \text{ \AA}$, $b = 4.941 \text{ \AA}$, $c = 9.209 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.05^\circ$, $\beta = 89.75^\circ$, $\gamma = 90.2^\circ$. При комнатной температуре кристаллы Sb_2WO_6 являются полидоменными и проявляют сегнетоэластические свойства. Фазовый переход с исчезновением доменной структуры наблюдается при нагреве монокристаллов до $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

В работах [238, 239] исследовалось замещение висмута в структуре Bi_2WO_6 трехвалентной сурьмой. Синтез образцов проводился в восстановительных условиях с целью предотвращения превращения катионов Sb^{3+} в Sb^{5+} . По данным работы [239] в системе $Bi_{2-x}Sb_xWO_6$ существуют две области твердых растворов: со структурой Bi_2WO_6 при $0 \leq x \leq 1.25$ и структурой Sb_2WO_6 при $1.75 \leq x \leq 2$. По данным работы [240] область твердых растворов со структурой Bi_2WO_6 значительно уже и ограничена концентрацией $x = 0.25$. Влияние сурьмы на полиморфизм вольфрамата висмута в указанных работах исследовано не было. В работах [240, 241] было показано, что ограниченные твердые растворы с моноклинной структурой γ' - Bi_2MoO_6 образуются в системе $Bi_{2-x}Sb_xMoO_6$ в области концентраций $x = 0 - 1$.

Гетеровалентное замещение вольфрама или молибдена пятивалентной сурьмой в структуре Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6 в литературе не изучалось.

1.6.5.5. Другие твердые растворы на основе Bi_2WO_6

Твердые растворы на основе вольфрамата висмута, не описанные в пп. 1.6.5.1 – 1.6.5.4 в основном исследовались с точки зрения их фазообразования, люминесцентных и каталитических свойств [55–57, 205, 242 – 253], влияние же примесей на полиморфизм Bi_2WO_6 изучено только в небольшом ряде работ [55–57, 201, 247–249]. При увеличении давления в кристаллах Bi_2WO_6 с малой концентрацией Eu наблюдалась последовательность из двух фазовых переходов между фазами с симметрией $Pca2_1$ и $B2cb$ (3.4 ГПа) и между фазами с симметрией $B2cb$ и $Vmab$ (6.2 ГПа) [201]. При значительном же повышении концентрации редкоземельного элемента ($x > 0.3$) в твердых растворах $Bi_{2-x}Ln_xWO_6$ (Ln - редкоземельный элемент) происходит стабилизация высокотемпературной фазы с моноклинной структурой γ' - Bi_2WO_6 [55–57]. При замещении вольфрама ураном ($Bi_2W_{1-x}U_xO_6$) [245] симметрия структуры возрастает. Образцы с высокой концентрацией примеси ($x = 0.7$) являются ромбическими, но

могут быть описаны как имеющие псевдотетрагональную элементарную ячейку с пр. гр. $I4/mmm$, характерную для высокотемпературной фазы многослойных соединений со структурой Ауривиллиуса. Реальная тетрагональная структура с симметрией $I4/mmm$ формировалась только в твердых растворах $Bi_{2-x}La_xW_{1-y}U_yO_6$ при совместном замещении вольфрама ураном и висмута лантаном [246].

Твердые растворы в системах $Bi_{2-x}M_xWO_6$ ($M = Cr, Fe$) с ромбической структурой Bi_2WO_6 были получены в работе [252] при $x < 0.5$, полиморфизм и свойства соединений не изучались.

Фазообразование в системах $Bi_2W_{1-x}Nb_xO_{6-y}$, $Bi_2W_{1-x}Ta_xO_{6-y}$ ранее изучалось в работе [247]. Авторами была отмечена трудность идентификации реальной границы твердых растворов методом рентгеновского фазового анализа и область существования твердых растворов была определена приблизительно как $0 < x < 0.15$ для Nb и Ta. В области концентраций $x = 0.15 - 0.25$ для $Bi_2W_{1-x}Nb_xO_{6-y}$ и $x = 0.2 - 0.3$ для $Bi_2W_{1-x}Ta_xO_{6-y}$, аналогично твердым растворам $Bi_2W_{1-x}U_xO_6$ и $Bi_{2-x}La_xW_{1-y}U_yO_6$ был обнаружен переход из фазы с ромбической структурой в фазу, имеющую тетрагональную симметрию, однако следует отметить, что авторы работы не относят указанную тетрагональную фазу к области твердых растворов. В работе [247] была измерена проводимость твердых растворов $Bi_2W_{1-x}Nb_xO_{6-y}$ и обнаружено значительное возрастание проводимости при легировании примесями. Максимальное значение проводимости (~ 0.05 См/см при $800^\circ C$) достигалось при концентрации примесей $x = 0.05$ для Nb и Ta. При дальнейшем повышении концентрации примесей проводимость падала. В работе [248] при моделировании структуры твердых растворов было показано, что при замещении вольфрама ниобием и танталом образующиеся вакансии распределяются в перовскитовом слое хаотично. Наилучший механизм движения кислорода в перовскитовом слое зигзагообразный, между пиковыми и экваториальными атомами кислорода в октаэдрах WO_6 . В работе [249] движение кислорода в структуре твердых растворов $Bi_2W_{1-x}Nb_xO_{6-y}$ ($x = 0.05, 0.1$) исследовалось методом ядерного магнитного резонанса. Влияние примесей ниобия и тантала на высокотемпературные фазовые переходы в приведенных выше работах работе не изучалось.

1.6.6. Смешаннослойные фазы Ауривиллиуса

У двойных систем $(Bi_2O_2)^{2+}(M_{m-1}R_mO_{3m+1})^{2-} - (Bi_2O_2)^{2+}(M'_{n-1}R'_nO_{3n+1})^{2-}$, где на концах расположены различные фазы со структурой Ауривиллиуса имеется одна интересная особенность. При некотором целом соотношении мольных долей исходных соединений (чаще всего состав 1:1) в них образуются так называемые смешаннослойные фазы Ауривиллиуса, у которых в структуре чередуются перовскитоподобные фрагменты различной толщины [149,

254]. Или, другими словами, элементарная ячейка смешаннослойной фазы содержит в себе один перовскитоподобный фрагмент $(M_{k-1}R_kO_{3k+1})^{2-}$ и один перовскитоподобный фрагмент $(M'_pR'_pO_{3p+1})^{2-}$, разделенные флюоритовым слоем $(Bi_2O_2)^{2+}$ (рис. 1.7в), причем толщина перовскитоподобных фрагментов k и p не всегда соответствует числу перовскитоподобных слоев исходных соединений (m, n) , но всегда выполняется соотношение $p = k+1$ [149]. В настоящее время известно небольшое число таких соединений, но их класс постоянно расширяется. Впервые смешаннослойные фазы Ауривиллиуса были получены в работах [149, 254], и тогда же были сделаны предположения об их строении, которые впоследствии подтвердились [255–260]. К смешаннослойным фазам Ауривиллиуса относятся соединения $Sr(Ba)Bi_6Ti_3Nb_2O_{21}$ ($k = 2, p = 3$), $Bi_7Ti_4Nb(Ta)O_{21}$ ($k = 2, p = 3$), $Sr(Ba)Bi_8Ti_7O_{27}$ ($k = 3, p = 4$) которые были получены в псевдобинарных системах $Bi_4Ti_3O_{12}$ ($m = 3$) – APh , где $APh = Bi_3TiNb(Ta)O_9$, $Sr(Ba)Bi_2Nb_2O_9$ или $Sr(Ba)Bi_4Ti_4O_{15}$ – это двух- и трехслойные фазы Ауривиллиуса [149]. Особый интерес вызывают смешаннослойные соединения с чередованием слоев $k = 1, p = 2$ из-за своей потенциально высокой кислородной проводимости [152, 156–158, 261]. К таким соединениям относятся $Bi_5TiNbWO_{15}$ и $Bi_{10}Ti_3W_3O_{30}$. Проводимость $Bi_5TiNbWO_{15}$ оказалась близка к 2.6×10^{-2} См/см при 800°C [157, 261]. Проводимость $Bi_{10}Ti_3W_3O_{30}$ была измерена до 700°C [152] и при этой температуре оказалась близка к 0.01 См/см.

По данным работ [149, 152, 156–158, 254, 262–266] смешаннослойные фазы Ауривиллиуса являются сегнетоэлектриками с высокими температурами Кюри порядка $600 - 800^\circ\text{C}$. В работе [149] было обнаружено, что количество сегнетоэлектрических фазовых переходах в смешаннослойных фазах зависит от толщины их перовскитоподобных слоев.

Смешаннослойное соединение $Bi_{10}Ti_3W_3O_{30}$ было впервые синтезировано в работе [267] в системе $Bi_2WO_6 - Bi_4Ti_3O_{12}$ где граничные соединения относятся к фазам Ауривиллиуса с числом перовскитоподобных слоев $m = 1$ и $n = 3$. Структура $Bi_{10}Ti_3W_3O_{30}$ [156, 260] построена из флюоритовых слоев Bi_2O_2 , чередующихся с перовскитовыми слоями толщины $k = 1$ и $p = 2$. При комнатной температуре $Bi_{10}Ti_3W_3O_{30}$ имеет полярную ромбическую структуру с пр. гр. $I2cm$ и параметрами ячейки $a = 5.4092 \text{ \AA}$, $b = 5.3843 \text{ \AA}$, $c = 41.529 \text{ \AA}$ [260]. Аналогичная группа симметрии была найдена для низкотемпературной фазы смешаннослойных соединений $Bi_7Ti_4NbO_{21}$, и $Bi_5TiNbWO_{15}$ [255–259]. В работах [152, 156, 262] у $Bi_{10}Ti_3W_3O_{30}$ был обнаружен сегнетоэлектрический фазовый переход при температурах $710 - 735^\circ\text{C}$, высокотемпературная фаза предположительно имеет тетрагональную симметрию. Проводимость $Bi_{10}Ti_3W_3O_{30}$ достаточно высока и имеет предположительно кислородную природу [152, 157, 158]. Предполагается, что проводимость может быть повышена за счет допирования $Bi_{10}Ti_3W_3O_{30}$, однако твердые растворы на основе этого соединения ранее не изучались.

1.7. $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и семейство LAMOX

По своей структуре молибдат лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ не относится к флюоритоподобным соединениям, но по типу своего кислородного разупорядочения высокотемпературная фаза $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ близка к высокотемпературной фазе оксида висмута $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ со структурой флюорита, что позволяет предполагать близость полиморфизма и ряда физических свойств. Молибдат лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ был впервые получен в работах [84, 268], где у соединения был обнаружен фазовый переход между низкотемпературной фазой $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и высокотемпературной фазой $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ при температурах порядка 560 – 570 °С. В работе [91] у высокотемпературной фазы $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ была обнаружена высокая проводимость по кислороду.

1.7.1. Структура и полиморфизм $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Структура высокотемпературной фазы β была решена методом Ритвельда с использованием порошковых нейтронограмм и рентгеновских дифрактограмм высокого разрешения [92]. В качестве структурной модели была взята элементарная ячейка SnWO_4 . Было обнаружено, что при 617 °С (фаза $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) соединение является кубическим с пр. гр. $P2_13$ ($Z = 2$, $a = 7.20114 \text{ \AA}$). Атомы La и Mo расположены на осях третьего порядка. В структуре имеются три позиции атомов кислорода O1, O2 и O3 (рис. 1.11). Кислород в первой позиции расположен на осях 3 порядка, эта позиция заполнена полностью. Позиции O2 и O3 расположены вокруг осей 3 порядка и заполнены кислородом частично, заселенность позиции O2 близка к 78%, позиции O3 к 38%. Таким образом, как и в структуре фазы $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (п. 1.3.3.) в структуре $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ имеются разупорядоченные собственные вакансии по кислороду, что обуславливает высокую анионную проводимость соединения.

В работе [92] также было показано, что низкотемпературная фаза $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ является моноклинной, но моноклинное расщепление рентгеновских рефлексов невелико, что приводит к совпадению порошковых рентгеновских дифрактограмм фаз α - и β - фаз, таким образом, фазу $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ можно рассматривать как псевдокубическую. По данным электронной дифракции в фазе $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ была обнаружена сверхструктура с мультипликацией высокотемпературной кубической ячейки $2a \times 3a \times 4a$, но сама структура $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ не была расшифрована, ввиду отсутствия монокристаллов.

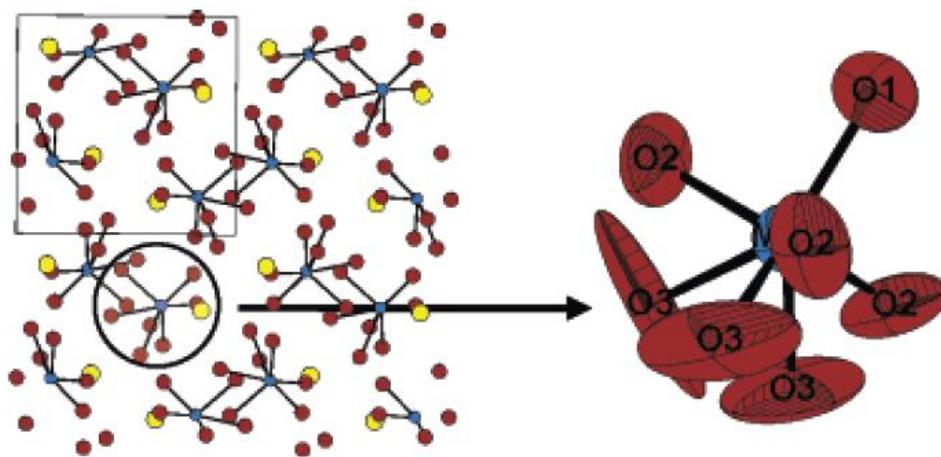


Рисунок. 1.11. Проекция структуры высокотемпературной кубической фазы $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ на плоскость (001) и кислородное окружение атома молибдена [93]. Позиции лантана отмечены желтым, атомы молибдена – синим, атомы кислорода – красным цветом.

В 2005 году в работе [93] структура низкотемпературной фазы $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ была исследована на монокристаллах. При комнатной температуре для молибдата лантана была выбрана пр. гр. $P2_1$ с параметрами элементарной ячейки $a = 14.325 \text{ \AA}$, $b = 21.482 \text{ \AA}$, $c = 28.585 \text{ \AA}$ и $\beta = 90.40^\circ$, данные о наличии сверхструктуры подтвердились. Элементарная ячейка фазы $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ содержит 312 кристаллографически независимых атомов: 48La, 48Mo, 216O. По сравнению с фазой $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ тяжелые атомы La и Mo в целом сохраняют свое расположение в структуре, тогда как окружение тяжелых атомов кислородом меняется, происходит упорядочение кислорода из трех полностью или частично занятых позиций O1, O2, O3 по 216 расщепленным полностью занятым позициям (рис. 1.12). Координационные полиэдры 48 независимых позиций лантана содержат от 6 до 12 атомов кислорода. Из 48 кристаллографически независимых позиций атомов молибдена 15 имеют тетраэдрическое окружение кислородом (К.Ч. = 4), 15 атомов молибдена находятся в тригональных бипирамидах (К.Ч. = 5) и 18 находятся в октаэдрах (К.Ч. = 6).

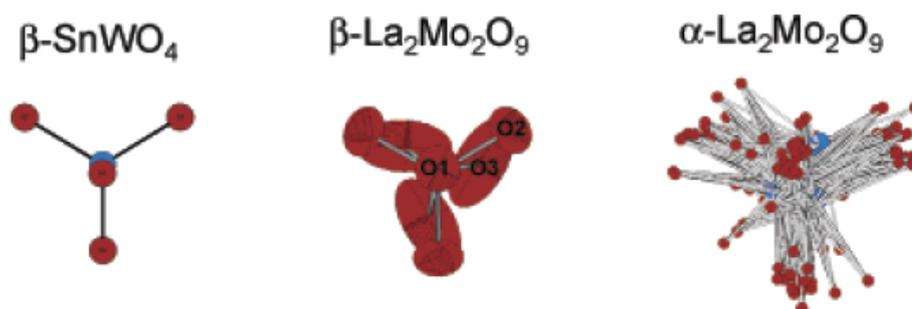


Рисунок. 1.12. Сравнение окружения молибдена кислородом в структуре $\beta\text{-SnWO}_4$, $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Показаны все возможные позиции атомов кислорода [93]. Позиции молибдена (вольфрама) окрашены синим, атомы кислорода – красным цветом.

Фазовый переход первого рода $\alpha \leftrightarrow \beta$ впервые был обнаружен в работе [268] при температуре 572 °С и был описан авторами как необратимый. В работе [84] этот переход наблюдался при 560 °С, и была доказана его обратимость. В работе [91] переход $\alpha \leftrightarrow \beta$ наблюдался при 580 °С как скачок на кривой проводимости. В работе [269] фазовый переход $\alpha \leftrightarrow \beta$ наблюдался вблизи 560 °С как аномалии на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и проводимости, а также по убыванию сигнала второй оптической гармоники, что позволило характеризовать низкотемпературную фазу α как полярную.

Авторами [93, 270–273] изучен структурный аспект фазового перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$. Показано, что низкотемпературная моноклинная фаза α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ может быть охарактеризована как фаза со статическим порядком атомов кислорода. С повышением температуры атомы кислорода из состояния статического порядка (α -фаза) переходят в состояние динамического беспорядка (β -фаза), повысив симметрию кристалла от моноклинной до кубической. Высокая симметрия обеспечивает близкие потенциалы между занятыми и вакантными кислородными позициями, что приводит к возрастанию проводимости по кислороду. В работе [273] было показано, что окружение молибдена кислородом при увеличении температуры становится более симметричным, что обеспечивает, по мнению авторов, наилучшую миграцию атомов кислорода. В работах [271, 273] отмечена ведущая роль кислород-молибденовых полиэдров в организации анионного транспорта $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Необходимость сложного упорядочения атомов кислорода в структуре α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ приводит к тому, что при быстром охлаждении или закалке монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ переход $\beta \rightarrow \alpha$ не реализуется и кубическая фаза сохраняется при комнатной температуре в качестве метастабильной. Такая же картина наблюдается при допировании. Структурные исследования [274] показали, что стабилизированная при комнатной температуре кубическая фаза (далее β_1 - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) отличается от высокотемпературной фазы β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ расщеплением позиций атомов La, Mo, которые смещаются с оси третьего порядка. Положение атомов кислорода сохраняется, но изменяется заселенность кислородных позиций. В работе [275] было показано, что атомы кислорода O2 и O3 в структуре β_1 - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ находятся в статическом беспорядке.

1.7.2. Проводимость $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Семейство LAMOX

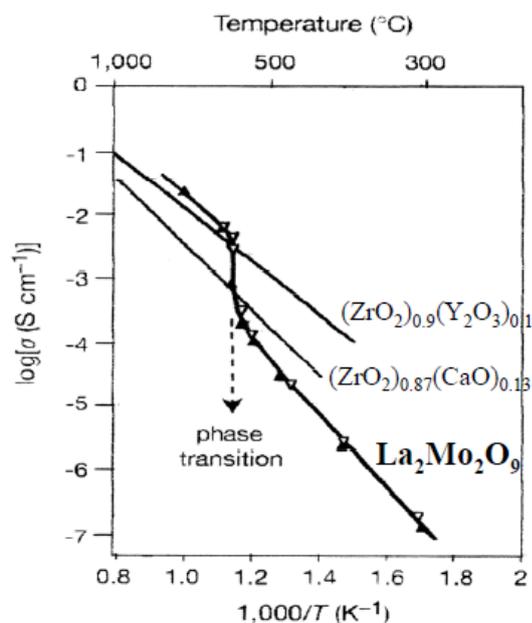


Рисунок. 1.13. Температурная зависимость проводимости $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в сравнении с кислородными проводниками на основе ZrO_2 [91].

является преимущественно кислородным проводником с низкой долей электронной проводимости, близкой к 1% [91]. Однако в работах [276–281] обнаружена деградация структуры $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ при пониженном содержании кислорода ($p\text{O}_2 < 10^{-10}$ Па), которая сопровождается разложением соединения с образованием либо аморфной фазы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (при температурах ниже 718 °С), либо фаз $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $\text{La}_4\text{Mo}_2\text{O}_{11}$, $\text{La}_{16}\text{Mo}_{21}\text{O}_{36}$ (при 1000 °С). В работах [282, 283] показано, что допирование вольфрамом повышает область стабильности соединения $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ при низких парциальных давлениях кислорода, но не предотвращает деградацию структуры полностью.

В работах [101, 103, 269, 273, 276, 284 – 308] проводились многочисленные попытки допирования $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ примесями с целью стабилизации высокотемпературной кислородпроводящей фазы β при комнатной температуре. Группа допированных соединений на основе структуры $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ получила название LAMOX. Исследования показали, что молибдат лантана ни с одним замещением не образует непрерывных твердых растворов, за исключением, возможно, изоструктурного соединения $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [59, 309], однако твердые растворы $\text{La}_{2-2x}\text{Pr}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$ в работе [293] были исследованы только в интервале $x = 0.1 - 0.4$.

О высокой кислородной проводимости молибдата лантана, достигающей 0.6 См/см при 800 °С, впервые было упомянуто в работе [91]. Высокие значения проводимости наблюдается в высокотемпературной фазе $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, тогда как проводимость фазы $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ несколько ниже и изменяется в пределах $10^{-8} - 10^{-4}$ См/см. Фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ сопровождается скачкообразным возрастанием проводимости на 2 порядка величины. Проводимость высокотемпературной фазы $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ по своей величине превышает проводимость известных кислородпроводящих материалов на основе ZrO_2 .

Исследования по методу Вагнера при температурах 528 – 720 °С показали, что $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

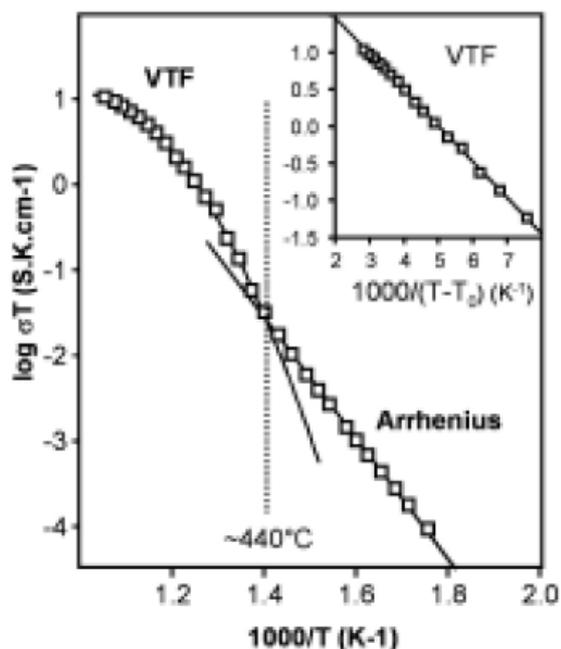


Рисунок. 1.14. Температурная зависимость проводимости допированного образца $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$ и аппроксимация кривой проводимости уравнениями Аррениуса и Фогеля-Таммана-Фулчера (VTF) [284].

проводимость таких образцов можно разделить на два участка с перегибом в области 400 – 500 °С (рис. 1.14). Проводимость ниже 400 °С по своему поведению и величине близка к проводимости фазы $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, проводимость выше 500 °С возрастает с температурой монотонно, но нелинейно, выходя на плато при температурах 600 – 800 °С. При высоких температурах значения проводимости достигают 0.1 – 0.01 См/см в зависимости от типа и концентрации допанта, что близко к проводимости высокотемпературной фазы $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

В работе [284] два участка температурной зависимости проводимости допированного соединения $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$ авторы описали уравнением Аррениуса (низкотемпературную часть, ниже 440 °С) и уравнением Фогеля-Таммана-Фулчера (VTF) (высокотемпературную часть, выше 440 °С), что означает наличие двух разных механизмов кислородной проводимости в высокотемпературной и низкотемпературной областях (рис. 1.14). Уравнение Аррениуса обычно описывает стандартный прыжковый механизм ионной проводимости, в то время как уравнение VTF применяется при описании аморфных электролитов (стекло или полимеров) [310–312]. Температурная зависимость проводимости моделировалась соотношением VTF также для твердого раствора $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_y$ [313]. Температура 440 °С при которой происходит изменение механизма проводимости была охарактеризована в работе [284] как переход между статическим и динамическим разупорядоченными состояниями анионов кислорода без

В большинстве случаев допирование $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в позициях лантана (K, Ca, Sr, Ba, Bi, Y, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er) или молибдена (V, W, Cr) способствуют подавлению фазового перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$ и стабилизации кубической фазы при комнатной температуре, в меньшем числе случаев (Al, Fe, Mn, Nb, Ta в позиции молибдена, Na в позиции лантана) исчезновения фазового перехода не наблюдалось. Подавление фазового перехода наблюдалось и при двойном допировании молибдена вольфрамом и некоторыми редкоземельными катионами [284, 299, 308]. Однако даже в случае стабилизации кубической фазы, допирование соединений примесями не привело к ожидаемому повышению проводимости в области низких температур. Оказалось, что

изменения симметрии структуры. Позднее уравнение VTF применялось для описания проводимости других допированных соединений на основе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [273, 297, 301, 314].

1.7.3. Вольфраматы $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$)

В отличие от соединений $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, которые могут быть получены твердофазным синтезом только для $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$, редкоземельные вольфраматы $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ были найдены для большого числа лантаноидов $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ [94, 95, 100]. Отдельное внимание привлекает вольфрамат лантана $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$, который, по данным [102, 104] оказался близок к $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ по своей структуре, полиморфизму и проводимости высокотемпературной фазы. При комнатной температуре $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ имеет триклинную симметрию с пр. гр. $P-1$ ($Z = 2$, $a = 7.2489 \text{ \AA}$, $b = 7.2878 \text{ \AA}$, $c = 7.0435 \text{ \AA}$, $\alpha = 96.367^\circ$, $\beta = 94.715^\circ$, $\gamma = 70.286^\circ$). Структура этой фазы ($\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$) состоит из изолированных кластеров $(\text{W}_4\text{O}_{18})^{12-}$, формируемых замкнутыми в кольцо двумя октаэдрами WO_6 и двумя тригональными бипирамидами WO_5 , между которыми располагаются катионы лантана. Поскольку вольфрам-кислородные кластеры изолированы и транспорт кислорода в структуре затруднен, проводимость низкотемпературной фазы невелика ($10^{-8} - 10^{-5} \text{ См/см}$). Несмотря на то, что структура $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ не относится к структурному типу $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, общий мотив расположения тяжелых атомов в обеих структурах близок, как и параметры элементарной ячейки. В работе [104] показано, что при нагреве выше $1070 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ испытывает фазовый переход (**рис. 1.15а**). Порошковая рентгеновская дифрактограмма высокотемпературной фазы $\beta\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ совпадает с дифрактограммой $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, таким образом, высокотемпературные фазы этих соединений изоструктурны друг другу. Проводимость $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ при фазовом переходе возрастает на 4 порядка и становится близкой к проводимости $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (**рис. 1.15б**). С целью стабилизации высокотемпературной кубической фазы $\beta\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ при комнатной температуре проводилось допирование соединения различными катионами (K, Sr, Ba, V, Nb) [104]. Твердые растворы с кубической структурой $\beta\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ были получены для составов $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{W}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{W}_{1.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_9$, но только при закалке поликристаллических образцов. При нагреве выше $700 \text{ }^\circ\text{C}$ метастабильная кубическая фаза $\beta\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ превращается в стабильную триклинную фазу $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$.

О вольфраматах $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ с $\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Tb}$ [77, 94 - 99] в литературе имеется меньше сведений. Известно, что при комнатной температуре они не являются изоструктурными ни $\alpha\text{-La}_2\text{W}_2\text{O}_9$, ни $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, имеют моноклинную структуру с пр. гр. $P2_1/c$ и при нагреве претерпевают два фазовых перехода, температура которых растет при уменьшении радиуса редкоземельного катиона. Первый фазовый переход наблюдался при температурах от $320 \text{ }^\circ\text{C}$ для $\text{Ln} = \text{Pr}$ до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ для $\text{Ln} = \text{Gd}$. При этом переходе низкотемпературная моноклинная фаза

трансформируется в фазу с неизвестной симметрией, рентгеновская дифрактограмма которой отличающейся от исходной низкотемпературной фазы расположением мелких рефлексов. В работе [95] было показано, что эта среднетемпературная фаза также является моноклинной, однако точную группу симметрии авторам определить не удалось. Высокотемпературный фазовый переход наблюдался для соединений $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ и $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ соответственно при температурах 1200 °C и 1255 °C [96–98]. По данным работы [98] высокотемпературная фаза $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ является кубической с параметром элементарной ячейки 7.002 Å близким к параметру ячейки фазы $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Исходя из этих данных, можно полагать, что, как и в случае $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$, высокотемпературная фаза $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ и $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ также может быть кубической, изоструктурной фазе $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и иметь похожие свойства, в частности, высокую кислородную проводимость.

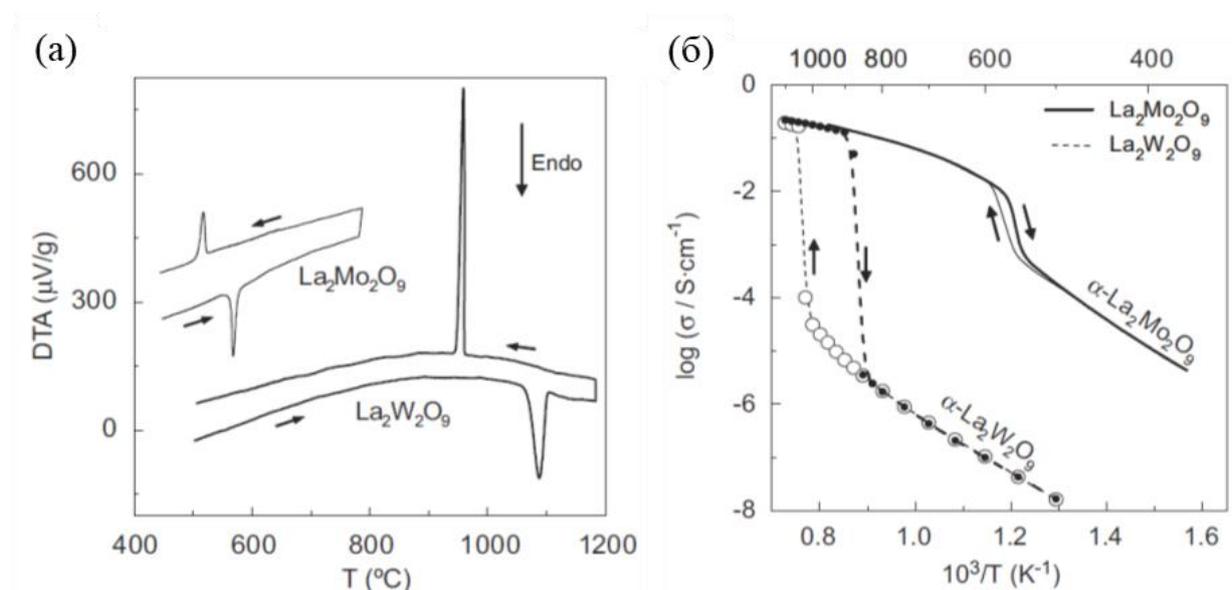


Рисунок. 1.15. Кривые ДТА (а) и температурные зависимости проводимости (б) соединений $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ при их нагреве и охлаждении [104].

1.8. Выводы по главе 1

1. Описанные выше четыре семейства соединений, принадлежащие к структурным типам Bi_2O_3 , $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и семейству фаз Ауривиллиуса представляют значительный интерес с точки зрения изучения их полиморфизма и кислородной проводимости.
2. Соединения с кубической структурой $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, стабилизированной при комнатной температуре могут быть получены при комнатной температуре при допировании оксида висмута примесями, однако большинстве случаев эта кубическая фаза является метастабильной и деградирует при нагреве.
3. Термически стабильные соединения со структурой $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ были получены только при содопировании оксида висмута двумя катионами, вольфрамом и редкоземельными

- катионами Dy, Er. Область существования твердых растворов при таком допировании оказалась невелика.
4. Сравнение фазообразования в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ и $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ показало, что кубические соединения наиболее легко образуются в системах с крупными лантаноидами ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$) и молибденом. Содопирование оксида висмута молибденом и катионами $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$ не исследовалось.
 5. Кубические флюоритоподобные соединения $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ привлекают внимание как перспективные кислородные проводники. Предполагается, что проводимость соединений является смешанной, кислород-электронного типа, однако это предположение требует проверки. Точный состав соединений неизвестен. Возможности допирования соединений не изучались.
 6. Псевдокубические соединения $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr}$) могут быть синтезированы в двойных системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$. Димолибдат лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ является хорошо известным анионным проводником. Допирование $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в основном изучалось с точки зрения стабилизации высокотемпературной кислородпроводящей фазы с целью повышения проводимости соединения при низких температурах. Полиморфизм $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, как беспримесного, так и при допировании, до конца не изучен. Также представляет интерес расширение класса соединений со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.
 7. Полиморфизм, структура и свойства $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ не изучались.
 8. Среди соединений со структурой Ауривиллиуса наиболее высокую кислородную проводимость демонстрирует ванадат висмута $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$, однослойная фаза Ауривиллиуса, которая, аналогично соединениям Bi_2O_3 и $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, обладает собственными вакансиями по кислороду в структуре. Также, как и в случае Bi_2O_3 и $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, высокой проводимостью по кислороду обладает высокотемпературная фаза $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$, которая может быть стабилизирована примесями при комнатной температуре.
 9. Однослойные фазы Ауривиллиуса Bi_2MoO_6 и Bi_2WO_6 представляют значительный интерес с точки зрения их сегнетоэлектрических и кислородпроводящих свойств, а также сложного полиморфизма, который до конца не изучен. Возможности допирования соединений Bi_2MoO_6 и Bi_2WO_6 исследованы слабо.
 10. Высокая проводимость по кислороду, близкая при высоких температурах к 10^{-2} См/см была обнаружена в смешаннослойных фазах Ауривиллиуса состава $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ и $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$. Представляет интерес исследовать полиморфизм и проводимость этих и других смешаннослойных фаз со структурой Ауривиллиуса и изучить влияние допирования.

Глава 2. Материалы и методы

2.1. Твердофазный синтез поликристаллических образцов

Поликристаллические образцы, исследуемые в настоящей работе, были приготовлены методом твердофазного синтеза из смесей реактивов, взятых в соответствующих пропорциях. Реактивы взвешивали на весах Sartorius E1200S, точность взвешивания составляла ± 0.001 г при общем весе керамики около 3 – 3.5 г.

Синтез образцов проводили в атмосфере воздуха. Смеси реактивов перемешивали в агатовой ступке до возникновения однородной массы, помещали в пресс-формы, и запрессовывали в таблетки цилиндрической формы размерами ~ 10 мм в диаметре и 5 – 15 мм по высоте с помощью гидравлического масляного пресса под давлением 0.01 ГПа. Далее спрессованные таблетки помещали в платиновые или корундовые тигли и нагревали в электрической печи до температур 500–800 °С в зависимости от состава керамики. Время обжига керамики на первой стадии варьировалось в пределах 12 – 24 часов. Обычно, этой предварительной стадии спекания керамики оказывается недостаточно для успешного синтеза и получения качественного образца (высокая относительная плотность, однородность по составу и плотности, твердость и т.п.). Поэтому образцы вновь перетирали в агатовой ступке, запрессовывали в таблетки, помещали в тигли и обжигали в электрической печи при температурах выше температуры первой стадии спекания. При необходимости процесс повторялся. Температуры стадий спекания и время обжига подбирались в зависимости от состава керамики. Результат синтеза контролировался с помощью рентгеновского фазового анализа.

Конкретные температуры и длительность обжигов, количество стадий спекания, скорость нагрева и охлаждения образцов приведены в **главах 3 – 6**.

2.2. Синтез монокристаллов

Монокристаллы были выращены на воздухе методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Реактивы, взятые в определенной пропорции, взвешивали на весах Sartorius E1200S (точность взвешивания ± 0.001 г), общий вес шихты составлял 90 – 100 г. Шихту перемешивали в шаровой мельнице и заправляли в платиновые или корундовые тигли объемом 25 – 50 мл, далее тигли нагревали в печи электрического сопротивления до полного плавления смеси (1000 – 1350 °С) и выдерживали при высокой температуре в течение 12 – 24 часов с целью достижения равновесия и полного перемешивания компонент расплава. Затем тигель с расплавом охлаждали со скоростью 0.5 – 4 град./час до появления кристаллической фазы, процесс роста кристаллов контролировался визуально. После появления достаточного количества кристаллов остатки расплава сливали, а тигли с кристаллами либо охлаждали до

комнатной температуры со скоростью 50 град./час, либо производилась закалка на воздухе. От остатков растворителя монокристаллы отмывали в горячей воде и отделяли механически. Конкретные параметры опытов по кристаллизации приведены в **главах 4 – 6**.

Для выращивания монокристаллов и твердофазного синтеза были использованы проволочные нихромовые (до 1100 °С) и стержневые силитовые (до 1250 °С) печи электрического сопротивления, снабженные Pt – Pt/Rh термопарами и терморегуляторами Eurotherm. Также использовалась высокотемпературная муфельная печь Barnstead Thermolyne F46120CM–33–75 со встроенным терморегулятором, материал нагревателя Super Kanthal, работающая в диапазоне температур 30 – 1700 °С.

2.3. Рентгеновский фазовый анализ (РФА)

Рентгеновский фазовый анализ (РФА) образцов был проведен с использованием порошковых рентгеновских дифрактограмм, полученных с использованием дифрактометров ДРОН - 2.0, Rigaku D-max/RC (CuK α -излучение, геометрия Брегга-Брентано). Съемка производилась пошаговым методом в диапазоне углов $2\theta = 10 - 60^\circ$, с интервалом 0.02-0.05°.

Для твердых растворов $Bi_2W_{1-x}Me_xO_6$ ($Me = Nb, Ta, Sb$) дополнительно был проведен высокотемпературный РФА (30 – 1000 °С) на дифрактометре X'Pert PRO, оборудованном детектором PIXcel (CuK α -излучение, геометрия Брегга-Брентано). Измерения проводили с использованием высокотемпературной приставки Anton Paar 1200N High-Temperature Oven Chamber. Длительность проведения эксперимента при комнатной температуре и при 1000 °С составила 9 часов, длительность каждого из промежуточных экспериментов в области температур 880 – 980 °С составила 8 мин. (Измерения проводились О.А. Алексеевой, Институт кристаллографии РАН совместно с сотрудниками Института низких температур и структурных исследований им. В. Тржебятковского Польской академии наук [1А, 2А])

Параметры элементарной ячейки были рассчитаны с использованием порошковых рентгеновских дифрактограмм по методу наименьших квадратов (методу Когена) [315] с помощью программы Powder-2 [316]. Измельченный кварц (SiO₂ [317]) был использован в качестве внутреннего стандарта. Для соединений со структурой Bi_2MeO_6 ($Me = W, Mo$) и твердых растворов на их основе для уточнения параметров элементарной ячейки по хорошо разрешающимся рефлексам (6 2 6), (2 6 6), и (2 2 18) дополнительно проводилась съемка рентгеновских дифрактограмм в диапазоне углов $2\theta = 130 - 150^\circ$.

2.4. Плотность образцов

Плотность поликристаллических образцов и монокристаллов d_{meas} [г/см³] была измерена методом гидростатического взвешивания в толуоле с помощью весов Sartorius LE 244S с

опцией нижнего взвешивания. Точность взвешивания составляла ± 0.0001 г. Для измерения плотности образцы помещались в держатель, который верхним концом подвешивался на крюк весов, а нижним концом (с образцами) мог быть размещен в емкости с толуолом. Для расчета плотности использовалась формула:

$$d_{meas.} = P_{ov} - P_{\partial v} / (P_{ov} - P_{\partial v} + P_{\partial ж} - P_{ож}) \times \rho_{ж},$$

где P_{ov} – вес держателя с образцом в воздухе [г], $P_{ож}$ – вес держателя с образцом в толуоле [г], $P_{\partial v}$ – вес пустого держателя в воздухе [г], $P_{\partial ж}$ – вес пустого держателя в толуоле [г], $\rho_{ж} = 0.863$ г/см³ – плотность толуола при комнатной температуре (23 °С).

Плотность поликристаллических образцов и монокристаллов $d_{calc.}$ [г/см³] была рассчитана по рентгеновским данным по формуле [315]:

$$d_{calc.} = 1.66 zM / V,$$

где M – молярная масса вещества [г/моль], z – число формульных единиц в элементарной ячейке, V – объем элементарной ячейки [Å³].

Относительная плотность поликристаллических образцов $d_{rel.}$ [%] была рассчитана по формуле:

$$d_{rel.} = d_{meas.} / d_{calc.} \times 100\%$$

2.5. Гониометрия

Исследование морфологии монокристаллических образцов и определение индексов Миллера граней проводилось с использованием двукружного оптического гониометра ZRG-3.

2.6. Оптическая микроскопия

С целью исследования полиморфизма оптические исследования в поляризованном свете проводили на поляризационном микроскопе МИН-8, оборудованном столиком Федорова и высокотемпературной нагревательной приставкой.

2.7. Термические исследования

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГ), синтезированных в работе моно- и поликристаллических образцов, проводили на оборудовании NETZSCH STA 449C в интервале температур 30 – 1250 °С при скорости нагрева и охлаждения 1 – 40 град./мин. в платиновых или корундовых тиглях. Масса исследуемых образцов варьировалась в пределах 10 – 100 мг. Большинство измерений проводили в воздушной среде, для некоторых образцов дополнительные измерения проводились в атмосфере азота.

ДСК допированных и беспримесных моно- и поликристаллических образцов семейства $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, а также поликристаллических образцов $\text{Vi}_2\text{V}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_{6-\delta}$ дополнительно проводили на

анализаторе NETZSCH DSC 204F1, который отличается от STA 449C большей чувствительностью, но меньшим температурным диапазоном и отсутствием возможности измерения веса. Исследования проводили на воздухе при температурах 30 – 600 °С в алюминиевых тиглях при скорости нагрева и охлаждения 10 град./мин.

Дилатометрия образцов проводилась на оборудовании NETZSCH TMA 202 (20 – 600 °С) и NETZSCH TMA 402F1 (20 – 1000 °С) при скоростях нагрева и охлаждения 5 град./мин. на воздухе. Использовались плоскопараллельные поликристаллические образцы высокой плотности ($d_{rel.} > 95 \%$) диаметром 1 см и толщиной 0.3 – 0.5 см. Сила нагрузки толкателя на образец составила 0.05 Н.

Для достижения равновесия, наилучшей воспроизводимости результатов и с целью исключения случайных артефактов для каждого образца обычно проводились 2 – 3 измерения на нагрев-охлаждение. Обработка результатов исследования производилась в программе NETZSCH Proteus Analysis.

2.8. Диэлектрическая проницаемость и проводимость в зависимости от температуры

Для электрофизических измерений были приготовлены плоскопараллельные моно- или поликристаллические образцы с платиновыми электродами, которые наносили на образцы путем вжигания платиновой пасты при температурах 650 – 800 °С. В случае образцов с низкой температурой разложения или при наличии низкотемпературного необратимого фазового перехода была использована серебряная паста, которая не требовала высоких температур обжига (200 – 300 °С). Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости синтезированных образцов были измерены в сухом воздухе динамическим двухконтактным методом с помощью моста TESLA BM 431E в интервале температур 30 – 1000 °С на частоте 1 МГц при скорости изменения температуры 10 град./мин. Импедансная спектроскопия образцов проводилась квазистатическим методом: для каждого измерения частотной зависимости действительной и мнимой частей импеданса образцы нагревались до определенной температуры со скоростью 5 град./мин. и выдерживались при этой температуре 30 – 60 мин. Измерения проводили с помощью импеданс анализаторов Agilent 4284A (30 – 900°С, 100 Гц – 1 МГц, совместно с А.В. Мосуновым, Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова [3А]), Novocontrol Beta-N, оборудованного измерительной ячейкой NorECs Probostat (30 – 950°С, 0.01 Гц – 3 МГц, совместно с Д. А. Беловым, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова [1А, 3А–7А]) и Novocontrol Alpha AN (30 – 800 °С, 0.01 Гц – 1 МГц, совместно с Н.В. Горшковым и В.Г. Гоффманом, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. [8А–11А]).

Импедансная спектроскопия образцов в системе $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ проводилась в атмосфере сухого (~ 25 – 30 % влажность) и влажного (~ 75 % влажность) воздуха [8А].

Проводимость поликристаллического образца $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16.5-8}$ при разных температурах (650 – 950 °С) и различных парциальных давлениях кислорода $10^{-5} - 0.5$ атм. была измерена с помощью анализатора Solartron 1260, оборудованного специальной измерительной ячейкой [318] (измерения проведены сотрудниками института химии твердого тела Уральского отделения РАН [5А])

Данные импедансной спектроскопии были обработаны при помощи программы ZView 3.1.

2.9. Исследование структуры монокристаллов

Исследование структуры беспримесных и допированных монокристаллов семейств $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ проводилось сотрудниками Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН [12А, 13А, 14А, 15А, 16А, 17А, 18А, 19А, 20А]. Структурные данные используются в данной работе для объяснения ряда полученных результатов.

Структура монокристаллов была исследована с помощью прецизионного рентгеновского анализа, для чего из выращенных монокристаллов отбирались наиболее совершенные мелкие образцы, которым путем обкатки придавалась сферическая форма. Полученные образцы подвергались первичному рентгеноструктурному исследованию, в результате которого отбирался монокристалл с наилучшими характеристиками. Полный дифракционный эксперимент для отобранного монокристалла был получен при комнатной температуре на дифрактометре Xcalibur S производства фирмы Oxford Diffraction, который оборудован двумерным CCD детектором.

Для монокристаллов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16.5}$ и допированных ванадием кристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ полный дифракционный эксперимент проводился температурах $T = 110$ и 295 К на дифрактометре Kuma KM4_CCD (совместно с сотрудниками Института низких температур и структурных исследований им. В. Тржебятковского Польской академии наук).

Для исследования структуры и состава монокристаллов дополнительно применялся комплекс методик, включающих в себя электронную микроскопию, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию, XANES-спектроскопию с использованием синхротронного излучения (совместно с сотрудниками Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, а также с Н.Н. Кононковой, Институт геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского РАН).

Глава 3. Соединения на основе Bi_2O_3 в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$)

3.1. Фазообразование

3.1.1. Особенности синтеза соединений в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MeO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$)

Для синтеза использовались реактивы Bi_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , MoO_3 , WO_3 чистоты 99.9%. Непосредственно перед взвешиванием оксиды La_2O_3 , Nd_2O_3 и Pr_6O_{11} были прокалены при температуре 1000 °С в течение 1 часа с целью удаления воды и углекислого газа. Реактивы Bi_2O_3 , MoO_3 , WO_3 не являются гигроскопичными и предварительный обжиг не потребовался. Состав образцов рассчитывался по формуле: $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$), $x + y + z = 1$. Составы поликристаллических образцов, температура окончательного синтеза и результаты РФА приведены в **Таблицах 3.1 – 3.5**. Порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов, полученные непосредственно после синтеза представлены на **Рисунках 3.1 – 3.16**.

Поликристаллические образцы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}; x + y + z = 1$) были получены методом твердофазного синтеза (**п. 2.1**) с помощью двустадийного обжига с промежуточным измельчением и прессованием под давлением 0.1 ГПа. В предварительных опытах по синтезу поликристаллических образцов были протестированы от 2 до 5 стадий спекания при различных температурах. Длительность стадий варьировалась от 12 часов до 1 недели. Исследования показали, что двух стадий спекания, каждая из которых проходит 12 часов, достаточно для достижения равновесного состояния. Первую стадию спекания для всех образцов проводили при 750 – 800 °С. Температура второй стадии спекания подбиралась исходя из нескольких факторов. С одной стороны, температура должна быть достаточно высокой, так как обнаружено, что это положительно влияет на качество керамики. С другой стороны, температура обжига керамики ограничена температурой плавления образцов, которая в свою очередь, понижается при увеличении концентрации висмута в образце, вплоть до 817 °С для беспримесного Bi_2O_3 . Температура спекания также может быть ограничена испарением висмута из керамики, которое наблюдается для ряда образцов выше температур 1150 °С (см. **п. 3.1.2**).

Таблица 3.1. Поликристаллические образцы $(\text{Vi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$), составы, температуры синтеза, результат РФА.

№	Состав образцов, мол. %			Температура синтеза, °С	Результат РФА
	Vi_2O_3	Nd_2O_3	MoO_3		
1	98	1	1	750	фаза β (тетрагональная)
2	96	2	2	800	фаза β (тетрагональная)
3	95	5	0	850	фаза β (тетрагональная)
4	93	5	2	850	фаза β (тетрагональная)
5	92	2	6	820	смесь фаз ($\beta + \text{Vi}_{14}\text{MoO}_{24}$)
6	92	4	4	800	фаза β (тетрагональная)
7	92	8	0	850	фаза типа $\text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ (ромбоэдрическая)
8	90	5	5	900	фаза δ (кубическая)
9	90	7	3	900	фаза δ (кубическая)
10	90	10	0	900	фаза типа $\text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ (ромбоэдрическая)
11	88	1.5	10.5	850	фаза типа $\text{Vi}_{14}\text{MoO}_{24}$ (псевдотетрагональная)
12	88	3	9	850	смесь фаз ($\beta + \text{Vi}_{14}\text{MoO}_{24}$)
13	88	10	2	900	смесь фаз ($\delta + \text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$)
14	85	2	13	900	фаза типа $\text{Vi}_{14}\text{MoO}_{24}$ (псевдотетрагональная)
15	85	3	12	850	фаза типа $\text{Vi}_{14}\text{MoO}_{24}$ (псевдотетрагональная)
16	85	7.5	7.5	900	фаза δ (кубическая)
17	85	10	5	900	фаза δ (кубическая)
18	85	12	3	900	смесь фаз ($\delta + \text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$)
19	80	2	18	900	смесь фаз ($\delta + \text{Vi}_{38}\text{Mo}_7\text{O}_{78}$)
20	80	3	17	900	фаза δ (кубическая)
21	80	6	14	900	фаза δ (кубическая)
22	80	10	10	900	фаза δ (кубическая)
23	80	13	7	900	фаза δ (кубическая)
24	80	17	3	900	смесь фаз ($\delta + \text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$)
25	75	2	23	900	смесь фаз ($\delta + \text{Vi}_{38}\text{Mo}_7\text{O}_{78}$)
26	75	4	21	900	смесь фаз ($\delta + \text{Vi}_{38}\text{Mo}_7\text{O}_{78}$)
27	75	6	19	900	фаза δ (кубическая)
28	75	9	16	900	фаза δ (кубическая)
29	75	12.5	12.5	910	фаза δ (кубическая)
30	75	16	9	900	фаза типа $\text{Vi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ (моноклинная)
31	75	19	6	1000	смесь фаз ($\text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5} + \text{Vi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$)
32	68	22	10	1000	фаза типа $\text{Vi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ (моноклинная)
33	68	25	7	1000	смесь фаз ($\text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5} + \text{Vi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$)
34	67	8	25	1000	смесь фаз ($\delta +$ неизвестная фаза)
35	67	10	23	1000	фаза δ (кубическая)

Таблица 3.1.					
№	Состав образцов, мол. %			Температура синтеза, °С	Результат РФА
	Vi ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	MoO ₃		
36	67	12	21	1050	фаза δ (кубическая)
37	67	16.5	16.5	1050	фаза δ (кубическая)
38	67	20	13	1000	фаза δ (кубическая)
39	60	11	29	1000	смесь фаз (β' + δ)
40	60	15	25	1050	смесь фаз (β' + δ)
41	60	18	22	1000	фаза δ (кубическая)
42	60	20	20	1050	фаза δ (кубическая)
43	60	25	15	1100	фаза δ' (кубическая)
44	60	29	11	1000	фаза δ' (кубическая)
45	60	35	5	1050	смесь фаз (δ' + Vi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
46	59	41	0	1200	смесь фаз (δ' + Vi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
47	58	21	21	1050	фаза δ (кубическая)
48	58	39	3	1200	смесь фаз (δ' + Vi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
49	57	12	31	950	смесь фаз (β' + δ)
50	57	14	29	1000	смесь фаз (β' + δ)
51	57	43	0	1200	фаза δ' (кубическая)
52	56	16	28	1100	смесь фаз (β' + δ)
53	56	20	24	1000	фаза β' (тетрагональная)
54	56	22	22	1050	фаза δ (кубическая)
55	55	14	31	1000	смесь фаз (β' + неизвестная фаза)
56	55	27	18	1100	фаза δ' (кубическая)
57	55	32	13	1100	фаза δ' (кубическая)
58	55	38	7	1100	фаза δ' (кубическая)
59	55	42	3	1100	фаза δ' (кубическая)
60	55	45	0	1200	фаза δ' (кубическая)
61	54	23	23	1050	фаза β' (тетрагональная)
62	53	16	31	1000	смесь фаз (β' + неизвестная фаза)
63	53	21	26	1100	фаза β' (тетрагональная)
64	53	26	21	1100	фаза δ' (кубическая)
65	52	24	24	1050	фаза β' (тетрагональная)
66	52	48	0	1200	смесь фаз (δ' + Vi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
67	50	6	44	900	смесь фаз (Vi ₂ MoO ₆ * + Vi ₂₆ Mo ₁₀ O ₆₉)
68	50	12	38	900	смесь фаз (β' + Vi ₂₆ Mo ₁₀ O ₆₉)
69	50	16	34	1050	смесь фаз (β' + неизвестная фаза)
70	50	19	31	1100	фаза β' (тетрагональная)
71	50	21	29	900	фаза β' (тетрагональная)
72	50	25	25	1050	фаза β' (тетрагональная)
73	50	27	23	1100	фаза β' (тетрагональная)
74	50	29	21	1100	фаза δ' (кубическая)
75	50	34	16	1000	фаза δ' (кубическая)
76	50	40	10	1050	фаза δ' (кубическая)
77	50	45	5	1100	фаза δ' (кубическая)
78	50	48	2	1100	смесь фаз (δ' + Vi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
79	50	50	0	1200	фаза типа Vi ₄ Nd ₆ O ₁₅ (ромбоэдрическая)
80	48	19	33	1100	фаза β' (тетрагональная)

Таблица 3.1.

№	Состав образцов, мол. %			Температура синтеза, °С	Результат РФА
	Bi ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	MoO ₃		
81	47	14	39	950	смесь фаз (β' + Bi ₂₆ Mo ₁₀ O ₆₉)
82	47	16	37	1000	смесь фаз (β' + неизвестная фаза)
83	47	19	34	1100	смесь фаз (β' + неизвестная фаза)
84	47	23	30	950	фаза β' (тетрагональная)
85	47	26.5	26.5	1050	фаза β' (тетрагональная)
86	47	28	25	1200	фаза β' (тетрагональная)
87	47	44	9	1200	фаза δ' (кубическая)
88	47	48	5	1200	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
89	46	37	17	1200	фаза δ' (кубическая)
90	45	32	23	1200	фаза β' (тетрагональная)
91	44	18	38	1000	смесь фаз (β' + Nd ₂ MoO ₆ **)
92	44	22	35	1100	смесь фаз (β' + Nd ₂ MoO ₆)
93	44	26	30	1000	фаза β' (тетрагональная)
94	44	43	13	1100	фаза δ' (кубическая)
95	43	31	26	1200	фаза β' (тетрагональная)
96	43	35	22	1200	фаза β' (тетрагональная)
97	43	39	18	1100	фаза δ' (кубическая)
98	43	48	9	1200	фаза типа Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅ (ромбоэдрическая)
99	40	27	33	1000	смесь фаз (β' + Nd ₂ MoO ₆)
100	40	30	30	1200	фаза β' (тетрагональная)
101	40	33	27	1200	фаза β' (тетрагональная)
102	40	43	17	1200	фаза δ' (кубическая)
103	40	47	13	1200	фаза δ' (кубическая)
104	38	31	31	1200	фаза β' (тетрагональная)
105	38	38	24	1200	фаза β' (тетрагональная)
106	38	41	21	1200	фаза δ' (кубическая)
107	38	50	12	1200	фаза типа Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅ (ромбоэдрическая)
108	37	35	28	1200	фаза β' (тетрагональная)
109	36	32	32	1200	смесь фаз (β' + Nd ₂ MoO ₆)
110	36	45	19	1200	фаза δ' (кубическая)
111	35	30	35	1200	смесь фаз (β' + Nd ₂ MoO ₆)
112	35	41	24	1200	смесь фаз (β' + δ')
113	35	50	15	1200	фаза типа Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅ (ромбоэдрическая)
114	34	33	33	1050	смесь фаз (β' + Nd ₂ MoO ₆)
115	34	37	29	1200	смесь фаз (β' + Nd ₂ MoO ₆)
116	34	46	20	1200	смесь фаз (δ' + неизвестная фаза)
117	30	50	20	1200	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
118	25	37.5	37.5	1050	смесь фаз (β' + Nd ₂ MoO ₆)
119	18	41	41	1050	смесь фаз (Nd ₂ MoO ₆ + неизвестная фаза)
120	11	44.5	44.5	1050	смесь фаз (Nd ₂ MoO ₆ + неизвестная фаза)
121	5	47.5	47.5	1050	смесь фаз (Nd ₂ MoO ₆ + неизвестная фаза)

* Bi₂MoO₆ в моноклинной модификации [319]** Nd₂MoO₆ в тетрагональной модификации [320]

Таблица 3.2. Поликристаллические образцы $(\text{Vi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$), составы, температуры синтеза, результат РФА.

№	Состав образцов, мол. %			Температура синтеза, °С	Результат РФА
	Vi_2O_3	Pr_2O_3	MoO_3		
1	97	3	0	820	фаза β (тетрагональная)
2	96	2	2	800	фаза β (тетрагональная)
3	95	4	1	850	фаза β (тетрагональная)
4	94	3	3	850	фаза β (тетрагональная)
5	93	2	5	870	смесь фаз ($\beta + \text{Vi}_{14}\text{MoO}_{24}$)
6	93	5	2	870	фаза δ (кубическая)
7	92	8	0	870	фаза типа $\text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ (ромбоэдрическая)
8	90	2	8	850	смесь фаз ($\beta + \text{Vi}_{14}\text{MoO}_{24}$)
9	90	5	5	800	фаза δ (кубическая)
10	90	8	2	850	фаза δ (кубическая)
11	90	9	1	900	смесь фаз ($\delta + \text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$)
12	88	5	7	850	смесь фаз ($\text{Vi}_{14}\text{MoO}_{24} + \text{Vi}_{38}\text{Mo}_7\text{O}_{78}$)
13	88	6	6	850	фаза δ (кубическая)
14	88	8	4	850	фаза δ (кубическая)
15	85	3	12	900	фаза типа $\text{Vi}_{14}\text{MoO}_{24}$ (псевдотетрагональная)
16	85	5	10	870	фаза типа $\text{Vi}_{14}\text{MoO}_{24}$ (псевдотетрагональная)
17	85	7.5	7.5	870	фаза δ (кубическая)
18	85	10	5	930	фаза δ (кубическая)
19	85	12	3	930	смесь фаз ($\text{Vi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14} + \text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$)
20	82	3	15	850	смесь фаз ($\text{Vi}_{14}\text{MoO}_{24} + \text{Vi}_{38}\text{Mo}_7\text{O}_{78}$)
21	82	6	12	850	фаза типа $\text{Vi}_{14}\text{MoO}_{24}$ (псевдотетрагональная)
22	82	11	7	850	фаза δ (кубическая)
23	80	1	19	900	смесь фаз ($\delta + \text{Vi}_{38}\text{Mo}_7\text{O}_{78}$)
24	80	2	18	850	фаза δ (кубическая)
25	80	6	14	900	фаза δ (кубическая)
26	80	10	10	900	фаза δ (кубическая)
27	80	12	8	900	фаза δ (кубическая)
28	80	14	6	910	смесь фаз ($\text{Vi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14} + \text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$)
29	80	20	0	900	фаза типа $\text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ (ромбоэдрическая)
30	75	1	24	870	смесь фаз ($\delta + \text{Vi}_{38}\text{Mo}_7\text{O}_{78}$)
31	75	4	21	930	фаза δ (кубическая)
32	75	8	17	930	фаза δ (кубическая)
33	75	12.5	12.5	1000	фаза δ (кубическая)
34	75	15	10	1000	фаза типа $\text{Vi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ (моноклинная)
35	75	19	6	1000	смесь фаз ($\text{Vi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14} + \text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$)

Таблица 3.2.					
№	Состав образцов, мол. %			Температура синтеза, °С	Результат РФА
	Vi ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	MoO ₃		
36	70	4	26	900	смесь фаз ($\delta + \text{Vi}_{38}\text{Mo}_7\text{O}_{78}$)
37	70	6	24	1000	фаза δ (кубическая)
38	70	8	22	1000	фаза δ (кубическая)
39	70	12	18	1000	фаза δ (кубическая)
40	70	15	15	1000	фаза δ (кубическая)
41	70	17	13	1000	фаза типа $\text{Vi}_{3,24}\text{La}_2\text{W}_{0,76}\text{O}_{10,14}$ (моноклинная)
42	70	19	11	1000	фаза типа $\text{Vi}_{3,24}\text{La}_2\text{W}_{0,76}\text{O}_{10,14}$ (моноклинная)
43	70	24	6	1000	смесь фаз ($\text{Vi}_{3,24}\text{La}_2\text{W}_{0,76}\text{O}_{10,14} + \text{Vi}_{0,775}\text{Nd}_{0,225}\text{O}_{1,5}$)
44	65	6	29	900	смесь фаз ($\delta + \text{Vi}_{38}\text{Mo}_7\text{O}_{78}$)
45	65	9	26	1000	фаза δ (кубическая)
46	65	13	22	1000	фаза δ (кубическая)
47	65	17.5	17.5	1050	фаза δ (кубическая)
48	65	22	13	1100	фаза типа $\text{Vi}_{3,24}\text{La}_2\text{W}_{0,76}\text{O}_{10,14}$ (моноклинная)
49	60	8	32	900	смесь фаз ($\beta' + \delta$)
50	60	14	26	1000	смесь фаз ($\beta' + \delta$)
51	60	17	23	1000	фаза β' (тетрагональная)
52	60	20	20	1000	фаза δ (кубическая)
53	60	23	17	1100	фаза типа $\text{Vi}_{3,24}\text{La}_2\text{W}_{0,76}\text{O}_{10,14}$ (моноклинная)
54	60	26	14	1100	фаза типа $\text{Vi}_{3,24}\text{La}_2\text{W}_{0,76}\text{O}_{10,14}$ (моноклинная)
55	60	33	7	1100	смесь фаз ($\text{Vi}_{3,24}\text{La}_2\text{W}_{0,76}\text{O}_{10,14} + \text{Vi}_{0,775}\text{Nd}_{0,225}\text{O}_{1,5}$)
56	58	13	29	950	смесь фаз ($\beta' + \delta$)
57	58	21	21	1000	фаза β' (тетрагональная)
58	55	9	36	900	смесь фаз ($\beta' + \text{Vi}_{38}\text{Mo}_7\text{O}_{78}$)
59	55	14	31	1050	фаза β' (тетрагональная)
60	55	18	27	1000	фаза β' (тетрагональная)
61	55	22.5	22.5	1050	фаза β' (тетрагональная)
62	55	27	18	1100	фаза δ' (кубическая)
63	55	31	14	1200	фаза δ' (кубическая)
64	55	35	10	1200	смесь фаз ($\delta' + \text{Vi}_{3,24}\text{La}_2\text{W}_{0,76}\text{O}_{10,14}$)
65	55	45	0	1200	смесь фаз ($\delta' + \text{Vi}_{3,24}\text{La}_2\text{W}_{0,76}\text{O}_{10,14}$)
66	53	47	0	1200	смесь фаз ($\delta' + \text{Vi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$)
67	52	24	24	1000	фаза β' (тетрагональная)
68	52	48	0	1300	смесь фаз ($\delta' + \text{Vi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$)
69	51	29	20	1200	смесь фаз ($\delta' + \beta'$)
70	50	12	38	1000	смесь фаз ($\beta' + \text{Vi}_{38}\text{Mo}_7\text{O}_{78}$)
71	50	16	34	1100	фаза β' (тетрагональная)
72	50	21	29	1000	фаза β' (тетрагональная)
73	50	25	25	1100	фаза β' (тетрагональная)
74	50	34	16	1100	фаза δ' (кубическая)

Таблица 3.2.

№	Состав образцов, мол. %			Температура синтеза, °С	Результат РФА
	Bi ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	MoO ₃		
75	50	39	11	1200	фаза δ' (кубическая)
76	50	42	8	1100	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
77	50	50	0	1200	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
78	48	26	26	1000	смесь фаз (δ' + β')
79	48	30	22	1200	смесь фаз (δ' + β')
80	48	32	20	1200	смесь фаз (δ' + β')
81	48	35	17	1200	фаза δ' (кубическая)
82	48	39	13	1200	фаза δ' (кубическая)
83	48	41	11	1200	фаза δ' (кубическая)
84	45	19	36	1100	смесь фаз (β' + Bi ₃₈ Mo ₇ O ₇₈)
85	45	23	32	1100	фаза β' (тетрагональная)
86	45	27.5	27.5	1200	смесь фаз (β' + Nd ₂ MoO ₆ *)
87	45	45	10	1200	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
88	45	55	0	1200	фаза типа Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅ (ромбоэдрическая)
89	43	33	24	1200	смесь фаз (β' + Nd ₂ MoO ₆)
90	43	35	22	1200	смесь фаз (δ' + неизвестная фаза)
91	43	37	20	1200	фаза δ' (кубическая)
92	43	42	15	1200	фаза δ' (кубическая)
93	41	45	14	1250	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
94	40	26	34	1200	смесь фаз (β' + Nd ₂ MoO ₆)
95	40	30	30	1050	смесь фаз (β' + Nd ₂ MoO ₆)
96	40	47	13	1200	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
97	39	42	19	1200	фаза δ' (кубическая)
98	37	40	23	1200	смесь фаз (δ' + Nd ₂ MoO ₆)
99	37	45	18	1200	фаза δ' (кубическая)
100	34	33	33	1200	смесь фаз (β' + Nd ₂ MoO ₆)
101	33	45	22	1200	фаза δ' (кубическая)
102	33	50	17	1200	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
103	32	42	26	1400	смесь фаз (Nd ₂ MoO ₆ + неизвестная фаза)
104	29	48	23	1400	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)

* Nd₂MoO₆ в тетрагональной модификации [320]

Таблица 3.3. Поликристаллические образцы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{La}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$), составы, температуры синтеза, результат РФА.

№	Состав образцов, мол. %			Температура синтеза, °С	Результат РФА
	Bi_2O_3	La_2O_3	MoO_3		
1	96	2	2	820	фаза β (тетрагональная)
2	93	5.5	1.5	820	фаза δ (кубическая)
3	91	4.5	4.5	820	фаза δ (кубическая)
4	90	3	7	870	смесь фаз ($\beta + \text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$)
5	90	5	5	820	фаза δ (кубическая)
6	90	7	3	820	фаза δ (кубическая)
7	90	9	1	820	смесь фаз ($\delta + \text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ + неизвестная фаза)
8	87	8	5	820	смесь фаз ($\delta + \text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$)
9	85	5	10	820	смесь фаз ($\delta + \text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$)
10	85	7.5	7.5	850	фаза δ (кубическая)
11	85	10	5	850	смесь фаз ($\delta + \text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$)
12	83	4	13	850	смесь фаз ($\delta + \text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$)
13	80	1	19	820	смесь фаз ($\text{Bi}_{38}\text{Mo}_7\text{O}_{78} + \text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$)
14	80	3	17	900	фаза δ (кубическая)
15	80	6	14	900	фаза δ (кубическая)
16	80	8	12	900	фаза δ (кубическая)
17	80	10	10	900	фаза δ (кубическая)
18	80	11	9	900	фаза δ (кубическая)
19	80	12	8	900	смесь фаз ($\delta + \text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$)
20	75	4	21	900	фаза δ (кубическая)
21	75	6	19	900	фаза δ (кубическая)
22	75	8	17	900	фаза δ (кубическая)
23	75	10	15	900	фаза δ (кубическая)
24	75	13	12	900	фаза δ (кубическая)
25	75	15	10	1000	смесь фаз ($\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ + $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$)
26	70	5	25	900	смесь фаз ($\delta + \text{Bi}_{38}\text{Mo}_7\text{O}_{78}$)
27	70	8	22	900	смесь фаз ($\delta + \text{Bi}_{38}\text{Mo}_7\text{O}_{78}$)
28	70	11	19	1000	фаза δ (кубическая)
29	70	13	17	1000	фаза δ (кубическая)
30	70	15	15	1000	фаза δ (кубическая)
31	70	17	13	1000	смесь фаз ($\delta + \text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$)
32	65	11	24	950	смесь фаз ($\beta' + \delta$)
33	65	13	22	1000	фаза δ (кубическая)
34	65	15	20	1000	фаза δ (кубическая)
35	65	17.5	17.5	1000	фаза δ (кубическая)
36	65	20	15	1000	смесь фаз ($\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ + $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$)
37	63	9	28	950	смесь фаз ($\beta' + \delta$)
38	61	7	32	950	смесь фаз ($\beta' + \text{Bi}_{12}\text{Mo}_4\text{O}_{30}$)
39	61	11	28	900	смесь фаз ($\beta' + \delta$)
40	61	15	24	1000	фаза β' (тетрагональная)

Таблица 3.3.

№	Состав образцов, мол. %			Температура синтеза, °С	Результат РФА
	Bi ₂ O ₃	La ₂ O ₃	MoO ₃		
41	61	17	22	1000	фаза β' (тетрагональная)
42	60	24	16	1000	смесь фаз (Bi _{0.775} Nd _{0.225} O _{1.5} + Bi _{3.24} La ₂ W _{0.76} O _{10.14})
43	58	19	23	1000	фаза β' (тетрагональная)
44	55	10	35	1000	смесь фаз (β' + неизвестная фаза)
45	55	14	31	1000	фаза β' (тетрагональная)
46	55	18	27	1000	фаза β' (тетрагональная)
47	55	22.5	22.5	1000	смесь фаз (β' + Bi _{3.24} La ₂ W _{0.76} O _{10.14})
48	55	27	18	1200	смесь фаз (β' + Bi _{3.24} La ₂ W _{0.76} O _{10.14})
49	55	31	14	1200	смесь фаз (Bi _{0.775} Nd _{0.225} O _{1.5} + Bi _{3.24} La ₂ W _{0.76} O _{10.14})
50	55	40	5	1200	смесь фаз (Bi _{0.775} Nd _{0.225} O _{1.5} + Bi _{3.24} La ₂ W _{0.76} O _{10.14})
51	50	16	34	1000	смесь фаз (β' + неизвестная фаза)
52	50	21	29	1000	фаза β' (тетрагональная)
53	50	25	25	1050	смесь фаз (β' + Bi _{3.24} La ₂ W _{0.76} O _{10.14})
54	50	38	12	1200	смесь фаз (Bi _{0.775} Nd _{0.225} O _{1.5} + Bi _{3.24} La ₂ W _{0.76} O _{10.14})
55	47	22	13	1000	смесь фаз (β' + неизвестная фаза)
56	34	33	33	1050	смесь фаз (Nd ₂ MoO ₆ + неизвестная фаза)

Таблица 3.4. Поликристаллические образцы $(\text{Vi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$), составы, температуры синтеза, результат РФА.

№	Состав образцов, мол. %			Температура синтеза, °С	Результат РФА
	Vi_2O_3	Nd_2O_3	WO_3		
1	96	2	2	750	фаза β (тетрагональная)
2	95	5	0	850	фаза β (тетрагональная)
3	94	2	4	850	фаза β (тетрагональная)
4	94	3	3	870	фаза β (тетрагональная)
5	94	4	2	900	фаза β (тетрагональная)
6	92	8	0	850	фаза типа $\text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ (ромбоэдрическая)
7	91	3	6	850	фаза типа $\text{Vi}_{14}\text{MoO}_{24}$ (псевдотетрагональная)
8	91	6	4	850	фаза δ (кубическая)
9	90	2	8	900	фаза типа $\text{Vi}_{14}\text{MoO}_{24}$ (псевдотетрагональная)
10	90	4	6	850	фаза типа $\text{Vi}_{14}\text{MoO}_{24}$ (псевдотетрагональная)
11	90	5	5	900	фаза δ (кубическая)
12	90	7	3	850	фаза δ (кубическая)
13	90	8	2	900	смесь фаз ($\delta + \text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$)
14	90	10	0	900	фаза типа $\text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ (ромбоэдрическая)
15	88	6	6	900	фаза δ (кубическая)
16	87	5	8	850	смесь фаз ($\delta + \text{Vi}_{14}\text{MoO}_{24}$)
17	87	8	5	850	фаза δ (кубическая)
18	87	10	3	850	смесь фаз ($\delta + \text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$)
19	86	7	7	900	фаза δ (кубическая)
20	85	3	12	900	фаза типа $\text{Vi}_{14}\text{MoO}_{24}$ (псевдотетрагональная)
21	85	5	10	900	смесь фаз ($\delta + \text{Vi}_{14}\text{MoO}_{24}$)
22	85	7.5	7.5	900	фаза δ (кубическая)
23	85	10	5	900	фаза δ (кубическая)
24	85	12	13	900	смесь фаз ($\delta + \text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$)
25	83	6	11	900	смесь фаз ($\text{Vi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14} + \text{Vi}_{14}\text{MoO}_{24}$)
26	83	8.5	8.5	900	фаза δ (кубическая)
27	80	3	17	850	фаза типа $\text{Vi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ (моноклинная)
28	80	6	14	910	фаза типа $\text{Vi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ (моноклинная)
29	80	10	10	900	фаза типа $\text{Vi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ (моноклинная)
30	80	14	6	910	смесь фаз ($\text{Vi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14} + \text{Vi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$)
31	75	2	23	850	фаза типа $\text{Vi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ (тетрагональная)
32	75	6	19	950	фаза типа $\text{Vi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ (моноклинная)

Таблица 3.4.					
№	Состав образцов, мол. %			Температура синтеза, °С	Результат РФА
	Bi ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	WO ₃		
33	75	10	15	950	фаза типа Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} (моноклинная)
34	75	15	10	900	смесь фаз (Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} + Bi _{0,775} Nd _{0,225} O _{1,5})
35	70	2	28	900	смесь фаз (Bi ₁₄ W ₂ O ₂₇ + неизвестная фаза)
36	70	6	24	900	фаза типа Bi ₁₄ W ₂ O ₂₇ (тетрагональная)
37	70	15	15	1000	фаза типа Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} (моноклинная)
38	70	21	9	900	смесь фаз (Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} + Bi _{0,775} Nd _{0,225} O _{1,5})
39	65	9	26	900	смесь фаз (Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} + Bi ₂ WO ₆ *)
40	65	13	22	900	фаза типа Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} (моноклинная)
41	65	22	13	1000	фаза типа Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} (моноклинная)
42	62	27	11	900	смесь фаз (Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} + Bi _{0,775} Nd _{0,225} O _{1,5})
43	60	20	20	1100	фаза типа Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} (моноклинная)
44	59	41	0	1200	смесь фаз (δ' + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
45	58	39	3	1200	смесь фаз (δ' + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
46	57	43	0	1200	фаза δ' (кубическая)
47	55	14	31	900	смесь фаз (Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} + Bi ₂ WO ₆)
48	55	18	27	1000	фаза типа Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} (моноклинная)
49	55	22.5	22.5	1000	фаза типа Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} (моноклинная)
50	55	27	18	1000	фаза типа Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} (моноклинная)
51	55	31	14	1200	смесь фаз (δ' + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
52	55	40	5	1300	смесь фаз (δ' + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
53	55	42	3	1200	смесь фаз (δ' + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
54	55	45	0	1200	фаза δ' (кубическая)
55	52	44	4	1200	фаза δ' (кубическая)
56	52	48	0	1200	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
57	50	20	30	1000	смесь фаз (Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} + Bi ₂ WO ₆)
58	50	25	25	1100	фаза типа Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} (моноклинная)
59	50	36	14	1200	смесь фаз (δ' + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
60	50	40	10	1200	смесь фаз (δ' + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
61	50	50	0	1200	фаза типа Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅ (ромбоэдрическая)
62	49	44	7	1200	фаза δ' (кубическая)
63	48	34	18	1200	смесь фаз (δ' + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
64	48	48	4	1200	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
65	44	44	12	1200	фаза δ' (кубическая)
66	44	47	9	1200	фаза δ' (кубическая)
67	43	24	33	1000	смесь фаз (Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} + Bi ₂ WO ₆)

Таблица 3.4.

№	Состав образцов, мол. %			Температура синтеза, °С	Результат РФА
	Bi ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	WO ₃		
68	43	33	24	1200	смесь фаз (δ' + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
69	42	42	16	1200	фаза δ' (кубическая)
70	40	40	20	1200	смесь фаз (δ' + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
71	40	53	7	1200	фаза типа Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅ (ромбоэдрическая)
72	38	49	13	1200	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
73	35	46	19	1200	фаза δ' (кубическая)
74	34	33	33	1100	смесь фаз (Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} + Bi ₂ WO ₆)
75	33	42	25	1200	фаза δ' (кубическая)
76	32	39	29	1200	смесь фаз (δ' + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
77	30	50	20	1200	смесь фаз (δ' + неизвестная фаза)
78	30	56	14	1200	смесь фаз (Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅ + неизвестная фаза)
79	26	48	26	1200	фаза δ' (кубическая)
80	25	42	33	1200	смесь фаз (δ' + Nd ₂ WO ₆)
81	21	58	21	1200	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
82	20	48	32	1200	смесь фаз (δ' + Nd ₂ WO ₆)
83	20	53	27	1200	фаза δ' (кубическая)
84	15	48	37	1200	смесь фаз (δ' + Nd ₂ WO ₆)
85	15	56	29	1200	смесь фаз (δ' + Nd ₂ WO ₆)
86	5	52	43	1200	смесь фаз (Nd ₂ WO ₆ + неизвестная фаза)

* Bi₂WO₆ в моноклинной модификации [192]

Таблица 3.5. Поликристаллические образцы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$), составы, температуры синтеза, результат РФА.

№	Состав образцов, мол. %			Температура синтеза, °С	Результат РФА
	Bi_2O_3	Pr_2O_3	WO_3		
1	97	3	0	820	фаза β (тетрагональная)
2	96	2	2	850	фаза β (тетрагональная)
3	95	1	4	870	смесь фаз ($\alpha + \text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$)
4	95	4	1	850	фаза β (тетрагональная)
5	94	3	3	870	фаза β (тетрагональная)
6	92	2	6	820	смесь фаз ($\beta + \text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$)
7	92	4	4	850	фаза β (тетрагональная)
8	92	6	2	850	фаза δ (кубическая)
9	92	8	0	870	фаза типа $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ (ромбоэдрическая)
10	90	2	8	850	фаза типа $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$ (псевдотетрагональная)
11	90	6.5	3.5	870	фаза δ (кубическая)
12	90	8	2	900	фаза δ (кубическая)
13	90	9	1	900	фаза типа $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ (ромбоэдрическая)
14	88	2	10	850	фаза типа $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$ (псевдотетрагональная)
15	87	4	9	870	фаза типа $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$ (псевдотетрагональная)
16	87	6.5	6.5	900	фаза δ (кубическая)
17	87	11	2	850	смесь фаз ($\delta + \text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$)
18	86	6	8	870	фаза δ (кубическая)
19	85	3	12	900	фаза типа $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$ (псевдотетрагональная)
20	85	5	10	900	фаза типа $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$ (псевдотетрагональная)
21	85	7.5	7.5	900	фаза δ (кубическая)
22	85	11	4	900	смесь фаз ($\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14} + \text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$)
23	82	12	6	930	смесь фаз ($\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14} + \text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$)
24	81	7	12	930	смесь фаз ($\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24} + \text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$)
25	80	10	10	1000	смесь фаз ($\delta + \text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$)
26	80	20	0	900	фаза типа $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ (ромбоэдрическая)
27	78	4	18	900	смесь фаз ($\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27} + \text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$)
28	75	2	23	900	фаза типа $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ (тетрагональная)
29	75	8	17	950	смесь фаз ($\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27} + \text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$)
30	75	12.5	12.5	900	смесь фаз ($\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27} + \text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$)
31	75	17	8	900	смесь фаз ($\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5} + \text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$)

Таблица 3.5.					
№	Состав образцов, мол. %			Температура синтеза, °С	Результат РФА
	Bi ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	WO ₃		
32	70	3	27	900	смесь фаз (Bi ₁₄ W ₂ O ₂₇ + неизвестная фаза)
33	70	6	24	900	фаза типа Bi ₁₄ W ₂ O ₂₇ (тетрагональная)
34	70	11	19	950	смесь фаз (Bi ₁₄ W ₂ O ₂₇ + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
35	70	15	15	1000	смесь фаз (Bi ₁₄ W ₂ O ₂₇ + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
36	65	5	30	900	смесь фаз (Bi ₁₄ W ₂ O ₂₇ + Bi ₂ WO ₆ *)
37	65	9	26	1000	фаза типа Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} (моноклинная)
38	65	13	22	1000	смесь фаз (Bi ₁₄ W ₂ O ₂₇ + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
39	65	22	13	1000	смесь фаз (Bi _{0,775} Nd _{0,225} O _{1,5} + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
40	65	26	9	1000	смесь фаз (Bi _{0,775} Nd _{0,225} O _{1,5} + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
41	62	14	24	950	фаза типа Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} (моноклинная)
42	60	14	26	1000	фаза типа Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} (моноклинная)
43	60	20	20	1100	фаза типа Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} (моноклинная)
44	60	25	15	1000	фаза типа Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} (моноклинная)
45	59	9	32	1000	смесь фаз (Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} + Bi ₂ WO ₆)
46	55	18	27	1050	фаза типа Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} (моноклинная)
47	55	25	20	950	фаза типа Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} (моноклинная)
48	55	29	16	1200	фаза типа Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} (моноклинная)
49	55	36	9	1200	смесь фаз (δ' + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
50	55	45	0	1200	смесь фаз (δ' + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
51	53	47	0	1200	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
51	52	48	0	1300	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
52	50	16	34	1050	смесь фаз (Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} + Bi ₂ WO ₆)
53	50	25	25	1100	фаза типа Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} (моноклинная)
54	50	30	20	950	фаза типа Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} (моноклинная)
55	50	34	16	1200	смесь фаз (δ' + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
56	50	42	8	1200	смесь фаз (δ' + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
57	50	50	0	1200	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
58	49	44	7	1200	смесь фаз (δ' + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
59	48	48	4	1200	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
60	46	46	8	1200	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
61	45	23	32	1000	смесь фаз (Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14} + Bi ₂ WO ₆)
62	45	32	23	1200	смесь фаз (δ' + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
63	45	40	15	1200	смесь фаз (δ' + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})

Таблица 3.5.

№	Состав образцов, мол. %			Температура синтеза, °С	Результат РФА
	Bi ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	WO ₃		
64	45	50	5	1200	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
65	45	55	0	1200	фаза типа Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅ (ромбоэдрическая)
66	40	34	26	1200	смесь фаз (δ' + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
67	40	43	17	1200	смесь фаз (δ' + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
68	40	45	15	1200	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
69	40	48	12	1200	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
70	37	53	10	1200	фаза типа Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅ (ромбоэдрическая)
71	35	43	22	1200	смесь фаз (δ' + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
72	35	45	20	1200	фаза δ' (кубическая)
73	35	48	17	1200	фаза δ' (кубическая)
74	35	50	15	1200	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
75	31	54	15	1200	фаза типа Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅ (ромбоэдрическая)
76	30	40	30	1200	смесь фаз (δ' + Bi _{3,24} La ₂ W _{0,76} O _{10,14})
77	30	44	26	1200	фаза δ' (кубическая)
78	30	48	22	1200	фаза δ' (кубическая)
79	28	52	20	1200	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
80	27	54	19	1200	фаза типа Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅ (ромбоэдрическая)
81	26	48	26	1200	фаза δ' (кубическая)
82	25	44	31	1200	смесь фаз (δ' + Pr ₂ WO ₆)
83	25	50	25	1200	фаза δ' (кубическая)
84	23	54	23	1200	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
85	20	48	32	1200	смесь фаз (δ' + Pr ₂ WO ₆)
86	20	53	27	1200	фаза δ' (кубическая)
87	20	57	23	1200	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
88	16	57	47	1200	фаза δ' (кубическая)
89	15	53	32	1200	смесь фаз (δ' + Pr ₂ WO ₆)
90	13	62	25	1200	смесь фаз (δ' + Bi ₄ Nd ₆ O ₁₅)
91	10	60	30	1200	смесь фаз (δ' + Pr ₂ WO ₆)

* Bi₂WO₆ в моноклинной модификации [192].

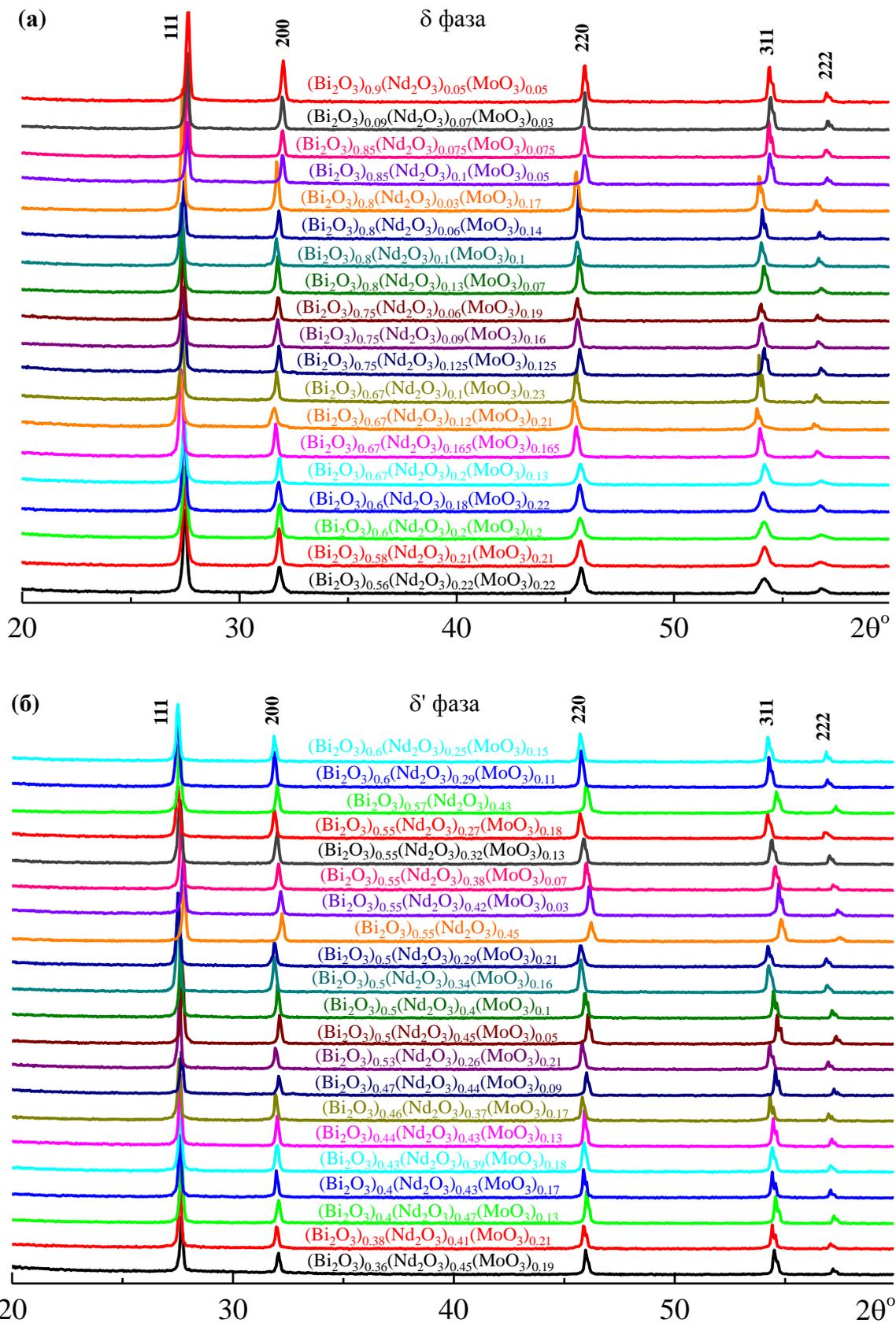


Рисунок 3.1. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$). Кубические фазы: (а) фаза δ , (б) фаза δ' . Указаны индексы Миллера основных рентгеновских рефлексов.

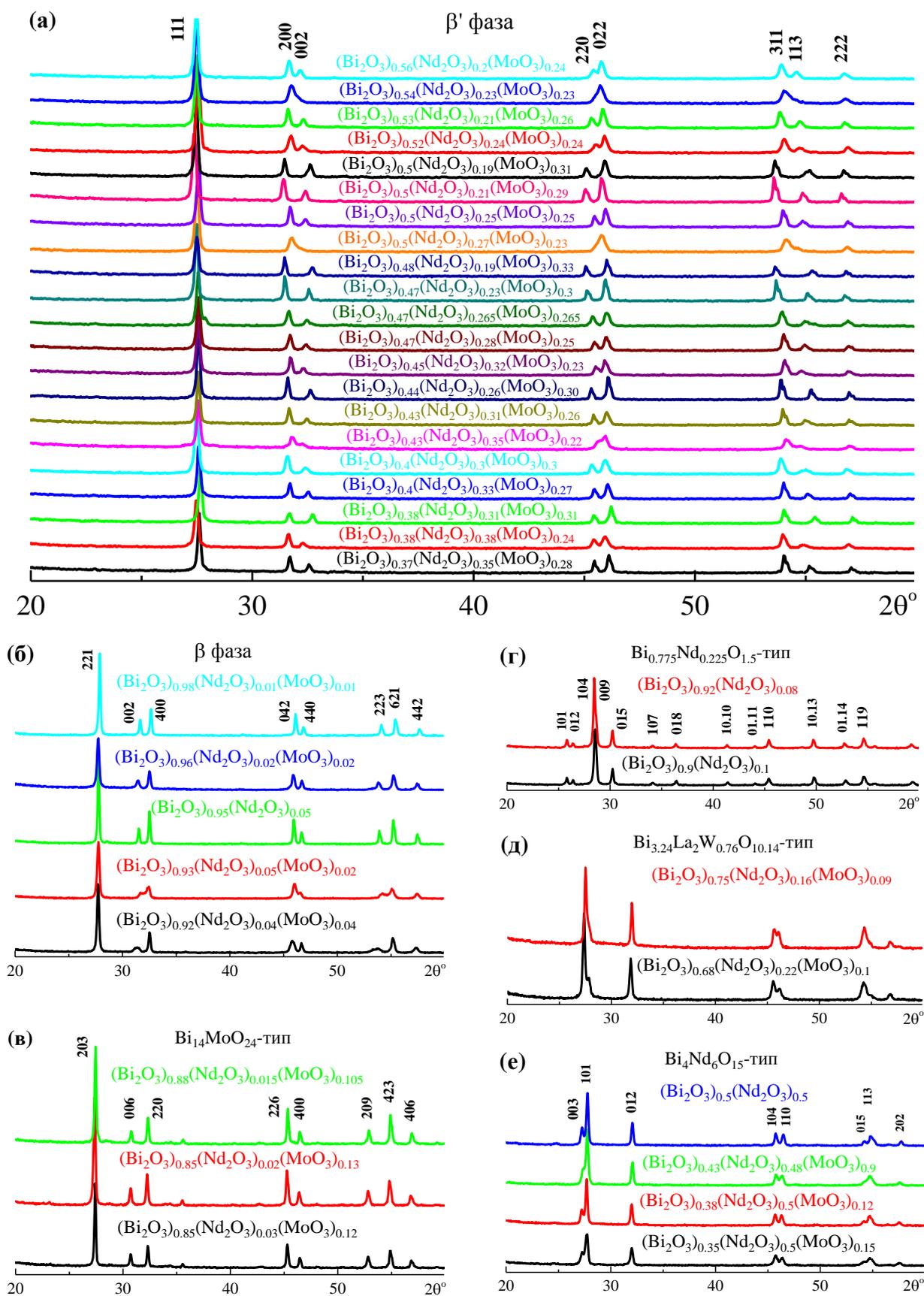


Рисунок 3.2. Дифрактограммы тетрагональных ((а) β' , (б) β , (в) $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$ -тип), моноклинных ((д) $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ -тип) и ромбоэдрических ((г) $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ -тип, (е) $\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$ -тип) фаз $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$. Указаны индексы Миллера основных рентгеновских рефлексов (индексы Миллера для фазы $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ -типа приведены на Рис. 3.11а).

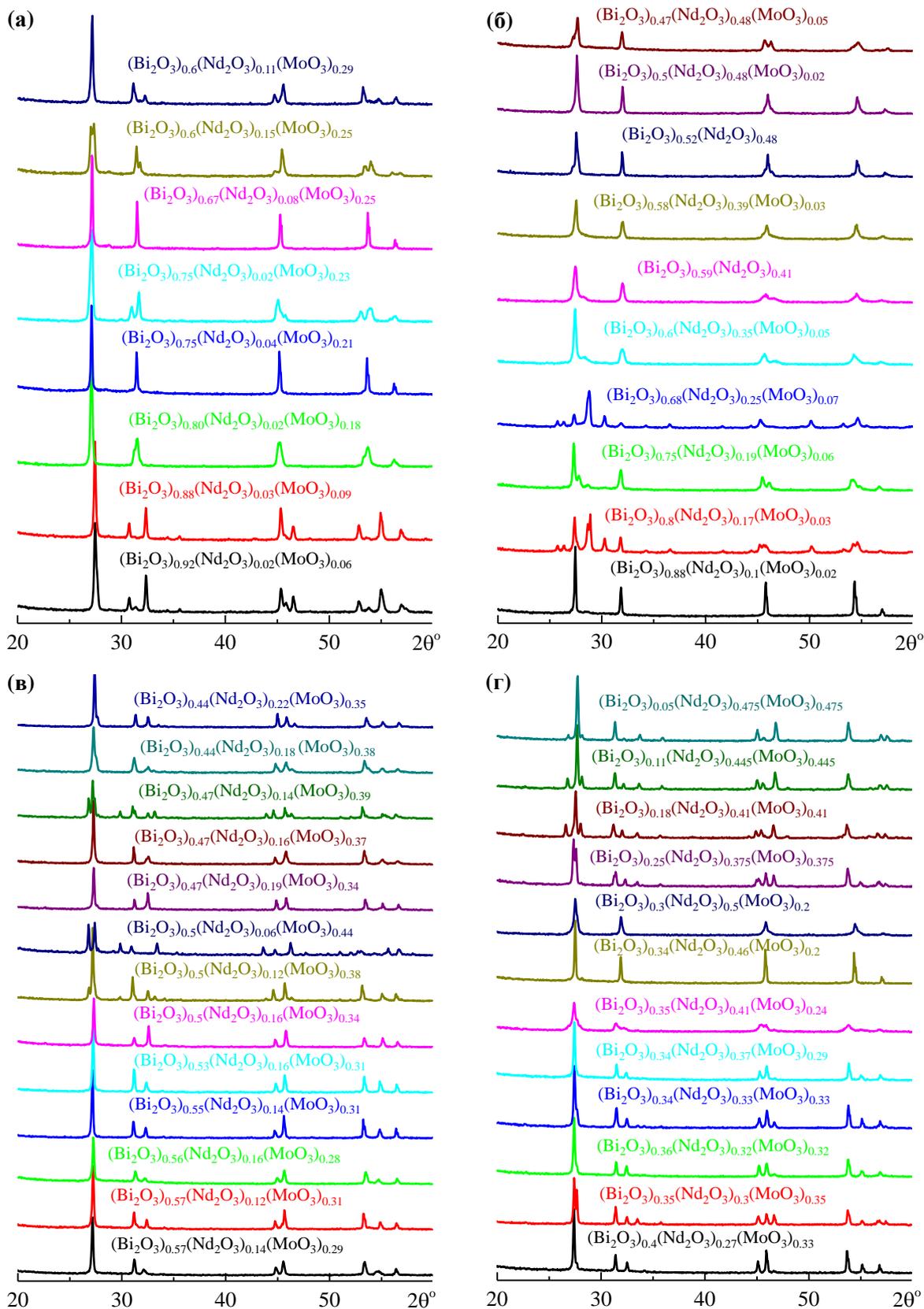


Рисунок 3.3. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$). Неоднофазные образцы: (а) $x = 0.6 - 0.92$ и избыток молибдена, (б) $x = 0.47 - 0.88$ и избыток неодима, (в) $x = 0.44 - 0.57$ и избыток молибдена, (г) $x = 0.05 - 0.4$. Результаты РФА образцов приведены в **Таблице 3.1**.

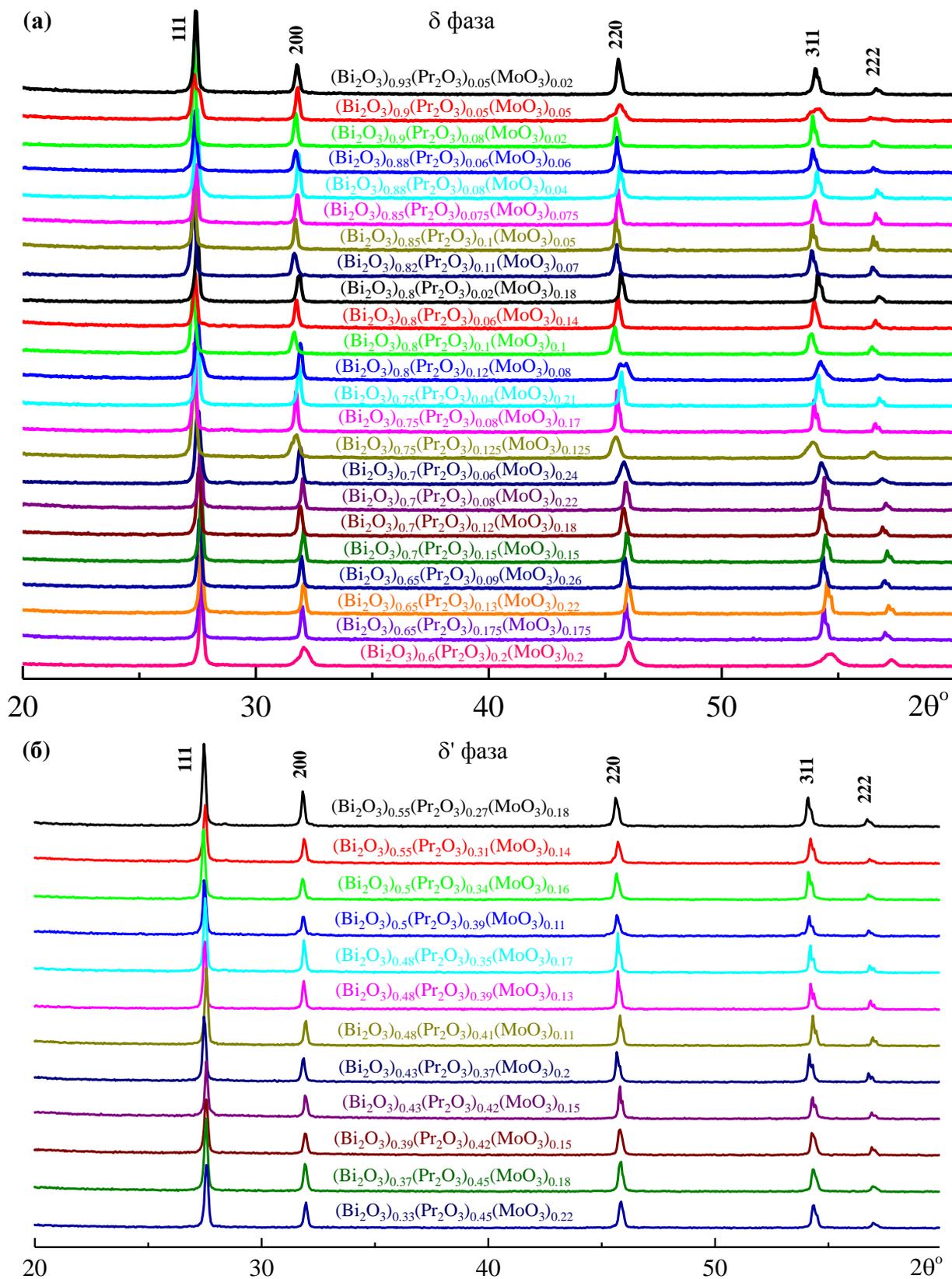


Рисунок 3.4. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$). Кубические фазы: (а) фаза δ , (б) фаза δ' . Указаны индексы Миллера основных рентгеновских рефлексов.

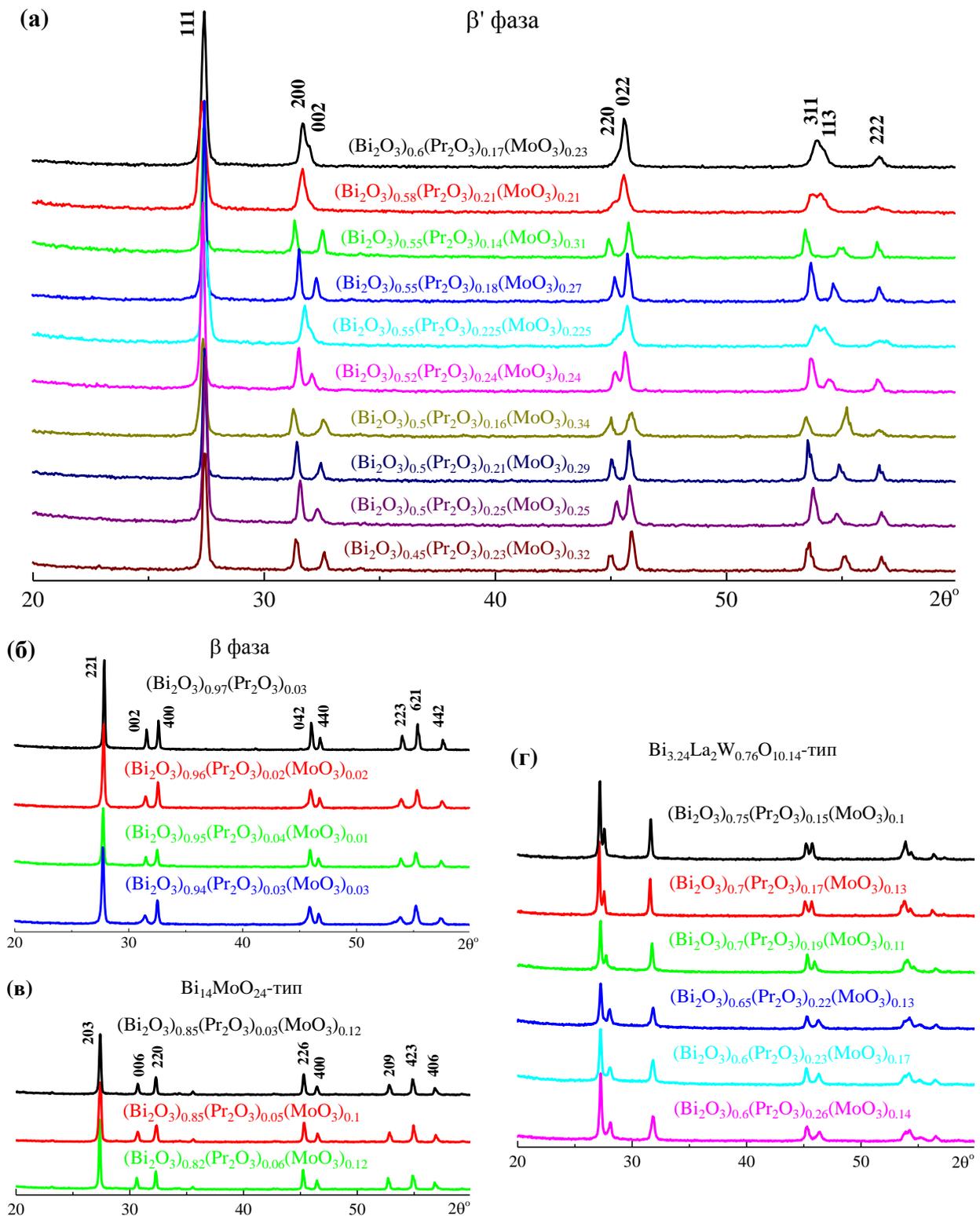


Рисунок 3.5. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$). Тетрагональные ((а) фаза β' , (б) фаза β , (в) фаза типа $\text{Bi}_{14}\text{Mo}_{24}$) и моноклинная ((г) фаза типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$) фазы. Указаны индексы Миллера основных рентгеновских рефлексов (индексы Миллера для фазы $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ -типа приведены на Рис. 3.11а).

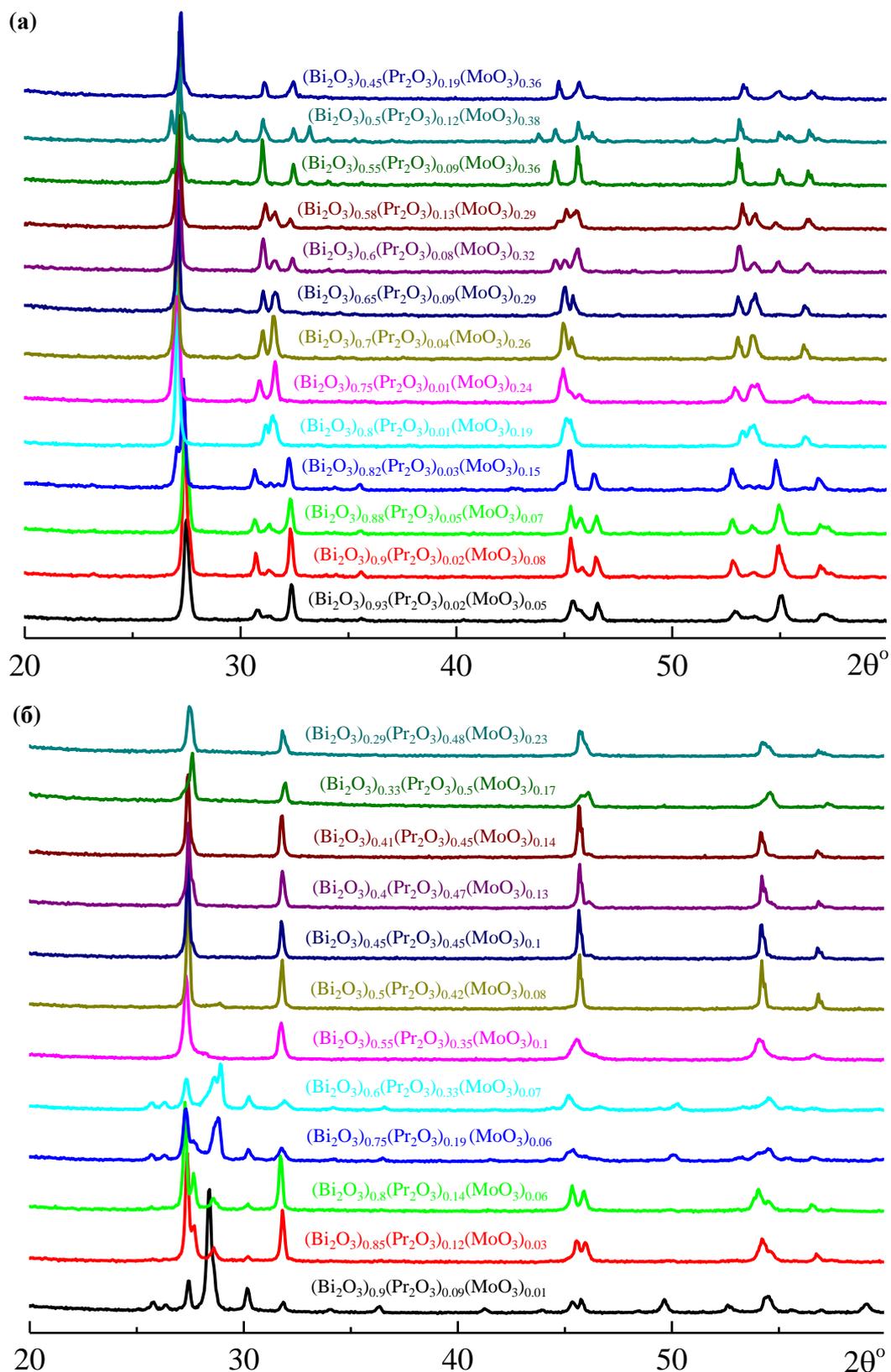


Рисунок 3.6. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$). Неоднофазные образцы: (а) $x = 0.45 - 0.93$ и избыток молибдена, (б) $x = 0.29 - 0.9$ и избыток празеодима. Результаты РФА образцов приведены в **Таблице 3.2.**

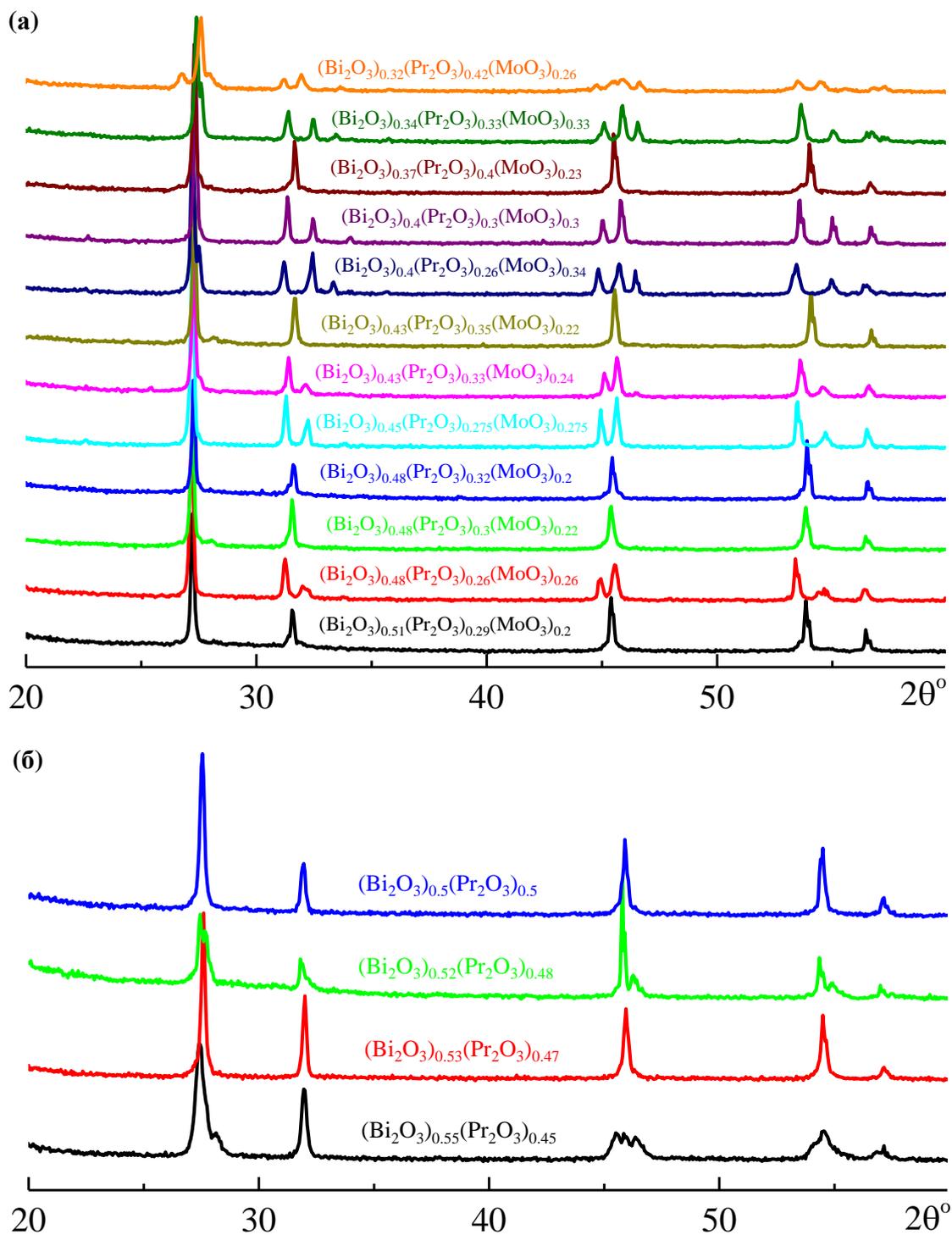


Рисунок 3.7. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$). Неоднофазные образцы: (а) $x = 0.32 - 0.51$, приблизительно равное содержание празеодима и молибдена, (б) неоднофазные образцы в двойной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3$. Результаты РФА образцов приведены в **Таблице 3.2**.

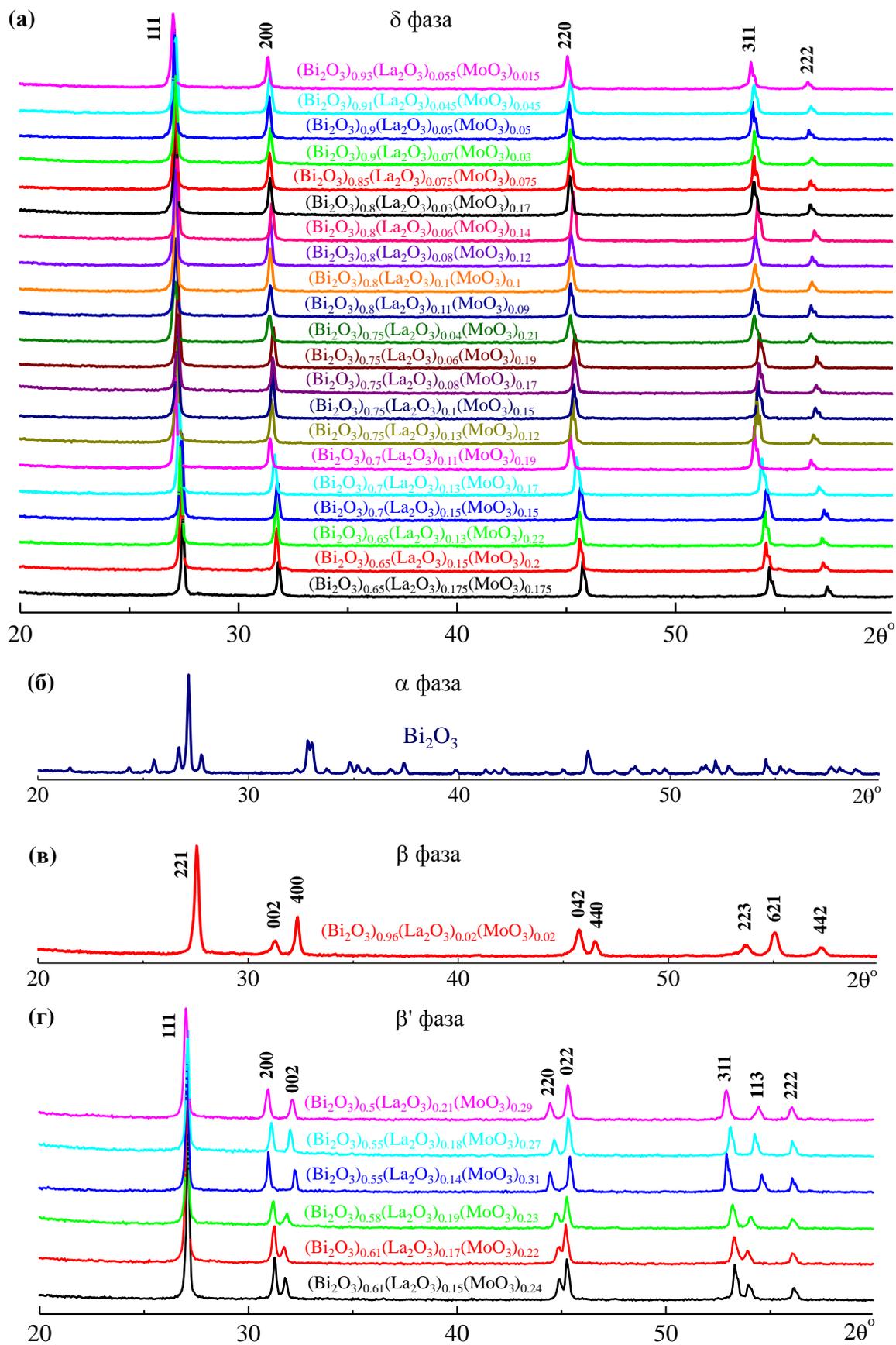


Рисунок 3.8. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{La}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$): (а) фаза δ , (б) фаза α (беспримесный Bi_2O_3), (в) фаза β , (г) фаза β' . Указаны индексы Миллера основных рентгеновских рефлексов.

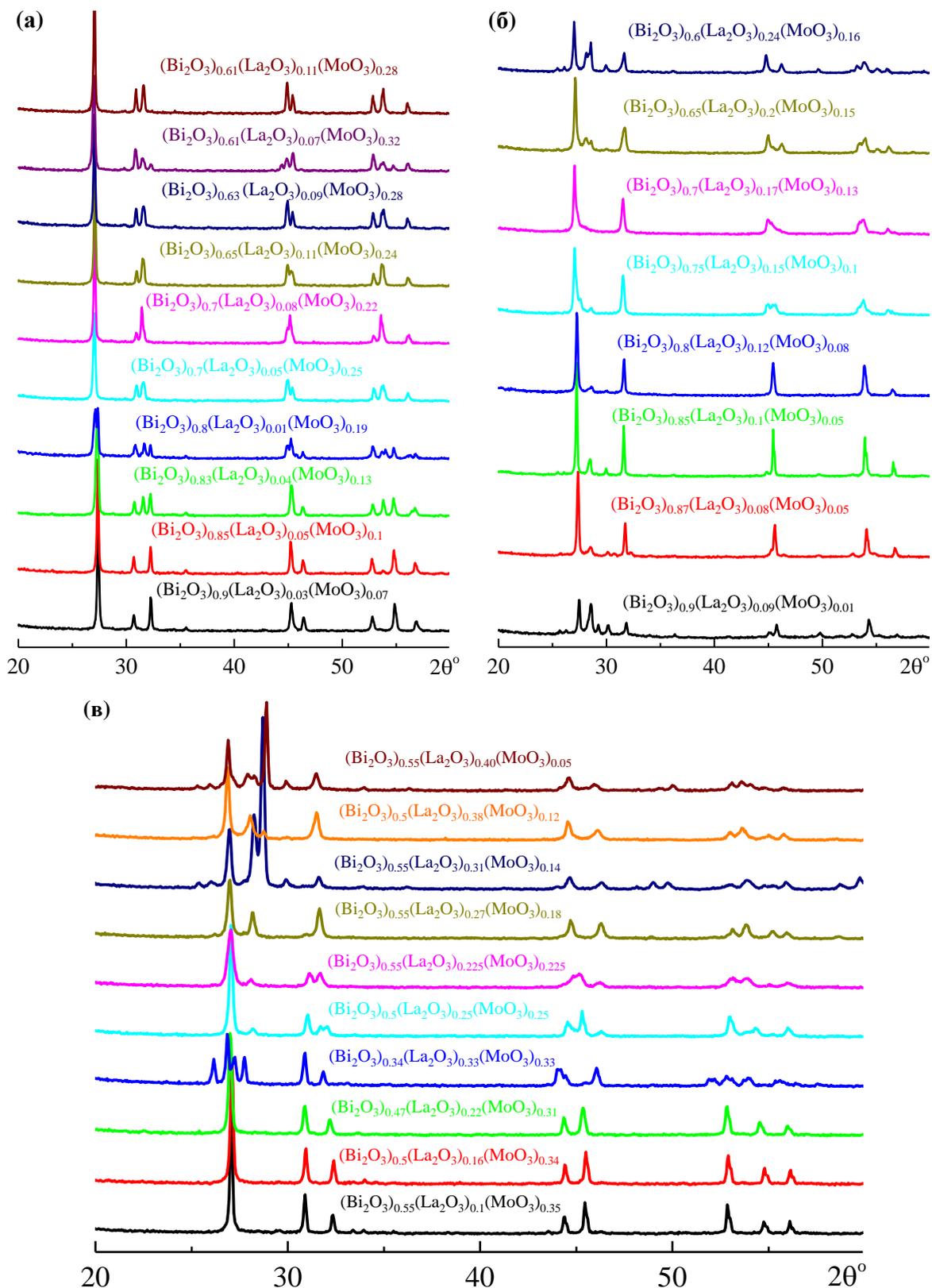


Рисунок 3.9. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{La}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$). Неоднофазные образцы: (а) $x = 0.61 - 0.9$ и избыток молибдена, (б) $x = 0.6 - 0.9$ и избыток лантана, (в) $x = 0.34 - 0.55$. Результаты РФА образцов приведены в Таблице 3.3.

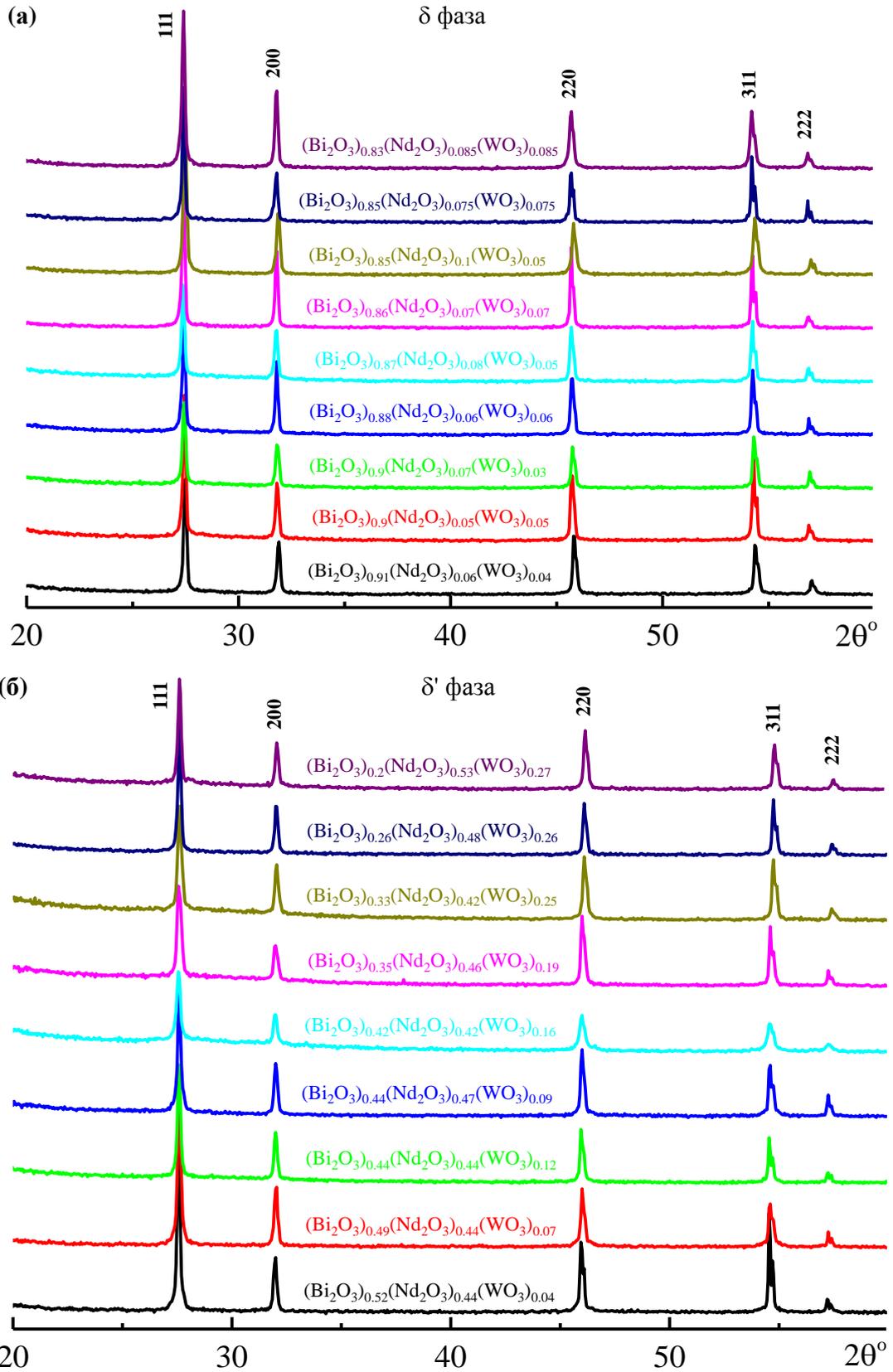


Рисунок 3.10. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$). Кубические фазы: (а) фаза δ , (б) фаза δ' . Указаны индексы Миллера основных рентгеновских рефлексов.

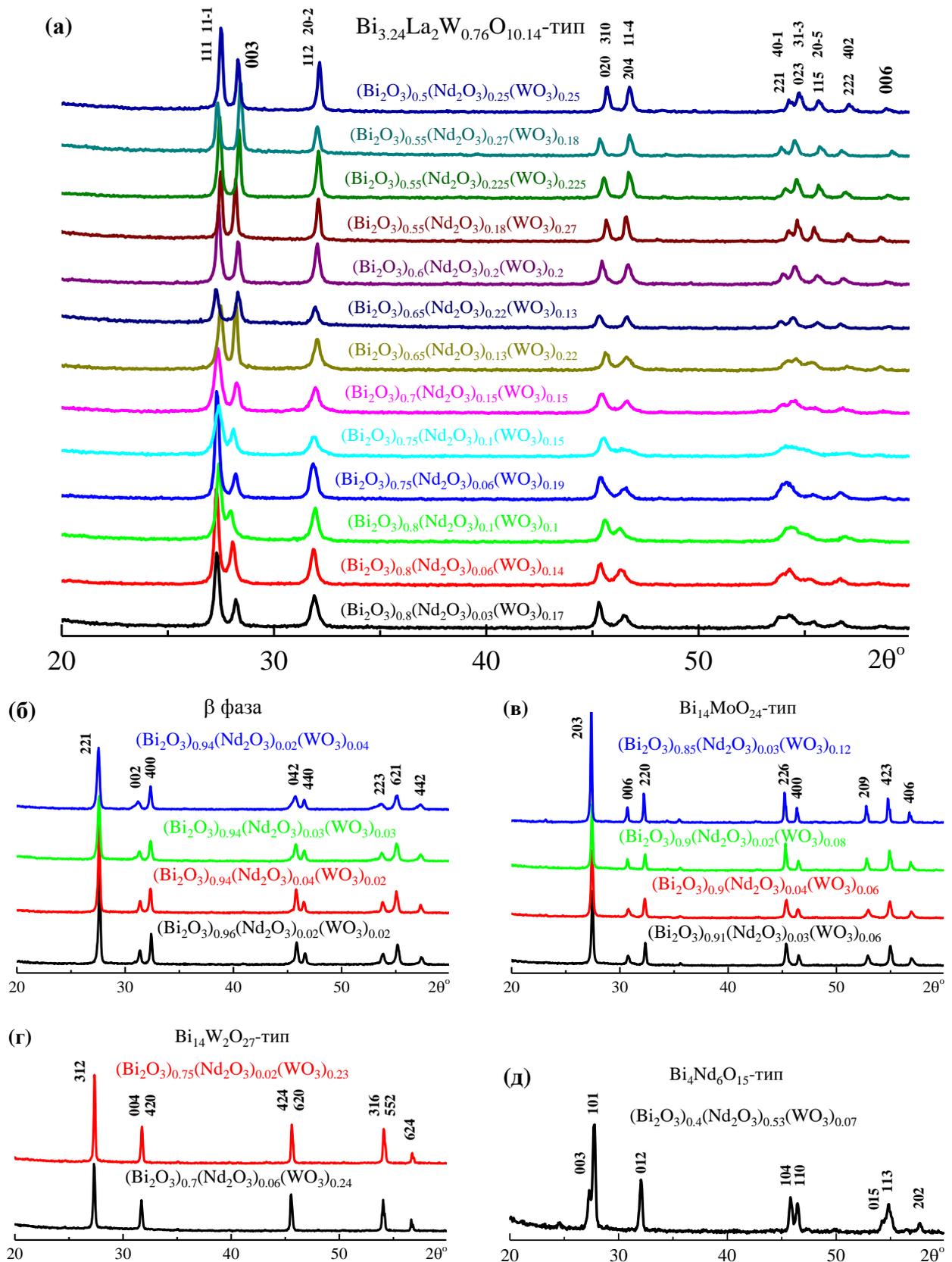


Рисунок 3.11. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$): (а) моноклинная фаза типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$, тетрагональные фазы ((б) фаза β , (в) фаза типа $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$, (г) фаза типа $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$) и (д) ромбоэдрическая фаза типа $\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$. Указаны индексы Миллера основных рефлексов.

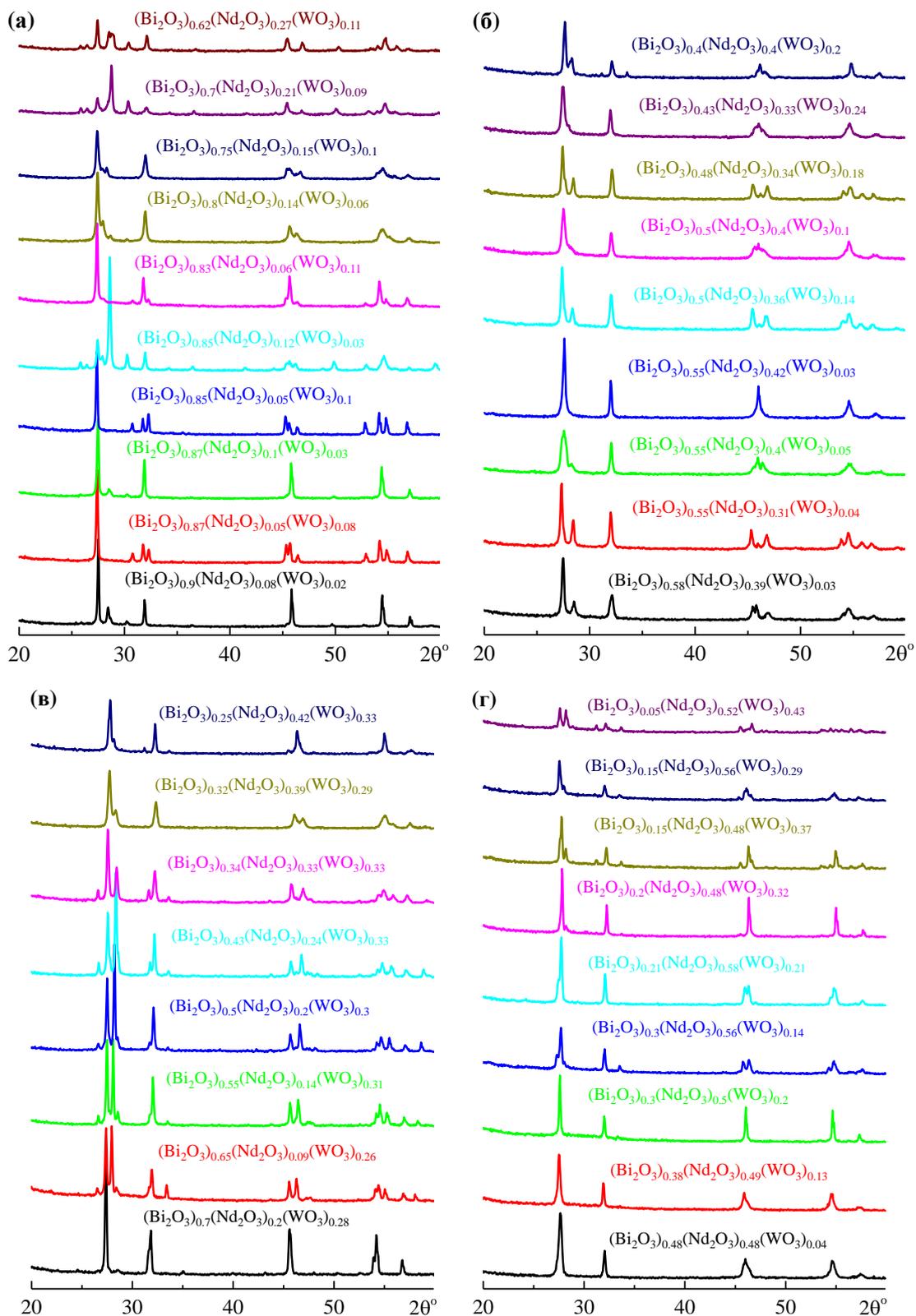


Рисунок 3.12. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$). Неоднофазные образцы: (а) $x = 0.62 - 0.9$, $y = 0.05 - 0.27$; (б) $x = 0.4 - 0.58$ и избыток неодима, (в) $x = 0.25 - 0.7$ и избыток вольфрама, (г) $x = 0.05 - 0.48$ и избыток неодима. Результаты РФА образцов приведены в **Таблице 3.4**.

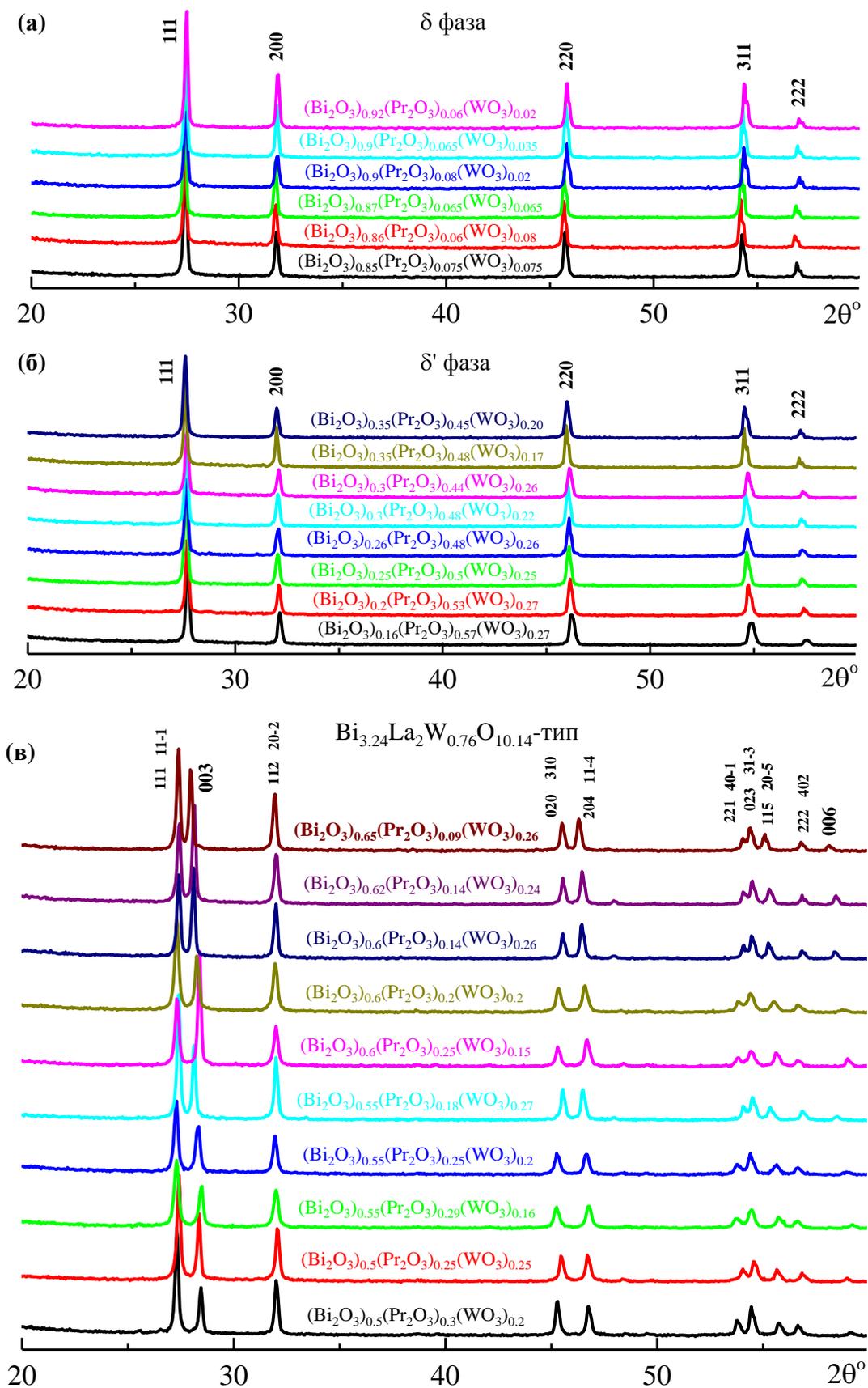


Рисунок 3.13. Дифрактограммы поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$: кубические фазы: (а) фаза δ , (б) фаза δ' , (в) моноклинная фаза типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$. Указаны индексы Миллера основных рентгеновских рефлексов.

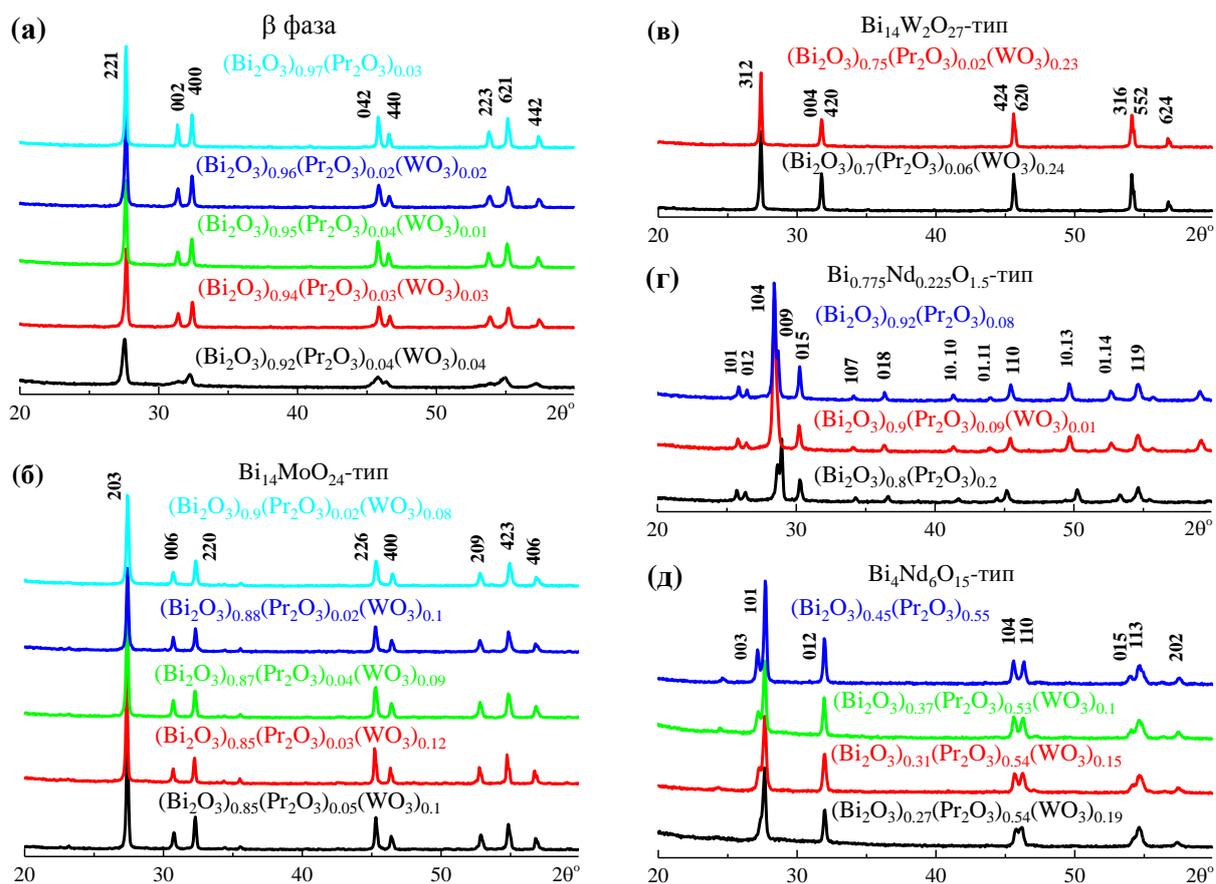


Рисунок 3.14. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$): тетрагональные фазы ((а) фаза β , (б) фаза типа $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$, (в) фаза типа $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$) и ромбоэдрические фазы ((г) фаза типа $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$, (д) фаза типа $\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$). Указаны индексы Миллера основных рентгеновских рефлексов.

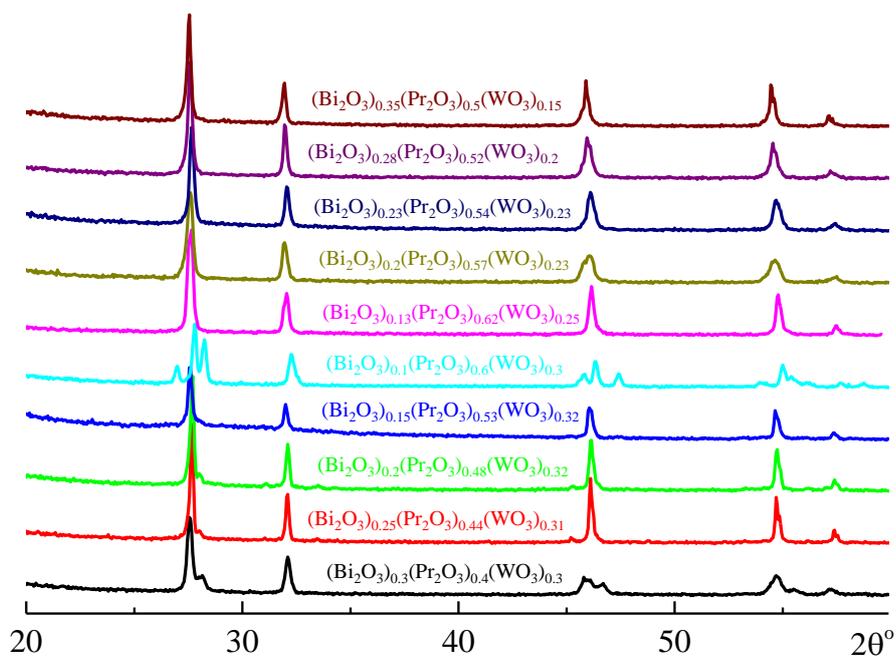


Рисунок 3.15. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$). Неоднофазные образцы: $x = 0.1 - 0.35$ и избыток празеодима. Результаты РФА образцов приведены в **Таблице 3.5**.

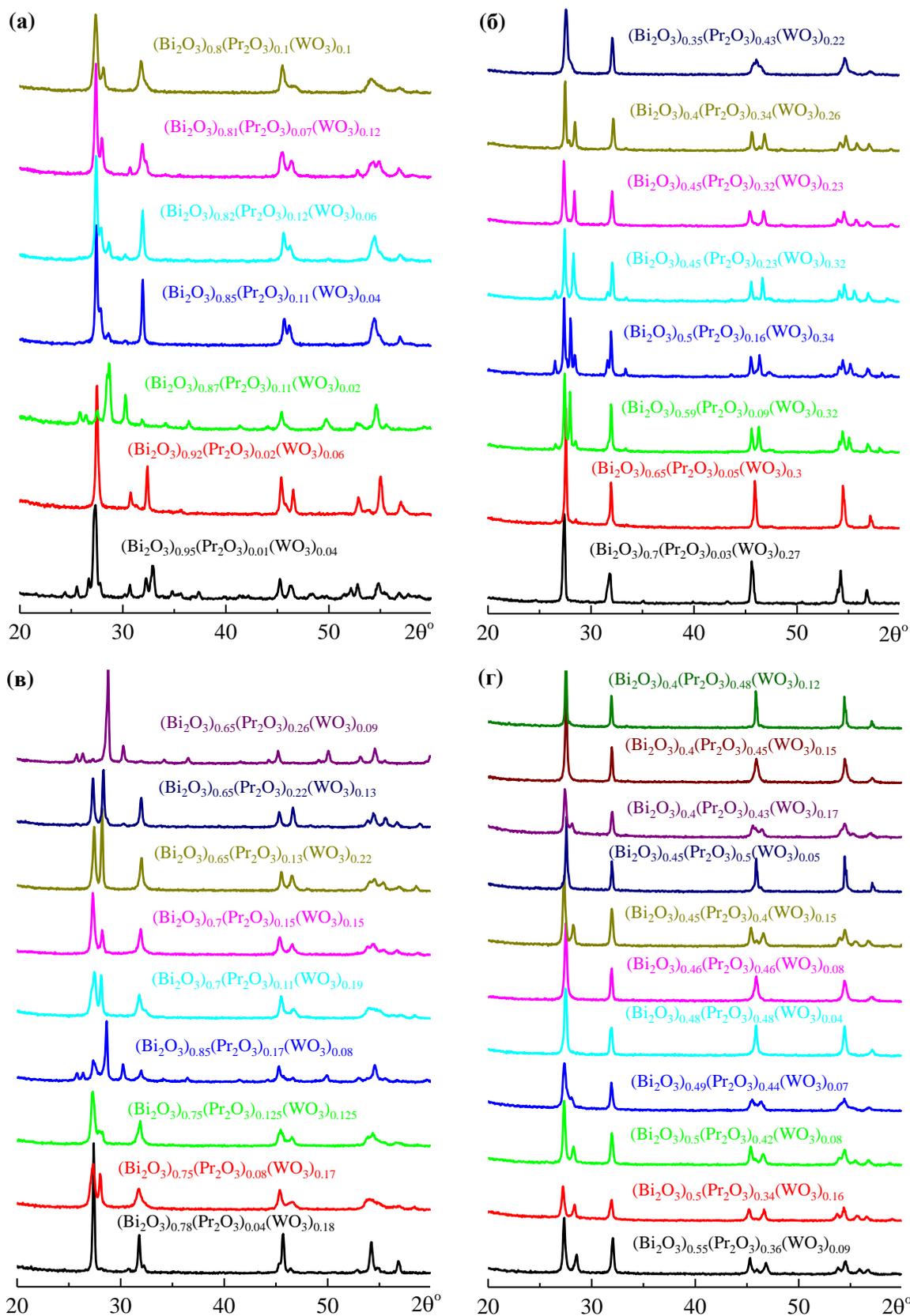


Рисунок 3.16. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$). Неоднофазные образцы: (а) $x = 0.8 - 0.95$; (б) $x = 0.35 - 0.7$, $z = 0.22 - 0.34$, (в) $x = 0.65 - 0.78$, $z = 0.08 - 0.18$, (r) $x = 0.4 - 0.55$ и избыток празеодима. Результаты РФА образцов приведены в **Таблице 3.5**.

Температуры окончательного обжига поликристаллических образцов приведены в **Табл. 3.1 – 3.5**. Для образцов с $0.82 \leq x \leq 0.97$ максимальная температура синтеза составила 800 – 870 °С. Образцы с $0.6 \leq x \leq 0.8$ были синтезированы при температурах 900 – 1000 °С. Для образцов с низким содержанием Bi_2O_3 ($x < 0.6$) и избытком молибдена температура второго обжига составила 1000 – 1100 °С. Образцы со значительным количеством оксида Ln_2O_3 и малым содержанием висмута отжигали при температурах 1100 – 1200 °С. Все образцы охлаждались медленно, со скоростью 5 К/мин, чтобы избежать формирования метастабильных фаз.

3.1.2. Общая характеристика образцов

Поиск соединений со структурой Bi_2O_3 проводился 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 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) (**Рис. 3.1 – 3.16, Табл. 3.1 – 3.5**). В зависимости от состава в указанных системах формируются различные фазы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) на основе Bi_2O_3 , симметрия которых меняется от кубической до моноклинной. Сведения о наблюдающихся в системах фазах и областях их формирования собраны в **Табл. 3.6**.

Цвет образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ меняется в зависимости от состава и от структуры керамики, что облегчает идентификацию фаз в тройных системах (**Рис. 3.17 – 3.20**). Так, в отличие от беспримесного Bi_2O_3 (светло-желтые кристаллы [321, 322]) все образцы со структурой $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ имели темную коричневую окраску, которая резко изменялась на более светлую (коричневую или оранжевую) при переходе к кубической фазе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Между кубическими (δ) и тетрагональными (β') образцами резкой границы в окраске керамики не наблюдается, цвет этих образцов плавно изменялся от оранжевого до зеленого при уменьшении концентрации висмута. Образцы со структурой $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ -типа имели желтую ($\text{Ln} = \text{Pr}$) или светло-фиолетовую ($\text{Ln} = \text{Nd}$) окраску. Образцы с кубической структурой (δ') и ромбоэдрической структурой типа $\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$ имеют характерную темную (зеленую для $\text{Ln} = \text{Nd}$ и коричневую для $\text{Ln} = \text{Pr}$) окраску и по цвету резко отличаются от фаз с более высокой концентрацией висмута. В Pr-содержащих образцах подобное изменение цвета может быть следствием изменения валентности празеодима. Известно, что соединения, содержащие в структуре катионы Pr^{3+} , часто окрашены в зеленый цвет, тогда как для материалов, содержащих катионы Pr^{4+} , или смесь Pr^{4+} с Pr^{3+} более характерна темно-коричневая окраска [321, 322]. Изменение валентности висмута также может оказывать влияние на цвет образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$, особенно при высокой концентрации Bi_2O_3 [321, 322].

Nd-содержащие образцы отличаются заметным плеохроизмом, цвет образцов изменяется от зеленого до коричневого в зависимости от освещения (**Рис. 3.17**).

Таблица 3.6. Наблюдаемые фазы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$), их типичная порошковая дифрактограмма, границы области стабильности в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$).

Фаза	Типичная рентгеновская дифрактограмма	$\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$	$\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$	$\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$	$\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$	$\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$
δ , кубическая		$0.65 \leq x \leq 0.93$, $0.03 \leq y \leq 0.175$, $0.015 \leq z \leq 0.22$	$0.6 \leq x \leq 0.93$, $0.02 \leq y \leq 0.2$, $0.02 \leq z \leq 0.26$	$0.56 \leq x \leq 0.9$, $0.03 \leq y \leq 0.22$, $0.03 \leq z \leq 0.23$	$0.85 \leq x \leq 0.92$, $0.06 \leq y \leq 0.08$, $0.02 \leq z \leq 0.08$	$0.83 \leq x \leq 0.91$, $0.05 \leq y \leq 0.1$, $0.03 \leq z \leq 0.085$
δ' , кубическая		не наблюдалась	$0.33 \leq x \leq 0.55$, $0.27 \leq y \leq 0.45$, $0.11 \leq z \leq 0.22$	$0.36 \leq x \leq 0.6$, $0.25 \leq y \leq 0.47$, $0 \leq z \leq 0.21$ $\text{Bi}_{0.55}\text{Nd}_{0.45}\text{O}_{1.5}$ [34]	$0.16 \leq x \leq 0.35$, $0.44 \leq y \leq 0.57$, $0.17 \leq z \leq 0.27$	$0.20 \leq x \leq 0.57$, $0.42 \leq y \leq 0.53$, $0 \leq z \leq 0.27$
β , тетрагональная		Состав $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.02}$ $(\text{MoO}_3)_{0.02}$	$0.94 \leq x \leq 0.97$, $0.02 \leq y \leq 0.04$, $0 \leq z \leq 0.03$	$0.92 \leq x \leq 0.98$, $0.01 \leq y \leq 0.05$, $0 \leq z \leq 0.04$	$0.92 \leq x \leq 0.97$, $0.02 \leq y \leq 0.04$, $0 \leq z \leq 0.04$	$0.94 \leq x \leq 0.96$, $0.02 \leq y \leq 0.04$, $0 \leq z \leq 0.04$
β' , тетрагональная		$0.50 \leq x \leq 0.61$, $0.14 \leq y \leq 0.21$, $0.22 \leq z \leq 0.31$	$0.45 \leq x \leq 0.6$, $0.14 \leq y \leq 0.25$, $0.21 \leq z \leq 0.34$	$0.37 \leq x \leq 0.56$, $0.19 \leq y \leq 0.38$, $0.23 \leq z \leq 0.33$	не наблюдалась	не наблюдалась
α , моноклинная		беспримесный Bi_2O_3	беспримесный Bi_2O_3	беспримесный Bi_2O_3	беспримесный Bi_2O_3	беспримесный Bi_2O_3
$\text{Bi}_{1.24}\text{La}_{0.76}\text{W}_{0.14}$ -тип, моноклинная		не наблюдалась	$0.6 \leq x \leq 0.75$, $0.15 \leq y \leq 0.26$, $0.1 \leq z \leq 0.17$	Составы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.16}$ $(\text{MoO}_3)_{0.09}$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.68}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.22}$ $(\text{MoO}_3)_{0.1}$	$0.5 \leq x \leq 0.65$, $0.09 \leq y \leq 0.3$, $0.15 \leq z \leq 0.27$	$0.5 \leq x \leq 0.8$, $0.03 \leq y \leq 0.27$, $0.1 \leq z \leq 0.27$

Таблица 3.6.

Фаза	Типичная рентгеновская дифрактограмма	$\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$	$\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$	$\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$	$\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$	$\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$
$\text{Bi}_{1,4}\text{MoO}_{24}$ -тип, псевдо-тетрагональная		Состав $\text{Bi}_{1,4}\text{MoO}_{24}$ [44]	$0.82 \leq x \leq 0.87$, $0 \leq y \leq 0.06$, $0.1 \leq z \leq 0.13$	$0.85 \leq x \leq 0.88$, $0 \leq y \leq 0.03$, $0.11 \leq z \leq 0.14$	$0.85 \leq x \leq 0.9$, $0 \leq y \leq 0.05$, $0.08 \leq z \leq 0.125$	$0.85 \leq x \leq 0.91$, $0 \leq y \leq 0.04$, $0.06 \leq z \leq 0.125$
$\text{Bi}_{1,4}\text{W}_2\text{O}_{27}$ -тип, тетрагональная		не наблюдалась	не наблюдалась	не наблюдалась	Составы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,7}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0,06}$ $(\text{WO}_3)_{0,24}$; $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0,02}$ $(\text{WO}_3)_{0,23}$	Составы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,7}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,06}$ $(\text{WO}_3)_{0,24}$; $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,02}$ $(\text{WO}_3)_{0,23}$
$\text{Bi}_{10,775}\text{Nd}_{0,225}\text{O}_{1,5}$ -тип, ромбоэдрическая		Составы $\text{Bi}_{10,775}\text{La}_{0,225}\text{O}_{1,5}$ [5] $\text{Bi}_7\text{La}_3\text{O}_{15}$ [5]	Составы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,92}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0,08}$; $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0,2}$ $\text{Bi}_{10,775}\text{Pr}_{10,225}\text{O}_{1,5}$ [5] Bi_3PrO_x [329] $\text{Bi}_4\text{Pr}_2\text{O}_9$ [5]	Составы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,92}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,08}$; $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,9}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,1}$ $\text{Bi}_{10,775}\text{Nd}_{0,225}\text{O}_{1,5}$ [324]	Составы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,92}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0,08}$ $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,9}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0,09}$ $(\text{WO}_3)_{0,01}$; $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0,2}$	Составы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,92}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,08}$ $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,9}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,1}$
$\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$ -тип, ромбоэдрическая		Составы $\text{Bi}_4\text{La}_6\text{O}_{15}$ [128] $\text{Bi}_8\text{La}_{10}\text{O}_{27}$ [128] $\text{Bi}_2\text{La}_4\text{O}_9$ [128]	Состав $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,45}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0,55}$ $\text{Bi}_4\text{Pr}_6\text{O}_{15}$ [330] $\text{Bi}_2\text{Pr}_4\text{O}_9$ [5] $\text{Bi}_3\text{Pr}_7\text{O}_x$ [329]	Составы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,5}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,5}$; $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,43}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,48}$ $(\text{MoO}_3)_{0,09}$; $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,38}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,5}$ $(\text{MoO}_3)_{0,12}$; $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,35}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,5}$ $(\text{MoO}_3)_{0,15}$ $\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$ [323] $\text{Bi}_2\text{Nd}_4\text{O}_9$ [325]	Составы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,45}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0,55}$; $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,37}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0,53}$ $(\text{WO}_3)_{0,1}$; $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,31}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0,54}$ $(\text{WO}_3)_{0,15}$; $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,27}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0,54}$ $(\text{WO}_3)_{0,19}$	Составы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,5}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,5}$; $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,4}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,53}$ $(\text{WO}_3)_{0,07}$;

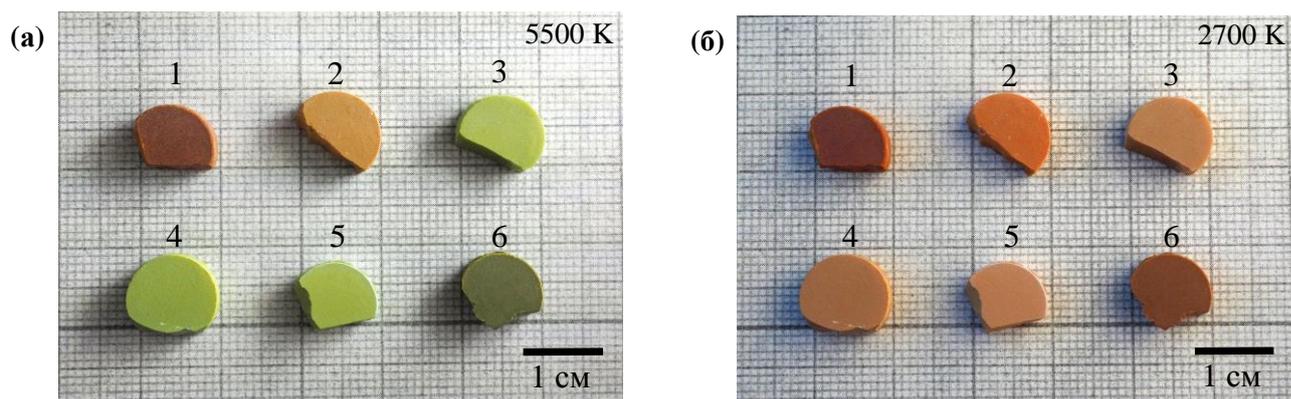


Рисунок 3.17. Фотографии поликристаллических образцов (1) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{MoO}_3)_{0.02}$ (тетрагональная β -фаза); (2) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{MoO}_3)_{0.03}$ (кубическая δ -фаза); (3) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.67}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{MoO}_3)_{0.23}$ (кубическая δ -фаза); (4) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.6}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.2}(\text{MoO}_3)_{0.2}$ (кубическая δ -фаза); (5) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.47}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.23}(\text{MoO}_3)_{0.3}$ (тетрагональная β' -фаза); (6) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.47}(\text{MoO}_3)_{0.13}$ (кубическая δ' -фаза) в свете (а) флуоресцентной лампы (5500 К) и (б) лампы накаливания (2700 К).

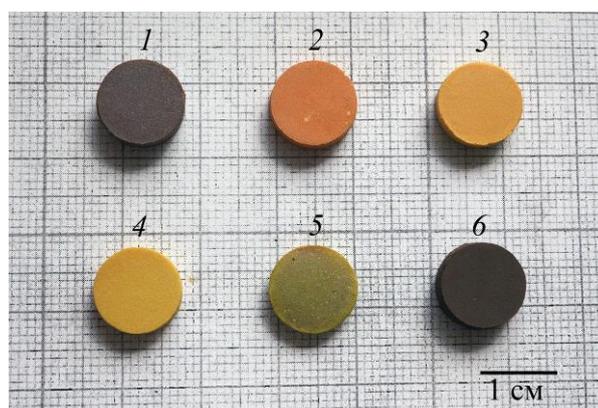


Рисунок 3.18. Фотографии поликристаллических образцов (1) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.94}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{MoO}_3)_{0.03}$ (тетрагональная β -фаза); (2) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{MoO}_3)_{0.02}$ (кубическая δ -фаза); (3) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{MoO}_3)_{0.07}$ (кубическая δ -фаза); (4) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.65}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.13}(\text{MoO}_3)_{0.22}$ (кубическая δ -фаза); (5) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.18}(\text{MoO}_3)_{0.27}$ (тетрагональная β' -фаза); (6) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.43}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.37}(\text{MoO}_3)_{0.2}$ (кубическая δ' -фаза). Дневной свет (4500 – 5000 К).

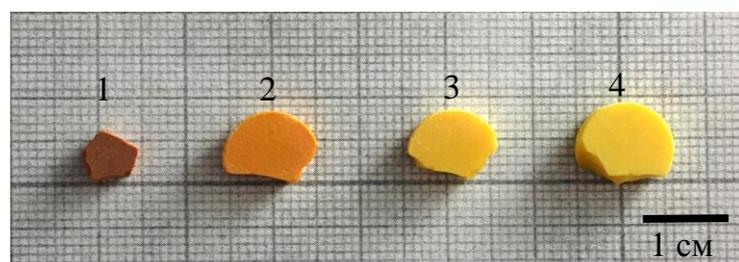


Рисунок 3.19. Фотографии поликристаллических образцов (1) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{MoO}_3)_{0.02}$ (тетрагональная β -фаза); (2) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{MoO}_3)_{0.03}$ (кубическая δ -фаза); (3) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.11}(\text{MoO}_3)_{0.19}$ (кубическая δ -фаза); (4) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.58}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.19}(\text{MoO}_3)_{0.23}$ (тетрагональная β' -фаза). Дневной свет (4500 – 5000 К).

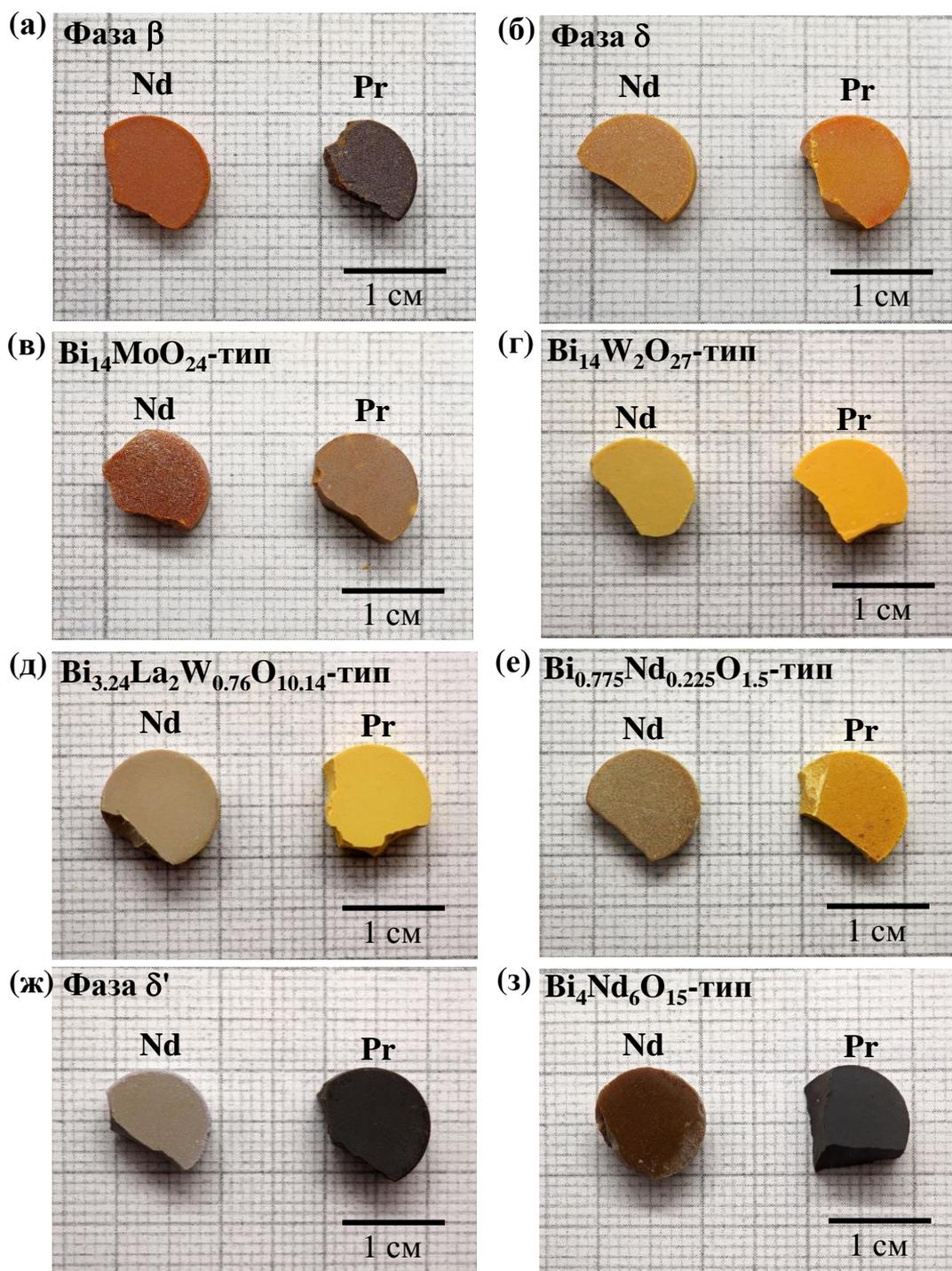


Рисунок 3.20. Фотографии поликристаллических образцов (а) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{WO}_3)_{0.02}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$) (β -фаза); (б) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{WO}_3)_{0.05}$ и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{WO}_3)_{0.02}$ (кубическая δ -фаза); (в) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{WO}_3)_{0.08}$ и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.85}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{WO}_3)_{0.1}$ ($\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$ -тип); (г) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{WO}_3)_{0.23}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$) ($\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ -тип); (д) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.18}(\text{WO}_3)_{0.27}$ и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.62}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.14}(\text{WO}_3)_{0.24}$ ($\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ -тип); (е) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.25}$ и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.2}$ ($\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ -тип); (ж) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.2}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0.53}(\text{WO}_3)_{0.27}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$) (кубическая δ' -фаза); (з) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.53}(\text{WO}_3)_{0.07}$ и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.31}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.54}(\text{WO}_3)_{0.15}$ ($\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$ -тип). Дневной свет (4500 – 5000 К).

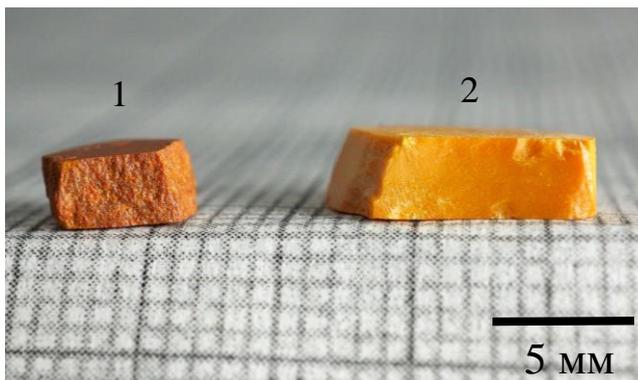


Рисунок 3.21. Фотографии скола керамики: (1) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{MoO}_3)_{0.02}$ (тетрагональная β -фаза); (2) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{MoO}_3)_{0.03}$ (кубическая δ -фаза).

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ в разных фазах. Наивысшие значения плотности действительно имеют поликристаллические образцы с кубической структурой (96 – 98%). Для образцов с тетрагональной (β) и моноклинной ($\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ -тип) структурой относительная плотность керамики более низкая. Уменьшение плотности керамики может быть обусловлено механическими деформациями при фазовых переходах, которые образец претерпевает при охлаждении после синтеза.

Таблица 3.7. Параметры элементарной ячейки и плотность (рассчитанная по данным рентгеновской дифракции ($d_{calc.}$), измеренная ($d_{meas.}$) и относительная ($d_{rel.}$)) поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$.

Состав и симметрия образцов	Параметры и объем ячейки	$d_{calc.}$ g/cm ³	$d_{meas.}$ g/cm ³	$d_{rel.}$ %
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{WO}_3)_{0.02}$ тетрагональная фаза β	$a = 10.967 \text{ \AA}$ $c = 5.658 \text{ \AA}$ $V = 680.5 \text{ \AA}^3$	8.95	8.18±0.02	91%
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{WO}_3)_{0.05}$ кубическая фаза δ	$a = 5.581 \text{ \AA}$ $V = 173.8 \text{ \AA}^3$	8.55	8.35±0.01	98%
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.18}(\text{WO}_3)_{0.27}$ моноклинная фаза типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$	$a = 6.845 \text{ \AA}$ $b = 3.954 \text{ \AA}$ $c = 9.418 \text{ \AA}$ $\beta = 89.99^\circ$ $V = 254.9 \text{ \AA}^3$	8.35	7.93±0.01	95%
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.44}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.47}(\text{WO}_3)_{0.09}$ кубическая фаза δ'	$a = 5.552 \text{ \AA}$ $V = 171.1 \text{ \AA}^3$	7.81	7.46±0.01	96%

Возможность испарения висмута из керамики $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$, была проверена с помощью метода термогравиметрии, соответствующие кривые ТГ приведены на **Рис. 3.22.** В

случае систем $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) испарение висмута не было обнаружено вплоть до температур 1250°C (либо вплоть до температуры плавления, если керамика плавится ниже 1250°C). В системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MeO}_3$ ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) с меньшим ионным радиусом лантаноида, а также в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ для некоторых образцов наблюдается понижение веса в области $1150 - 1250^\circ\text{C}$, связанное с испарением висмута, но потери веса невелики и составляют менее 0.1 масс.%. В ряде образцов наблюдаются также небольшие потери веса в области $20 - 1000^\circ\text{C}$, что связано с их гигроскопичностью (п. 3.4.).

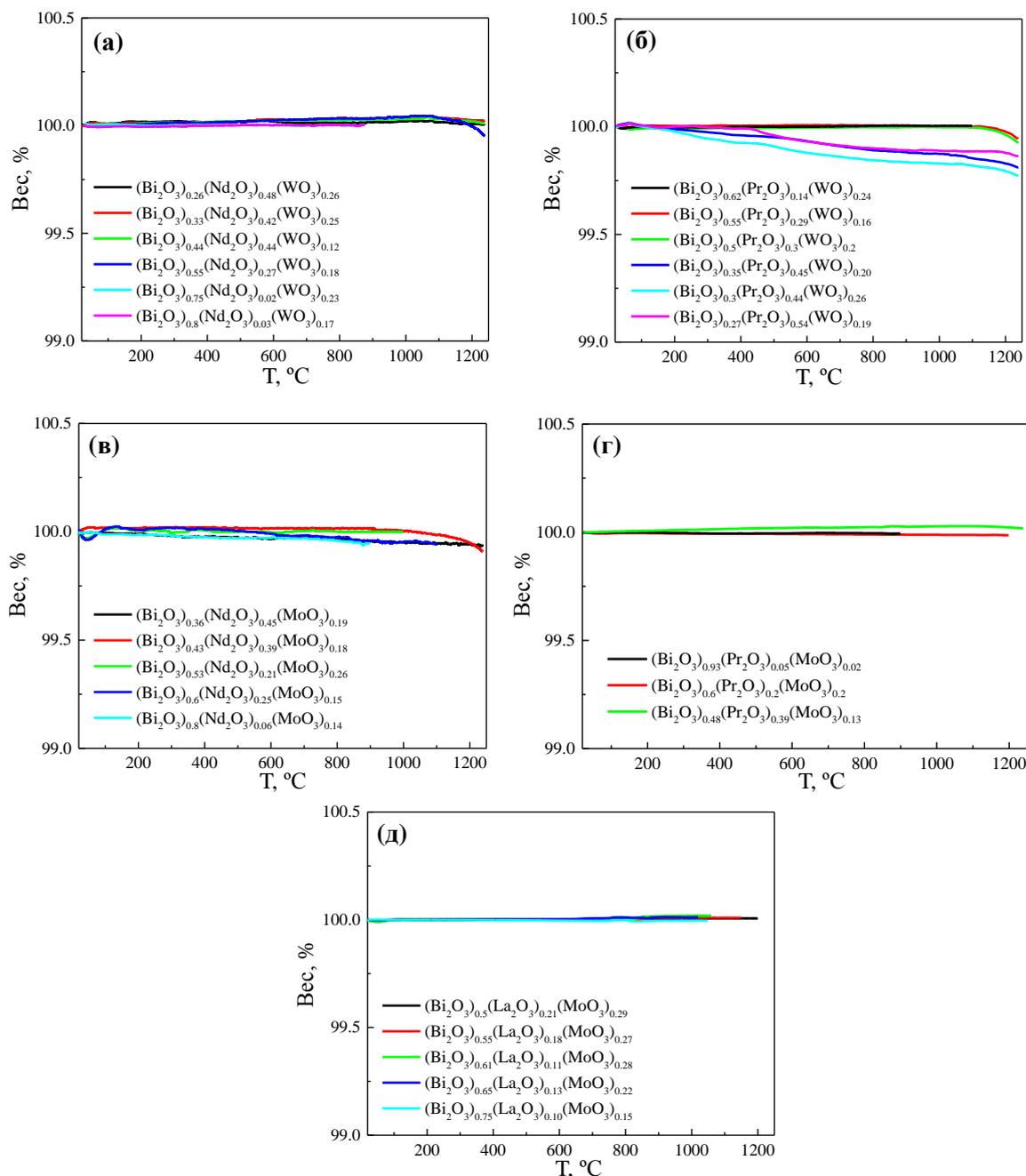


Рисунок 3.22. ТГ кривые поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$: (а) $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Me} = \text{W}$; (б) $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Me} = \text{W}$; (в) $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}$; (г) $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Me} = \text{Mo}$; (д) $\text{Ln} = \text{La}, \text{Me} = \text{Mo}$.

По данным термогравиметрии можно сделать заключение о том, что обжиг поликристаллических образцов при температурах ниже 1200 °С не приводит к существенному изменению их состава, поэтому далее для обозначения состава поликристаллических образцов мы будем использовать номинальный состав керамики, указанный в **Табл. 3.1 – 3.5**.

Развернутое описание фазообразования в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MeO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$, $\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) приведено в п.п. 3.1.3 – 3.1.7. Объединенные данные по составу и РФА (**Табл. 3.1 – 3.5**, **Рис. 3.1 – 3.16**) графически отображены на **Рис. 3.23 – 3.27** на диаграммах тройных систем.

3.1.3. Тройная система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$

Составы поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ приведены в **Табл. 3.1**. Порошковые рентгеновские дифрактограммы этих образцов приведены на **Рис. 3.1 – 3.3**. Области формирования фаз в тройной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ показаны на **Рис. 3.23**. По результатам РФА в тройной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ обнаружено существование восьми фаз на основе Bi_2O_3 с различной симметрией.

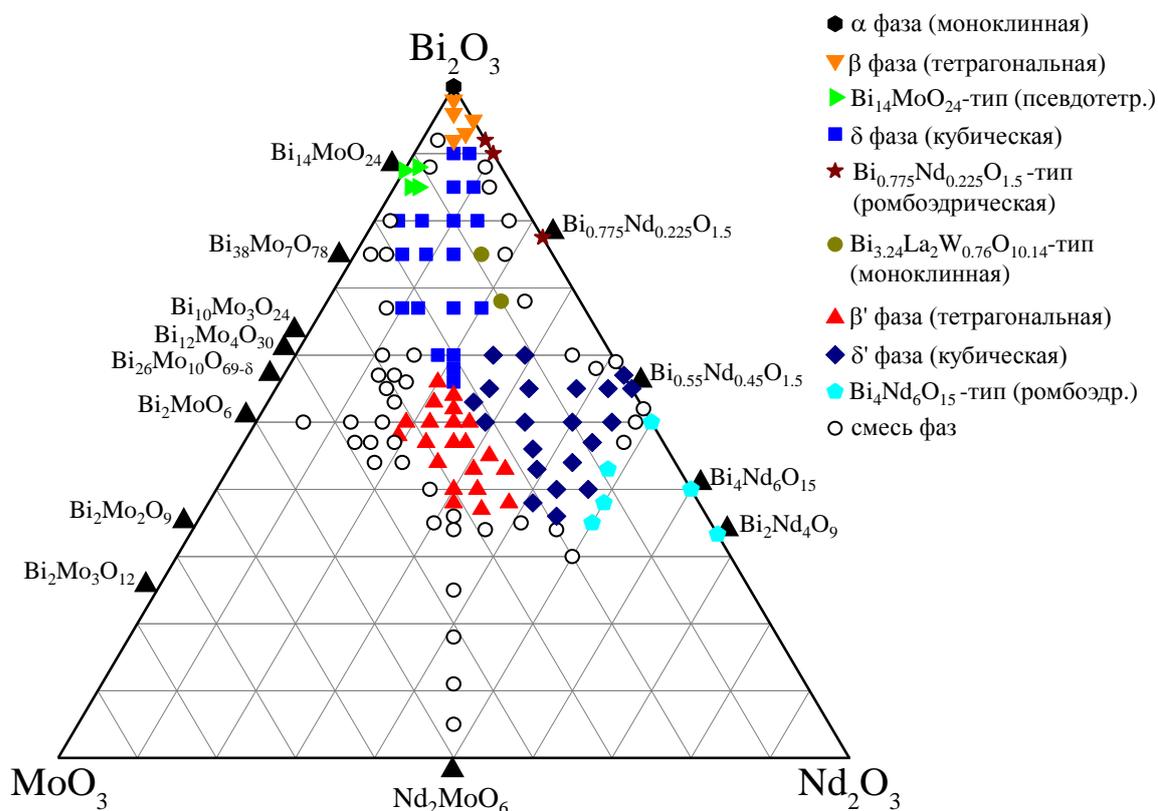


Рисунок 3.23. Области формирования фаз на основе Bi_2O_3 для составов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$) в тройной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$. Черными треугольниками обозначены некоторые соединения в двойных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ [34, 125, 323 – 325] и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ [14, 40, 43, 44, 47, 48, 326–328], известные по литературным данным. Исходные данные РФА приведены в **Табл. 3.1** и на **Рис. 3.1 – 3.3**.

Максимально широкие области кристаллизации в системе $\text{Vb}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ наблюдались для кубических соединений со структурой флюорита. Исходя из литературных данных, можно было ожидать, что совместное замещение оксида висмута молибденом и неодимом приведет к стабилизации высокотемпературной кислородпроводящей кубической фазы $\delta\text{-Vb}_2\text{O}_3$ при концентрациях 70 – 90 мол.% Vb_2O_3 , как это ранее наблюдалось в работах [15 – 18] для систем $\text{Vb}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Dy}$). Но, оказалось, что, в системе $\text{Vb}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, исследуемой в данной работе, существуют не одна, а две области стабильности соединений с флюоритовой кубической структурой, и каждая из этих областей занимает гораздо более значительную область составов, чем было найдено литературе для других содопантов [15–19, 25–38].

Первая кубическая фаза ($\delta\text{-Vb}_2\text{O}_3$) наблюдается в области высоких и средних концентраций Vb_2O_3 ($0.56 \leq x \leq 0.9$, $0.03 \leq y \leq 0.22$, $0.03 \leq z \leq 0.23$), вторая кубическая фаза ($\delta'\text{-Vb}_2\text{O}_3$) формируется при более низких концентрациях оксида висмута при избытке неодима ($0.36 \leq x \leq 0.6$, $0.25 \leq y \leq 0.47$, $0 \leq z \leq 0.21$). При концентрациях Vb_2O_3 $x = 0.55 - 0.57$ поле стабильности фазы δ' распространяется вплоть до двойной системы $\text{Vb}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$. Два образца в этой двойной системе, $(\text{Vb}_2\text{O}_3)_{0.57}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.43}$ и $(\text{Vb}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.45}$, при комнатной температуре имели кубическую структуру. Отметим, что кубическая симметрия соединения $(\text{Vb}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.45}$ также была отмечена в работе [34] при исследовании двойной системы $\text{Vb}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$. Рентгеновские дифрактограммы соединений в фазах δ и δ' похожи по числу и интенсивности рентгеновских рефлексов (**Рис. 3.1**), но свойства (поведение параметра ячейки, электрические, гигроскопические) этих фаз оказались различны, что будет показано ниже.

Твердые растворы $(\text{Vb}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ с моноклинной структурой $\alpha\text{-Vb}_2\text{O}_3$ не были обнаружены, даже небольшая добавка примесей приводит к формированию фаз с более высокой симметрией. Между кубическими соединениями со структурой $\delta\text{-Vb}_2\text{O}_3$ и беспримесным оксидом висмута (фаза $\alpha\text{-Vb}_2\text{O}_3$), в области высоких концентраций Vb_2O_3 ($0.92 \leq x \leq 0.98$), формируются тетрагональные соединения со структурой $\beta\text{-Vb}_2\text{O}_3$ (**Рис. 3.23**). Тетрагональная элементарная ячейка фазы $\beta\text{-Vb}_2\text{O}_3$, формируется на основе деформации кубической ячейки $\delta\text{-Vb}_2\text{O}_3$ по направлениям $\langle 001 \rangle$, что проявляется в расщеплении рентгеновских рефлексов (200) и (220) кубической фазы δ на пары рефлексов (002) (400) и (440) (042) тетрагональной фазы β (**Рис. 3.26**).

При пониженной концентрации висмута и повышенной концентрации молибдена, вблизи полей стабильности кубических фаз δ и δ' , формируется еще одно поле тетрагональных соединений $(\text{Vb}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ (фаза $\beta'\text{-Vb}_2\text{O}_3$), которое ранее в литературе не наблюдалось (**Рис. 3.2а, 3.23**). Как и фаза $\beta\text{-Vb}_2\text{O}_3$, фаза $\beta'\text{-Vb}_2\text{O}_3$ является тетрагональным искажением

флюоритовой кубической фазы, что проявляется в расщеплении рентгеновских рефлексов кубической фазы (200), (220) и (311) на пары (200) (002), (220) (022), (311) (113). Расстояние между парными рефлексами уменьшается при приближении составов к области формирования кубической фазы (**Рис. 3.2а**). Рентгеновская дифрактограмма тетрагональной фазы β' - Bi_2O_3 по своему внешнему виду похожа на дифрактограмму фазы β - Bi_2O_3 , однако, отличается от фазы β - Bi_2O_3 отсутствием сверхструктурных рефлексов и зеркальной перестановкой пар рефлексов (200) (002), (220) (022), (311) (113), отвечающих за тетрагональное искажение. Последнее свидетельствует о различной геометрии элементарной ячейки фаз β и β' (**см. п. 3.1.8**).

Помимо тетрагональной фазы β , при высоких концентрациях Bi_2O_3 и избытке молибдена, в тройной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ наблюдается небольшая область твердых растворов изоструктурных псевдотетрагональному соединению $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$ [40]. Рентгеновская дифрактограмма $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$ подобна дифрактограмме фазы β по основным рефлексам, что говорит о наличии тетрагонального искажения структуры, но отличается от фазы β наличием большого числа сверхструктурных линий. Первоначально, симметрия соединений $\text{Bi}_{14}\text{MeO}_{24}$ ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) считалась тетрагональной (пр. гр. $I4/m$ [43]), но в дальнейшем было показано, что соединения имеют более низкую, моноклинную симметрию (пр. гр. $C2/m$ [44] или $I2/m$ [45]), при этом наблюдался фазовый переход между тетрагональной и моноклинной фазами вблизи комнатной температуры.

При избытке неодима на границах полей кубических фаз δ и δ' формируются твердые растворы с моноклинной структурой типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ [20] и ромбоэдрические фазы со структурой типа $\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$ [34, 323]. 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 $\langle 111 \rangle$, что проявляется в расщеплении соответствующего рефлекса на порошковых рентгеновских дифрактограммах (**Рис. 3.2д,е**). Отметим также существование ромбоэдрических соединений со структурой типа $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ [34, 125, 324], формирующихся в двойной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ при избытке оксида висмута (**Рис. 3.2г, 3.23**).

3.1.4. Тройная система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$

Составы поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$) и их рентгеновские дифрактограммы приведены в **Табл. 3.2** и на **Рис. 3.4 – 3.7**. Области стабильности фаз в тройной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ показаны на **Рис. 3.24**.

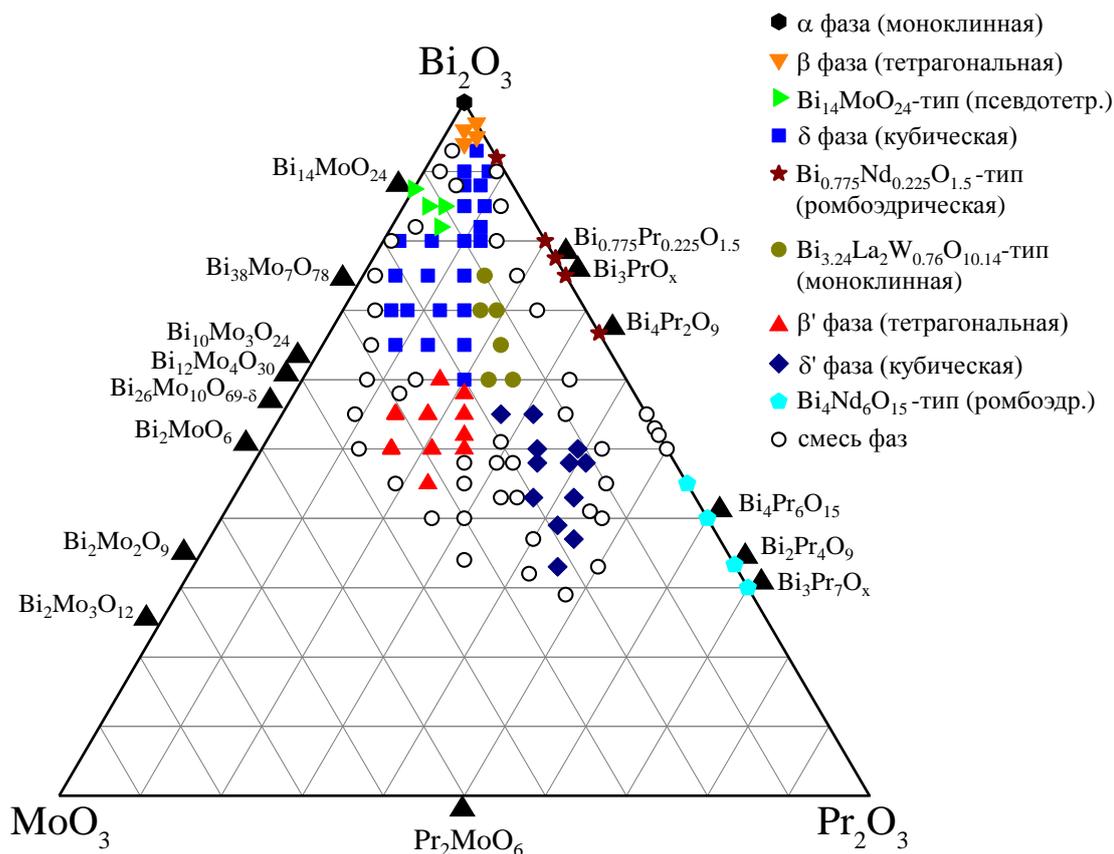


Рисунок 3.24. Области формирования фаз $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$) в тройной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$. Черными треугольниками обозначены некоторые соединения в двойных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3$ [5, 124, 329, 330] и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ [14, 40, 43, 44, 47, 48, 326–328], известные по литературным данным. Исходные данные РФА приведены в Табл. 3.2. и на Рис. 3.4 – 3.7. Дифрактограммы ромбоэдрических образцов в двойной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3$ приведены на Рис. 3.14г,д.

По данным рентгеновского фазового анализа тетрагональная фаза со структурой $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в соединениях $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ стабилизируется при минимальном присутствии Pr и Mo ($0.94 \leq x \leq 0.97$, Рис. 3.5б, Рис. 3.24). При понижении концентрации Bi_2O_3 до $x = 0.6 - 0.93$, наблюдается стабилизация высокотемпературной кубической фазы $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ со структурой флюорита (Рис. 3.4а, Рис. 3.24).

Дальнейшее понижение концентрации висмута и избыток молибдена приводит к искажению кубической структуры $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и формированию тетрагональной фазы β' (Рис. 3.5а, Рис. 3.24). При пониженном содержании висмута и избытке Pr_2O_3 в тройной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ наблюдается поле стабильности соединений с флюоритовой кубической структурой $\delta'\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Рис. 3.4б, Рис. 3.24).

На границе поля фазы $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при избытке Pr_2O_3 формируется узкое поле стабильности моноклинных соединений со структурой типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ [20] (Рис. 3.5г, Рис. 3.24). Также была обнаружена небольшая область твердых растворов, изоструктурных псевдотетрагональному соединению $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$ [40] (Рис. 3.5в, Рис. 3.24).

Фазообразование в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ по числу и симметрии наблюдаемых фаз оказалось похоже на то, что наблюдалось в описанной выше системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$. Отличие состоит в уменьшении полей стабильности кубической и тетрагональной фаз с низким содержанием висмута (δ' и β') и сдвигу этих полей в сторону увеличения концентрации молибдена.

3.1.5. Тройная система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$

В тройной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ (Табл. 3.3, Рис. 3.8, 3.9, 3.25) были обнаружены области стабильности четырех фаз со структурой Bi_2O_3 . Кубические соединения со структурой высокотемпературной кубической фазе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ являются основными и формируются в области составов $0.65 \leq x \leq 0.93$, $0.03 \leq y \leq 0.175$, $0.015 \leq z \leq 0.22$. При более высокой концентрации висмута наблюдается искажение кубической структуры, в результате чего между кубическими соединениями и моноклинным беспримесным оксидом висмута (фаза $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) формируется образец с тетрагональной структурой $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{MoO}_3)_{0.02}$, Рис. 3.8в, 3.25).

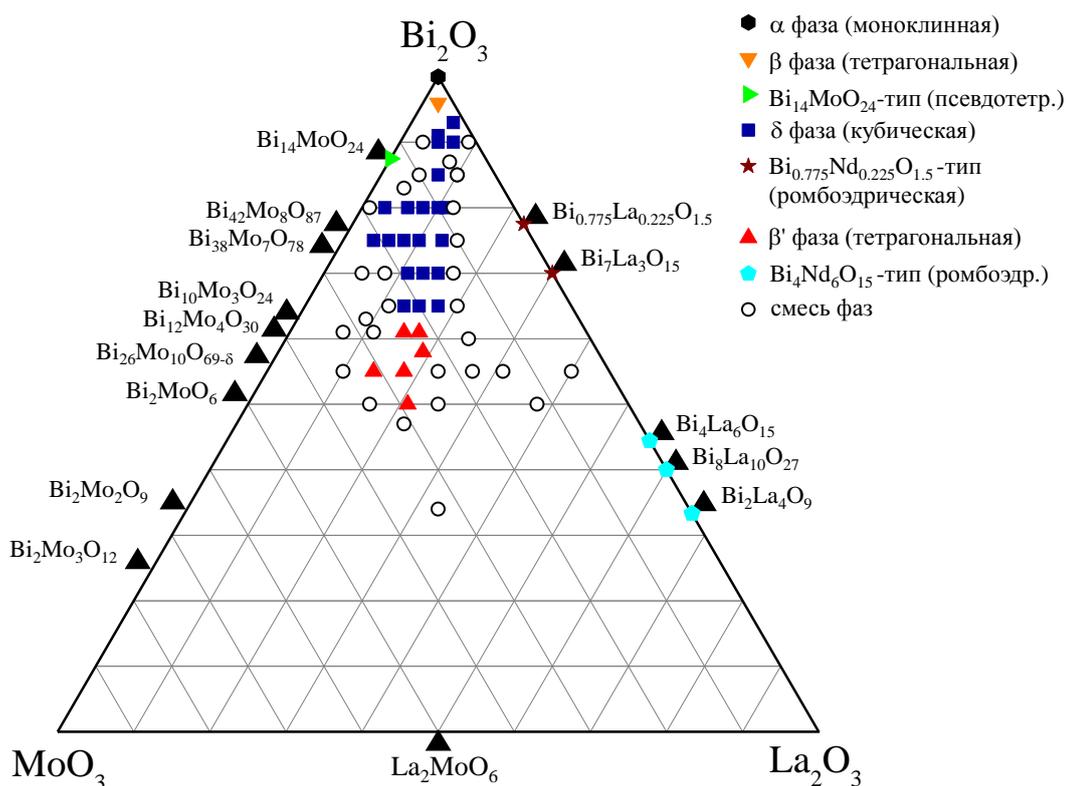


Рисунок 3.25. Области формирования фаз $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{La}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$) в тройной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$. Черными треугольниками обозначены некоторые соединения в двойных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ [5, 128] и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ [14, 40, 43, 44, 47, 48, 326–328], известные по литературным данным. Исходные данные РФА приведены в Табл. 3.3. и на Рис. 3.8, 3.9.

Понижение содержания висмута относительно области формирования фазы δ - Bi_2O_3 , также приводит к искажению кубической структуры и формированию тетрагональной фазы β' - Bi_2O_3 (рис. **Рис. 3.8г, 3.25**). Полученные результаты подобны тому, что наблюдалось для систем $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$), но в системе с лантаном наблюдается значительное сужение поля стабильности тетрагональной фазы β' - Bi_2O_3 , а формирование соединений с кубической структурой δ' - Bi_2O_3 в области низких концентраций висмута не наблюдается.

3.1.6. Тройная система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$

Составы образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$) и их рентгеновские дифрактограммы приведены в **Табл. 3.4** и на **Рис. 3.10 – 3.12**. Области стабильности фаз в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ показаны на **Рис. 3.26**. Фазаобразование в W-содержащих системах имеет отличия от Mo-содержащих систем $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Так, если в системах с молибденом основными наблюдаемыми фазами были фазы с тетрагональной и кубической структурой (**Рис. 3.23 – 3.25**), то в системах с вольфрамом 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. 3.26**).

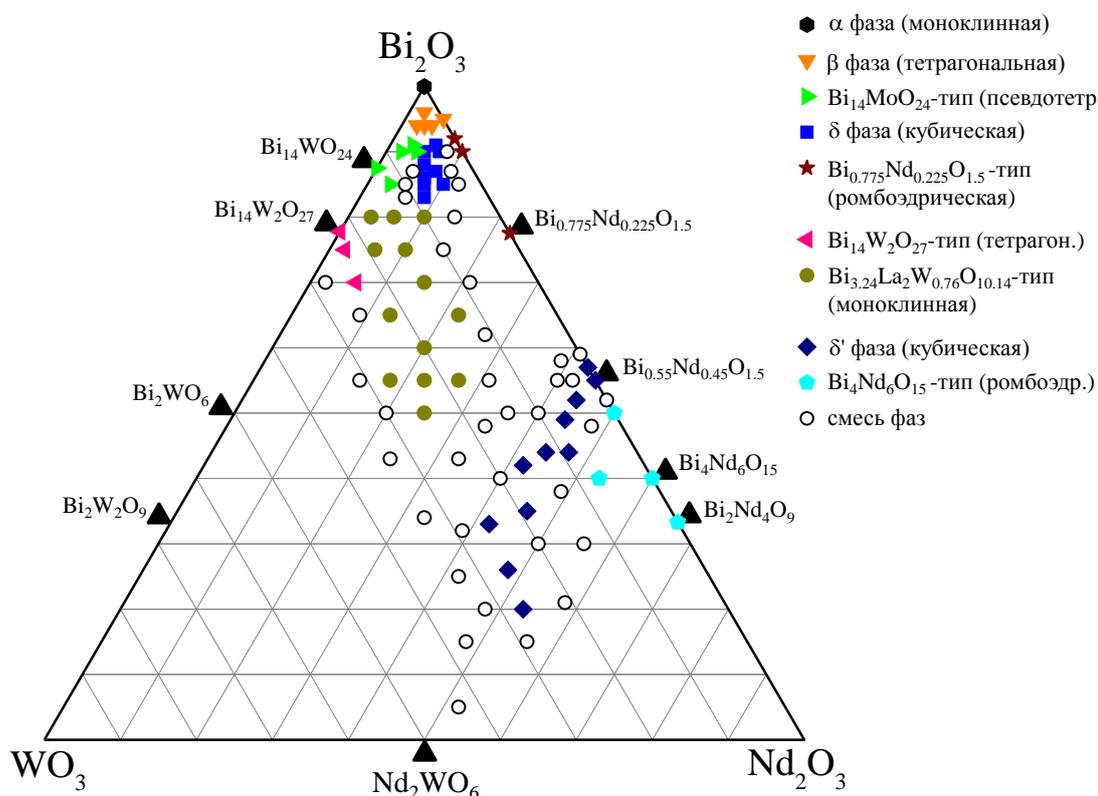


Рисунок 3.26. Области формирования фаз $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$) в тройной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$. Черными треугольниками обозначены некоторые соединения в двойных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ [34, 125, 323 – 325] и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ [12, 13, 41–45], известные по литературным данным. Исходные данные РФА приведены в **Табл. 3.4** и на **Рис. 3.10 – 3.12**. Дифрактограммы образцов в двойной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ приведены на **Рис. 3.1 – 3.3**.

Как и в системах с молибденом, в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ были обнаружены два поля стабильности кубических фаз с флюоритовой структурой (δ и δ'), но их площадь оказалась значительно меньше по сравнению с системами $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$). Кубическая фаза δ' в образцах $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ образуется при пониженной концентрации Bi_2O_3 в узкой области составов вблизи разреза $\text{Bi}_{0.55}\text{Nd}_{0.45}\text{O}_{1.5} - \text{Nd}_2\text{WO}_6$ (**Рис. 3.26**). При повышенной концентрации висмута и вольфрама поле стабильности фазы δ' ограничено моноклинными соединениями типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$. При недостатке WO_3 ($z < 0.1$) и избытке Nd_2O_3 ($y > 0.5$) поле кубических соединений δ' - Bi_2O_3 граничит с ромбоэдрическими твердыми растворами, изоструктурными $\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$ (**Рис. 3.26**).

Поле стабильности кубической фазы δ - Bi_2O_3 в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ расположено вблизи разреза $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{WO}_6$ в узком диапазоне концентраций оксида висмута ($0.83 \leq x \leq 0.91$), и смещено от этого разреза в сторону избытка Nd_2O_3 . Вблизи поля стабильности кубической фазы δ - Bi_2O_3 образуются фазы с тетрагональной структурой β - Bi_2O_3 и псевдотетрагональной структурой $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$ (**Рис. 3.26**).

Ограниченные твердые растворы с тетрагональной структурой типа $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ были обнаружены вблизи разреза $\text{Bi}_{14-x}\text{Nd}_x\text{W}_2\text{O}_{27}$ ($0 \leq x \leq 1$). Также отметим существование твердых растворов с ромбоэдрической структурой типа $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ в двойной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$. Тетрагональные соединения со структурой β' - Bi_2O_3 , образующие в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ большое поле при 40-60 мол.% Bi_2O_3 (**Рис. 3.23**), в для соединений $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ с вольфрамом найдены не были.

3.1.7. Тройная система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$

Составы поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$) приведены в **Табл. 3.5**. Рентгеновские дифрактограммы образцов показаны на **Рис. 3.13 – 3.16**. Области стабильности фаз в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ показаны на **Рис. 3.27**. Как и в случае молибден-содержащих систем, системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) похожи по числу и симметрии наблюдаемых фаз. Отличие состоит в уменьшении размеров полей стабильности некоторых фаз при увеличении ионного радиуса редкоземельного катиона.

Для образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ кубические соединения в фазе δ' - Bi_2O_3 формируются при пониженной концентрации висмута в области $0.16 \leq x \leq 0.35$ (**Рис. 3.13б, 3.27**). При избытке празеодима ($y \geq 0.53 - 0.55$) поле фазы δ' - Bi_2O_3 граничит с ромбоэдрическими соединениями типа $\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$. Моноклинные соединения со структурой $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ наблюдаются при средних концентрациях висмута и избытке вольфрама

(Рис. 3.13в, 3.27). Ограниченные твердые растворы с тетрагональной структурой типа $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ наблюдаются вблизи разреза $\text{Bi}_{14-x}\text{Pr}_x\text{W}_2\text{O}_{27}$ ($0 \leq x \leq 1$).

Кубические соединения в фазе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ формируются при высокой концентрации висмута в узкой области составов ($0.85 \leq x \leq 0.92$), которая ограничена полями стабильности трех различных фаз (Рис. 3.27). При избытке вольфрама поле кубических соединений $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ граничит с псевдотетрагональными соединениями на основе $\text{Bi}_2\text{WO}_{24}$. При избытке празеодима на границе поля $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ формируются ромбоэдрические соединения со структурой $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$. Повышение концентрации висмута приводит к искажению кубической структуры $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и формированию тетрагональных соединений со структурой $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

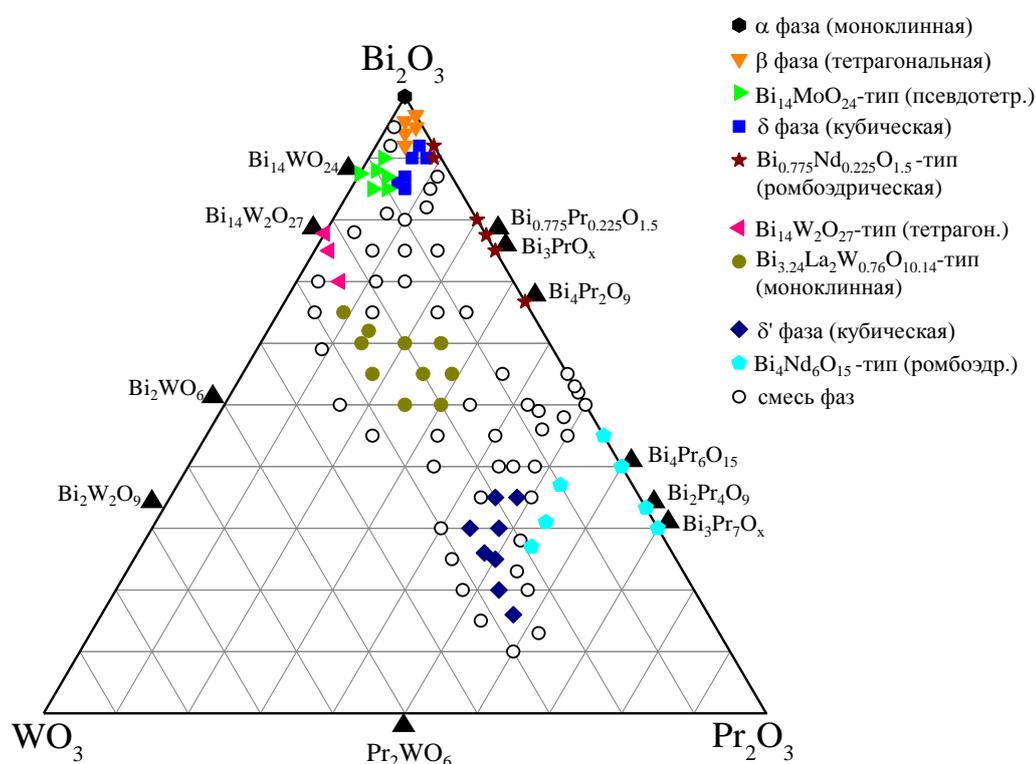


Рисунок 3.27. Области формирования фаз $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ ($x + y + z = 1$) в тройной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$. Черными треугольниками обозначены некоторые соединения в двойных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3$ [5, 124, 329, 330] и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ [12, 13, 41–45], известные по литературным данным. Исходные данные РФА приведены в Табл. 3.5. и на Рис. 3.13 – 3.16. Дифрактограммы тетрагональных и неоднородных образцов в двойной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3$ приведены на Рис. 3.56, 3.76.

3.1.8. Параметры ячейки

Концентрационные зависимости параметра элементарной ячейки кубических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) представлены на Рис. 3.28, 3.29. Проведенные исследования выявили различное поведение параметра элементарной ячейки кубических фаз δ и δ' в зависимости от концентрации компонентов, несмотря на идентичный вид их порошковых дифрактограмм (Рис. 3.1).

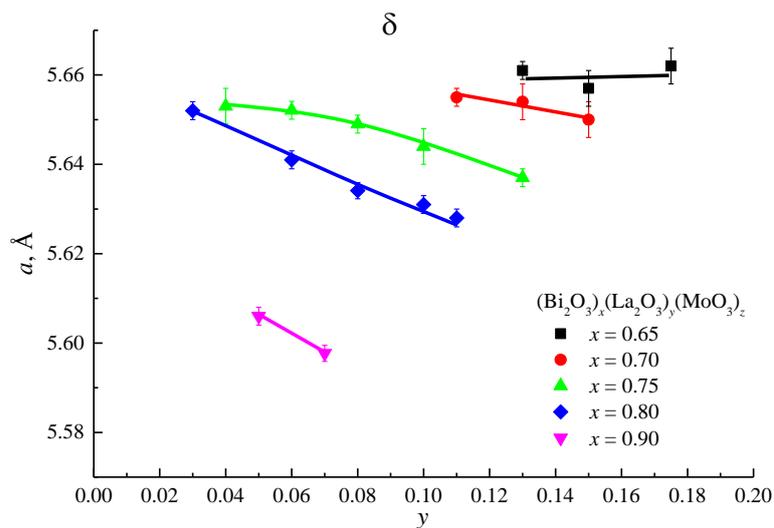
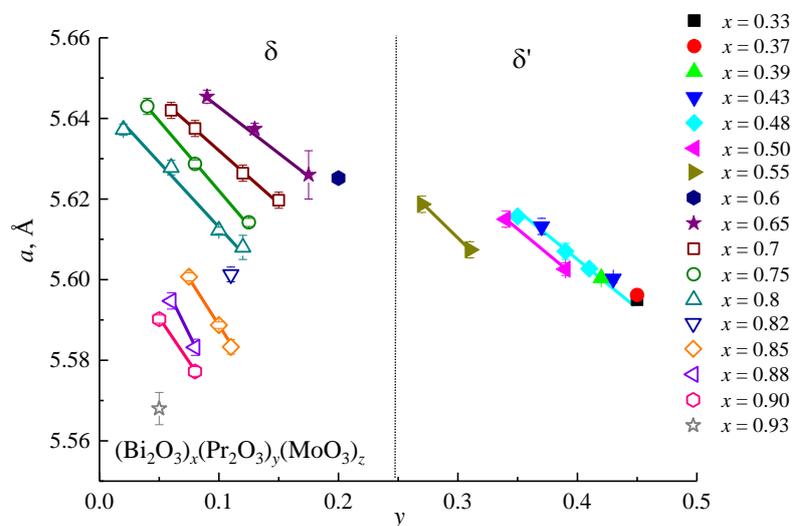
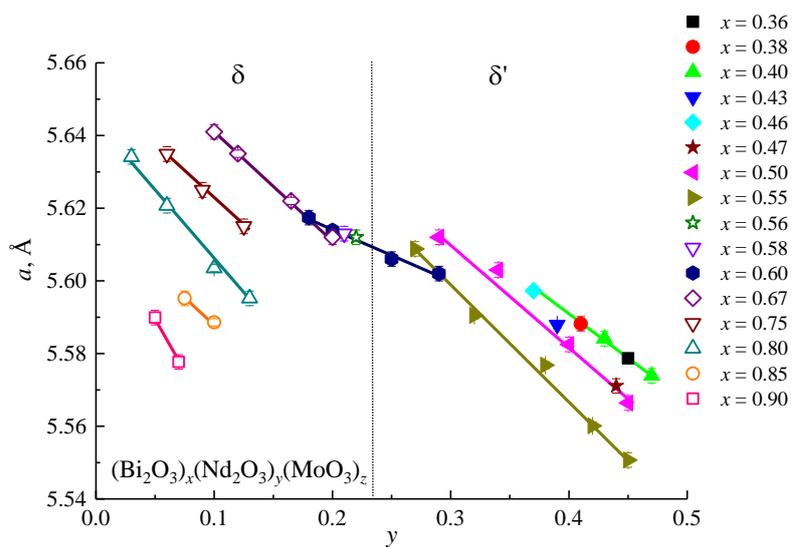


Рисунок 3.28. Концентрационные зависимости параметра элементарной ячейки кубических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). По оси абсцисс отложено содержание Ln_2O_3 (y) в образцах. Составы с одинаковым содержанием Bi_2O_3 (x) показаны одинаковыми символами. Если имеется несколько составов с одинаковым значением x , но разными значениями y , то соответствующие точки соединены прямыми линиями, которые соответствуют линиям постоянной концентрации Bi_2O_3 на **Рис. 3.23 – 3.25**. Содержание MoO_3 $z = 1 - x - y$.

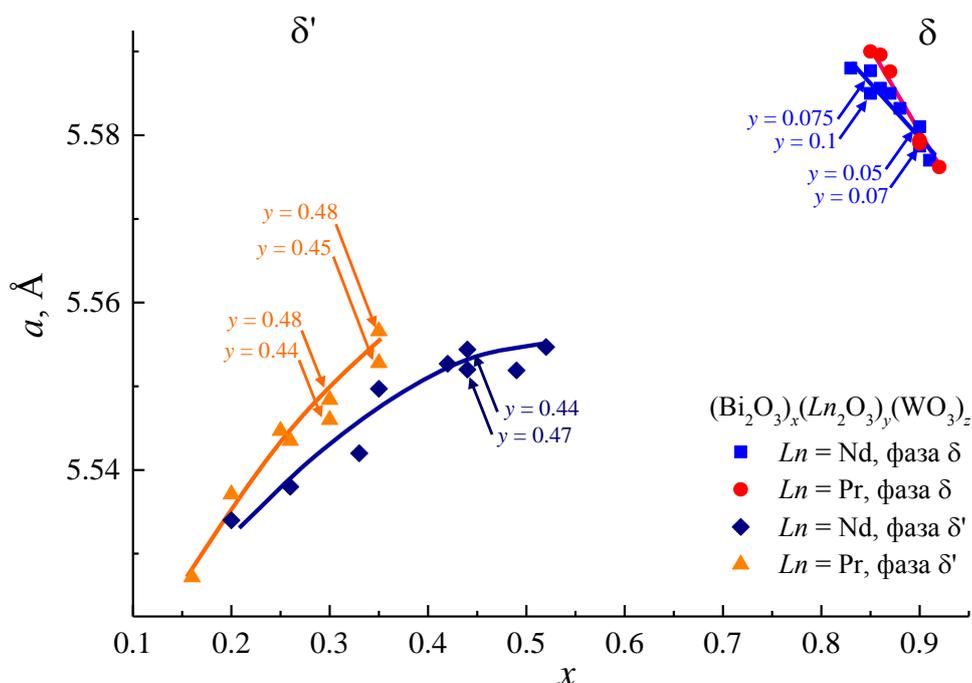


Рисунок 3.29. Концентрационные зависимости параметра элементарной ячейки кубических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$). По оси абсцисс отложено содержание Bi_2O_3 (x) в образцах. Для составов с одинаковым содержанием Bi_2O_3 (x), стрелками дополнительно указано содержание Ln_2O_3 (y). Состав образцов указан в Табл. 3.4 – 3.5.

Для всех исследованных образцов в области существования фазы δ наблюдается резкое возрастание параметра элементарной ячейки при уменьшении концентрации Bi_2O_3 и увеличении содержания содопантов. При этом для составов с одинаковым содержанием висмута ($x = \text{const}$, символы, соединенные прямыми линиями на **Рис. 3.28**) выполняется правило Вегарда: параметр ячейки линейно уменьшается при повышении концентрации Ln_2O_3 (y). Учитывая, что ионный радиус трехвалентного висмута превышает ионные радиусы лантаноидов, молибдена и вольфрама ($R(\text{La}^{3+})=1.032 \text{ Å}$, $R(\text{Nd}^{3+})=0.983 \text{ Å}$, $R(\text{Pr}^{3+})=0.99 \text{ Å}$, $R(\text{Pr}^{4+})=0.85 \text{ Å}$, $R(\text{Bi}^{3+})=1.03 \text{ Å}$, $R(\text{Mo}^{6+})=0.59 \text{ Å}$, $R(\text{W}^{6+})=0.60 \text{ Å}$ для КЧ = 6 [331]), подобное изменение размера элементарной ячейки нетипично для стандартных твердых растворов замещения. Эффект увеличения размера элементарной ячейки образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ в фазе δ можно объяснить, если полагать, что здесь могут формироваться твердые растворы внедрения, когда примесные атомы занимают межузельные позиции структуры. Еще одним объяснением увеличения параметра ячейки при повышении концентрации примесей может быть увеличение количества атомов кислорода в структуре, которые заполняют позиции кислородных вакансий, имеющиеся в структуре Bi_2O_3 [3]. Увеличение количества кислорода должно происходить в соответствии с правилом сохранения электронейтральности, в результате внедрения катионов W^{6+} и Mo^{6+} вместо трехвалентного висмута. Подтверждением последнего предположения служит тот факт, что в ряду составов с постоянной концентрацией висмута (точки, соединенные прямыми линиями на **Рис. 3.28**) составы с максимальным

содержанием молибдена имеют наивысшие значения параметров ячейки, несмотря на то, что ионный радиус молибдена значительно меньше радиуса висмута и лантаноидов.

При переходе от фазы δ к фазе δ' происходит резкое уменьшение параметра ячейки что может свидетельствовать об изменении механизма вхождения примесей. При этом поведение параметра ячейки образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ в фазе δ' различно для молибден- и вольфрам-содержащих систем. Для $\text{Me} = \text{Mo}$ параметр кубической элементарной ячейки либо не меняется, либо слабо растёт при повышении концентрации висмута и заметно возрастает при увеличении концентрации молибдена (**Рис. 3.28**). В случае $\text{Me} = \text{W}$ наблюдается близкое к линейному уменьшение параметра ячейки при понижении концентрации висмута в области $x = 0.15 - 0.4$ и выход на плато при $x = 0.4 - 0.55$.

Параметры элементарной ячейки тетрагональных соединений $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) в фазах β и β' приведены в **Табл. 3.8, 3.9**. Для удобства сравнения с параметрами элементарной ячейки кубических образцов, при расчете параметров элементарной ячейки образцов в тетрагональных фазах мы использовали установку Силлена [332]. Известно [332, 333], что для тетрагональной фазы $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ возможен выбор двух эквивалентных кристаллографических установок. В случае выбора установки по Бловелю (Blower) [333] (Пр. гр. $P-42_1c$) элементарная ячейка тетрагональной фазы $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ повернута относительно элементарной ячейки кубической фазы $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ на угол 45° , при этом параметры $a_{\text{тетр.}}$, $c_{\text{тетр.}}$ тетрагональной ячейки соотносятся с параметром кубической ячейки как $a_{\text{тетр.}} \approx \sqrt{2}a_{\text{куб.}}$, $c_{\text{тетр.}} \approx a_{\text{куб.}}$. Для установки по Силлену (Sillen) [332] (Пр. гр. $C-4b2$) ориентация элементарных ячеек кубической и тетрагональной фаз совпадает, при этом $a_{\text{тетр.}} \approx 2a_{\text{куб.}}$, $c_{\text{тетр.}} \approx a_{\text{куб.}}$. Удвоение параметра $a_{\text{тетр.}}$ в этом случае связано с наличием сверхструктурных рефлексов (310), (311), (531) [332]. В случае тетрагональной фазы $\beta'\text{-Bi}_2\text{O}_3$ сверхструктурные рефлексы отсутствуют, и удвоения параметра $a_{\text{тетр.}}$ не происходит.

Поведение объема элементарной ячейки образцов в фазе β (**Табл. 3.8**) аналогично поведению, наблюдающемуся для фазы δ , объем ячейки уменьшается при повышении содержания висмута и увеличивается при повышении содержания молибдена или вольфрама. Для образцов в фазе β' (**Табл. 3.9**) наблюдается небольшое увеличение объема ячейки при уменьшении концентрации висмута в области $x = 0.5 - 0.61$, однако при более низком содержании висмута ($x = 0.35 - 0.5$) объем ячейки уменьшается при понижении x .

Таблица 3.8. Параметры (a , c) и объем (V) элементарной ячейки поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$, $\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$). Тетрагональная фаза* β .

Состав образцов	$a^{**}, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{MoO}_3)_{0.02}$	$2 \times 5.499(5)^{***}$	5.678(4)	686.8(5)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.97}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.03}$	$2 \times 5.4859(4)$	5.6610(6)	681.5(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{MoO}_3)_{0.02}$	$2 \times 5.491(1)$	5.671(2)	683.9(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.95}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.04}(\text{MoO}_3)_{0.01}$	$2 \times 5.500(2)$	5.673(2)	686.4(2)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.94}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{MoO}_3)_{0.03}$	$2 \times 5.500(5)$	5.677(2)	686.9(4)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.98}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.01}(\text{MoO}_3)_{0.01}$	$2 \times 5.482(1)$	5.6485(8)	678.9(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{MoO}_3)_{0.02}$	$2 \times 5.489(1)$	5.6737(7)	683.7(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.95}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}$	$2 \times 5.500(1)$	5.668(1)	685.7(2)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.93}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{MoO}_3)_{0.02}$	$2 \times 5.517(2)$	5.630(1)	685.4(2)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.92}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.04}(\text{MoO}_3)_{0.04}$	$2 \times 5.503(4)$	5.686(3)	688.7(5)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{WO}_3)_{0.02}$	10.969(2)	5.655(2)	680.5(2)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.95}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.04}(\text{WO}_3)_{0.01}$	10.980(1)	5.6618(8)	682.5(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.94}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{WO}_3)_{0.03}$	10.975(3)	5.660(2)	681.7(3)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.92}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.04}(\text{WO}_3)_{0.04}$	11.021(4)	5.645(3)	685.7(5)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{WO}_3)_{0.02}$	10.967(2)	5.658(1)	680.5(2)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.94}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{WO}_3)_{0.04}$	10.982(5)	5.676(4)	684.5(6)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.94}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{WO}_3)_{0.03}$	10.982(2)	5.669(2)	683.7(3)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.94}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.04}(\text{WO}_3)_{0.02}$	10.9914(8)	5.6579(7)	683.5(1)

* Для удобства сравнения с кубическими фазами параметры элементарной ячейки тетрагональных образцов приведены в установке Силлена [332].

** Параметр a тетрагональной ячейки образцов в фазе β - Bi_2O_3 удвоен относительно параметра a кубических образцов вследствие существования сверхструктурных рефлексов.

*** Погрешность измерения указана в скобках за последней значащей цифрой.

Таблица 3.9. Параметры (a , c) и объем (V) элементарной ячейки поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Тетрагональная фаза β' .

Состав образцов	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.61}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.15}(\text{MoO}_3)_{0.24}$	5.6888(7)	5.602(1)	181.3(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.61}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.17}(\text{MoO}_3)_{0.22}$	5.692(2)	5.607(2)	181.7(2)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.58}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.19}(\text{MoO}_3)_{0.23}$	5.704(1)	5.588(1)	181.8(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.14}(\text{MoO}_3)_{0.31}$	5.741(1)	5.520(2)	181.9(2)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.18}(\text{MoO}_3)_{0.27}$	5.7176(5)	5.5603(7)	181.8(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.50}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.21}(\text{MoO}_3)_{0.29}$	5.742(3)	5.536(4)	182.5(4)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.6}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.17}(\text{MoO}_3)_{0.23}$	5.646(3)	5.597(4)	178.4(4)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.58}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.21}(\text{MoO}_3)_{0.21}$	5.640(5)	5.610(6)	178.5(5)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.14}(\text{MoO}_3)_{0.31}$	5.707(1)	5.501(1)	179.1(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.18}(\text{MoO}_3)_{0.27}$	5.6733(1)	5.5454(4)	178.5(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.225}(\text{MoO}_3)_{0.225}$	5.644(3)	5.591(4)	178.1(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.52}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.24}(\text{MoO}_3)_{0.24}$	5.659(2)	5.566(3)	178.2(3)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.16}(\text{MoO}_3)_{0.34}$	5.719(4)	5.481(5)	179.3(5)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.21}(\text{MoO}_3)_{0.29}$	5.6896(4)	5.5133(6)	178.5(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.25}(\text{MoO}_3)_{0.25}$	5.6646(9)	5.533(1)	177.5(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.56}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.2}(\text{MoO}_3)_{0.24}$	5.6453(9)	5.558(1)	177.1(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.54}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.23}(\text{MoO}_3)_{0.23}$	5.630(3)	5.573(4)	176.7(2)

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.53}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.21}(\text{MoO}_3)_{0.26}$	5.6554(2)	5.5348(3)	177.0(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.52}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.24}(\text{MoO}_3)_{0.24}$	5.6311(5)	5.5443(7)	175.8(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.19}(\text{MoO}_3)_{0.31}$	5.685(1)	5.484(2)	177.2 (1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.21}(\text{MoO}_3)_{0.29}$	5.686(1)	5.517(2)	178.4(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.25}(\text{MoO}_3)_{0.25}$	5.6395(7)	5.525(1)	175.7(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.27}(\text{MoO}_3)_{0.23}$	5.626(3)	5.557(4)	175.9(2)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.48}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.19}(\text{MoO}_3)_{0.33}$	5.6836(6)	5.4693(7)	176.7(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.47}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.23}(\text{MoO}_3)_{0.3}$	5.670(1)	5.493(2)	176.56(7)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.47}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.265}(\text{MoO}_3)_{0.265}$	5.6488(7)	5.506(1)	175.7(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.47}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.28}(\text{MoO}_3)_{0.25}$	5.6387(6)	5.5157(9)	175.4(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.45}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.32}(\text{MoO}_3)_{0.23}$	5.631(1)	5.534(1)	175.5(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.44}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.26}(\text{MoO}_3)_{0.30}$	5.6558(6)	5.4816(8)	175.3(3)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.43}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.31}(\text{MoO}_3)_{0.26}$	5.6430(8)	5.511(1)	175.5(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.43}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.35}(\text{MoO}_3)_{0.22}$	5.621(2)	5.542(2)	175.1(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.33}(\text{MoO}_3)_{0.27}$	5.6403(7)	5.5005(9)	175.0(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.38}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.31}(\text{MoO}_3)_{0.31}$	5.6423(7)	5.4645(9)	174.0(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.38}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.38}(\text{MoO}_3)_{0.24}$	5.641(3)	5.523(4)	175.8(2)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.37}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.35}(\text{MoO}_3)_{0.28}$	5.6384(8)	5.492(1)	174.6(1)

* Погрешность измерения указана в скобках за последней значащей цифрой.

Эволюцию параметров элементарной ячейки между фазами β , δ и β' удобно анализировать в разрезе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{MoO}_6$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$, **Рис. 3.30**). При изменении содержания висмута параметры элементарной ячейки $a_{\text{куб.}}$, $a_{\text{тетр.}}$, $c_{\text{тетр.}}$ в целом изменяются линейно, т.е. выполняется правило Вегарда. Небольшие отклонения от линейного закона наблюдаются вблизи перехода между кубическими и тетрагональными фазами, а также у тетрагональных образцов при $x \leq 0.5$. Характерной особенностью фазы β' является плавное уменьшение тетрагонального искажения структуры ($\Delta = c_{\text{тетр.}} - a_{\text{тетр.}}$) при приближении состава к области формирования кубических фаз. Соответствующее уменьшение тетрагонального искажения можно наблюдать также на **Рис. 3.2а** и **3.5а** как уменьшение величины расщепления между рефлексами 200 и 002, 220 и 022, 311 и 113. В случае фазы β тетрагональное искажение не уменьшается при изменении состава. Для всех составов, принадлежащих тетрагональной фазе β выполняется соотношение $1/2a_{\text{тетр.}} < c_{\text{тетр.}}$. Таким образом, без учета удвоения параметра a , элементарная ячейка тетрагональной фазы β несколько вытянута вдоль оси [001] по сравнению с элементарной ячейкой кубической фазы. В случае фазы β' для всех составов $a_{\text{тетр.}} > c_{\text{тетр.}}$ и в отличие от фазы β здесь элементарная ячейка не вытянута, а сплюснута вдоль оси [001] относительно элементарной ячейки кубических образцов.

Параметры элементарной ячейки моноклинных образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) со структурой типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ приведены в **Табл. 3.10**. Составы в разрезе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{MoO}_6$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) представлены на **Рис. 3.31**. В работе [20] было отмечено, что моноклинная элементарная ячейка соединений $\text{Bi}_{3.24}\text{Ln}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) слабо

отличается от аналогичной ромбической ячейки. Угол β элементарной ячейки, характеризующий моноклинное искажение, по величине близок к 90° . В нашем случае наблюдается такая же ситуация, при изменении состава угол β элементарной ячейки изменяется слабо, в пределах $89.7 - 90^\circ$ (Табл. 3.10). Поведение объема ячейки моноклинных образцов аналогично поведению объема ячейки кубических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ в фазе δ' , объем ячейки сначала повышается при увеличении концентрации висмута ($x = 0.5 - 0.6$), а затем выходит на плато ($x = 0.7 - 0.8$). Объем элементарной ячейки образцов с празеодимом в целом выше, чем для образцов с неодимом, что хорошо согласуется с размером этих катионов ($R(\text{Nd}^{3+})=0.983 \text{ \AA}$, $R(\text{Pr}^{3+})=0.99 \text{ \AA}$, для КЧ = 6 [331]).

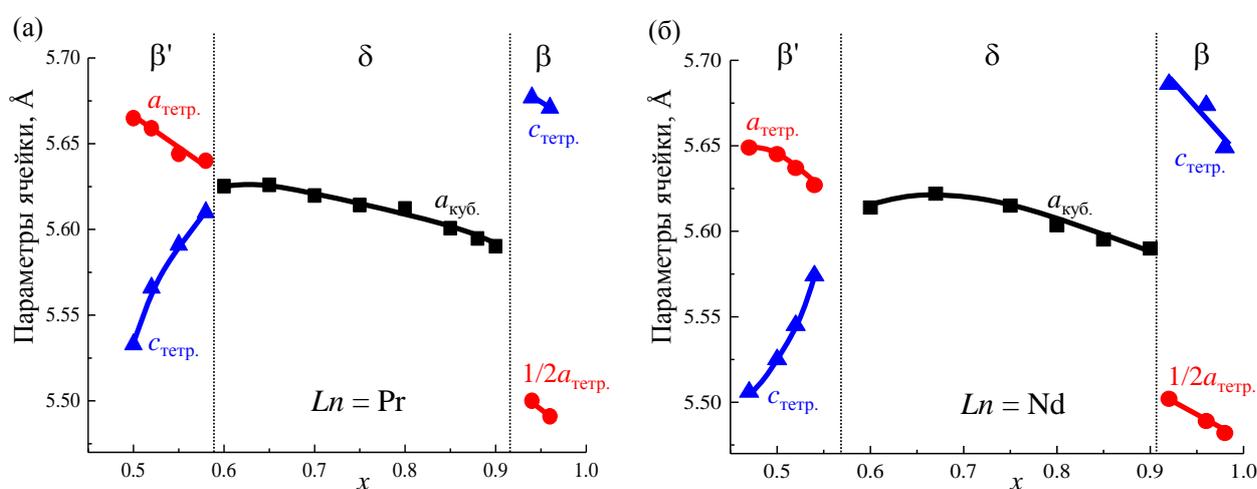


Рисунок 3.30. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки кубических (фаза δ) и тетрагональных (фазы β и β') образцов в разрезе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{MoO}_6$ (составы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$, $y = z = (1 - x)/2$). (а) $\text{Ln} = \text{Pr}$, (б) $\text{Ln} = \text{Nd}$.

Таблица 3.10. Параметры (a , b , c , β) и объем (V) элементарной ячейки поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$). Моноклинная фаза типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$.

Состав образцов	a , \AA	b , \AA	c , \AA	β°	V , \AA^3
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.65}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.09}(\text{WO}_3)_{0.26}$	6.8609(2)	3.9587(4)	9.4737(3)	89.97(3)	257.3(2)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.62}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.14}(\text{WO}_3)_{0.24}$	6.8649(5)	3.963(1)	9.438(1)	90.00(1)	256.8(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.6}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.14}(\text{WO}_3)_{0.26}$	6.8651(3)	3.9656(7)	9.4474(6)	89.99(1)	257.2(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.6}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.2}(\text{WO}_3)_{0.2}$	6.895(1)	3.982(1)	9.387(2)	89.97(2)	257.8(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.6}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.25}(\text{WO}_3)_{0.15}$	6.8989(5)	3.982(1)	9.362(1)	89.97(1)	257.2(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.18}(\text{WO}_3)_{0.27}$	6.8682(7)	3.9634(3)	9.439(1)	89.89(2)	257.0(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.25}(\text{WO}_3)_{0.2}$	6.9001(7)	3.9803(5)	9.361(4)	89.99(1)	257.1(3)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.29}(\text{WO}_3)_{0.16}$	6.909(1)	3.9842(6)	9.330(2)	89.97(2)	256.8(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.25}(\text{WO}_3)_{0.25}$	6.8718(5)	3.971(1)	9.362(1)	89.99(1)	255.5(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.3}(\text{WO}_3)_{0.2}$	6.9001(4)	3.9866(4)	9.3348(7)	90.00(1)	256.8(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{WO}_3)_{0.17}$	6.895(4)	3.992(9)	9.400(8)	89.93(6)	258.7(6)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{WO}_3)_{0.14}$	6.872(3)	3.980(2)	9.451(5)	89.90(8)	258.5(2)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{WO}_3)_{0.1}$	6.853(3)	3.961(2)	9.481(5)	89.96(7)	257.4(2)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{WO}_3)_{0.19}$	6.881(6)	3.998(4)	9.402(8)	89.8(1)	258.7(3)

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{WO}_3)_{0.15}$	6.852(8)	3.997(4)	9.45(2)	89.9(2)	258.8(5)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.15}(\text{WO}_3)_{0.15}$	6.883(1)	3.9724(7)	9.402(2)	89.71(3)	257.1(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.65}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.13}(\text{WO}_3)_{0.22}$	6.858(1)	3.9584(9)	9.433(2)	89.73(4)	256.1(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.65}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.22}(\text{WO}_3)_{0.13}$	6.886(2)	3.974(1)	9.362(3)	89.95(5)	256.2(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.6}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.2}(\text{WO}_3)_{0.2}$	6.8763(7)	3.971(2)	9.374(1)	89.99(1)	256.0(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.18}(\text{WO}_3)_{0.27}$	6.845(5)	3.954(1)	9.418(1)	89.99(1)	254.9(2)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.225}(\text{WO}_3)_{0.225}$	6.8634(3)	3.9629(7)	9.3674(6)	89.99(1)	254.8(1)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.27}(\text{WO}_3)_{0.18}$	6.879(1)	3.968(3)	9.330(2)	89.98(2)	254.7(2)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.25}(\text{WO}_3)_{0.25}$	6.8439(4)	3.9521(4)	9.3758(8)	89.97(1)	253.6(1)

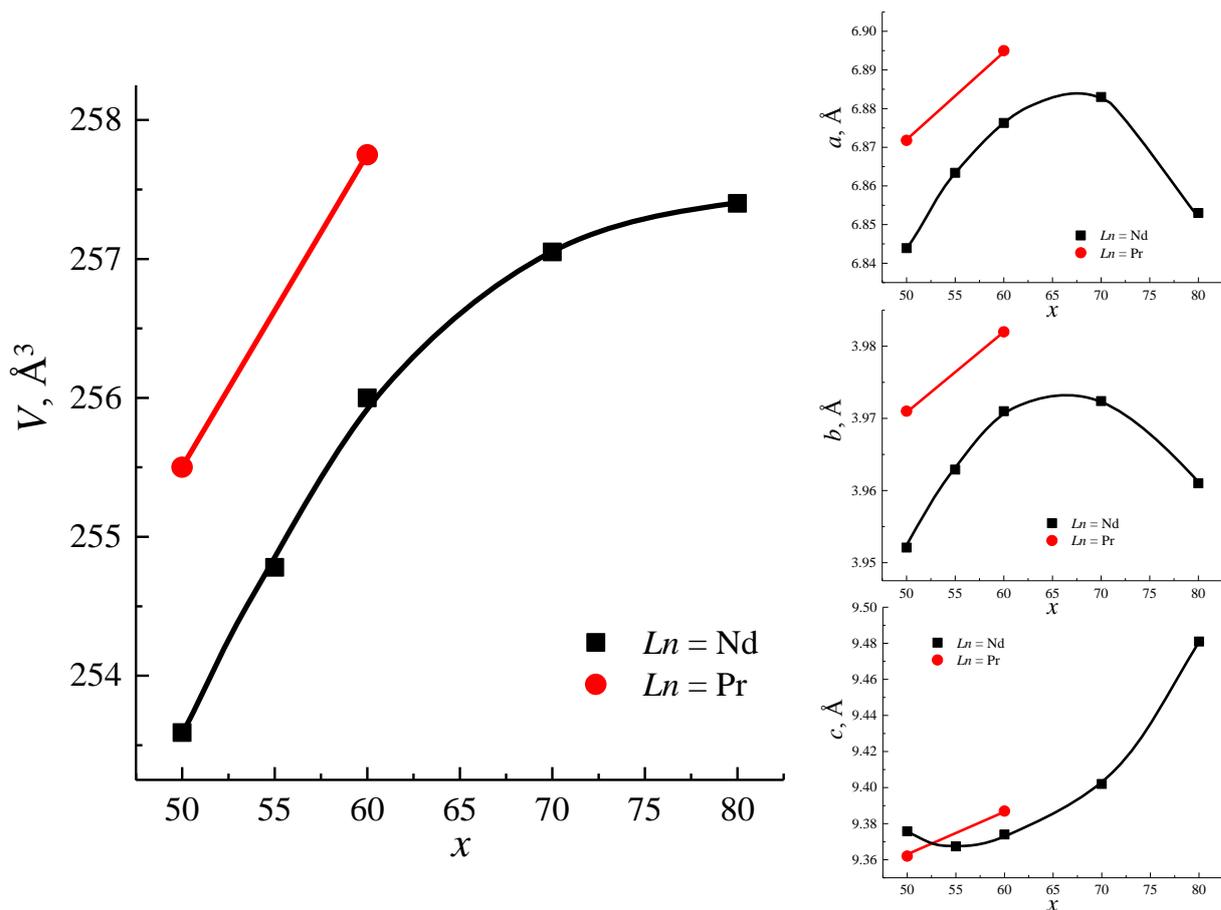


Рисунок 3.31. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки моноклинных образцов (фаза типа $\text{Bi}_{3.24}\text{Ln}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$) в разрезе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{WO}_6$ (составы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$, $y = z = (1 - x)/2$, $Ln = \text{Pr}, \text{Nd}$).

3.2. Полиморфизм

3.2.1. Кубические фазы δ и δ'

На **Рис. 3.32 – 3.37** приведены кривые ДСК кубических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$, $\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$), измеренные в режиме нагрева и охлаждения. Для большинства образцов в фазах δ и δ' аномалии ДСК, связанные с фазовыми переходами отсутствуют при нагреве и охлаждении, что говорит о термической стабильности образцов при относительно быстром изменении температуры. Также отсутствие аномалий ДСК подтверждает предположение о том, что в образцах действительно происходит стабилизация высокотемпературной кубической фазы.

Ряд кубических образцов, в основном кубические образцы с избытком молибдена, располагающиеся вблизи границы поля фаз δ и δ' (**Рис. 3.34**) не проявляют термической стабильности. На кривых ДСК нагрева таких образцов (**Рис. 3.34а, в, д; Рис. 3.35а, кривые 1, 2**) проявляются экзотермические и эндотермические пики, связанные сначала с деформацией кубической структуры до менее симметричных фаз (моноклинной $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, ромбоэдрической типа $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$), а затем с последующим восстановлением кубической структуры при повышении температуры (подробнее о деградации и восстановлении кубической структуры см. **п. 3.2.7.**). На кривых ДСК охлаждения аномалии отсутствуют (**Рис. 3.34б, г, е; Рис. 3.35б, кривые 1, 2**), что свидетельствует об отсутствии формирования низкотемпературных фаз и о том, что при охлаждении образцы остаются кубическими вплоть до комнатной температуры. Все представленные кривые ДСК хорошо воспроизводятся при многократном нагреве и охлаждении, что свидетельствует об отсутствии необратимой деградации образцов в исследуемом интервале температур.

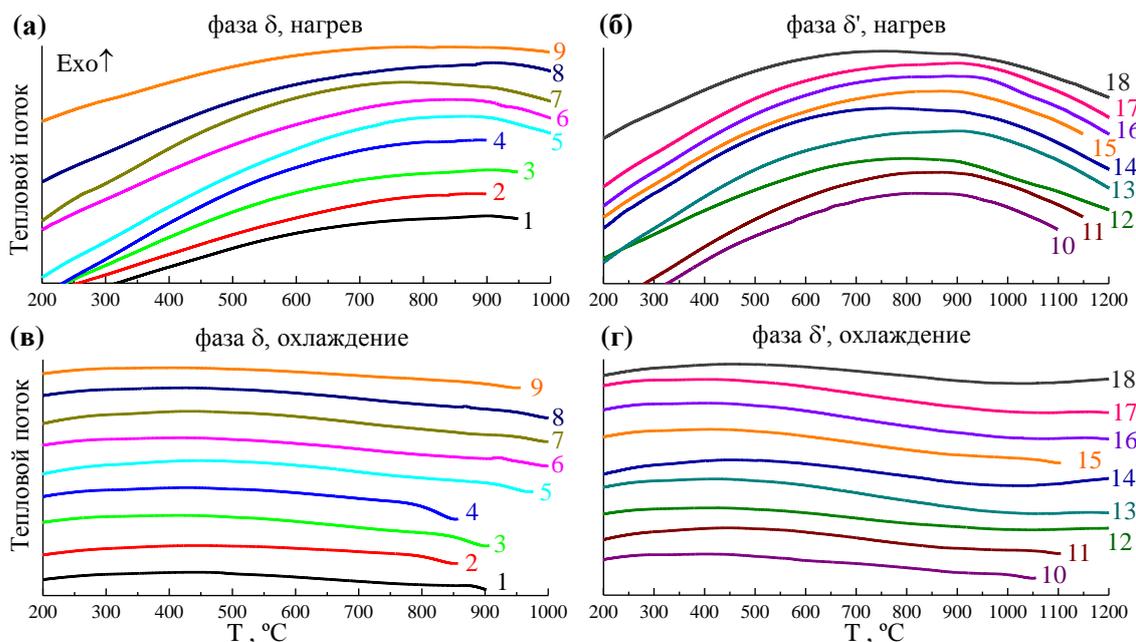


Рисунок 3.32. Кривые ДСК термически стабильных кубических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$, измеренные при нагреве (а, б) и охлаждении (в, г). **(а, в) фаза δ :** (1) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{MoO}_3)_{0.03}$, (2) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{MoO}_3)_{0.14}$, (3) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.13}(\text{MoO}_3)_{0.07}$, (4) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{MoO}_3)_{0.19}$, (5) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.125}(\text{MoO}_3)_{0.125}$, (6) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.67}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.12}(\text{MoO}_3)_{0.21}$, (7) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.67}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.165}(\text{MoO}_3)_{0.165}$, (8) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.6}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.2}(\text{MoO}_3)_{0.2}$, (9) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.56}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.22}(\text{MoO}_3)_{0.22}$; **(б, г) фаза δ' :** (10) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.27}(\text{MoO}_3)_{0.18}$, (11) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.38}(\text{MoO}_3)_{0.07}$, (12) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.45}$, (13) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.29}(\text{MoO}_3)_{0.21}$, (14) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.4}(\text{MoO}_3)_{0.1}$, (15) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.45}(\text{MoO}_3)_{0.05}$, (16) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.47}(\text{MoO}_3)_{0.13}$, (17) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.38}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.41}(\text{MoO}_3)_{0.21}$, (18) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.36}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.45}(\text{MoO}_3)_{0.19}$

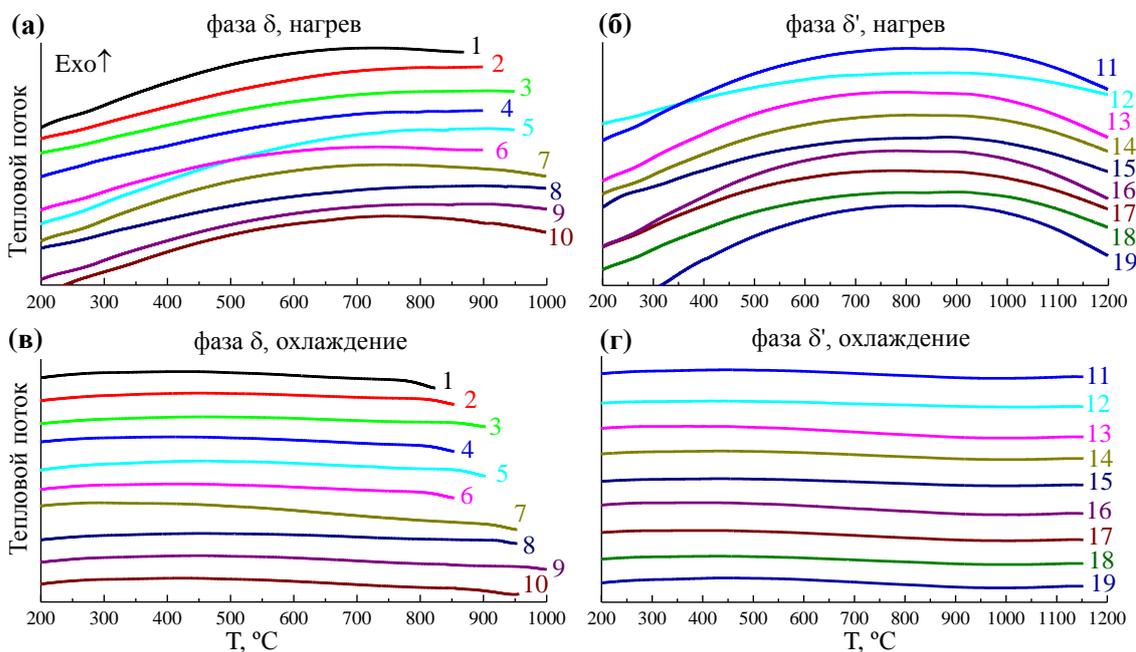


Рисунок 3.33. Кривые ДСК термически стабильных кубических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$, измеренные при нагреве (а, б) и охлаждении (в, г). **(а, в) фаза δ :** (1) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{MoO}_3)_{0.02}$, (2) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.88}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{MoO}_3)_{0.04}$, (3) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.85}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{MoO}_3)_{0.05}$, (4) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.82}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.11}(\text{MoO}_3)_{0.07}$, (5) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{MoO}_3)_{0.14}$, (6) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.12}(\text{MoO}_3)_{0.08}$, (7) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.125}(\text{MoO}_3)_{0.125}$, (8) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{MoO}_3)_{0.22}$, (9) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.65}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.175}(\text{MoO}_3)_{0.175}$, (10) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.6}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.2}(\text{MoO}_3)_{0.2}$; **(б, г) фаза δ' :** (11) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.39}(\text{MoO}_3)_{0.11}$, (12) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.48}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.35}(\text{MoO}_3)_{0.17}$, (13) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.48}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.39}(\text{MoO}_3)_{0.13}$, (14) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.48}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.41}(\text{MoO}_3)_{0.11}$, (15) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.43}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.37}(\text{MoO}_3)_{0.2}$, (16) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.43}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{MoO}_3)_{0.15}$, (17) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.39}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{MoO}_3)_{0.15}$, (18) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.37}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.45}(\text{MoO}_3)_{0.18}$, (19) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.33}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.45}(\text{MoO}_3)_{0.22}$.

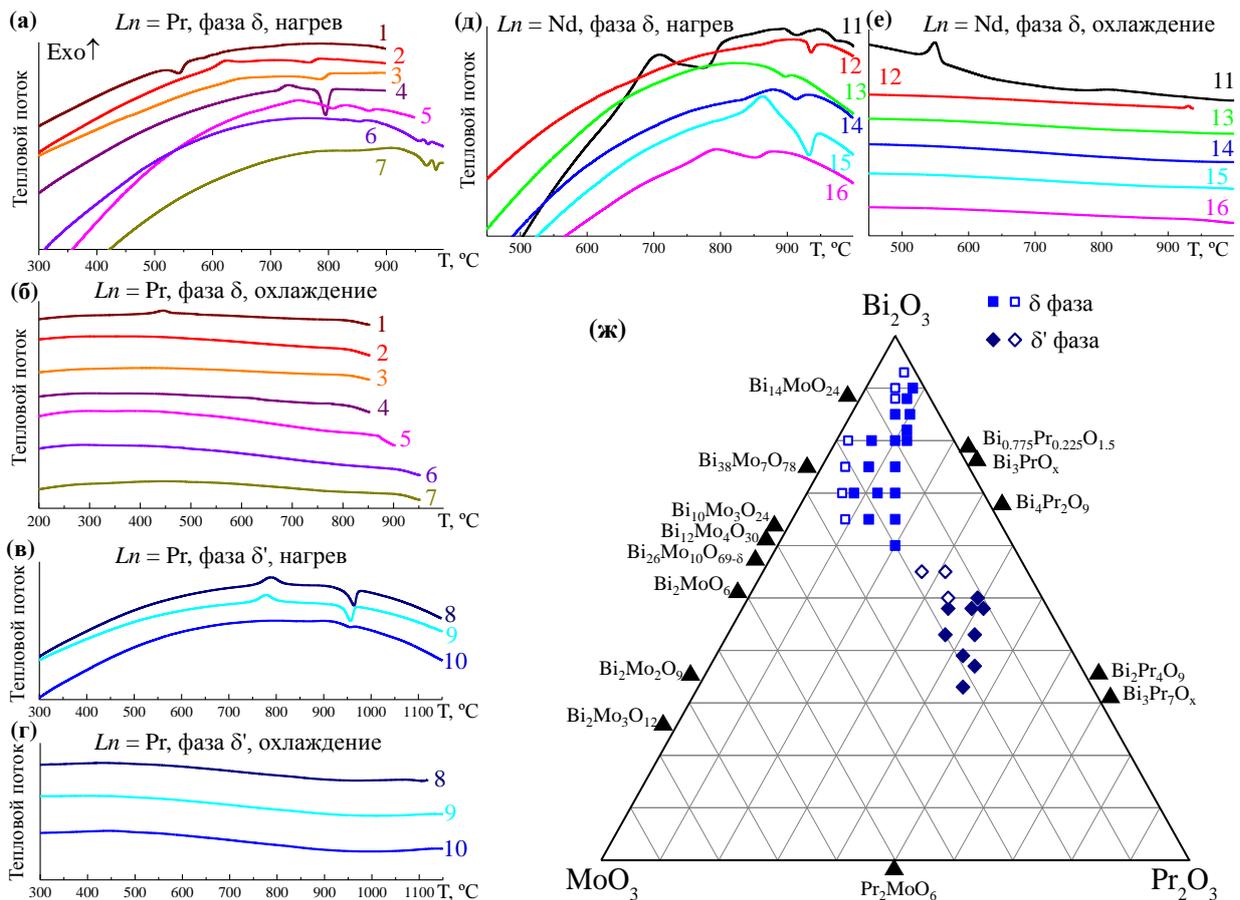


Рисунок 3.34. Кривые ДСК кубических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$, проявляющих термическую нестабильность. **(а, б)** $\text{Ln} = \text{Pr}$, фаза δ : (1) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.93}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{MoO}_3)_{0.02}$, (2) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{MoO}_3)_{0.5}$, (3) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.88}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{MoO}_3)_{0.06}$, (4) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{MoO}_3)_{0.18}$, (5) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.04}(\text{MoO}_3)_{0.21}$, (6) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{MoO}_3)_{0.24}$, (7) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.65}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.09}(\text{MoO}_3)_{0.26}$; **(в, г)** $\text{Ln} = \text{Pr}$, фаза δ' : (8) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.27}(\text{MoO}_3)_{0.18}$, (9) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.31}(\text{MoO}_3)_{0.14}$, (10) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.34}(\text{MoO}_3)_{0.16}$; **(д, е)** $\text{Ln} = \text{Nd}$, фазы δ и δ' : (11) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{MoO}_3)_{0.05}$, (12) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.67}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{MoO}_3)_{0.23}$, (13) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.57}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.43}$, (14) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.6}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.29}(\text{MoO}_3)_{0.11}$, (15) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.6}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.25}(\text{MoO}_3)_{0.15}$, (16) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.67}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.2}(\text{MoO}_3)_{0.13}$. **(ж)** Стабильные (закрытые символы) и метастабильные (открытые символы) кубические образцы в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, по данным ДСК.

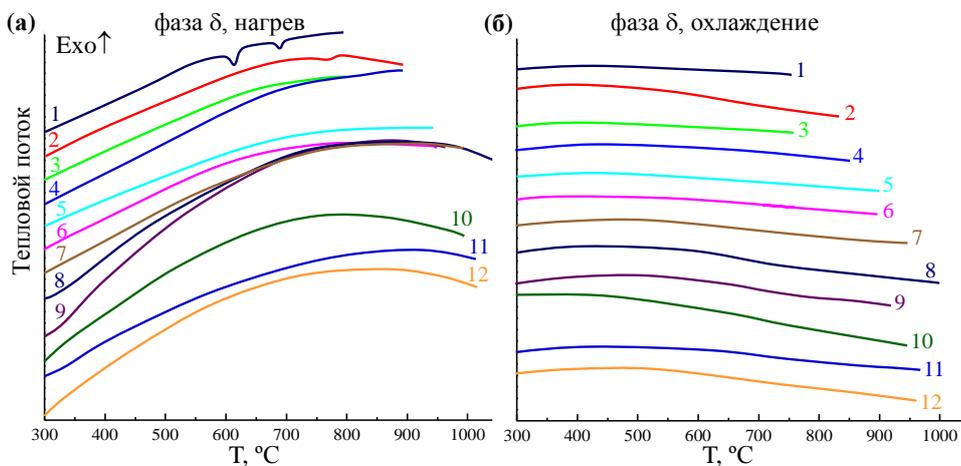


Рисунок 3.35. Кривые ДСК кубических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{La}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$: (1) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.93}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.055}(\text{MoO}_3)_{0.015}$, (2) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.90}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{MoO}_3)_{0.05}$, (3) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.90}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{MoO}_3)_{0.03}$, (4) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.85}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.075}(\text{MoO}_3)_{0.075}$, (5) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.80}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{MoO}_3)_{0.14}$, (6) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.80}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{MoO}_3)_{0.1}$, (7) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{MoO}_3)_{0.17}$, (8) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{MoO}_3)_{0.15}$, (9) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.11}(\text{MoO}_3)_{0.19}$, (10) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.15}(\text{MoO}_3)_{0.15}$, (11) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.65}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.13}(\text{MoO}_3)_{0.22}$, (12) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.65}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.175}(\text{MoO}_3)_{0.175}$.

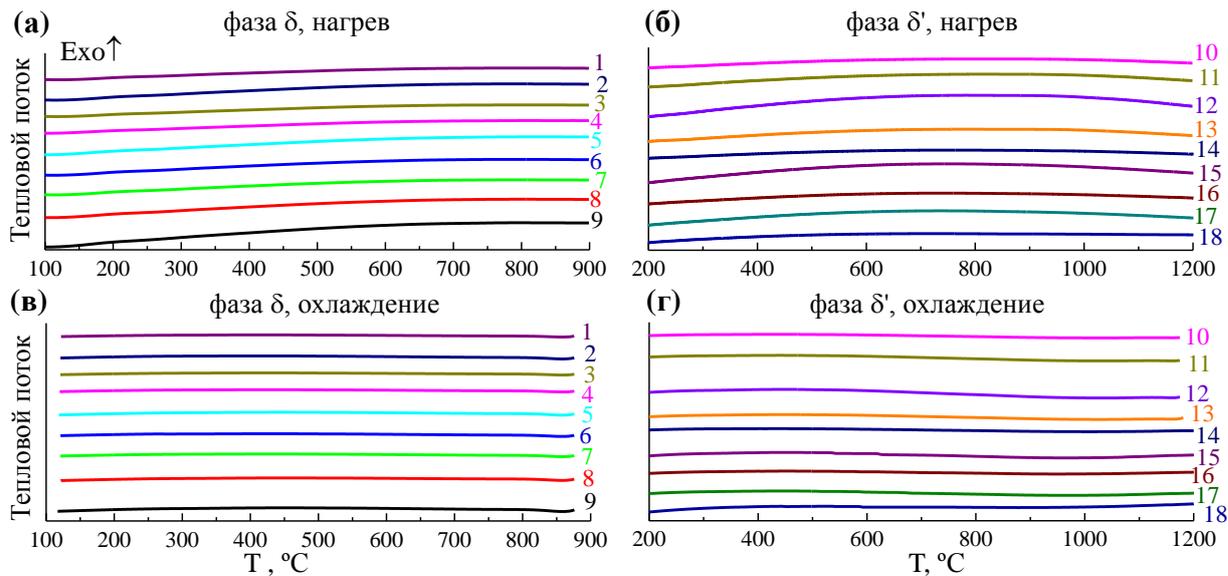


Рисунок 3.36. Кривые ДСК кубических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$, измеренные при нагреве (а, б) и охлаждении (в, г). **(а, в) фаза δ :** (1) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.91}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{WO}_3)_{0.06}$, (2) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{WO}_3)_{0.03}$, (3) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{WO}_3)_{0.05}$, (4) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.88}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{WO}_3)_{0.06}$, (5) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.87}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{WO}_3)_{0.05}$, (6) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.86}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{WO}_3)_{0.07}$, (7) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{WO}_3)_{0.05}$, (8) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.075}(\text{WO}_3)_{0.075}$, (9) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.83}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.085}(\text{WO}_3)_{0.085}$; **(б, г) фаза δ' :** (10) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.52}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.44}(\text{WO}_3)_{0.04}$, (11) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.49}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.44}(\text{WO}_3)_{0.07}$, (12) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.44}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.47}(\text{WO}_3)_{0.09}$, (13) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.44}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.44}(\text{WO}_3)_{0.12}$, (14) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{WO}_3)_{0.16}$, (15) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.35}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.46}(\text{WO}_3)_{0.19}$, (16) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.33}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{WO}_3)_{0.25}$, (17) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.26}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.48}(\text{WO}_3)_{0.26}$, (18) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.2}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.53}(\text{WO}_3)_{0.27}$

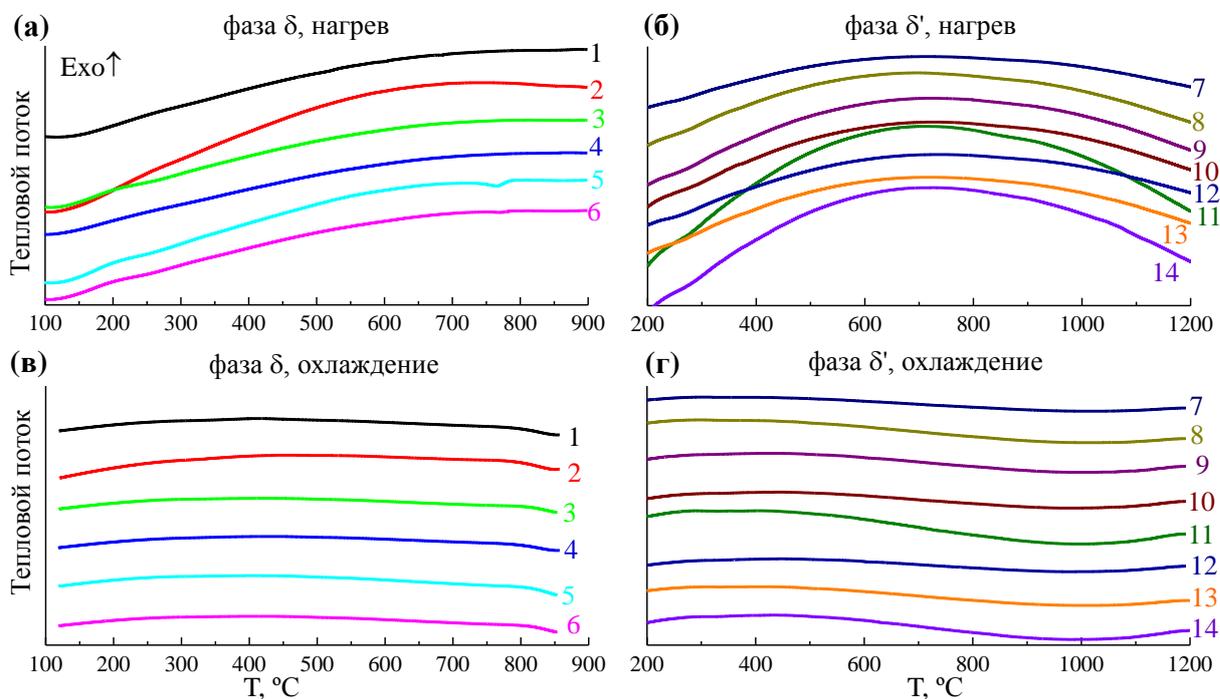


Рисунок 3.37. Кривые ДСК кубических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$, измеренные при нагреве (а, б) и охлаждении (в, г). **(а, в) фаза δ :** (1) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.92}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{WO}_3)_{0.02}$, (2) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.035}(\text{WO}_3)_{0.065}$, (3) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{WO}_3)_{0.02}$, (4) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.87}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.065}(\text{WO}_3)_{0.065}$, (5) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.86}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{WO}_3)_{0.08}$, (6) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.85}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.075}(\text{WO}_3)_{0.075}$; **(б, г) фаза δ' :** (7) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.35}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.45}(\text{WO}_3)_{0.2}$, (8) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.35}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.48}(\text{WO}_3)_{0.17}$, (9) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.3}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.44}(\text{WO}_3)_{0.26}$, (10) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.3}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.48}(\text{WO}_3)_{0.22}$, (11) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.26}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.48}(\text{WO}_3)_{0.26}$, (12) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.25}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.50}(\text{WO}_3)_{0.25}$, (13) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.2}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.53}(\text{WO}_3)_{0.27}$, (14) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.16}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.57}(\text{WO}_3)_{0.27}$.

3.2.2. Фазы, образующиеся при высокой концентрации висмута: α - Bi_2O_3 (моноклинная) и β - Bi_2O_3 (тетрагональная)

Кривые ДСК тетрагональных образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$, $\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) со структурой β - Bi_2O_3 приведены на **Рис. 3.38 – 3.40**. Для сравнения на **Рис. 3.38** приведена кривая беспримесного Bi_2O_3 (моноклинная фаза α - Bi_2O_3).

Соединения демонстрируют сложный полиморфизм. При нагреве беспримесный Bi_2O_3 претерпевает единственный фазовый переход $\alpha \rightarrow \delta$ из моноклинной в кубическую фазу при температуре 724 °С, что хорошо согласуется с литературными данными. При охлаждении у Bi_2O_3 наблюдается три фазовых перехода: $\delta \rightarrow \gamma$ (661 °С) между двумя кубическими фазами, $\gamma \rightarrow \beta$ (623 °С) из кубической в тетрагональную фазу и $\beta \rightarrow \alpha$ (474 °С) между фазами с тетрагональной и моноклинной симметрией [3, 114, 334].

В большинстве соединений $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ со структурой β - Bi_2O_3 независимо от типа содопантов $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ и $\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$ на кривых ДСК при нагреве наблюдается не один, как в фазе α - Bi_2O_3 , а два интенсивных эндотермических пика ДСК, соответствующие фазовым переходам. Температура пиков (600 – 635 °С и 690 – 715 °С) слабо зависит от типа содопантов (**Рис. 3.38 – 3.40**) и почти не изменяется при изменении скорости нагрева образцов (**Рис. 3.41**). Температура пиков понижается при уменьшении концентрации висмута и приближении составов к области формирования кубической фазы δ . Высокотемпературный пик повторяет фазовый переход $\alpha \rightarrow \delta$ беспримесного Bi_2O_3 , и было сделано предположение о том, что два фазовых перехода при нагреве образцов со структурой β - Bi_2O_3 – это переход $\beta \rightarrow \alpha$ из тетрагональной в моноклинную фазу (600 – 630 °С) и переход $\alpha \rightarrow \delta$ из моноклинной в кубическую фазу (690 – 715 °С). При охлаждении в образцах наблюдается единственный экзотермический пик, соответствующий фазовому переходу $\delta \rightarrow \beta$ (460 – 560 °С) из высокотемпературной кубической в тетрагональную фазу.

Подобное явление понижения симметрии при нагреве не является уникальной особенностью исследуемых соединений. Например, в закаленных или некоторых допированных соединениях со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ при их нагреве также наблюдалось понижение симметрии при фазовом переходе из метастабильной кубической фазы $\beta_{\text{ms}}\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в стабильную моноклинную фазу $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (**п. 6.2**). Можно полагать, что, как и кубическая фаза $\beta_{\text{ms}}\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, тетрагональная фаза β - Bi_2O_3 , по-видимому, является при комнатной температуре метастабильной. Но в таком случае фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$ должен быть необратимым, и это действительно подтверждается данными ДСК.

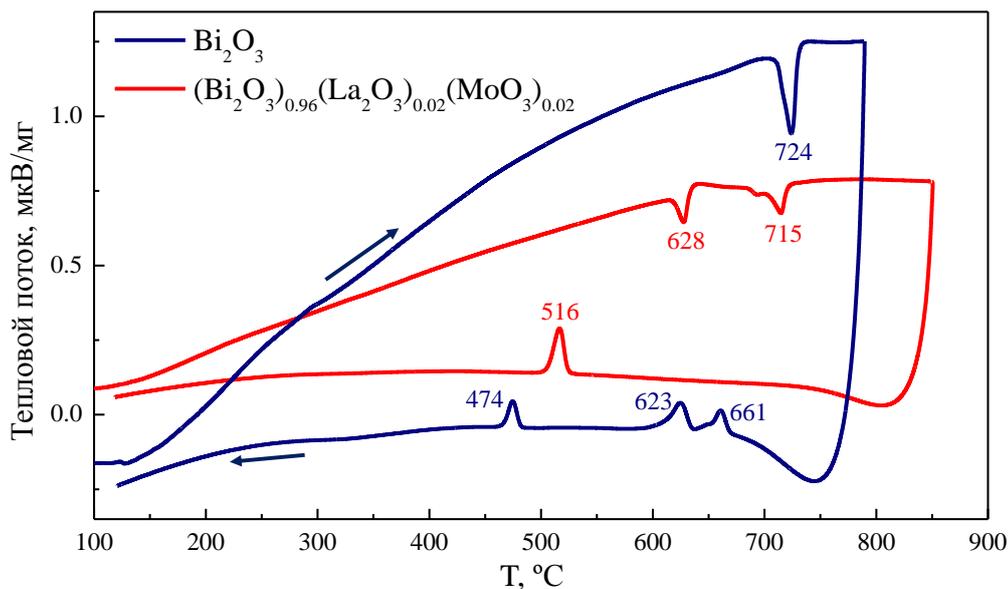


Рисунок 3.38. Кривые ДСК беспримесного Bi_2O_3 (фаза α) и тетрагонального образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{MoO}_3)_{0.02}$ (фаза β), измеренные при нагреве и охлаждении. Стрелки показывают направление изменения температуры. Цифрами показаны температуры фазовых переходов [°C].

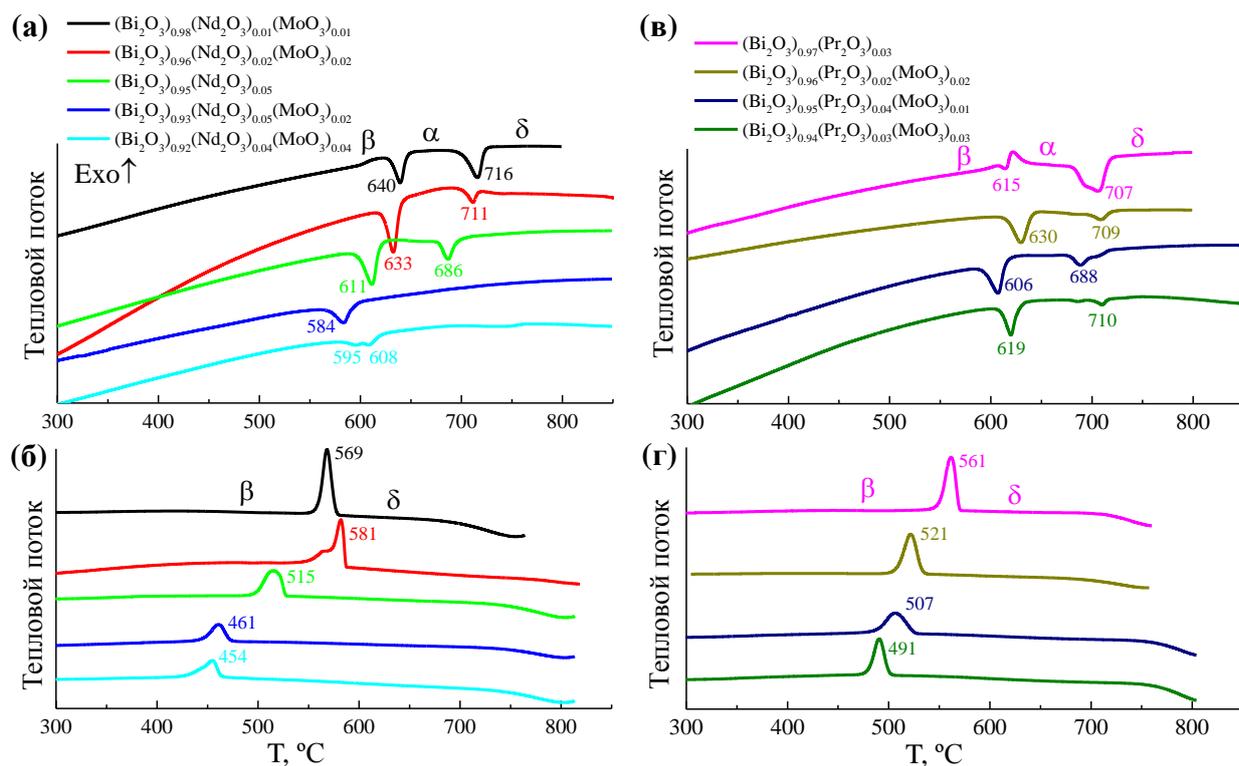


Рисунок 3.39. Кривые ДСК тетрагональных (фаза β) образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$, измеренные при нагреве (а, в) и охлаждении (б, г). (а, б) $\text{Ln} = \text{Nd}$, (в, г) $\text{Ln} = \text{Pr}$. Цифрами показаны температуры фазовых переходов [°C].

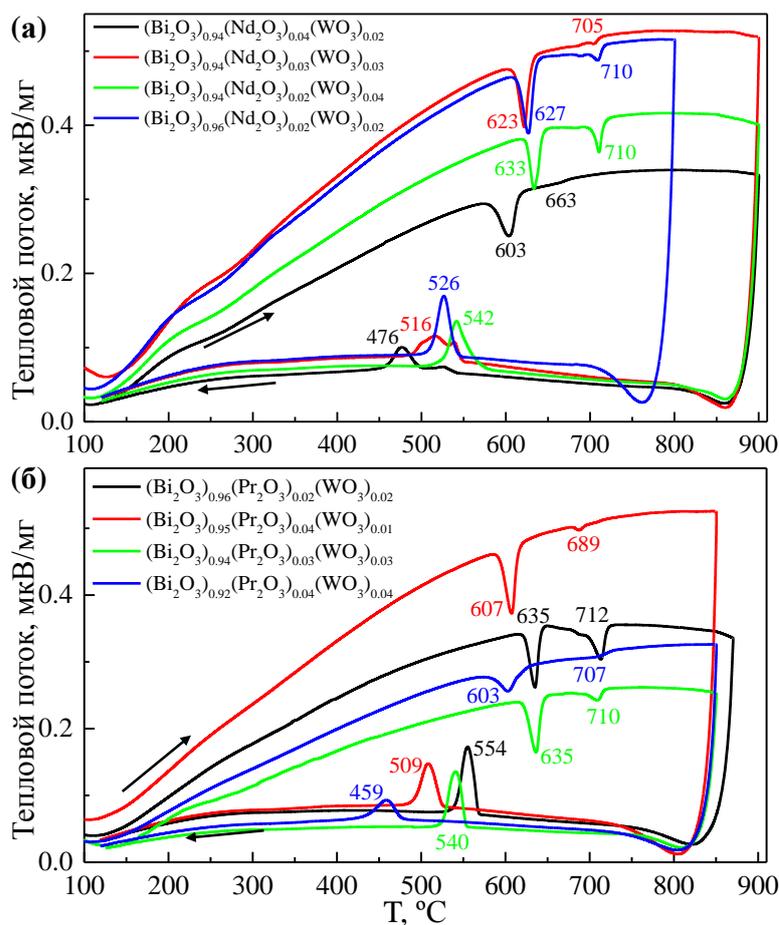


Рисунок 3.40. Кривые ДСК тетрагональных (фаза β) образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$, измеренные при нагреве и охлаждении. (а) $\text{Ln} = \text{Nd}$, (б) $\text{Ln} = \text{Pr}$. Стрелки показывают направление изменения температуры. Цифрами показаны температуры фазовых переходов [°C].

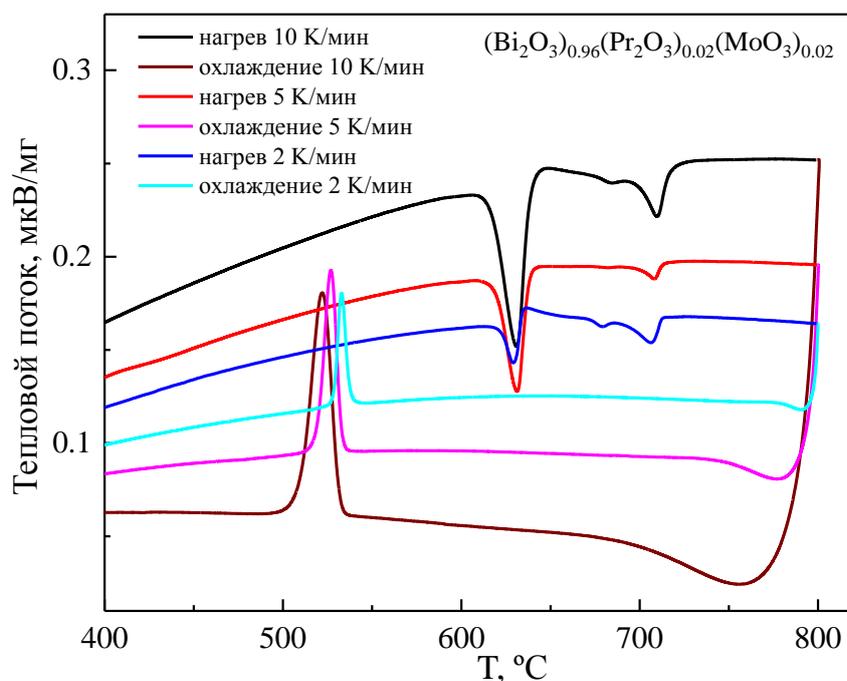


Рисунок 3.41. Кривые ДСК тетрагонального (фаза β) образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{MoO}_3)_{0.02}$, измеренные с различной скоростью нагрева и охлаждения.

С целью проверки необратимого характера фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha$ был исследован тетрагональный образец $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{MoO}_3)_{0.02}$, который нагревался в камере калориметра до различных температур (Рис. 3.42). Обнаружено, что при нагреве образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{MoO}_3)_{0.02}$ до температуры 660 °С, находящейся между двумя фазовыми переходами $\beta \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \delta$, эндотермический пик ДСК, связанный с переходом $\beta \rightarrow \alpha$ наблюдается при нагреве, но при охлаждении пики ДСК отсутствуют (Рис. 3.42, кривые 3 и 4). При последующем нагреве того же образца до температуры 800 °С (Рис. 3.42, кривая 5) в образцах нет перехода $\beta \rightarrow \alpha$, образец претерпевает единственный переход $\alpha \rightarrow \delta$, идентично тому, что наблюдалось в беспримесном Bi_2O_3 . При охлаждении от 800 °С в образцах происходит фазовый переход $\delta \rightarrow \beta$, после чего образец снова становится тетрагональным, изоструктурным фазе $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Рис. 3.42, кривая 6). РФА образцов, нагретых и охлажденных (медленно или закалкой) от температуры 690 °С подтвердил, что в промежуточной области температур между двумя фазовыми переходами $\beta \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \delta$ действительно формируется моноклинная фаза $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Рис. 3.43, 3.44). Кубическая фаза δ при комнатной температуре не была получена, даже закаленные от 800 °С образцы по данным РФА оставались тетрагональными (Рис. 3.44, кривая 3).

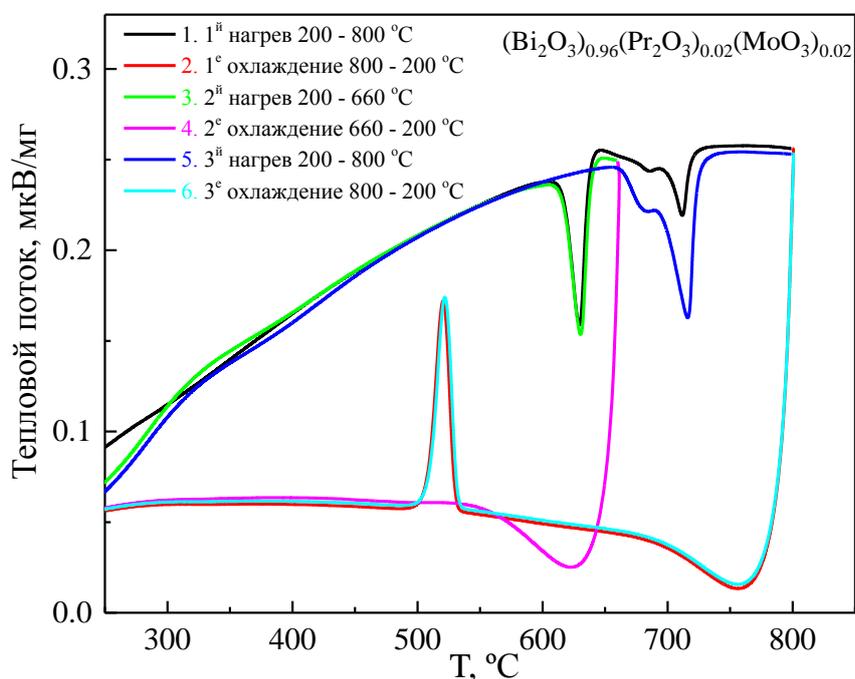


Рисунок 3.42. Кривые ДСК тетрагонального (фаза β) образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{MoO}_3)_{0.02}$, измеренные при нагреве и охлаждении в различных температурных диапазонах.

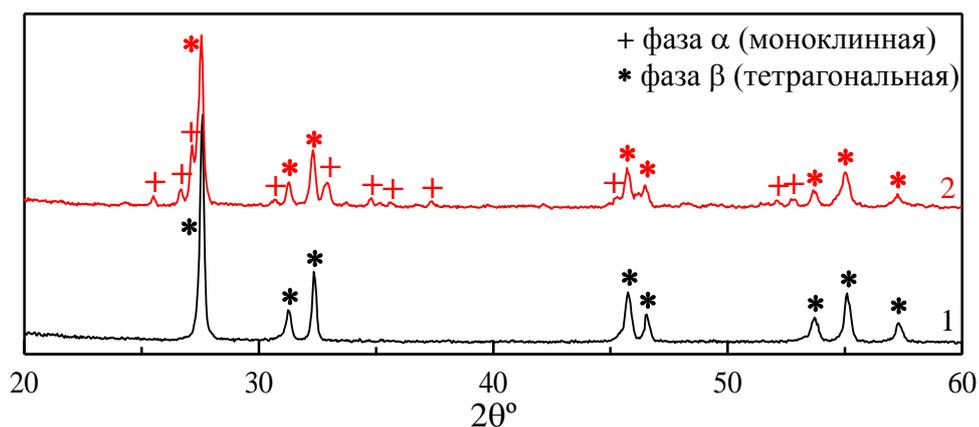


Рисунок 3.43. Рентгеновские дифрактограммы образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{MoO}_3)_{0.02}$: (1) - медленно охлажденного от $800\text{ }^\circ\text{C}$ до комнатной температуры; (2) - охлажденного закалкой от $690\text{ }^\circ\text{C}$. Основные рефлексы моноклинной α и тетрагональной β фаз обозначены символами + и *.

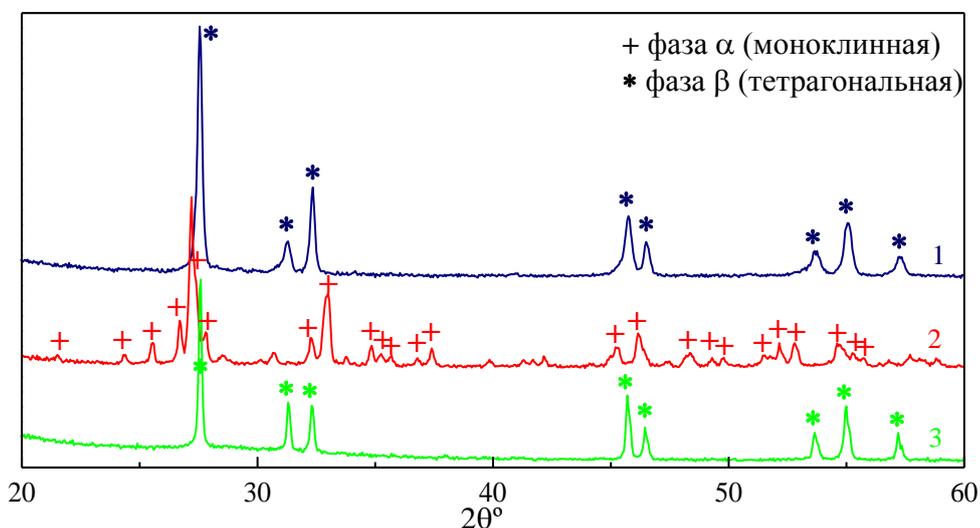


Рисунок 3.44. Рентгеновские дифрактограммы образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{MoO}_3)_{0.02}$: (1) - образец, медленно охлажденный от $820\text{ }^\circ\text{C}$ до комнатной температуры; (2) - образец, охлажденный закалкой от $690\text{ }^\circ\text{C}$; (3) - образец, охлажденный закалкой от $820\text{ }^\circ\text{C}$. Основные рефлексы моноклинной α и тетрагональной β фаз обозначены символами + и *.

Отметим, что полиморфизм тетрагональных соединений в фазе $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ может быть более сложным. Для ряда соединений, например, для образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{MoO}_3)_{0.02}$ при нагреве наблюдаются не два, а три фазовых перехода, сопровождающихся эндотермическими пиками ДСК (**Рис. 3.41**). При охлаждении фазовый переход один, из кубической в тетрагональную фазу.

В некоторых образцах при нагреве и охлаждении наблюдался единственный фазовый переход $\beta \leftrightarrow \delta$ (**Рис. 3.39**, образец $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.93}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{MoO}_3)_{0.02}$), без появления промежуточных низкосимметричных фаз.

3.2.3. Фазы типа $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$ и $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$, образующиеся при высокой концентрации висмута

Полиморфизм псевдотетрагональных (тип $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$) соединений $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) зависит от состава образцов. При нагреве образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{WO}_3)_{0.08}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) с высоким содержанием висмута и вольфрама на кривых ДСК наблюдаются три эндотермических пика, сопровождающих фазовые переходы в образцах и один экзотермический пик при охлаждении (**Рис. 3.45**). В остальных образцах с $0.87 \leq x \leq 0.91$ на кривых ДСК при нагреве наблюдаются 2 фазовых перехода, а при охлаждении один единственный фазовый переход. При понижении концентрации висмута до $x = 0.85$ у псевдотетрагональных соединений со структурой $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$ наблюдается только один обратимый фазовый переход вблизи 800°C при нагреве и 600°C при охлаждении. Таким образом, оказалось, что количество фазовых переходов в соединениях $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ со структурой $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$ уменьшается по мере уменьшения содержания висмута. Полученные хорошо соотносятся с данными работ [21, 45], связанных с аналогичным вольфрамом, $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$. В работе [45] для беспримесного $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$ в области температур $600 - 800^\circ\text{C}$ был найден единственный обратимый фазовый переход между тетрагональной и кубической фазами. В работе [21] по изучению полиморфизма твердых растворов $\text{Bi}_{14}\text{W}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{24-3x/2}$ было показано, что добавление даже небольшого количества примеси способствует усложнению полиморфизма твердых растворов на основе $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$ и появлению многочисленных фазовых переходов при нагреве образца. Возникающие при нагреве промежуточные фазы имеют по данным [21] более низкую симметрию по сравнению с псевдотетрагональной структурой $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$. Высокотемпературная фаза является кубической ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$).

Аналогичная картина наблюдается для ромбоэдрических соединений со структурой $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ (**Рис. 3.46**). Для составов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ с $x = 0.9 - 0.92$ при нагреве в образцах наблюдаются два фазовых перехода при температурах $590 - 640^\circ\text{C}$ и $700 - 750^\circ\text{C}$, а также один переход при охлаждении вблизи $500 - 550^\circ\text{C}$. В образце $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.2}$ разница в температурах между двумя переходами резко сокращается, а в работе [125] для составов $\text{Bi}_{0.775}\text{Ln}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$) был обнаружен единственный обратимый фазовый переход между ромбоэдрической фазой и высокотемпературной кубической фазой $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

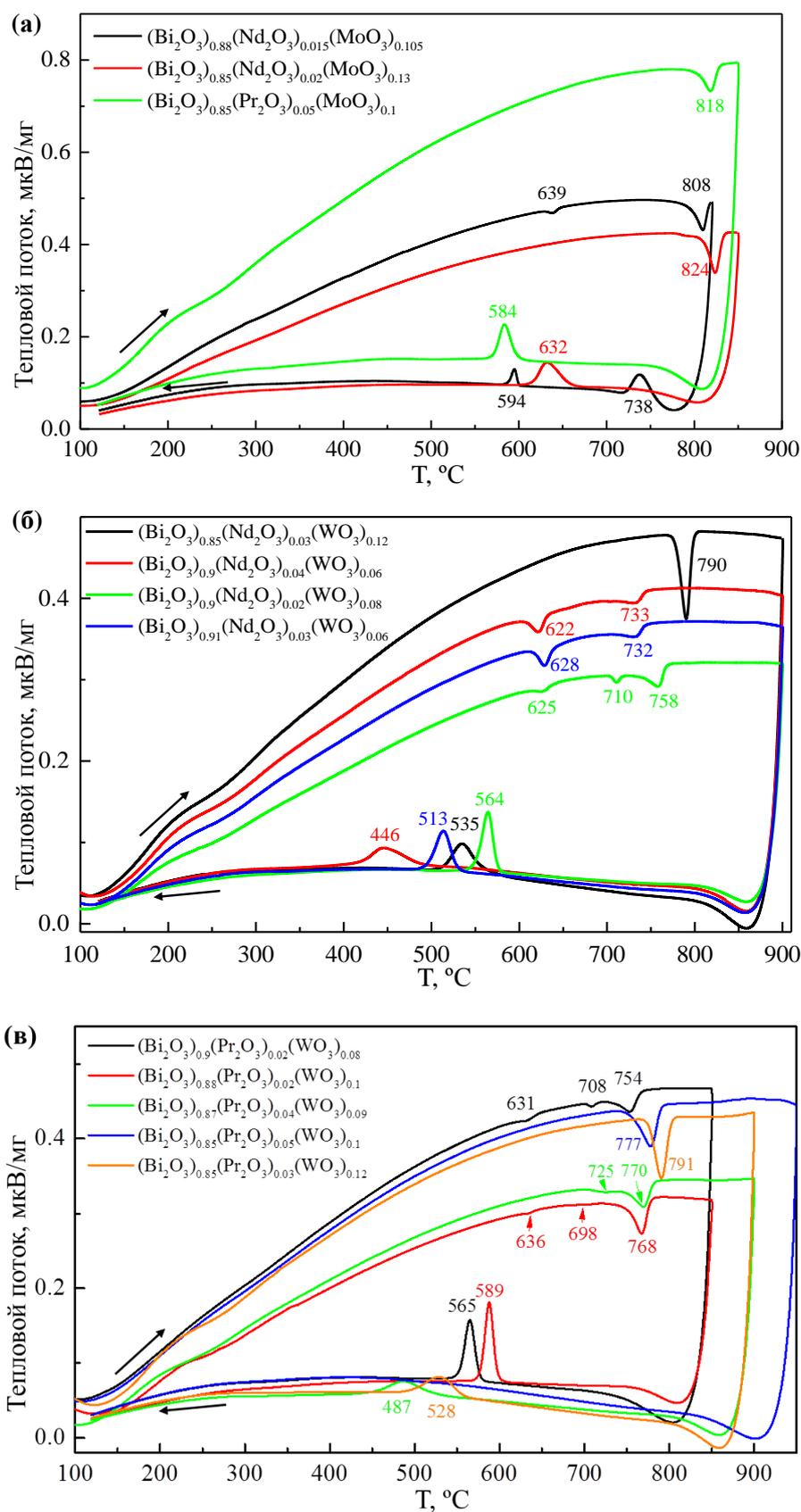


Рисунок 3.45. Кривые ДСК образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ с тетрагональной структурой типа $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$, измеренные при нагреве и охлаждении. (а) $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}$ (б) $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Me} = \text{W}$, (в) $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Me} = \text{W}$. Черные стрелки показывают направление изменения температуры. Цифрами показаны температуры фазовых переходов [°C].

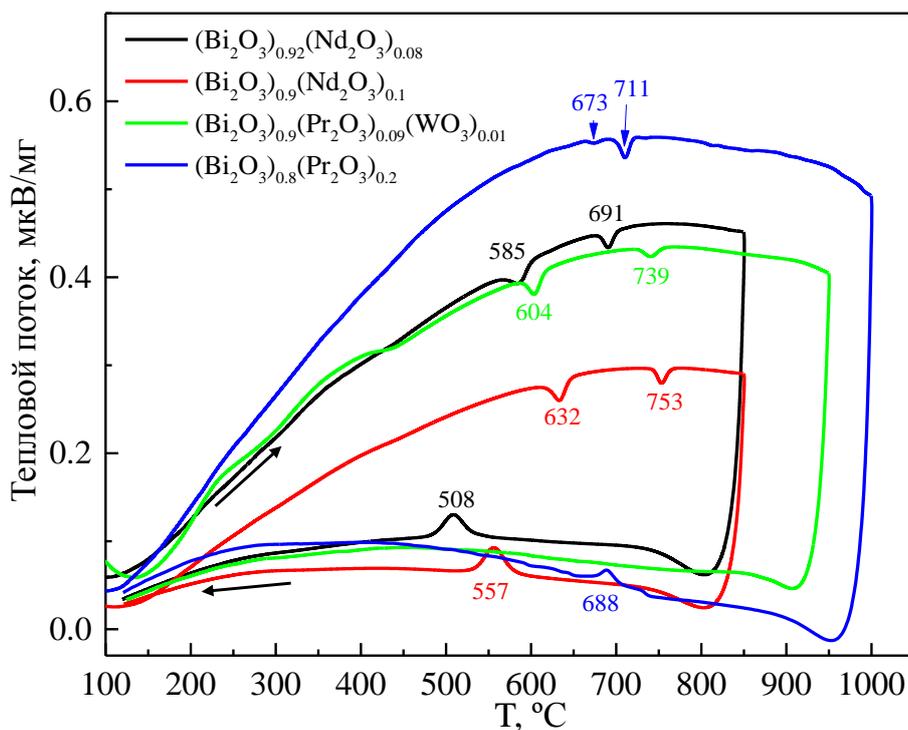


Рисунок 3.46. Кривые ДСК образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ с ромбоэдрической структурой типа $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$, измеренные при нагреве и охлаждении. Черные стрелки показывают направление изменения температуры. Цифрами показаны температуры фазовых переходов [°C].

Можно отметить несомненное сходство полиморфизма ромбоэдрических (структура $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$), псевдотетрагональных (структура $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$) образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ и тетрагональных соединений в фазе $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Малое количество введенных примесей еще не способно к стабилизации высокотемпературной структурно разупорядоченной кубической фазы при комнатной температуре. Однако их добавление уже усложняет упорядочение атомов и способствует формированию при комнатной температуре метастабильных фаз с повышенной симметрией (тетрагональных, псевдотетрагональных, ромбоэдрических). Указанные метастабильные фазы переходят в низкосимметричную стабильную моноклинную фазу $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ только при нагреве.

3.2.4. Тетрагональная фаза $\beta'\text{-Bi}_2\text{O}_3$

В тетрагональных образцах $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) со структурой $\beta'\text{-Bi}_2\text{O}_3$, формирующихся в системах с молибденом при пониженном содержании висмута, на кривых ДСК наблюдается один эндотермический пик при нагреве и один экзотермический пик при охлаждении (**Рис. 3.47**). РФА образцов, закаленных от различных температур показал, что при высоких температурах в образцах формируется кубическая фаза $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (**Рис. 3.48**).

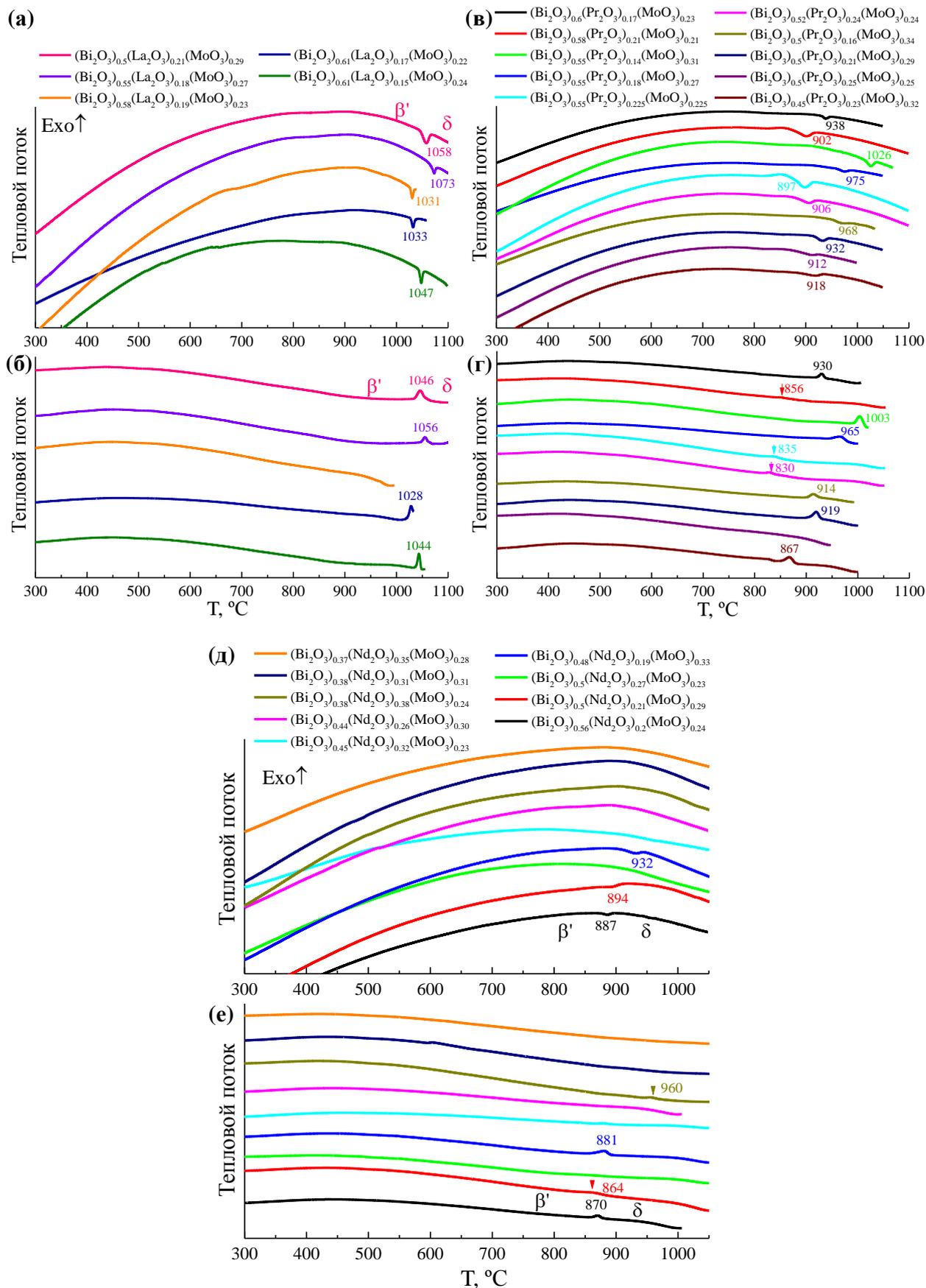


Рисунок 3.47. Кривые ДСК тетрагональных (фаза β') образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$, измеренные при нагреве (а, в, д) и охлаждении (б, г, е). (а, б) $\text{Ln} = \text{La}$, (в, г) $\text{Ln} = \text{Pr}$, (д, е) $\text{Ln} = \text{Nd}$. Цифрами показаны температуры фазовых переходов [°C].

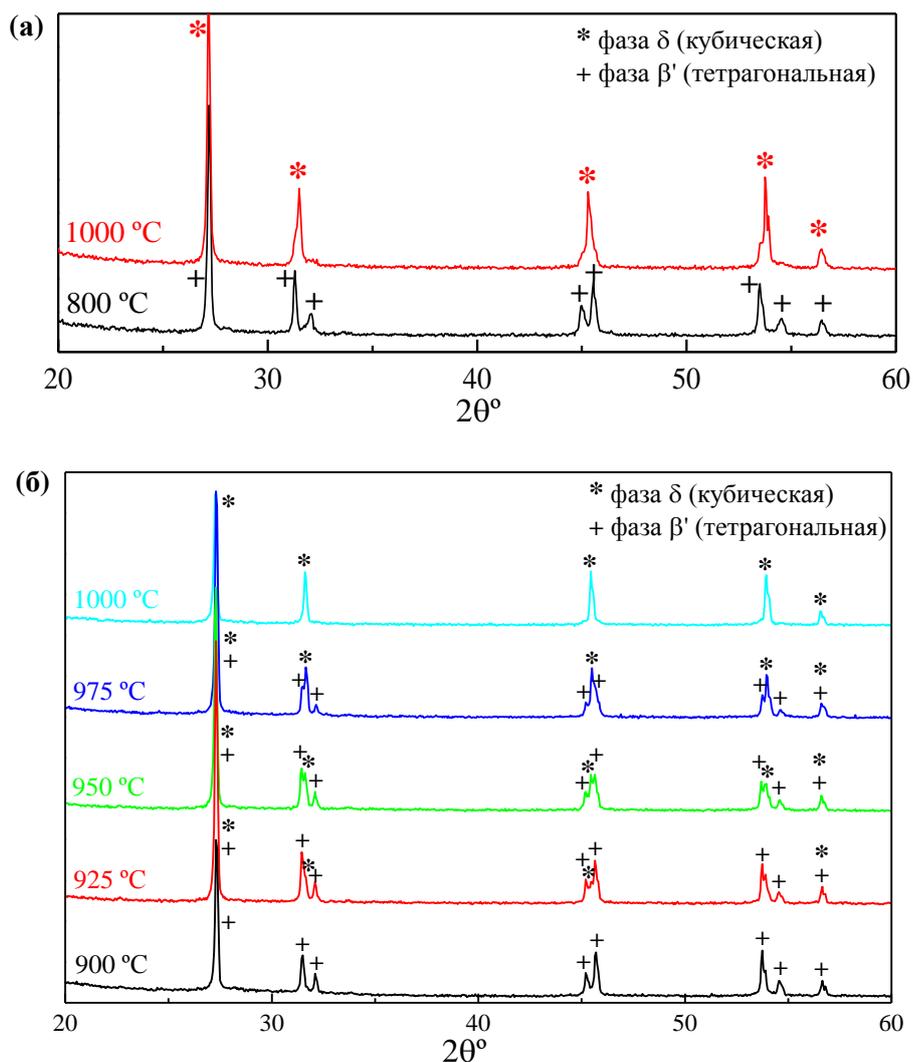


Рисунок 3.48. Рентгеновские дифрактограммы тетрагональных (фаза β') образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0.25}(\text{MoO}_3)_{0.25}$ ($\text{Ln} =$ (а) Pr, (б) Nd), охлажденных закалкой от различных температур. Основные рефлексы фаз β' и δ обозначены символами + и *.

Таким образом, в отличие от тетрагональной фазы $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, демонстрирующей сложный полиморфизм, в образцах со структурой $\beta'\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при нагреве и охлаждении происходит единственный обратимый фазовый переход $\beta' \leftrightarrow \delta$. В образцах с $\text{Ln} = \text{Nd}$ аномалии ДСК переходе $\beta' \leftrightarrow \delta$ имеют слабую интенсивность и в ряде образцов не наблюдаются, однако существование этого перехода подтверждается рентгеновскими данными, полученными от закаленных образцов (**Рис. 3.48б**).

Температура фазового перехода $\beta' \leftrightarrow \delta$ зависит от состава образца и в целом уменьшается при приближении составов к области формирования кубической фазы δ . Температура фазового перехода $\beta' \leftrightarrow \delta$ понижается при уменьшении ионного радиуса лантаноида (1000 – 1070 °C для $\text{Ln} = \text{La}$, 900 – 1030 °C для $\text{Ln} = \text{Pr}$, 820 – 1000 °C для $\text{Ln} = \text{Nd}$, при нагреве).

3.2.5. Тетрагональная фаза типа $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$

Порошковые рентгеновские дифрактограммы твердых растворов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{WO}_3)_{0.24}$ и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{WO}_3)_{0.23}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$) на основе $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ близки по своему виду к дифрактограммам кубических фаз (Рис. 3.11г, 3.14в). Однако ДСК выявила у этих образцов существование обратимого фазового перехода вблизи 900°C при нагреве и $700 - 800^\circ\text{C}$ при охлаждении (Рис. 3.49), что указывает на более низкую симметрию. Результаты хорошо согласуются с данными работ [13, 41], где показано, что соединение $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ является тетрагональным (пр. гр. $I4_1/a$), а также с данными работы [42], в которой для беспримесного соединения $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ был обнаружен обратимый фазовый переход между тетрагональной (Пр. гр. $I4_1$) и кубической $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Пр. гр. $Fm-3m$) фазами. Наблюдается небольшое увеличение температуры фазового перехода по мере повышения содержания празеодима и неодима в образце.

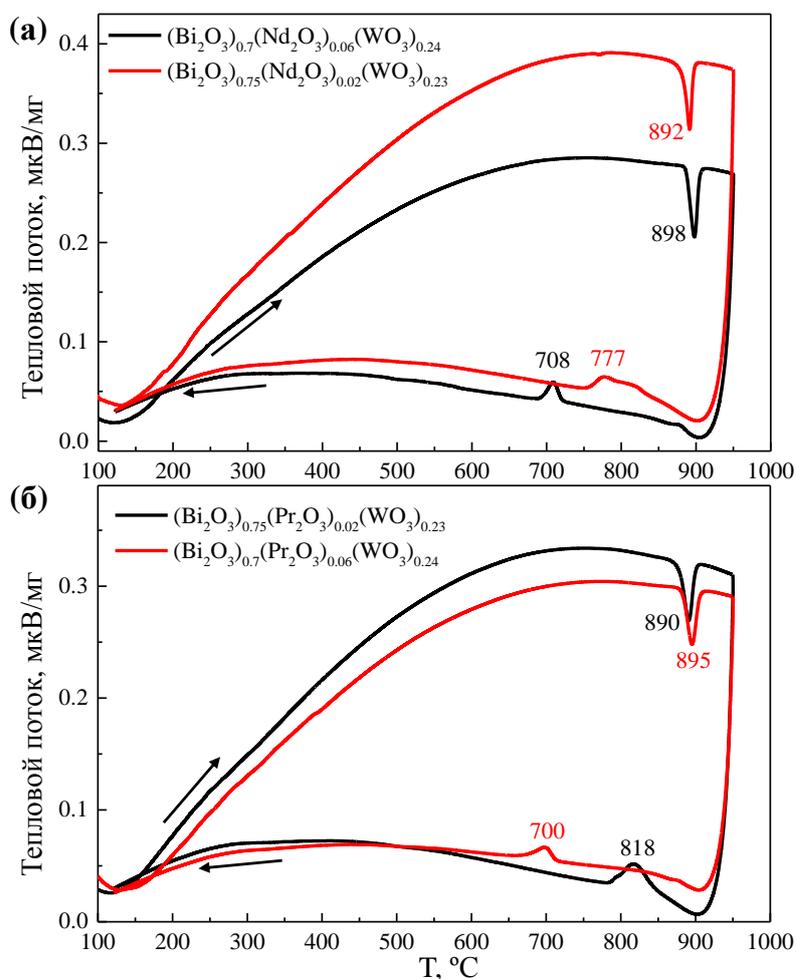


Рисунок 3.49. Кривые ДСК тетрагональных образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ со структурой типа $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$, измеренные при нагреве и охлаждении. (а) $\text{Ln} = \text{Nd}$, (б) $\text{Ln} = \text{Pr}$. Цифрами показаны температуры фазовых переходов [$^\circ\text{C}$].

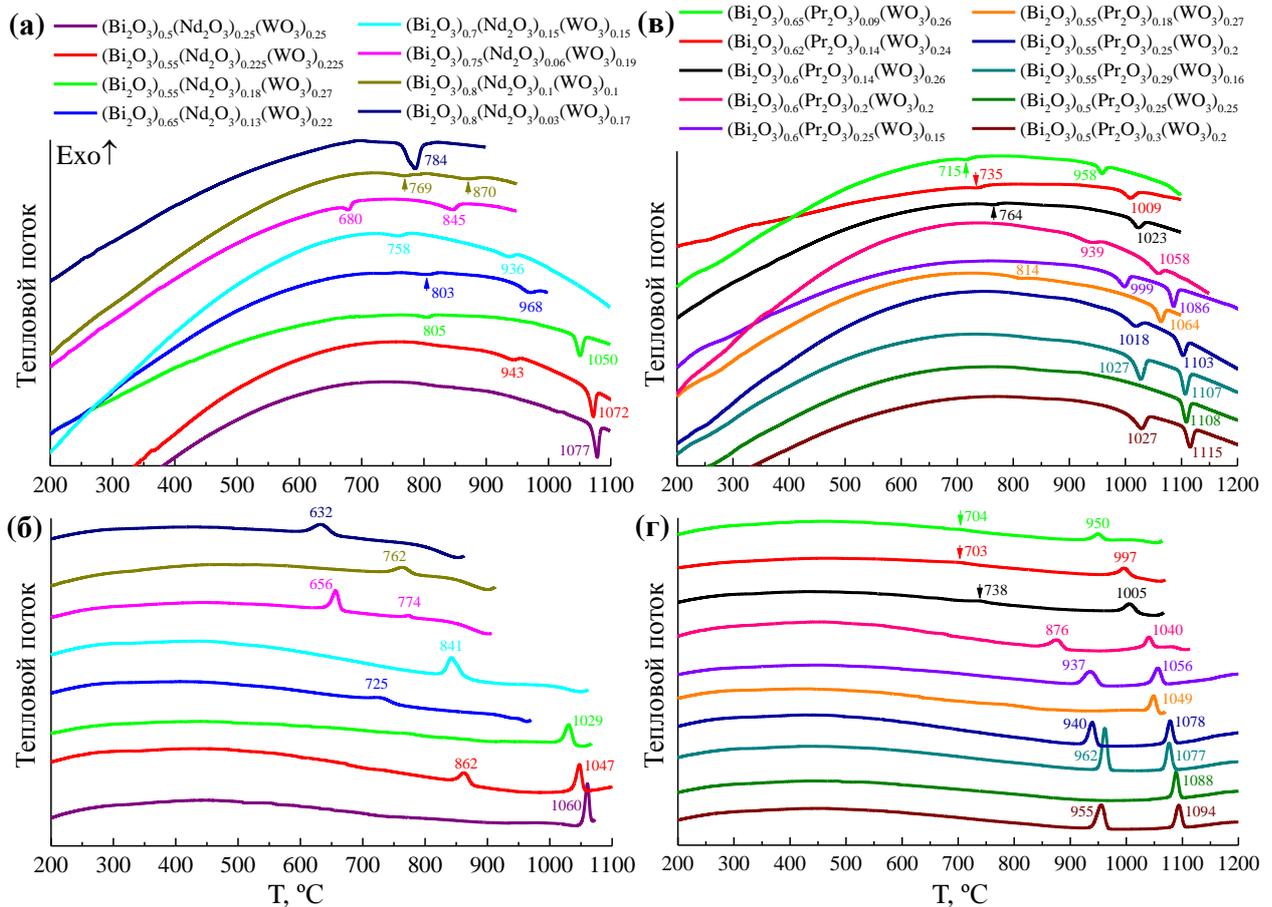


Рисунок 3.50. Кривые ДСК моноклинных образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ со структурой типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ измеренные при нагреве (а, в) и охлаждении (б, г). (а, б) $\text{Ln} = \text{Nd}$, (в, г) $\text{Ln} = \text{Pr}$. Цифрами показаны температуры фазовых переходов [°C].

3.2.6. Моноклинные соединения типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$, ромбоэдрические соединения типа $\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$

Для соединений $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$) с моноклинной структурой типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ в большинстве случаев на кривых ДСК наблюдаются два обратимых фазовых перехода (Рис. 3.50), что хорошо согласуется с результатами работы [20], где для соединения $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ был обнаружен подобный полиморфизм. Температура фазовых переходов повышается по мере понижения концентрации висмута и увеличения содержания лантаноида от 680 и 845 °C ($(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{WO}_3)_{0.19}$, нагрев) до 1027 и 1115 °C ($(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.3}(\text{WO}_3)_{0.2}$, нагрев). Для соединений с празеодимом температуры фазовых переходов в целом выше, чем для неодим-содержащих соединений. Низкотемпературный фазовый переход при охлаждении слабо проявляется на кривых ДСК и в ряде случаев может возникнуть ощущение, того, что ситуация с полиморфизмом соединений типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ подобна полиморфизму соединений в фазе $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ где низкотемпературный фазовый переход необратим и является следствием дегградации тетрагональной структуры до менее симметричной фазы. Однако проведенные исследования показали, что в отличие от

образцов в фазе $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ низкотемпературный переход в соединениях со структурой $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ является обратимым. Аномалия ДСК, связанная с этим переходом, в ряде образцов имеет малую интенсивность, но воспроизводится на кривых ДСК при нагреве и охлаждении независимо от прохождения высокотемпературного перехода (Рис. 3.51). Рентгеновская дифракция показала, что низкотемпературная низкосимметричная фаза $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при фазовом переходе не появляется, закалка моноклинных образцов со структурой $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ от температур, находящихся между двумя фазовыми переходами, не привела к значительным изменениям рентгеновской дифрактограммы образцов (Рис. 3.52, кривая 2). Полученный результат согласуется с данными работы [20], согласно которым промежуточная фаза соединений типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ может иметь ромбоэдрическую симметрию, сходную с симметрией фазы при комнатной температуре. Что касается высокотемпературной фазы, то она является кубической флюоритоподобной, подобной фазам δ и δ' , и может быть получена путем закалки образцов выше температуры наиболее высокотемпературного фазового перехода (Рис. 3.52, кривая 3).

Два обратимых фазовых перехода, но при более высоких температурах (1000 - 1200 °С) наблюдаются и для ромбоэдрических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ со структурой $\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$ (Рис. 3.53). Как было упомянуто в п. 3.1.3, ромбоэдрические и моноклинные соединения с низкой концентрацией висмута образуются при похожей деформации исходной кубической элементарной ячейки. Таким образом, наблюдающееся сходство в полиморфизме представляется оправданным.

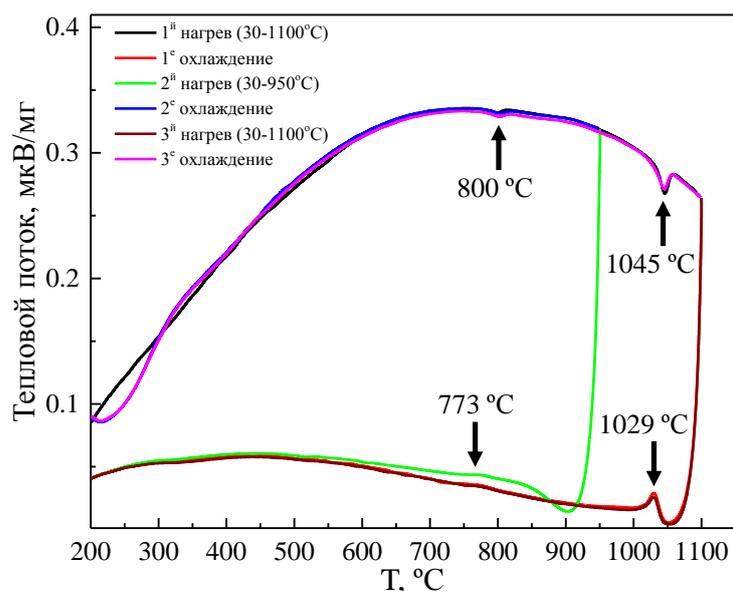


Рисунок 3.51. Кривые ДСК моноклинного образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.18}(\text{WO}_3)_{0.27}$ со структурой типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$, измеренные при нагреве и охлаждении в различных температурных диапазонах. Цифрами показаны температуры фазовых переходов.

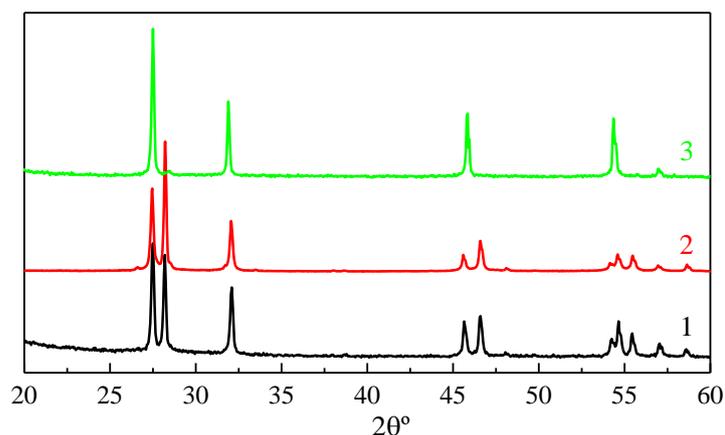


Рисунок 3.52. Рентгеновские дифрактограммы образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.18}(\text{WO}_3)_{0.27}$: (1) - образец, медленно охлажденный от 1100 °С до комнатной температуры; (2) - образец, охлажденный закалкой от 950 °С; (3) - образец, охлажденный закалкой от 1100 °С.

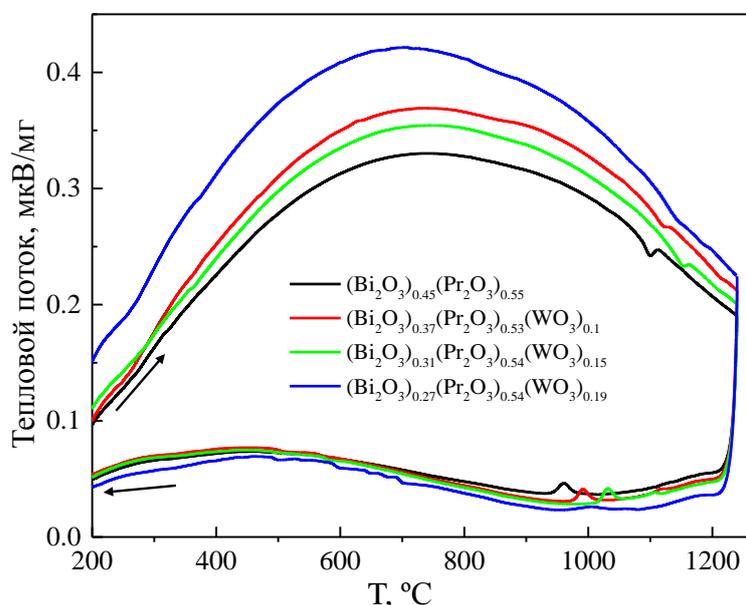


Рисунок 3.53. Кривые ДСК ромбоэдрических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ со структурой типа $\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$, измеренные при нагреве и охлаждении.

3.2.7. Полиморфизм кубических (фазы δ , δ'), тетрагональных (фаза β') и моноклинных (фаза типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$) образцов при длительном обжиге, термическая стабильность

Как следует из п.п. 3.2.1 – 3.2.6 полиморфное поведение различных фаз соединений $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) можно разделить на две группы. К первой группе относятся тетрагональные и ромбоэдрические фазы с высокой концентрацией висмута (фазы β , $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$ -тип, $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ -тип), где количество фазовых переходов при нагреве зависит от состава, а на охлаждение наблюдается единственный фазовый переход. Сложный полиморфизм этих соединений объясняется формированием метастабильных фаз при комнатной температуре, которые при нагреве переходят в более стабильные

низкосимметричные фазы. Ко второй группе относятся фазы с более низким содержанием висмута, для которых, независимо от состава, характерно одинаковое количество фазовых переходов при нагреве и охлаждении (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), либо отсутствие фазовых переходов (кубические фазы δ и δ'). В ряде образцов на границах полей формирования фаз δ и δ' наблюдается метастабильность кубических фаз и сложный полиморфизм при их нагреве (**Рис. 3.34, Рис. 3.35** кривые 1, 2), но большинство кубических, моноклинных и тетрагональных образцов из второй группы являются устойчивыми к термическому воздействию, при нагреве образцов низкосимметричные фазы в них не формируются. Однако такая ситуация справедлива только при непрерывном изменении температуры с конечной заданной скоростью (2 – 10 К/мин), вопрос о термической стабильности описанных выше фаз при более длительном обжиге остается открытым.

О понижении проводимости стабилизированных допированием кубических соединений на основе Bi_2O_3 (фаза δ) вследствие деградации их структуры при длительном отжиге в области 500 – 600 °С сообщалось в работах [9, 15–19]. В связи с этим в настоящей работе была проверена стабильность структуры кубических, моноклинных и тетрагональных образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ при их длительном отжиге. Для этого были выбраны предварительно синтезированные образцы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$, которые по данным ДСК демонстрировали термическую стабильность, то есть на соответствующих кривых ДСК при нагреве и охлаждении отсутствовали аномалии, связанные с деградацией. Образцы были разделены на несколько частей, каждая из которых нагревалась до определенной температуры (300 – 1150 °С), со скоростью 5 К/мин и выдерживалась при заданной температуре в течение 12, 60 или 100 часов, после чего было проведено охлаждение до комнатной температуры со скоростью 5 К/мин. Идентификация фаз проводилась по порошковым рентгеновским дифрактограммам. Соответствующие рентгеновские спектры приведены на **Рис. 3.54, 3.55**.

По данным РФА, при обжиге образцов ниже определенной температуры (600 °С для образцов с молибденом, 300 °С для образцов с вольфрамом) все исследуемые образцы являются стабильными и сохраняют свою структуру независимо от состава и времени выдержки. При повышении температуры обжига некоторые образцы, в основном составы, лежащие ближе к центру полей существования фаз, могут оставаться стабильными даже при длительном отжиге (**Рис. 3.54б, г, ж, 3.55б, в, е, ж**). Для других составов наблюдается деградация (**Рис. 3.54а, в, д, е, 3.55а, г, д**). При этом интересно, что термическая нестабильность образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ проявляется не во всем диапазоне температур, а в ограниченном температурном интервале (интервал нестабильности), выше и ниже этого интервала деградация структуры образцов не происходит.

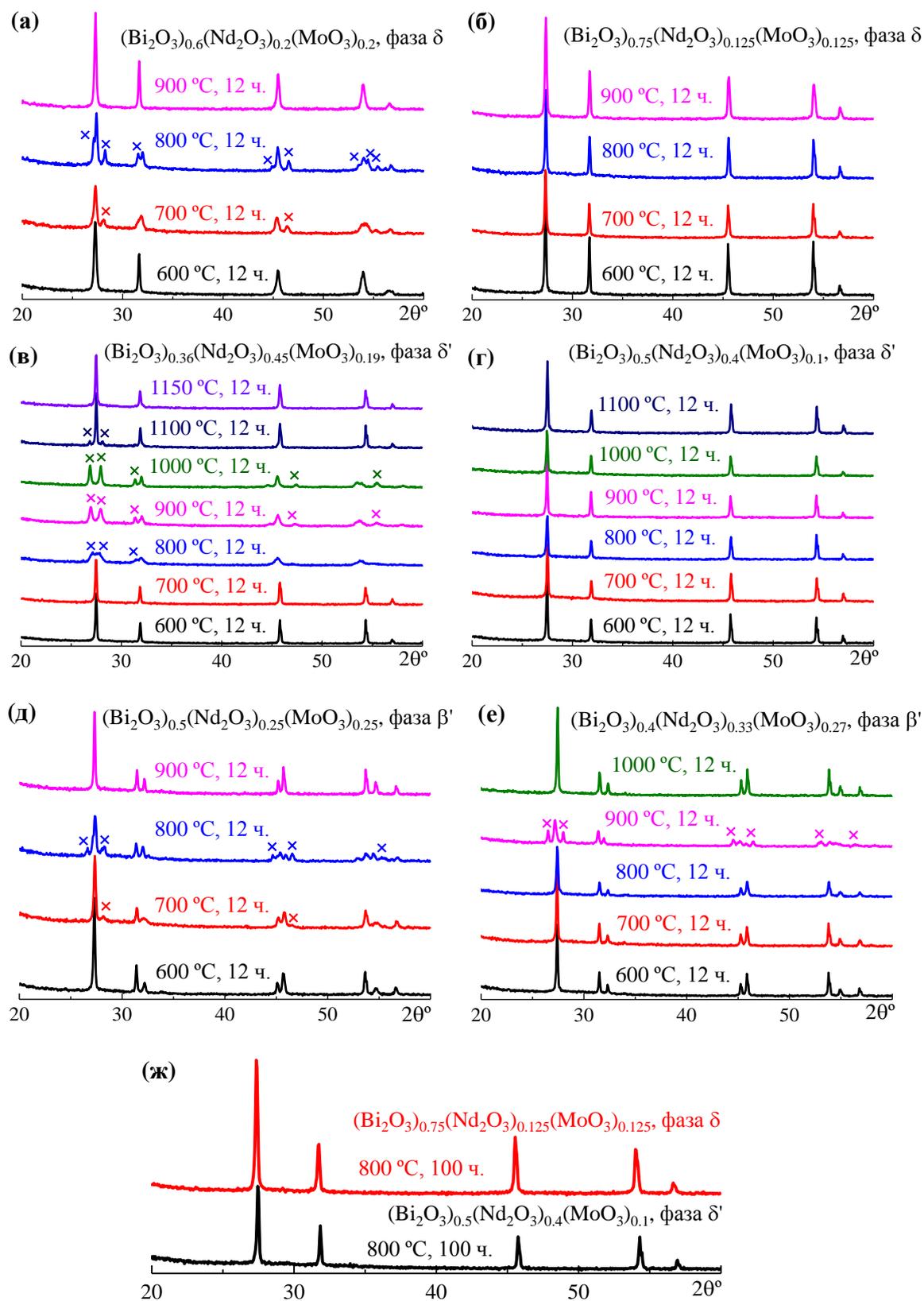


Рисунок 3.54. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ после их длительного обжига при различных температурах. Символами обозначены рентгеновские рефлексы фаз, образующихся при деградации: (*) $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ -тип; (+) фаза $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$; (x) $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ -тип.

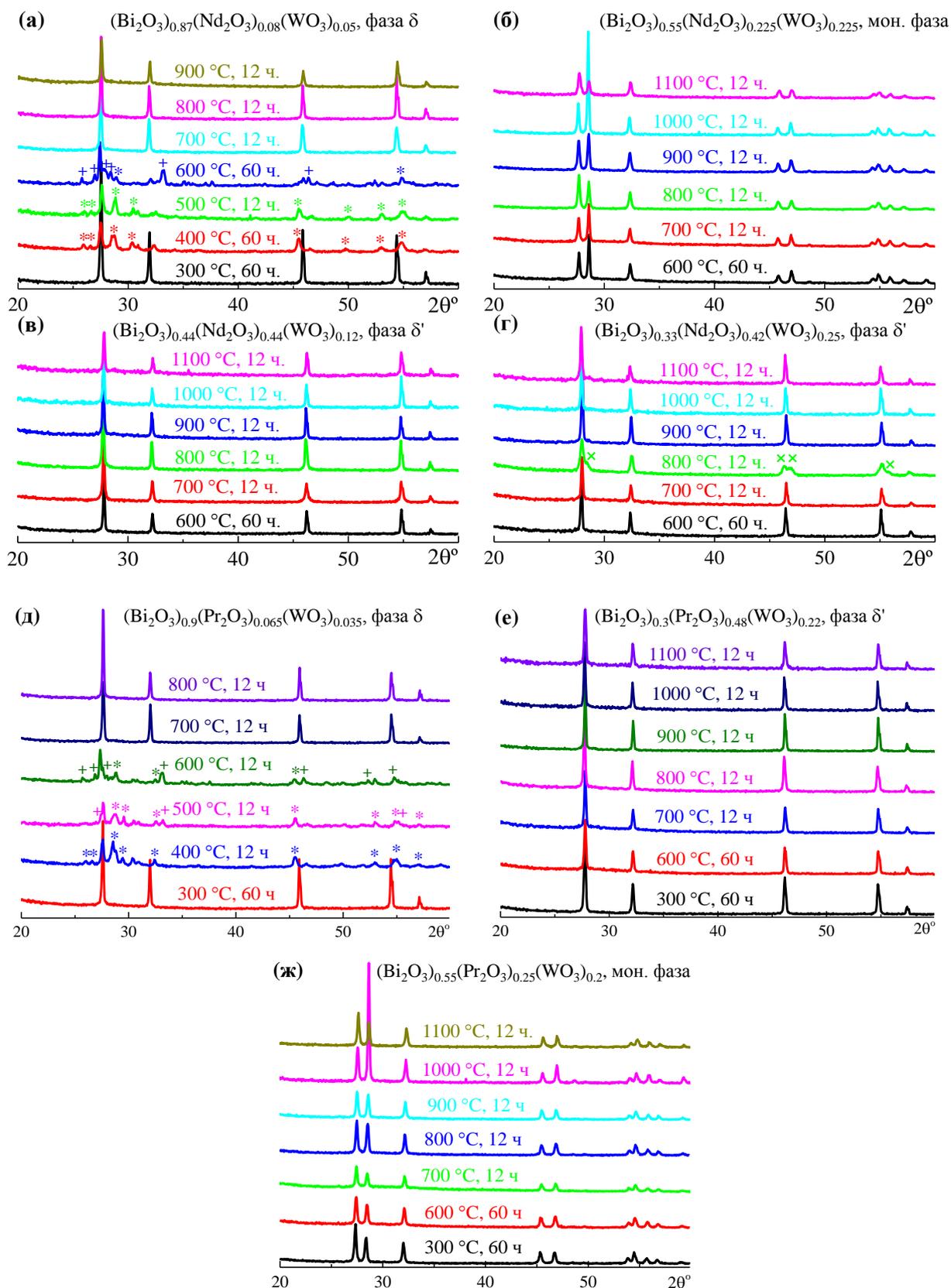


Рисунок 3.55. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) после их длительного обжига при различных температурах. Символами обозначены рентгеновские рефлексы фаз, образующихся при деградации: (*) $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ -тип; (+) фаза $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$; (x) $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ -тип.

Кубические образцы со структурой δ - Bi_2O_3 с вольфрамом ($(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.87}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{WO}_3)_{0.05}$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.065}(\text{WO}_3)_{0.035}$) не проявляют термической стабильности, для них характерны самые низкие температуры начала деградации и широкий интервал нестабильности (400 – 600 °С) (**Рис. 3.55а, д**). Последнее не является удивительным, если учесть сильную ограниченность поля фазы δ - Bi_2O_3 и близость составов к полям метастабильных соединений с тетрагональной (β , $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$ -тип) и ромбоэдрической ($\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ -тип) структурой. При длительном обжиге ниже 300 °С и выше 700 °С указанные образцы сохраняют свою флюоритовую кубическую структуру (**Рис. 3.55а, д**). В интервале 400 – 600 °С наблюдается понижение симметрии, что проявляется в появлении на рентгеновских дифрактограммах линий сначала ромбоэдрической фазы, изоструктурной $\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ (400 – 500 °С), а затем моноклинной фазы α - Bi_2O_3 (600 °С).

Близкая картина наблюдается для кубического образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.6}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.2}(\text{MoO}_3)_{0.2}$ со структурой δ - Bi_2O_3 с молибденом (**Рис. 3.54а**). Деградация образцов здесь происходит при более высоких температурах (700 – 800 °С), чем у вольфрам-содержащих образцов, вероятно, вследствие более низкого содержания висмута. Линии низкосимметричной фазы, проявляющиеся на рентгеновских дифрактограммах деградировавших образцов, соответствуют моноклинной фазе типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$. Кубический образец $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.125}(\text{MoO}_3)_{0.125}$ со структурой δ - Bi_2O_3 , оказался термически стабильным, деградация образца не наблюдалась даже после 100 часов обжига (**Рис. 3.54ж**).

В случае образцов в фазе β' - Bi_2O_3 деградация тетрагональной структуры наблюдается в диапазоне температур 700-900 °С с образованием моноклинной фазы типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ (**Рис. 3.54 д, е**).

В случае кубических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ в фазе δ' - Bi_2O_3 и моноклинных образцов со структурой $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ деградация образцов либо отсутствовала, либо наблюдалась в узком диапазоне температур (образец $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.33}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{WO}_3)_{0.25}$, вблизи 800 °С, **Рис. 3.55г**). Исключение составляет только состав $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.36}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.45}(\text{MoO}_3)_{0.19}$, лежащий на границе поля фазы δ' , демонстрирующий широкий интервал нестабильности 800-1100 °С (**Рис. 3.54в**). Таким образом, оказалось, что понижение содержания Bi_2O_3 в целом способствует улучшению термической стабильности соединений $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$.

Деградация образцов обратима, при нагреве выше температур интервала нестабильности образцы восстанавливают свою первоначальную структуру, что хорошо видно по рентгеновским дифрактограммам на **Рис. 3.54, 3.55**, а также по кривым ДСК (**Рис. 3.56**).

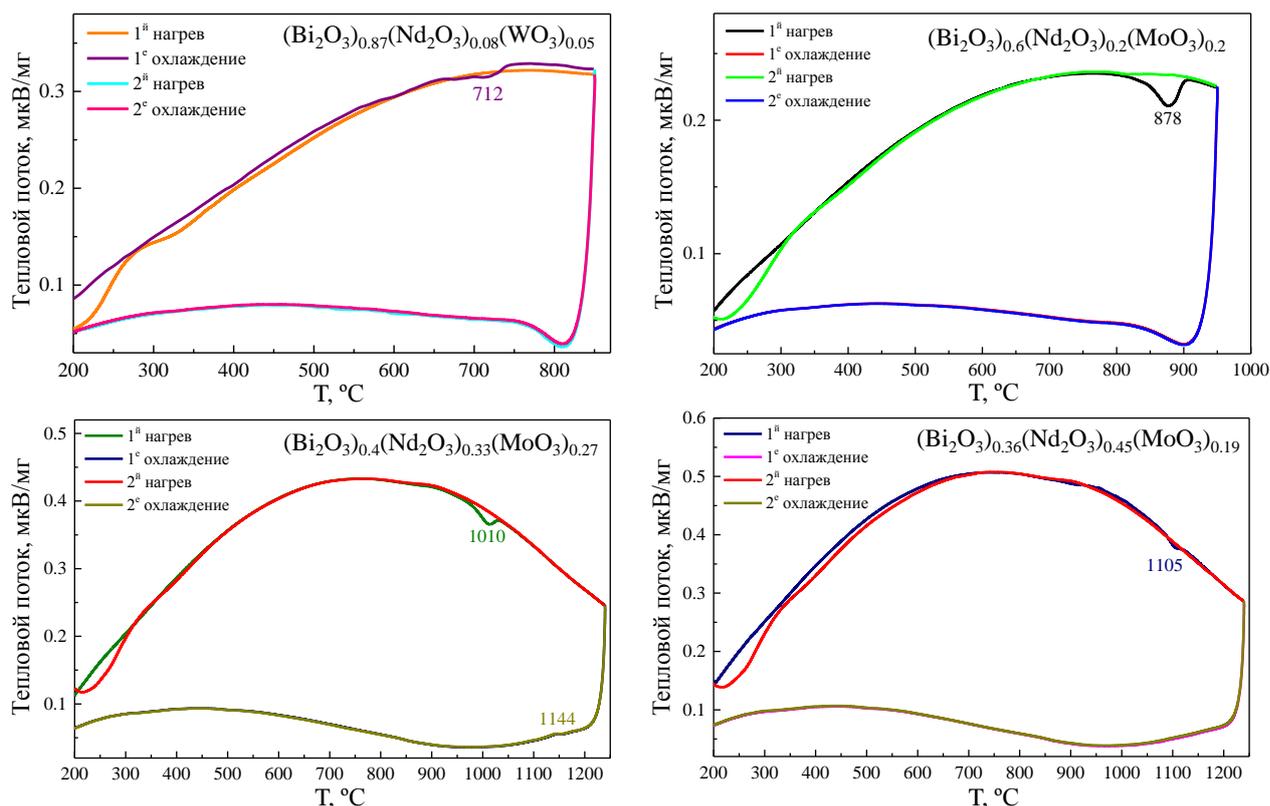


Рисунок 3.56. Кривые ДСК деградировавших образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.87}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{WO}_3)_{0.05}$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.6}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.2}(\text{MoO}_3)_{0.2}$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.33}(\text{MoO}_3)_{0.27}$ и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.36}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.45}(\text{MoO}_3)_{0.19}$. Цифрами показаны температуры аномалий [°С]. Аномалии на кривых нагрева соответствуют восстановлению исходной (кубической или тетрагональной) структуры. Аномалия 1144 °С на кривых охлаждения образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.33}(\text{MoO}_3)_{0.27}$ связана с фазовым переходом $\delta \rightarrow \beta'$.

Интенсивный пик ДСК (Рис. 3.56) наблюдается в деградировавших образцах при первом нагреве и соответствует восстановлению первоначальной тетрагональной или кубической структуры. Отсутствие аномалий на кривой охлаждения свидетельствует о том, что эта тетрагональная или кубическая фаза сохраняется в образцах до комнатной температуры. Повторные стадии нагрева и охлаждения подтверждают предположение о том, что при быстром нагреве образцов деградация структуры не происходит. Температура восстановления первоначальной структуры зависит от состава образца и повышается при понижении концентрации висмута от 712 °С для состава $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.87}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{WO}_3)_{0.05}$ до 1105 °С для образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.36}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.45}(\text{MoO}_3)_{0.19}$.

Таким образом, исследования показали, что некоторые кубические и тетрагональные образцы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ при их длительном обжиге в определенном интервале температур (интервал нестабильности) могут изменять свою структуру и переходить в фазу с пониженной симметрией. Температурный интервал нестабильности смещается в высокотемпературную область при понижении концентрации висмута в образце. Термическая стабильность образцов улучшается при приближении состава к центральной части полей кристаллизации фаз. При нагреве образцов выше температурного интервала нестабильности

они восстанавливают свою первоначальную структуру и свойства. Данные по проводимости деградировавших и восстановленных образцов приведены в п. 3.5.6.

3.3. Дилатометрия

Дилатометрические кривые тетрагональных и кубических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ приведены на **Рис. 3.57**. Исследования показали, что коэффициент термического расширения практически не изменяется при изменении концентрации висмута, составляя 17×10^{-6} 1/К. Это несколько превышает значения, известные для стабилизированного оксида циркония, но сравнимо с коэффициентами расширения таких кислородных проводников, как $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ и $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [4].

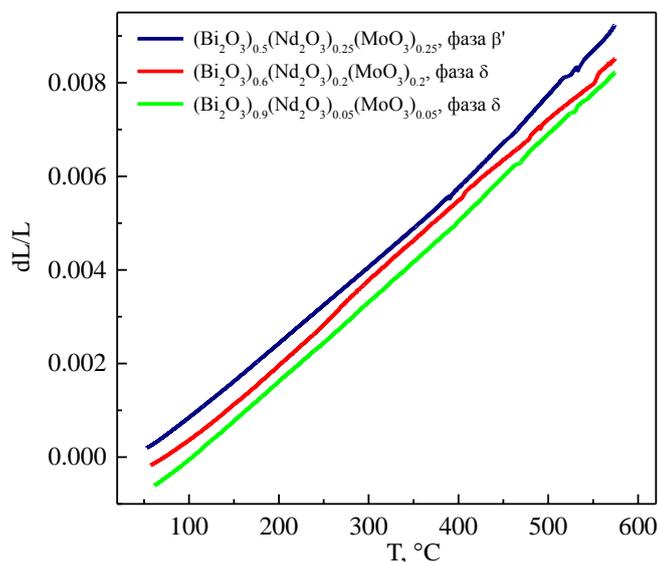


Рисунок 3.57. Кривые дилатометрии образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$.

3.4. Гигроскопические свойства

Гигроскопические свойства образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ с различной структурой (кубические фазы δ и δ' , тетрагональная фаза β , моноклинная фаза типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$, ромбоэдрическая фаза типа $\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$) были протестированы методом термогравиметрии. Предварительно указанные образцы были выдержаны в дистиллированной воде, а затем сутки сушились на воздухе при комнатной температуре, для того чтобы испарилась вода с поверхности керамики. Для каждого такого гидратированного образца было проведено два последовательных нагрева и охлаждения. Результирующие кривые термогравиметрии представлены на **Рис. 3.58**. На большинстве ТГ кривых, полученных при первом нагреве, можно выделить два участка с различным наклоном. Первый участок соответствует области температур 100 – 400 °С, где, по-видимому, происходит

испарение воды и групп OH^- из пор керамики. Второй участок соответствует области 400 – 1000 °С, которая по данным [335] обычно связана с испарением структурно-связанной воды.

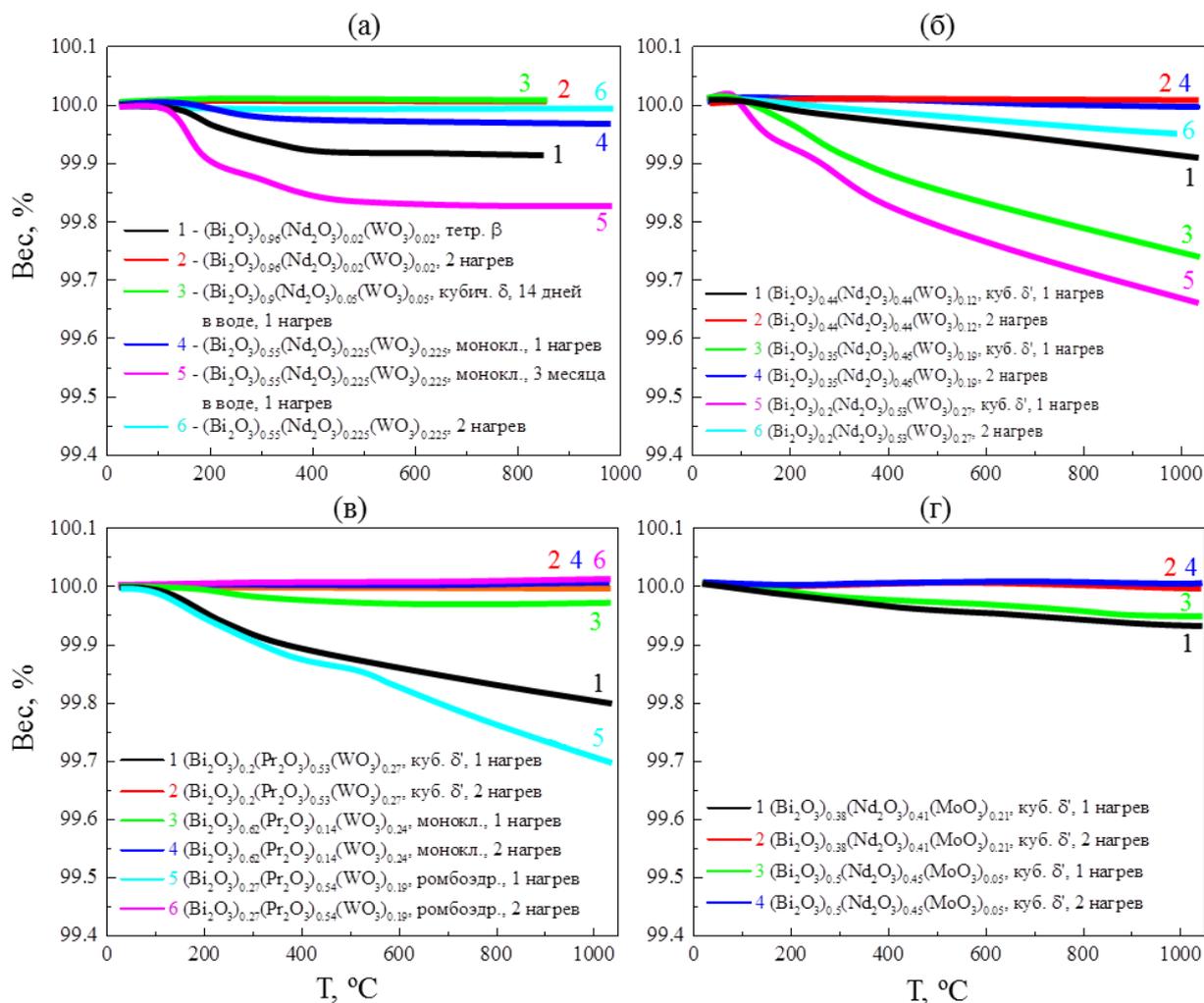


Рисунок 3.58. Кривые термогравиметрии образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$: (а) – с высокой и средней концентрацией висмута (фазы δ , β и $\text{Bi}_{3,24}\text{La}_2\text{W}_{0,76}\text{O}_{10,14}$ -тип); (б) – с низкой концентрацией висмута (фаза δ'); (в) – образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ (фазы δ' , ромбоэдрическая $\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$ -тип, моноклинная $\text{Bi}_{3,24}\text{La}_2\text{W}_{0,76}\text{O}_{10,14}$ -тип); (г) – образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ (фаза δ'). Срок предварительной гидратации образцов составил 3 – 6 дней, за исключением двух образцов в части (а) (кривые 3, 5).

Для всех вольфрам-содержащих гидратированных образцов с кубической структурой δ' и ромбоэдрической структурой $\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$ -типа при первом нагреве обнаружены заметные потери веса (Рис. 3.58б, в). Изменение веса происходит во всем диапазоне температур 30 – 1000 °С, что свидетельствует о наличии свободной воды в порах керамики, а также структурно-связанной воды и внедренных протонов, которые могут быть источником протонной проводимости [335]. Потеря веса при первом нагреве (при 1000 °С) составила 0.1 – 0.3 масс. %. Оказалось, что способность к гидратации возрастает при понижении содержания висмута и слабо зависит от ионного радиуса лантаноида. При повторном нагреве потеря веса для

большинства образцов составляет менее 0.01 масс.%, что указывает на отсутствие воды. Для образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.2}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.53}(\text{WO}_3)_{0.27}$ потеря веса при повторном нагреве существенно уменьшается по сравнению с первым нагревом, тем не менее, она заметна и близка к 0.05 масс. % (**Рис. 3.58б, кривая 6**). Можно полагать, что при первом нагреве вода из этих образцов не успела испариться полностью.

В отличие от образцов с низким содержанием висмута (фаза δ' и $\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$ -тип), кубический образец $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{WO}_3)_{0.05}$ с высоким содержанием висмута (фаза δ) не проявляет гигроскопических свойств. Потери веса в образце отсутствовали даже после его длительной выдержки в воде в течение двух недель (**Рис. 3.58а, кривая 3**).

В случае тетрагонального образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{WO}_3)_{0.02}$ со структурой β - Bi_2O_3 предварительное гидратирование приводило к появлению потери веса (~ 0.07 масс.%) на кривых термогравиметрии (**Рис. 3.58а, кривая 1**). Однако в отличие от кубических образцов со структурой δ' потеря воды образцами происходила не во всем исследованном диапазоне температур, а только в области 100 – 400 °С, при более высоких температурах вес керамики не изменяется. Таким образом, по всей вероятности, вода поглощается только порами керамики, но не встраивается в структуру. Отличие образца в фазе β от близкого по составу кубического образца со структурой δ - Bi_2O_3 , где потери веса после экспозиции в воде вообще не наблюдались, вероятно, можно объяснить различием в относительной плотности керамики. Для кубических образцов керамика получается гораздо более плотной, чем для образцов в фазе β - Bi_2O_3 (**Табл. 3.7**).

Для моноклинных образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.225}(\text{WO}_3)_{0.225}$ и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.62}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.14}(\text{WO}_3)_{0.24}$ потеря веса после экспозиции в воде в течение 6 суток близка к нулю, однако имеются особенности на кривых ТГ в области 400 °С (**Рис. 3.58а, кривая 4; в, кривая 3**). Увеличение времени гидратирования образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.55}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.225}(\text{WO}_3)_{0.225}$ до 3 месяцев привело к появлению значительной потери веса (~ 0.17 масс.%) в области 100 – 450 °С, но при более высоких температурах потеря веса не наблюдалась (**Рис. 3.58а, кривая 5**). В этом моноклинные образцы оказались похожи на образцы с тетрагональной структурой β - Bi_2O_3 , где вода предположительно входит только в поры керамики, но не в структуру образца. Меньшее количество поглощенной воды по сравнению с тетрагональными образцами (при одинаковом времени гидратирования – 6 суток) можно объяснить более высокой относительной плотностью керамики моноклинных образцов (**Табл. 3.7**).

В отличие от образцов с вольфрамом, гигроскопичность образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ выражена слабо. Даже в случае кубической фазы δ' изменение массы

гидратированных образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ при первом нагреве составило менее 0.05 масс. % (Рис. 3.58г).

3.5. Проводимость и диэлектрическая проницаемость

3.5.1. Годографы импеданса

На Рис. 3.59. приведены годографы импеданса кубических, тетрагональных и моноклинных образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$). В общем случае годографы импеданса состоят из трех релаксационных полуокружностей, которые далее будут обозначены как $R1$ (наиболее высокочастотная), $R2$ (средние частоты) и $R3$ (наименее высокочастотная). Отметим характерный вид годографов импеданса для неодимовых образцов с кубической структурой δ' , где релаксационные полуокружности $R1$ и $R2$ хорошо разрешаются и приблизительно равны по площади и интенсивности. Для годографов остальных образцов полуокружность $R2$ либо мала по интенсивности, либо отсутствует.

Анализируя частотные зависимости мнимой части импеданса (Рис. 3.60) и зависимости частоты релаксационного максимума от обратной температуры (Рис. 3.61) можно рассчитать энергию активации и время релаксаций $R1$ и $R2$ по формуле:

$$f = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (3.1)$$

где f – это частота релаксационного максимума, T – температура релаксационного максимума, τ – время релаксации, E_a – энергия активации, k – постоянная Больцмана. Результаты расчетов показали (Рис. 3.61), что энергия активации релаксаций большинства образцов близка к 0.8 – 0.9 эВ, что типично для кислородного транспорта. Исключение составляет кубический образец с высоким содержанием празеодима $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.43}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{MoO}_3)_{0.15}$, где энергия активации составила 0.56 ± 0.1 эВ, что может быть вызвано появлением электронной составляющей проводимости. Времена релаксации $R1$ близки к $10^{-13} - 10^{-15}$ с, что позволяет отнести первую релаксационную полуокружность импеданса к процессам переноса заряда, протекающим в объеме образца. Релаксация $R2$ может быть отнесена к процессам, протекающим на границах зерен, а поведение релаксации $R3$ типично для процессов, протекающих в приэлектродном слое [336].

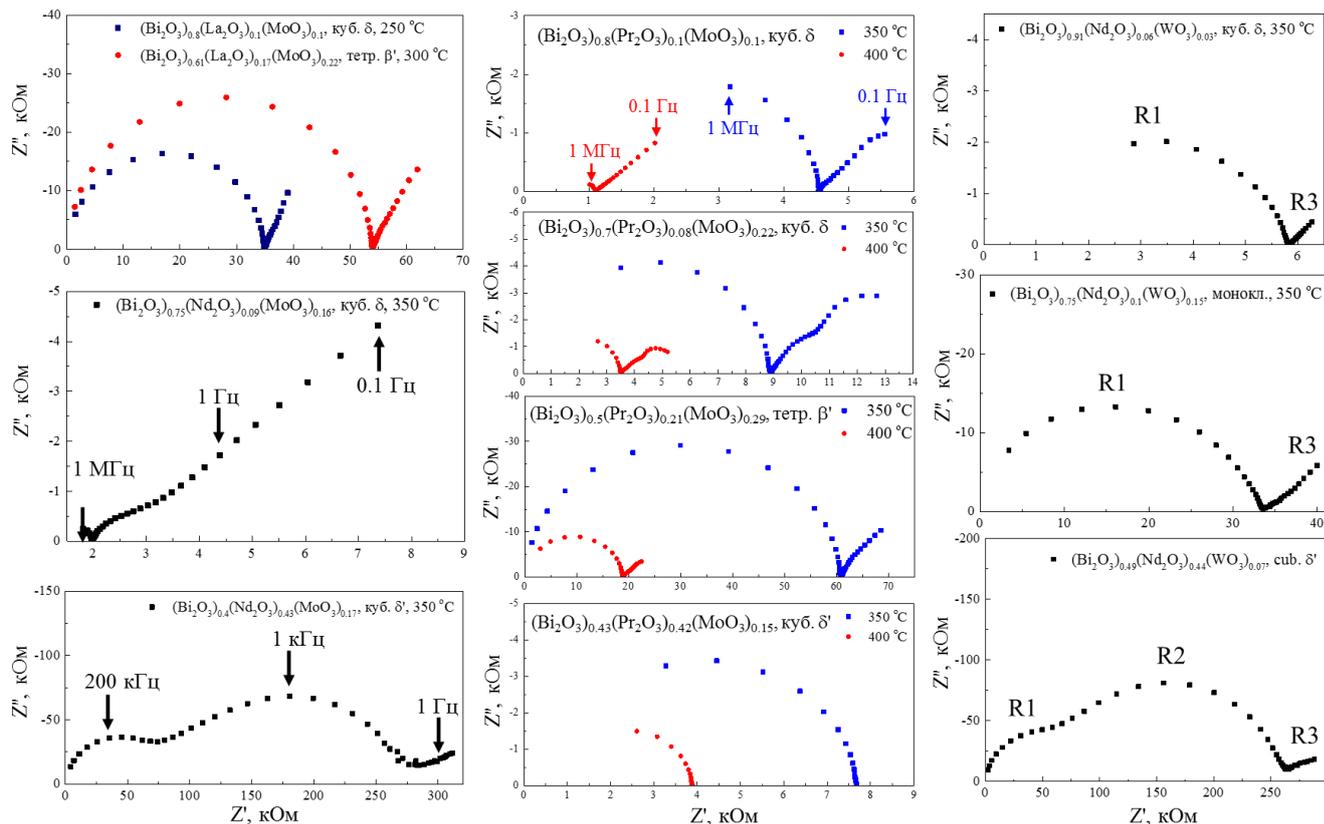


Рисунок 3.59. Годографы импеданса образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$).

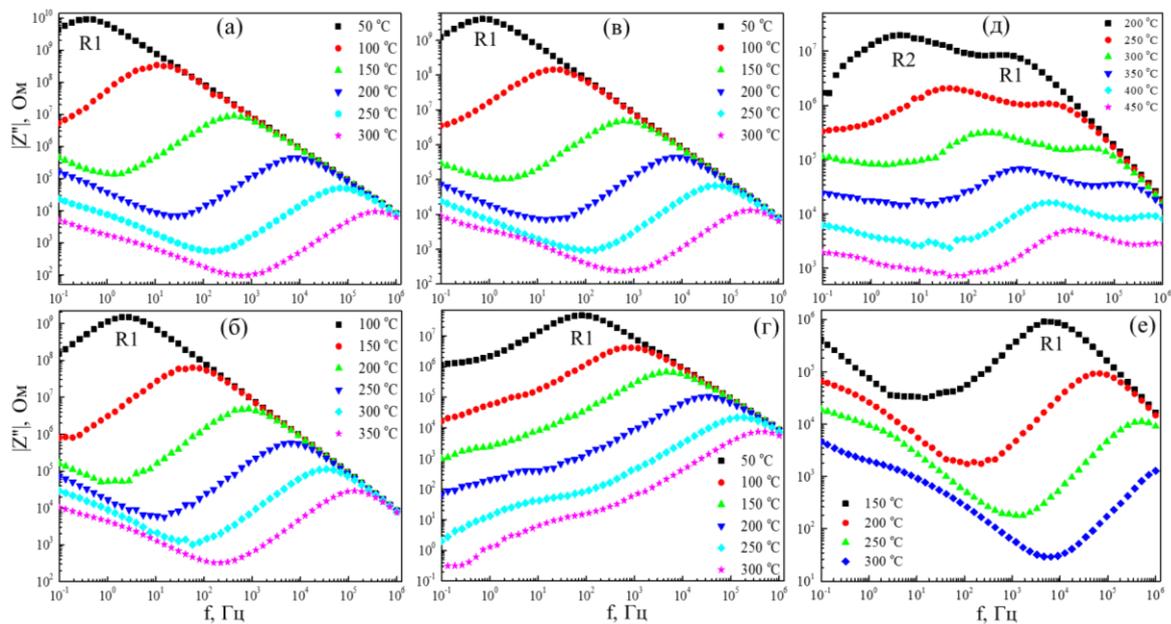


Рисунок 3.60. Частотные зависимости мнимой части импеданса образцов (а) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{MoO}_3)_{0.1}$, (б) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.21}(\text{MoO}_3)_{0.29}$, (в) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{MoO}_3)_{0.22}$, (г) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.43}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{MoO}_3)_{0.15}$, (д) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.43}(\text{MoO}_3)_{0.17}$, (е) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.09}(\text{MoO}_3)_{0.16}$, измеренные при различных температурах.

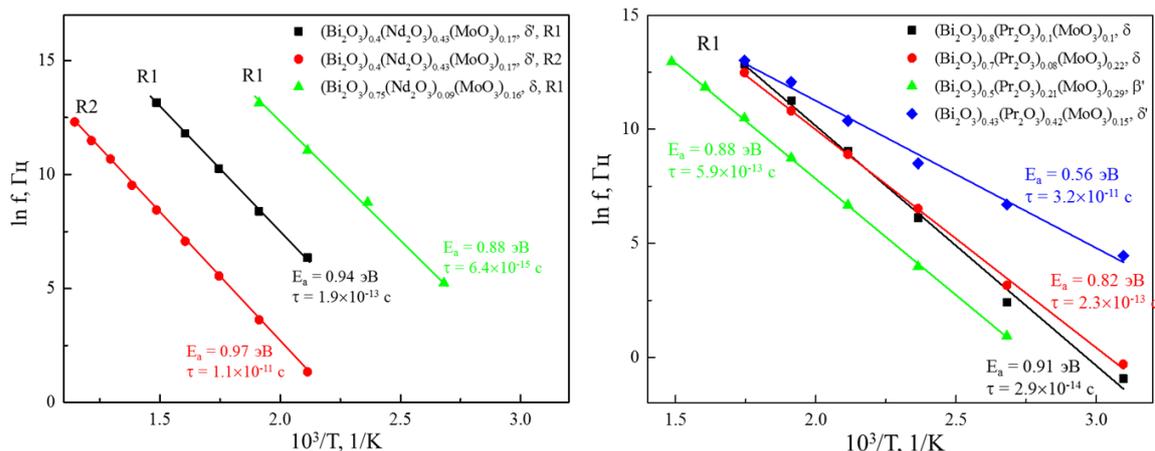


Рисунок 3.61. Аррениусовские зависимости релаксационных максимумов R1 и R2, построенные по данным **Рис. 3.60**.

3.5.2. Проводимость кубических (δ), тетрагональных (β'), моноклинных ($\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ -тип) соединений $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$)

Температурные зависимости проводимости образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) были измерены динамическим методом на частоте 1 МГц (**Рис. 3.62**) и квазистатическим методом, с расчетом по спектрам импеданса (**Рис. 3.63**). 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 для всех образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$, за исключением соединений $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ в фазе δ' , проводимость образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ монотонно растет при повышении концентрации Bi_2O_3 , причем при фиксированной температуре зависимость логарифма проводимости от концентрации висмута оказалась близка к линейной (**Рис. 3.64**). При фиксированном содержании висмута проводимость повышается при избытке молибдена и вольфрама по отношению к катионам лантаноидов. Зависимость величины проводимости от симметрии фазы (кубическая или более низкая) проявляется при исследовании образцов до и после деградации (**п. 3.5.6**). Проводимость не зависит от размеров элементарной ячейки. Например, у кубических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{MoO}_3)_{0.03}$ (фаза δ) и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.36}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.45}(\text{MoO}_3)_{0.19}$ (фаза δ') при близкой симметрии и одинаковом параметре элементарной ячейки ($a \approx 5.58 \text{ \AA}$, **Рис. 3.28**), но разной концентрации висмута ($x = 0.9$ и $x = 0.36$), проводимость различается почти на 2 порядка. Не наблюдается и зависимости от ионных радиусов содопантов ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$). По видимому, основной причиной понижения проводимости соединений $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ при повышении концентрации содопантов является уменьшение количества собственных вакансий по кислороду в структуре Bi_2O_3 , возникающее при допировании примесями.

Наименьшая проводимость (3×10^{-4} См/см при 700°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 См/см при 700°C) были получены для кубических (δ) 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 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{MoO}_3)_{0.05}$. Кубические (δ) и тетрагональные (β') образцы демонстрируют высокую проводимость, в целом превышающую проводимость допированного оксида циркония [5].

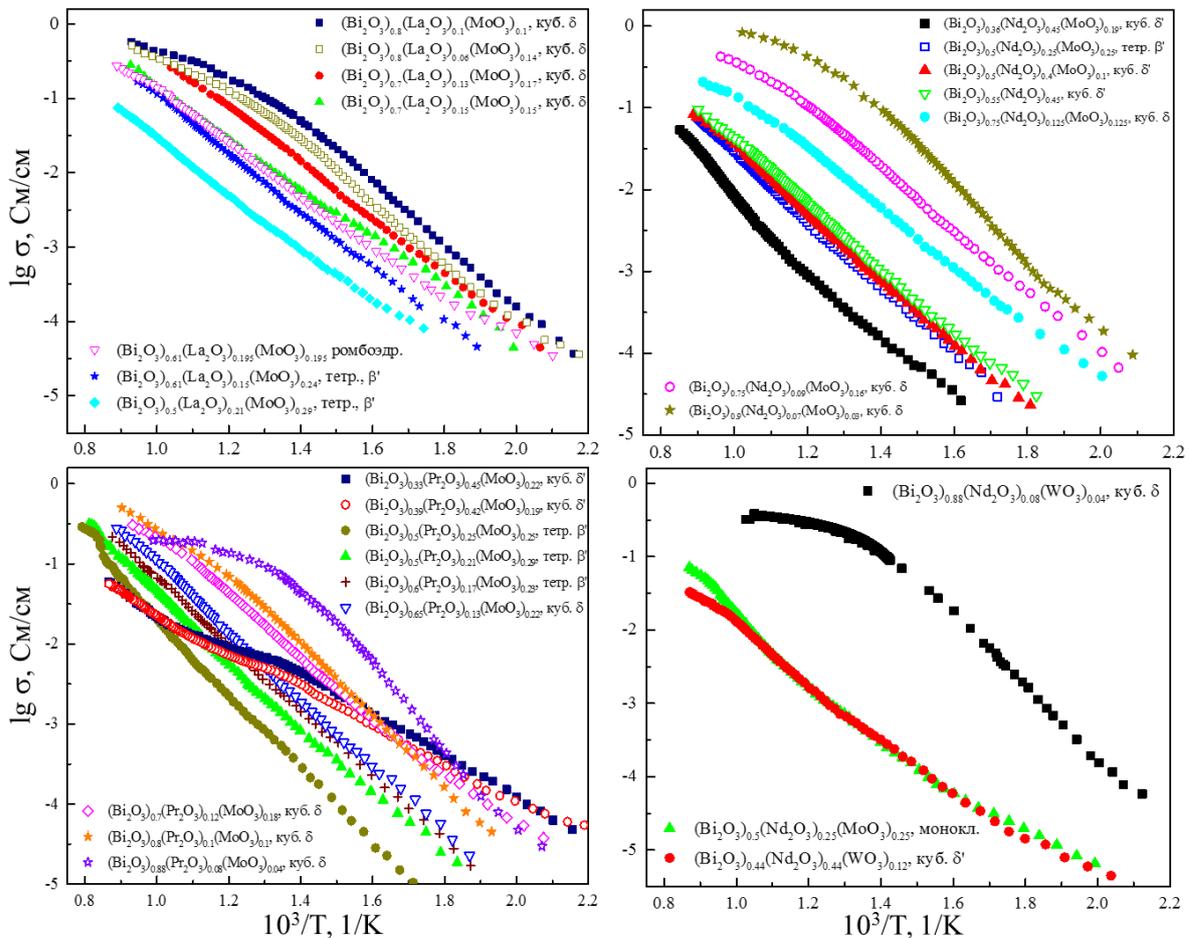


Рисунок 3.62. Температурные зависимости проводимости кубических (δ и δ'), тетрагональных (β'), ромбоэдрических и моноклинных образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$, $\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$), измеренные динамическим методом на частоте 1 МГц.

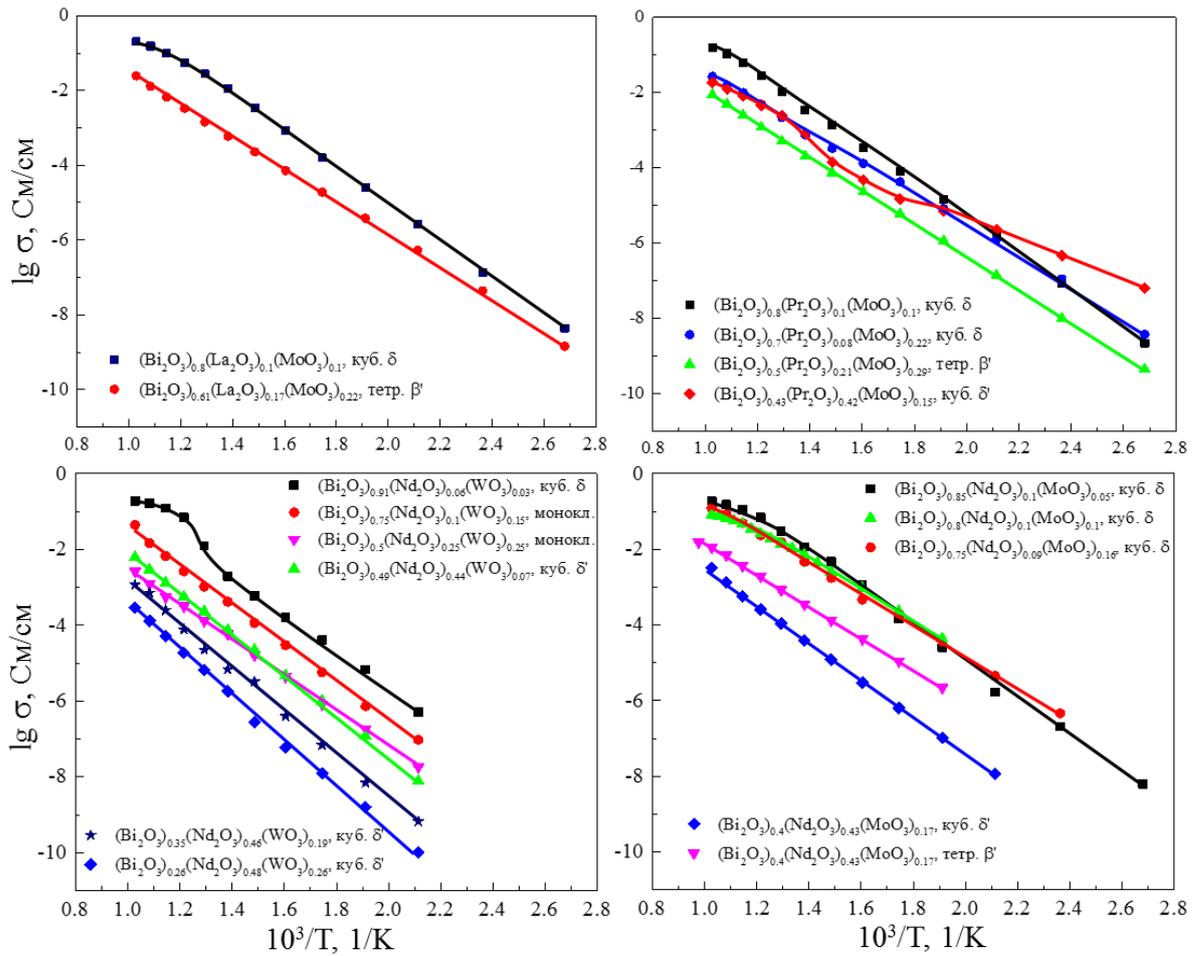


Рисунок 3.63. Температурные зависимости проводимости кубических (δ и δ'), тетрагональных (β') и моноклинных образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$), рассчитанные по годографам импеданса.

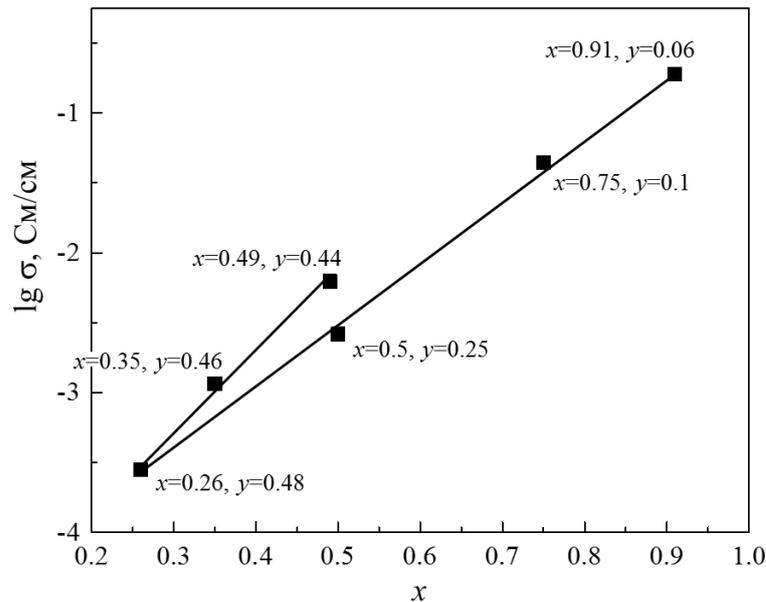


Рисунок 3.64. Проводимость при температуре 700 °C, измеренная для образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ различного состава.

При фиксированном составе проводимость исследованных соединений $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ монотонно повышается с температурой. На кривых проводимости отсутствуют аномалии, связанные с разложением образцов или структурными фазовыми переходами, что подтверждается также данными ДСК. Исключение составляют кубические образцы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ в фазе δ' , тетрагональный образец $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.25}(\text{MoO}_3)_{0.25}$, где вблизи 900 °С на кривой проводимости наблюдается аномалия, связанная с переходом $\beta' \leftrightarrow \delta$ (**Рис. 3.62**) и кубический образец $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.91}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{WO}_3)_{0.03}$ (**Рис. 3.63**) в котором при квазистатическом нагреве в области температур 450 – 550 °С наблюдается обратимая деградация структуры (**п. 3.2.7**).

При относительно невысоких концентрациях Bi_2O_3 $0.5 \leq x \leq 0.7$ проводимость образцов (кубических, моноклинных, тетрагональных) подчиняется закону Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (3.2)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура, σ_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации. Энергия активации изменяется в пределах 0.8 – 1.1 эВ (**Табл. 3.11, 3.12**), что вполне типично для кислородных проводников.

При повышении концентрации висмута до $x \geq 0.7$ на температурной зависимости проводимости начинает проявляться изгиб (вблизи 500 – 600 °С), который становится все более заметным при повышении концентрации висмута. Проводимость здесь уже не является линейной функцией обратной температуры, но, если изгиб мал, может быть описана двумя линейными участками с разной энергией активации (**Табл. 3.11, 3.12**, составы с $0.7 \leq x \leq 0.8$). В случае кубических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ со структурой $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $x > 0.8$ закону Аррениуса подчиняется только проводимость в низкотемпературной области ($T < 370$ °С). Высокотемпературная часть проводимости не может быть описана линейным законом, но хорошо аппроксимируется законом Фогеля-Таммана-Фулчера (VTF) (**Рис. 3.65**):

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{-B}{k(T - T_0)}\right), \quad (3.3)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура, T_0 – константа уравнения, имеющая физический смысл температуры начала процесса, σ_0 – предэкспоненциальный множитель, B – константа уравнения, имеющая физический смысл энергии активации. Константы σ_0 , T_0 и B уравнения VTF, рассчитанные из экспериментальных кривых, приведены в **Табл. 3.11, 3.12**.

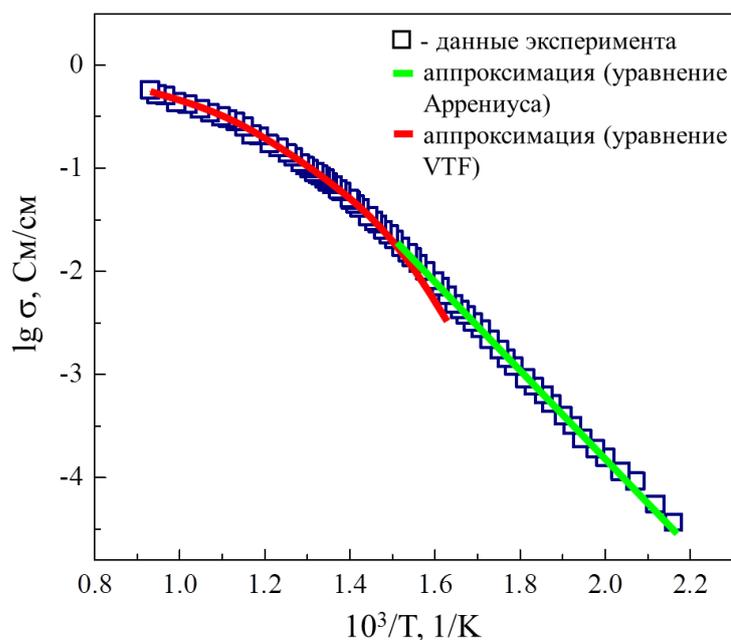


Рисунок 3.65. Температурная зависимость проводимости поликристаллического образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.80}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{MoO}_3)_{0.10}$ с кривыми аппроксимации, демонстрирующими соответствие поведения проводимости уравнениям Аррениуса и VTF.

Таблица 3.11. Энергия активации E_a (закон Аррениуса) и параметры уравнения VTF, рассчитанные для кривых проводимости образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{La}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$.

Состав, симметрия, фаза	Поведение проводимости	Параметры уравнений Аррениуса и VTF
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.80}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{MoO}_3)_{0.10}$, куб. δ	$T < 350$ °C, Аррениус $T > 350$ °C, VTF	$E_a = 0.84 \pm 0.01$ эВ $\sigma_0 = 120 \pm 9$ См/см $\text{K}^{1/2}$; $B = 0.100 \pm 0.006$ эВ; $T_0 = 460 \pm 10$ К
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.80}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{MoO}_3)_{0.14}$, куб. δ	$T < 360$ °C, Аррениус $T > 360$ °C, VTF	$E_a = 0.80 \pm 0.01$ эВ $\sigma_0 = 215 \pm 9$ См/см $\text{K}^{1/2}$; $B = 0.155 \pm 0.004$ эВ; $T_0 = 394 \pm 6$ К
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.13}(\text{MoO}_3)_{0.17}$, куб. δ	Аррениус	$E_a = 0.74 \pm 0.01$ эВ
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.15}(\text{MoO}_3)_{0.15}$, куб. δ	Аррениус	$E_a = 0.65 \pm 0.01$ эВ
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.61}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.195}(\text{MoO}_3)_{0.195}$, ромбоэдр.	Аррениус	$E_a = 0.71 \pm 0.01$ эВ
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.61}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.15}(\text{MoO}_3)_{0.24}$, тетр. β'	Аррениус	$E_a = 0.78 \pm 0.01$ эВ
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.50}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.21}(\text{MoO}_3)_{0.29}$, тетр. β'	Аррениус	$E_a = 0.74 \pm 0.01$ эВ

Таблица 3.12. Энергия активации E_a (закон Аррениуса) и параметры уравнения VTF, рассчитанные для кривых проводимости образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$.

Состав, симметрия, фаза	Поведение проводимости	Параметры уравнений Аррениуса и VTF
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.88}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{MoO}_3)_{0.04}$, куб. δ	$T < 370^\circ\text{C}$, Аррениус $T > 370^\circ\text{C}$, VTF	$E_a = 1.07 \pm 0.01$ эВ $\sigma_0 = 24 \pm 2$ См/см $\text{K}^{1/2}$; $B = 0.048 \pm 0.003$ эВ; $T_0 = 525 \pm 8$ К
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{MoO}_3)_{0.1}$, куб. δ	$T < 520^\circ\text{C}$, Аррениус $T > 520^\circ\text{C}$, Аррениус	$E_a = 0.92 \pm 0.01$ эВ $E_a = 0.57 \pm 0.01$ эВ
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{MoO}_3)_{0.22}$, куб. δ	Аррениус	$E_a = 0.800 \pm 0.007$ эВ
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.12}(\text{MoO}_3)_{0.18}$, куб. δ	$T < 600^\circ\text{C}$, Аррениус $T > 600^\circ\text{C}$, Аррениус	$E_a = 0.78 \pm 0.02$ эВ $E_a = 0.55 \pm 0.02$ эВ
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.65}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.13}(\text{MoO}_3)_{0.22}$, куб. δ	Аррениус	$E_a = 0.861 \pm 0.003$ эВ
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.6}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.17}(\text{MoO}_3)_{0.23}$, тетр. β'	Аррениус	$E_a = 0.830 \pm 0.004$ эВ
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.21}(\text{MoO}_3)_{0.29}$, тетр. β'	Аррениус	$E_a = 0.870 \pm 0.003$ эВ
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.25}(\text{MoO}_3)_{0.25}$, тетр. β'	Аррениус	$E_a = 0.938 \pm 0.005$ эВ
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.43}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{MoO}_3)_{0.15}$, куб. δ'	$T < 450^\circ\text{C}$, Аррениус $T > 450^\circ\text{C}$, Аррениус	$E_a = 0.48 \pm 0.02$ эВ $E_a = 0.65 \pm 0.01$ эВ
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.39}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{MoO}_3)_{0.19}$, куб. δ'	$T < 450^\circ\text{C}$, Аррениус $T > 450^\circ\text{C}$, Аррениус	$E_a = 0.496 \pm 0.002$ эВ $E_a = 0.582 \pm 0.004$ эВ
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.33}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.45}(\text{MoO}_3)_{0.22}$, куб. δ'	$T < 450^\circ\text{C}$, Аррениус $T > 450^\circ\text{C}$, Аррениус	$E_a = 0.514 \pm 0.002$ эВ $E_a = 0.630 \pm 0.007$ эВ

Следует отметить, что отклонение от закона Аррениуса в высокотемпературной области проводимости для стабилизированных фаз на основе Bi_2O_3 наблюдалось, помимо настоящей работы, и в ряде статей других авторов [4, 15, 16], однако внимания этому эффекту уделено не было. Уравнение VTF обычно применяется для описания диффузии атомов/ионов в стеклах и вязких жидкостях [311, 312]. 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. Таким образом, проводимость становится ограниченной числом вакансий в структуре. Это может объяснить некоторое понижение проводимости по сравнению с уравнением Аррениуса и выход проводимости на плато в высокотемпературной области.

Поведение проводимости кубических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ со структурой δ - Bi_2O_3 проявляет сходство с поведением кубических стабилизированных молибдатов на основе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [284, 301] (п. 6.3), где на кривых проводимости также наблюдаются два участка, которые аппроксимируются уравнениями Аррениуса и VTF. Подобное поведение

проводимости объяснялось существованием двух кубических фаз, высокотемпературной β и низкотемпературной β_1 , с близкой симметрией, но различным упорядочением по кислороду. Переход от уравнения Аррениуса к уравнению VTF сопровождался фазовым переходом $\beta_1 \rightarrow \beta$. Можно предполагать, что подобный эффект может иметь место и в нашем случае, однако следует отметить, что, в отличие от соединений на основе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, в кубических образцах $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ никаких аномалий ДСК, связанных с фазовыми переходами обнаружено не было.

3.5.3. Проводимость кубических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ с низким содержанием висмута (фаза δ')

Температурные зависимости проводимости кубических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ со структурой δ' - Bi_2O_3 (**Рис. 3.62, 3.63, 3.66**) отличаются от аналогичных образцов с неодимом. В области низких температур (50 – 200 °С) проводимость указанных образцов превышает проводимость образцов с более высоким содержанием висмута, однако за счет более низкой энергии активации (0.5 – 0.6 эВ, **Табл. 3.12**) при повышении температуры проводимость возрастает не так значительно и при 800 °С близка к 10^{-2} См/см. Кривая проводимости образцов со структурой типа δ' независимо от состава состоит из двух участков с близкими энергиями активации, которые в области 450 °С разделены небольшой аномалией. Эта аномалия проводимости обратимо проявляется при нагреве и охлаждении образца без выраженного температурного гистерезиса (**Рис. 3.66а**). Аномалия проводимости сопровождается пиком диэлектрической проницаемости с максимумом при 450 °С (**Рис. 3.66б**), который наблюдается в области частот 100 – 5000 Гц и не смещается при изменении частоты измерения, что свидетельствует об отсутствии релаксационных процессов. Можно предполагать, что описанные выше аномалия проводимости и пик диэлектрической проницаемости в области 450 °С связаны с существованием обратимого изоструктурного перехода между двумя кубическими фазами, как это наблюдается в стабилизированном примесью $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (**Глава 6**). Однако следует отметить, что соответствующих фазовому переходу тепловых аномалий на кривых ДСК у кубических образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Pr}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ в отличие от $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ не наблюдалось.

Уменьшение энергии активации кубических образцов в фазе δ' по сравнению с ранее описанными образцами может быть связано с изменением механизма проводимости, а именно с появлением электронного вклада в дополнение к проводимости кислородного типа. В пользу этого предположения свидетельствует характерный темный цвет образцов типа δ' (**Рис. 3.18**), свидетельствующий о присутствии празеодима со степенью окисления Pr^{4+} [321, 322].

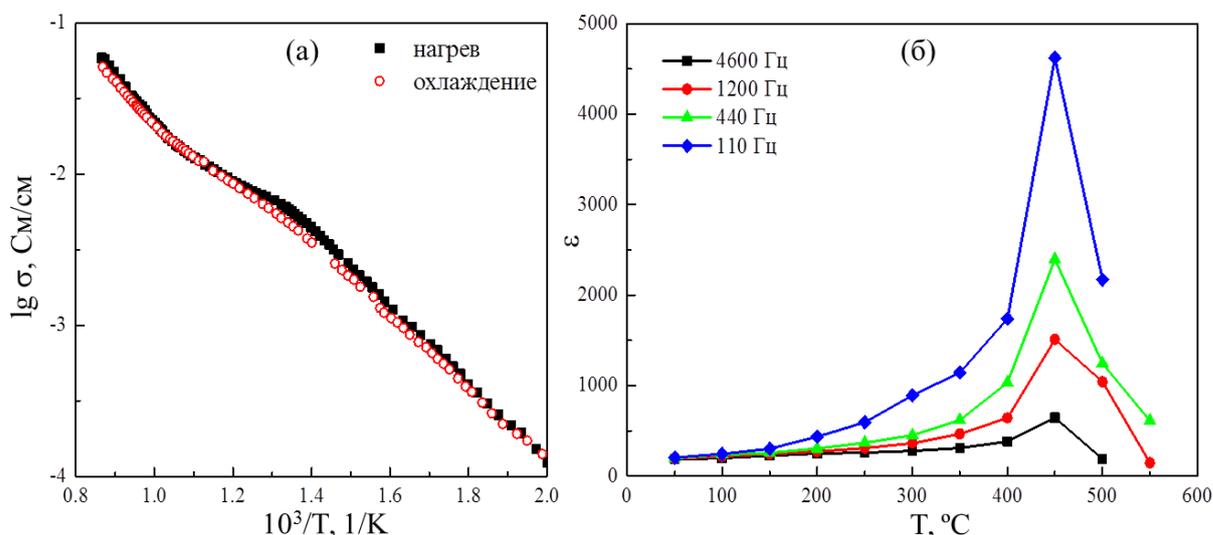


Рисунок 3.66. Температурные зависимости (а) проводимости при нагреве и охлаждении; (б) диэлектрической проницаемости кубического образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.33}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.45}(\text{MoO}_3)_{0.22}$ (фаза δ').

3.5.4. Проводимость тетрагональной (β) и моноклинной (α) фаз с высоким содержанием висмута

На **Рис. 3.67** приведены температурные зависимости проводимости тетрагональных образцов со структурой $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{MoO}_3)_{0.02}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$), а также для моноклинного образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{MoO}_3)_{0.02}$ со структурой $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (образец, закаленный от 690 °С, **п. 3.2.2, Рис. 3.44**). Поведение проводимости с температурой для указанных образцов полностью соответствует данным ДСК (**п. 3.2.2, Рис. 3.38, 3.42**). В случае образцов со структурой $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, на кривых проводимости при нагреве наблюдаются два скачка проводимости на 0.5 – 1 порядок величины, соответствующие фазовым переходам $\beta \rightarrow \alpha$ (600 – 640 °С) и $\alpha \rightarrow \delta$ (~ 700 °С). При нагреве образца со структурой $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, на кривой проводимости наблюдается единственный скачок проводимости на 2 порядка величины, сопровождающий фазовый переход $\alpha \rightarrow \delta$, из моноклинной в кубическую фазу, типичный для полиморфизма и проводимости беспримесного оксида висмута [1]. При охлаждении, для всех образцов на кривой проводимости наблюдается единственный скачок проводимости на 2 порядка величины, соответствующий фазовому переходу $\delta \rightarrow \beta$ (510 – 570 °С).

Проводимость образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{MoO}_3)_{0.02}$ в высокотемпературной фазе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (0.7 – 0.9 См/см при 750 °С) оказалась близка к проводимости стабилизированных кубических образцов в фазе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. В низкотемпературных фазах β и α (ниже 600 °С) проводимость образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{MoO}_3)_{0.02}$ составляет $10^{-3} - 10^{-4}$ См/см, что близко к проводимости тетрагональных образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ в фазе β' , содержащих 50 – 60 мол.% Bi_2O_3 .

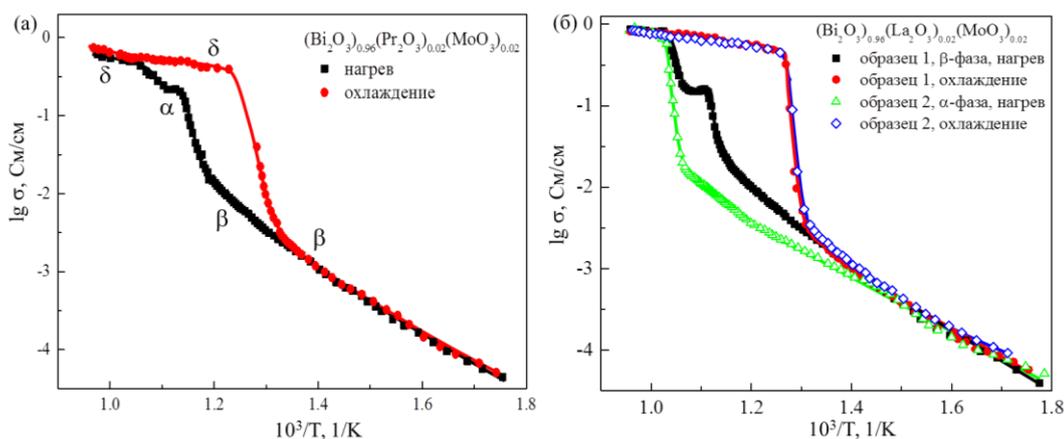


Рисунок 3.67. Температурные зависимости проводимости, измеренные при нагреве и охлаждении для (а) тетрагонального образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{MoO}_3)_{0.02}$ (фаза β), (б) тетрагонального (фаза β) и моноклинного (фаза α) образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.96}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{MoO}_3)_{0.02}$. Моноклинный образец получен из тетрагонального нагревом до 690°C и последующим охлаждением закалкой.

3.5.5. Фазовый переход $\beta' \leftrightarrow \delta$ и температурные зависимости диэлектрической проницаемости

В случае тетрагональных образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ со структурой β' фазовый переход $\beta' \rightarrow \delta$ помимо небольшой аномалии на кривой проводимости также сопровождается интенсивной аномалией диэлектрической проницаемости λ -типа, которая проявляется как при нагреве, так и при охлаждении образца с гистерезисом порядка $60 - 80^\circ\text{C}$ (Рис. 3.68). Подобные аномалии диэлектрической проницаемости являются характерным признаком сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических фазовых переходов [203]. Учитывая тот факт, что поликристаллические образцы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ со структурой β' не проявляют пьезоэлектрического отклика, фазовый переход $\beta' \rightarrow \delta$ вероятнее всего имеет антисегнетоэлектрическую природу.

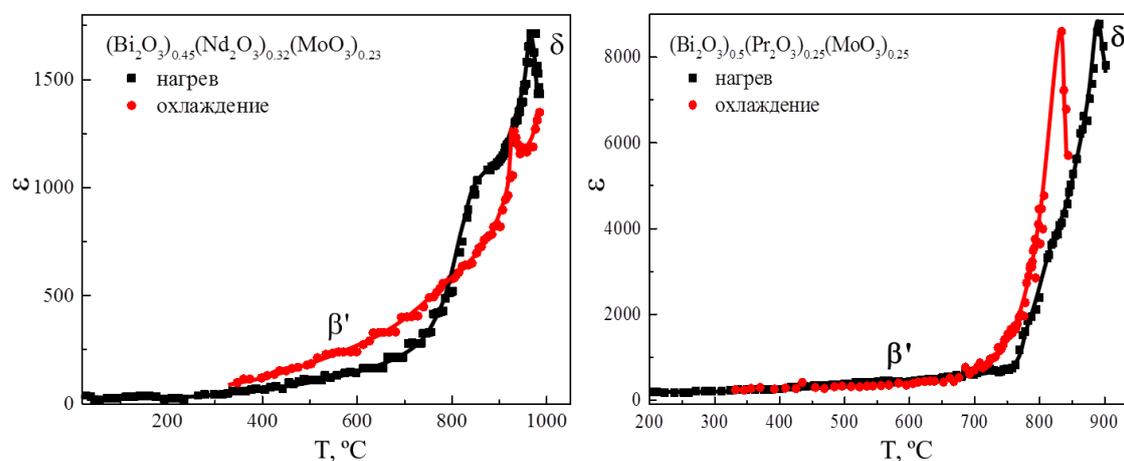


Рисунок 3.68. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, измеренные для тетрагональных образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.45}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.32}(\text{MoO}_3)_{0.23}$ и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Pr}_2\text{O}_3)_{0.25}(\text{MoO}_3)_{0.25}$ в фазе β' .

3.5.6. Проводимость кубических образцов до и после деградации

О понижении проводимости стабилизированных допированием кубических соединений на основе Bi_2O_3 (фаза δ) вследствие деградации их структуры при длительном отжиге сообщалось в работах [9, 19, 15–18]. В настоящей работе было проведено сравнение температурных зависимостей проводимости образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.6}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.2}(\text{MoO}_3)_{0.2}$ (фаза δ) и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.36}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.45}(\text{MoO}_3)_{0.19}$ (фаза δ'), изначально кубических, а также дестабилизированных, с пониженной симметрией. Для эксперимента было подготовлено по одному образцу (изначально кубическому) каждого состава, для которых была предварительно измерена проводимость при нагреве и охлаждении (Рис. 3.69а,б, кривые 1 и 2). Затем образцы были подвергнуты деградации до моноклинной симметрии (в соответствии с Рис. 3.54а,в отжиг образцов при температурах 700 °С и 900 °С в течение 12 часов, приводит к возникновению моноклинной фазы типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$) и измерена проводимость образца в деградированном состоянии (Рис. 3.69а,б, кривые 3 и 4). После этого образец $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.36}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.45}(\text{MoO}_3)_{0.19}$ (фаза δ') дополнительно нагревался выше интервала неустойчивости (отжиг при 1150 °С в течение 12 часов) и измерялась проводимость восстановленного после деградации образца (Рис. 3.69а, кривые 5, 6). Исследования показали, что проводимость дестабилизированных образцов падает на 0.5 – 1 порядка величины по сравнению с проводимостью исходных образцов. При этом при быстром нагреве и охлаждении в любом состоянии, образец сохранял свои свойства, проводимость хорошо воспроизводилась при нагреве и охлаждении, на кривых проводимости отсутствовали видимые аномалии, связанные с измерением структуры образцов. В случае нагрева дестабилизированного образца и возвращения кубической симметрии проводимость возвращалась к своим первоначальным значениям.

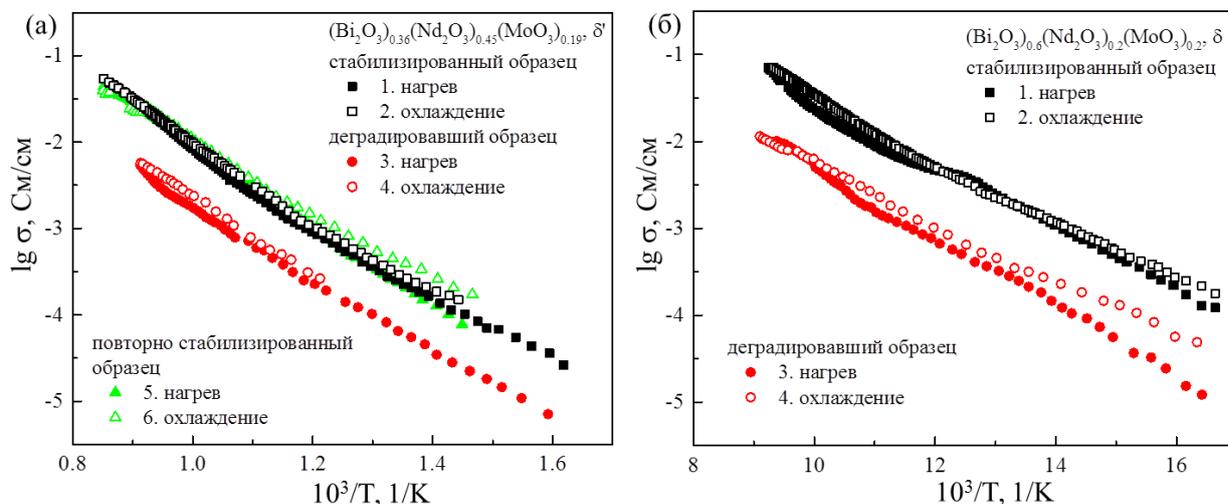


Рисунок 3.69. Проводимость стабилизированных кубических образцов (а) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.36}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.45}(\text{MoO}_3)_{0.19}$ (δ') и (б) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.6}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.2}(\text{MoO}_3)_{0.2}$ (δ) до и после деградации.

3.5.7. Проводимость соединений $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ в сухом и влажном воздухе.

Протонная проводимость образцов со структурой δ' - Bi_2O_3

Поскольку по данным п. 3.4 вольфрам-содержащие образцы с низким содержанием висмута оказались способны поглощать влагу, импедансная спектроскопия образцов с кубической структурой типа δ' - Bi_2O_3 $((\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.35}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.46}(\text{WO}_3)_{0.19})$ и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.26}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.48}(\text{WO}_3)_{0.26}$, а также моноклинного образца $((\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.25}(\text{WO}_3)_{0.25})$, была проведена не только в сухом (влажность $\sim 25 - 30\%$), но и в увлажненном воздухе (влажность $\sim 75\%$). На Рис. 3.70 приведены соответствующие годографы импеданса. Увеличение влажности атмосферы не приводит к изменению формы кривых импеданса, при этом способствует сдвигу кривых влево, что соответствует увеличению проводимости во влажной атмосфере по сравнению с сухой.

Годографы импеданса были аппроксимированы с помощью эквивалентных схем, содержащих сопротивления (R_1, R_2) и элементы постоянной фазы (CPE_1, CPE_2) (Рис. 3.70). Подгоночные значения параметров эквивалентной схемы ($R, CPE-T, CPE-P$) приведены в Таблице 3.13. Параметр эквивалентной схемы, $CPE-T$, физический смысл которого в данном случае – это емкость конденсатора (Таблица 3.13), оказался близок к 10^{-10} для высокочастотной полуокружности импеданса и к 10^{-7} для более низкочастотной полуокружности, проявляющейся только на Рис. 3.70б,в. Это позволяет отнести высокочастотную релаксационную полуокружность импеданса к объемным процессам, а более низкочастотную полуокружность к процессам, протекающим на границах зерен [336] в полном соответствии с п. 3.5.1. Температурные зависимости объемной проводимости образцов, измеренные в сухой и влажной атмосфере, представлены на Рис. 3.71.

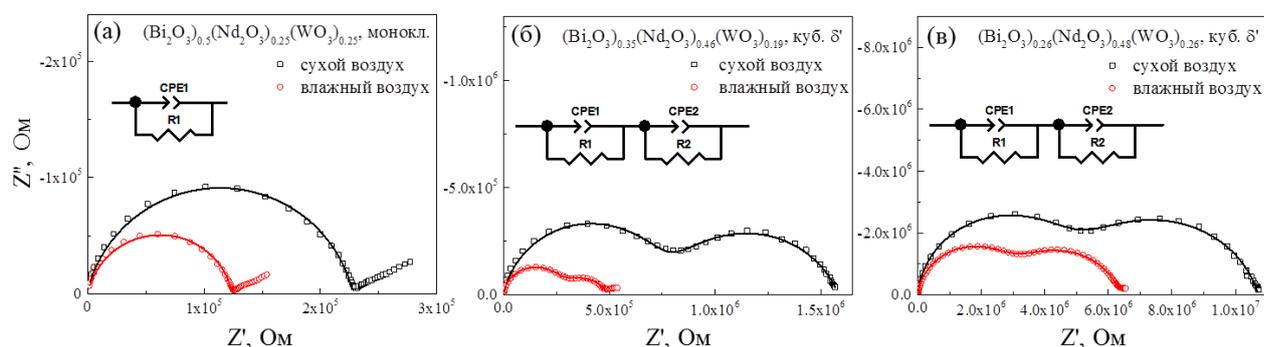


Рисунок 3.70. Годографы импеданса поликристаллических образцов (а) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.25}(\text{WO}_3)_{0.25}$ (моноклинный $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ -тип), (б) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.35}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.46}(\text{WO}_3)_{0.19}$ (кубический, δ'), (в) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.26}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.48}(\text{WO}_3)_{0.26}$ (кубический, δ'), измеренные в сухой и влажной среде. Открытыми символами показаны экспериментальные точки, сплошными линиями – кривые аппроксимации согласно эквивалентным схемам на рисунках. Описание элементов эквивалентной схемы дано в сноске к Таблице 3.13.

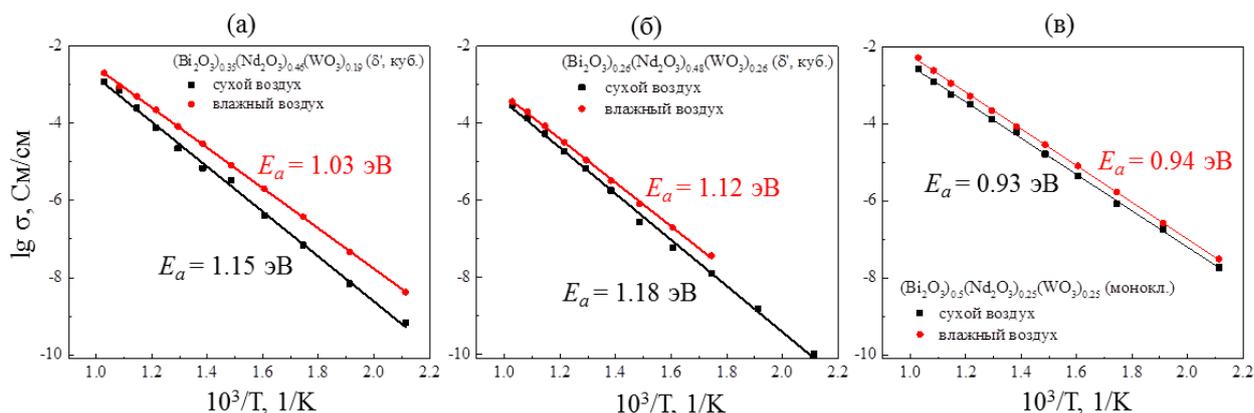


Рисунок 3.71. Проводимость поликристаллических образцов (а) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.35}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.46}(\text{WO}_3)_{0.19}$ (кубический, δ'), (б) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.26}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.48}(\text{WO}_3)_{0.26}$ (кубический, δ'), (в) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.25}(\text{WO}_3)_{0.25}$ (моноклинный $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ -тип), измеренные в сухой и влажной среде.

Таблица 3.13. Параметры эквивалентной схемы годографов импеданса, представленных на Рис. 3.70.

Образец, фаза, атмосфера	$R1^*$, $\times 10^5$	$CPE1^{**}$		$R2$, $\times 10^5$	$CPE2$	
		$T, \times 10^{-10}$	P		$T, \times 10^{-8}$	P
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.25}(\text{WO}_3)_{0.25}$ монокл. фаза, сухой воздух	2.29	1.27	0.863			
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.25}(\text{WO}_3)_{0.25}$ монокл. фаза, влажный воздух	1.24	1.32	0.878			
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.35}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.46}(\text{WO}_3)_{0.19}$ куб. δ' -фаза, сухой воздух	7.60	0.870	0.879	8.24	1.14	0.753
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.35}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.46}(\text{WO}_3)_{0.19}$ куб. δ' -фаза, влажный воздух	2.69	1.18	0.909	2.30	2.39	0.690
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.26}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.48}(\text{WO}_3)_{0.26}$ куб. δ' -фаза, сухой воздух	47.9	0.329	0.954	59.3	0.144	0.821
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.26}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.48}(\text{WO}_3)_{0.26}$ куб. δ' -фаза, влажный воздух	28.5	0.447	0.940	35.4	0.179	0.796

* R – сопротивление [Ом].

** CPE (Constant Phase Element) – элемент постоянной фазы. Импеданс элемента CPE рассчитывается как $Z_{CPE} = 1/\{T(i\omega)^P\}$, где i – это мнимая единица, ω – угловая частота [Гц], P и T (CPE - P , CPE - T) это параметры элемента CPE . $0 \leq P \leq 1$. При $P = 1$ параметр T имеет физический смысл емкости конденсатора [Ф], при $P = 0$ параметр T имеет физический смысл сопротивления [Ом]. В случае промежуточных значений параметра P ($0 < P < 1$) элемент CPE можно рассматривать как конденсатор "усложненный" протеканием в нем различных физико-химических процессов, которые часто имеют место в твердых электролитах.

В кубическом образце $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.35}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.46}(\text{WO}_3)_{0.19}$ переход к влажной атмосфере приводит к заметному увеличению проводимости и уменьшению энергии активации от 1.15 эВ в сухой среде до 1.03 эВ во влажной атмосфере. Подобное поведение проводимости характерно для протонных проводников. Аналогичная ситуация наблюдается и для кубического образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.26}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.48}(\text{WO}_3)_{0.26}$, однако там эффект повышения проводимости несколько меньше, что возможно связано с более низкой проводимостью образца в целом по сравнению с описанным выше образцом $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.35}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.46}(\text{WO}_3)_{0.19}$. В случае моноклинного образца

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.25}(\text{WO}_3)_{0.25}$ при переходе к влажной среде увеличение проводимости также наблюдается, но оно значительно меньше, чем в описанных выше кубических образцах. Не происходит и изменения энергии активации проводимости при изменении влажности атмосферы. Различие в поведении проводимости моноклинных и кубических образцов можно объяснить исходя из данных термогравиметрии (п. 3.4) согласно которым кубические образцы в фазе δ' проявляют заметные гигроскопические свойства, в то время как для моноклинных образцов наблюдается вхождение воды только в поры керамики, но не в структуру образца.

Таким образом, проведенные исследования показали, что кубические образцы с низким содержанием висмута в фазе δ' в сухой атмосфере ведут себя как типичные кислородные проводники, а во влажной атмосфере проявляют способность к протонной проводимости. У моноклинных образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.25}(\text{WO}_3)_{0.25}$ ($\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$ -тип) протонная проводимость, по-видимому, отсутствует, незначительное повышение проводимости образца по сравнению с сухой атмосферой может быть объяснено наличием воды и групп OH^- в порах керамики.

3.6. Выводы по главе 3

1. Поликристаллические образцы состава $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$, $\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$, $x + y + z = 1$) 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 $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) были получены методом твердофазного синтеза на воздухе. Показано, что в указанных системах формируются многочисленные фазы с кубической, тетрагональной, моноклинной и ромбоэдрической структурой, стабилизированные при комнатной температуре. Структура низкосимметричных фаз построена на основе искаженной флюоритовой кубической структуры оксида висмута. Размер полей кристаллизации фаз зависит от ионного радиуса лантаноида.
2. Основной особенностью тройных систем с празеодимом и неодимом является наличие не одной (как обычно наблюдается у стабилизированных примесями материалов), а двух областей кристаллизации соединений с высокотемпературной флюоритовой кубической структурой, формирующихся в областях с повышенной (фаза δ) и пониженной (фаза δ') концентрацией висмута. Рентгеновские дифрактограммы соединений в фазах δ и δ' подобны по числу и интенсивности рентгеновских рефлексов, но свойства этих фаз оказались различными.
3. Обнаружены существенные отличия при фазообразовании соединений $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ в системах с $\text{Me} = \text{Mo}$ и $\text{Me} = \text{W}$. В системах с молибденом основными являются широкие поля кристаллизации соединений с тетрагональной (β') и кубической (δ и δ') структурой. В вольфрам-содержащих системах широкое поле

- стабильности формируется для моноклинных соединений со структурой $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$, а кубические (δ , δ') фазы формируются лишь в узких областях по краям этого поля.
- 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 соединения 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), где количество фазовых переходов при нагреве зависит от состава, а на охлаждение наблюдается единственный фазовый переход. Ко второй группе относятся фазы с более низким содержанием висмута с постоянным числом переходов (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), либо с отсутствием фазовых переходов (кубические фазы δ и δ'). Сложный полиморфизм первой группы объясняется существованием при комнатной температуре метастабильных фаз, которые при нагреве переходят в более стабильные низкосимметричные фазы. Большинство соединений из второй группы являются устойчивыми к термическому воздействию, низкосимметричные фазы в них при нагреве не формируются.
 - Термическая устойчивость некоторых кубических (фазы δ и δ') и тетрагональных (фаза β') образцов может быть нарушена при длительном обжиге образцов в определенном температурном диапазоне (интервале нестабильности). При попадании в этот интервал при достаточно длительном отжиге (6 – 12 часов) кубическая и тетрагональная фаза переходят в фазы с более низкой симметрией (ромбоэдрической или моноклинной), что вызывает уменьшение проводимости образцов. Деградация является обратимой, при нагреве деградированных образцов выше интервала нестабильности их структура и свойства восстанавливаются к своим первоначальным значениям. При уменьшении концентрации висмута интервал нестабильности смещается в сторону высоких температур. Некоторые соединения $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$, преимущественно образцы с пониженным содержанием висмута, сохраняют термическую стабильность и не меняют симметрию при любой температуре, даже при их длительном отжиге.
 - При измерении в сухой атмосфере проводимость образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ уменьшается при понижении концентрации висмута, что может быть связано с уменьшением числа собственных вакансий по кислороду при введении примесей. Максимальные значения проводимости наблюдались для кубических соединений в фазе δ (0.2 См/см при 700 °С, образец $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{MoO}_3)_{0.1}$), минимальные – для кубических соединений в фазе δ' (3×10^{-4} См/см при 700 °С, образец $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.26}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.48}(\text{WO}_3)_{0.26}$).
 - В соединениях со структурой $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ фазовые переходы сопровождаются скачкообразным изменением проводимости на 1-2 порядка величины.

8. Обратимый фазовый переход $\beta' \leftrightarrow \delta$ сопровождается незначительной аномалией на кривой проводимости и интенсивным λ -пиком диэлектрической проницаемости, характерным для сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков.
9. Проводимость большинства образцов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}, x + y + z = 1$) подчиняется закону Аррениуса, при этом энергия активации проводимости изменяется в пределах 0.8 – 1.1 эВ, что типично для кислородных проводников. В кубических образцах (фаза δ) с высоким содержанием висмута ($x > 0.75$) закон Аррениуса выполняется только в низкотемпературной области. В высокотемпературной области проводимость подчиняется закону Фогеля-Таммана-Фулчера, описывающего, вероятно, массовый перенос носителей заряда, при котором подвижность анионов кислорода понижается вследствие недостатка анионных вакансий.
10. Нетипичное поведение проводимости с понижением энергии активации до 0.5 – 0.6 эВ 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 . Изменения могут быть связаны с появлением электронного вклада в дополнение к проводимости кислородного типа.
11. 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 ярко выраженными гигроскопическими свойствами и во влажной атмосфере проявляют способность к протонной проводимости. В фазах с более высокой концентрацией висмута вода может заполнять поры керамики, но не входит в структуру, протон-проводящие свойства у этих фаз не обнаружены.

Глава 4. Слоистые висмут-содержащие соединения семейства Ауривиллиуса с высокой кислородной проводимостью ($\text{Bi}_2\text{MeO}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}, \text{V}$), $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{MeO}_{21}$ ($\text{Me} = \text{Ta}, \text{Nb}$), $\text{MeBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$), $\text{MeBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$)) и твердые растворы на их основе

4.1. Особенности синтеза

4.1.1. Керамика

Для синтеза использовались реактивы Bi_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , GeO_2 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 , SrCO_3 , BaCO_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 чистоты 99.9%. В **Таблице 4.1** приведены составы поликристаллических образцов, полученные в данной главе, способ их синтеза и границы полученных твердых растворов. Синтез проходил в платиновых тиглях на воздухе. Попытки использовать для синтеза корундовые тигли оказались неудачными, и приводили к размягчению керамики и прилипанию керамики к тиглям, вероятно, вследствие взаимодействия с материалом тигля. Охлаждение образцов осуществлялось как медленно, со скоростью 5 К/мин, так и закалкой. Влияние способа охлаждения на полиморфизм и свойства образцов не обнаружено. Процесс синтеза контролировался с помощью РФА. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов показаны на **Рис. 4.1 – 4.16**.

Поликристаллические образцы в системах $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}, \text{V}$), $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{Me}_x\text{W}_3\text{O}_{30-y}$ ($\text{Me} = \text{In}, \text{Ga}$), $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{TaO}_{21}$, $\text{SrBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$, $\text{BaBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$, $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ и $\text{BaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ были получены стандартным методом, описанном в п. 2.1. (**Табл. 4.1**). Исследования показали, что двух стадий высокотемпературного обжига в течение 1 – 3 суток в большинстве случаев было достаточно для успешного синтеза образцов и достижения равновесного состояния. Исключение составляют соединения $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{Me}_x\text{W}_3\text{O}_{30-y}$ ($\text{Me} = \text{Ga}, \text{In}$), для синтеза которых потребовался многостадийный обжиг, предварительный при 600 °С и четырёхкратный при 1000 °С с промежуточной перепрессовкой образцов.

Таблица 4.1. Поликристаллические образцы, исследованные в Главе 4: состав, особенности синтеза, границы твердых растворов.

Система	x	способ синтеза	твердые растворы и их структурный тип	рентгеновские дифрактограммы
$\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$	0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 0.92, 0.94, 0.96, 0.98, 1	согласно Табл. 4.2 .	$0 \leq x \leq 1$ (γ - Bi_2WO_6 , γ - Bi_2MoO_6)	Рис. 4.1 – 4.3
$\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$	0, 0.1, 0.2, 0.3,	Двухстадийный обжиг	$0 \leq x \leq 0.1$ (γ -	Рис. 4.4,

	0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.75, 0.8, 0.84, 0.86, 0.9, 0.94, 0.98, 1	при 700 °С (24 ч.) и 830 °С (24 ч.)	Bi ₂ WO ₆) 0.75 ≤ x ≤ 1 (α, β, γ-Bi ₂ VO _{5.5})	4.5
Bi ₂ W _{1-x} Nb _x O _{6-y}	0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1	Двустадийный обжиг при 800 °С (36 ч.) и 850 °С (36 ч.)	0 ≤ x ≤ 0.1 (γ-Bi ₂ WO ₆)	Рис. 4.6
Bi ₂ W _{1-x} Ta _x O _{6-y}	0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1	Двустадийный обжиг при 800 °С (36 ч.) и 850 °С (36 ч.)	0 ≤ x ≤ 0.15 (γ-Bi ₂ WO ₆)	Рис. 4.7
Bi ₂ W _{1-x} Sb _x O _{6-y}	0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.08, 0.1, 0.15	Двустадийный обжиг при 800 °С (36 ч.) и 850 °С (36 ч.)	0 ≤ x ≤ 0.05 (γ-Bi ₂ WO ₆)	Рис. 4.8
Bi ₂ Mo _{1-x} V _x O _{6-y}	0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 0.9, 1	Двустадийный обжиг при 600 °С (24 ч.) и 800 °С (72 ч.)	0.9 ≤ x ≤ 1 (α, β-Bi ₂ VO _{5.5})	Рис. 4.9, 4.10
	0, 0.1, 0.2	Однократный обжиг при 530 °С (144 ч.)	0 ≤ x ≤ 0.1 (γ-Bi ₂ MoO ₆)	
Bi ₂ Mo _{1-x} Nb _x O _{6-y}	0, 0.02, 0.05, 0.1	Однократный обжиг при 530 °С (24 ч.)	0 ≤ x ≤ 0.05 (γ-Bi ₂ MoO ₆)	Рис. 4.11а
Bi ₂ Mo _{1-x} Ta _x O _{6-y}	0, 0.02, 0.05, 0.1	Однократный обжиг при 530 °С (24 ч.)	0 ≤ x ≤ 0.05 (γ-Bi ₂ MoO ₆)	Рис. 4.11б
Bi ₂ Mo _{1-x} Sb _x O _{6-y}	0, 0.02, 0.05, 0.1	Однократный обжиг при 530 °С (24 ч.)	0 ≤ x ≤ 0.05 (γ-Bi ₂ MoO ₆)	Рис. 4.11в
Bi ₂ Ge _{1-x} V _x O _{6-y}	0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1	Двустадийный обжиг при 750 °С (24 ч.) и 830 °С (72 ч.)	0 ≤ x ≤ 0.2 (α-Bi ₂ VO _{5.5})	Рис. 4.12, 4.13
		Рекристаллизация стекла при 350 °С (96 ч.)	0.3 ≤ x ≤ 1 (β, γ-Bi ₂ VO _{5.5} ; Bi ₂ GeO ₅)	
Bi ₁₀ Ti _{3-x} Ga _x W ₃ O _{30-y}	0, 0.075, 0.15, 0.225, 0.3, 0.6, 0.9	Предварительный обжиг 600 °С (24 ч.) и 4 ^х -стадийный обжиг 1000 °С (72 – 120 ч.)	0 ≤ x ≤ 0.3 (Bi ₁₀ Ti ₃ W ₃ O ₃₀)	Рис. 4.14
Bi ₁₀ Ti _{3-x} In _x W ₃ O _{30-y}	0, 0.075, 0.15, 0.225, 0.3, 0.375, 0.45, 0.525, 0.6	Предварительный обжиг 600 °С (24 ч.) и 4 ^х -стадийный обжиг 1000 °С (72 – 120 ч.)	0 ≤ x ≤ 0.3 (Bi ₁₀ Ti ₃ W ₃ O ₃₀)	Рис. 4.15
Bi ₇ Ti ₄ NbO ₂₁ , Bi ₇ Ti ₄ TaO ₂₁ , SrBi ₆ Ti ₃ Nb ₂ O ₂₁ , BaBi ₆ Ti ₃ Nb ₂ O ₂₁ , SrBi ₈ Ti ₇ O ₂₇ , BaBi ₈ Ti ₇ O ₂₇	-	Двустадийный обжиг при 750 °С (24 ч.) и 1150 °С (24 ч.)		Рис. 4.16

Таблица 4.2. Составы образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ и режим их синтеза в ромбической фазе.

x	Температура и длительность обжига
1	Однократный обжиг при температуре 530 °С в течение суток.
0.98	Однократный обжиг при температуре 540 °С в течение 2 суток.
0.96	Двукратный обжиг при температуре 540 °С в течение 2 и 3 суток.
0.94	
0.92	Первый обжиг при температуре 540 °С в течение 2 суток, второй обжиг при температуре 570 °С в течение 5 суток
0.9	
0.8	
0.7	Первый обжиг при температуре 540 °С в течение 2 суток, второй обжиг при температуре 600 °С в течение 8 суток
0.6	Первый обжиг при температуре 700 °С в течение суток, второй обжиг при температуре 850 °С в течение 5 суток, третий обжиг при температуре 600 °С в течение 14 суток
0.5	
0.4	
0.3	Первый обжиг при температуре 700 °С в течение суток, второй обжиг при температуре 850 °С в течение 5 суток
0.25	
0.2	
0.15	
0.1	
0.05	
0	

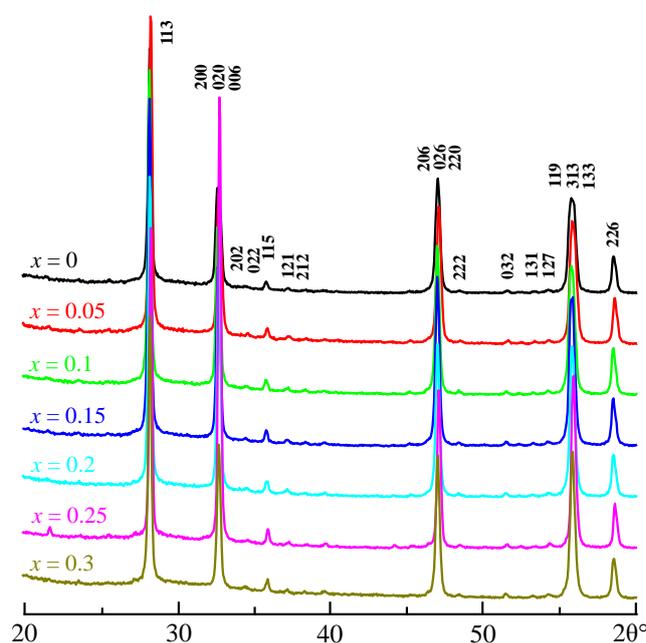


Рисунок 4.1. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ с избытком вольфрама ($0 \leq x \leq 0.3$). Указаны индексы Миллера основных рентгеновских рефлексов.

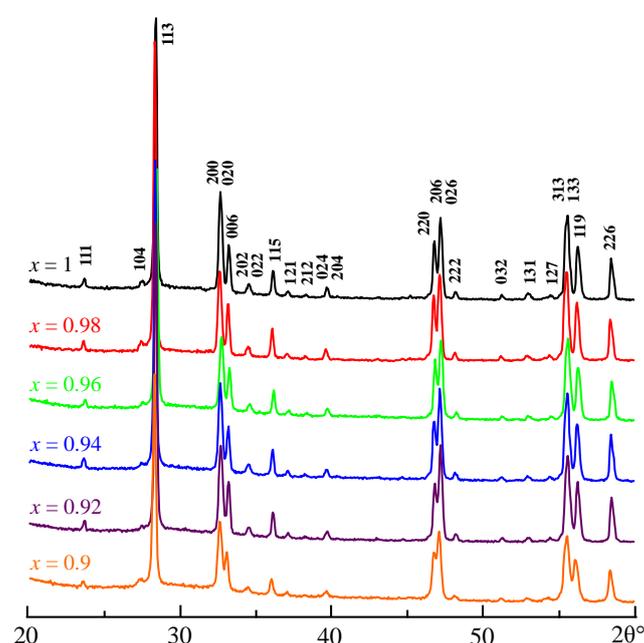


Рисунок 4.2. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ с избытком молибдена ($0.9 \leq x \leq 1$). Указаны индексы Миллера основных рентгеновских рефлексов.

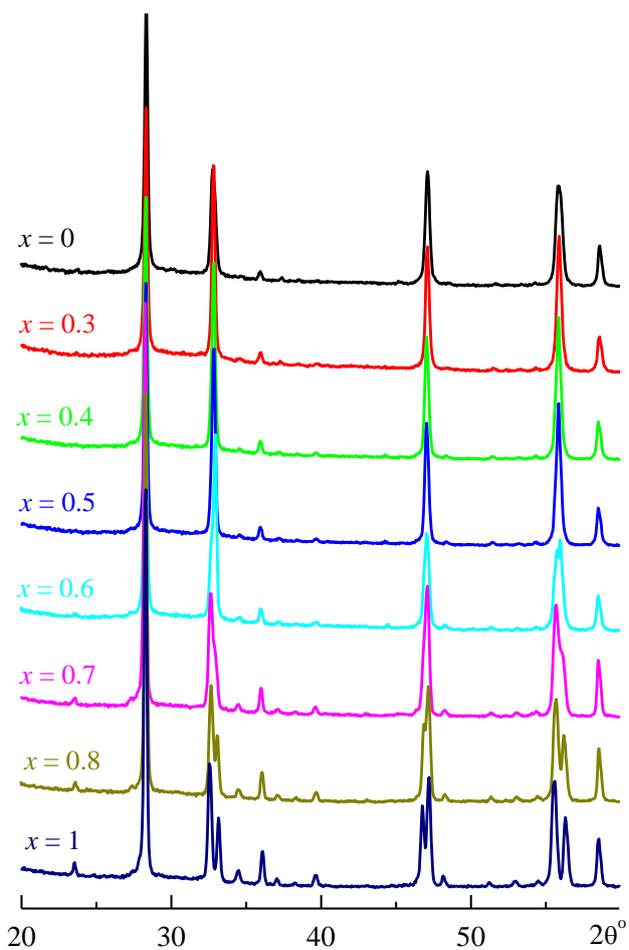


Рисунок 4.3. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$, составы $0.3 \leq x \leq 0.8$.

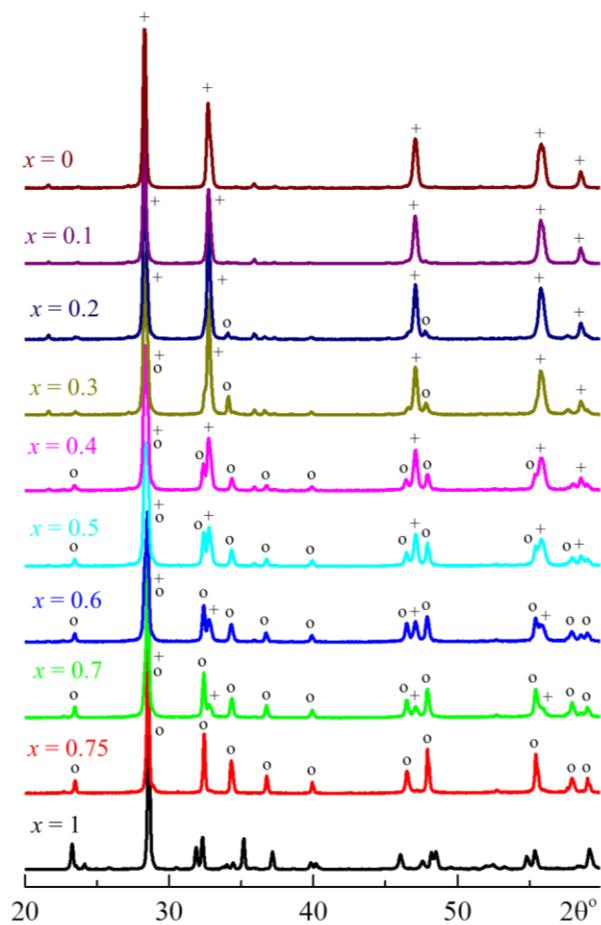


Рисунок 4.4. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$. Символами показаны основные рентгеновские рефлексы ромбической фазы $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ (+) и тетрагональной фазы $\gamma\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ (o).

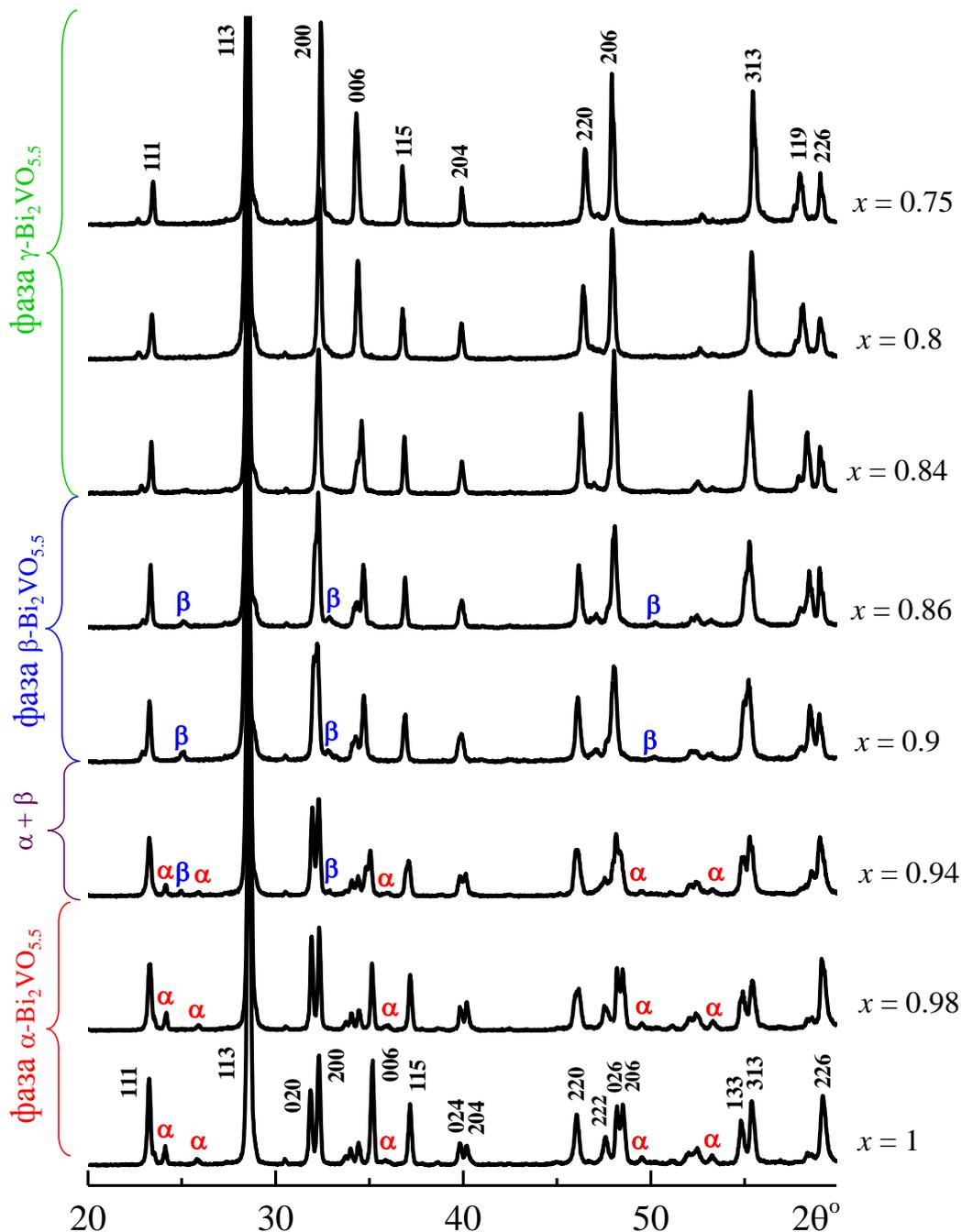


Рисунок 4.5. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$, составы с избытком ванадия $0.75 \leq x \leq 1$. Показаны области существования твердых растворов на основе $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ с моноклинной (α), ромбической (β) и тетрагональной (γ) структурой. Сверхструктурные линии фаз α и β отмечены греческими буквами. Указаны индексы Миллера основных рентгеновских рефлексов.

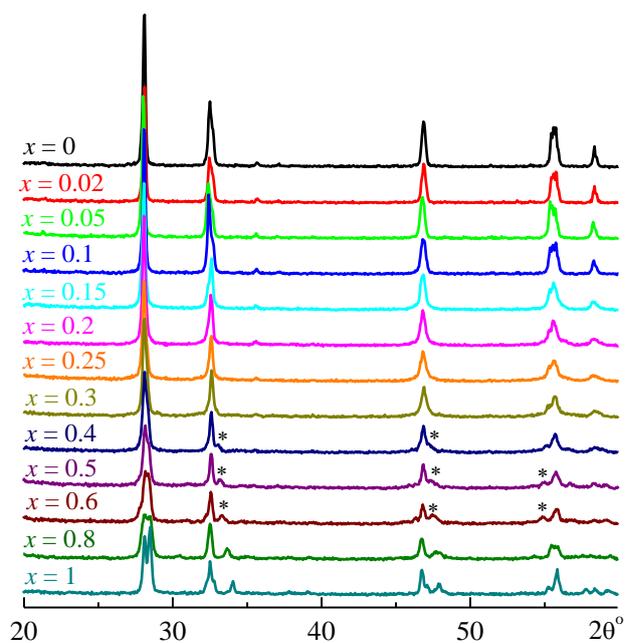


Рисунок 4.6. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{6-y}$. Звездочками показаны рефлексы дополнительной фазы.

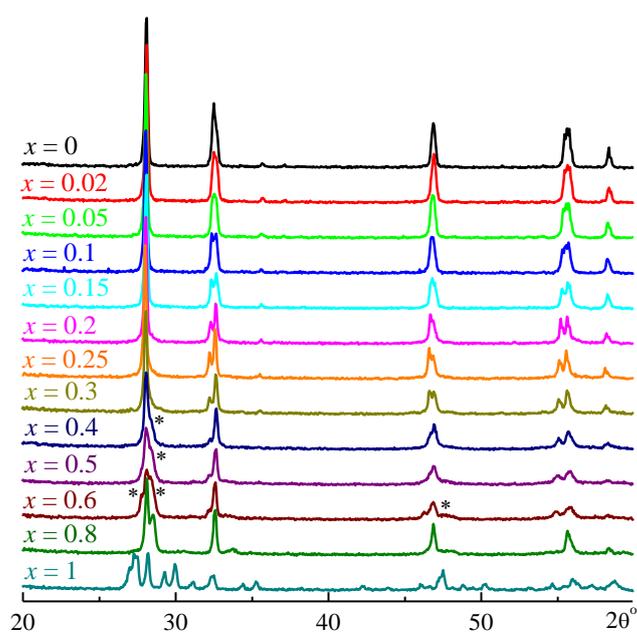


Рисунок 4.7. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-y}$. Звездочками показаны рефлексы дополнительной фазы.

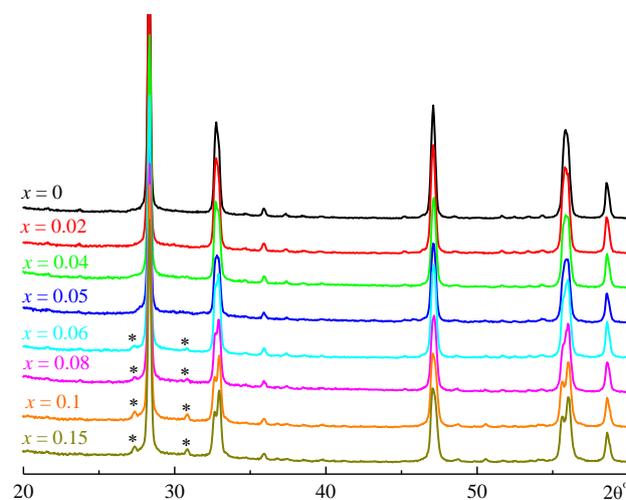


Рисунок 4.8. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{6-y}$. Звездочками показаны рефлексы дополнительной фазы.

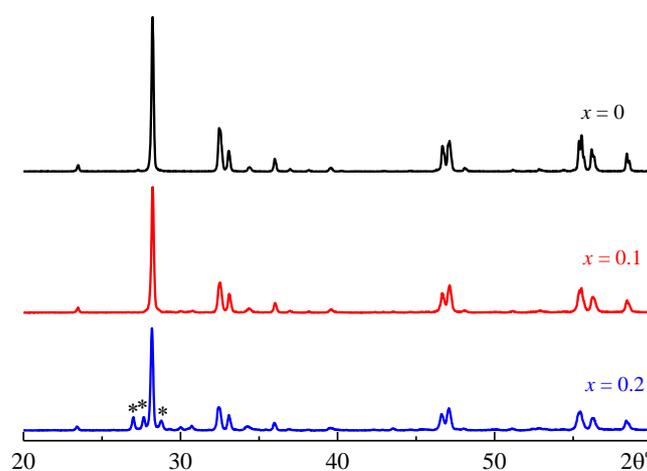


Рисунок 4.9. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$. Составы с избытком молибдена $0 \leq x \leq 0.3$, низкотемпературный синтез (530°C). Звездочками показаны рефлексы дополнительной фазы.

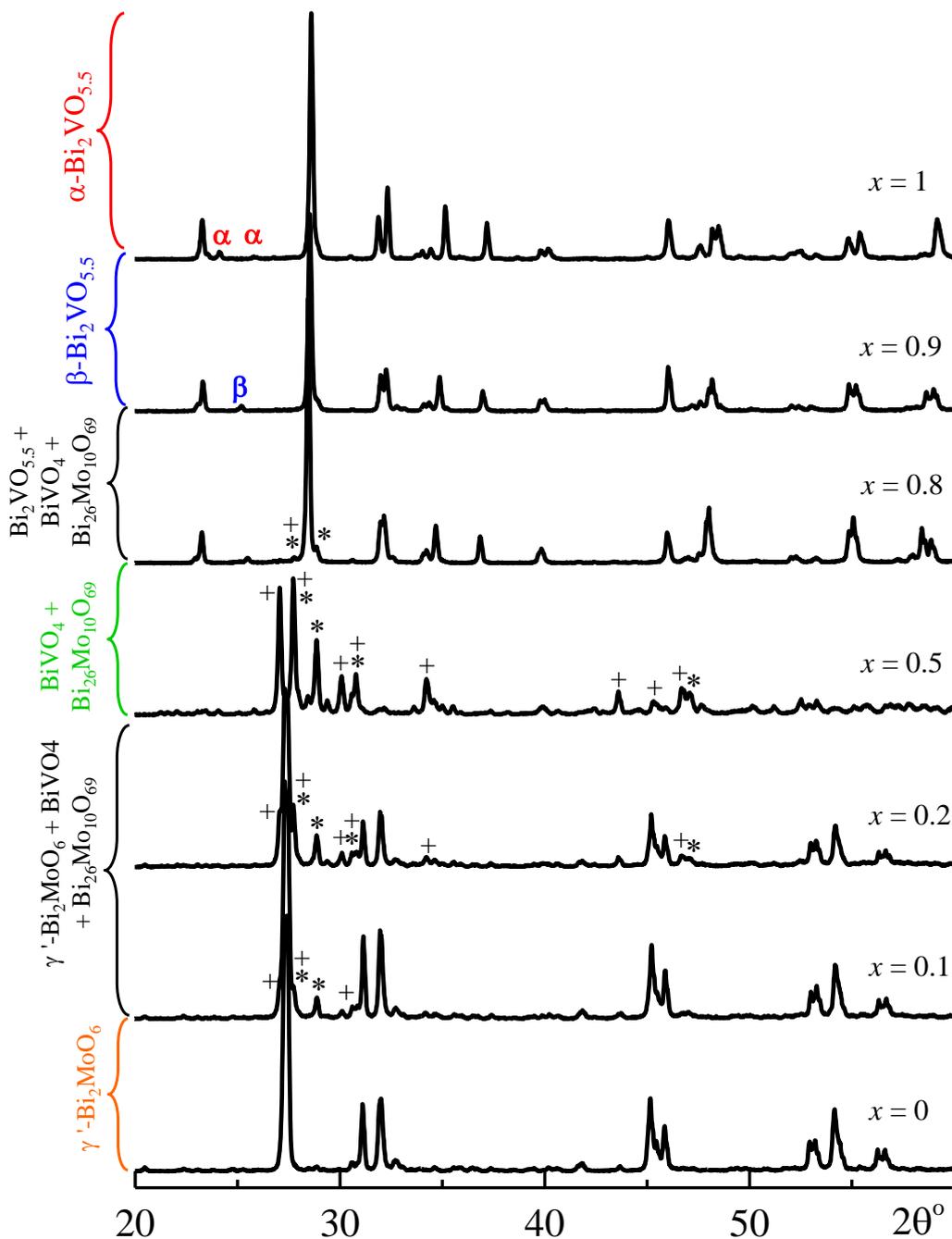


Рисунок 4.10. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$. Составы $0 \leq x \leq 1$, высокотемпературный синтез (800°C). Символами показаны рефлексы дополнительных фаз $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ (+) и BiVO_4 (*). Суперструктурные линии фаз $\alpha\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ и $\beta\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ отмечены греческими буквами.

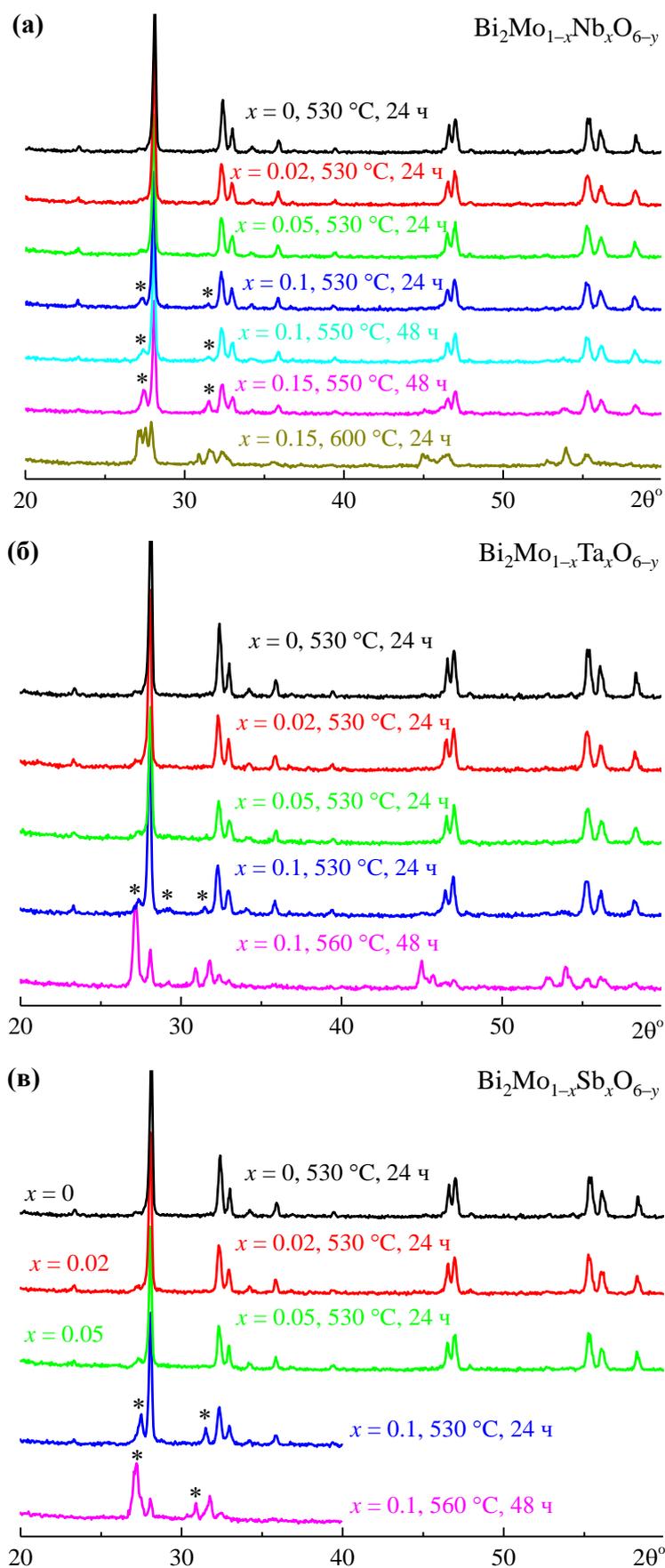


Рисунок 4.11. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$, Me = (а) Nb, (б) Ta, (в) Sb, полученные при различных температурах и временах синтеза. Звездочками обозначены рефлексы дополнительной фазы.

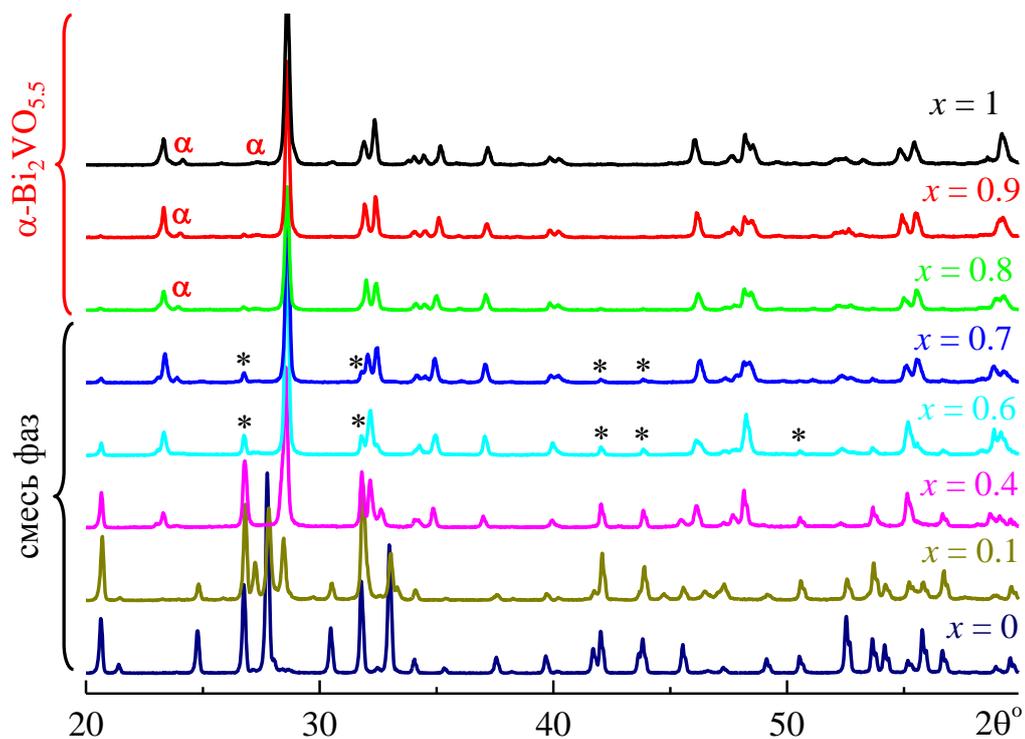


Рисунок 4.12. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$. Составы $0 \leq x \leq 1$, высокотемпературный синтез. Звездочками показаны рефлексы дополнительных фаз. Сверхструктурные линии фазы $\alpha\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ отмечены греческими буквами. Показана области существования твердых растворов со структурой $\alpha\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$.

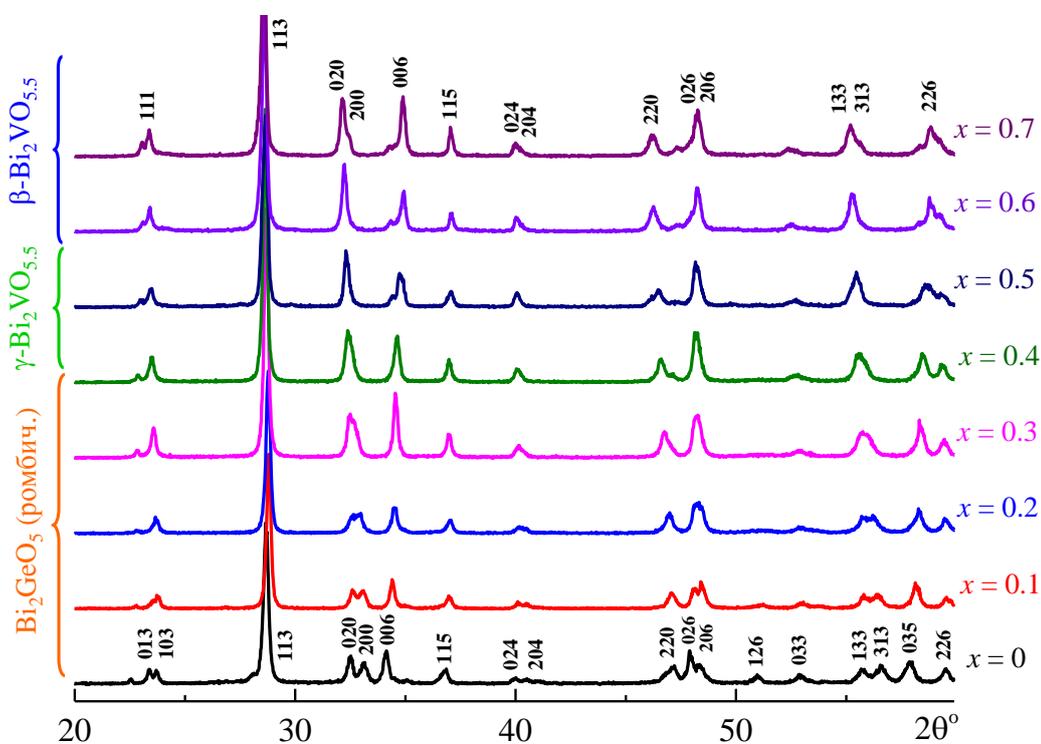


Рисунок 4.13. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$. Составы $0 \leq x \leq 0.7$, низкотемпературный синтез. Показаны области существования твердых растворов со структурой $\beta\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$, $\gamma\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ и Bi_2GeO_5 . Указаны индексы Миллера основных рентгеновских рефлексов.

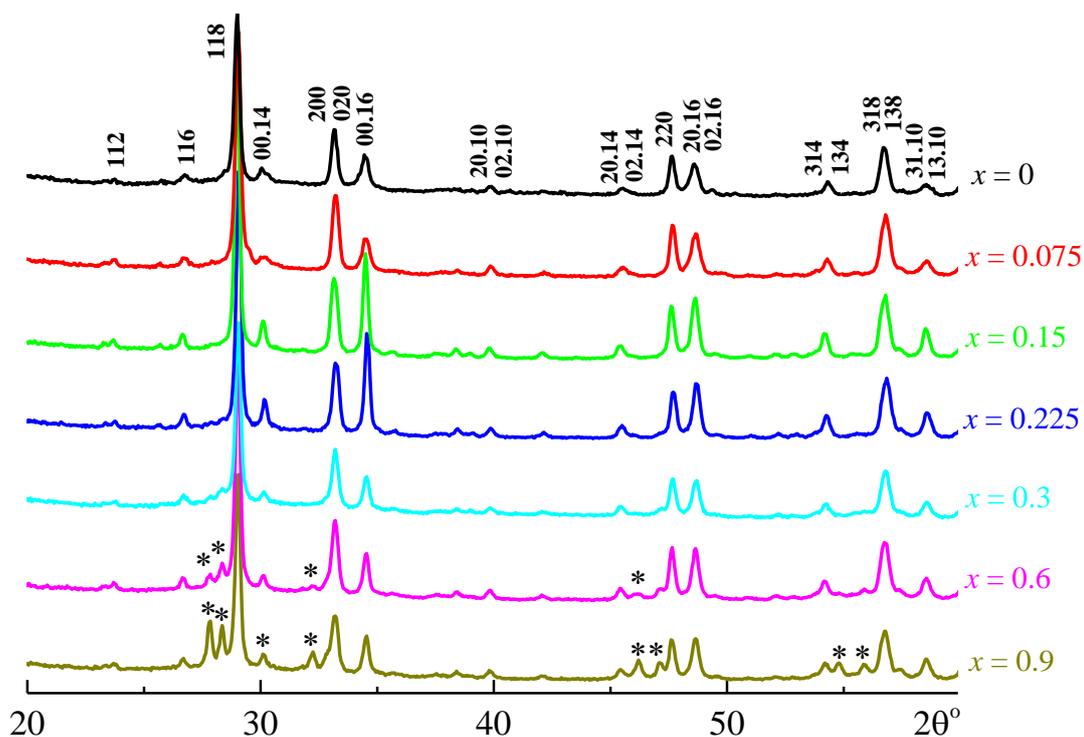


Рисунок 4.14. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{30-y}$. Звездочками обозначены рефлексы дополнительной фазы. Указаны индексы Миллера основных рентгеновских рефлексов.

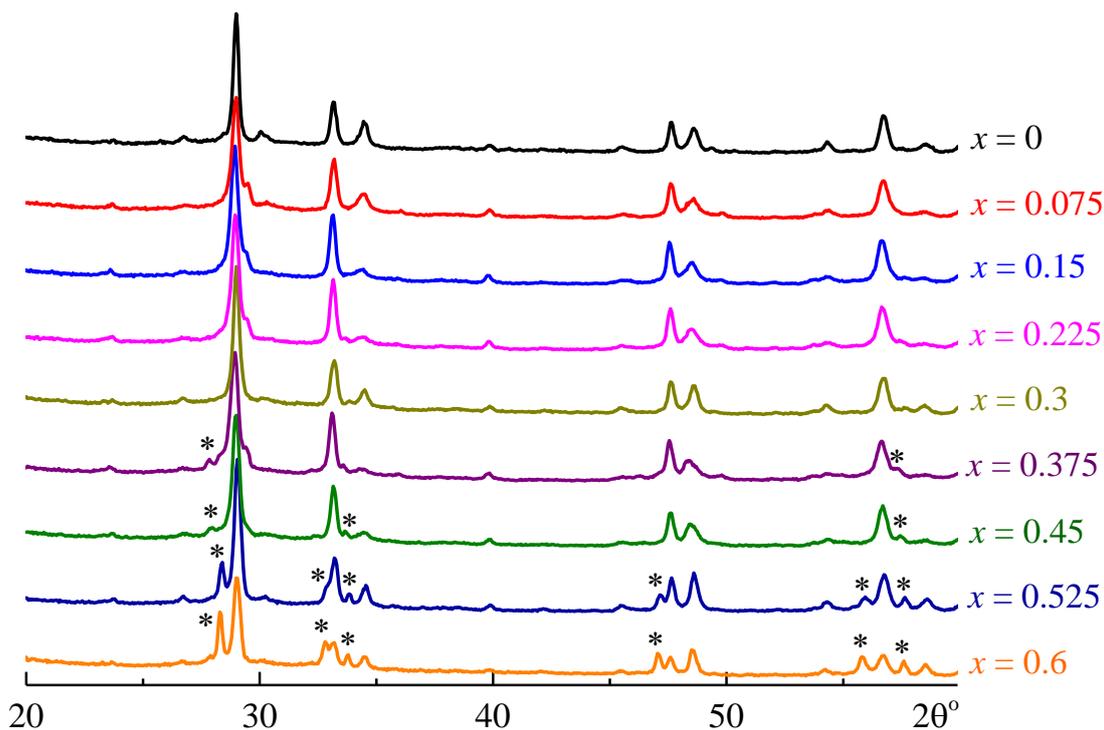


Рисунок 4.15. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{In}_x\text{W}_3\text{O}_{30-y}$. Звездочками обозначены рефлексы дополнительной фазы.

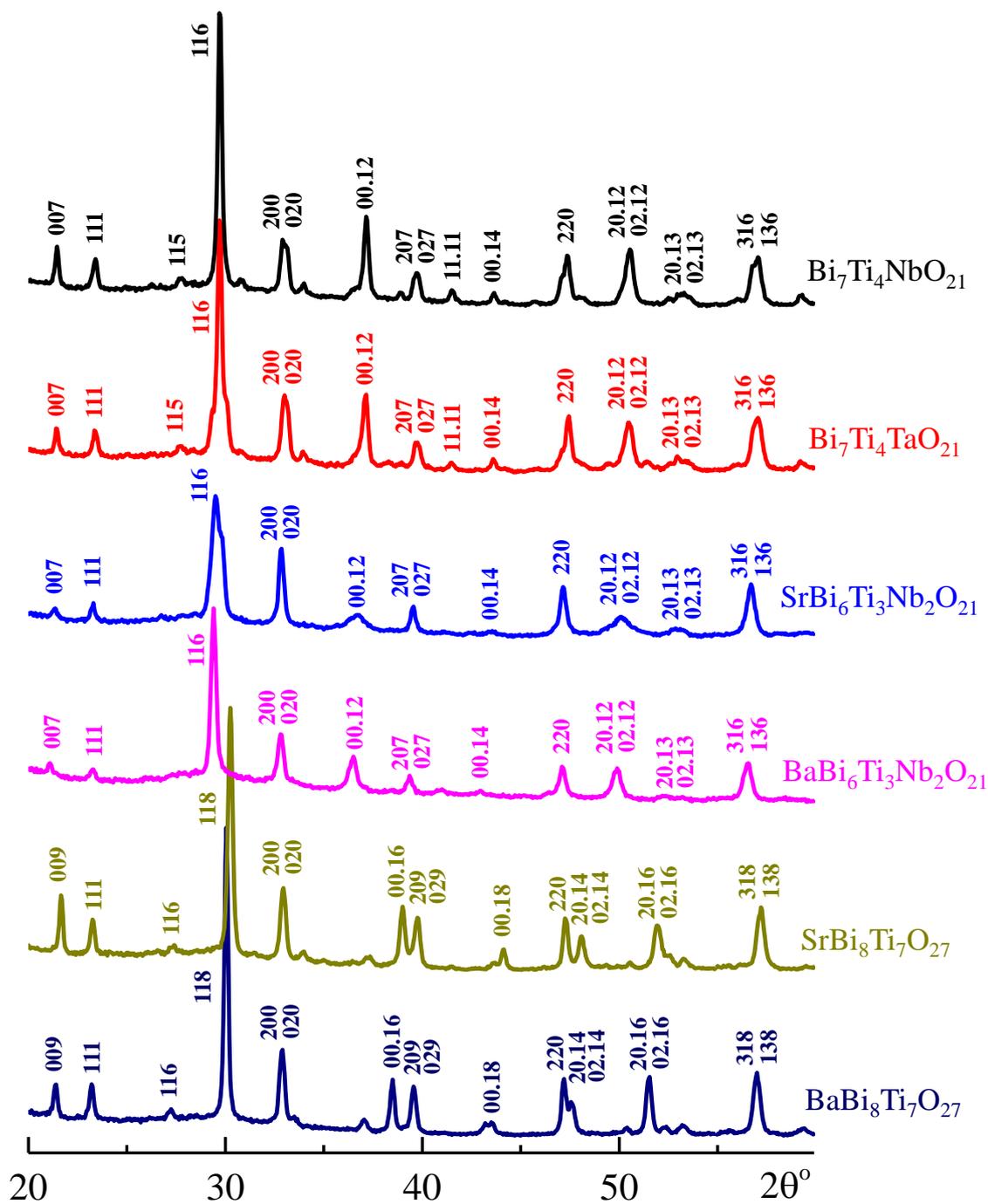


Рисунок 4.16. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{TaO}_{21}$, $\text{SrBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$, $\text{BaBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$, $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$, $\text{BaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$. Указаны индексы Миллера основных рентгеновских рефлексов.

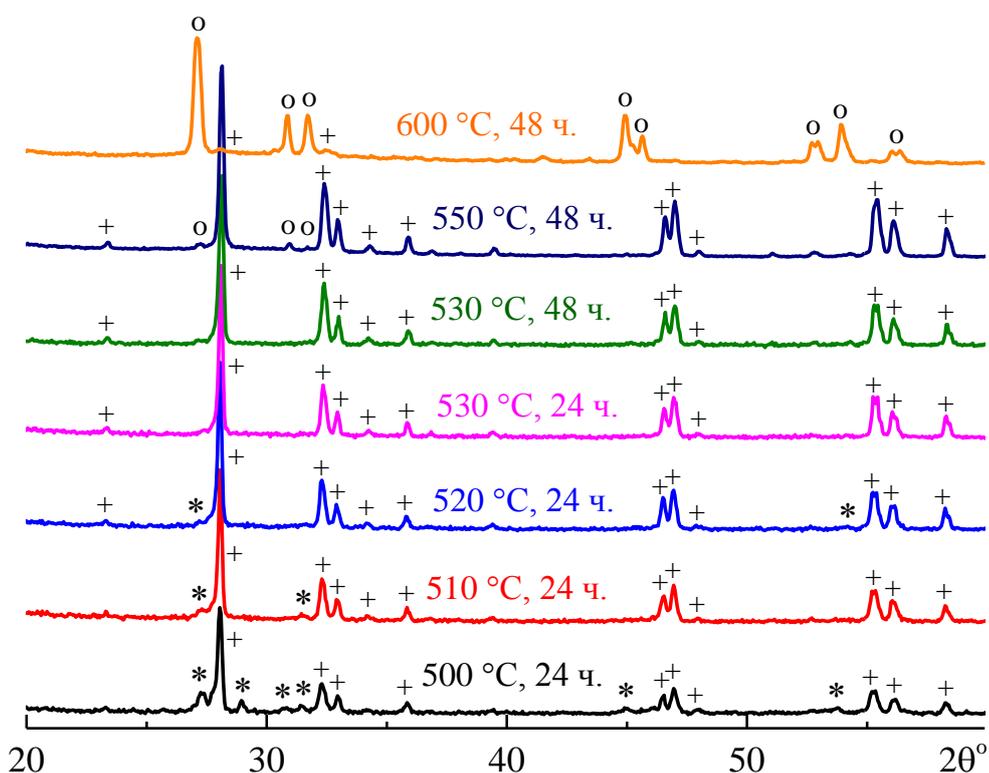


Рисунок 4.17. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов Bi_2MoO_6 , в зависимости от температуры и времени синтеза. Основные рефлексы ромбической фазы $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ и моноклинной фазы $\gamma'\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ отмечены, соответственно, символами "+" и "o" (структура различных фаз Bi_2MoO_6 описана в пп. 1.6.1). Символом "*" обозначены рефлексы фаз, не принадлежащих фазам γ и γ' .

Существование необратимого реконструктивного фазового перехода в высокотемпературную моноклинную фазу вблизи $600 - 680\text{ }^\circ\text{C}$ (температура перехода зависит от скорости нагрева, см. п. 4.2.1) накладывает значительные ограничения на синтез поликристаллических образцов с ромбической структурой Bi_2MoO_6 в системах $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ и $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}, \text{V}$). Температура и длительность обжига керамики не должны быть велики, чтобы избежать формирования высокотемпературной моноклинной фазы. В то же время, температура обжига и длительность должна быть достаточно большой для того, чтобы синтез образцов произошел полностью, а также для получения образцов с приемлемыми для исследований механическими характеристиками. На Рис. 4.17 приведены порошковые дифрактограммы образцов беспримесного Bi_2MoO_6 полученные при разных температурах и длительностях обжига. Оптимальным для синтеза ромбических образцов Bi_2MoO_6 оказался однократный обжиг при температуре $530\text{ }^\circ\text{C}$ в течение суток. Увеличение времени обжига не привело к улучшению качества керамики и изменению рентгеновской дифрактограммы. 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. Аналогично, путем экспериментального подбора были определены оптимальные условия

синтеза образцов $\text{Vi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ (Табл. 4.2, Рис. 4.1 – 4.3). Именно эти образцы в дальнейшем были использованы для исследований. Отметим, что образцы с большим содержанием вольфрама ($0 \leq x \leq 0.3$) были успешно синтезированы как при высокотемпературном (850°C , Табл. 4.2), так и при низкотемпературном обжиге (двукратный обжиг в течение 2 недель при 600 и 640°C). Однако, механические характеристики (плотность, твердость) керамики, полученной при низких температурах, оказались значительно хуже, чем при высокотемпературном обжиге. С целью получения образцов с хорошими механическими характеристиками были также проведены опыты по обжигу перегретых образцов (с примесью моноклинной фазы) при низких температурах. Положительный результат был получен только для трех составов $x = 0.4, 0.5, 0.6$, которые после обжига в течение двух недель при температуре 600°C действительно стали однофазными с ромбической структурой типа Vi_2MoO_6 и Vi_2WO_6 (Табл. 4.2). Для составов с более высоким содержанием молибдена реконструктивный переход оказался полностью необратимым.

Для системы $\text{Vi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ были приготовлены две серии образцов. Первая серия ($0 \leq x \leq 1$) была получена стандартным двустадийным высокотемпературным обжигом (Табл. 4.1, Рис. 4.10). Вторая серия ($0 \leq x \leq 0.2$) была синтезирована при однократном обжиге керамики при 530°C в течение 6 дней (Табл. 4.1, Рис. 4.9).

Образцы $\text{Vi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_6$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$) были получены также как беспримесный Vi_2MoO_6 , при однократном обжиге керамики при 530° в течение суток. Варьирование температуры и длительности обжига не привело к увеличению границы твердых растворов (Рис. 4.11).

Низкая температура разложения соединения Vi_2GeO_5 ($\sim 560^\circ\text{C}$) накладывает ограничения на температуру синтеза твердых растворов $\text{Vi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$. В отличие от системы $\text{Vi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ низкотемпературного твердофазного синтеза оказалось недостаточно для успешного формирования твердых растворов $\text{Vi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$, но в работах [219, 226] сообщалось, что соединение Vi_2GeO_5 может быть получено при рекристаллизации стекла, образующегося при закалке расплава. Учитывая эти данные, синтез соединений $\text{Vi}_2\text{V}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_{5.5-y}$ был проведен в два этапа. На первом этапе серия образцов $\text{Vi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) была приготовлена с помощью стандартного двустадийного обжига при температурах 750 и 830°C в течение 1 и 3 суток соответственно. По данным РФА при таком синтезе успешно формируются твердые растворы в области $0.8 \leq x \leq 1$ с моноклинной структурой $\alpha\text{-Vi}_2\text{VO}_{5.5}$ (Рис. 4.12). В области $0 \leq x \leq 0.7$ образцы $\text{Vi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ представляли собой смесь фаз (Рис. 4.12). На втором этапе образцы $\text{Vi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ ($0 \leq x \leq 0.7$) были помещены в платиновые тигли и расплавлены. Расплавы выдерживали при температуре 1100°C в течение 12 часов, а затем закаляли быстрым охлаждением в воду. Полученную стеклообразную массу перетирала в агатовой ступке и

запрессовывали в таблетки, которые затем обжигали при разных температурах и временах выдержки. Были протестированы различные варианты низкотемпературного обжига образцов при температурах от 350 до 460 °С и временах выдержки от 1 до 13 суток. Оптимальным для синтеза твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ ($0 \leq x \leq 0.7$) оказался обжиг в течение 4 суток при температуре 350°С. Порошковые рентгеновские дифрактограммы полученных образцов приведены на **Рис. 4.13**.

В результате синтеза были получены непрерывные твердые растворы в системах $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ и $\text{Bi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$. Остальные твердые растворы являются ограниченными (**Табл. 4.1, Рис. 4.1 – 4.17**).

4.1.2. Монокристаллы

Монокристаллы Bi_2WO_6 , беспримесные и допированные Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} были выращены на воздухе методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве, в платиновых тиглях, с использованием в качестве растворителя ванадата натрия NaVO_3 по методике, описанной в работе [207] и описанной в п. 2.2. Преимуществом этой методики является кристаллизация ниже температуры реконструктивного фазового перехода Bi_2WO_6 (940 – 960 °С), что предотвращает разрушение монокристаллов.

Для приготовления шихты использовались реактивы Bi_2O_3 , WO_3 , V_2O_5 , Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , Na_2CO_3 , CaCO_3 , PbO , SrCO_3 и BaCO_3 чистоты 99.9%. Основные параметры опытов по кристаллизации приведены в **Табл. 4.3, 4.4**. Порошковые рентгеновские дифрактограммы некоторых монокристаллов приведены на **Рис. 4.18**.

Таблица 4.3. Состав исходных смесей и условия выращивания легированных монокристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Me}_x\text{WO}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$).

Состав исходной смеси, мол. %						Содержание примеси в расплаве $\text{Me}/[\text{Me}+\text{Bi}]$, %	Интервал снижения температуры, °С	Скорость снижения температуры, °С/час
Bi_2O_3	Na_2O	V_2O_5	WO_3	MeO	Me			
32	17	17	33	2	Ba	6	1000 – 830	2
31	17	17	33	4	Ba	11	1000 – 850	0.5
30	17	17	33	6	Ba	17	1010 – 840	2
28	17	17	33	10	Ba	26	1010 – 840	0.5
32	17	17	33	2	Sr	6	1000 – 870	0.5
31	17	17	33	4	Sr	11	1000 – 800	3.5
30	17	17	33	6	Sr	17	1010 – 840	0.5
32	17	17	33	2	Ca	6	1000 – 830	2
30	17	17	33	6	Ca	17	1000 – 840	1
32	17	17	33	2	Pb	6	1000 – 830	4

Таблица 4.4. Состав исходных смесей и условия выращивания легированных монокристаллов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{6-y}$ и $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{6-y}$.

Составы исходных расплавов, мол. %					Состав монокристаллов	Интервал снижения температуры, °С	Скорость снижения температуры, °С/час
Na_2O	V_2O_5	Bi_2O_3	WO_3	Sb_2O_3			
17	17	33	33	0	$\text{Bi}_{1.91}\text{Na}_{0.09}\text{W}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{O}_{5.9}$	1000 – 800	3.5
17	17	33	32.5	0.25	$\text{Bi}_{1.90}\text{Na}_{0.10}\text{W}_{0.87}\text{V}_{0.1}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_{5.84}$	1060 – 890	4
17	17	33	32	0.5	$\text{Bi}_{1.83}\text{Na}_{0.17}\text{W}_{0.74}\text{V}_{0.22}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{5.7}$	1000 – 850	4
Na_2O	V_2O_5	Bi_2O_3	WO_3	Nb_2O_5			
17	17	33	32.9	0.1	$\text{Bi}_{1.92}\text{Na}_{0.08}\text{W}_{0.94}\text{V}_{0.05}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_{5.89}$	1050 – 850	4
17	17	33	32.8	0.2	$\text{Bi}_{1.89}\text{Na}_{0.11}\text{W}_{0.93}\text{V}_{0.05}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{5.86}$	1100 – 870	4
17	17	33	31	2	$\text{Bi}_{1.88}\text{Na}_{0.12}\text{W}_{0.79}\text{V}_{0.08}\text{Nb}_{0.13}\text{O}_{5.78}$	1000 – 910	2

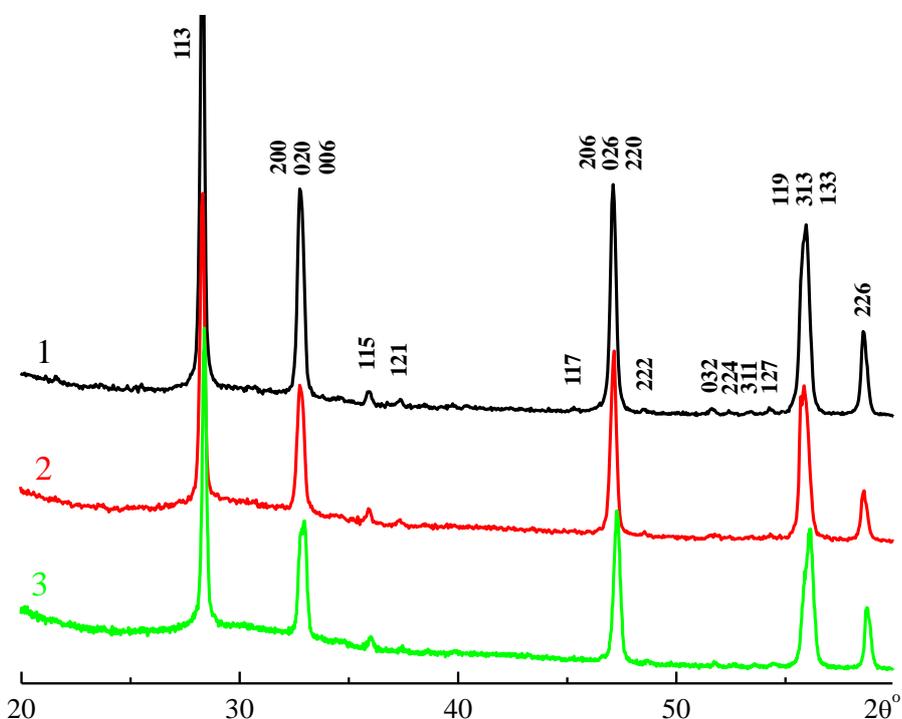


Рисунок 4.18. Порошковые рентгеновские дифрактограммы измельченных монокристаллов (1) $\text{Bi}_{1.91}\text{Na}_{0.09}\text{W}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{O}_{5.9}$, (2) $\text{Bi}_{1.90}\text{Na}_{0.10}\text{W}_{0.87}\text{V}_{0.1}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_{5.84}$ и (3) $\text{Bi}_{1.83}\text{Na}_{0.17}\text{W}_{0.74}\text{V}_{0.22}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{5.7}$. Указаны индексы Миллера основных рентгеновских рефлексов.

4.1.3. Общая характеристика образцов

Поликристаллические образцы на основе $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$, Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6 имели светло-желтую окраску (Рис. 4.19). Отметим, что при необратимом фазовом переходе в моноклинную фазу γ' керамика на основе Bi_2MoO_6 меняет цвет от насыщенного желтого до бледно-желтого оттенка. Окраска керамики на основе $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ была темно-коричневой, характерной для большинства соединений, содержащих V^{5+} [322]. Керамика на основе BiGeO_5 имела нейтральный серый оттенок.

Монокристаллы Bi_2WO_6 , беспримесные и допированные, имели пластинчатый габитус с наиболее развитыми гранями пинакоида $\{001\}$ (в установке с пр. гр. $P2_1ab$, где ось c – это длинная ось, расположенная перпендикулярно плоскости слоев структуры, a – это полярная ось, расположенная параллельно плоскости слоев структуры (п. 1.6.1)). В отсутствие примесей монокристаллы имели характерную копьевидную форму, описанную в работах [182, 207], с выраженным направлением роста пластины вдоль полярной оси a (Рис. 4.20, 4.21). В присутствии примесей двухвалентных катионов (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+}) рост кристаллов в направлении полярной оси замедляется, что приводит к появлению граней $\{101\}$. Монокристаллы с примесью Nb и Sb имели форму квадратных пластинок с основной гранью пинакоида $\{001\}$ и боковыми слабо выраженными гранями, близкими к граням тетрагональной пирамиды $\{111\}$. Здесь длинная ось c располагается перпендикулярно плоскости квадратной пластины, а полярная ось a лежит в плоскости и направлена по одной из диагоналей квадрата (Рис. 4.21).

Несмотря на изменение морфологии монокристаллов с ниобием и сурьмой, которая оказалась близка к тетрагональным формам роста, симметрия элементарной ячейки монокристаллов не изменилась. Оптические исследования в поляризованном свете показали, что, содержащие сурьму кристаллы остались двусосными, что свидетельствует о сохранении в них ромбической симметрии при комнатной температуре. Оптически двусосными являются все полученные монокристаллы, при комнатной температуре и при нагреве в диапазоне 30 – 900 °С.

Максимальный размер полученных в настоящей работе беспримесных монокристаллов Bi_2WO_6 близок к $10 \times 8 \times 2 \text{ мм}^3$. В присутствии примесей размер кристаллов уменьшается. Для кристаллов с ниобием и сурьмой размер кристаллов составил порядка $2 \times 2 \times 0.1 \text{ мм}^3$. В случае допирования двухвалентными катионами были получены монокристаллы с размерами пластины 3 – 8 мм, толщина кристаллов не превышала 1 мм.

Выращенные из раствора NaVO_3 монокристаллы были коричневыми, что является свидетельством вхождения V^{5+} . Определение химического состава монокристаллов показало, что компоненты растворителя присутствуют в кристаллах (Табл. 4.4). Интересно, что в отсутствие примесей количество ванадия в кристаллах сравнительно невелико и составляет 3%, тогда как при выращивании монокристаллов из расплавов, содержащих Nb и Sb, количество ванадия в кристаллах значительно повышается и может составлять порядка 20% (Табл. 4.4).

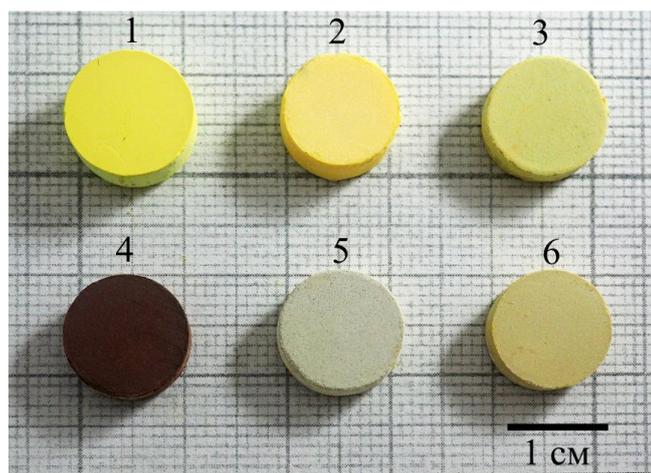


Рисунок 4.19. Фотография поликристаллических образцов со структурой Ауривиллиуса (1) γ - Bi_2MoO_6 (ромбическая фаза), (2) γ' - Bi_2MoO_6 (моноклинная фаза), (3) Bi_2WO_6 , (4) $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$, (5) Bi_2GeO_5 , (6) $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$. Дневной свет.

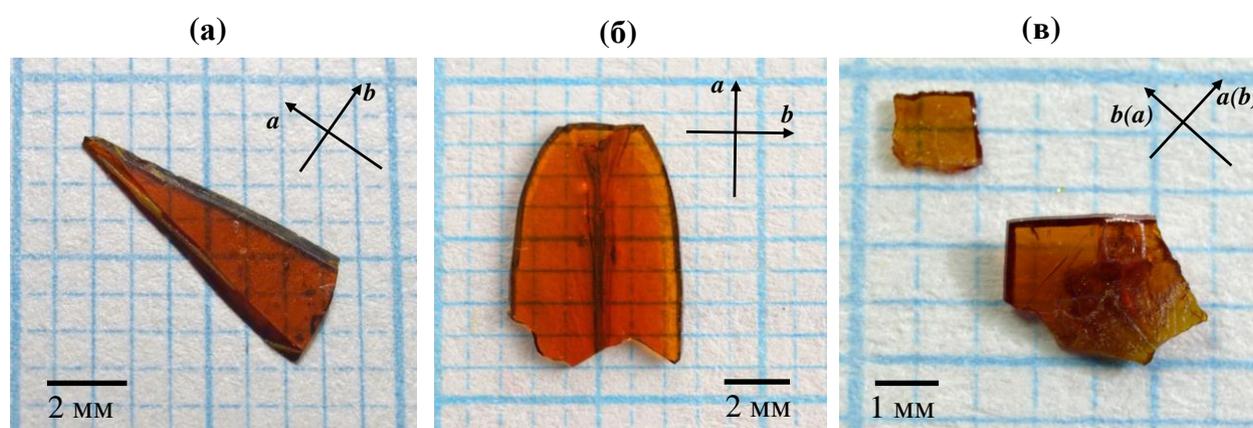


Рисунок 4.20. Фотографии монокристаллов Bi_2WO_6 , выращенных из растворителя NaVO_3 : (а) без дополнительных примесей, (б) содержащего 2 мол.% PbO в расплаве, (в) содержащего 0.25 мол.% Sb_2O_3 в расплаве (Табл. 4.3, 4.4). Дневной свет.

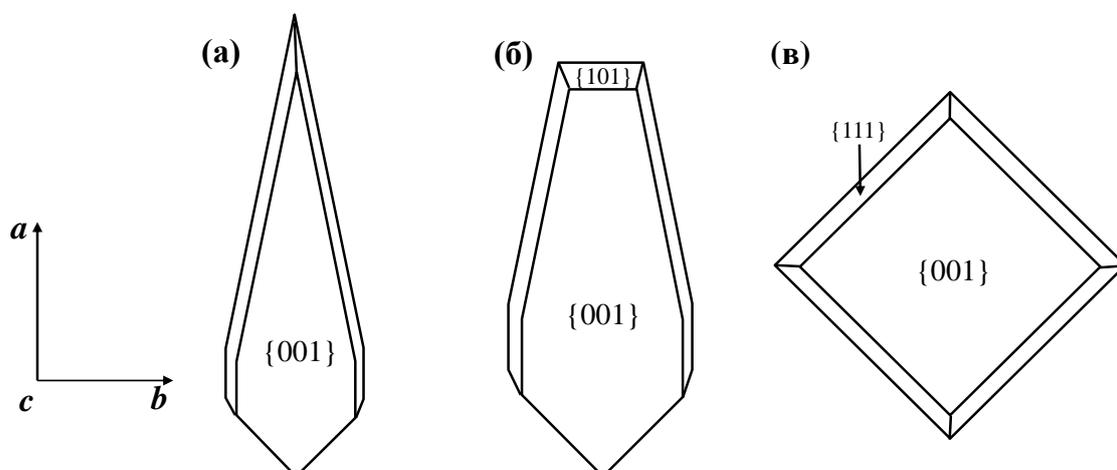


Рисунок 4.21. Формы роста монокристаллов (а) Bi_2WO_6 , (б) $\text{Bi}_{2-x}\text{Me}_x\text{WO}_{6-y}$ и (в) $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{6-y}$, полученных из растворителя NaVO_3 .

4.2. Уточнение полиморфизма соединений Vi_2WO_6 и Vi_2MoO_6

Согласно литературным данным (п.п. 1.6.1, 1.6.2) соединения Vi_2WO_6 и Vi_2MoO_6 имеют сложный полиморфизм. Известно, что при комнатной температуре Vi_2WO_6 и Vi_2MoO_6 существуют в ромбической полярной фазе и являются изоструктурными (фаза γ , Пр. гр. $P2_1ab$). 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. В ряде работ наблюдались также промежуточные фазы, ромбическая полярная фаза γ''' и ромбическая неполярная фаза γ'' (только для Vi_2MoO_6). В литературе нет согласия ни по температуре фазовых переходов, ни по количеству наблюдаемых фаз. П.п. 4.2.1 – 4.2.3 диссертации посвящены вопросу уточнения полиморфизма Vi_2WO_6 и Vi_2MoO_6 .

4.2.1. Полиморфизм Vi_2MoO_6

По данным работы [168], для беспримесного Vi_2MoO_6 фазовый переход $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ является необратимым, вследствие чего, образцы Vi_2MoO_6 при комнатной температуре могут иметь как ромбическую, так и моноклинную симметрию, в зависимости от температуры синтеза. Настоящие исследования проводились для поликристаллических образцов Vi_2MoO_6 , имеющих ромбическую симметрию при комнатной температуре.

В ромбических образцах Vi_2MoO_6 при нагреве на кривых ДСК наблюдались три аномалии, связанные с фазовыми переходами (Рис. 4.22, 4.23), таким образом, выше комнатной температуры Vi_2MoO_6 может находиться в четырех полиморфных модификациях. Высокотемпературный реконструктивный фазовый переход $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ из неполярной ромбической в неполярную моноклинную фазу сопровождается широким интенсивным эндотермическим пиком ДСК в области 640 – 700 °С (Рис. 4.22, кривая 1) с экстремумом вблизи 680 °С. При нагреве образцов выше температуры этого перехода и последующем охлаждении от этих температур, на кривой ДСК охлаждения аномалии не наблюдаются (Рис. 4.22, кривая 3), что свидетельствует о необратимости фазового перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ и стабилизации моноклинной фазы γ' при комнатной температуре.

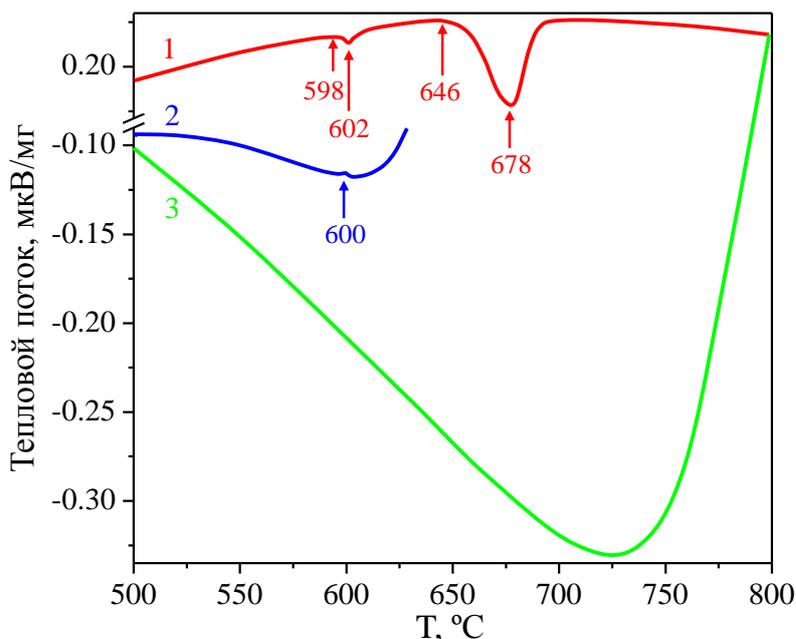


Рисунок 4.22. Кривые ДСК беспримесного Bi_2MoO_6 , измеренные в режиме нагрева и охлаждения: (1) кривая нагрева 500 – 800 °C, (2) кривая охлаждения 640 – 500 °C (охлаждение началось до реконструктивного перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$, но после прохождения сегнетоэлектрического перехода $\gamma''' \rightarrow \gamma''$), (3) кривая охлаждения от 800 °C (охлаждение началось после прохождения реконструктивного перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$). Стрелками показаны температуры начала и экстремума пиков, соответствующих фазовым переходам $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ (~ 600 °C) и $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ (650 – 680 °C). Скорость изменения температуры 10 К/мин.

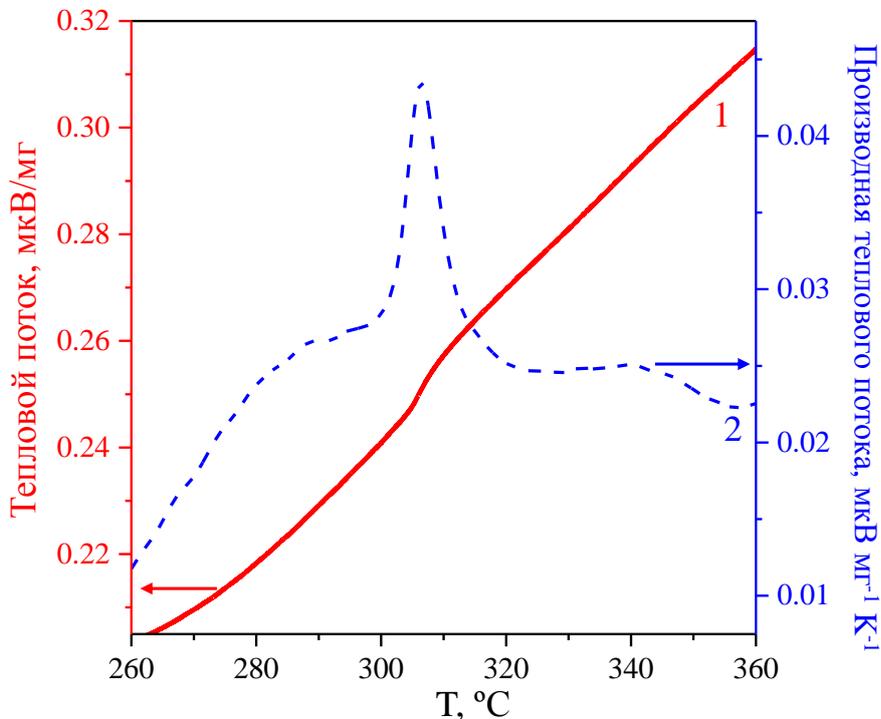


Рисунок 4.23. Кривые ДСК (1) и первой производной теплового потока по температуре (2) беспримесного Bi_2MoO_6 , измеренные в режиме нагрева в области 260 – 360 °C, в области существования фазового перехода $\gamma \rightarrow \gamma'''$. Скорость изменения температуры 20 К/мин.

Небольшой эндотермический пик на кривой нагрева ДСК вблизи 600 °С (**Рис. 4.22, кривая 1**) связан с сегнетоэлектрическим фазовым переходом $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ между полярной и неполярной ромбическими фазами. При нагреве образцов до 640 °С (температура выше фазового перехода $\gamma''' \rightarrow \gamma''$, но ниже необратимого перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$) на кривой ДСК охлаждения наблюдается небольшой экзотермический пик вблизи 600 °С (**Рис. 4.22, кривая 2**), таким образом, фазовый переход $\gamma''' \leftrightarrow \gamma''$ оказался обратимым. Наиболее низкотемпературный фазовый переход $\gamma \leftrightarrow \gamma'''$ между двумя ромбическими полярными фазами наблюдается в области 300 – 310 °С как небольшой перегиб кривой ДСК и кривой первой производной теплового потока по времени (**Рис. 4.23**). Отметим, что фазовый переход $\gamma \leftrightarrow \gamma'''$ (300 – 310 °С) методом ДСК наблюдался в настоящей работе впервые, но в работах [182–184] есть упоминание об изменениях в параметрах элементарной ячейки и рамановских спектрах при близких температурах.

На **Рис. 4.24** приведены зависимости температур реконструктивного фазового перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ и сегнетоэлектрического фазового перехода $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ от скорости нагрева образцов. Температура сегнетоэлектрического перехода практически не изменяется при изменении скорости нагрева, в то время как температура реконструктивного перехода существенно понижается при понижении скорости нагрева от 692 °С (40 К/мин) до 648 °С (0.5 К/мин). При скорости изменения температуры 0.5 К/мин интервал между двумя пиками ДСК, сопровождающими реконструктивный и сегнетоэлектрический фазовые переходы составил порядка 50 градусов. При длительном обжиге образцов, согласно данным РФА, рефлексы, связанные с моноклинной фазой γ' появляются на рентгеновских дифрактограммах начиная от температуры обжига 550 °С (**Рис. 4.17**), ниже сегнетоэлектрического фазового перехода, что накладывает существенные ограничения на температуру синтеза образцов.

Следует отметить, что структура фаз γ''' и γ'' Bi_2MoO_6 в литературе не была изучена (**п. 1.6.1.**). Доказательством неполярной природы фазы γ'' и сегнетоэлектрического характера перехода $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ служит исчезновение сигнала второй оптической гармоники [182], а также характерное поведение температурной зависимости диэлектрической проницаемости при этом переходе (**Рис. 4.25**). Фазовый переход $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ сопровождается интенсивным λ -пиком диэлектрической проницаемости вблизи 600 °С. Более низкотемпературный широкий пик диэлектрической проницаемости (300 – 590 °С) связан с релаксацией анионов кислорода, ответственных за анионную проводимость Bi_2MoO_6 [182]. Аномалии, связанные с реконструктивным фазовым переходом $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ на температурной зависимости диэлектрической проницаемости не наблюдаются, что возможно, учитывая неполярную природу фаз γ'' и γ' .

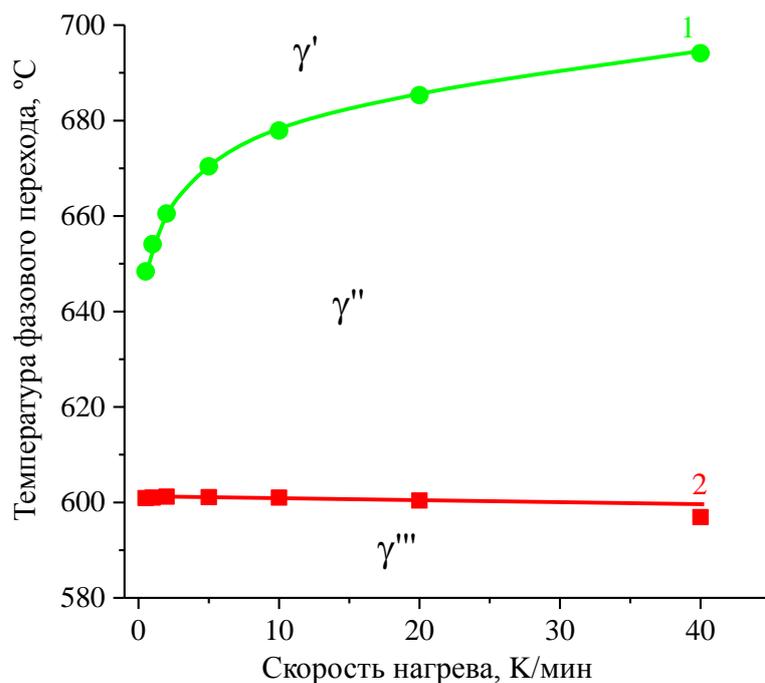


Рисунок 4.24. Зависимость температуры реконструктивного $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ (1) и сегнетоэлектрического $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ (2) фазовых переходов от скорости нагрева образца Bi_2MoO_6 .

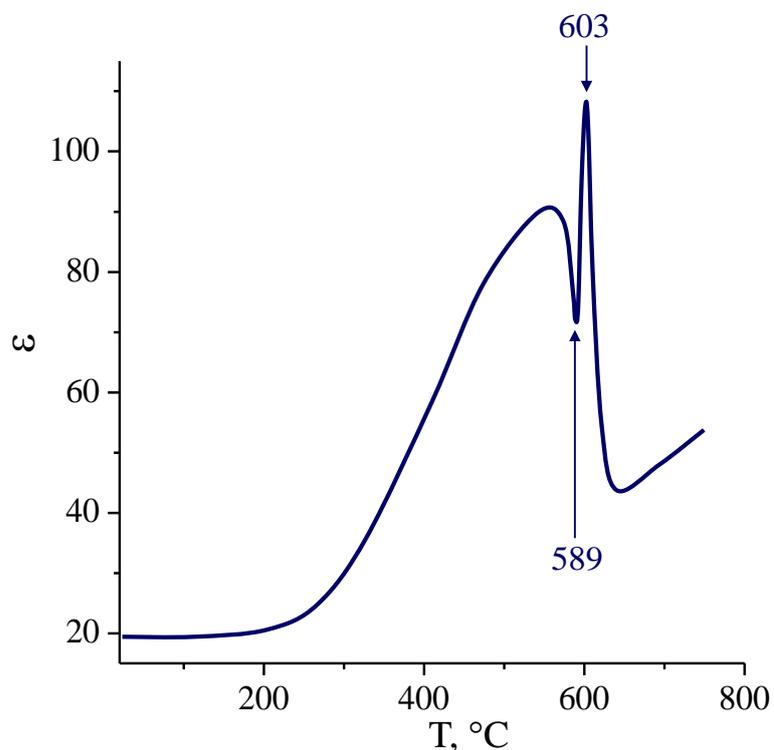


Рисунок 4.25. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости поликристаллического образца Bi_2MoO_6 , измеренные в режиме нагрева. Стрелками показаны температуры начала и пика аномалии сегнетоэлектрического фазового перехода $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ [°C]. Скорость изменения температуры 10 К/мин.

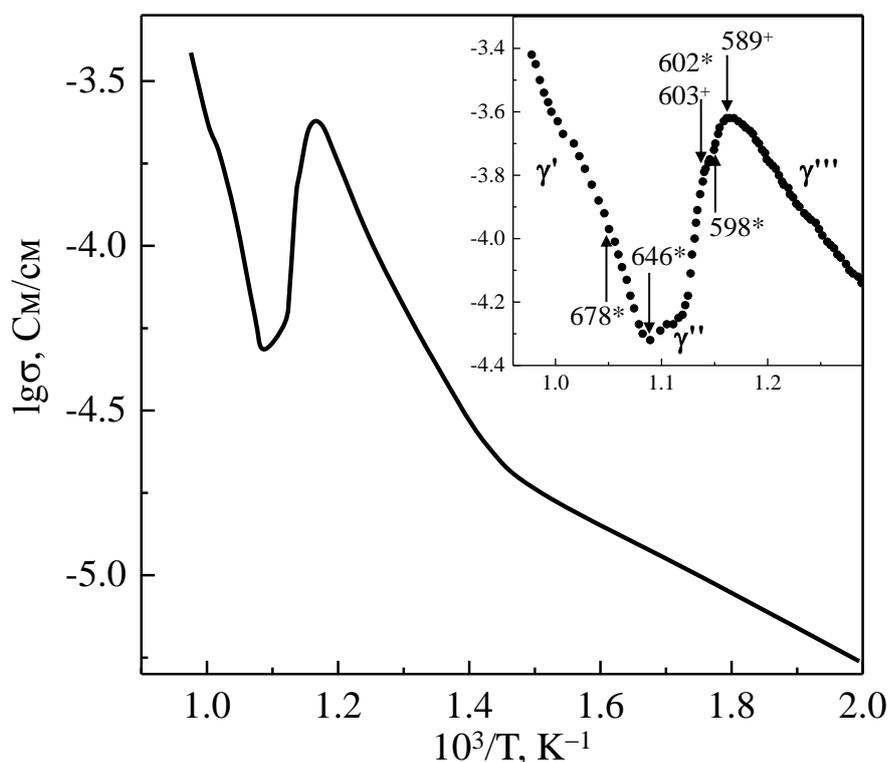


Рисунок 4.26. Температурная зависимость проводимости поликристаллического образца Bi_2MoO_6 , измеренная в режиме нагрева. На вставке отображены экспериментальные точки, а также характерные температуры аномалий, связанных с фазовыми переходами $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ и $\gamma'' \rightarrow \gamma'$: (*) на кривых ДСК (согласно **Рис. 4.22**) и (+) на температурной зависимости диэлектрической проницаемости (согласно **Рис. 4.25**).

Аномалия диэлектрической проницаемости, связанная с фазовым переходом $\gamma \rightarrow \gamma'''$ (300 – 310 °С), между двумя полярными фазами, также не проявляется на кривой диэлектрической проницаемости, вероятно вследствие перекрытия более интенсивным релаксационным пиком, наблюдающимся при тех же температурах (**Рис. 4.25**).

Температурная зависимость проводимости беспримесного Bi_2MoO_6 приведена на **Рис. 4.26**. Фазовым переходам $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ (640 – 700 °С) и $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ (~ 600 °С) соответствует интенсивная аномалия проводимости с ярко выраженными максимумом и минимумом. Температуры фазовых переходов, определенные по кривым диэлектрической проницаемости и данным ДСК, указаны на врезке к **Рис. 4.26**. Согласно этим данным максимум аномалии проводимости по температурам близок к сегнетоэлектрическому фазовому переходу $\gamma''' \rightarrow \gamma''$, а минимум соответствует реконструктивному переходу $\gamma'' \rightarrow \gamma'$. Низкотемпературный фазовый переход $\gamma \rightarrow \gamma'''$ (300 – 310 °С) не сопровождается аномалией проводимости. При нагреве до 420 °С на кривой проводимости наблюдается изгиб и увеличение энергии активации проводимости от 0.21 ± 0.01 эВ до 0.77 ± 0.01 эВ, что может быть следствием увеличения доли кислородной проводимости в образцах с ромбической структурой Bi_2MoO_6 (**п. 1.6.1**).

4.2.2. Полиморфизм Bi_2WO_6

Исследования полиморфизма проводили для поликристаллических образцов и монокристаллов Bi_2WO_6 . Монокристаллы и поликристаллические образцы демонстрируют похожее поведение, имеется лишь небольшая разница в температурах фазовых переходов, обусловленная, по-видимому, имеющейся примесью ванадия в кристаллах (см. п. 4.1.2). В отличие от Bi_2MoO_6 в вольфрамате висмута сегнетоэлектрический фазовый переход $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ не проявляется на кривых ДСК при нагреве. Реконструктивный фазовый переход в высокотемпературную моноклинную фазу γ' наблюдается на кривых нагрева ДСК при 940 – 960 °С (Рис. 4.27, кривые 1, 3) как интенсивный эндотермический пик. Данный переход сопровождается разрушением монокристаллических образцов Bi_2WO_6 (Рис. 4.28). В отличие от молибдата висмута, для которого реконструктивный переход $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ необратим, аналогичный переход Bi_2WO_6 является обратимым, две экзотермические аномалии (837, 828 °С для керамики и 826, 813 °С для монокристаллов) наблюдаются на кривой ДСК при охлаждении образцов (Рис. 4.27, кривые 2, 4). Дополнительная аномалия ДСК при охлаждении может быть связана со сложностью перестройки структуры между ромбической и моноклинной фазами. Также нельзя исключать вероятность того, что данная аномалия может быть связана с сегнетоэлектрическим фазовым переходом $\gamma'' \rightarrow \gamma'''$.

Зависимости температур описанных выше пиков ДСК от скорости изменения температуры поликристаллических образцов Bi_2WO_6 приведены на Рис. 4.29. Уменьшение скорости нагрева и охлаждения способствует уменьшению температуры реконструктивного перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ при нагреве и повышению этой температуры при охлаждении. Температурный гистерезис перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ изменяется от 140 градусов (40 К/мин) до 100 градусов (0.5 К/мин). Отметим, что для перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ Bi_2MoO_6 наблюдалось аналогичное поведение (Рис. 4.24, кривая 1).

Как и в Bi_2MoO_6 , у Bi_2WO_6 наиболее низкотемпературный фазовый переход $\gamma \rightarrow \gamma'''$, между двумя полярными ромбическими фазами, наблюдается на кривых ДСК в виде небольшого перегиба кривой ДСК и пика кривой первой производной теплового потока по температуре (Рис. 4.30). Температура этого перехода близка к 660 °С для поликристаллических образцов и 640 °С для монокристаллов. Подобная аномалия ДСК наблюдалась также в работе [193].

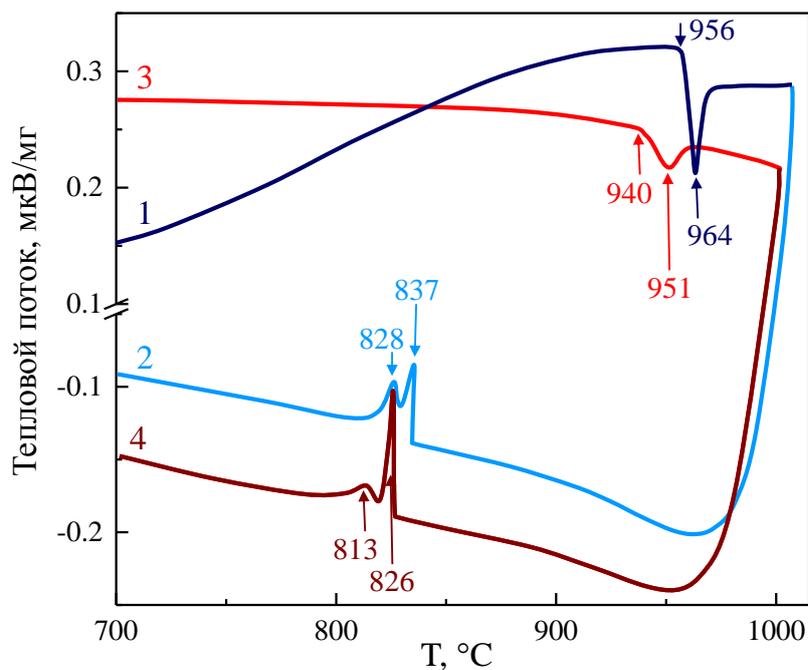


Рисунок 4.27. Кривые ДСК в области 700 – 1000 °С, измеренные для (1, 2) поликристаллических образцов и (3, 4) монокристаллов Bi_2WO_6 : (1) кривая нагрева поликристаллического образца, (2) кривая охлаждения поликристаллического образца, (3) кривая нагрева монокристаллов, (4) кривая охлаждения монокристаллов. Стрелками показаны температуры начала и пика аномалий, соответствующих реконструктивному переходу $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ [°С]. Скорость изменения температуры 10 К/мин.

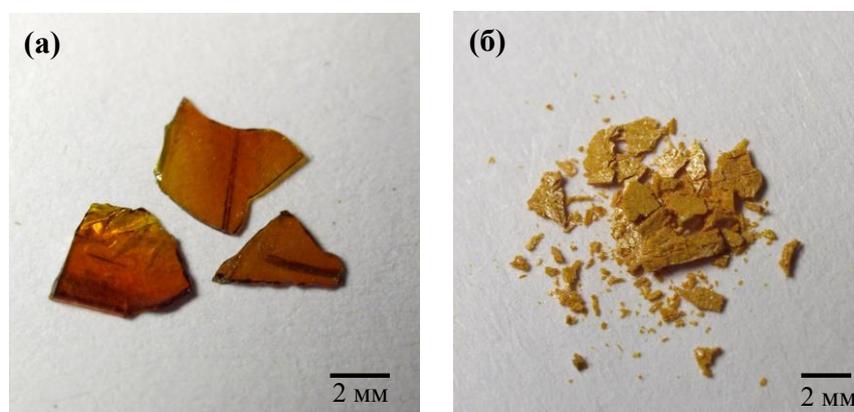


Рисунок 4.28. Фотография образцов Bi_2WO_6 (а) монокристаллов, выращенных при температурах ниже реконструктивного перехода и (б) кристаллов после нескольких циклов нагрева и охлаждения в интервале 30 – 1000 °С.

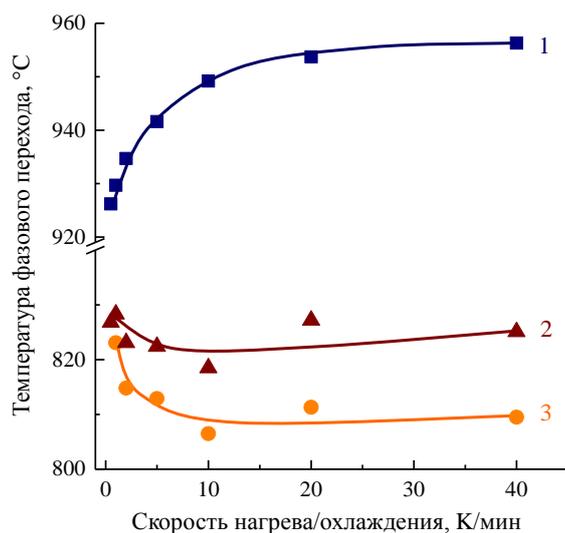


Рисунок 4.29. Зависимость температуры аномалий ДСК (Рис. 4.27), связанных с переходом $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ от скорости (1) нагрева и (2, 3) охлаждения поликристаллического образца Bi_2WO_6 .

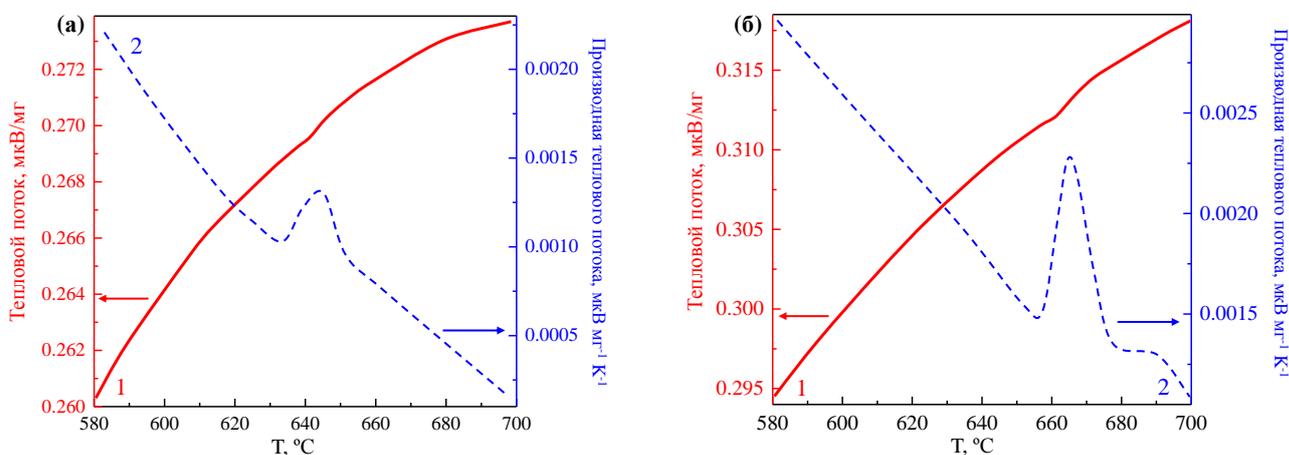


Рисунок 4.30. Кривые (1) ДСК и (2) первой производной теплового потока по температуре, измеренные для образцов Bi_2WO_6 ((а) монокристаллы, (б) керамика) в области 580 – 600 °С в режиме нагрева. Скорость изменения температуры 20 К/мин.

На Рис. 4.31 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости, измеренные для поликристаллических образцов и монокристаллов (кристалл ориентирован вдоль полярного направления $\langle 100 \rangle$). На обеих кривых наблюдается широкая релаксационная аномалия в области 300 – 800 °С и интенсивный λ -пик диэлектрической проницаемости вблизи 930 °С, связанный с сегнетоэлектрическим переходом. В литературе λ -пик диэлектрической проницаемости вольфрамата висмута часто связывают с реконструктивным фазовым переходом из низкотемпературной полярной ромбической фазы (γ или γ'') в моноклинную фазу γ' и с соответствующей аномалией ДСК, несмотря на нетипичное для сегнетоэлектрического перехода изменение симметрии ($mm2 \rightarrow 2/m$). Но здесь следует отметить, что температура λ -пика диэлектрической проницаемости на 30 градусов ниже, чем температура ДСК аномалии, связанной с реконструктивным переходом. Более того, разрушение монокристаллов вследствие

реконструктивного перехода, проявляющееся на кривой диэлектрической проницаемости монокристаллов как скачкообразное уменьшение величины диэлектрической проницаемости, происходит уже после прохождения сегнетоэлектрического пика (**Рис. 4.31, пунктирная линия**). Противоречия можно снять, если предположить, что в высокотемпературной области Bi_2WO_6 при нагреве претерпевает два фазовых перехода $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ вблизи 930°C (λ -пик диэлектрической проницаемости) и реконструктивный $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ вблизи 960°C (пик ДСК). Промежуточная фаза γ'' , по аналогии с Bi_2MoO_6 , должна иметь неполярную ромбическую симметрию (т. гр. mmm) и являться парафазой для сегнетоэлектрических полярных ромбических фаз γ и γ''' . Нельзя исключать теоретическую возможность неполярной тетрагональной симметрии для фазы γ'' , но это маловероятно, поскольку высокотемпературные оптические исследования в поляризованном свете показали, что монокристаллы Bi_2WO_6 при нагреве остаются оптически двуосными.

Фазовый переход $\gamma \rightarrow \gamma'''$, между двумя полярными ромбическими фазами, наблюдается на кривой диэлектрической проницаемости монокристалла Bi_2WO_6 в виде небольшого пика вблизи 640°C (**Рис. 4.31, кривая 2**), что совпадает с соответствующей аномалией ДСК (**Рис. 4.30а**). На кривой диэлектрической проницаемости керамики, аномалия, связанная с этим переходом, отсутствует, вероятно, вследствие большой интенсивности релаксационного пика.

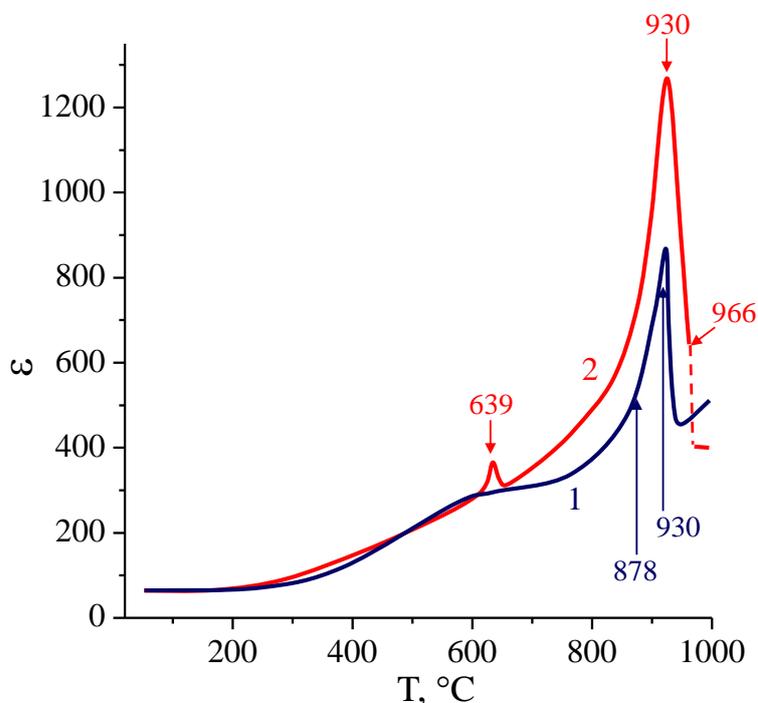


Рисунок 4.31. Диэлектрическая проницаемость (1) поликристаллического образца Bi_2WO_6 и (2) монокристалла Bi_2WO_6 , ориентированного вдоль полярного направления $\langle 100 \rangle$. Стрелками показаны характерные температуры фазовых переходов [$^\circ\text{C}$]. Пунктирная линия соответствует разрушению монокристалла при реконструктивном фазовом переходе.

Температурные зависимости проводимости поли- и монокристаллического образцов приведены на **Рис. 4.32**. На кривой проводимости наблюдаются два участка с низкой и высокой энергией активации, что соответствует литературным данным (**п. 1.6.2**) и, по-видимому, связано с переходом от преобладающей электронной составляющей проводимости при низких температурах к преимущественно анионной проводимости выше 500 °С. Аномалия проводимости в области 900 – 960 °С обусловлена сегнетоэлектрическим и реконструктивным фазовыми переходами (температуры аномалий ДСК и диэлектрической проницаемости указаны на врезке к **Рис. 4.32**). Отметим, что как и в случае Bi_2MoO_6 (**Рис. 4.26**) максимум аномалии проводимости для вольфрамата висмута соответствует его сегнетоэлектрическому переходу $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ (~ 930 °С), а минимум (956 °С для поликристаллических образцов) – реконструктивному переходу $\gamma'' \rightarrow \gamma'$. В случае монокристаллов, фазовый переход $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ сопровождается обрывом кривой проводимости, вследствие разрушения измеряемого образца (**Рис. 4.32, пунктирная линия**).

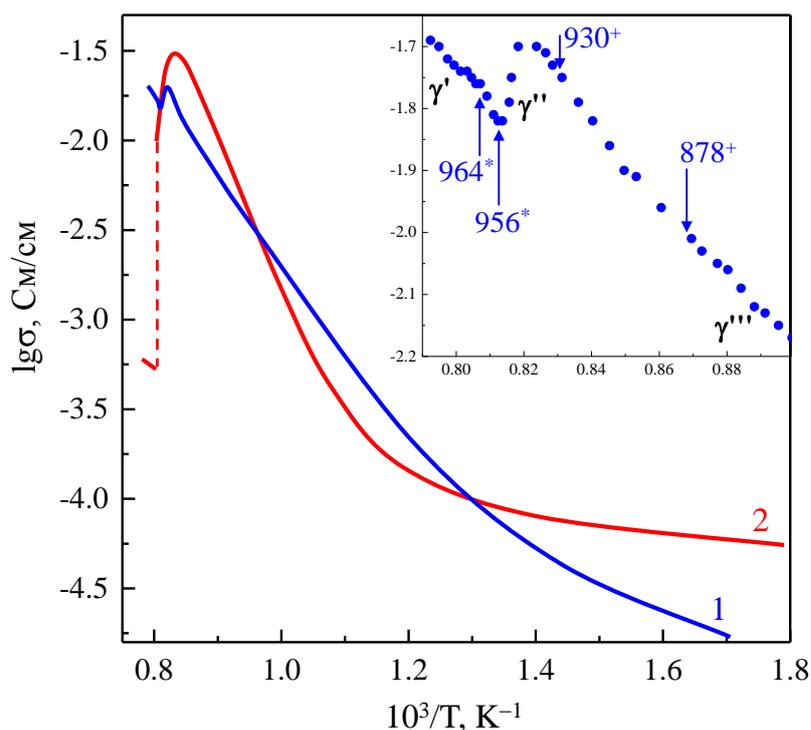


Рисунок 4.32. Проводимость (1) поликристаллического образца Bi_2WO_6 и (2) монокристалла Bi_2WO_6 , ориентированного вдоль полярного направления $\langle 100 \rangle$. Пунктирная линия соответствует скачку проводимости, связанному с разрушением монокристаллического образца при реконструктивном фазовом переходе. На вставке отображены экспериментальные точки кривой проводимости поликристаллического образца Bi_2WO_6 , а также характерные температуры аномалий (*) ДСК (согласно **Рис. 4.27**, кривая 1) и (+) диэлектрической проницаемости (согласно **Рис. 4.31**, кривая 1), связанные с фазовыми переходами $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ и $\gamma'' \rightarrow \gamma'$.

4.2.3. Сравнение полиморфизма Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6

Несмотря на изоморфизм структуры фаз $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ и $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$, согласно литературным данным, полиморфизм этих соединений долгое время считался различным. Однако при сравнении **Рис. 4.23** и **4.30**, **Рис. 4.25** и **4.31**, **Рис. 4.24** и **4.29** становится очевидным сходство в проявлении и в поведении одноименных фазовых переходов для соединений Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6 . Единственным различием является вид кривых ДСК соединений Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6 в области существования высокотемпературных фазовых переходов (**Рис. 4.22** и **4.27**), где в случае Bi_2MoO_6 при нагреве наблюдается два фазовых перехода $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ и $\gamma'' \rightarrow \gamma'$, а в случае Bi_2WO_6 – один эндотермический пик, который в большинстве литературных источников интерпретировался как фазовый переход $\gamma''' \rightarrow \gamma'$ (или $\gamma \rightarrow \gamma'$), одновременно и сегнетоэлектрический и реконструктивный (**п. 1.6.2**).

Для лучшего понимания полиморфизма Bi_2MoO_6 и Bi_2WO_6 в высокотемпературной области, было проведено детальное сравнение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и кривых ДСК (**Рис. 4.33**). Из рисунка становится явным как сходство в полиморфизме между Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6 , так и то, что в высокотемпературной области Bi_2WO_6 испытывает не один, как полагалось ранее (**п. 1.6.2**), а два фазовых перехода. Реконструктивный переход $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ хорошо наблюдается на кривых ДСК (интенсивный эндотермический пик), но не проявляется на кривых диэлектрической проницаемости, вследствие неполярной симметрии фаз γ'' и γ' . Сегнетоэлектрический переход $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ сопровождается интенсивной аномалией диэлектрической проницаемости, но не наблюдается (в случае Bi_2WO_6) или слабо выражен (в случае Bi_2MoO_6) на кривых ДСК, поскольку, вероятно, это фазовый переход близкий к фазовому переходу второго рода, что вполне можно ожидать исходя из предполагаемой симметрии фаз γ''' (т.гр. $2mm$) и γ'' (т.гр. mmm). И для Bi_2WO_6 и для Bi_2MoO_6 между реконструктивным $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ и сегнетоэлектрическим $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ переходами находится область существования ромбической неполярной фазы γ'' . Температурная область существования фазы γ'' довольно узкая, 600 – 680 °C (Bi_2MoO_6) и 930 – 960 °C (Bi_2WO_6).

Таким образом, результаты исследований показывают, что однослойные фазы Ауривиллиуса Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6 подобны не только по структуре, но и по числу и природе наблюдающихся в них фаз. Симметрия крайних фаз γ (пр. гр. $P2_1ab$) и γ' ($P2_1/c$ или $A2/m$) хорошо известна по литературным данным [50, 176, 177, 189]. В работах [177, 191] для фазы γ''' - Bi_2WO_6 была определена ромбическая полярная симметрия с пр. гр. $B2cb$. Аналогичную полярную ромбическую симметрию с точечной группой $2mm$ можно предполагать для фазы γ''' - Bi_2MoO_6 . Фазовый переход $\gamma \rightarrow \gamma'''$ ($2mm \rightarrow 2mm$) вероятно, может быть отнесен к несобственным сегнетоэлектрическим фазовым переходам, поскольку здесь наблюдается изменение полярных свойств, но спонтанная поляризация не является параметром порядка. Что

касается фазы γ'' , то, учитывая исчезновение второй оптической гармоники при переходе $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ (для Bi_2MoO_6 [182]) и интенсивную λ -аномалию, сопровождающие фазовый переход $\gamma''' \rightarrow \gamma''$, а также отсутствие диэлектрических аномалий при фазовом переходе $\gamma'' \rightarrow \gamma'$, логично предполагать, что фаза γ'' должна иметь ромбическую неполярную симметрию с точечной группой mmm . Таким образом, фаза γ'' является парафазой для более низкотемпературных сегнетоэлектрических фаз γ и γ''' , а фазовый переход $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ – классическим сегнетоэлектрическим фазовым переходом с изменением точечной симметрии $2mm \rightarrow mmm$, где спонтанная поляризация вдоль направления $\langle 100 \rangle$ является параметром порядка.

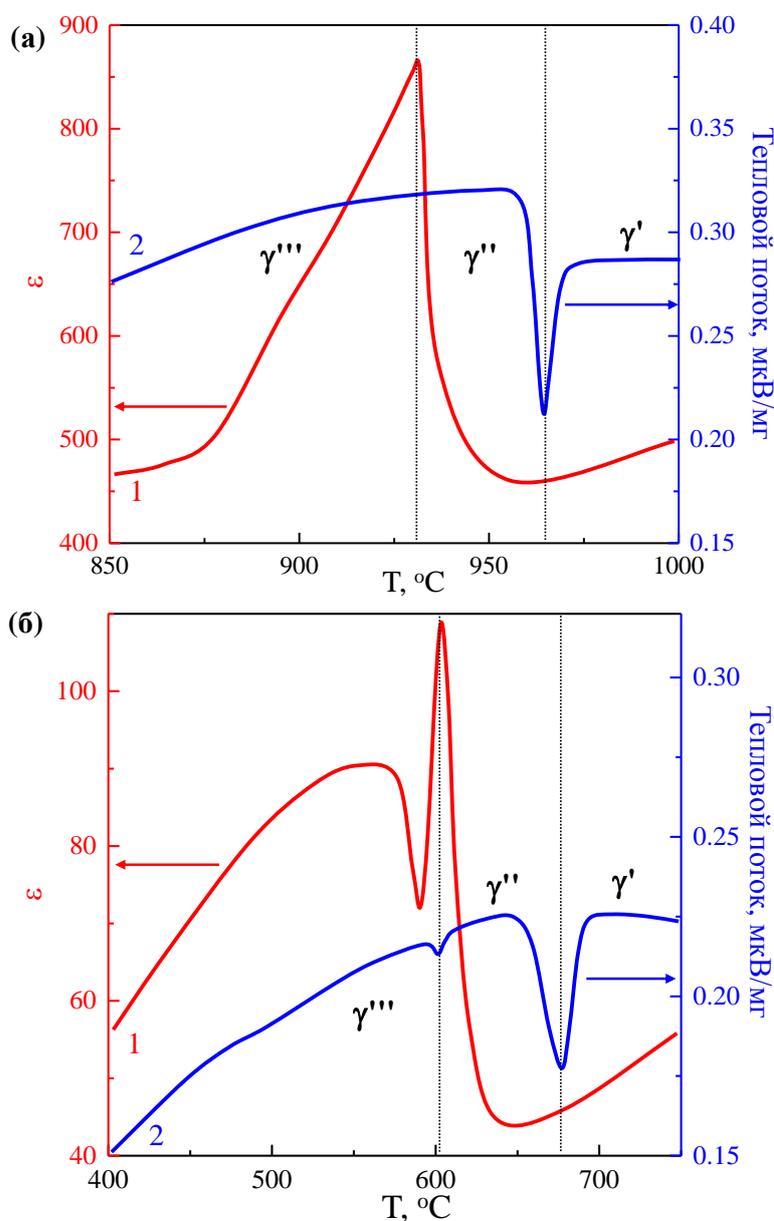


Рисунок 4.33. Сравнение кривых ДСК и температурных зависимостей диэлектрической проницаемости поликристаллических образцов Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6 в области существования высокотемпературных фазовых переходов.

Определенная в результате исследований последовательность фазовых переходов соединений Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6 схематически изображена на **Рис. 4.34**.

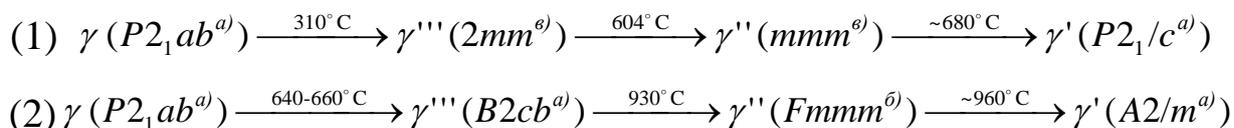


Рисунок 4.34. Схема фазовых переходов для (1) Bi_2MoO_6 и (2) Bi_2WO_6 . В скобках указана симметрия фаз: (а) – структура решена экспериментально, пространственная группа известна по литературным данным [50, 176, 177, 189, 191]; (б) – структура не решена экспериментально, пространственная группа предсказана теоретически [189, 199]; (в) – структура не решена экспериментально, точечная группа предполагается согласно экспериментальным данным об изменении свойств при фазовых переходах.

4.3. Твердые растворы $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$

Исследование было проведено с целью определения влияния изовалентных замещений на полиморфизм и электрические свойства Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6 , что представляет интерес, особенно в свете новых данных по полиморфизму соединений, изложенных в **п. 4.2**.

Фазообразование твердых растворов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ зависит от температуры их синтеза. При высокотемпературном синтезе ($800 - 850^\circ\text{C}$) в системе образуются ограниченные твердые растворы с ромбической структурой Bi_2WO_6 в области $0 \leq x \leq 0.3$, при $x \geq 0.4$ в образцах наблюдается примесь моноклинной фазы γ' - Bi_2MoO_6 . При синтезе согласно **Табл. 4.2** в системе $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ был получен непрерывный ряд твердых растворов с ромбической структурой (**Рис. 4.1 – 4.3**). Именно эти поликристаллические образцы были использованы для проведенных далее исследований. Как можно видеть, на углах $2\theta = 20 - 60^\circ$ расщепление рефлексов, отвечающих за ромбическое искажение невелико, особенно при приближении составов к соединению Bi_2WO_6 . Поэтому для расчета параметров элементарной ячейки были использованы рентгеновские рефлексы 626, 266, 22.18 в интервале углов $2\theta = 136 - 142^\circ$ (**Рис. 4.35**). Концентрационные зависимости параметров и объема элементарной ячейки приведены на **Рис. 4.36**. Для беспримесного Bi_2WO_6 параметры ячейки составили $a = 5.456$, $b = 5.434$, $c = 16.43 \text{ \AA}$, а для Bi_2MoO_6 – $a = 5.502$, $b = 5.484$, $c = 16.21 \text{ \AA}$ (Пр. гр. $P2_1ab$). Параметры ячейки в целом меняются линейно с изменением концентрации и удовлетворяют правилу Vegarda. Повышение содержания молибдена приводит к росту параметров a и b и уменьшению параметра c ромбической элементарной ячейки, при этом разница между параметрами a и b практически не изменяется. Объем элементарной ячейки также в целом монотонно увеличивается при увеличении содержания молибдена. Скачкообразное изменение объема наблюдается при $x = 0.2 - 0.25$ и $x = 0.8 - 0.9$ (**Рис. 4.36**). Далее будет показано, что при этих же концентрациях наблюдается изменение полиморфизма соединений $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$.

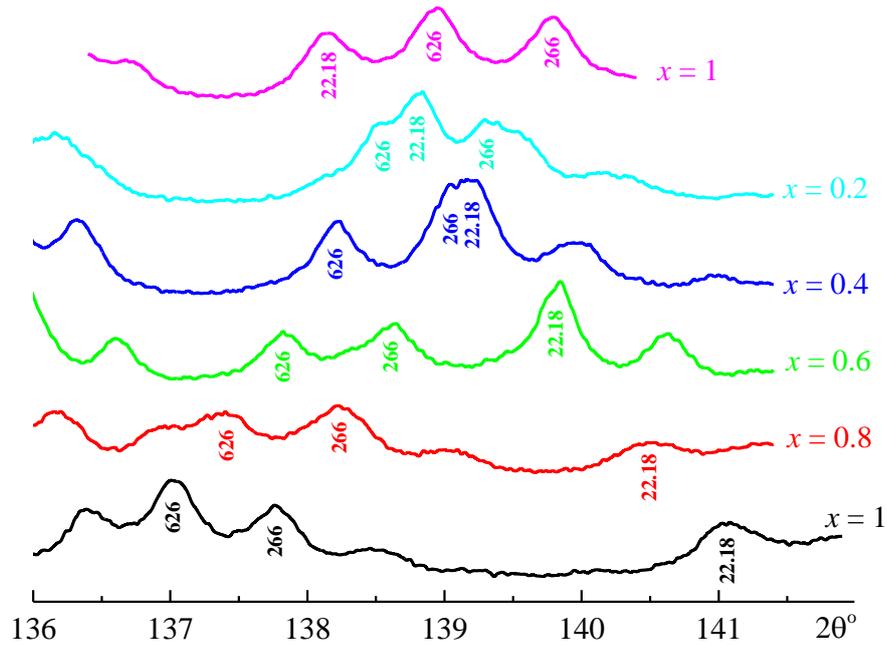


Рисунок 4.35. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ на высоких углах $2\theta = 136 - 142^\circ$. Указаны индексы Миллера рентгеновских рефлексов 626, 266, 22.18.

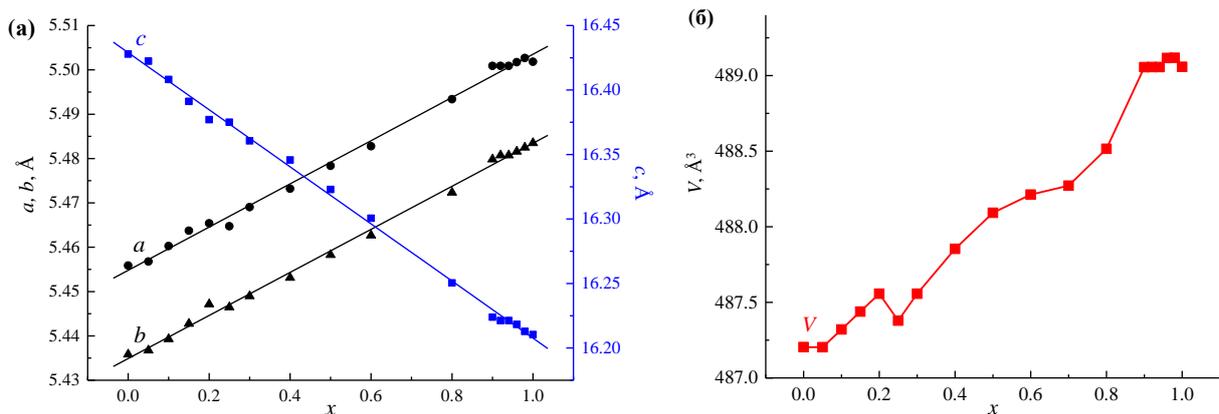


Рисунок 4.36. Концентрационные зависимости (а) параметров и (б) объема элементарной ячейки твердых растворов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$.

На кривых ДСК нагрева образцов с $0 \leq x \leq 0.3$ наблюдается единственный эндотермический пик (**Рис. 4.37а**). В образцах с $0 \leq x \leq 0.2$ этот пик связан с реконструктивным фазовым переходом $\gamma'' \rightarrow \gamma'$, температура перехода понижается при увеличении концентрации молибдена. В образцах с $x = 0.25, 0.3$ эндотермический пик связан с появлением жидкой фазы, что видно по оплавленному состоянию образцов после проведения ДСК эксперимента. Температура плавления образцов с $x = 0.25, 0.3$ близка к 900°C , реконструктивный переход в этих образцах не наблюдается. Результаты хорошо согласуются с данными работы [228], где у составов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ при $x > 0.2$ также наблюдалось исчезновение моноклинной фазы γ' - Bi_2WO_6 и появление эвтектики при 900°C . Сегнетоэлектрический фазовый переход $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ в

образцах, по составу близких к Bi_2WO_6 , не проявляется на кривых ДСК, но наблюдается на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости как λ -пик в области $900 - 930^\circ\text{C}$ (**Рис. 4.38**). Указанный пик наблюдается только для образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ с $0 \leq x \leq 0.2$. При концентрациях $0.25 \leq x \leq 0.8$ пик фазового перехода $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ исчезает и на кривых диэлектрической проницаемости наблюдается единственная широкая размытая аномалия в области $300 - 800^\circ\text{C}$, связанная с релаксационными явлениями. Также для соединений с $0.25 \leq x \leq 0.8$ наблюдается интенсивный рост диэлектрической проницаемости вблизи $800 - 900^\circ\text{C}$, что, по-видимому, связано с увеличением подвижности атомов решетки при приближении к температуре эвтектики.

Температуры реконструктивного ($\gamma'' \rightarrow \gamma'$) и сегнетоэлектрического ($\gamma''' \rightarrow \gamma''$) фазовых переходов для составов с $0 \leq x \leq 0.2$ и температура эвтектики для состава $x = 0.25$ построены на **Рис. 4.39**. Увеличение концентрации молибдена приводит к понижению температур переходов и уменьшению разницы температур между ними, а также к приближению температур переходов к температуре эвтектики. В области концентраций $x \geq 0.25$ происходит исчезновение аномалий, связанных с высокотемпературными фазовыми переходами Bi_2WO_6 . Отметим, что при этих же концентрациях в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ наблюдался небольшой скачок на концентрационной зависимости объема элементарной ячейки (**Рис. 4.36 б**).

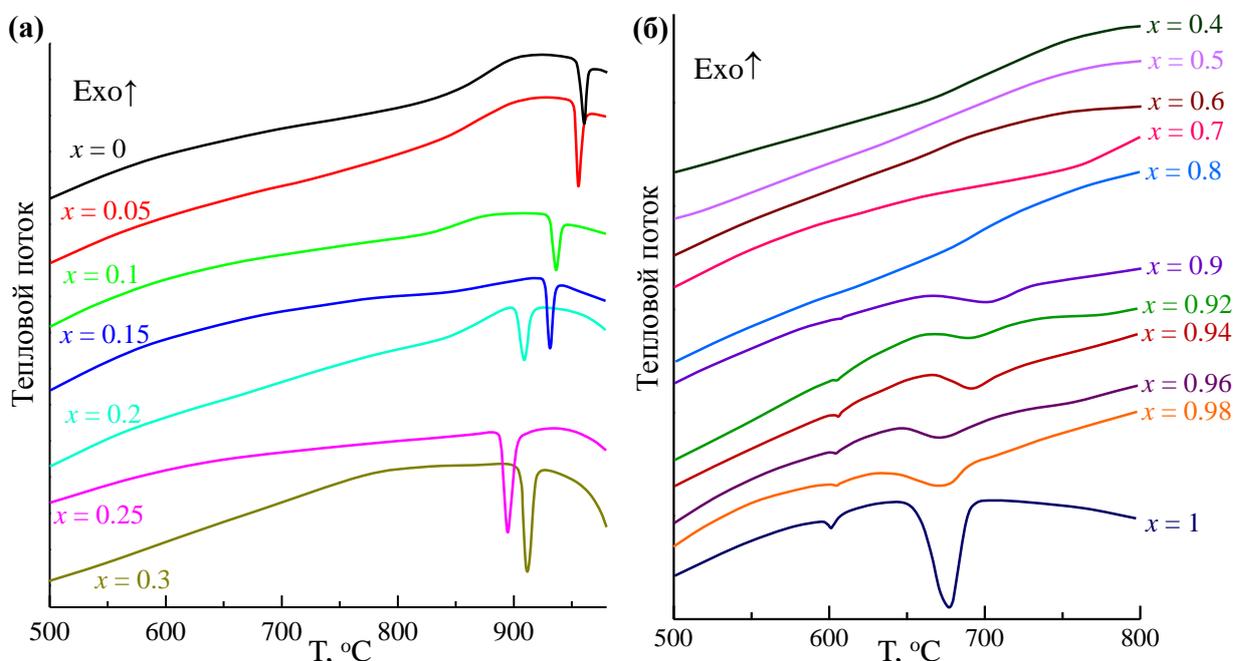


Рисунок 4.37. Кривые ДСК нагрева образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ в интервале концентраций (а) $0 \leq x \leq 0.3$ и (б) $0.4 \leq x \leq 1$.

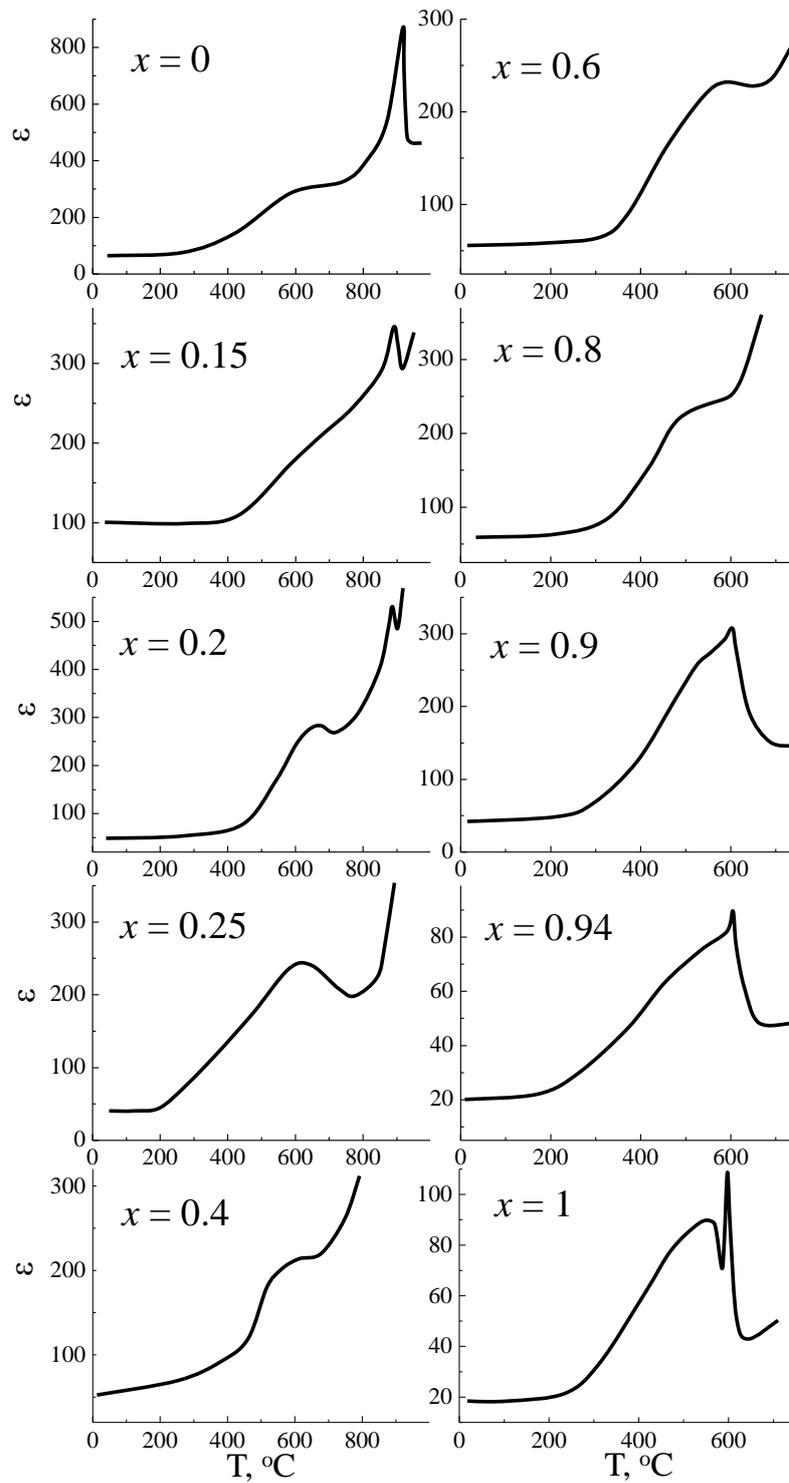


Рисунок 4.38. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости твердых растворов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$, измеренные в режиме нагрева.

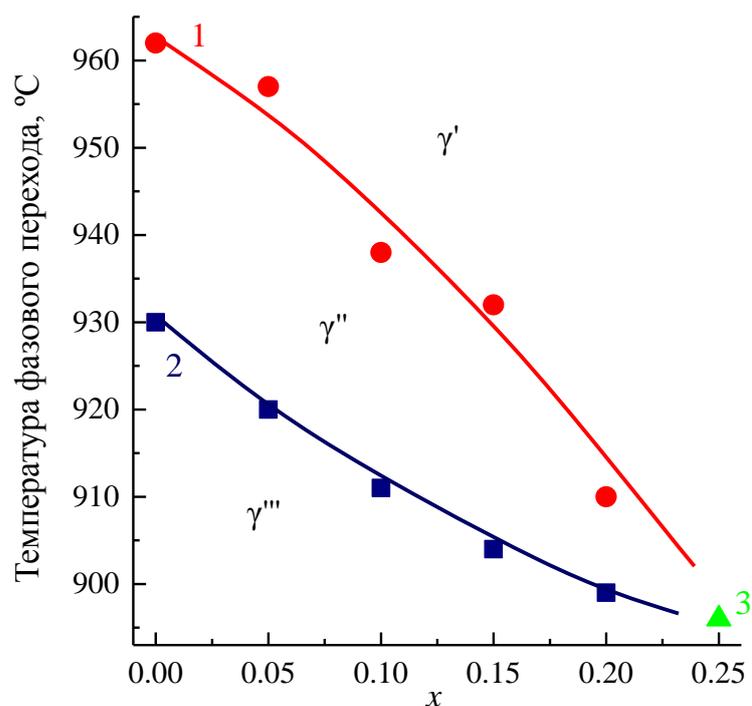


Рисунок 4.39. Концентрационная зависимость температур фазовых переходов в составах $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$, обогащенных вольфрамом. (1) температура сегнетоэлектрического перехода; (2) температура реконструктивного перехода; (3) температура эвтектики, появление жидкой фазы. Указаны области существования фаз.

При концентрациях $0.25 \leq x \leq 0.8$ аномалии, связанные с сегнетоэлектрическим и реконструктивным переходами не наблюдаются на кривых ДСК (**Рис. 4.376**) и диэлектрической проницаемости (**Рис. 4.38**), однако при нагреве образца $\text{Bi}_2\text{W}_{0.3}\text{Mo}_{0.7}\text{O}_6$ выше 700°C в его дифрактограмме отчетливо проявились линии моноклинной фазы γ' - Bi_2MoO_6 (**Рис. 4.40**). Таким образом, можно полагать, что высокотемпературный реконструктивный переход существует во всех образцах $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$, но в области средних концентраций данный переход сильно размывается и по этой причине не обнаруживается методом ДСК. С учетом исчезновения сегнетоэлектрического перехода $\gamma''' \rightarrow \gamma''$, реконструктивный переход в области концентраций $0.25 \leq x \leq 0.8$ может быть обозначен как $\gamma''' \rightarrow \gamma'$. Отметим, что в отличие от перехода $\gamma''' \rightarrow \gamma''$, данный переход не сопровождается λ -пиком диэлектрической проницаемости.

В области концентраций $0.9 \leq x \leq 1$ на кривых нагрева ДСК вновь появляются эндотермические пики, соответствующие фазовым переходам, сегнетоэлектрическому ($\gamma''' \rightarrow \gamma''$) и реконструктивному ($\gamma'' \rightarrow \gamma'$) (**Рис. 4.376**), на кривой диэлектрической проницаемости появляется λ -пик, связанный с сегнетоэлектрическим переходом (**Рис. 4.38**). Температура этих аномалий близка к температурам переходов беспримесного Bi_2MoO_6 . При повышении концентрации вольфрама наблюдается небольшое повышение температур фазовых переходов.

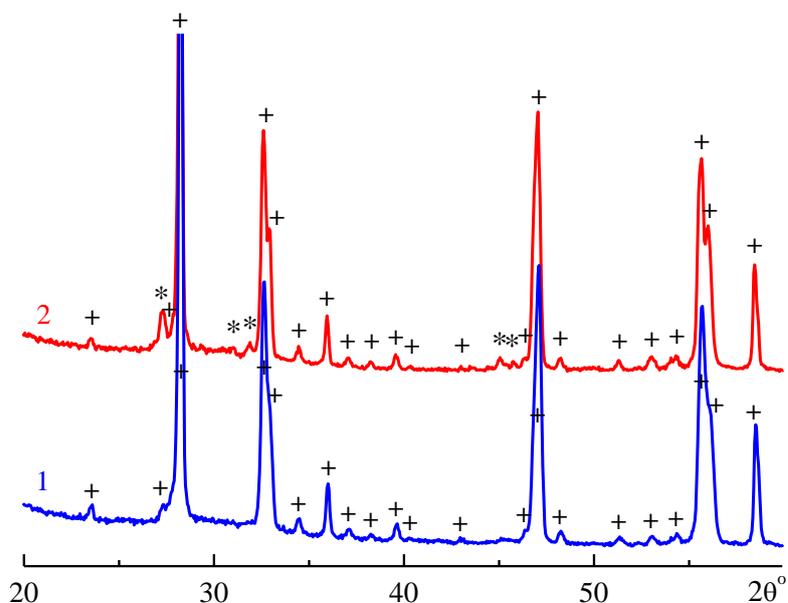


Рисунок 4.40. Рентгеновские дифрактограммы образца $\text{Bi}_2\text{W}_{0.3}\text{Mo}_{0.7}\text{O}_6$ после нагрева и охлаждения в интервале температур (1) 30 – 600 °С и (2) 30 – 700 °С. * – линии фазы γ' -ВМ, + – линии фазы γ .

На **Рис. 4.41** приведены температурные зависимости проводимости твердых растворов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$. Аномалии проводимости, связанные с сегнетоэлектрическим и реконструктивным фазовыми переходами, наблюдаются только в составах, обогащенных вольфрамом ($0 \leq x \leq 0.2$) и молибденом ($0.8 \leq x \leq 1$), что хорошо согласуется с данными калориметрии и диэлектрических измерений. По данным работ [185, 202, 230] Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6 являются кислородными проводниками, такой же тип проводимости предполагается для их твердых растворов. Проводимость соединений $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ в целом возрастает при повышении содержания вольфрама. При 600 °С ее значение изменяется от 4.0×10^{-4} См/см для $x = 0$ до 2.4×10^{-4} См/см для $x = 1$. Для составов, близких к Bi_2WO_6 , при 800 °С проводимость изменяется от 4.4×10^{-3} См/см для $x = 0$ до 1.4×10^{-3} См/см для $x = 0.2$.

Таким образом, несмотря на то что в системе $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ при определенной температуре синтеза могут формироваться непрерывные твердые растворы с ромбической структурой, изменение полиморфизма и свойств соединений не проявляет непрерывный характер. В ряду $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ могут быть выделены три области концентраций. В области $0 \leq x \leq 0.2$ полиморфизм и свойства соединений близки к беспримесному Bi_2WO_6 , в области $0.9 \leq x \leq 1$ – к беспримесному Bi_2MoO_6 . В промежуточной области $0.25 \leq x \leq 0.8$ у соединений наблюдается только размытый реконструктивный переход в высокотемпературную моноклинную фазу γ' - Bi_2MoO_6 .

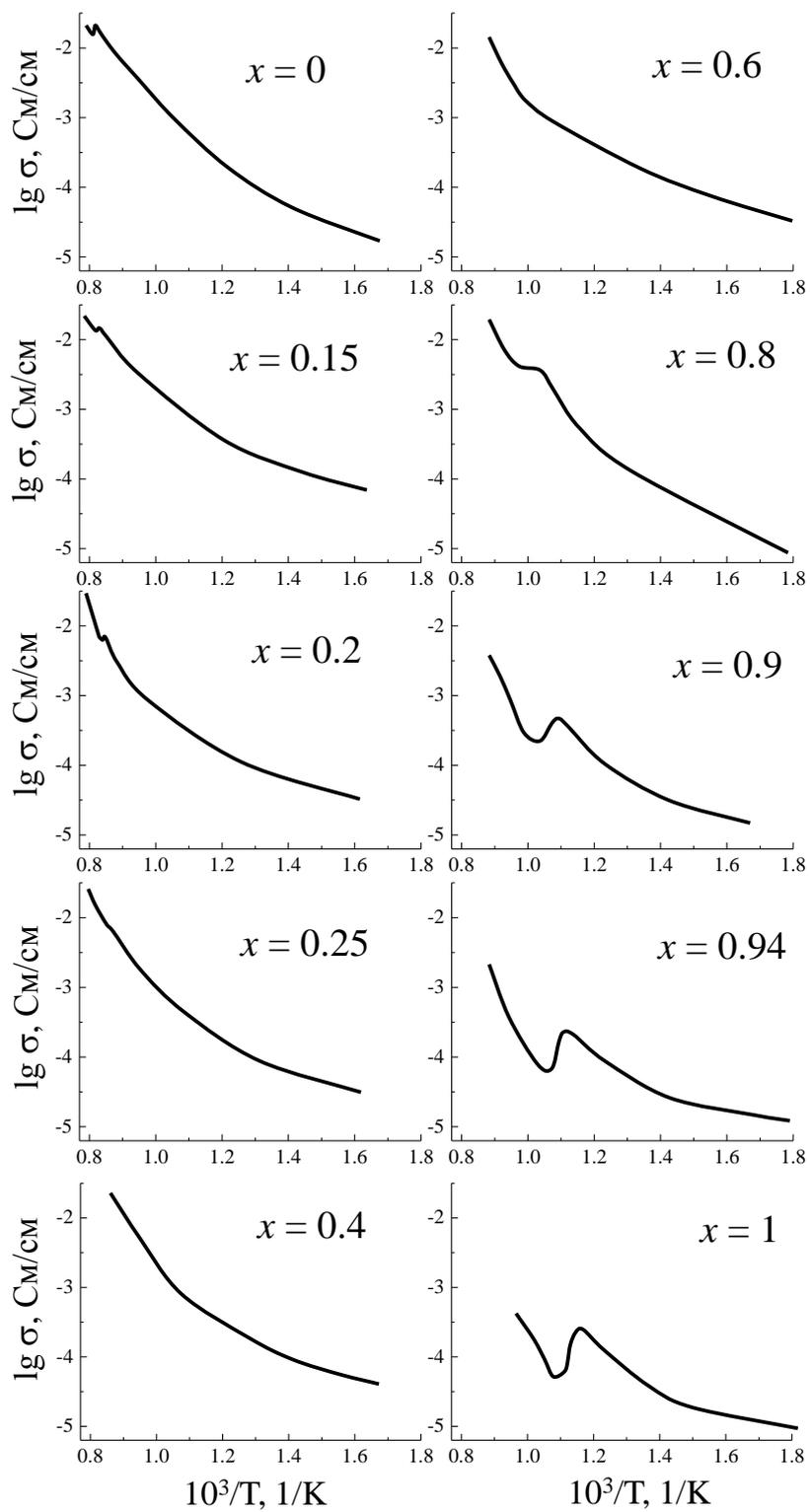


Рисунок 4.41. Температурные зависимости проводимости твердых растворов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$, измеренные в режиме нагрева.

4.4. Твердые растворы на основе Bi_2WO_6 с гетеровалентным замещением в позиции висмута $\text{Bi}_{2-x}\text{Me}_x\text{WO}_{6-y}$ (Me = Ca, Pb, Sr, Ba)

В работе [202] было показано, что соединение Bi_2WO_6 обладает кислородной проводимостью, однако остается открытым вопрос том, какие координационные полиэдры, пирамиды Bi_2O_2 или октаэдры WO_6 , ответственны за транспорт кислорода в структуре. Известно, что гетеровалентные замещения катионов на катионы с меньшей валентностью способствуют образованию вакансий в анионной кислородной подрешетке и могут приводить к повышению кислородной проводимости в случае, если эти вакансии располагаются на путях миграции анионов кислорода. Твердые растворы на основе Bi_2WO_6 с различными гетеровалентными замещениями в позициях висмута и вольфрама далее будут исследованы с целью выяснения влияния этих примесей на кислородную проводимость (п.п. 4.3, 4.4). Также представляет интерес вопрос о возможном изменении полиморфизма Bi_2WO_6 при допировании гетеровалентными примесями.

Образцы допированных соединений $\text{Bi}_{2-x}\text{Me}_x\text{WO}_{6-y}$ (Me = Ca, Pb, Sr, Ba), с замещением висмута двухвалентными катионами, были получены в виде монокристаллов (Табл. 4.3). На Рис. 4.42 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристаллов Bi_2WO_6 , допированного барием. На кривых нагрева, полученных для кристаллов, ориентированных вдоль неполярной оси $\langle 001 \rangle$ (ϵ_{33} , Рис 4.42), аномалий не наблюдается, за исключением обрыва кривой диэлектрической проницаемости при 960 – 975 °С, обусловленного разрушением монокристаллов при реконструктивным фазовом переходе $\gamma'' \rightarrow \gamma'$. Для образцов, ориентированных вдоль полярного направления (ϵ_{11} , Рис 4.42) наблюдаются три фазовых перехода: переход $\gamma \rightarrow \gamma'''$ между двумя полярными фазами (небольшой λ -пик диэлектрической проницаемости вблизи 640 °С), сегнетоэлектрический переход $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ в неполярную фазу (интенсивный λ -пик диэлектрической проницаемости при 900 – 930 °С) и реконструктивный переход $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ между неполярными ромбической и моноклинной фазами (разрушение монокристалла и обрыв кривой при 960 – 975 °С). Также на кривой наблюдается размытый пик диэлектрической проницаемости в области 200 – 800 °С, связанный с релаксационными явлениями. Повышение диэлектрической проницаемости в области 930 – 1000 °С на кривых $\epsilon_{11}(T)$ и $\epsilon_{22}(T)$ вероятно связано с близостью температуры эвтектики, как это ранее наблюдалось для твердых растворов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ (Рис. 4.38) (п. 4.3). Аналогичное поведение диэлектрической проницаемости наблюдается и для других допированных образцов (Рис 4.43).

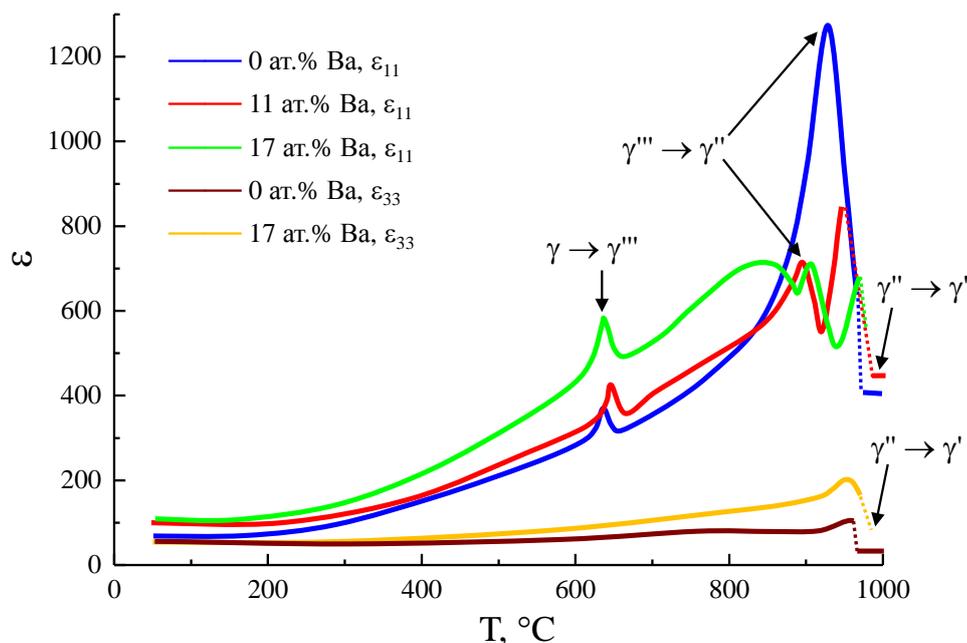


Рисунок 4.42. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_{11} и ϵ_{33} для монокристаллов Bi_2WO_6 , полученных из расплава, содержащего 0, 11 и 17 ат.% Ва (Табл. 4.3). Стрелками обозначены аномалии, связанные с фазовыми переходами. Пунктирная линия соответствует скачку диэлектрической проницаемости, связанному с разрушением монокристаллического образца при реконструктивном фазовом переходе.

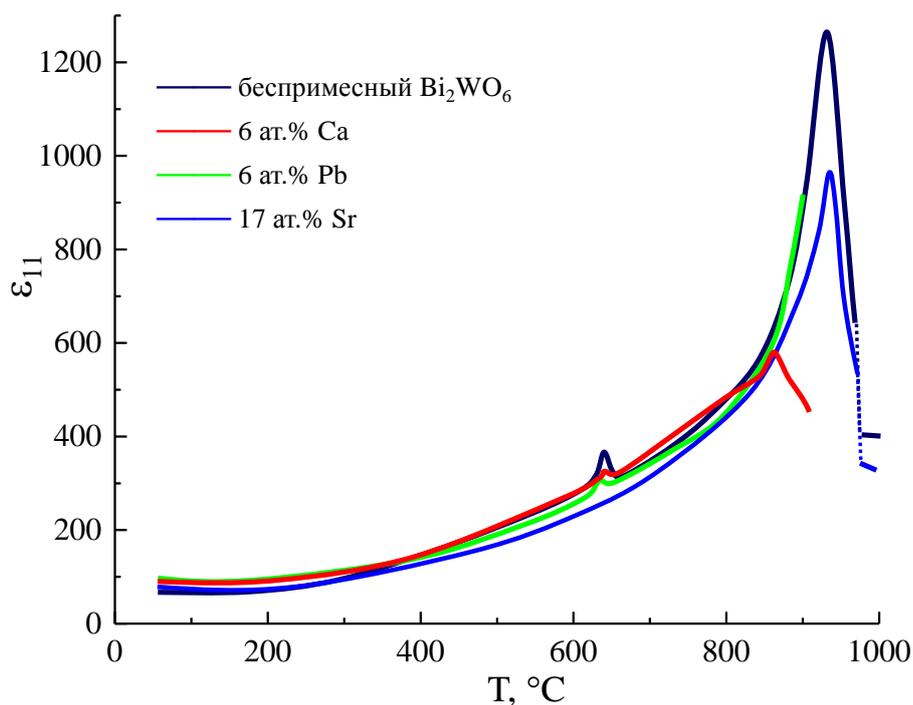


Рисунок 4.43. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_{11} для беспримесных монокристаллов Bi_2WO_6 и кристаллов, полученных из расплавов, содержащих 6 ат.% Са, 6 ат.% Рb и 17 ат.% Sr (Табл. 4.3). Пунктирная линия соответствует скачку диэлектрической проницаемости, связанному с разрушением монокристаллического образца при реконструктивном фазовом переходе.

В целом можно видеть, что допирование двухвалентными катионами приводит к небольшому сдвигу аномалии, связанной с сегнетоэлектрическим фазовым переходом $\gamma''' \rightarrow \gamma''$, в область низких температур, в то время как температура реконструктивного перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ повышается по сравнению с беспримесными кристаллами Bi_2WO_6 . Повышение температуры аномалии, связанной с реконструктивным переходом $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ можно наблюдать также на кривой ДСК (Рис. 4.44). Такое поведение полиморфизма еще раз показывает, что высокотемпературные сегнетоэлектрический и реконструктивный фазовые переходы в соединениях на основе Bi_2WO_6 происходят отдельно и не являются одним фазовым переходом, как полагалось в литературе (п. 1.6.2).

Температурные зависимости проводимости монокристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Me}_x\text{WO}_{6-y}$ (Me = Ca, Pb, Sr, Ba), ориентированных по полярному направлению $\langle 100 \rangle$ (σ_{11} (Т)), вдоль слоев структуры, и направлению $\langle 001 \rangle$ (σ_{33} (Т)), перпендикулярному слоям структуры, приведены на Рис. 4.45 и Рис. 4.46. Как и для беспримесного вольфрамата висмута (Рис. 1.10), проводимость σ_{11} на 1 – 2 порядка выше проводимости σ_{33} , что свидетельствует о том, что транспорт кислорода происходит преимущественно в плоскостях, параллельных слоям структуры Bi_2O_2 и WO_6 . На кривых проводимости допированных образцов можно выделить два участка, 20 – 500 °С и 500 – 1000 °С, отличающиеся энергией активации (соответственно, 0.1 эВ и 1.5 эВ) и связанные с различными механизмами проводимости (п. 1.6.2).

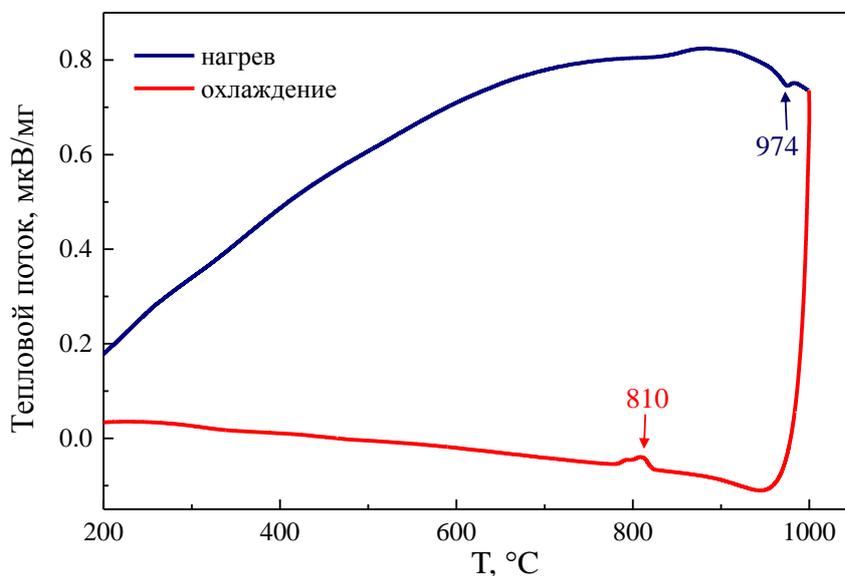


Рисунок 4.44. Кривые ДСК допированного барием монокристалла Bi_2WO_6 (26 ат.% Ва в расплаве, Табл. 4.3). Стрелками показаны температуры аномалий фазового перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ [°С].

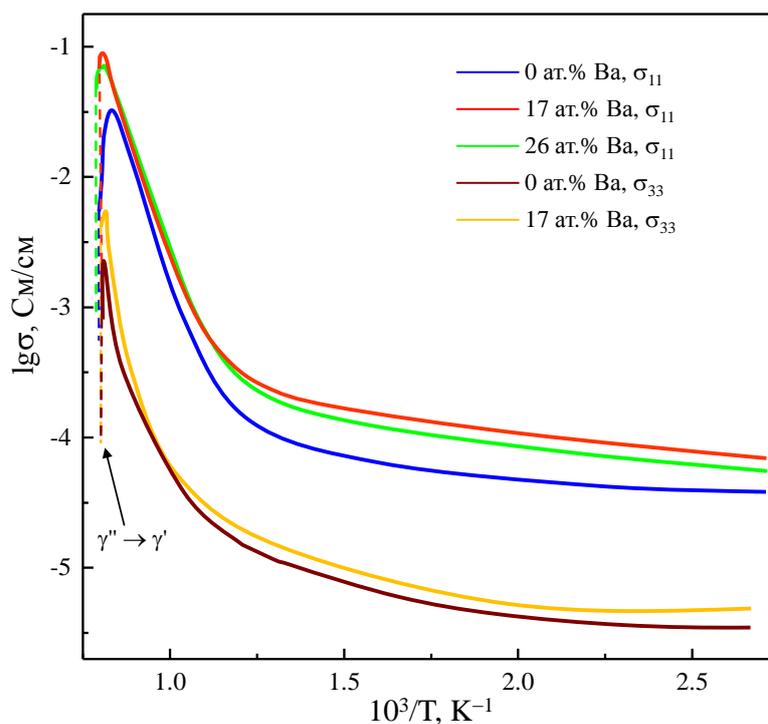


Рисунок 4.45. Температурные зависимости проводимости σ_{11} и σ_{33} для монокристаллов Bi_2WO_6 , полученных из расплава, содержащего 0, 17 и 26 ат.% Ва (Табл. 4.3). Пунктирная линия соответствует скачку проводимости, связанному с разрушением монокристаллического образца при реконструктивном фазовом переходе $\gamma'' \rightarrow \gamma'$.

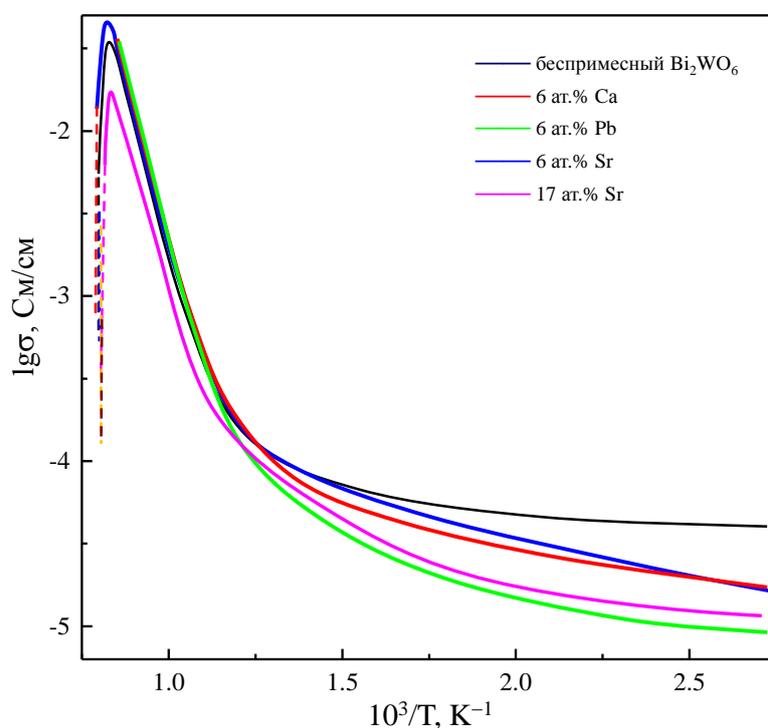


Рисунок 4.46. Температурные зависимости проводимости σ_{11} для беспримесных монокристаллов Bi_2WO_6 и кристаллов, полученных из расплавов, содержащих 6 ат.% Са, 6 ат.% Pb и 17 ат.% Sr (Табл. 4.3). Пунктирная линия соответствует скачку проводимости, связанному с разрушением монокристаллического образца при реконструктивном фазовом переходе $\gamma'' \rightarrow \gamma'$.

Изменения проводимости, связанные с допированием наблюдаются только на низкотемпературном участке 20 – 600 °С. При допировании примесями Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} проводимость в этой области уменьшается на полпорядка (**Рис. 4.46**), в случае допирования катионами Ba^{2+} наблюдается увеличение проводимости на полпорядка величины (**Рис. 4.45**). Проводимость высокотемпературного участка (600 – 1000 °С) практически не изменяется при допировании примесями, при 900°С проводимость близка к 3×10^{-2} См/см.

Таким образом, частичное замещение катионов Bi^{3+} двухвалентными катионами Me^{2+} ($\text{Me} = \text{Ca}^{2+}$, Pb^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+}) и образование дополнительных анионных вакансий в висмут-кислородных слоях Bi_2O_2 не приводят к существенному изменению проводимости. Это говорит о том, что анионы кислорода в слоях Bi_2O_2 , по-видимому, не вносят значительного вклада в процессы анионного транспорта в структуре Bi_2WO_6 . Значительные изменения в поведении проводимости наблюдаются только при гетеровалентном замещении катионов в позиции вольфрама (**п. 4.4**).

4.5. Твердые растворы на основе Bi_2WO_6 с гетеровалентным замещением в позиции вольфрама $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$)

4.5.1. Граница твердых растворов

Для исследований использовались в поликристаллические образцы $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}, \text{V}$) и монокристаллы Bi_2WO_6 , допированные ванадием, ниобием и сурьмой (**Табл. 4.1, 4.4**). По данным РФА, полученным для поликристаллических образцов, в системе $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{6-y}$ образуется ограниченный ряд твердых растворов при $0 \leq x \leq 0.05$ (**п. 4.1.1, Рис. 4.8**). Отметим, что концентрация сурьмы в выращенных монокристаллах (**Табл. 4.4**), попадает в указанный интервал.

Несмотря на сходство структур Bi_2WO_6 и $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ (**Рис. 1.7**) в системе $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ образуется ограниченный ряд твердых растворов с достаточно низким предельным содержанием ванадия ($0 \leq x \leq 0.1$, **Рис. 4.4**). Концентрация ванадия в монокристаллах, выращенных из ванадата натрия, без примеси ниобия и сурьмы, оказалась также невелика ($x = 0.03$, **Табл. 4.4**).

В работе [247] была отмечена трудность определения границ твердых растворов в системах $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}$) при использовании только рентгеновских методов. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}$) в областях концентраций $0 \leq x \leq 0.3$ совпадают с дифрактограммой ромбической фазы $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ (**Рис. 4.6, 4.7**). При более высокой концентрации примеси на порошковых дифрактограммах наблюдаются линии дополнительной фазы, близкие к линиям тетрагональных и кубических фаз допированного Bi_2O_3 (**п. 2.1.2**). С целью уточнения границы

твердых растворов для образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) были дополнительно проведены измерения ДСК. Для образцов с $x = 0.15, 0.2, 0.25$ ($\text{Me} = \text{Nb}$) и $x = 0.2, 0.25$ ($\text{Me} = \text{Ta}$) в области температур 800 – 900 °С был обнаружен небольшой пик на кривых ДСК, эндотермический при нагреве и экзотермический при охлаждении (**Рис. 4.47**). Интенсивность этого пика растет по мере увеличения содержания примеси. Проведенные ниже исследования показали, что обнаруженный термический эффект не связан ни с известными для Bi_2WO_6 фазовыми переходами, ни с плавлением основной фазы. По всей вероятности, указанный пик ДСК обусловлен плавлением и кристаллизацией примесной фазы, таким образом, несмотря на сходство рентгеновских дифрактограмм образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($x = 0.15, 0.2, 0.25$ ($\text{Me} = \text{Nb}$) и $x = 0.2, 0.25$ ($\text{Me} = \text{Ta}$)) с дифрактограммой беспримесного Bi_2WO_6 , эти образцы не являются однофазными и находятся вне границы твердых растворов. Для образцов, имеющих меньшую концентрацию примеси ($x = 0, 0.05, 0.1$ ($\text{Me} = \text{Nb}$); $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ ($\text{Me} = \text{Ta}$)), описанный выше пик ДСК не наблюдался, и данные образцы были отнесены к однофазным. На основании данных ДСК и РФА область твердых растворов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ была определена как $0 \leq x \leq 0.1$ для $\text{Me} = \text{Nb}$ и $0 \leq x \leq 0.15$ для $\text{Me} = \text{Ta}$. Максимальное содержание ниобия в допированных монокристаллах оказалось близким к указанным значениям (**Табл. 4.4**).

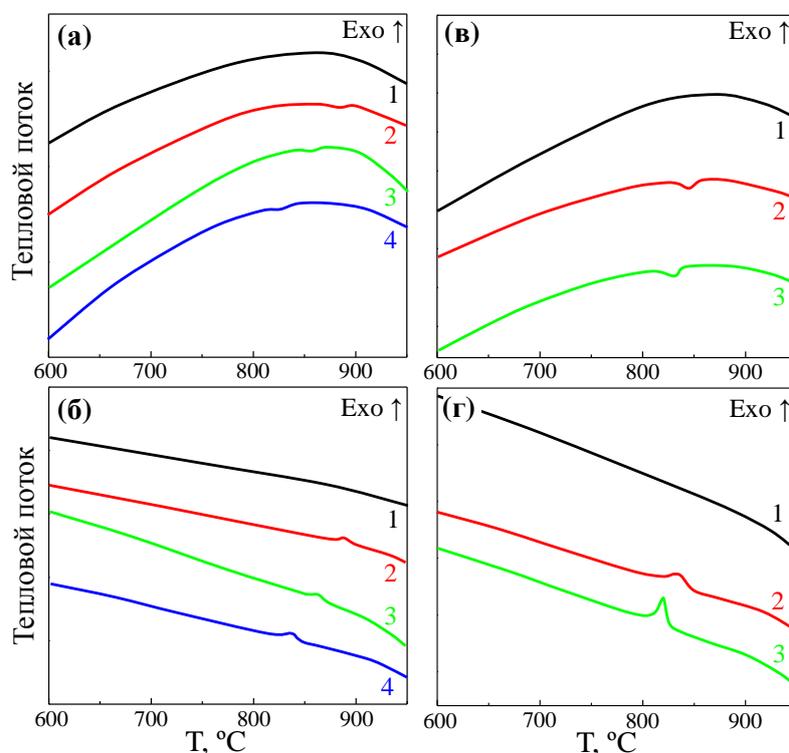


Рисунок 4.47. Кривые ДСК, измеренные в интервале температур 600 – 950°С для образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{6-y}$ ($x = 0.1$ (1), 0.15 (2), 0.2 (3), 0.25 (4)) в режимах нагрева (а) и охлаждения (б) и образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-y}$ ($x = 0.15$ (1), 0.2 (2), 0.25 (3)) в режимах нагрева (в) и охлаждения (г).

4.5.2. Параметры элементарной ячейки

На **Рис. 4.48** приведены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}, \text{V}$). В случае поликристаллических образцов с $\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$ увеличение концентрации примеси приводит к росту параметра c элементарной ячейки (перпендикулярного слоям WO_6 и Bi_2O_2), в то время как параметры a и b (в плоскости слоев структуры) меняются слабо. Для поликристаллических образцов с $\text{Me} = \text{V}$ наблюдается уменьшение параметра c . Разница в поведении параметров ячейки, по-видимому, связана с геометрическим фактором, ионные радиусы катионов $\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$ больше либо равны ионному радиусу W , в то время как радиус катиона V значительно меньше ($R(\text{W}^{6+})=0.60 \text{ \AA}$, $R(\text{V}^{5+})=0.54 \text{ \AA}$, $R(\text{Sb}^{5+})=0.6 \text{ \AA}$, $R(\text{Nb}^{5+})=0.64 \text{ \AA}$, $R(\text{Ta}^{5+})=0.64 \text{ \AA}$ для $\text{КЧ} = 6$ [331]). В случае монокристаллов наблюдается небольшое уменьшение параметров a и c элементарной ячейки, в то время как параметр b не изменяется в пределах ошибки расчетов. Основное влияние на параметры ячейки кристаллов, по-видимому, оказывает примесь ванадия, концентрация которого в кристаллах оказалась много выше чем концентрация сурьмы (**Табл. 4.4**). Примесь натрия в кристаллах, учитывая размер ионных радиусов натрия и висмута ($R(\text{Na}^+)=1.02 \text{ \AA}$, $R(\text{Bi}^{3+})=1.03 \text{ \AA}$ для $\text{КЧ} = 6$ [331]) также может способствовать уменьшению размеров элементарной ячейки.

Отметим, что независимо от концентрации примесей, параметры a и b не становятся равными друг другу. Более того ромбическое искажение ($\Delta = a - b$) не изменяется в поликристаллических образцах при повышении концентрации примеси. Таким образом, образцы сохраняют свою ромбическую структуру и не становятся тетрагональными, как было упомянуто в работе [247] по твердым растворам с танталом и ниобием. Однако следует отметить, что в указанной работе тетрагональная фаза наблюдалась для образцов с $x = 0.15 - 0.25$ для $\text{Me} = \text{Nb}$ и $x = 0.2 - 0.3$ для $\text{Me} = \text{Ta}$, которые, хотя и имеют сходство их рентгеновских дифрактограмм с дифрактограммой Bi_2WO_6 , согласно приведенным выше данным ДСК (п. 4.4.1), находятся вне области существования твердых растворов.

Уменьшение ромбического искажения ($\Delta = a - b$) наблюдается в монокристаллах, совместно допированных ванадием, натрием и сурьмой. Морфология кристаллов при введении примесей также становится близка к тетрагональной (**Рис. 4.20, 4.21**). Но даже в этом случае и оптические (п. 4.1.3) и рентгеновские (**Рис. 4.48**) методы показывают, что образцы остаются ромбическими.

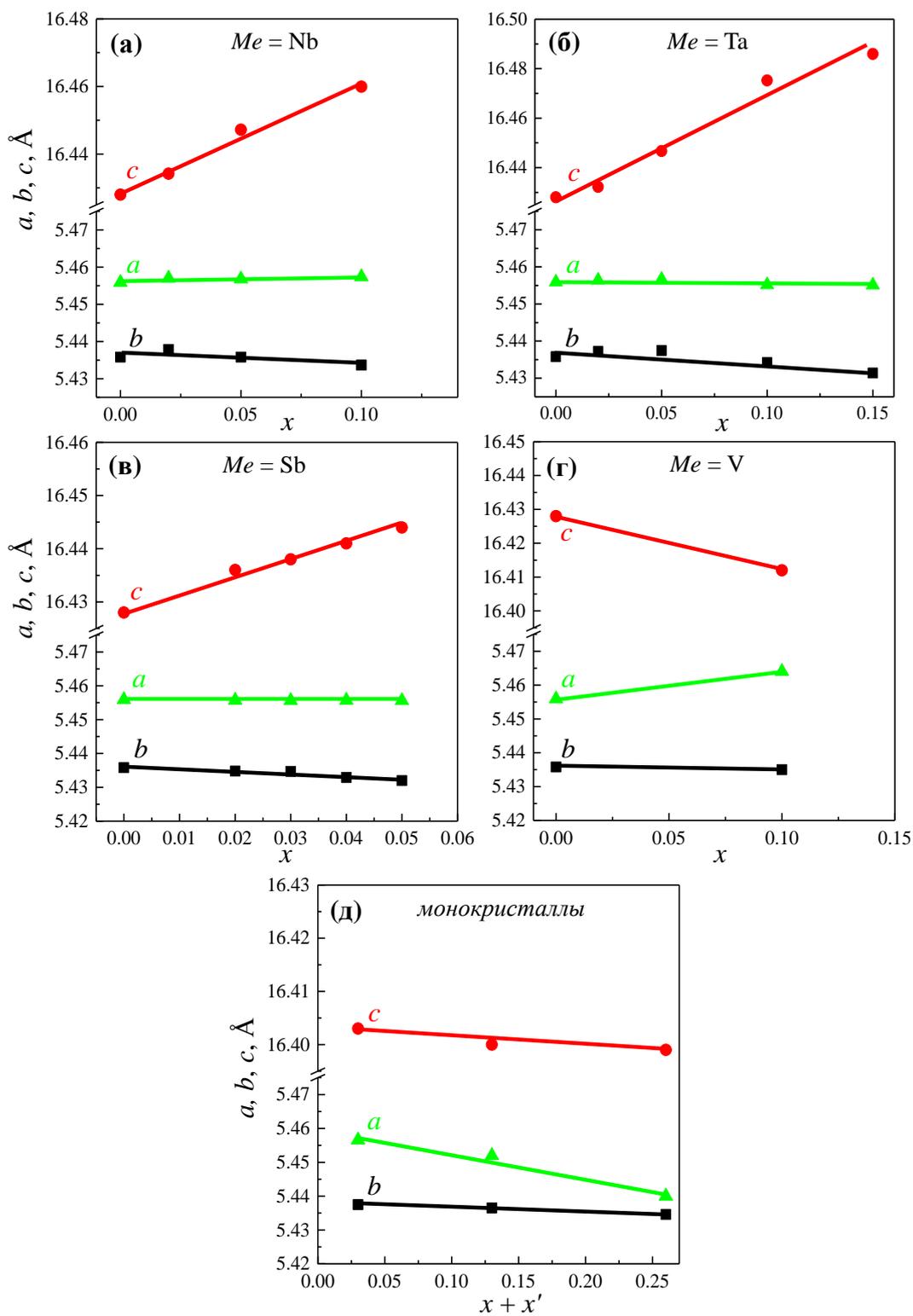


Рисунок 4.48. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки (а – г) поликристаллических образцов $Bi_2W_{1-x}Me_xO_{6-y}$ ($Me =$ (а) Nb, (б) Ta, (в) Sb, (г) V) и монокристаллов $Bi_{2-x}Na_xW_{1-x-x'}Sb_xV_xO_{6-y}$ ($x + x'$ – это суммарное содержание Sb и V в кристаллах Табл. 4.4).

4.5.3. Полиморфизм, исчезновение реконструктивного фазового перехода

Полиморфизм синтезированных твердых растворов исследовался с использованием комбинации диэлектрических измерений, ДСК и высокотемпературной рентгеновской дифракции.

На **Рис. 4.49** приведены кривые ДСК образцов $\text{Vi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}$) при их нагреве выше температуры плавления. Плавление образцов наблюдается в интервале температур 1050 – 1100 °С как сильный экзотермический эффект. Менее интенсивный эндотермический пик в области 950 – 1000 °С связан с реконструктивным фазовым переходом $\gamma'' \rightarrow \gamma'$, из ромбической в высокотемпературную моноклинную фазу. Температура плавления повышается при допировании танталом, и не изменяется при допировании ниобием. Повышение концентрации тантала и ниобия приводит к сдвигу реконструктивного фазового перехода в высокотемпературную область и его приближению к температуре плавления. У образцов с $x = 0.05, 0.1$ ($\text{Me} = \text{Nb}$) и $x = 0.1, 0.15$ ($\text{Me} = \text{Ta}$) реконструктивный переход не был обнаружен. Аналогичная ситуация наблюдалась и для допированных ниобием монокристаллов (**Рис. 4.50**).

На **Рис. 4.51** приведены кривые ДСК монокристаллов и поликристаллических образцов $\text{Vi}_2\text{W}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{6-y}$, измеренные в режиме нагрева и охлаждения при температурах ниже температуры плавления. Монокристаллы и поликристаллические образцы демонстрируют одинаковое поведение, за исключением небольшого понижения температуры реконструктивного фазового перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ для монокристаллов по сравнению с керамикой, что, по-видимому, является следствием присутствия ванадия. Увеличение концентрации сурьмы приводит к снижению интенсивности пика, связанного с переходом $\gamma'' \rightarrow \gamma'$, и его исчезновению при концентрациях $x = 0.04, 0.05$.

Таким образом, можно предполагать, что допирование Vi_2WO_6 примесями Nb, Ta и Sb может приводить к исчезновению реконструктивного фазового перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ и стабилизации фаз с ромбической структурой Ауривиллиуса во всей области температур, вплоть до температуры плавления твердых растворов. В пользу этого предположения также свидетельствует тот факт, что содержащие примесь Sb монокристаллы не разрушились после проведения калориметрических исследований, в отличие от беспримесных монокристаллов Vi_2WO_6 (**Рис. 4.28 и 4.52**).

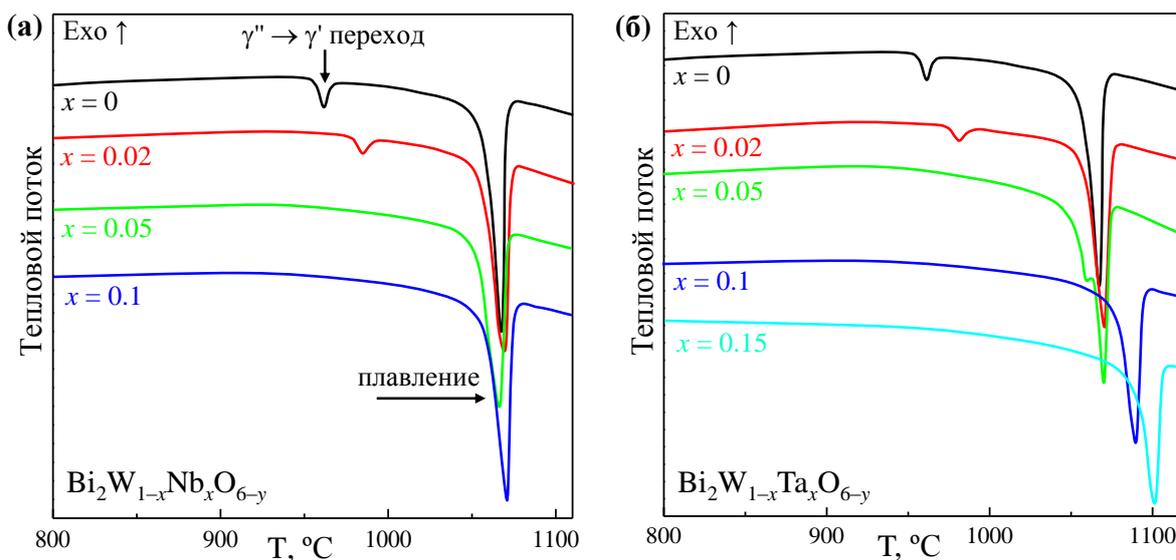


Рисунок 4.49. Кривые ДСК поликристаллических образцов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ (Me = (а) Nb, (б) Ta), измеренные в интервале температур 800 – 1100°C в режиме нагрева.

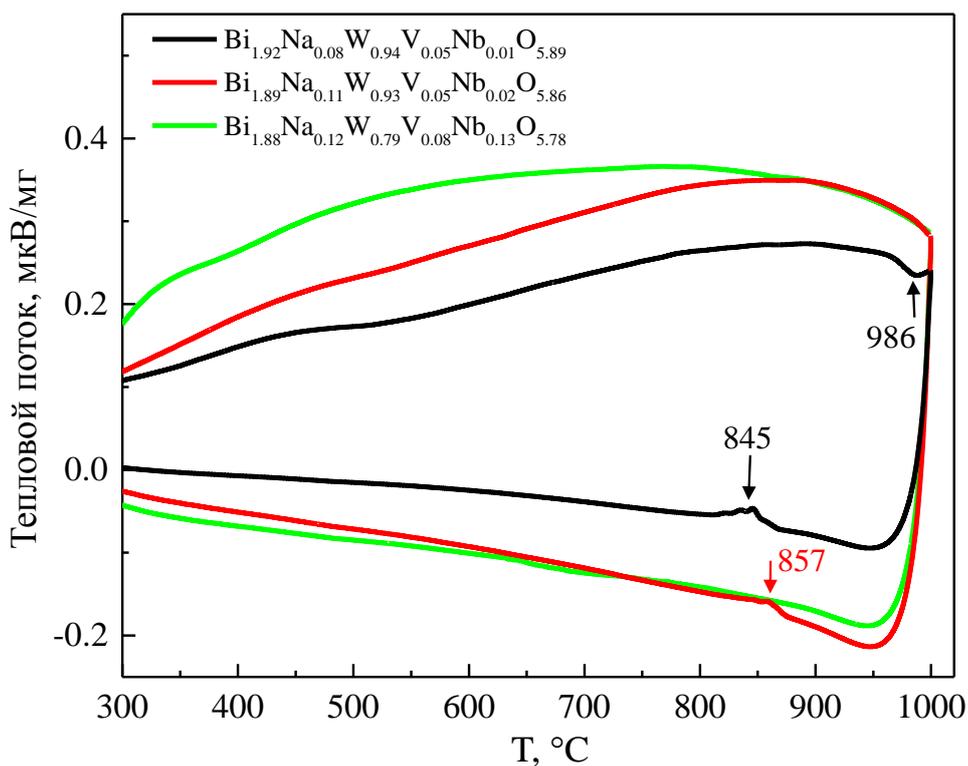


Рисунок 4.50. Кривые ДСК монокристаллов Bi_2WO_6 , допированных ниобием, измеренные в режиме нагрева и охлаждения. Стрелками показаны температуры аномалий фазового перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ [°C].

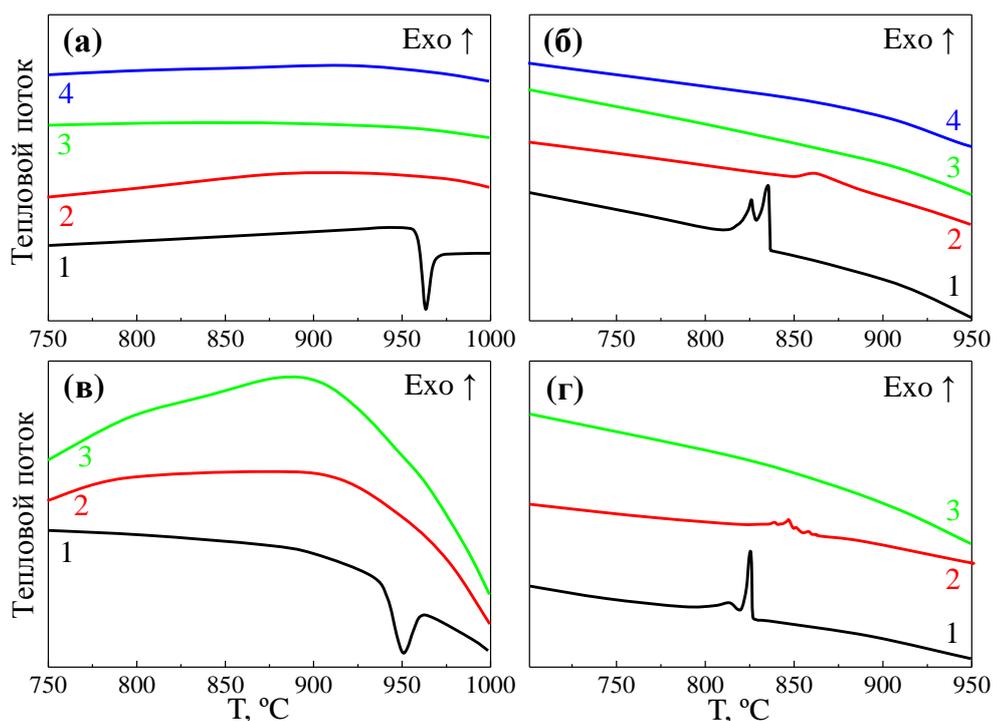


Рисунок 4.51. Кривые ДСК поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{6-y}$ ($x = 0$ (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.05 (4)), измеренные в режимах нагрева (а) и охлаждения (б). Кривые ДСК монокристаллов ($\text{Bi}_{1.91}\text{Na}_{0.09}\text{W}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{O}_{5.9}$ (1), $\text{Bi}_{1.90}\text{Na}_{0.10}\text{W}_{0.87}\text{V}_{0.1}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_{5.84}$ (2), $\text{Bi}_{1.83}\text{Na}_{0.17}\text{W}_{0.74}\text{V}_{0.22}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{5.7}$ (3)), измеренные в режимах нагрева (в) и охлаждения (г) в области существования реконструктивного фазового перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$.

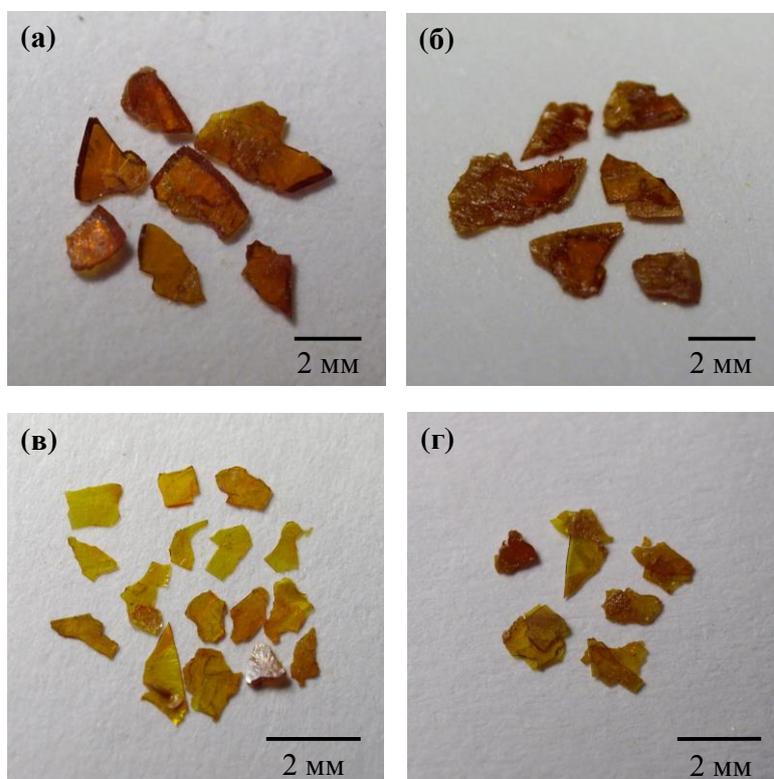


Рисунок 4.52. Фотографии монокристаллов (а, б) $\text{Bi}_{1.90}\text{Na}_{0.10}\text{W}_{0.87}\text{V}_{0.1}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_{6-y}$ и (в, г) $\text{Bi}_{1.83}\text{Na}_{0.17}\text{W}_{0.74}\text{V}_{0.22}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{6-y}$, сделанные (а, в) до и (б, г) после эксперимента по нагреву и охлаждению в камере ДСК согласно Рис. 4.51в,г.

Влияние примесей на реконструктивный переход было изучено также при высокотемпературных рентгеновских исследованиях. На **Рис. 4.53** приведены порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_2\text{W}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}$) и $\text{Bi}_2\text{W}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_{6-y}$, измеренные в диапазоне температур 30 – 1000 °С. По данным проведенных исследований беспримесный образец Bi_2WO_6 переходит в моноклинную фазу при 960°С, проходя при температурах 900 – 960°С область сосуществования двух фаз, ромбической фазы γ'' и моноклинной γ' фазы (**Рис. 4.53а**). Образцы, содержащие Sb и Ta, остаются двухфазными, начиная от температур 900 °С (Ta) и 940°С (Sb) до максимальной температуры исследования 1000°С, при этом полного перехода ромбической фазы γ'' в моноклинную γ' не происходит (**Рис. 4.53в,г**). Также на дифрактограммах образца $\text{Bi}_2\text{W}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_{6-y}$ в области температур 940 - 1000 °С наблюдаются слабые рефлексы фазы BiSbO_4 , свидетельствующие, по-видимому, о начале разложения образца и затрудненности встраивания катионов Sb^{5+} в моноклинную структуру γ' - Bi_2WO_6 .

Отсутствие фазового перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ при измерениях методом ДСК и его частичное проявление при исследовании образцов методом высокотемпературной рентгеновской дифракции может быть связано с различием в скорости нагрева и времени выдержки образцов при заданной температуре. При ДСК измерениях, реконструктивный фазовый переход не происходит вследствие достаточно быстрого нагрева и охлаждения образца, в то время как высокотемпературные рентгеновские исследования проводились при длительной выдержке (см. **п. 2.2**), что способствовало возникновению моноклинной фазы γ' и формированию смеси ромбической и моноклинной фаз в области температур выше 900 °С. Отметим, что подобное поведение полиморфизма имеет сходство с полиморфизмом стабилизированных кубических фаз на основе Bi_2O_3 , где трансформация в низкосимметричную разупорядоченную фазу происходила только при длительной выдержке образцов при повышенных температурах, а при быстром изменении температуры не наблюдалась (см. **п. 3.2.7**).

В отличие от беспримесного вольфрамата висмута и образцов допированных сурьмой и танталом, на высокотемпературных рентгеновских дифрактограммах образца $\text{Bi}_2\text{W}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{6-y}$ с ниобием линии моноклинной фазы γ' отсутствуют, превращения в моноклинную фазу не происходит и образец сохраняет ромбическую структуру фаз Ауривиллиуса во всей исследованной области температур (**Рис. 4.53б**).

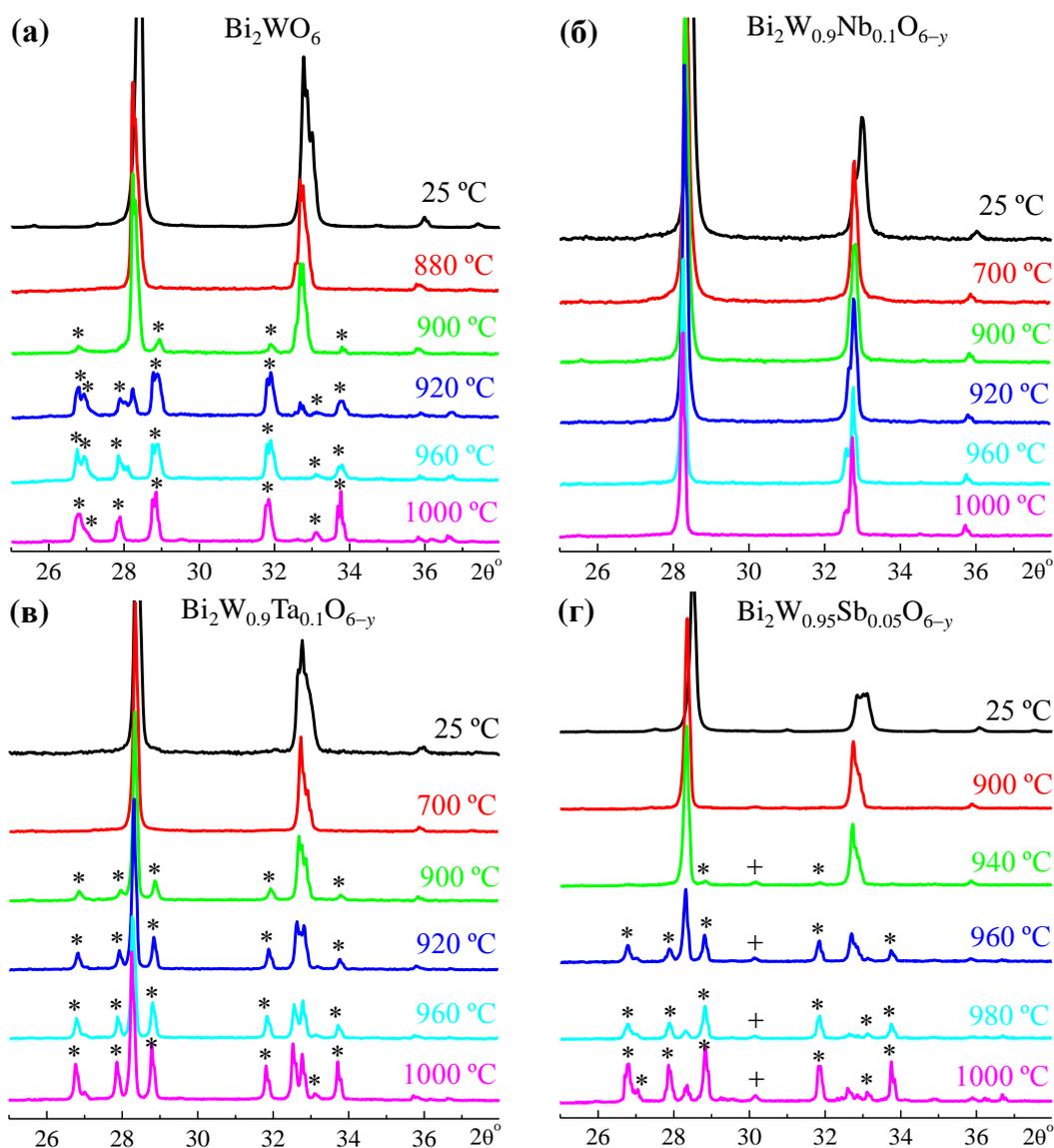


Рисунок 4.53. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов (а) Bi_2WO_6 , (б) $\text{Bi}_2\text{W}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{6-y}$, (в) $\text{Bi}_2\text{W}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{6-y}$ и (г) $\text{Bi}_2\text{W}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_{6-y}$, измеренные в диапазоне температур 30 – 1000 °С.

Таким образом, оказалось, что замещение вольфрама крупными пентавалентными катионами Sb, Ta и Nb действительно способствуют исчезновению высокотемпературного реконструктивного фазового перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ и стабилизации ромбических фаз во всей области температур вплоть до температуры плавления. Возникает вопрос, а что при этом происходит с близким по температуре сегнетоэлектрическим переходом $\gamma''' \rightarrow \gamma''$?

Сегнетоэлектрический переход $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ не наблюдается методом ДСК, поскольку является фазовым переходом второго рода, но проявляется на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости как интенсивный λ -пик в области высоких температур (**Рис. 4.54**). Замещение вольфрама сурьмой незначительно влияет на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода $\gamma''' \rightarrow \gamma''$, приводя лишь к небольшому сдвигу этого перехода в область высоких температур. При замещении вольфрама ниобием и танталом

температура сегнетоэлектрического перехода $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ сначала повышается до 970 – 990°C, при малой концентрации Nb и Ta ($x = 0.02$), а затем уменьшается более чем на 200 градусов, что приводит к увеличению температурного интервала существования неполярной ромбической фазы γ'' , тогда как у беспримесного Bi_2WO_6 этот интервал составляет только 30 градусов. Температуры плавления и фазовых переходов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}$) показаны на диаграмме на **Рис. 4.55**.

Что касается замещения вольфрама ванадием, то здесь также наблюдается смещение сегнетоэлектрического фазового перехода в низкотемпературную область на 100 градусов (**Рис. 4.54г**). Исчезновения реконструктивного фазового перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ при замещении вольфрама ванадием не происходит, температура этого перехода при повышении концентрации примеси незначительно уменьшается (**Рис. 4.56**).

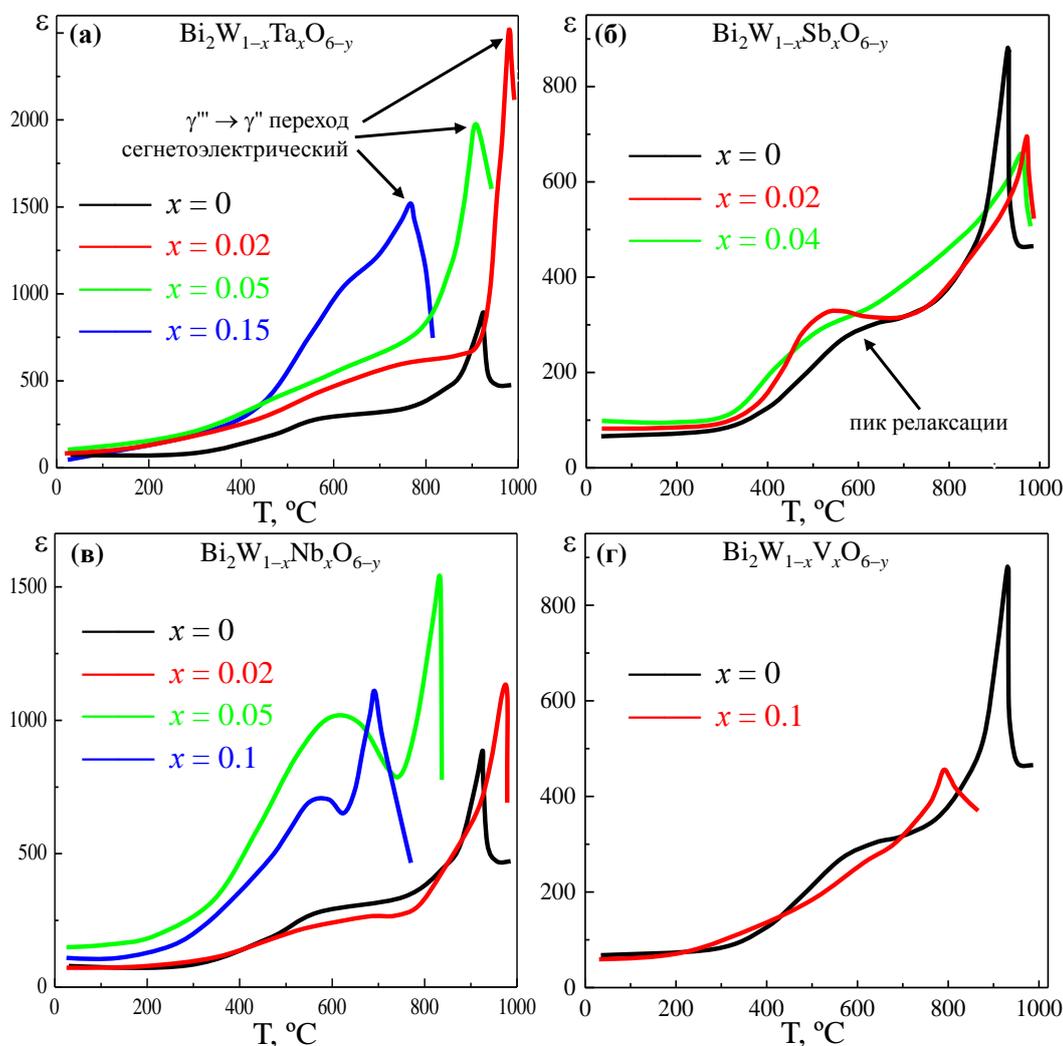


Рисунок 4.54. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} =$ (а) Ta, (б) Sb, (в) Nb, (г) V).

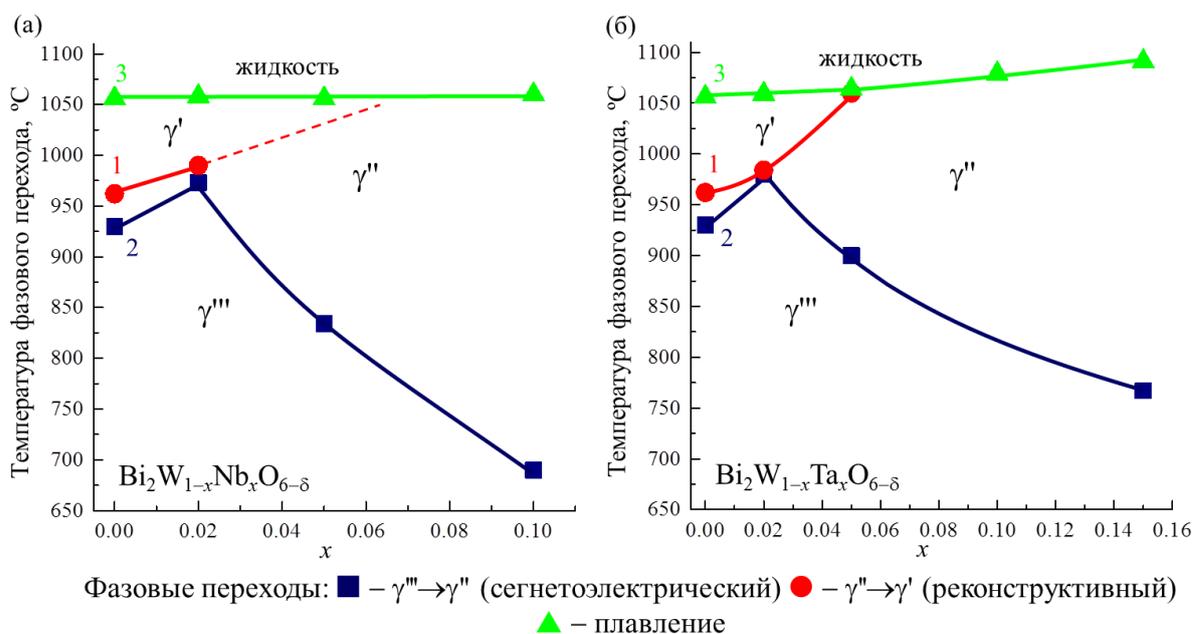


Рисунок 4.55. Концентрационные зависимости температур фазовых переходов для соединений $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} =$ (а) Nb, (б) Ta). (1) температура сегнетоэлектрического перехода $\gamma''' \rightarrow \gamma''$; (2) температура реконструктивного перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$; (3) температура плавления. Указаны области существования фаз.

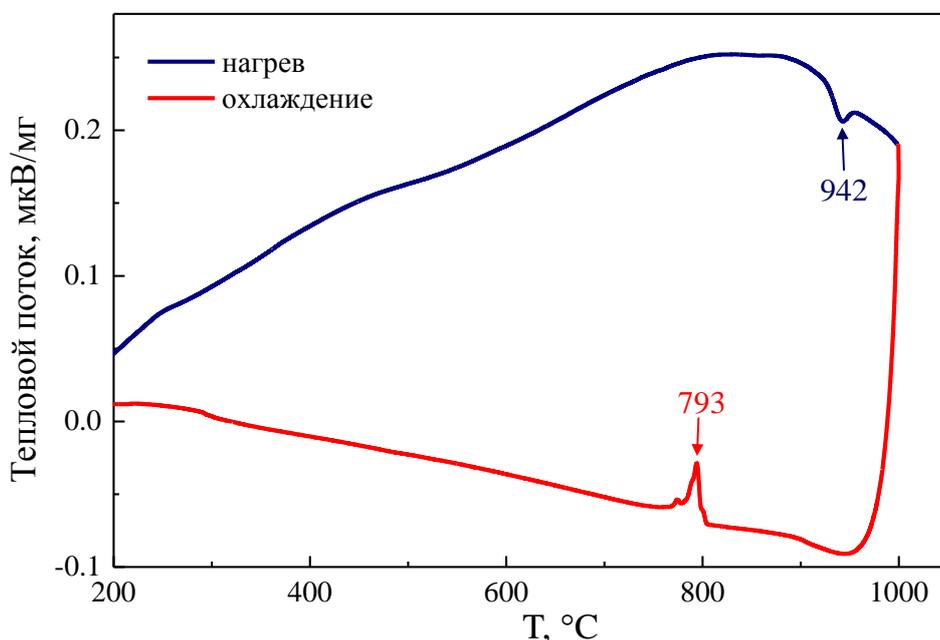


Рисунок 4.56. Кривые ДСК поликристаллического образца $\text{Bi}_2\text{W}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{6-y}$, измеренные при нагреве и охлаждении. Стрелками обозначены температуры пиков, соответствующих реконструктивному переходу $\gamma'' \rightarrow \gamma'$.

4.5.4. Проводимость

Температурные зависимости проводимости поликристаллических образцов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{V}, \text{Sb}$) приведены на **Рис. 4.57**. При повышенной концентрации Nb, Ta, и Sb аномалия, связанная с реконструктивным переходом $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ не наблюдается на кривых проводимости, что хорошо согласуется с данными калориметрии (**п. 4.4.3**).

Предполагалось, что гетеровалентное замещение шестивалентного вольфрама пятивалентными катионами будет способствовать образованию дополнительных вакансий в кислородной подрешетке структуры и, как следствие, повышению кислородной проводимости твердых растворов по сравнению с беспримесным Bi_2WO_6 . И действительно, для всех

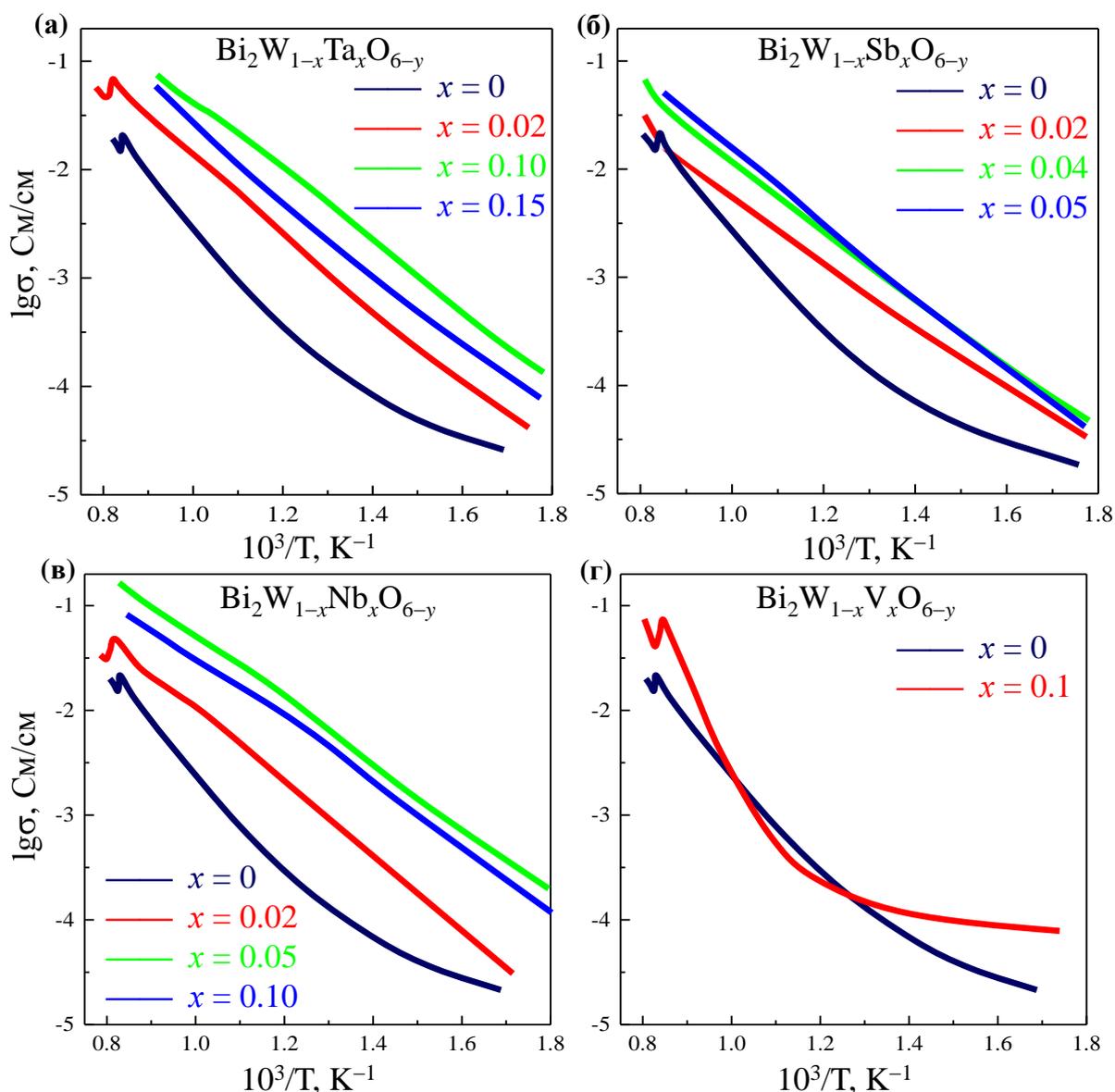


Рисунок 4.57. Температурные зависимости проводимости поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} =$ (а) Ta, (б) Sb, (в) Nb, (г) V), измеренные на частоте 1 МГц.

приведенных выше замещений наблюдается существенное возрастание проводимости, на 1 – 2 порядка величины. В беспримесном поликристаллическом образце Bi_2WO_6 проводимость близка к 4.4×10^{-3} См/см при 800 °С. В допированных образцах проводимость достигает значений 0.08 См/см ($x = 0.05$, Me = Nb), 0.07 См/см ($x = 0.1$, Me = Ta), 0.03 См/см ($x = 0.05$, Me = Sb), 0.01 См/см ($x = 0.1$, Me = V). Для образцов с танталом и ниобием проводимость превышает проводимость стабилизированного ZrO_2 [4].

Замещение вольфрама Nb, Ta, и Sb меняет характер поведения проводимости с температурой (**Рис. 4.57а,б,в**). В отличие от беспримесного Bi_2WO_6 , где на температурной зависимости проводимости можно выделить два участка с различными энергиями активации, отвечающие за собственную и примесную проводимость [202], проводимость твердых растворов хорошо аппроксимируется одной прямой линией и подчиняется закону Аррениуса, что, по-видимому, может свидетельствовать о преобладании одного механизма проводимости, связанного с появлением дополнительных вакансий. Энергия активации слабо зависит от концентрации примеси и для всех измеренных образцов близка к 0.6 – 0.7 эВ.

Поведение проводимости твердых растворов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ (Me = Nb, Ta, V, Sb), с гетеровалентным замещением вольфрама пятивалентными катионами и образованием анионных вакансий в слоях WO₆, в корне отличается от поведения проводимости твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Me}_x\text{WO}_{6-y}$ (Me = Ca, Pb, Sr, Ba), где образование кислородных вакансий в слоях Bi₂O₂ не приводило к существенному изменению проводимости. Таким образом, можно полагать, что движение анионов кислорода в соединениях на основе Bi_2WO_6 преимущественно происходит вдоль слоев WO₆ структуры.

4.5.5. Исследование электрофизических свойств образца $\text{Bi}_2\text{W}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{6-y}$ методом импедансной спектроскопии

Диэлектрическая проницаемость и объемная проводимость поликристаллического образца $\text{Bi}_2\text{W}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{6-y}$ была дополнительно исследована методом импедансной спектроскопии.

На **Рис. 4.58** приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости поликристаллического образца $\text{Bi}_2\text{W}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{6-y}$, измеренные на разных частотах в области 0.01 Гц – 100 Гц. На частотах 0.01 – 8 Гц на этих кривых диэлектрической проницаемости наблюдается интенсивный λ -пик при температурах 650 – 700 °С, совпадающий по температуре с фазовым переходом $\gamma \rightarrow \gamma'''$ между двумя полярными ромбическими фазами.

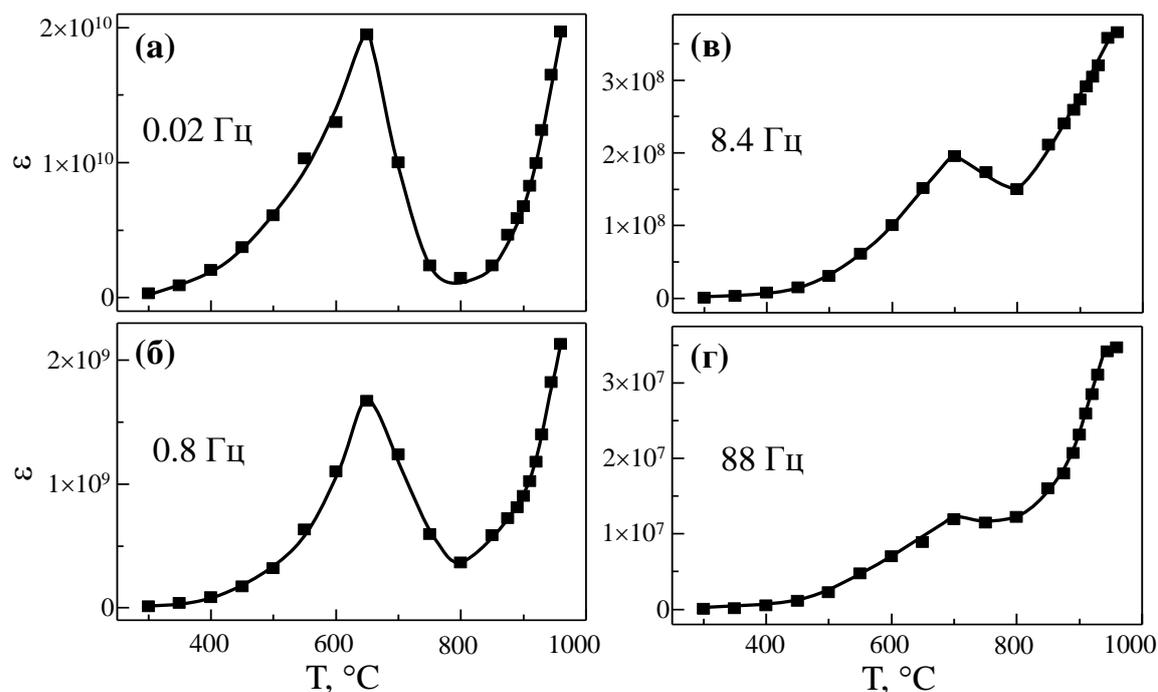


Рисунок 4.58. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости поликристаллического образца $\text{Bi}_2\text{W}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{6-y}$, измеренные в интервале частот 0.01 – 100 Гц.

Температура пика, не изменяется при изменении частоты, таким образом, указанный пик связан именно с фазовым переходом, а не с релаксационными явлениями. С увеличением частоты интенсивность этого пика падает, и он становится незаметным на фоне релаксационной аномалии, наблюдающейся в области 300 – 800 °С (**Рис. 4.58г**). Отметим, что ранее пик фазового перехода $\gamma \rightarrow \gamma'''$ в поликристаллических образцах не наблюдался. Подобная аномалия, но слабой интенсивности, наблюдалась только для монокристаллов со структурой Bi_2WO_6 полярного среза (**Рис. 4.31**).

На **Рис. 4.59** приведены годографы импеданса, измеренные для образца $\text{Bi}_2\text{W}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{6-y}$ при температурах 350 и 400 °С. При относительно низких температурах на кривых импеданса хорошо разрешаются три полуокружности, соответствующие вкладу проводимости зерен, границ зерен и приэлектродной составляющей. При повышении температуры кривые импеданса размываются и разрешаются две полуокружности, обусловленные вкладами проводимости зерен и суперпозицией вкладов зернограничной и электродной проводимости. Полученные годографы позволили рассчитать объемную проводимость $\text{Bi}_2\text{W}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{6-y}$ (**Рис. 4.60**), которая оказалась близкой по величине к проводимости, измеренной на частоте 1 МГц (**Рис. 4.57**). При 800°С проводимость образца $\text{Bi}_2\text{W}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{6-y}$ достигала 0.02 См/см. Это значение несколько ниже максимального значения проводимости твердых растворов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}$), но сравнимо с проводимостью стабилизированного ZrO_2 [4].

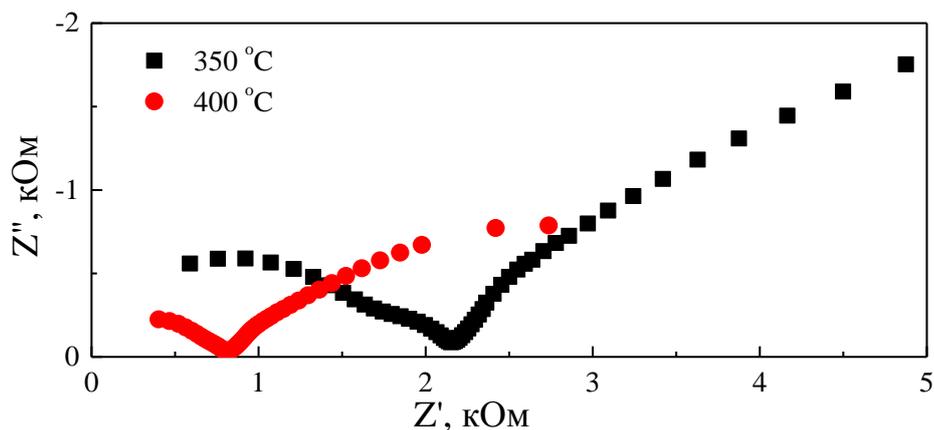


Рисунок 4.59. Нодографы импеданса, измеренные для поликристаллического образца $\text{Bi}_2\text{W}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{6-y}$ при температурах 350 °C и 400 °C.

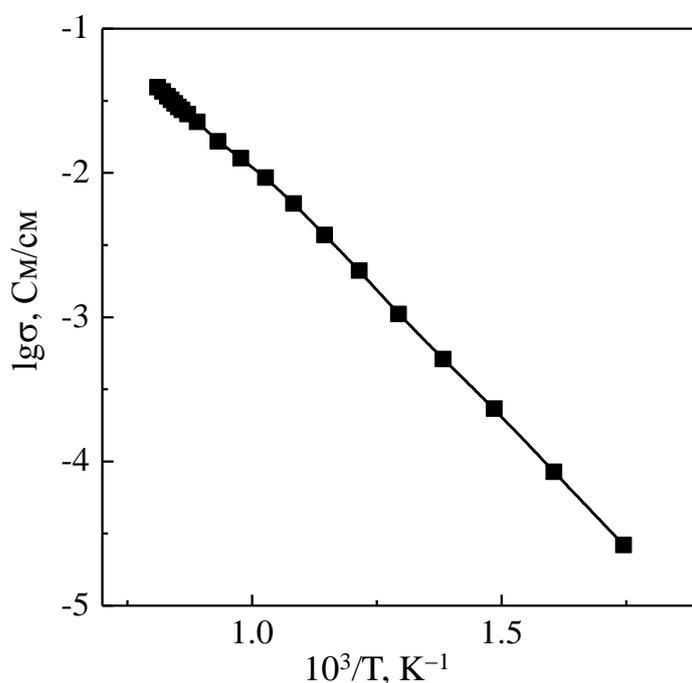


Рисунок 4.60. Объемная проводимость образца $\text{Bi}_2\text{W}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{6-y}$.

Электрофизические исследования в области частот 0.01 Гц – 3 МГц выявили наличие в образце двух релаксационных пиков (**Рис. 4.61**). Наиболее высокочастотный пик ($R1$), связанный с высокочастотной полуокружностью импеданса и вкладом проводимости зерен, хорошо проявляется на зависимости $\text{tg}\delta(f)$ (**Рис. 4.61а**). Низкочастотный пик ($R2$), связанный с низкочастотной полуокружностью импеданса и вкладом приэлектродного слоя, наилучшим образом детектируется по кривым $Z''(f)$ (**Рис. 4.61б**). Аррениусовские зависимости для этих максимумов приведены на **Рис. 4.62**. Энергия активации и время релаксации $R1$ составили, соответственно, 0.95 эВ и 1.9×10^{-11} с, что характерно для релаксации, связанной с вкладом носителей заряда.

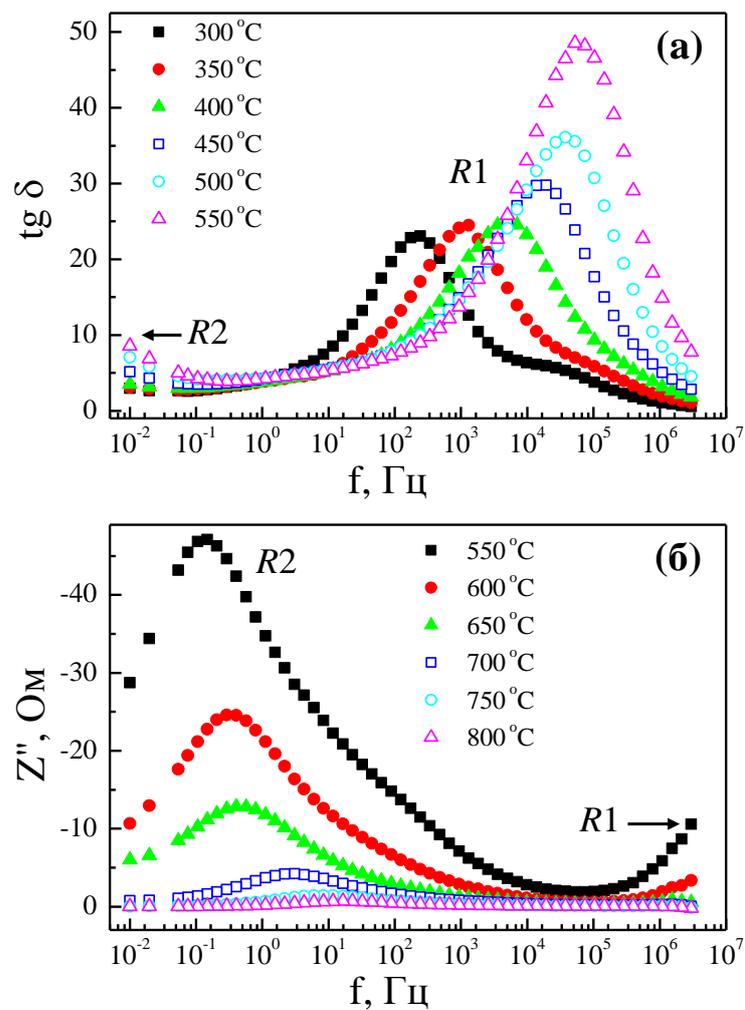


Рисунок 4.61. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ (a) и мнимой части импеданса Z'' (b) поликристаллического образца $\text{Bi}_2\text{W}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{6-y}$.

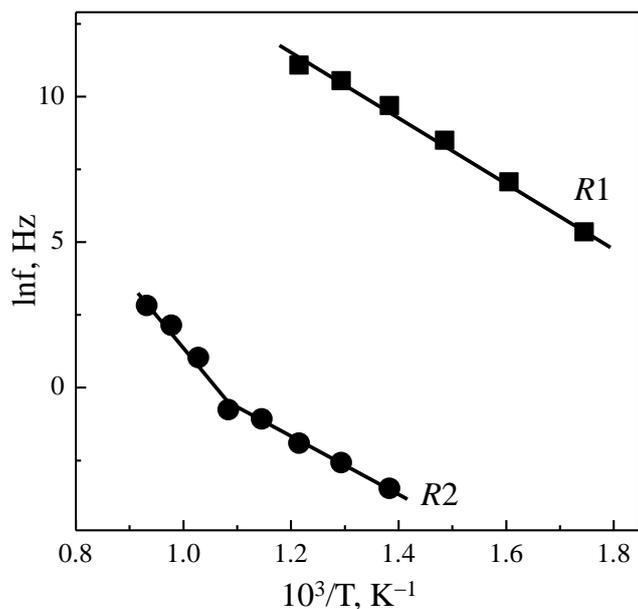


Рисунок 4.62. Аррениусовские зависимости для релаксационных максимумов $R1$ и $R2$ поликристаллического образца $\text{Bi}_2\text{W}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{6-y}$.

Аррениусовская зависимость для низкочастотной релаксации $R2$ состоит из двух прямолинейных участков с разными энергиями активации. Изменение энергии активации происходит при температуре $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, совпадающей с температурой сегнетоэлектрического фазового перехода $\gamma \rightarrow \gamma''$. Энергия активации и время релаксации $R2$ в интервале температур $300 - 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ составили 0.8 эВ и $8.2 \times 10^{-5}\text{ с}$, в диапазоне $650 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ энергия активации и время релаксации $R2$ составили 2 эВ и $1.4 \times 10^{-11}\text{ с}$. Изменение энергии активации релаксации приэлектродного слоя при фазовом переходе вызывает интерес, поскольку данная релаксация связана с поверхностным слоем на границе электрод/образец, но не связана с внутренним строением материала. Можно полагать, однако, что механические характеристики поверхности поликристаллического образца могут изменяться при фазовом переходе, и, соответственно, способствовать изменению энергии активации и времени релаксации.

4.6. Твердые растворы на основе Vi_2MoO_6 с гетеровалентным замещением в позиции молибдена $\text{Vi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$)

По данным рентгеновского фазового анализа в системах $\text{Vi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ образуются ограниченные твердые растворы с ромбической структурой Vi_2MoO_6 в узких областях концентраций $0 \leq x \leq 0.05$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$) и $0 \leq x \leq 1$ ($\text{Me} = \text{V}$). Допирование примесями слабо влияет на параметры элементарной ячейки, наблюдается лишь небольшое уменьшение параметра c (Рис. 4.63).

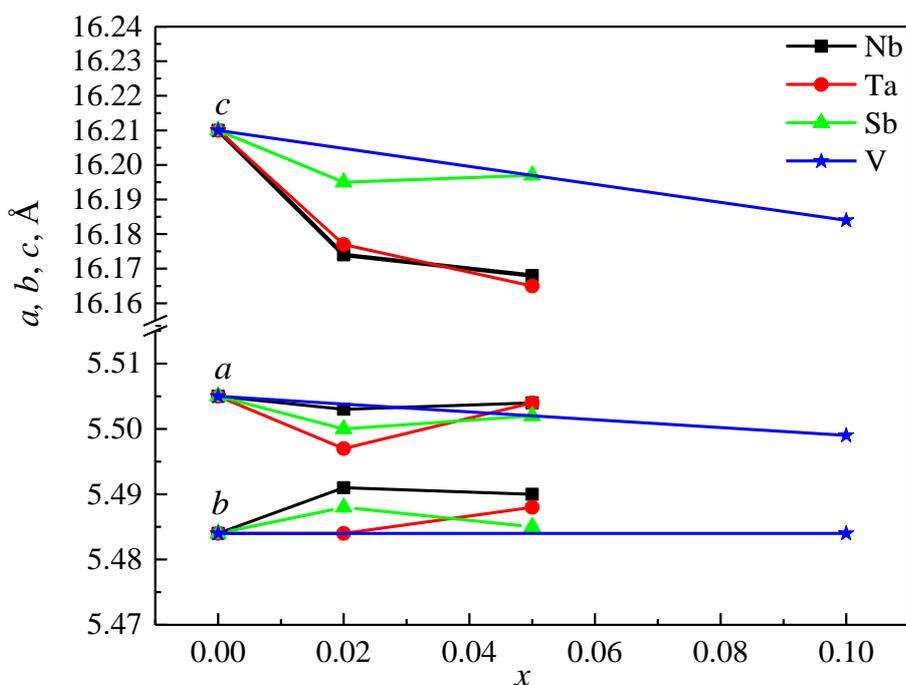


Рисунок 4.63. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки поликристаллических образцов $\text{Vi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}, \text{V}$).

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости приведены на **Рис. 4.64** и **Рис. 4.65**. Как и в случае описанных выше твердых растворов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_6$ (**п. 4.4**) допирование примесями Nb, Ta, Sb в образцах $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_6$ приводит к смещению высокотемпературного фазового перехода $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ в область высоких температур, в то время как допирование ванадием незначительно понижает температуру этого перехода. Однако, в отличие от соединений с вольфрамом увеличение температуры реконструктивного перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ не является значительным и этот переход не исчезает при допировании примесями Nb, Ta, Sb как это наблюдалось в **п. 4.4**. Сегнетоэлектрический переход $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ при допировании примесями Nb, Ta, Sb смещается в сторону высоких температур. Интенсивность аномалий диэлектрической проницаемости, связанных с сегнетоэлектрическим переходом $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ (600 – 700 °С) и релаксацией анионов кислорода (200 – 600 °С), заметно возрастает при допировании образцов ниобием и ванадием, что как будет далее показано, находится в корреляции с величиной проводимости твердых растворов.

Замещение шестивалентного молибдена пятивалентными катионами должно приводить к образованию дополнительных вакансий по кислороду и, как следствие, к увеличению кислородной проводимости. И действительно, в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_6$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{V}$) проводимость повышается на порядок величины во всей исследованной области температур (**Рис. 4.65**). При 600 °С проводимость соединений $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{6-y}$ и $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{6-y}$ близка к 10^{-3} См/см. В случае допирования танталом возрастание проводимости оказалась не столь значительным, от 2.4×10^{-4} См/см для $x = 0$ до 4×10^{-4} См/см для $x = 0.05$ (при 600 °С). Замещение молибдена сурьмой не приводит к увеличению проводимости.

Отметим, что, в отличие от соединений с вольфрамом $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_6$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$), допирование Bi_2MoO_6 примесями не приводит ни к исчезновению реконструктивного фазового перехода, ни к исчезновению изгиба вблизи 400 °С на температурной зависимости проводимости, связанного с изменением механизма проводимости. Можно полагать, что количество примеси, вошедшей в структуру Bi_2MoO_6 слишком мало для возникновения данных эффектов.

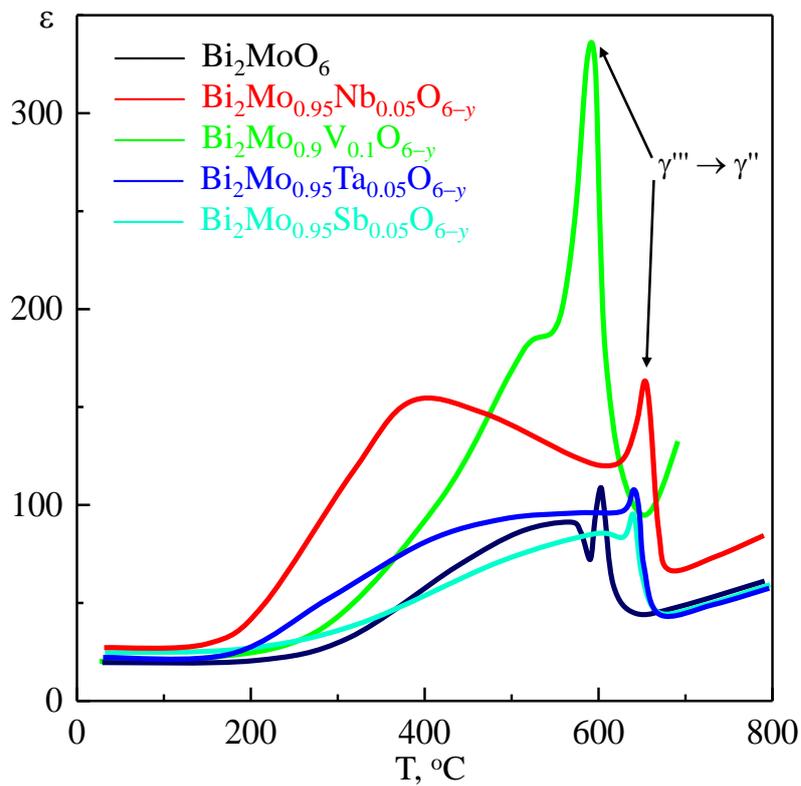


Рисунок 4.64. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}, \text{V}$).

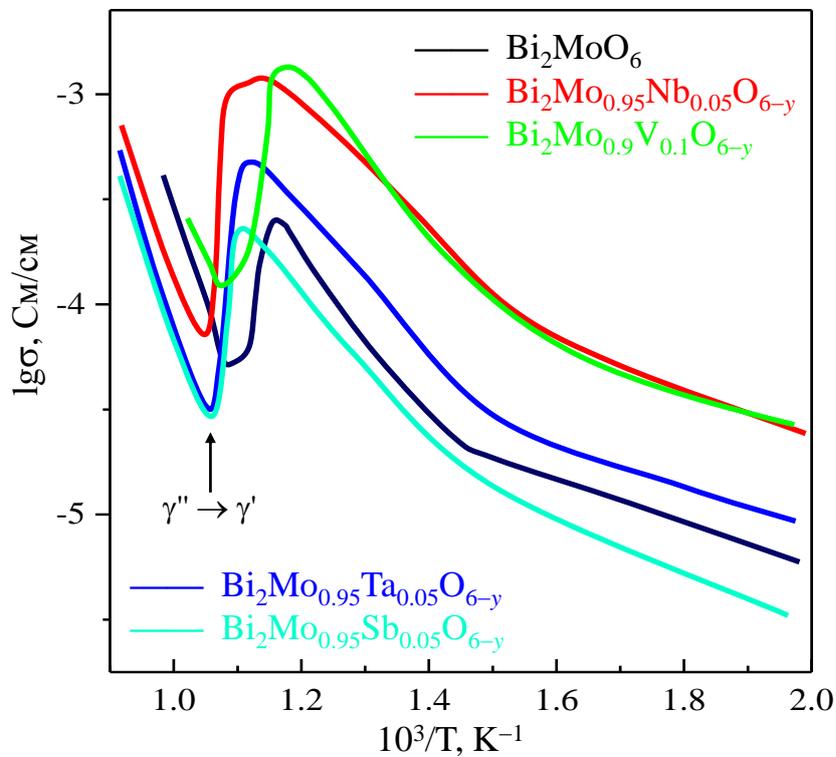


Рисунок 4.65. Температурные зависимости проводимости поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}, \text{V}$).

4.7. Твердые растворы на основе $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$, $\text{Bi}_2\text{Me}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Ge}$)

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 (п. 1.6.3) 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 °С 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 °С.

Несмотря на сходное строение соединений $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ и Bi_2MeO_6 ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) твердые растворы со структурой $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ в системах $\text{Bi}_2\text{Me}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ являются ограниченными и образуются при концентрациях $0.75 \leq x \leq 1$ ($\text{Me} = \text{W}$) и $0.9 \leq x \leq 1$ ($\text{Me} = \text{Mo}$) (Рис. 4.5, 4.10). 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 . По данным РФА для поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ был получен непрерывный ряд твердых растворов (Рис. 4.13), результаты хорошо согласуются с данными работы [233], где аналогичная система $\text{Bi}_4(\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_{10+x}$ была изучена методом кристаллизации расплавов.

По данным рентгеновской дифракции замещение ванадия катионами W, Mo и Ge приводит к стабилизации высокотемпературных фаз β - и $\gamma\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$. На Рис. 4.66 представлены параметры элементарной ячейки твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Me}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Ge}$) со структурой $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$. Для всех замещений при повышении содержания примеси наблюдается возрастание параметра c элементарной ячейки, в то время как параметры a и b в целом уменьшаются. Параметры элементарной ячейки изменяются немонотонно, на концентрационных зависимостях параметров наблюдаются перегибы при изменении симметрии образца. Можно видеть, что величина ромбического искажения ($\Delta = b - a$) уменьшается с ростом содержания примеси, в результате чего в областях $0.75 \leq x \leq 0.84$ ($\text{Me} = \text{W}$) и $0.5 \leq x \leq 0.6$ ($\text{Me} = \text{Ge}$) были получены соединения с тетрагональной структурой $\gamma\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ ($\Delta = b - a = 0$, Рис. 4.66а,в). При концентрации германия выше 50% ($0 \leq x \leq 0.4$) в образцах $\text{Bi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ наблюдается искажение тетрагональной структуры ($\Delta = b - a \neq 0$, Рис. 4.66в) и стабилизация ромбической фазы со структурой Bi_2GeO_5 .

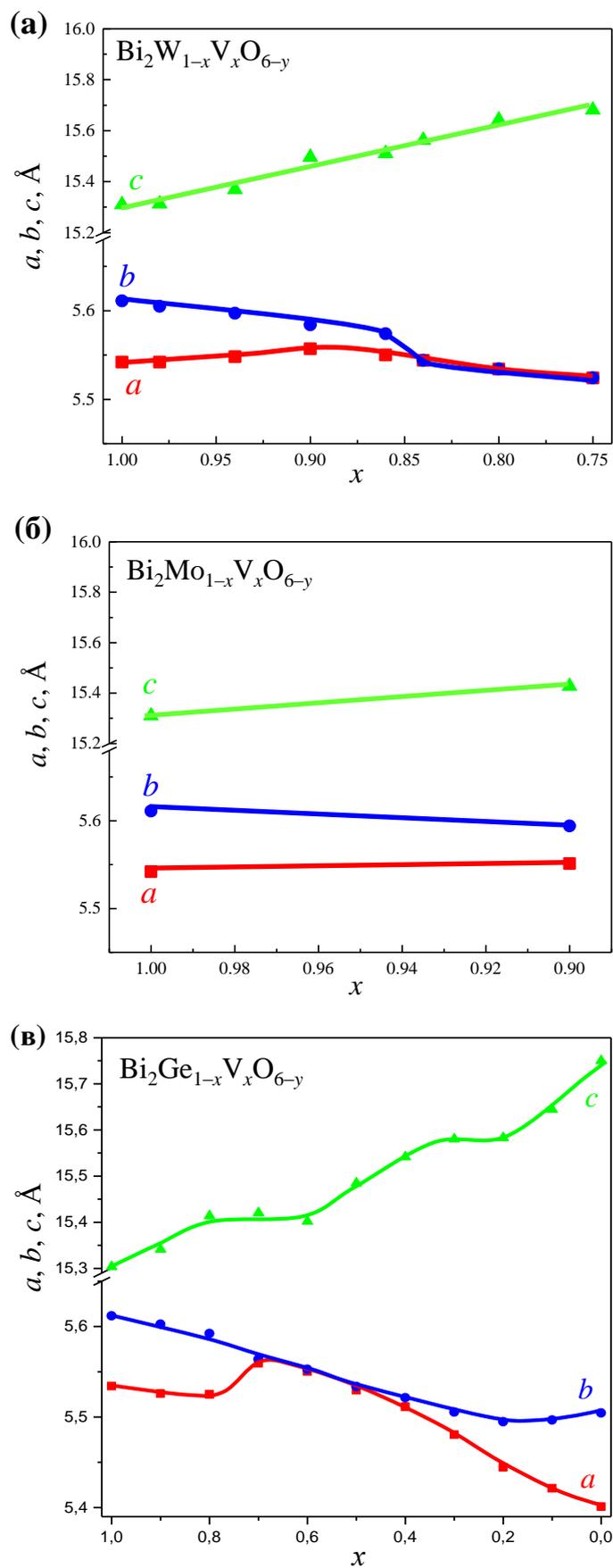


Рисунок 4.66. Параметры элементарной ячейки твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Me}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$, $\text{Me} =$ (а) W, (б) Mo, (в) Ge.

Фазы α - и β - $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ имеют похожие рентгеновские дифрактограммы, которые отличаются лишь рядом сверхструктурных рефлексов [213, 214]. Согласно этим данным, образцы с $0.98 \leq x \leq 1$ ($Me = \text{W}$) и $0 \leq x \leq 0.2$ ($Me = \text{Ge}$) относятся к моноклинной полярной фазе α - $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ (Рис. 4.5, 4.13). У образца $\text{Bi}_2\text{V}_{0.94}\text{W}_{0.06}\text{O}_{5.53}$ наблюдается смесь двух фаз ($\alpha + \beta$).

При замещении молибденом соединения с тетрагональной структурой не образуются вследствие узости соответствующих твердых растворов. Для предельной концентрации молибдена ($\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{6-y}$) наблюдается стабилизация фазы β - $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ (Рис. 4.10). С целью уточнения полиморфизма в системе $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ был синтезирован ряд дополнительных образцов ($x = 0.92, 0.94, 0.96, 0.98$) и проведены ДСК исследования. На кривых ДСК нагрева и охлаждения образцов $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ ($0 \leq x \leq 0.94$) наблюдаются два интенсивных пика, соответствующие фазовым переходам $\alpha \leftrightarrow \beta$ и $\beta \leftrightarrow \gamma$ (Рис. 4.67а,б). Температура перехода $\beta \leftrightarrow \gamma$ уменьшается при повышении концентрации примеси. Температура пика, связанного с фазовым переходом $\alpha \leftrightarrow \beta$ практически не меняется на кривых ДСК при нагреве, но при охлаждении образцов пик перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$ сильно смещается в область низких температур, тем самым увеличивается температурная область существования фазы β - $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$. В образцах $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ ($0.92 \leq x \leq 0.9$) на кривых ДСК наблюдается единственный пик, соответствующий переходу $\beta \leftrightarrow \gamma$. Таким образом, ромбическая неполярная фаза β - $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ стабилизируется при комнатной температуре в узкой области составов $0.92 \leq x \leq 0.9$, образцы с меньшей концентрацией примеси при комнатной температуре имеют моноклинную симметрию α - $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$.

Аналогичное поведение фазовых переходов наблюдается на кривых ДСК твердых растворов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ и $\text{Bi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ (Рис. 4.67в–е). Два фазовых перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$ и $\beta \leftrightarrow \gamma$ были найдены для составов $0.98 \leq x \leq 1$ ($Me = \text{W}$) и $0.8 \leq x \leq 1$ ($Me = \text{Ge}$), единственный переход $\beta \leftrightarrow \gamma$ был обнаружен в образцах с $0.84 \leq x \leq 0.9$ ($Me = \text{W}$) и $x = 0.7$ ($Me = \text{Ge}$). На кривых ДСК образцов с $0.75 \leq x \leq 0.8$ ($Me = \text{W}$) и $0 \leq x \leq 0.4$ ($Me = \text{Ge}$) отсутствуют аномалии, связанные с фазовыми переходами. Размытый эндотермический пик на кривых ДСК нагрева образцов $\text{Bi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), наблюдающийся в области $500 - 550$ °С не проявляется на кривой охлаждения, процесс, связанный с этим пиком носит необратимый характер (Рис. 4.67д,е). По-видимому, указанная аномалия связана с деградацией твердых растворов, аналогично беспримесному Bi_2GeO_5 , который при температурах $560 - 570$ °С разлагается на соединения $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$ (Рис. 4.68).

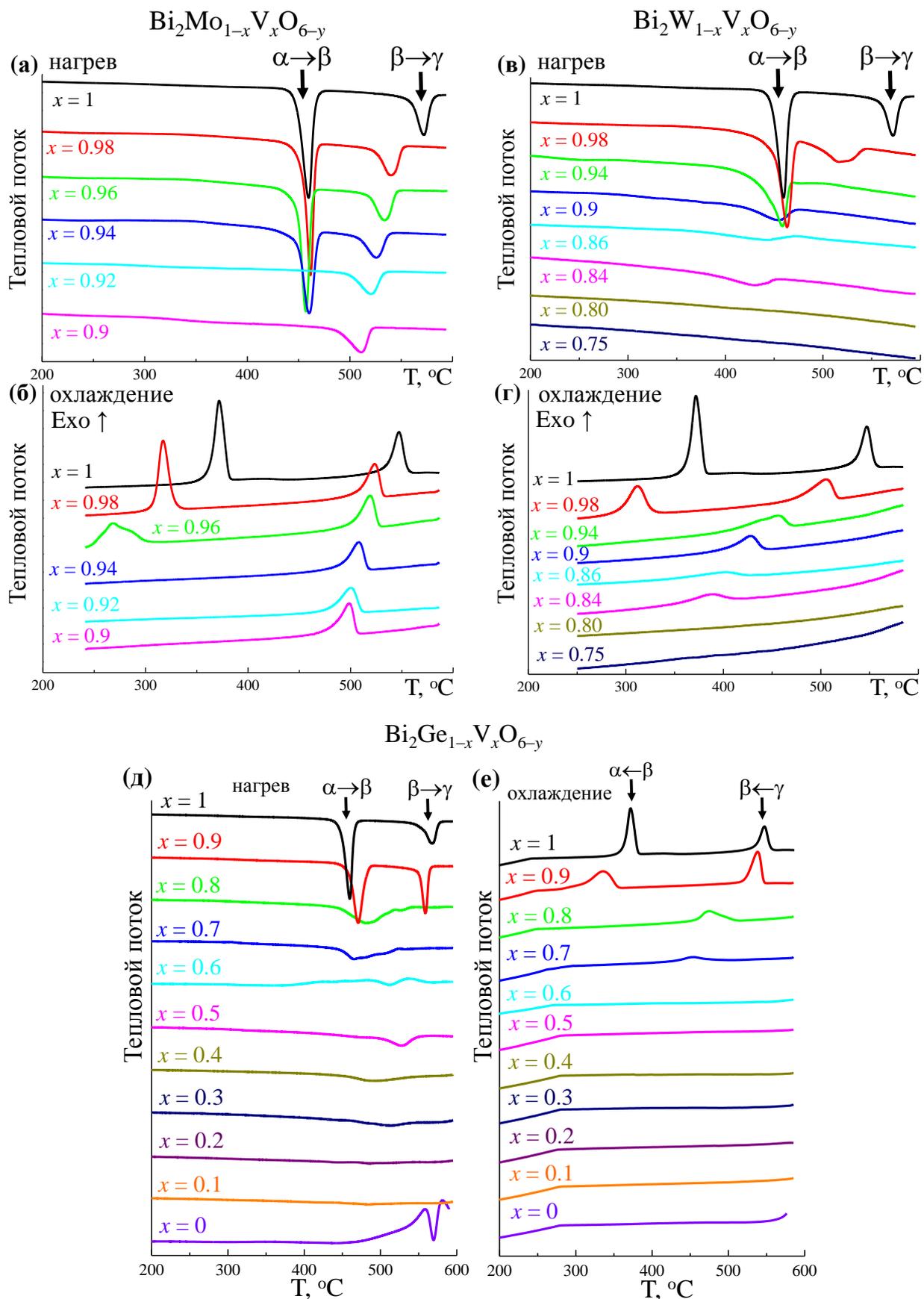


Рисунок 4.67. Кривые ДСК поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{Me}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$, $\text{Me} =$ (а, б) Мо, (в, г) W, (д, е) Ge, полученные при (а, в, д) нагреве и (б, г, д) охлаждении со скоростью 10 К/мин. Стрелками показаны термические аномалии, связанные с переходами $\alpha \leftrightarrow \beta$ и $\beta \leftrightarrow \gamma$.

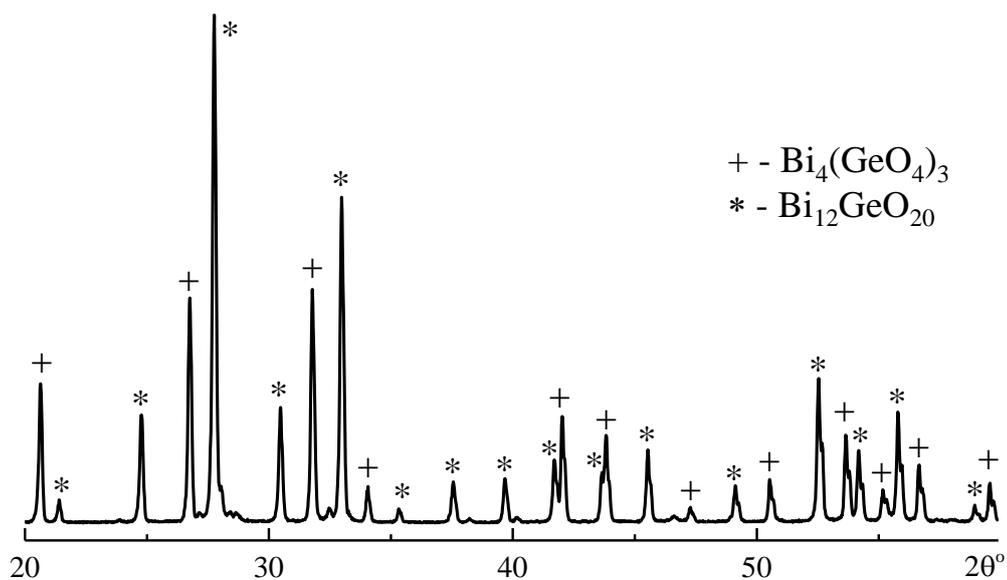


Рисунок 4.68. Порошковая рентгеновская дифрактограмма образца Bi_2GeO_5 , полученная после его термического разложения. Символами обозначены основные рефлексы соединений (*) $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ [337] и (+) $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$ [338].

Результаты ДСК хорошо согласуются с данными РФА и поведением параметров ячейки. Исключение составляет только образец $\text{Bi}_2\text{W}_{0.16}\text{V}_{0.84}\text{O}_{6-y}$, в котором наблюдался фазовый переход $\beta \leftrightarrow \gamma$, несмотря на видимое отсутствие ромбического искажения (**Рис. 4.66, 4.67в,г**), таким образом, данный образец оказался псевдотетрагональным.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{Me}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Ge}$) приведены на **Рис. 4.69**. Фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$, между полярной моноклинной и неполярной ромбической фазами, сопровождается интенсивным λ -пиком диэлектрической проницаемости, характерным для сегнетоэлектрических фазовых переходов. Температура этого перехода (~ 450 °С) слабо меняется при добавлении примеси, что хорошо согласуется с приведенными выше результатами ДСК. Повышение концентрации примеси приводит к исчезновению перехода $\alpha \rightarrow \beta$ и связанной с ним диэлектрической аномалии. У образцов $\text{Bi}_2\text{W}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{O}_{6-y}$, $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{6-y}$ и $\text{Bi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$), имеющих неполярную ромбическую или тетрагональную структуру, на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости наблюдается единственный широкий размытый пик, связанный с релаксационными явлениями. В случае образцов с германием интенсивность релаксационного пика падает при увеличении концентрации германия, что, как далее будет показано, соответствует уменьшению проводимости образцов $\text{Bi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$. На температурной зависимости диэлектрической проницаемости беспримесного Bi_2GeO_5 релаксационный пик отсутствует, наблюдается только слабая аномалия, связанная с разложением Bi_2GeO_5 .

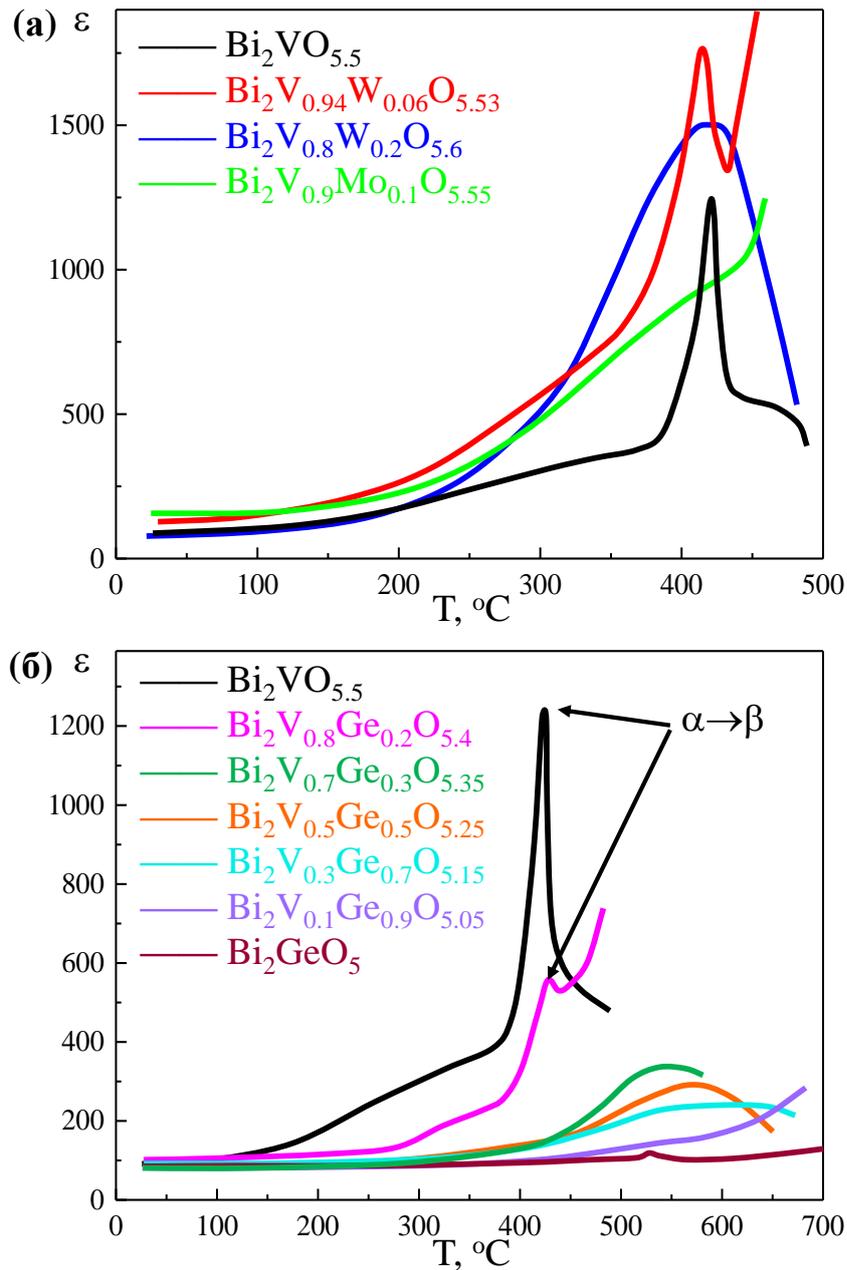


Рисунок 4.69. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов $\text{Bi}_2\text{Me}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$, $\text{Me} =$ (а) Мо, W, (б) Ge. Стрелками показаны термические аномалии, связанные с сегнетоэлектрическим переходом $\alpha \leftrightarrow \beta$.

Температурные зависимости проводимости $\text{Bi}_2\text{Me}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Ge}$) приведены на **Рис. 4.70**. Вследствие уменьшения температуры фазового перехода $\beta \rightarrow \gamma$ в области температур 300 – 440 $^{\circ}\text{C}$ проводимость вольфрам-содержащих образцов превышает проводимость чистого ванадата примерно на порядок величины. Однако в целом при увеличении концентрации примесей проводимость либо не изменяется (образцы $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{6-y}$, $\text{Bi}_2\text{W}_{0.14}\text{V}_{0.86}\text{O}_{6-y}$), либо падает (образцы $\text{Bi}_2\text{W}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{O}_{6-y}$, $\text{Bi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$). Единственное исключение составил образец $\text{Bi}_2\text{W}_{0.06}\text{V}_{0.94}\text{O}_{6-y}$, для которого наблюдалось небольшое увеличение проводимости в высокотемпературной области.

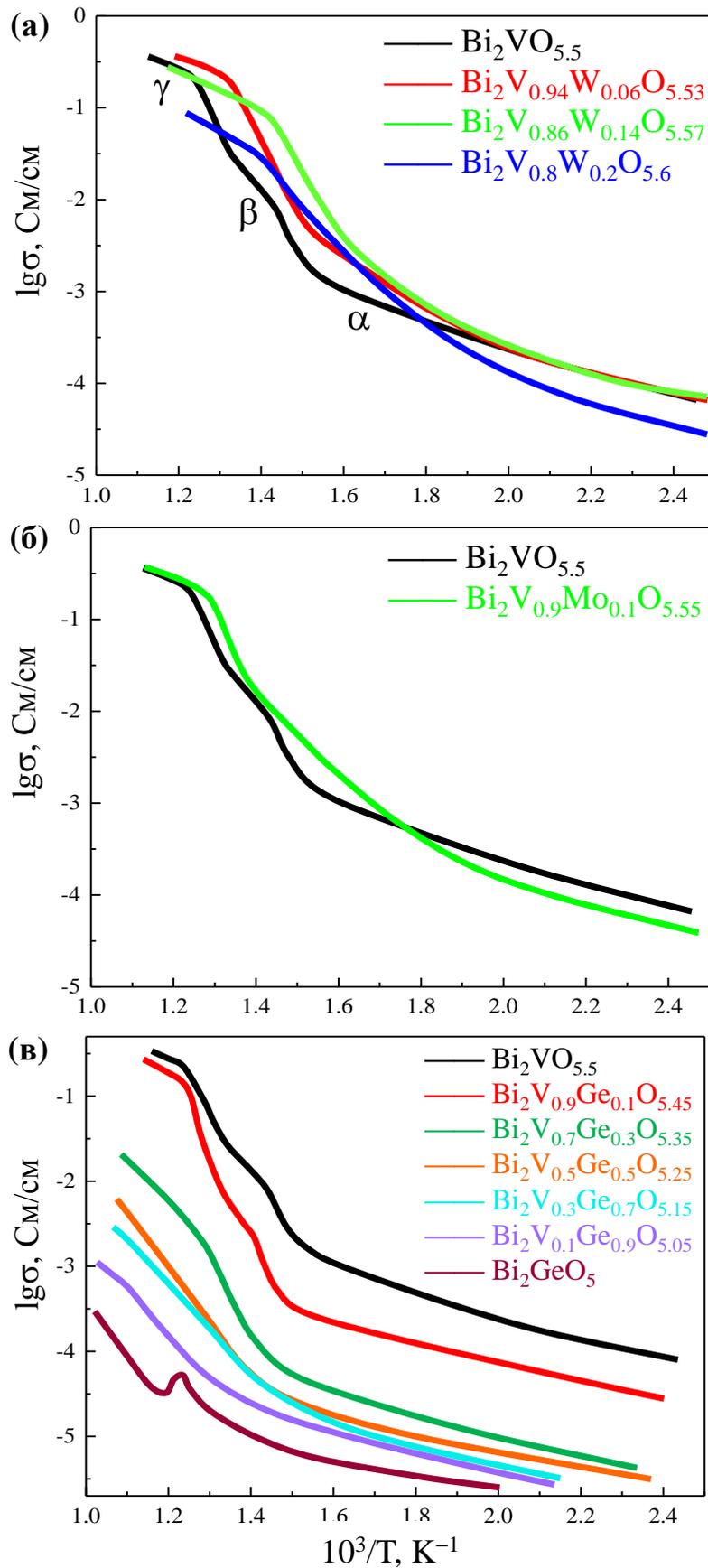


Рисунок 4.70. Температурные зависимости проводимости образцов $\text{Bi}_2\text{Me}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$, $\text{Me} =$ (а) W, (б) Mo, (в) Ge. Обозначены области существования фаз α , β и γ в бесприимесном $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$.

При 550 °С значения проводимости образцов с вольфрамом и молибденом составляют 0.1 – 0.3 См/см. Близкие значения проводимости были получены в литературе для ванадата висмута, допированного Cu [162], Co [339] и Ni [340]. Для образцов $\text{Bi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ наблюдается постепенное понижение проводимости при повышении содержания германия от 3×10^{-1} См/см ($x = 1$) до 3×10^{-5} См/см ($x = 0$) при 550 °С. Интенсивная аномалия проводимости, наблюдающаяся у беспримесного Bi_2GeO_5 в области 550 °С, связана с разложением образца, что подтверждается данными ДСК и РФА.

Фазовые переходы $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \gamma$ в беспримесном $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ и образцах с небольшой долей примеси ($\text{Bi}_2\text{W}_{0.02}\text{V}_{0.98}\text{O}_{6-y}$, $\text{Bi}_2\text{Ge}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{6-y}$) проявляются как интенсивные скачки проводимости на порядок величины, указывающие на суперионную природу переходов. При повышении концентрации примеси происходит стабилизация высокотемпературных фаз и скачки проводимости, связанные с переходами исчезают, однако даже в тетрагональном образце $\text{Bi}_2\text{W}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{O}_{6-y}$ в области 470 °С наблюдается изгиб на кривой проводимости и уменьшение энергии активации от 1.01 ± 0.01 эВ до 0.48 ± 0.01 эВ, что может быть связано с изменением механизма проводимости.

4.8. Смешаннослойные фазы Ауривиллиуса

4.8.1. Соединения $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ ($m = 1, n = 2$), $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ ($m = 2, n = 3$), $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{TaO}_{21}$ ($m = 2, n = 3$), $\text{SrBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$ ($m = 2, n = 3$), $\text{BaBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$ ($m = 2, n = 3$), $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ($m = 3, n = 4$), $\text{BaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ($m = 3, n = 4$)

Из литературных данных известно, что многослойные фазы Ауривиллиуса $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{M}_{n-1}\text{R}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ ($n = 2 - 8$), также как однослойных фазы $\text{Bi}_2\text{MeO}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}, \text{V}, n = 1$), являются кислородными проводниками, но их проводимость невелика. Однако смешаннослойные фазы Ауривиллиуса с общей формулой $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{M}_{m-1}\text{R}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{M}'_{n-1}\text{R}'_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ ($m \neq n$), с чередованием перовскитоподобных слоев различной толщины в структуре, по данным работ [152, 156, 157, 261, 158] могут обладать высокой анионной проводимостью, также как однослойные соединения. 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.

По данным РФА все полученные соединения имели ромбическую структуру с небольшим ромбическим искажением ($\Delta = a - b \leq 0.3 \text{ \AA}$, **Рис. 4.16, Табл. 4.5**).

Таблица 4.5. Параметры элементарной ячейки, размерность перовскитоподобных слоев (m, n), проводимость σ при 800 °С и энергия активации E_a в низкотемпературной и высокотемпературной области для соединений $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{M}_{m-1}\text{R}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{M}'_{n-1}\text{R}'_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$.

Соединение	m, n	Параметры ячейки, Å	σ , См/см	E_a , эВ
$\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$	1, 2	$a = 5.408$ $b = 5.399$ $c = 41.64$	0.011	$E_a = 0.71$ (300 – 650 °С) $E_a = 0.45$ (700 – 900 °С)
$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$	2, 3	$a = 5.440$ $b = 5.410$ $c = 29.04$	8.9×10^{-4}	$E_a = 0.50$ (300 – 500 °С) $E_a = 1.2$ (700 – 900 °С)
$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{TaO}_{21}$	2, 3	$a = 5.431$ $b = 5.409$ $c = 29.08$	8.2×10^{-4}	$E_a = 0.52$ (300 – 500 °С) $E_a = 1.2$ (700 – 900 °С)
$\text{SrBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$	2, 3	$a = 5.455$ $b = 5.442$ $c = 29.34$	5.1×10^{-4}	$E_a = 0.28$ (300 – 550 °С) $E_a = 1.2$ (750 – 900 °С)
$\text{BaBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$	2, 3	$a = 5.457$ $b = 5.445$ $c = 29.51$	1.3×10^{-3}	$E_a = 0.56$ (300 – 550 °С) $E_a = 0.71$ (700 – 900 °С)
$\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$	3, 4	$a = 5.447$ $b = 5.431$ $c = 36.95$	2.9×10^{-4}	$E_a = 0.35$ (300 – 700 °С) $E_a = 1.2$ (750 – 900 °С)
$\text{BaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$	3, 4	$a = 5.450$ $b = 5.436$ $c = 36.45$	6.9×10^{-4}	$E_a = 0.44$ (300 – 500 °С) $E_a = 1.1$ (800 – 900 °С)

Полиморфизм соединений исследовался с помощью метода по кривым ДСК и температурным зависимостям диэлектрической проницаемости (**Рис. 4.71 – 4.74**). На кривых диэлектрической проницаемости соединений $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ ($m = 1, n = 2$) и $\text{Sr}(\text{Ba})\text{Bi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ($m = 3, n = 4$) наблюдаются две ярко выраженные аномалии: интенсивный λ -пик диэлектрической проницаемости, соответствующий сегнетоэлектрическому фазовому переходу, а также размытый релаксационный пик (**Рис. 4.71**). В этом поведении указанных соединений похоже на поведение описанных выше однослойных фаз Bi_2MoO_6 и Bi_2WO_6 . Фазовый переход в соединениях $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$, $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ и $\text{BaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ сопровождается аномалиями ДСК. На кривых ДСК эффект, связанный с переходом, выражен слабо, что указывает на принадлежность к переходам, близким к переходам второго рода. Отчетливая аномалия, связанная с фазовым переходом, наблюдается при нагреве и охлаждении на температурных зависимостях первой производной теплового потока (**Рис. 4.72**).

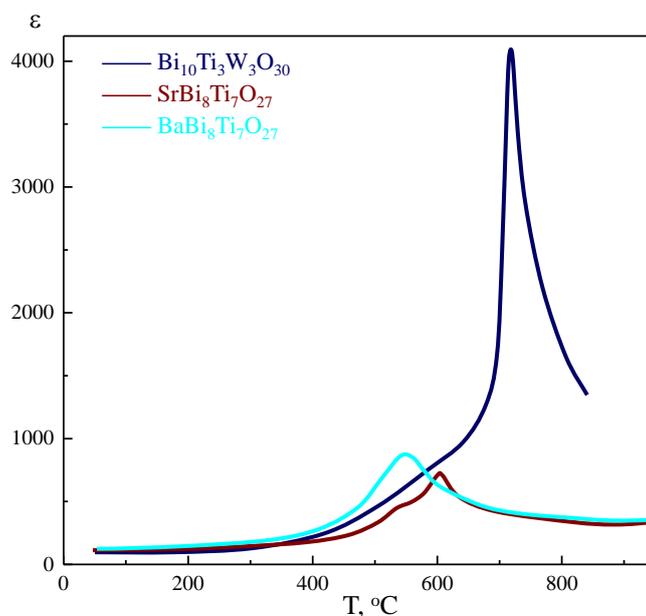


Рисунок 4.71. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$, $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ и $\text{BaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$.

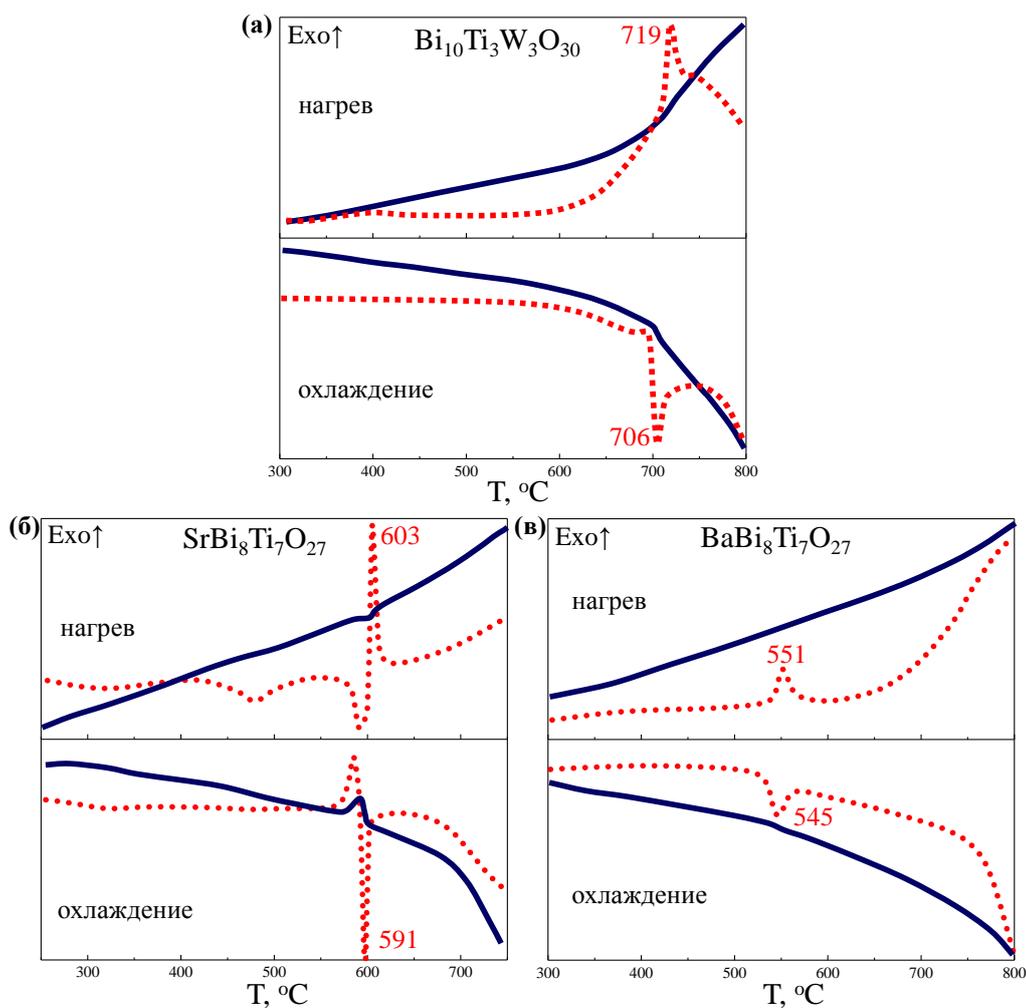


Рисунок 4.72. Кривые ДСК образцов (а) $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$, (б) $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ и (в) $\text{BaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$, измеренные при нагреве и охлаждении. Кривые ДСК показаны сплошными линиями, пунктиром – кривые первой производной сигнала ДСК по температуре.

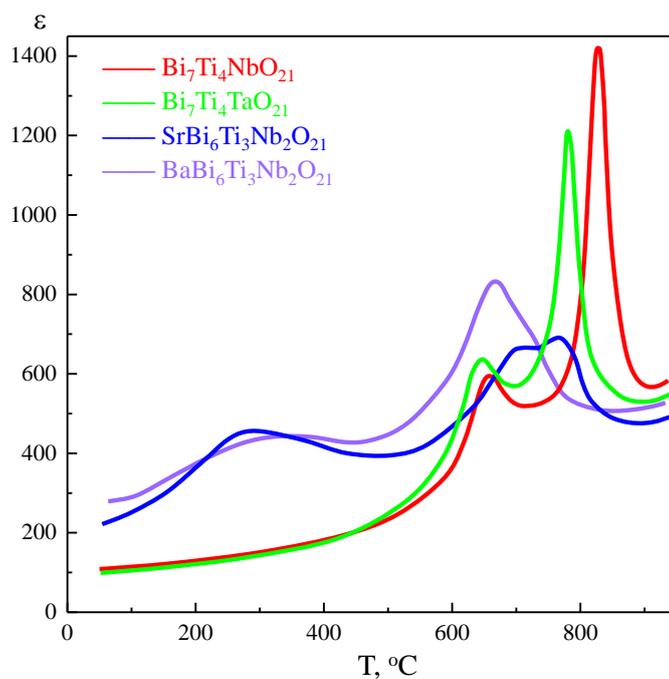


Рисунок 4.73. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_{21}$ и $\text{Sr}(\text{Ba})\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$.

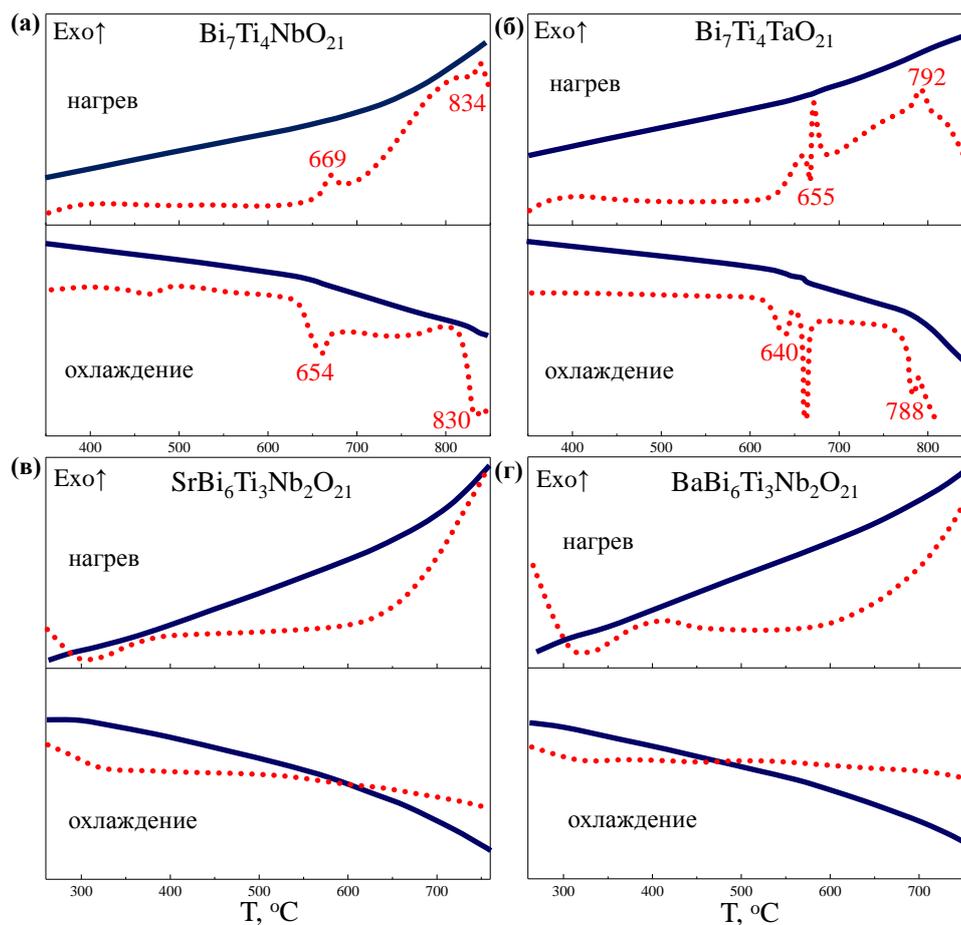


Рисунок 4.74. Кривые ДСК образцов (а) $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$, (б) $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{TaO}_{21}$, (в) $\text{SrBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$ и (г) $\text{BaBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$, измеренные при нагреве и охлаждении. Кривые ДСК показаны сплошными линиями, пунктиром – кривые первой производной сигнала ДСК по температуре.

В отличие от описанных выше соединений, для образцов $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_{21}$ ($m = 2, n = 3$), $\text{Sr}(\text{Ba})\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$ ($m = 2, n = 3$) на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости наблюдаются сдвоенные λ -пики, по-видимому, связанные с двумя фазовыми переходами сегнетоэлектрического типа (**Рис. 4.73**). Подобные аномалии также наблюдались и в работах Кикучи [149, 254]. Дополнительно также наблюдается размытый пик диэлектрической проницаемости в области 200 – 400 °С, который может быть связан с релаксационными явлениями. В случае соединений $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ и $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{TaO}_{21}$ λ -пики диэлектрической проницаемости сопровождаются заметными аномалиями первой производной теплового потока, что подтверждает предположение о существовании двух фазовых переходов (**Рис. 4.74а,б**). Для соединений $\text{SrBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$ и $\text{BaBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$ аномалий ДСК, связанных с фазовыми переходами не выявлено, что позволяет отнести данные переходы к переходам 2 рода (**Рис. 4.74в,г**).

Исследования показали, что независимо от толщины перовскитоподобных слоев (m, n) температура фазовых переходов Sr- содержащих соединений оказалась выше температуры переходов их Ba- содержащих аналогов. Отмечено снижение температуры перехода при замещении Nb на Ta в структуре $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_{21}$. Постоянная Кюри, рассчитанная для фазовых переходов, составила к 4×10^4 1/К для соединений $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ и $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{TaO}_{21}$. Для остальных соединений постоянная Кюри близка к 10^5 1/К, что характерно для переходов типа смещения.

На **Рис. 4.75** представлены температурные зависимости проводимости соединений $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_{21}$, $\text{Sr}(\text{Ba})\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$, $\text{Sr}(\text{Ba})\text{Bi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$. Величина проводимости при 800°С и значения энергий активации приведены в **Таблице 4.5**. Наиболее высокая проводимость наблюдается для образца $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ ($m = 1, n = 2$). Проводимость $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ более, чем на порядок превышает проводимость остальных соединений во всем диапазоне температур, и при 800°С близка к 0.01 См/см, что находится в согласии с данными работ [152, 157].

Остальные исследованные смешаннослойные образцы демонстрируют проводимость одного порядка величины, близкую к 10^{-3} См/см при температуре 800°С. Следует отметить, что проводимость высокотемпературной фазы барий-содержащих соединений заметно превышает проводимость образцов со стронцием. Проводимость соединения $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ несколько ниже проводимости своего Ta-содержащего аналога при низких температурах. В области существования высокотемпературной фазы значения проводимости этих двух соединений близки.

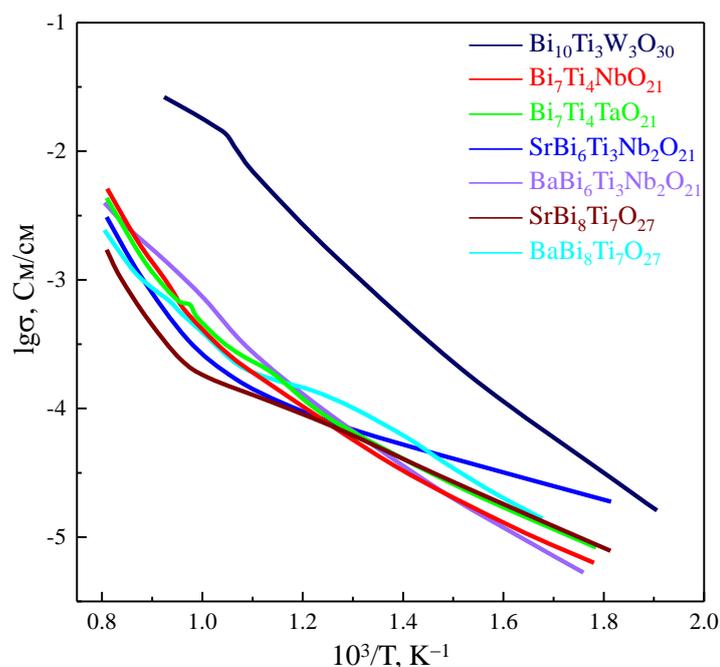


Рисунок 4.75. Температурные зависимости проводимости образцов $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$, $\text{Sr}(\text{Ba})\text{Bi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_{21}$ и $\text{Sr}(\text{Ba})\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$.

На температурных зависимостях проводимости образцов $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{TaO}_{21}$, $\text{BaBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$, $\text{BaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ наблюдаются небольшие аномалии, по температуре совпадающие с фазовыми переходами. Температурные зависимости проводимости остальных образцов ($\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ и $\text{SrBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$) состоят из двух участков с различными энергиями активации соответственно 0.3 – 0.5 эВ и 0.7 – 1.2 эВ (Табл. 4.5). Излом на кривой проводимости не соответствует температуре фазовых переходов. Отметим, что характер кривых проводимости смешаннослойных соединений $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ и $\text{SrBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$ повторяет поведение проводимости беспримесного однослойного соединения Bi_2WO_6 и, по-видимому, также, как и в Bi_2WO_6 может быть связан с изменением механизма проводимости от смешанного кислород-электронного к кислородному типу при повышении температуры.

4.8.2. Твердые растворы $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{Me}_x\text{W}_3\text{O}_{30}$ ($\text{Me} = \text{In}, \text{Ga}$)

Исследования показали (п. 4.9.1.), что смешаннослойное соединение $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ демонстрирует высокую анионную проводимость. Проводимость $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ существенно превышает проводимость беспримесных однослойных фаз Ауривиллиуса Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6 , но уступает по величине проводимости твердых растворов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$) и соединений на основе $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$. В данном параграфе исследована возможность повышения проводимости соединения путем гетеровалентного допирования примесями. Также исследовано влияние замещений на полиморфизм.

По данным РФА в системах $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{30}$ и $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{In}_x\text{W}_3\text{O}_{30}$ образуются ограниченные твердые растворы в области $0 \leq x \leq 0.3$ (Табл. 4.1, Рис. 4.14, 4.15). Параметры элементарной ячейки беспримесного $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ составили $a = 5.405$, $b = 5.394$, $c = 41.6$ Å. Вхождение In^{3+} в кристаллическую решетку $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ приводит к увеличению параметров элементарной ячейки от $a = 5.408$, $b = 5.399$, $c = 41.64$ Å (при $x = 0$) до $a = 5.414$, $b = 5.396$, $c = 41.8$ Å (при $x = 0.3$), что можно объяснить большим ионным радиусом In^{3+} (0.80 Å) по сравнению с Ti^{4+} (0.61 Å) и W^{6+} (0.60 Å) (для КЧ = 6, [331]). Ионные радиусы Ga^{3+} (0.62 Å), Ti^{4+} и W^{6+} близки по величине [331], и введение Ga^{3+} не оказало существенного влияния на параметры a и b элементарной ячейки, при этом параметр c уменьшался до 41.48 Å с увеличением концентрации примеси. Последнее, по-видимому, обусловлено уменьшением количества атомов кислорода, возникающее при замещении четырехвалентного титана трехвалентным галлием.

На Рис. 4.76, 4.77 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и кривые ДСК образцов $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{30}$ и $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{In}_x\text{W}_3\text{O}_{30}$. Температуры фазовых переходов представлены в Табл. 4.6. Для всех образцов наблюдается единственный сегнетоэлектрический фазовый переход, сопровождающийся интенсивным λ -пиком диэлектрической проницаемости, изломом кривой ДСК и заметной аномалией первой производной теплового потока. Допирование галлием приводит к понижению температуры сегнетоэлектрического перехода от 720 °C ($x = 0$) до 690 °C ($x = 0.3$). В твердых растворах с индием температура перехода уменьшается не так значительно, до 712 °C ($x = 0.3$).

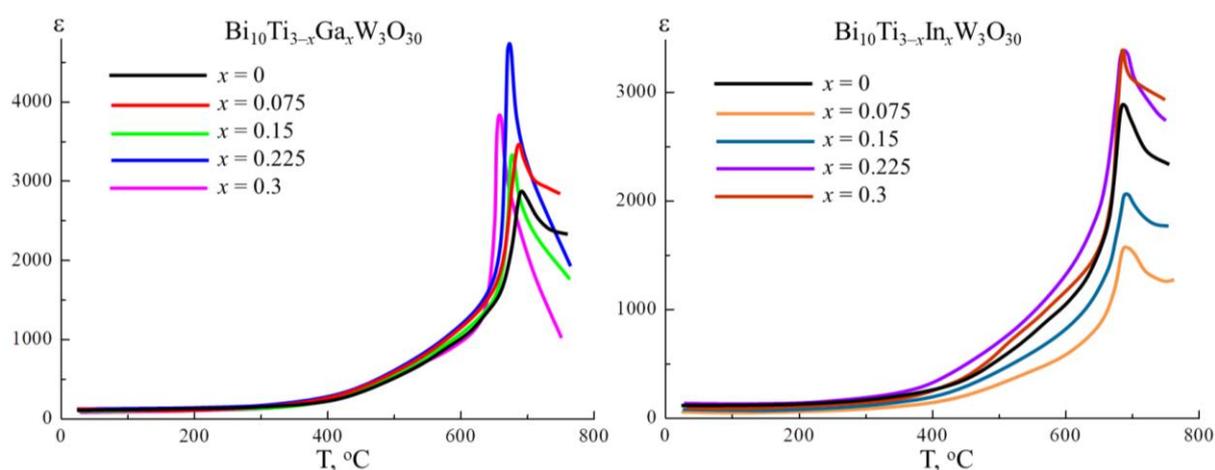


Рисунок 4.76. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{30-y}$ и $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{In}_x\text{W}_3\text{O}_{30-y}$.

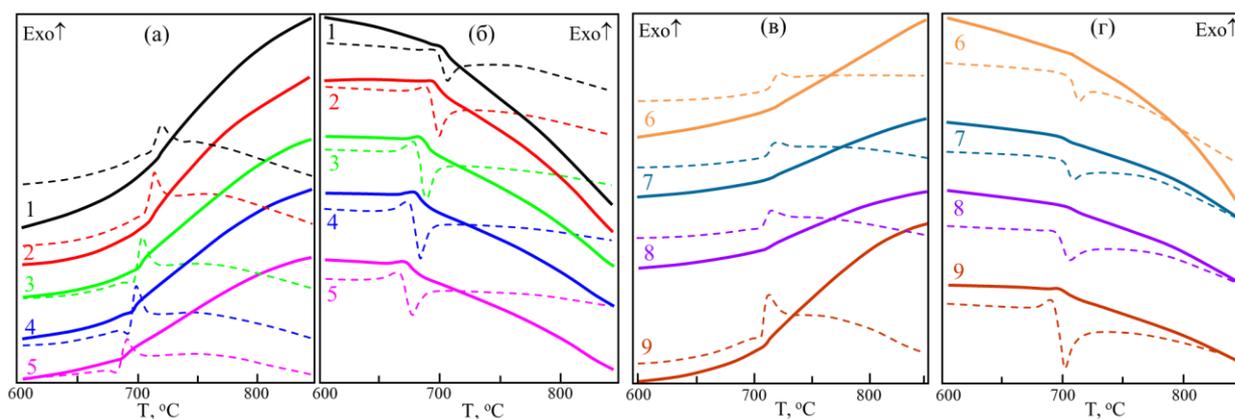


Рисунок 4.77. Кривые ДСК (сплошная линия) и первой производной теплового потока (пунктир) поликристаллических образцов (а, б) $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{30}$ ($x = 0$ (1), 0.075 (2), 0.15 (3), 0.225 (4), 0.3 (5)) и (в, г) $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{In}_x\text{W}_3\text{O}_{30}$ ($x = 0.075$ (6), 0.15 (7), 0.225 (8), 0.3 (9)), измеренные в режиме нагрева (а, в) и охлаждения (б, г).

Таблица 4.6. Температура сегнетоэлектрического фазового перехода T_C твердых растворов $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{30}$ и $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{In}_x\text{W}_3\text{O}_{30}$ по данным ДСК и диэлектрических измерений.

	T_C , ДСК, °C		T_C , диэлектрические измерения, °C
	нагрев	охлаждение	нагрев
$\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$	720	706	718
$\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{2.925}\text{Ga}_{0.075}\text{W}_3\text{O}_{30}$	713	699	713
$\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{2.85}\text{Ga}_{0.15}\text{W}_3\text{O}_{30}$	703	689	704
$\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{2.775}\text{Ga}_{0.225}\text{W}_3\text{O}_{30}$	698	684	699
$\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{2.7}\text{Ga}_{0.3}\text{W}_3\text{O}_{30}$	690	677	683
$\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{2.925}\text{In}_{0.075}\text{W}_3\text{O}_{30}$	722	714	721
$\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{2.85}\text{In}_{0.15}\text{W}_3\text{O}_{30}$	721	709	721
$\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{2.775}\text{In}_{0.225}\text{W}_3\text{O}_{30}$	712	705	717
$\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{2.7}\text{In}_{0.3}\text{W}_3\text{O}_{30}$	710	702	714

На **Рис. 4.78** представлены температурные зависимости проводимости образцов $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{Me}_x\text{W}_3\text{O}_{30}$ ($\text{Me} = \text{In}, \text{Ga}$), измеренные на частоте 1 МГц. Как уже упоминалось в п. 4.7.1, проводимость беспримесного $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ высока и при 800°C достигает 0.01 См/см. Как и предполагалось, вхождение Ga^{3+} и In^{3+} в кристаллическую решетку привело к повышению проводимости во всей исследованной области температур, вследствие образования кислородных вакансий, образующихся при гетеровалентных замещениях. Однако повышение проводимости оказалось не столь значительным, как наблюдалось при исследовании однослойных допированных соединений $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$) (п. 4.4). Наибольшее увеличение проводимости (до 0.04 См/см при 800 °C) наблюдается в образце с галлием, $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{2.7}\text{Ga}_{0.3}\text{W}_3\text{O}_{30}$. При допировании $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ индием при малых концентрациях ($x = 0.075$) наблюдается небольшое снижение величины проводимости, однако при дальнейшем повышении концентрации примеси проводимость возрастает и при $x = 0.3$ близка к 0.03 См/см

(при 800 °С). Объемная проводимость, рассчитанная для двух образцов, $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ и $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{2.7}\text{Ga}_{0.3}\text{W}_3\text{O}_{30}$, по данным спектроскопии импеданса (Рис. 4.79) подтверждает приведенные выше результаты. При 800 °С значение объемной проводимости близко к 0.008 См/см для $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ и 0.012 См/см для образца $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{2.7}\text{Ga}_{0.3}\text{W}_3\text{O}_{30}$.

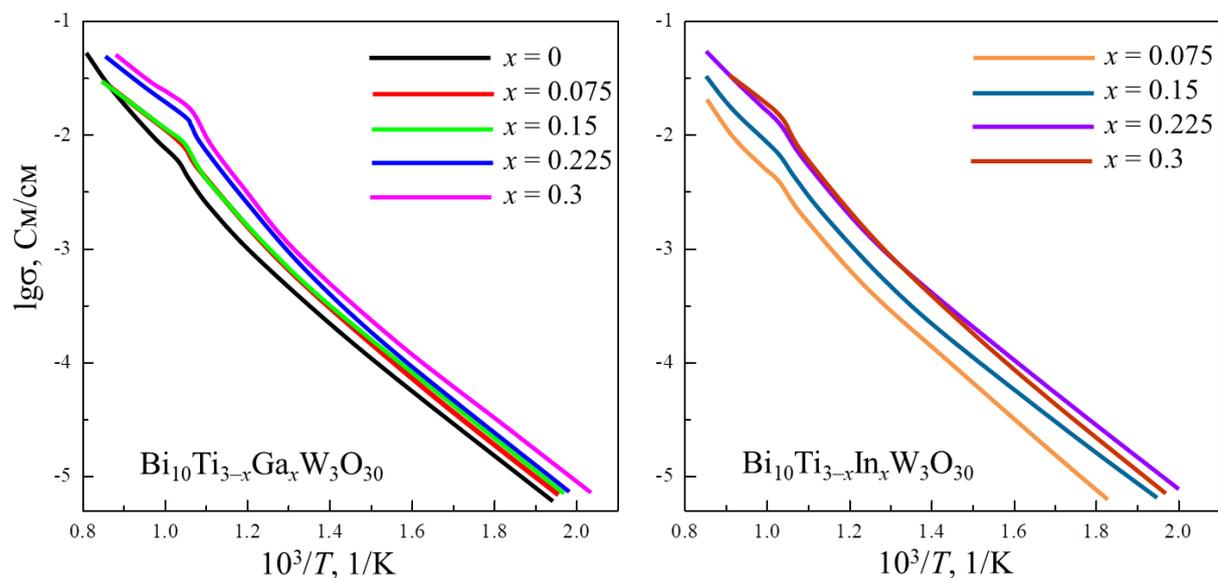


Рисунок 4.78. Температурные зависимости проводимости образцов $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{30}$ и $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{In}_x\text{W}_3\text{O}_{30}$, измеренные на частоте 1 МГц.

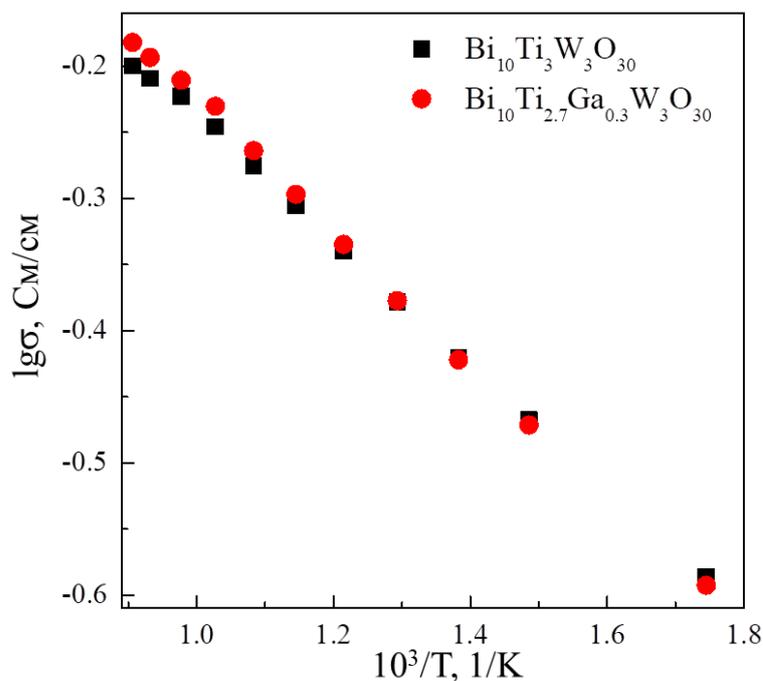


Рисунок 4.79. Температурные зависимости объемной проводимости образцов $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ и $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{2.7}\text{Ga}_{0.3}\text{W}_3\text{O}_{30}$, рассчитанные по данным импедансной спектроскопии.

На частотных зависимостях мнимой части импеданса Z'' образцов $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ и $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{2.7}\text{Ga}_{0.3}\text{W}_3\text{O}_{30}$ наблюдаются три релаксационных максимума ($P1$, $P2$, $P3$, **Рис. 4.80**). Аррениусовские зависимости для этих релаксационных максимумов приведены на **Рис. 4.81**, рассчитанные по ним энергии активации и времена релаксаций представлены в **Табл. 4.7**. Высокочастотные релаксационные пики $P1$ и $P2$ для беспримесного $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ наблюдались также и в работе [158], где были связаны авторами с вкладом анионов кислорода и кислородных вакансий в материале ($P1$) и вкладом межзеренных границ поликристаллического образца ($P2$). Для двух этих релаксаций допирование Ga приводит к увеличению энергии активации и уменьшению времен релаксации. Времена низкочастотной релаксации ($P3$) (10^{-9} – 10^{-6} с, **Табл. 4.7**) являются характерными для приэлектродных процессов. Данный релаксационный максимум наблюдается и на кривых диэлектрической проницаемости (**Рис. 4.76**) как широкая размытая аномалия в области $500 - 800^\circ\text{C}$. В отличие от релаксаций $P1$ и $P2$ релаксационный максимум $P3$ проявляется не только в низкотемпературной области, но и в области существования высокотемпературной фазы. При прохождении фазового перехода кривые Аррениуса для этой релаксации терпят разрыв, изменяются время релаксации и ее энергии активации (**Рис. 4.81, Табл. 4.7**). Подобное поведение релаксации приэлектродного слоя может быть связано с изменением механических характеристик поликристаллического образца при прохождении фазового перехода.

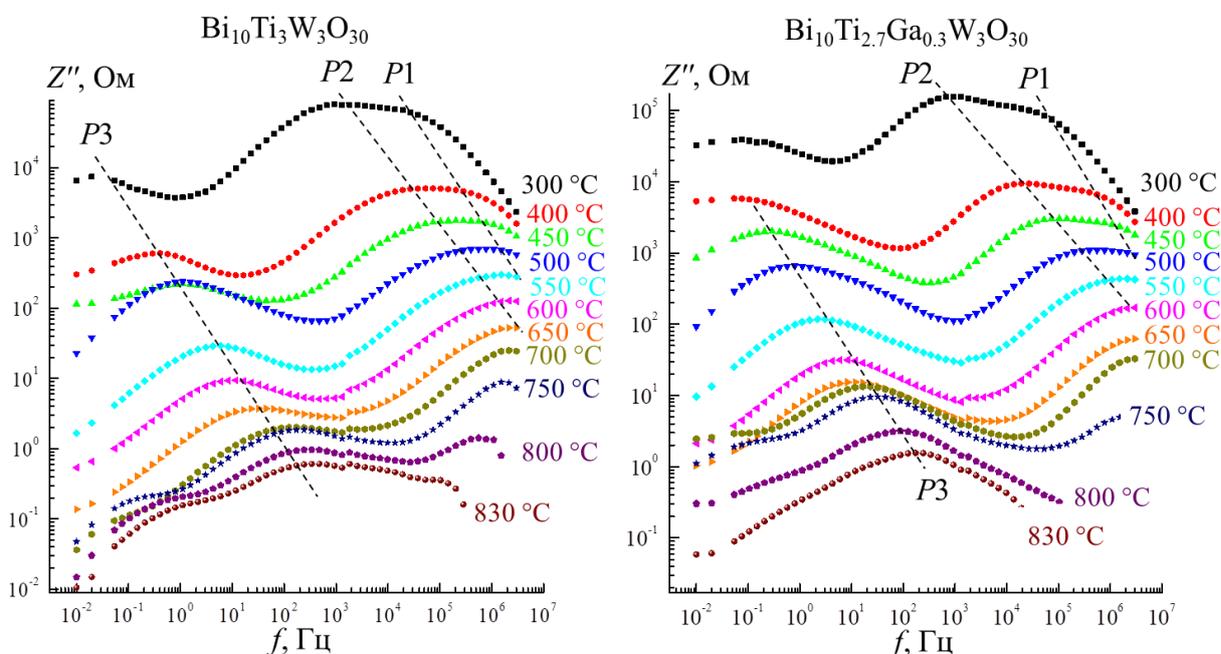


Рисунок 4.80. Частотные зависимости мнимой части импеданса Z'' образцов $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ и $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{2.7}\text{Ga}_{0.3}\text{W}_3\text{O}_{30}$, измеренные при различных температурах. Обозначены релаксационные пики $P1$, $P2$ и $P3$.

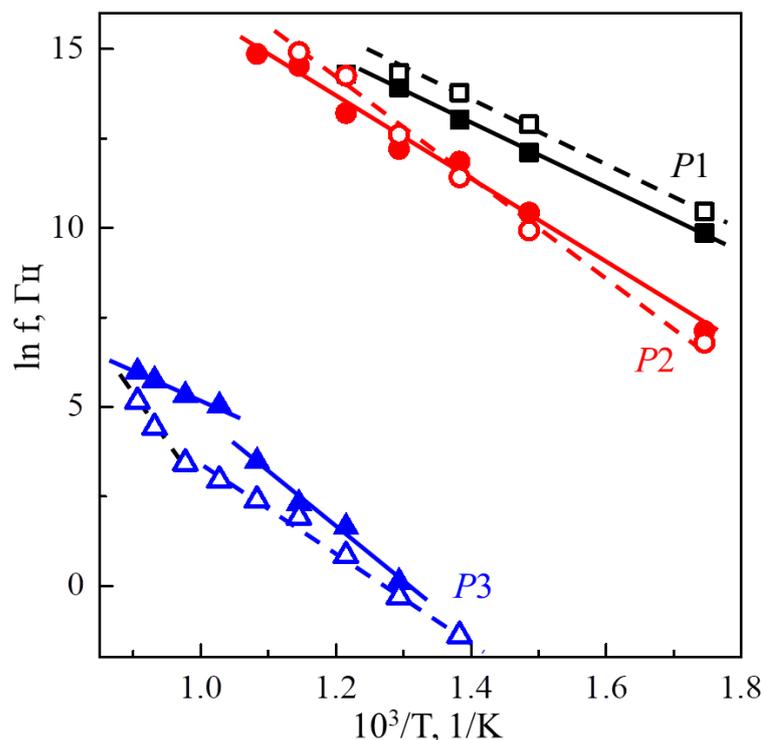


Рисунок 4.81. Аррениусовские зависимости для релаксационных максимумов $P1$, $P2$ и $P3$ образцов $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ (сплошные символы) и $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{2.7}\text{Ga}_{0.3}\text{W}_3\text{O}_{30}$ (открытые символы).

Таблица 4.7. Энергии активации E_a и времена τ релаксаций $P1$, $P2$ и $P3$ образцов $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ и $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{2.7}\text{Ga}_{0.3}\text{W}_3\text{O}_{30}$.

	$\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$		$\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{2.7}\text{Ga}_{0.3}\text{W}_3\text{O}_{30}$	
	E_a , эВ	τ , с	E_a , эВ	τ , с
$P1$	0.74	$1.56 \cdot 10^{-11}$	0.75	$6.40 \cdot 10^{-12}$
$P2$	1.00	$1.03 \cdot 10^{-12}$	1.19	$4.72 \cdot 10^{-14}$
$P3$ (300 – 700°C)	1.32	$1.84 \cdot 10^{-9}$	1.20	$1.85 \cdot 10^{-8}$
$P3$ (700 – 800°C)	0.68	$1.95 \cdot 10^{-6}$	2.08	$1.96 \cdot 10^{-12}$

4.9. Выводы по главе 4

1. Методом твердофазного синтеза получены поликристаллические образцы $\text{Bi}_2\text{Me}'_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me}' = \text{W}, \text{Mo}, \text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$), $\text{Bi}_2\text{Me}'_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me}' = \text{W}, \text{Mo}, \text{Ge}$), $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{Me}_x\text{W}_3\text{O}_{30-y}$ ($\text{Me} = \text{In}, \text{Ga}$), $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{TaO}_{21}$, $\text{SrBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$, $\text{BaBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$, $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ и $\text{BaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$. Методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве выращены монокристаллы Bi_2WO_6 , беспримесные и допированные Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Nb^{5+} , Sb^{5+} . Исследованы особенности фазообразования, полиморфизм и электрофизические свойства синтезированных соединений. Показано, что непрерывные твердые растворы образуются только в системах $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-y}$ и $\text{Bi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$, остальные твердые растворы являются ограниченными.

2. Уточнены особенности полиморфизма беспримесных однослойных фаз Ауривиллиуса Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6 . 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 Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6 оказались подобными не только по своему строению, но и по числу наблюдающихся фаз и последовательности фазовых переходов.
3. Для вольфрамата висмута Bi_2WO_6 доказано, что это соединение в узкой области высоких 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'' является парафазой для полярных фаз γ и γ''' . Тем самым снимается противоречие, которое возникало в предположении перехода $\gamma''' \rightarrow \gamma'$ (т.гр. $mm2 \rightarrow 2/m$), когда поляризация не является параметром порядка, но на практике наблюдался λ -пик диэлектрической проницаемости, характерный для сегнетоэлектрических переходов.
4. Изовалентное замещение вольфрама и молибдена в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-y}$ 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.
5. Гетеровалентные замещения оказывают различное влияние на температуру сегнетоэлектрического $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ и реконструктивного $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ фазовых переходов Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6 .
6. Поведение реконструктивного перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ при допировании зависит от размера катионов. При замещении висмута крупным катионом Ва, вольфрама или молибдена более крупными катионами Nb, Ta, Sb этот переход смещается в высокотемпературную область. При замещении W(Mo) более мелким ванадием, реконструктивный переход $\gamma'' \rightarrow \gamma'$ смещается в область низких температур. В результате гетеровалентного допирования Bi_2WO_6 ниобием танталом и сурьмой наблюдается исчезновение реконструктивного фазового перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$. При этом высокотемпературный сегнетоэлектрический фазовый переход $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ сохраняется, и происходит стабилизация низкотемпературных ромбических фаз γ , γ''' , γ'' вплоть до температуры плавления. Допированные ниобием и сурьмой монокристаллы не разрушаются при фазовом переходе, в отличие от беспримесных монокристаллов Bi_2WO_6 . В случае Bi_2MoO_6 температура перехода $\gamma'' \rightarrow \gamma'$

изменяется не столь значительно и исчезновение реконструктивного фазового перехода при допировании примесями не происходит.

7. Сегнетоэлектрический переход $\gamma''' \rightarrow \gamma''$ для всех исследованных гетеровалентных замещений демонстрирует одинаковое поведение: незначительное смещение в область высоких температур при небольшой концентрации примеси и заметный уход в низкотемпературную область при высокой концентрации примеси, последнее особенно ярко выражено у допированного Bi_2WO_6 .
8. Гетеровалентное допирование Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6 приводит к возникновению в структуре соединений дополнительных вакансий по кислороду, однако существенное увеличение проводимости наблюдается только при замещении позиций вольфрама и молибдена. Учитывая существенные различия в проводимости монокристаллов при измерениях вдоль и перпендикулярно слоям структуры, можно сделать предположение о том, что транспорт кислорода в структуре однослойных фаз Ауривиллиуса происходит в перовскитоподобных слоях октаэдров MeO_6 ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$).
9. За счет возникновения кислородных вакансий, гетеровалентное допирование Bi_2WO_6 ниобием, танталом и сурьмой приводит к возрастанию проводимости на 1 – 2 порядка величины. В допированных образцах проводимость достигает значений 0.08 См/см (при 800 °С), что превышает проводимость стабилизированного ZrO_2 .
10. Допирование ванадата висмута $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ примесями W, Mo, Ge способствует уменьшению искажения структуры и стабилизации высокотемпературных фаз с ромбической (β - $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$) и тетрагональной (γ - $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$) симметрией. Вследствие исчезновения низкотемпературного сегнетоэлектрического фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ и уменьшения температуры перехода $\beta \rightarrow \gamma$ наблюдается повышение проводимости вольфрам-содержащих образцов в области 300 – 440 °С 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 тетрагональных образцов со структурой $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$, за счет существования в структуре собственных вакансий по кислороду, остается высокой и при 550 °С близка к 0.1 См/см, что выше проводимости допированного Bi_2WO_6 и смешаннослойных фаз, исследованных в данной работе. Для образцов $\text{Bi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ наблюдается постепенное понижение проводимости при повышении содержания германия от 3×10^{-1} См/см ($x = 1$) до 3×10^{-5} См/см ($x = 0$) при 550 °С. Данный эффект может быть обусловлен уменьшением количества собственных вакансий по кислороду, которое может быть вызвано замещением октаэдров VO_6 тетраэдрами GeO_4 в структуре.

11. Исследования показали, 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 был обнаружен 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 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_{21}$ ($m = 2, n = 3$), $\text{Sr}(\text{Ba})\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$ ($m = 2, n = 3$) наблюдаются два фазовых перехода. Среди исследованных смешаннослойных соединений максимальную проводимость по кислороду демонстрирует соединение $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ ($m = 1, n = 2$) с наименьшей толщиной перовскитоподобных слоев.
12. Проводимость соединения $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ оказалась выше проводимости беспримесных соединений Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6 , но ниже проводимости твердых растворов $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$). Гетеровалентное допирование $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ катионами Ga^{3+} и In^{3+} привело лишь к небольшому увеличению проводимости.

Глава 5. Редкоземельные молибдаты семейства $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ с кубической флюоритоподобной структурой

5.1. Фазообразование соединений со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

5.1.1. Поликристаллические образцы в двойных системах $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ и $\text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$

Для синтеза использовались реактивы Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , PbO , CaCO_3 , SrCO_3 , ZrO_2 чистоты 99.9%. Непосредственно перед взвешиванием оксиды Nd_2O_3 и Pr_6O_{11} были прокалены при температуре 1000 °С в течение 1 часа с целью удаления воды и углекислого газа. Остальные реактивы не требуют предварительного обжига. Поликристаллические образцы были получены по методике, описанной в п. 2.1. двустадийным обжигом на воздухе, длительность каждой стадии обжига составляла 12 часов. Первый обжиг керамики проводили при температуре 800 °С. Температура второго обжига указана в Табл. 5.1 – 5.3. Монокристаллы были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве по методике, описанной в п. 2.2.

Как было упомянуто в Главе 1 (п. 1.2), сведения о составе соединений с кубической флюоритоподобной структурой типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ противоречивы. По данным различных работ состав этих соединений был заявлен как $7\text{Nd}_2\text{O}_3:8\text{MoO}_3$ [60], $6\text{Nd}_2\text{O}_3:7\text{MoO}_3$ [84] или $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($5\text{Nd}_2\text{O}_3:6\text{MoO}_3$) [85, 86]. Для устранения этих противоречий в двойной системе $(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x(\text{MoO}_3)_{1-x}$ методом твердофазного синтеза были получены поликристаллические образцы различного состава в области концентраций от $x = 0.25$ до $x = 0.5$. Температура обжига керамики также варьировалась в диапазоне 950 – 1100 °С. Синтез проводился на воздухе. Составы керамик, максимальные температуры их обжига и результат рентгеновского фазового анализа приведены в Табл. 5.1. Порошковые рентгеновские дифрактограммы некоторых образцов представлены на Рис. 5.1а. Результаты РФА показали, что все поликристаллические образцы $(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x(\text{MoO}_3)_{1-x}$ в диапазоне составов от $x = 0.429$ ($3\text{Nd}_2\text{O}_3:4\text{MoO}_3$) до $x = 0.467$ ($7\text{Nd}_2\text{O}_3:8\text{MoO}_3$) имеют кубическую флюоритоподобную структуру с близким параметром элементарной ячейки ($a = 11.02$ Å для $3\text{Nd}_2\text{O}_3:4\text{MoO}_3$, $a = 11.04$ Å для $7\text{Nd}_2\text{O}_3:8\text{MoO}_3$). Таким образом, в бинарной системе $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ указанные соединения оказались фазами переменного состава с областью гомогенности 42.9 – 46.7 мол.% Nd_2O_3 . Данное предположение снимает все противоречия по составу, имеющиеся в работах [60, 84–86], так как все заявленные составы попадают в указанный диапазон концентраций. Следует отметить, что сохранение стабильной структуры сложных оксидов при изменении их состава в бинарных системах – это довольно редкое явление, однако для флюоритоподобных соединений оно физически возможно при наличии антиструктурных дефектов, которые могут образовываться за счет взаимозаменяемости фрагментов структуры флюорита, основанной на координационных полиэдрах-кубах. В данном случае это фрагменты структуры NdO_8 (искаженный куб) и MoO_4

(вписанный в куб тетраэдр). Такие дефекты действительно были обнаружены при исследовании структуры монокристаллов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ (п. 5.4).

Таблица 5.1. Состав, максимальная температура обжига и результаты РФА для поликристаллических образцов в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ в интервале 25 – 50 мол.% Nd_2O_3 .

$x\text{Nd}_2\text{O}_3 : y\text{MoO}_3$	состав, мол.%		Температура обжига, °С	Результат синтеза (РФА)*
	Nd_2O_3	MoO_3		
$1\text{Nd}_2\text{O}_3 : 3\text{MoO}_3$	25	75	950 1000	$1\text{Nd}_2\text{O}_3 : 3\text{MoO}_3, t$ Начало плавления, разложение
$3\text{Nd}_2\text{O}_3 : 7\text{MoO}_3$	30	70	950 1000	$1\text{Nd}_2\text{O}_3 : 3\text{MoO}_3 + 3\text{Nd}_2\text{O}_3 : 4\text{MoO}_3$ Начало плавления, разложение
$1\text{Nd}_2\text{O}_3 : 2\text{MoO}_3$	33.3	66.7	950 1000	$1\text{Nd}_2\text{O}_3 : 3\text{MoO}_3 + 3\text{Nd}_2\text{O}_3 : 4\text{MoO}_3$ Начало плавления, разложение
$3\text{Nd}_2\text{O}_3 : 5\text{MoO}_3$	37.5	62.5	950 1000 1050	$1\text{Nd}_2\text{O}_3 : 3\text{MoO}_3 + 3\text{Nd}_2\text{O}_3 : 4\text{MoO}_3$ $1\text{Nd}_2\text{O}_3 : 3\text{MoO}_3 + 3\text{Nd}_2\text{O}_3 : 4\text{MoO}_3$ Начало плавления, разложение
$2\text{Nd}_2\text{O}_3 : 3\text{MoO}_3$	40	60	950 1000 1050	$1\text{Nd}_2\text{O}_3 : 3\text{MoO}_3 + 3\text{Nd}_2\text{O}_3 : 4\text{MoO}_3$ $1\text{Nd}_2\text{O}_3 : 3\text{MoO}_3 + 3\text{Nd}_2\text{O}_3 : 4\text{MoO}_3$ Начало плавления, разложение
$3\text{Nd}_2\text{O}_3 : 4\text{MoO}_3$	42.9	57.1	950 1000 1100	$3\text{Nd}_2\text{O}_3 : 4\text{MoO}_3, f$ $3\text{Nd}_2\text{O}_3 : 4\text{MoO}_3, f$ Начало плавления, разложение
$11\text{Nd}_2\text{O}_3 : 14\text{MoO}_3$	44	56	1000	$11\text{Nd}_2\text{O}_3 : 14\text{MoO}_3, f$
$9\text{Nd}_2\text{O}_3 : 11\text{MoO}_3$	45	55	1000	$9\text{Nd}_2\text{O}_3 : 11\text{MoO}_3, f$
$5\text{Nd}_2\text{O}_3 : 6\text{MoO}_3$	45.5	54.5	1000 1050	$5\text{Nd}_2\text{O}_3 : 6\text{MoO}_3, f$ $5\text{Nd}_2\text{O}_3 : 6\text{MoO}_3, f$
$23\text{Nd}_2\text{O}_3 : 27\text{MoO}_3$	46	54	1000	$23\text{Nd}_2\text{O}_3 : 27\text{MoO}_3, f$
$7\text{Nd}_2\text{O}_3 : 8\text{MoO}_3$	46.7	53.3	950 1050 1100 1350	Не синтезировалась, присутствует примесь Nd_2O_3 $7\text{Nd}_2\text{O}_3 : 8\text{MoO}_3, f$ $7\text{Nd}_2\text{O}_3 : 8\text{MoO}_3, f$ Плавление, разложение
$47\text{Nd}_2\text{O}_3 : 53\text{MoO}_3$	47	53	1100	$7\text{Nd}_2\text{O}_3 : 8\text{MoO}_3 + 1\text{Nd}_2\text{O}_3 : 1\text{MoO}_3$
$12\text{Nd}_2\text{O}_3 : 13\text{MoO}_3$	48	52	1100	$7\text{Nd}_2\text{O}_3 : 8\text{MoO}_3 + 1\text{Nd}_2\text{O}_3 : 1\text{MoO}_3$
$49\text{Nd}_2\text{O}_3 : 51\text{MoO}_3$	49	51	1100	$7\text{Nd}_2\text{O}_3 : 8\text{MoO}_3 + 1\text{Nd}_2\text{O}_3 : 1\text{MoO}_3$
$51\text{Nd}_2\text{O}_3 : 52\text{MoO}_3$	49.5	50.5	1100	$7\text{Nd}_2\text{O}_3 : 8\text{MoO}_3 + 1\text{Nd}_2\text{O}_3 : 1\text{MoO}_3$
$1\text{Nd}_2\text{O}_3 : 1\text{MoO}_3$	50	50	950 1000 1050 1100	$1\text{Nd}_2\text{O}_3 : 1\text{MoO}_3, m$ $1\text{Nd}_2\text{O}_3 : 1\text{MoO}_3, m+t$ $1\text{Nd}_2\text{O}_3 : 1\text{MoO}_3, t$ $1\text{Nd}_2\text{O}_3 : 1\text{MoO}_3, t$

* f – кубическая флюоритоподобная структура, t – тетрагональная структура, m – моноклинная структура

Таблица 5.2. Состав, максимальная температура обжига и результаты РФА для поликристаллических образцов в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ в интервале 25 – 50 мол.% Pr_2O_3 .

$x\text{Pr}_2\text{O}_3 : y\text{MoO}_3$	состав, мол.%		Температура обжига, °C	Результат синтеза (РФА)*
	Pr_2O_3	MoO_3		
$1\text{Pr}_2\text{O}_3 : 2\text{MoO}_3$	33.3	66.7	1050	$1\text{Pr}_2\text{O}_3 : 2\text{MoO}_3, pc$
$3\text{Pr}_2\text{O}_3 : 5\text{MoO}_3$	37.5	62.5	1000	$1\text{Pr}_2\text{O}_3 : 2\text{MoO}_3 + 9\text{Pr}_2\text{O}_3 : 11\text{MoO}_3$
$2\text{Pr}_2\text{O}_3 : 3\text{MoO}_3$	40	60	1000	$1\text{Pr}_2\text{O}_3 : 2\text{MoO}_3 + 9\text{Pr}_2\text{O}_3 : 11\text{MoO}_3$
$3\text{Pr}_2\text{O}_3 : 4\text{MoO}_3$	42.9	57.1	1000	$1\text{Pr}_2\text{O}_3 : 2\text{MoO}_3 + 9\text{Pr}_2\text{O}_3 : 11\text{MoO}_3$
$9\text{Pr}_2\text{O}_3 : 11\text{MoO}_3$	45	55	1000	$9\text{Pr}_2\text{O}_3 : 11\text{MoO}_3, f$
$5\text{Pr}_2\text{O}_3 : 6\text{MoO}_3$	45.5	54.5	1000	$5\text{Pr}_2\text{O}_3 : 6\text{MoO}_3, f$
			1050	$5\text{Pr}_2\text{O}_3 : 6\text{MoO}_3, f$
$6\text{Pr}_2\text{O}_3 : 7\text{MoO}_3$	46.2	53.8	1000	$6\text{Pr}_2\text{O}_3 : 7\text{MoO}_3, f$
$7\text{Pr}_2\text{O}_3 : 8\text{MoO}_3$	46.7	53.3	1000	$7\text{Pr}_2\text{O}_3 : 8\text{MoO}_3, f$
			1050	$7\text{Pr}_2\text{O}_3 : 8\text{MoO}_3, f$
$12\text{Pr}_2\text{O}_3 : 13\text{MoO}_3$	48	52	1000	$7\text{Pr}_2\text{O}_3 : 8\text{MoO}_3 + 1\text{Pr}_2\text{O}_3 : 1\text{MoO}_3$
			1150	$7\text{Pr}_2\text{O}_3 : 8\text{MoO}_3 + 1\text{Pr}_2\text{O}_3 : 1\text{MoO}_3$
$1\text{Pr}_2\text{O}_3 : 1\text{MoO}_3$	50	50	1400	$1\text{Pr}_2\text{O}_3 : 1\text{MoO}_3, t$

* *pc* – псевдокубическая структура, *f* – кубическая флюоритоподобная структура, *t* – тетрагональная структура

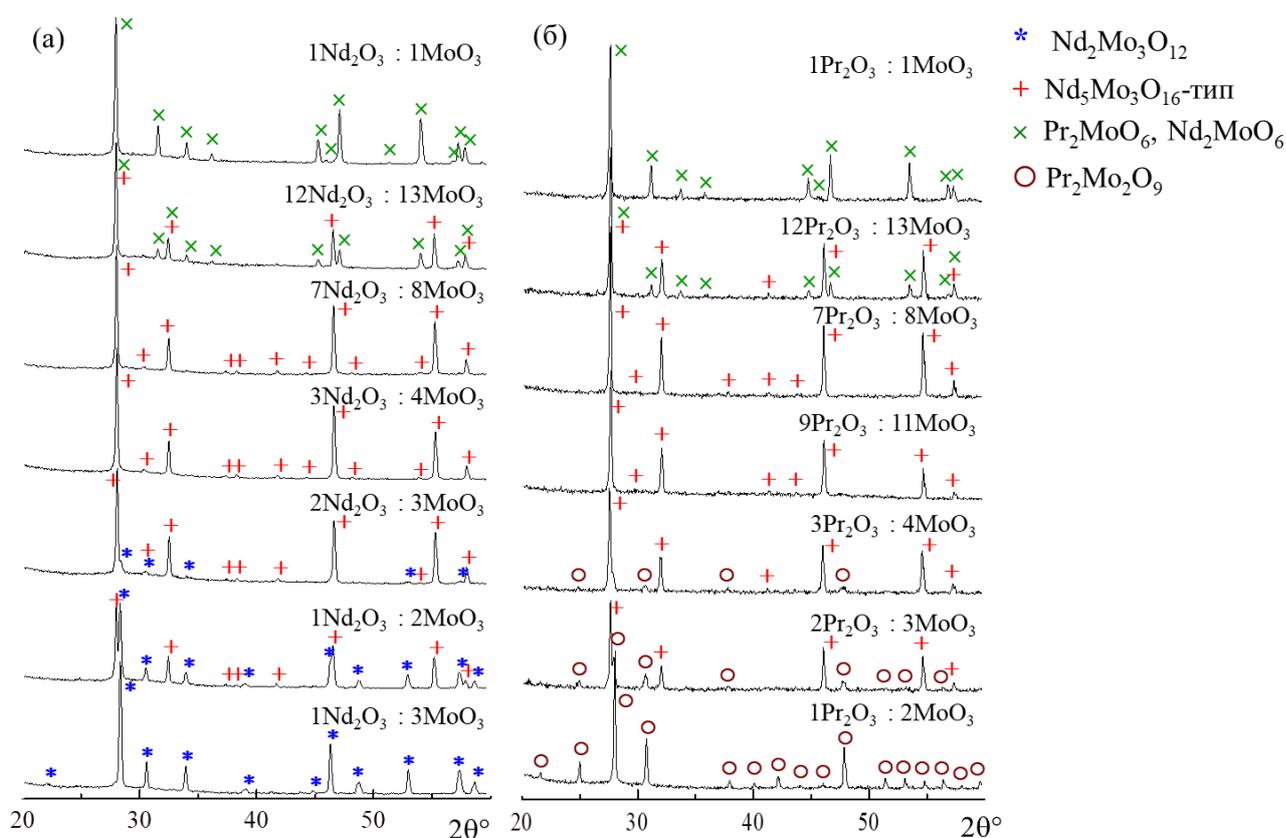


Рисунок 5.1. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов в системах (а) $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, (б) $\text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$.

По данным РФА область гомогенности флюоритоподобных соединений в двойной системе $(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x(\text{MoO}_3)_{1-x}$ ограничена хорошо известными из литературы соединениями $1\text{Nd}_2\text{O}_3:1\text{MoO}_3$ (Nd_2MoO_6 , $x = 0.5$, тетрагональная слоистая или моноклинная структура в зависимости от температуры синтеза) и $1\text{Nd}_2\text{O}_3:3\text{MoO}_3$ ($\text{Nd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $x = 0.25$, тетрагональная шеелитоподобная структура) [73, 341, 342]. Все промежуточные составы ($x = 0.3 - 0.4$ и $x = 0.47 - 0.495$) кристаллизовались в виде смесей фаз со структурами Nd_2MoO_6 , $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $\text{Nd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ независимо от температуры их синтеза, что указывает на отсутствие других соединений на данном отрезке системы $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ и отсутствие твердых растворов между соединениями со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ и Nd_2MoO_6 .

Аналогичные исследования были проведены для двойной системы $(\text{Pr}_2\text{O}_3)_x(\text{MoO}_3)_{1-x}$ (Табл. 5.2., Рис. 5.1б). В этой системе также была обнаружена область гомогенности кубических флюоритоподобных соединений, относящихся к структурному типу $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, но в более узкой области от $x = 0.45$ ($9\text{Pr}_2\text{O}_3:11\text{MoO}_3$) до $x = 0.467$ ($7\text{Pr}_2\text{O}_3:8\text{MoO}_3$). Область гомогенности кубических флюоритоподобных соединений в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ограничена соединениями $1\text{Pr}_2\text{O}_3:1\text{MoO}_3$ (Pr_2MoO_6 , $x = 0.5$, тетрагональная слоистая структура, изоструктурная высокотемпературной фазе Nd_2MoO_6) и $1\text{Pr}_2\text{O}_3:2\text{MoO}_3$ ($\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, $x = 0.33$, псевдокубическая структура (Глава 6)).

Таким образом, твердые растворы с кубической флюоритоподобной структурой $(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x(\text{MoO}_3)_{1-x}$ образуются при синтезе на воздухе в двойных системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$). Максимальная растворимость редкоземельного катиона наблюдается для состава $7\text{Ln}_2\text{O}_3:8\text{MoO}_3$, одинаково для празеодима и неодима. Нижняя граница твердых растворов зависит от редкоземельного катиона и несколько выше для системы с празеодимом, что, по-видимому, является следствием существования соединения $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Все полученные поликристаллические образцы с празеодимом имели желто-коричневую окраску, что свидетельствует о наличии в образцах празеодима с валентностью Pr^{3+} и Pr^{4+} . Керамика с неодимом проявляет способность к плеохроизму и в зависимости от освещения меняет цвет от голубого до сиреневого (Рис. 5.2а,б). Внешний вид керамики изменяется в зависимости от температуры синтеза. Так образцы, полученные при 1000°C , характеризуются мелкокристаллической структурой. Относительная плотность керамики при таком синтезе составляла $75 - 80\%$. При повышении температуры синтеза до 1100°C образцы приобретают более темную окраску, что связано, по-видимому, с уменьшением объема пустот, при этом в керамике отчетливо проявляются отдельные крупные кристаллиты, размерами порядка 0.1 мкм (Рис. 5.2в), относительная плотность керамики возрастает до $88 - 90\%$.

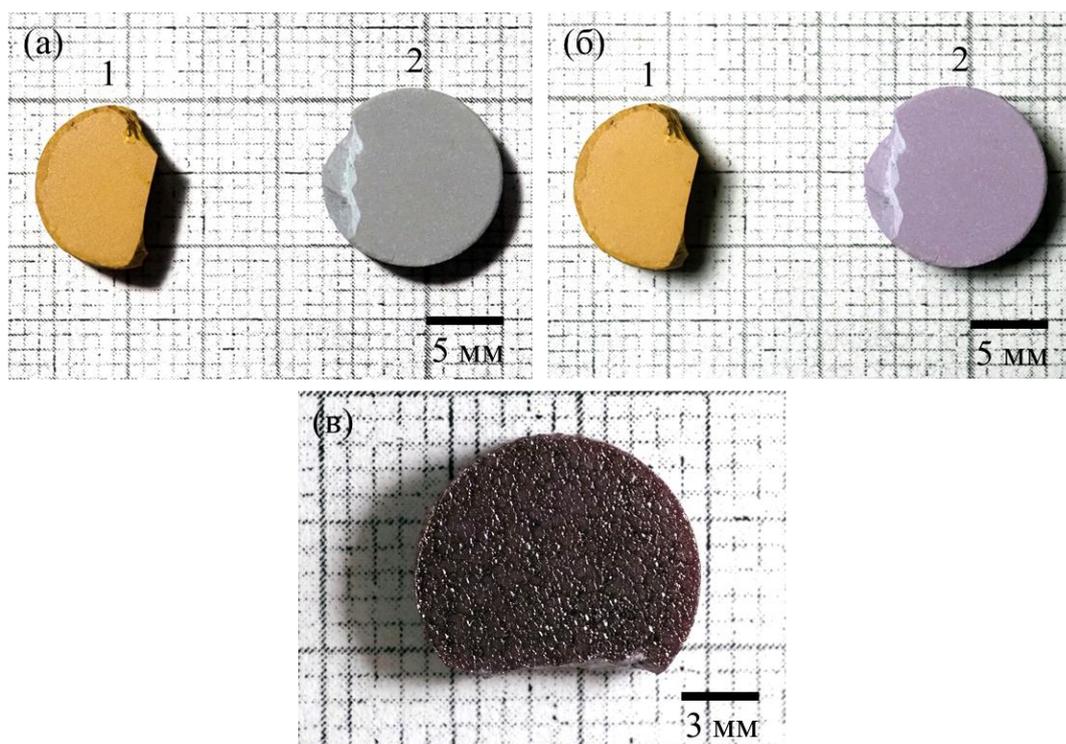


Рисунок 5.2. Фотографии поликристаллических образцов 1 – $9\text{Pr}_2\text{O}_3:11\text{MoO}_3$ и 2 – $3\text{Nd}_2\text{O}_3:4\text{MoO}_3$, полученных при $1000\text{ }^\circ\text{C}$, при освещении (а) светодиодной лампой (5600 К) и (б) лампой накаливания (2900 К). (в) Фотография керамики $5\text{Nd}_2\text{O}_3:6\text{MoO}_3$, полученной при $1100\text{ }^\circ\text{C}$, в свете светодиодной лампы (5600 К).

5.1.2. Поликристаллические допированные образцы на основе $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$

С целью исследования влияния примесей на полиморфизм и свойства описанных выше флюоритоподобных соединений были синтезированы твердые растворы на основе состава $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, где $\delta = 0 - 0.5$ – это количество кислорода в междоузлиях структуры (п. 1.5). Исследовались замещения катионов в позициях неодима и молибдена. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов в системах $\text{Nd}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_{16+\delta}$ ($\text{Me} = \text{W}, \text{Nb}, \text{V}$) приведены на Рис. 5.3. Изовалентное замещение молибдена вольфрамом приводит к образованию ограниченного ряда твердых растворов с кубической структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ в области $x = 0 - 0.6$. При допировании молибдена пентавалентным ниобием флюоритоподобные кубические соединения образуются в более широкой области $0 \leq x \leq 1$. При $x = 1$ состав соединения может быть записан как $\text{Nd}_5\text{NbMo}_2\text{O}_{16}$. Гетеровалентное замещение молибдена пентавалентным ванадием приводит к образованию твердых растворов $\text{Nd}_5\text{Mo}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{16+\delta}$ в области $x = 0 - 0.7$. Отметим значительное возрастание температуры спекания керамики допированных соединений. Так, для успешного синтеза поликристаллических образцов $\text{Nd}_5\text{NbMo}_2\text{O}_{16}$ требуется температура не ниже $1100\text{ }^\circ\text{C}$, тогда как бесприменная керамика $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ успешно синтезируется при $1000 - 1050\text{ }^\circ\text{C}$ (Табл. 5.1).

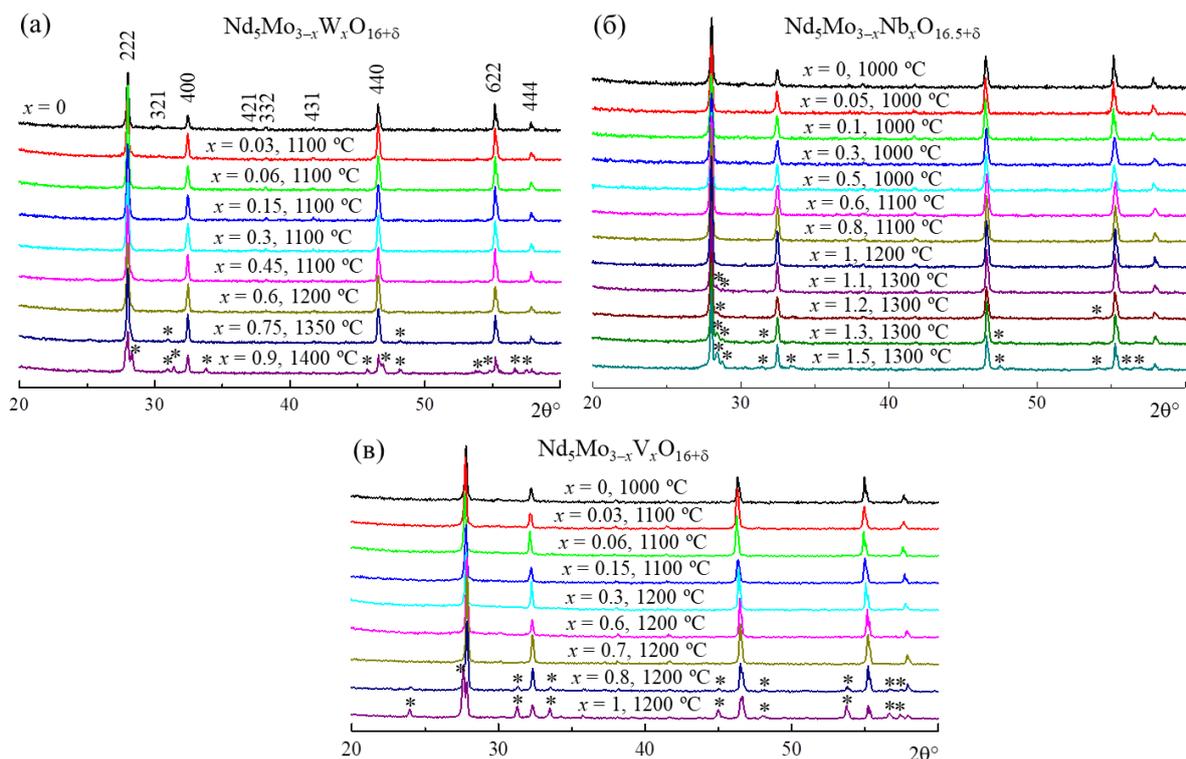


Рисунок 5.3. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов (а) $\text{Nd}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_{16+\delta}$ ($\text{Me} = \text{W}$ (а), Nb (б), V (в)). Указаны составы и максимальная температура синтеза образцов. Также показаны индексы Миллера основных рефлексов фазы $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$. Символом "*" обозначены рефлексы примесной фазы.

Что касается замещений атомов в позиции неодима, то области существования твердых растворов здесь оказались довольно широкими. В работе [133] были получены соединения $\text{PbNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $\text{SrNd}_6\text{Mo}_4\text{O}_{22}$ и $\text{CaNd}_6\text{Mo}_4\text{O}_{22}$ с флюоритоподобной структурой типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$. Учитывая приведенные выше результаты по фазообразованию флюоритоподобных соединений в бинарной системе $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, можно полагать, что при гетеровалентном замещении трехвалентного неодима двухвалентным катионом $\text{Me} = \text{Pb}, \text{Ca}, \text{Sr}$ могут образовываться непрерывные ряды твердых растворов состава $\text{Me}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и $\text{Me}_x\text{Nd}_{7-x}\text{Mo}_4\text{O}_{22+\delta}$. Первый ряд твердых растворов образуется на основе состава $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($5\text{Nd}_2\text{O}_3:6\text{MoO}_3$), второй – на основе состава $\text{Nd}_7\text{Mo}_4\text{O}_{22+\delta}$ ($7\text{Nd}_2\text{O}_3:8\text{MoO}_3$), крайнего в ряду области гомогенности (Табл. 5.1). С целью проверки указанного предположения, в настоящей работе были синтезированы поликристаллические образцы с кальцием в тройной системе $\text{CaO} - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$. Исследовались разрезы $\text{Ca}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.25, 0.5, 1$) и $\text{Ca}_x\text{Nd}_{7-x}\text{Mo}_4\text{O}_{22+\delta}$ ($x = 0, 0.5, 1$), а также ряд составов вне разрезов (Табл. 5.3). Порошковые рентгеновские дифрактограммы однофазных соединений приведены на Рис. 5.4. Результаты рентгеновского фазового анализа представлены в Таблице 5.3 и графически отображены на Рис. 5.5. Результаты исследований показали, что возможности синтеза твердых растворов на основе $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ не ограничиваются простой схемой замещения $\text{Ca}_x\text{Nd}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ или $\text{Ca}_x\text{Nd}_{7-x}\text{Mo}_4\text{O}_{22+\delta}$. В тройной системе $\text{CaO} -$

$\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ существует обширное поле кристаллизации, в котором имеются как двойные, так и тройные соединения с флюоритоподобной структурой типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ (Таблица 5.3, Рис. 5.5). При этом, также как это наблюдалось для твердых растворов $\text{Nd}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_{16+\delta}$ ($\text{Me} = \text{W}, \text{Nb}, \text{V}$), добавление кальция приводит к повышению как температуры плавления образцов, так и к возрастанию температуры их синтеза. Так состав с наибольшим содержанием кальция, $\text{CaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, может быть получен только при температурах выше 1300°C (Рис. 5.4в). Для синтеза соединения $\text{CaNd}_6\text{Mo}_4\text{O}_{22}$ требуется температура не ниже 1250°C . Помимо соединений со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ в системе $\text{CaO} - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ были обнаружены твердые растворы с тетрагональной структурой Nd_2MoO_6 в узкой области, ограниченной 4 мол.% CaO в разрезе $\text{CaO} - \text{Nd}_2\text{MoO}_6$ (Рис. 5.4б, Рис. 5.5).

Таблица 5.3. Составы, максимальная температура обжига и результат РФА для поликристаллических образцов в тройной системе $\text{CaO} - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$.

Составы в тройной системе, мол. %			Температура обжига, $^\circ\text{C}$	Результат синтеза (РФА)*
Nd_2O_3	MoO_3	CaO		
44.1	54.1	1.8	1100	<i>f</i>
42.2	53.3	4.5	1100	<i>f</i>
39.1	52.2	8.7	1200	<i>f</i>
33.3	50.0	16.7	1300	<i>f</i>
41.9	51.6	6.5	1200	<i>f</i>
37.5	50.0	12.5	1270	<i>f</i>
45.0	50.0	5.0	1400	<i>f</i>
52.0	43.0	5.0	1400	<i>f</i>
45.0	45.0	10.0	1400	<i>f</i>
47.5	47.5	5.0	1400	<i>f</i>
48.5	48.5	3.0	1000	<i>t</i>
49.0	49.0	2.0	1000	<i>t</i>
49.5	49.5	1.0	1000	<i>t</i>
48.0	48.0	4.0	1000	<i>смесь</i>
42.5	42.5	15.0	1500	<i>смесь</i>
40.0	40.0	20.0	1400	<i>смесь</i>
39.0	56.0	5.0	1200	<i>смесь</i>
34.0	56.0	10.0	1150	<i>смесь</i>
28.0	58.0	14.0	1100	<i>смесь</i>
30.0	50.0	20.0	1400	<i>смесь</i>
49.0	41.0	10.0	1500	<i>смесь</i>
48.0	50.0	2.0	1300	<i>смесь</i>
56.0	39.0	5.0	1400	<i>смесь</i>
51.0	47.0	2.0	1400	<i>смесь</i>
54.0	46.0	0	1400	<i>смесь</i>

**f* – кубическая флюоритоподобная структура типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, *t* – тетрагональная структура типа Nd_2MoO_6 , *смесь* – неоднородные образцы

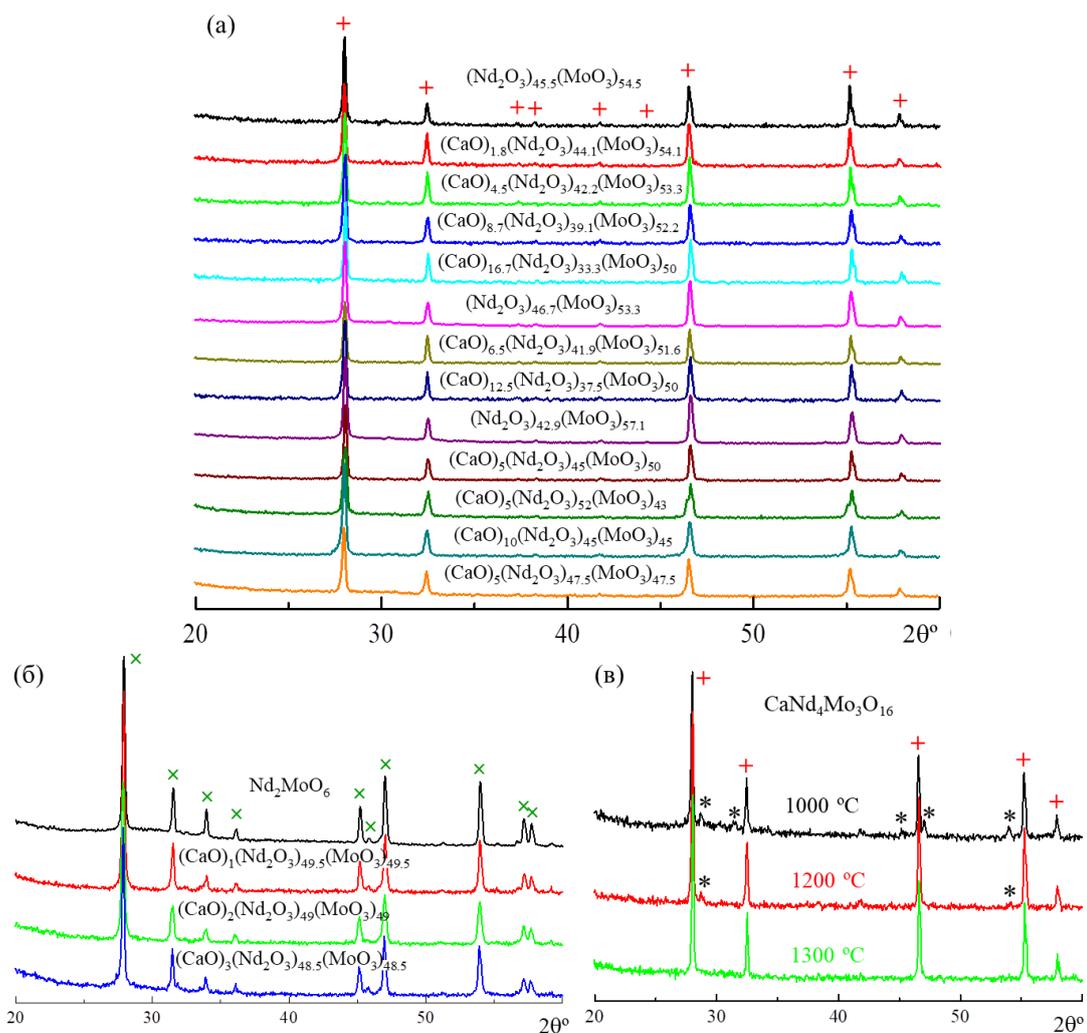


Рисунок 5.4. Дифрактограммы образцов в системе CaO – Nd₂O₃ – MoO₃: (а) образцы с кубической структурой типа Nd₅Mo₃O₁₆, (б) образцы с тетрагональной структурой типа Nd₂MoO₆, (в) образец CaNd₄Mo₃O₁₆ при разных температурах обжига. Символами "+" и "x" обозначены основные рефлексы фаз Nd₅Mo₃O₁₆ и Nd₂MoO₆. Символом "*" обозначены рефлексы примесной фазы.

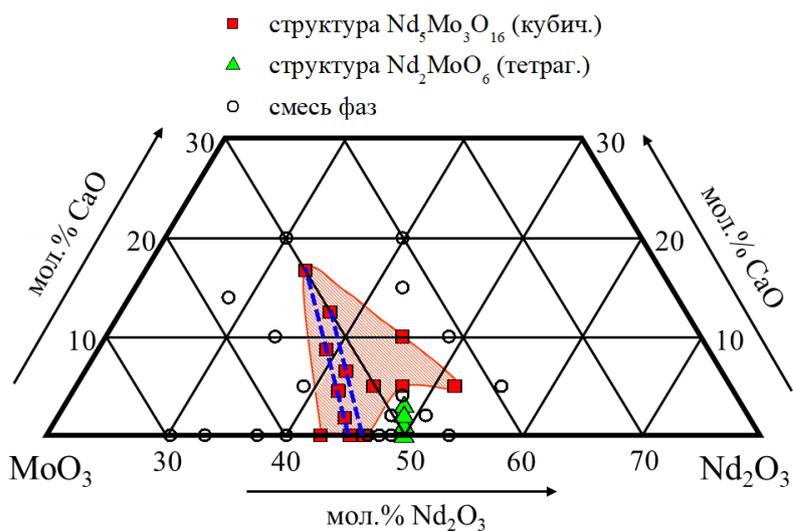


Рисунок 5.5. Исследованные составы в тройной системе CaO – Nd₂O₃ – MoO₃ (Табл. 3.1 и 3.3). Штриховкой выделена область формирования соединений со структурой Nd₅Mo₃O₁₆. Пунктирными линиями показаны составы Ca_xNd_{5-x}Mo₃O_{16+δ} ($x = 0, 0.1, 0.25, 0.5, 1$) и Ca_xNd_{7-x}Mo₄O_{22+δ} ($x = 0, 0.5, 1$).

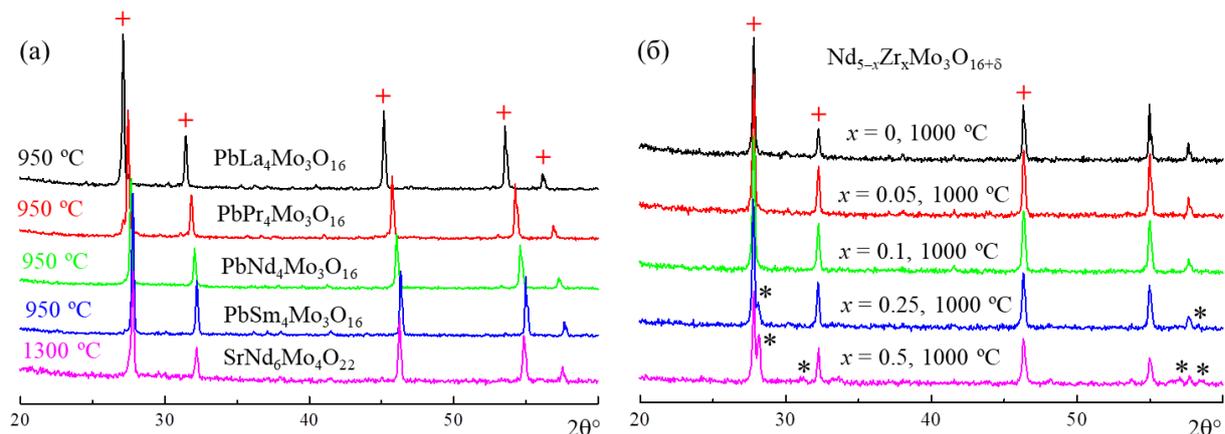


Рисунок 5.6. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $PbLn_4Mo_3O_{16}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$), $SrNd_6Mo_4O_{22}$ и $Nd_{5-x}Zr_xMo_3O_{16+\delta}$. Указана температура синтеза образцов. Символами "+" обозначены основные рефлексы фазы $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$. Символом "*" обозначены рефлексы примесной фазы.

Помимо образцов, допированных Ca, W, Nb и V в работе были синтезированы поликристаллические образцы $PbLn_4Mo_3O_{16}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$) и $SrNd_6Mo_4O_{22}$, по данным порошковой рентгеновской дифракции все эти соединения имели флюоритоподобную структуру типа $Nd_5Mo_3O_{16}$ (Рис 5.6а). Также были получены образцы $Nd_{5-x}Zr_xMo_3O_{16+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5$) с замещением неодима Nd^{3+} катионом более высокой валентности Zr^{4+} . В данном ряду область твердых растворов оказалась довольно узкой $x = 0 - 0.1$ (Рис. 5.6б).

Параметр элементарной ячейки описанных выше твердых растворов изменяется нелинейно при повышении концентрации примеси, правило Vegard выполняется только для твердых растворов $Nd_5Mo_{3-x}V_xO_{16+\delta}$ (Рис. 5.7). При увеличении содержания допанта наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки независимо от соотношения ионных радиусов допанта и замещаемого элемента. Такой эффект может быть связан с уменьшением содержания межузельного кислорода δ , которое предположительно может иметь место при гетеровалентном допировании. Причины уменьшения параметра ячейки при изовалентном замещении молибдена вольфрамом обсуждаются в п. 5.4.

Исключение составляет только допированный свинцом образец $PbNd_4Mo_3O_{16}$ в котором наблюдается увеличение объема элементарной ячейки по отношению к беспримесному соединению $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ за счет замещения неодима более крупным катионом свинца (ионные радиусы $R(Pb) = 1.29 \text{ \AA}$, $R(Nd) = 1.11 \text{ \AA}$ для КЧ = 8 [331]). В ряду соединений $PbLn_4Mo_3O_{16}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$) наблюдается стандартное поведение параметра ячейки, который увеличивается при увеличении радиуса катиона Ln (Рис. 5.8).

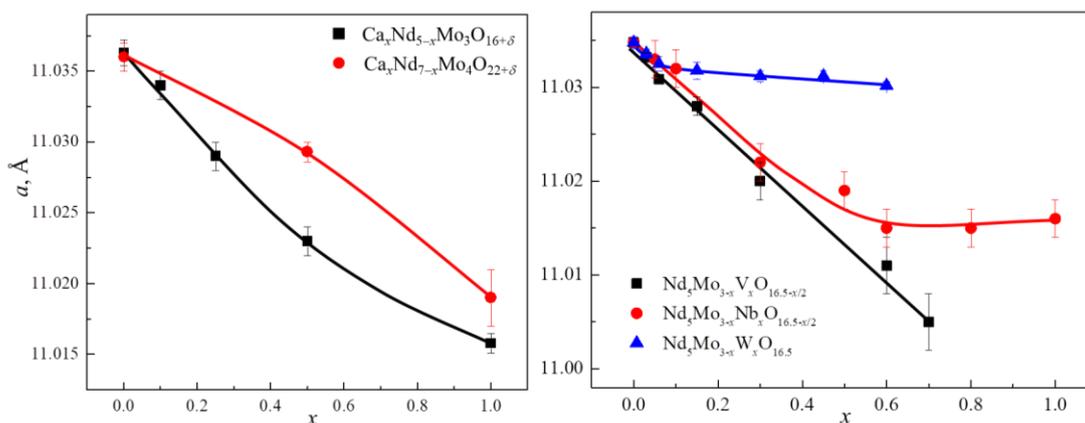


Рисунок 5.7. Параметры кубической элементарной ячейки твердых растворов со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$.

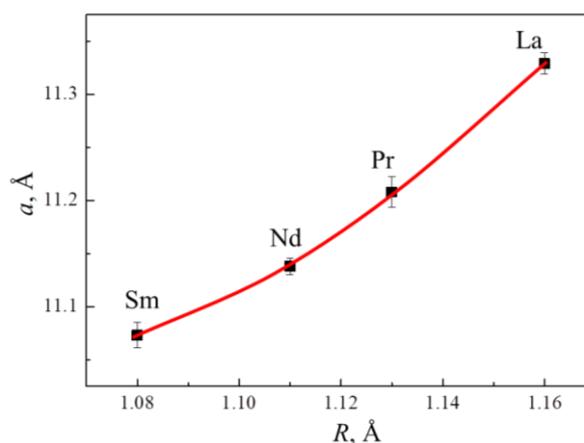


Рисунок 5.8. Параметры кубической элементарной ячейки образцов $\text{PbLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ в зависимости от ионного радиуса катиона $Ln = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ (для КЧ = 8 [331]).

5.1.3. Монокристаллы со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$

Монокристаллы $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, беспримесные и допированные кальцием, свинцом, вольфрамом или ванадием, а также кристаллы $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, были получены спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве в системах $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ и $\text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ из смеси номинального состава $5\text{Nd}_2\text{O}_3:6\text{MoO}_3$ с некоторым избытком молибдена (Табл. 5.4). Для приготовления шихты использовались реактивы Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , CaCO_3 , PbO , чистоты 99.9%. Смеси указанных оксидов нагревались до 1200 – 1400 °С, выдерживалась при этой температуре в течение 12 часов и охлаждались до 1090 – 1120°С со скоростью 1 – 2 град/час. После этого расплав сливали, и тигли с кристаллами охлаждали до комнатной температуры со скоростью 50 град./час.

Размер кристаллов составил 1 – 5 мм (Рис. 5.9). Беспримесные и допированные ванадием монокристаллы $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ имели форму правильных кубоктаэдров с развитыми гранями $\{001\}$ и $\{111\}$. Остальные монокристаллы были слабо огранены. Как и поликристаллические образцы, монокристаллы $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ демонстрировали коричневую окраску, что

свидетельствует о наличии в структуре катионов Pr^{4+} наряду с катионами Pr^{3+} . Монокристаллы с неодимом, беспримесные и допированные, обладают ярко выраженным плеохроизмом и изменяют цвет от фиолетового до зеленого в зависимости от длины волны падающего на кристаллы света (**Рис. 5.9в,г**). Оптические исследования в поляризованном свете показали, что все кристаллы являются оптически изотропными, что подтверждает их кубическую симметрию. Порошковые рентгеновские дифрактограммы измельченных монокристаллов, показывающие их принадлежность к структурному типу $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, показаны на **Рис. 5.10**. Экспериментальная плотность полученных монокристаллов мало меняется при допировании и для всех составов оказалась близка к $6 - 6.2 \text{ г/см}^3$.

Таблица 5.4. Составы беспримесных и допированных монокристаллов со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, полученных спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве, по данным рентгеновских исследований и электронной микроскопии, параметр кубической элементарной ячейки a . [12А–16А, 19А]

Номинальный состав, содержание примеси в расплаве	Состав монокристаллов	a , Å
$\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$	$\text{Nd}_5\text{Mo}_{2.93}\text{O}_{13.57}$	11.0294(1)
$\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$	$\text{Pr}_{4.84}\text{Mo}_{2.47}\text{O}_{16.16}$	11.061(1)
$\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, 0.25 мол.% V_2O_5	$\text{Nd}_5\text{Mo}_{2.90}\text{V}_{0.10}\text{O}_{15.3}$	11.0272(1)
$\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, 0.5 мол.% V_2O_5	$\text{Nd}_5\text{Mo}_{2.76}\text{V}_{0.24}\text{O}_{15.5}$	11.0335(1)
$\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, 14 мол.% PbO	$\text{Pb}_{0.34}\text{Nd}_{4.37+x}\text{Mo}_{2.60+y}\text{O}_{16.47}$	11.042(1)
$\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, 10 мол.% WO_3	$\text{Nd}_{4.69+x}\text{W}_{0.60}\text{Mo}_{2.1+y}\text{O}_{16.48\pm\delta}$	11.029(1)
$\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, 5 мол.% Ca	$\text{Ca}_{0.31}\text{Nd}_{4.69}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$	11.025(1)

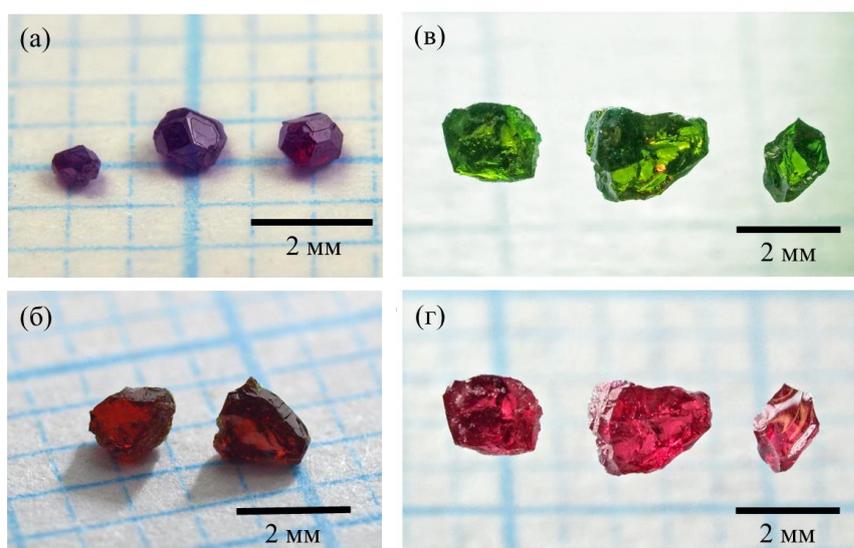


Рисунок 5.9. Фотографии монокристаллов (а) $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и (б) $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ в свете лампы накаливания. Фотографии монокристаллов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, допированных кальцием (в) в свете газоразрядной лампы ($\sim 6500 \text{ К}$) и (г) лампы накаливания (2900 К).

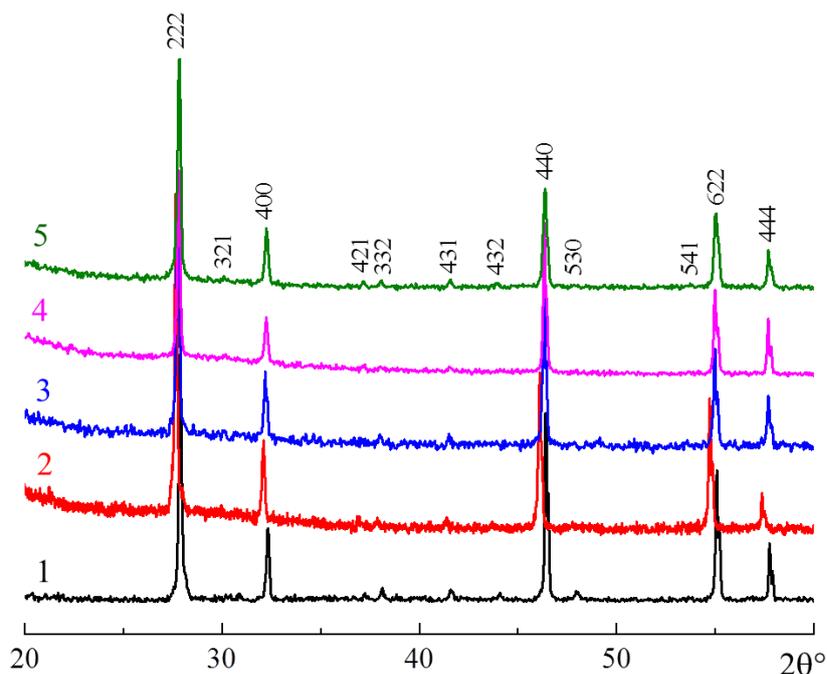


Рисунок 5.10. Порошковые рентгеновские дифрактограммы измельченных монокристаллов номинального состава (1) $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, (2) $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, (3) $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, 0.25 мол.% V_2O_5 , (4) $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, 10 мол.% WO_3 , (5) $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, 5 мол.% Ca .

5.2. Термические и механические свойства поликристаллических образцов

5.2.1. Дилатометрия

Дилатометрические кривые образцов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ приведены на **Рис. 5.11**. Можно видеть, что коэффициент термического расширения ведет себя нелинейно с температурой, увеличиваясь до значений $12 - 13 \times 10^{-6}$ 1/К в области $100 - 500$ °С и уменьшаясь до $8 - 10 \times 10^{-6}$ 1/К в области $500 - 800$ °С. Величина коэффициента термического расширения исследуемых соединений заметно ниже, чем у кислородных проводников на основе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и сравнима с результатами, полученными для оксидов на основе стабилизированного ZrO_2 , [4].

5.2.2. Термогравиметрия и калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия образцов со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ не выявила заметных термических аномалий, связанных с фазовыми переходами первого рода (**Рис. 5.12**).

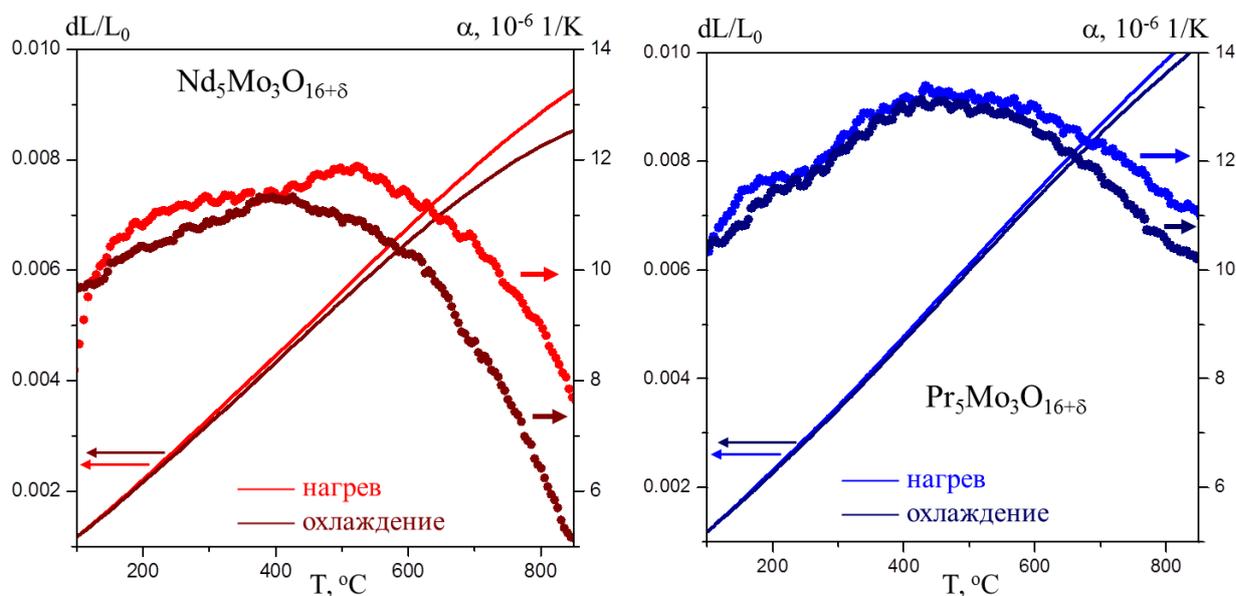


Рисунок 5.11. Кривые дилатометрии (dL/L_0) и температурные зависимости коэффициента термического расширения (α) поликристаллических образцов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, измеренные в режиме нагрева и охлаждения. Кривые dL/L_0 показаны линиями, зависимости коэффициента расширения – точками.

Для проверки способности кислорода к диффузии был проведен термогравиметрический анализ поликристаллических образцов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($5\text{Nd}_2\text{O}_3:6\text{MoO}_3$) и $\text{Pr}_{18}\text{Mo}_{11}\text{O}_{60}$ ($9\text{Pr}_2\text{O}_3:11\text{MoO}_3$) на воздухе и в атмосфере азота (Рис. 5.13). В атмосфере воздуха до температуры 900 °С изменение веса образцов не наблюдается, 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 испарением кислорода из образцов и подтверждает его высокую подвижность. Отметим, что поскольку в окисленных флюоритоподобных молибдатах заряд ионов молибдена близок к Mo^{6+} [85], то эмпирические формулы для составов $5\text{Nd}_2\text{O}_3:6\text{MoO}_3$ и $9\text{Pr}_2\text{O}_3:11\text{MoO}_3$ можно записать как $\text{Nd}_{0.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{2.063-y}$ и $\text{Pr}_{0.621}\text{Mo}_{0.379}\text{O}_{2.069-y}$, соответственно, где $y = 0$ в атмосфере кислорода. В атмосфере азота, по данным термогравиметрических измерений, $y = 0.01$ и $y = 0.012$ для образцов с неодимом и празеодимом соответственно. Таким образом, даже в атмосфере азота, в котором парциальное давление кислорода p_{O_2} составляет около 10^{-3} атм., во флюоритоподобных молибдатах содержание кислорода больше, чем в идеальной флюоритовой структуре MeO_2 и в типичных оксидах со структурой флюорита, таких как ZrO_2 и HfO_2 , с вакансионным типом проводимости. Избыточный кислород уже не может занимать собственные позиции структуры флюорита и должен располагаться в междоузлиях структуры, как это предполагалось ранее в работах [85, 131]. Такой кислород должен быть слабо связан со структурой кристалла и обладать большой подвижностью, что обуславливает высокую кислородную проводимость соединений.

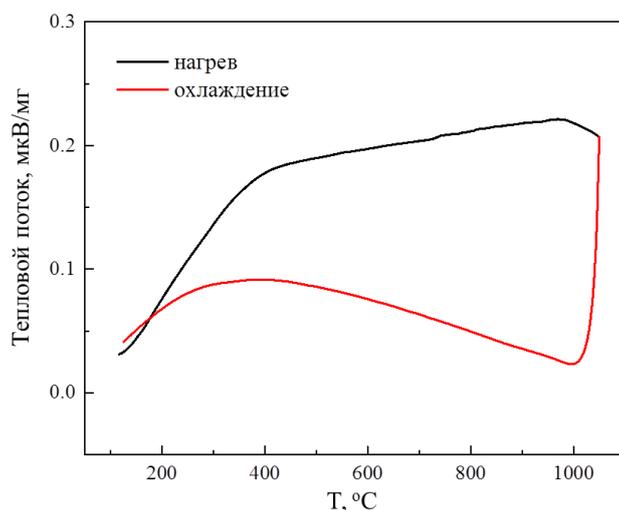


Рисунок 5.12. Кривые ДСК поликристаллического образца $\text{Nd}_7\text{Mo}_4\text{O}_{22+\delta}$ ($7\text{Nd}_2\text{O}_3:8\text{MoO}_3$), измеренные в режиме нагрева и охлаждения.

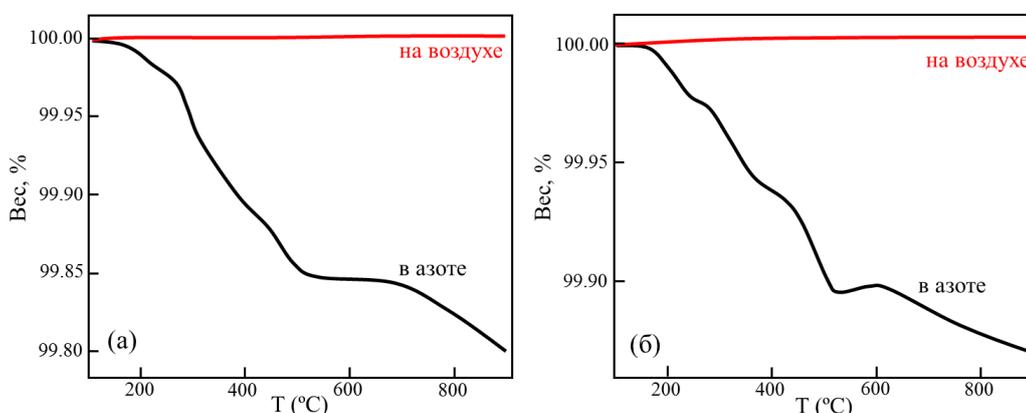


Рисунок 5.13. Изменение веса измельченных поликристаллических образцов (а) $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($5\text{Nd}_2\text{O}_3:6\text{MoO}_3$) и (б) $\text{Pr}_{18}\text{Mo}_{11}\text{O}_{60}$ ($9\text{Pr}_2\text{O}_3:11\text{MoO}_3$) при их нагреве на воздухе и в атмосфере азота.

5.2.3. Гигроскопические свойства соединений со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$

В п. 5.1.2 было сделано предположение о том, что допирование соединений семейства $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ катионами меньшей валентности может приводить к высвобождению кислорода из полостей структуры. Можно предполагать, что 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 были выбраны поликристаллические $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, беспримесные и с большим содержанием гетеровалентной примеси ($\text{CaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_{2.3}\text{V}_{0.7}\text{O}_{16+\delta}$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_{2.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{16+\delta}$). Перед термогравиметрическими измерениями указанные образцы были проэкспонированы в дистиллированной воде в течение 3 недель, затем просушены при комнатной температуре на воздухе в течение суток, чтобы удалить воду с поверхности образцов. Далее проводились по 2 последовательных нагрева каждого образца в камере термовесов в интервале температур 30 – 1000 °С. Полученные кривые термогравиметрии приведены на **Рис. 5.14**.

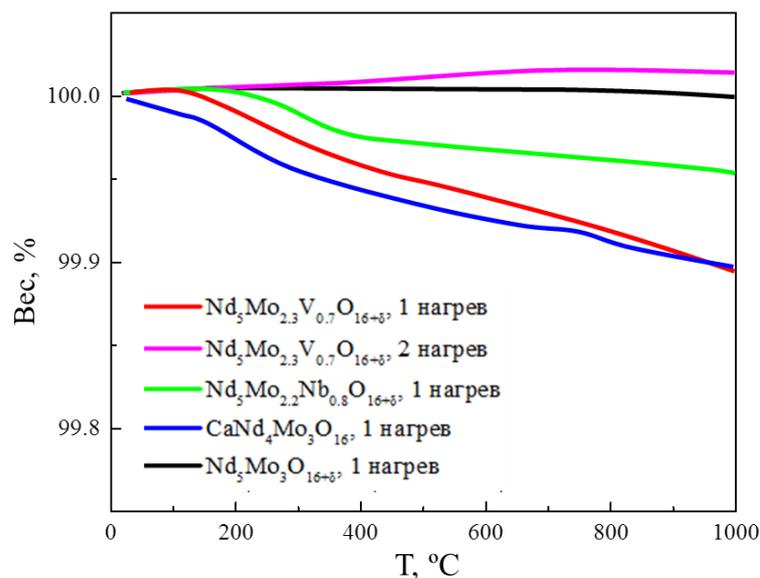


Рисунок 5.14. Кривые термогравиметрии поликристаллических беспримесных и допированных образцов со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ после их выдержки в дистиллированной воде в течение 3 недель. Атмосфера – воздух.

Беспримесная керамика $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, в которой межзельные полости заняты кислородом не изменяет свой вес при нагреве после попытки ее гидратирования, таким образом, она оказалась не способна к поглощению влаги.

При первом нагреве для всех допированных образцов видна отчетливая потеря веса, таким образом, становится очевидно, что данные образцы способны к поглощению воды и являются гигроскопичными. При повторном нагреве этих образцов их вес уже не меняется, что свидетельствует о полном испарении влаги. При первом нагреве кривые термогравиметрии гидратированных допированных образцов можно разделить на 2 участка, связанных процессами испарения воды или групп OH^- из пор керамики (200 – 500 °C) и из позиций в структуре образца (600 – 1000 °C). Подобные процессы испарения воды в гигроскопичных оксидах ранее были описаны в работе [335].

5.3. Электрические свойства

5.3.1. Проводимость беспримесных соединений на воздухе

Для детального изучения проводимости методом импеданса были выбраны поликристаллические образцы состава $\text{Nd}_7\text{Mo}_4\text{O}_{22+\delta}$ ($7\text{Nd}_2\text{O}_3:8\text{MoO}_3$) и $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($5\text{Pr}_2\text{O}_3:6\text{MoO}_3$). На **Рис. 5.15а,б** приведены годографы импеданса, измеренные для выбранных поликристаллических образцов. При относительно низких температурах на кривых импеданса хорошо разрешаются две полуокружности, предположительно соответствующие вкладу проводимости зерен, и зернограничной составляющей проводимости.

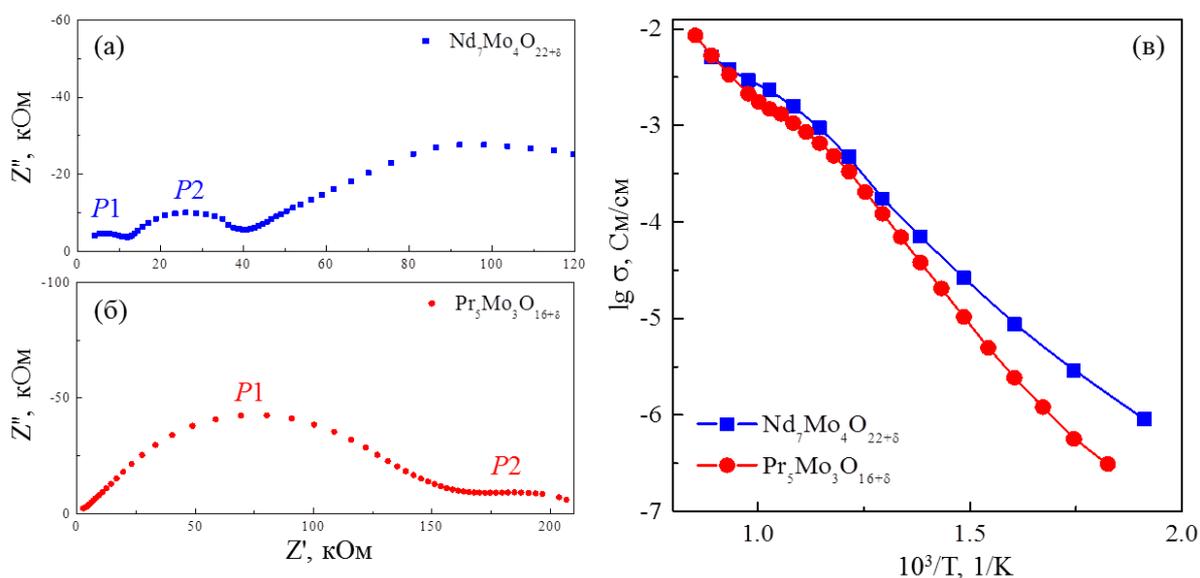


Рисунок 5.15. Годографы импеданса, измеренные для поликристаллических образцов (а) $\text{Nd}_7\text{Mo}_4\text{O}_{22+\delta}$ и (б) $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. Обозначены релаксационные пики *P1* (наиболее высокочастотный) и *P2* (более низкочастотный); (в) – объемная проводимость образцов $\text{Nd}_7\text{Mo}_4\text{O}_{22+\delta}$ и $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, рассчитанная по данным импедансной спектроскопии.

Полученные годографы позволили рассчитать объемную проводимость $\text{Nd}_7\text{Mo}_4\text{O}_{22+\delta}$ и $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ (Рис. 5.15в). Оба соединения демонстрируют похожее поведение проводимости, которая при температуре 800 °С оказалась близка к 10^{-2} См/см. Аррениусовская зависимость объемной проводимости состоит из двух линейных участков, отличающихся разными энергиями активации. Для высокотемпературной области (выше 650 °С) энергия активации составила 0.51 эВ для $\text{Nd}_7\text{Mo}_4\text{O}_{22+\delta}$ и 0.7 эВ для $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, для более низкотемпературной части (30 – 650 °С) – 0.8 эВ и 1.04 эВ, соответственно. По виду аррениусовской зависимости и величине энергии активации обоих ее участков можно полагать, что ниже 650 °С проводимость образцов носит преимущественно кислород-ионный характер, энергия активации проводимости близка к 1 эВ. Уменьшение энергии активации проводимости выше 650 °С может быть вызвано изменением механизма проводимости, например, появлением электронной составляющей. Изменение хода кривой проводимости вблизи 650 – 700 °С может быть также обусловлено структурным фазовым переходом.

Две полуокружности импеданса отвечают за два релаксационных процесса обусловленных диффузией носителей заряда. Релаксационные пики хорошо разрешаются также на частотных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ (пики *P1* и *P2*, Рис. 5.16, 5.17). Максимумы пиков смещаются при изменении температуры измерений. Аррениусовские зависимости для релаксационных максимумов *P1* и *P2* приведены на Рис. 5.16, 5.17. Энергия и время наиболее высокочастотной релаксационной аномалии *P1* составили, соответственно, 0.61

эВ и 7.1×10^{-11} с для $\text{Nd}_7\text{Mo}_4\text{O}_{22+\delta}$, 0.54 эВ и 4.5×10^{-11} с для $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, низкочастотной аномалии $P2$ – 0.92 эВ и 1.13×10^{-10} с для $\text{Nd}_7\text{Mo}_4\text{O}_{22+\delta}$, 0.76 эВ и 1.6×10^{-7} с для $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. Учитывая величины энергий активации и времен релаксации, можно полагать, что релаксационная аномалия $P2$, соответствующая низкочастотной полуокружности импеданса, может быть обусловлена вкладом межзеренных границ поликристаллического образца. Релаксационный пик $P1$, соответствующий высокочастотной полуокружности импеданса, может быть связан с вкладом носителей заряда. В случае кислородного характера проводимости $\text{Nd}_7\text{Mo}_4\text{O}_{22+\delta}$ и $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, эта релаксация может быть обусловлена диффузией кислорода в структуре.

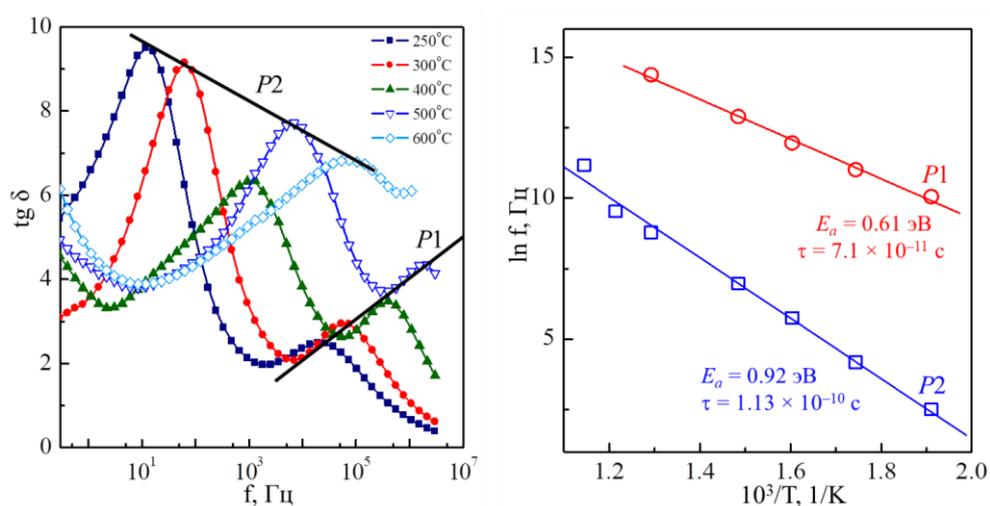


Рисунок 5.16. Частотные зависимости тангенса угла потерь и аррениусовские зависимости для релаксационных максимумов $P1$ и $P2$ поликристаллического образца $\text{Nd}_7\text{Mo}_4\text{O}_{22+\delta}$.

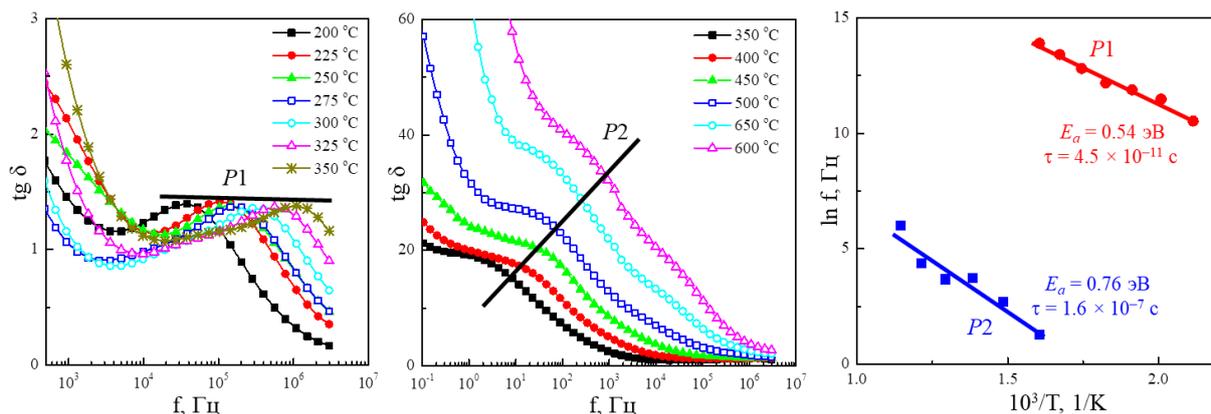


Рисунок 5.17. Частотные зависимости тангенса угла потерь и аррениусовские зависимости для релаксационных максимумов $P1$ и $P2$ поликристаллического образца $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$.

Нелинейный характер проводимости в координатах Аррениуса на **Рис. 5.15в** можно объяснить не только фазовым переходом, но и протеканием нескольких температурно-активированных процессов образования и переноса носителей заряда с различными энергиями активации. Первым процессом является 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+} .

Известно, что часто концентрации ионных и электронных дефектов имеют различные зависимости от парциального давления кислорода [343]. Поэтому измерение электропроводности оксидов со смешанной проводимостью в широких интервалах p_{O_2} позволяет разделить общую проводимость на парциальные вклады ионов кислорода и электронных носителей n - или p -типа [344, 345]. На **Рис. 5.18а** приведены зависимости проводимости от парциального давления кислорода, измеренные для поликристаллического образца $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ для различных температур (работа проведена совместно с М.В. Патракеевым и И.А. Леонидовым [5А]). Указанные зависимости могут быть описаны по формуле [346]:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_n^0 p_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (5.1)$$

где p_{O_2} – это парциальное давление кислорода, σ_i – ионный вклад в проводимость, не зависящий от парциального давления кислорода, σ_n^0 – электронная проводимость при $p_{\text{O}_2} = 1$ атм. При повышении парциального давления кислорода на определенном участке кривых $p_{\text{O}_2} = 10^{-5} - 10^{-3}$ атм. наблюдается линейное уменьшение проводимости, что является характерным признаком вклада проводимости n -типа (электронная проводимость). Ионный вклад в проводимость не зависит от парциального давления кислорода и может быть рассчитан по участку $p_{\text{O}_2} = 1 - 10^{-2}$ атм. (**Рис. 5.18б**). Сравнение температурных зависимостей кислород-ионной проводимости, и электронной проводимости при $p_{\text{O}_2} = 10^{-4}$ атм. показаны на **Рис. 5.18в**. Энергия активации кислородной проводимости близка к 1 эВ, что близко к результатам работы, что типично для анионных проводников [2, 4]. Энергия активации электронного вклада проводимости выше и составляет 1.4 эВ.

Числа переноса для анионов кислорода, рассчитанные как $t_i = \sigma_i/\sigma$ в зависимости от парциального давления кислорода показаны на **Рис. 5.18г**. Поскольку значения чисел переноса анионов кислорода в исследованных диапазонах температур и парциальных давлений кислорода заметно меньше единицы, то молибдат $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ является смешанным проводником. Однако следует отметить, что понижение температуры 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.

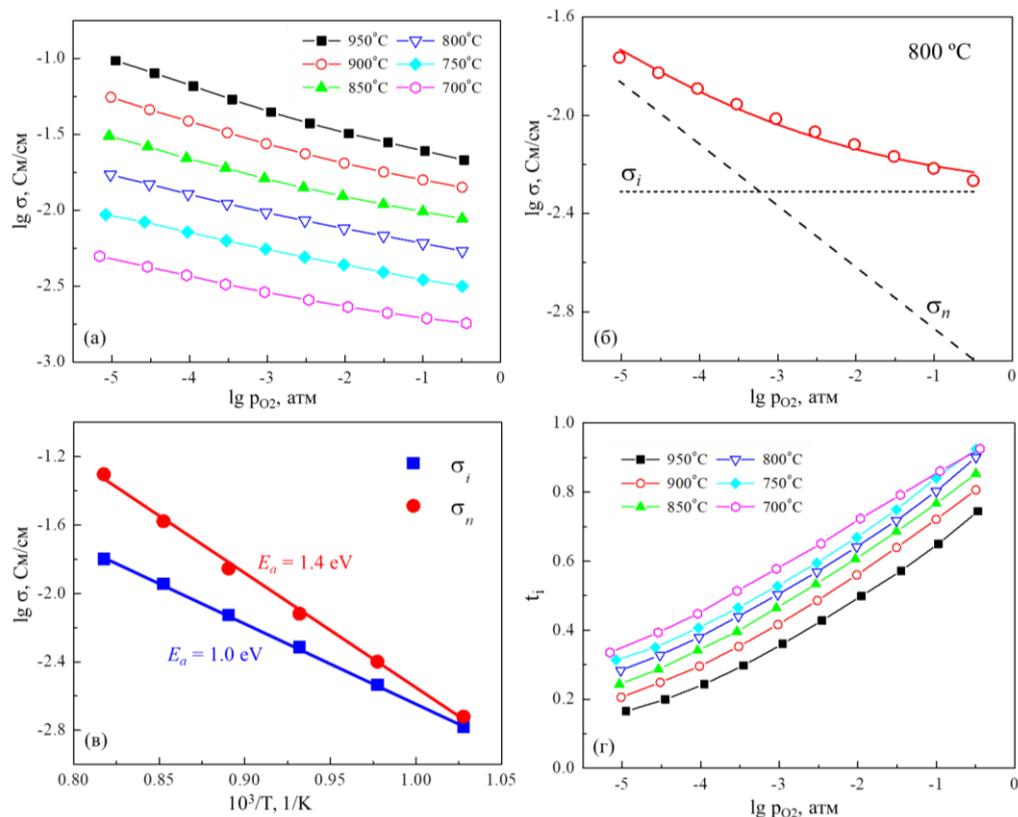


Рисунок 5.18. (а) – проводимость поликристаллического образца $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, измеренная в изотермическом режиме при различных парциальных давлениях кислорода; (б) – аппроксимация проводимости для расчета ионной и электронной составляющих по формуле (5.1); (в) – температурная зависимость анионной (σ_i) и электронной (σ_n) составляющих проводимости в интервале температур 700 – 900 °С; (г) – числа переноса t_i в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. [5A]

5.3.2. Проводимость допированных соединений со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$

На **Рис. 5.19** приведены температурные зависимости проводимости поликристаллических образцов $\text{PbLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$), а также твердые растворы на основе $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ с замещением Mo^{6+} катионами W^{6+} , Nb^{5+} , V^{5+} , а также Nd^{3+} катионами Ca^{2+} , Sr^{2+} и Zr^{4+} , измеренные на частоте 1 МГц. Максимальная величина проводимости близкая к 0.03 См/см при 800 °С наблюдалась для образцов с низким содержанием примеси. При повышении концентрации допантов проводимость уменьшалась на 0.5 – 1 порядка величины. В образцах $\text{Nd}_5\text{Mo}_2\text{NbO}_{16}$, $\text{CaNd}_6\text{Mo}_4\text{O}_{22}$, $\text{SrNd}_6\text{Mo}_4\text{O}_{22}$ величина проводимости не превышала 10^{-3} См/см. В соединениях $\text{PbLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) наблюдается возрастание проводимости при увеличении ионного радиуса лантаноида, однако даже в случае соединений с $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ проводимость оказалась на полпорядка меньше, чем для беспримесного образца $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. Изовалентное замещение молибдена вольфрамом также приводит к уменьшению проводимости, но не такому значительному как в случае гетеровалентных замещений. Отметим, что в работе [87] для аналогичного по структуре соединения $\text{La}_5\text{Mo}_2\text{NbO}_{16}$ с замещением молибдена ниобием также наблюдалось уменьшение проводимости до 10^{-3} См/см.

Проводимость образцов с различным содержанием кальция была дополнительно исследована методом импедансной спектроскопии. На **Рис. 5.20а** приведены годографы импеданса двух образцов $(\text{CaO})_{4.5}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{42.2}(\text{MoO}_3)_{53.3}$ и $\text{CaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$. Как и в случае беспримесного соединения, годографы импеданса образцов с кальцием состоят из двух полуокружностей, которые по аналогии с $\text{Nd}_{14}\text{Mo}_7\text{O}_{45}$, измеренным ранее (**Рис. 5.15**), можно интерпретировать как вклады проводимости зерен керамики (высокочастотная полуокружность) и межзеренных границ (низкочастотная полуокружность). Рассчитанные по годографам температурные зависимости объемной проводимости приведены на **Рис. 5.20б**. Полученные данные подтверждают результаты предыдущих измерений, при увеличении содержания примеси наблюдается уменьшение проводимости.

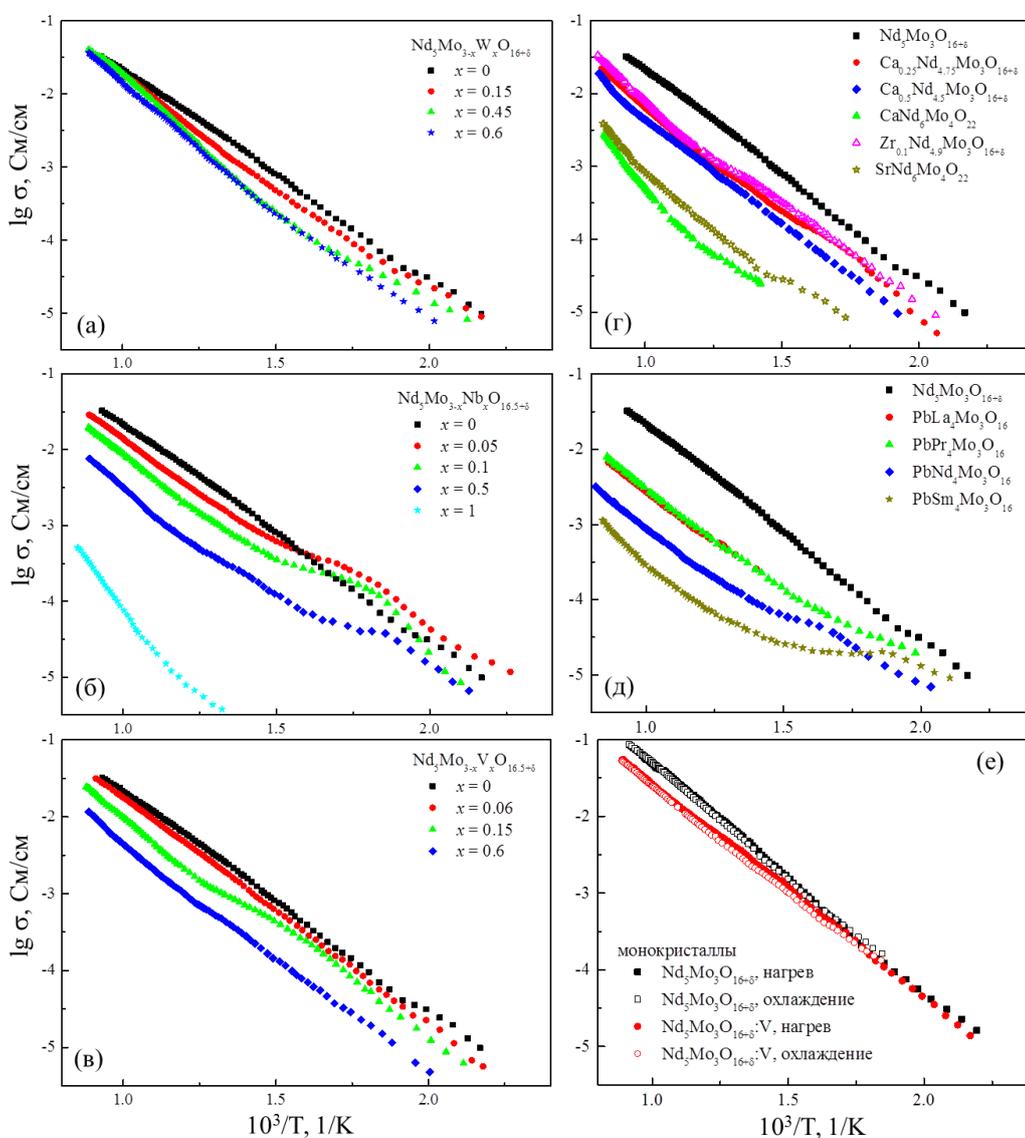


Рисунок 5.19. Проводимость образцов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ с примесью (а) W, (б) Nb, (в) V, (г) Ca, Zr, Sr; (д) проводимость образцов $\text{PbLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$); (е) проводимость монокристаллов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, беспримесных и допированных ванадием ($\text{Nd}_5\text{Mo}_{2.90}\text{V}_{0.10}\text{O}_{15.3}$, **Табл. 5.4**).

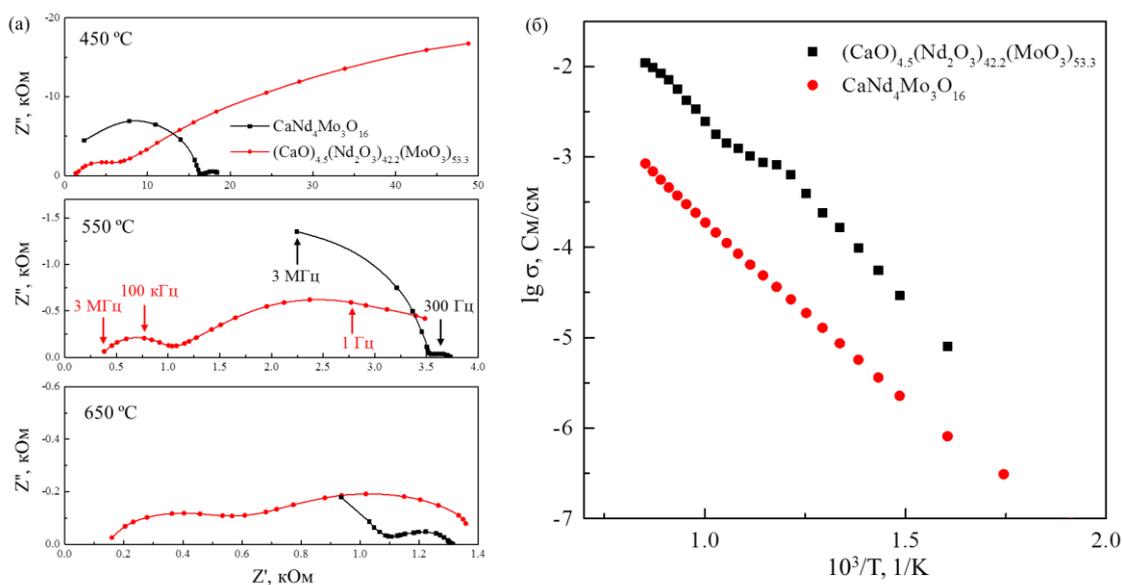


Рисунок 5.20. Годографы импеданса при различных температурах (а) и температурные зависимости объемной проводимости (б) поликристаллических образцов $(\text{CaO})_{4.5}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{42.2}(\text{MoO}_3)_{53.3}$ и $\text{CaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$.

Проводимость монокристаллических образцов, беспримесных и допированных ванадием, измеренная при нагреве и охлаждении, приведена на **Рис. 5.19е**. Во всей исследованной области температур проводимость монокристаллов может быть описана уравнением Аррениуса с энергией активации, близкой к 0.6 эВ. Проводимость монокристаллов при 800 °С достигает 0.08 См/см для беспримесных кристаллов и 0.04 См/см для кристаллов, допированных ванадием. Это на полпорядка выше, чем у поликристаллических образцов. При нагреве и охлаждении гистерезиса проводимости не наблюдается. Уменьшение проводимости в поликристаллических образцах по сравнению с монокристаллами может быть вызвано влиянием границ зерен керамики, затрудняющих диффузию носителей заряда.

Таким образом, при допировании соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ примесями, его проводимость уменьшается. При этом падение проводимости не зависит от размера замещающего катиона, но зависит от его валентности, при гетеровалентном допировании проводимость падает сильнее. По правилу электронейтральности допирование структуры катионами меньшей валентности должно приводить к уменьшению содержания кислорода в структуре, при этом могут либо образовываться кислородные вакансии, либо количество кислорода сокращается иным способом, например, за счет уменьшения содержания свободного кислорода δ в междуузлиях структуры. Поведение проводимости допированных образцов на основе $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ указывает на последний вариант. Полученный результат хорошо коррелирует с уменьшением параметров элементарной ячейки твердых растворов при увеличении содержания примеси, которое, по-видимому, также происходит за счет уменьшения количества интерстиционного кислорода в структуре.

Однако следует отметить, что в соединениях $\text{CaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $\text{SrNd}_6\text{Mo}_4\text{O}_{22}$, $\text{CaNd}_6\text{Mo}_4\text{O}_{22}$ и $\text{PbNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, где по правилу электронейтральности не должно быть свободного кислорода в междоузлиях ($\delta = 0$) проводимость все равно остается слишком высокой для стандартного диэлектрика. Этот эффект можно объяснить только тем, что помимо интерстиционного механизма кислородной проводимости в структуре $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ возможно движение анионов кислорода и по кислородным вакансиям. Это могут быть как собственные неравновесные вакансии по кислороду, так и примесные вакансии, инициируемые добавлением гетеровалентных замещений.

5.3.3. Диэлектрическая проницаемость соединений со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, измеренные для образцов $7\text{Nd}_2\text{O}_3:8\text{MoO}_3$ ($\text{Nd}_7\text{Mo}_4\text{O}_{22+\delta}$) и $5\text{Pr}_2\text{O}_3:6\text{MoO}_3$ ($\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$) на разных частотах, приведены на **Рис. 5.21**. На кривых для образца $\text{Nd}_7\text{Mo}_4\text{O}_{22+\delta}$ наблюдается единственный размытый максимум диэлектрической проницаемости при температуре, близкой к 680°C . При изменении частоты измерения температура аномалии остается постоянной, что не позволяет объяснить указанный максимум релаксационными явлениями. Можно предполагать, что эта, типа λ -кривой, аномалия диэлектрической проницаемости обусловлена структурным размытым фазовым переходом на что указывает также излом кривой проводимости (**Рис. 5.15**) и изменение коэффициента термического расширения вблизи температур $650 - 700^\circ\text{C}$ (**Рис. 5.11**). Следует, однако, отметить, что дифференциальная сканирующая калориметрия поли- и монокристаллических образцов со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ не выявила заметных термических аномалий, связанных с возможным фазовым переходом в области температур $30 - 1000^\circ\text{C}$ (**Рис. 5.12**), также признаки фазового перехода не найдены при исследовании структуры соединений при повышенных температурах [134].

Тем не менее описанный пик диэлектрической проницаемости регулярно наблюдается и в поликристаллических образцах, и в монокристаллах, имеет эффект гистерезиса при нагреве и охлаждении (**Рис. 5.22**). Температура пика зависит от типа и концентрации замещающего катиона. Форма пика зависит от температурной предыстории образца, таким образом, он может быть связан с перераспределением интерстиционного кислорода и кислородных дефектов в структуре. Поскольку интерстиционный кислород – это не структурный кислород, а кислород в междоузлиях, то его перестройка не затрагивает структуру кристалла и не должна быть причиной фазового перехода, но она может вызвать изменение диэлектрических характеристик.

На кривых диэлектрической проницаемости поликристаллического образца $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ описанный выше эффект не обнаружен (**Рис. 5.21**). Наблюдаются только два релаксационных максимума, температура которых понижается при увеличении частоты измерений.

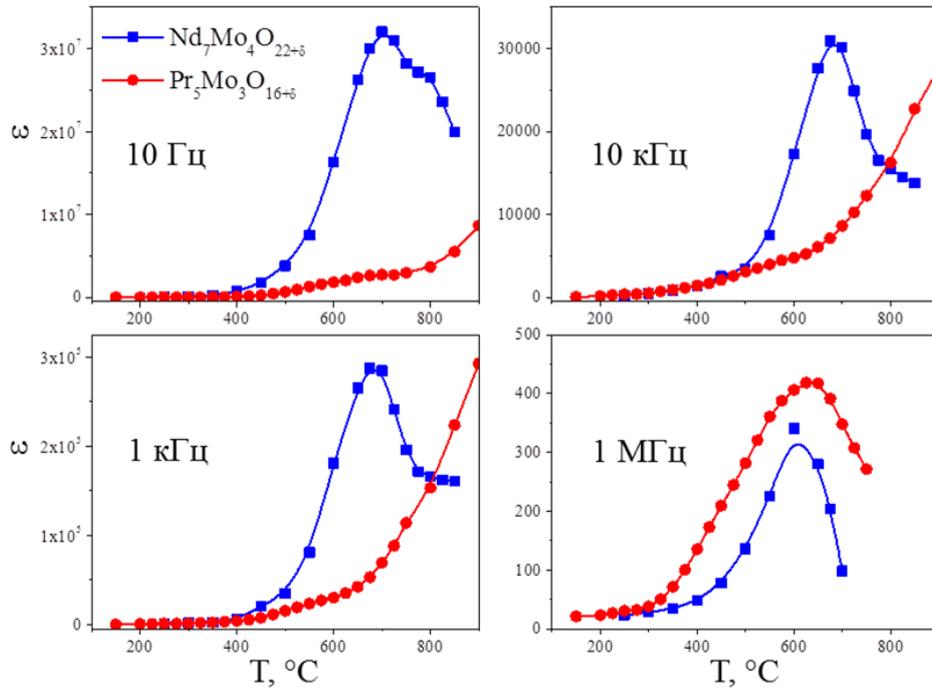


Рисунок 5.21. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости поликристаллических образцов $\text{Nd}_7\text{Mo}_4\text{O}_{22+\delta}$ и $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, измеренные на разных частотах.

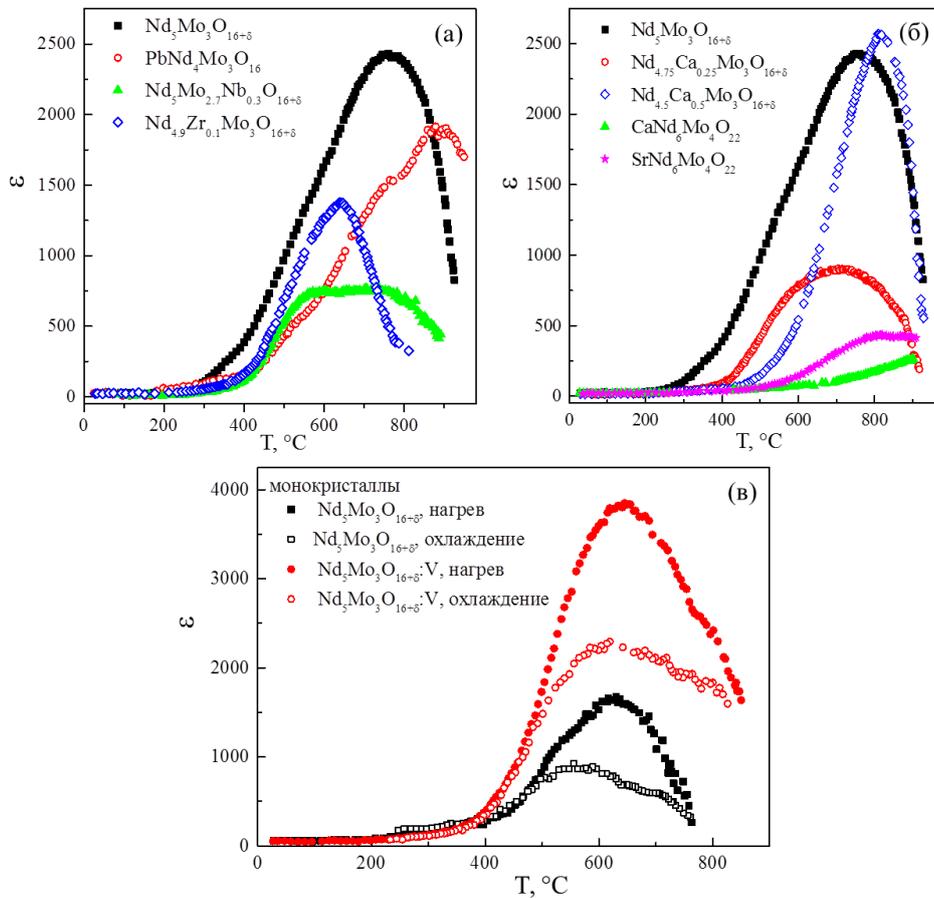


Рисунок 5.22. Диэлектрическая проницаемость допированных поликристаллических образцов (а, б) и монокристаллов (в) со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, измеренные на частоте 1 МГц.

5.4. Взаимосвязь структуры и свойств флюоритоподобных соединений семейства $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$

Работа по данному разделу проведена в соавторстве с О.А. Алексеевой, А.М. Антипиным, Н.И. Сорокиной [12А–16А, 19А].

Исследование структуры $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) на монокристаллах позволило получить новые данные по сравнению с работами [86, 131], объяснить особенности фазообразования этих флюоритоподобных соединений и подтвердить многие ранее сделанные предположения о взаимосвязи структуры и свойств.

Состав монокристаллов, полученный по результатам рентгеновского эксперимента, и параметры их элементарной ячейки приведены в **Таблице 5.4**. Некоторый недостаток молибдена и неодима в кристаллах, наблюдающийся при подсчете заселенностей позиций структуры, объясняется тем, что не все атомы удалось локализовать вследствие сильного разупорядочения структуры.

По результатам структурного анализа для всех исследованных монокристаллов со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ была выбрана пространственная группа $Pn-3n$. Структура беспримесных монокристаллов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ была уточнена с использованием координат атомов, опубликованных в работе [86], далее уточненные координаты структуры монокристаллов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ были использованы как исходные для уточнения структуры $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и монокристаллов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, допированных примесями. С целью удобства описания структуры и симметрии элементарная ячейка была сдвинута относительно ее первоначального выбора [86] на (0.25, 0.25, 0.25) (**Рис. 1.6, Рис. 5.23**), что не нарушает симметричных соотношений, и некоторые позиции атомов были переобозначены. **Таблица 5.5** с координатами атомов, построенная для монокристалла $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ без учета структурного разупорядочения атомов приведена в качестве примера для новых обозначений атомов и их координат. Как уже было упомянуто в **п. 1.5.**, структуре соединений $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) соответствует удвоенная флюоритовая ячейка, в которой часть кубов CaF_8 заменена восьмивершинниками LnO_8 (искаженные кубы), а на месте оставшихся кубов CaF_8 расположены вписанные в кубы тетраэдры MoO_4 . Как и в работах [86, 131], структуру монокристаллов $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) можно описать как построенную из двух чередующихся слоев. В первом слое находятся 4 тетраэдра MoO_4 и 8 восьмивершинников Ln1O_8 (**Рис. 5.23б**), во втором – 4 тетраэдра MoO_4 , 5 восьмивершинников Ln1O_8 и 4 восьмивершинника Ln2O_8 (**Рис. 5.23в**). Позиции Ln1 и Ln2 имеют различные частные положения в структуре $Pn-3n$ и различную симметрию окружения кислородом (**Табл. 5.5., Рис. 5.23в**). Молибден находится в одном частном положении. В структуре найдены три позиции анионов кислорода, обозначенные как O1 – в частном положении, O2 – в общем положении, O3 – кислород в междуузлиях. Отметим, что

межузельный кислород O3 локализован в данных структурных исследованиях впервые, в работах [86, 131] предполагалось его наличие, но доказательств приведено не было.

Таблица 5.5. Координаты атомов в структуре монокристалла $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ без учета разупорядочения атомов молибдена и кислорода [14A].

Атом	x/a	y/b	z/c
Pr1	0.242(1)	0	0
Pr2	0.25	0.25	0.25
Mo	0.25	0	0.5
O1	0.130(1)	0.130(1)	0.130(1)
O2	0.335(1)	0.424(2)	0.113(2)
O3	0.5	0.5	0

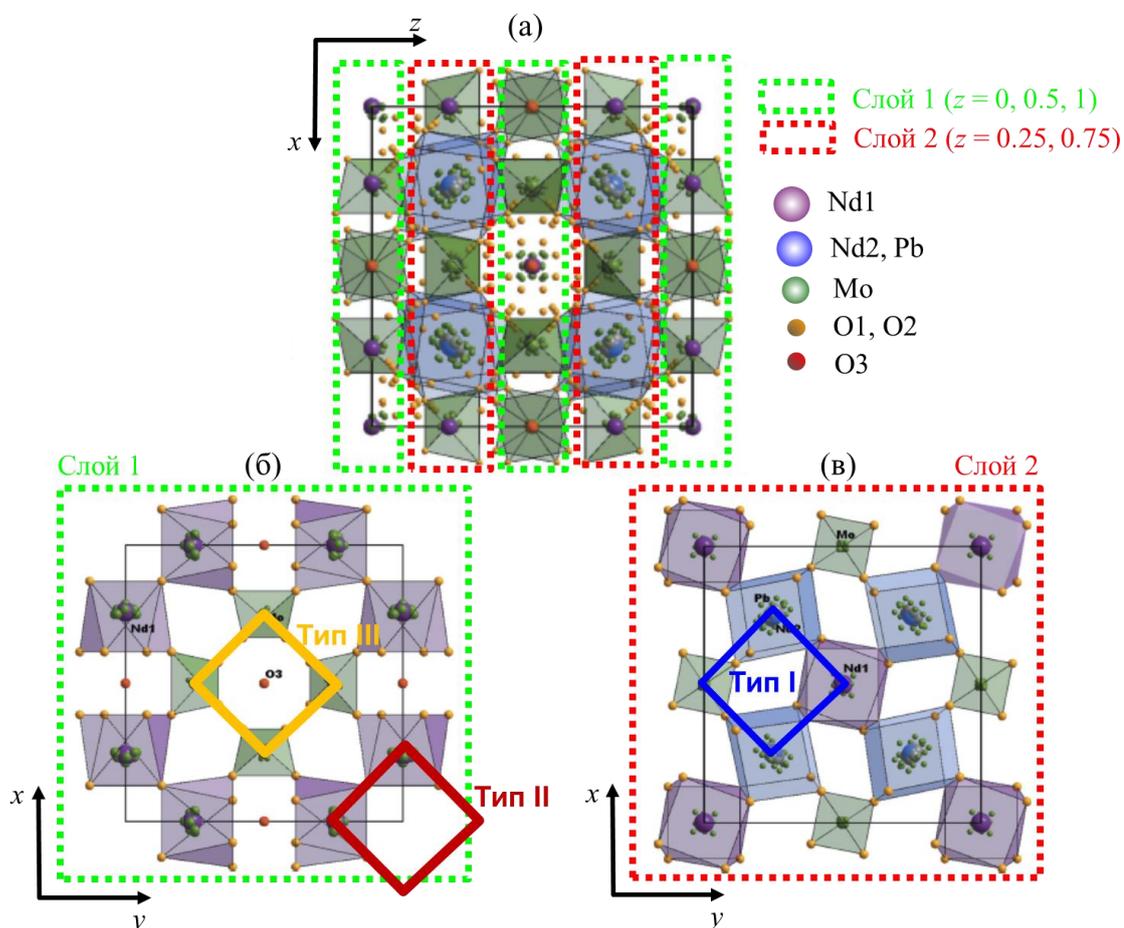


Рисунок 5.23. Структура монокристаллов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, допированных свинцом. (а) – проекция структуры на плоскость $(0\ 1\ 0)$, обозначены 2 типа слоев флюоритоподобной структуры, показано расщепление позиций кислорода O2 (мелкие оранжевые шары) и молибдена в собственных позициях и при замещении неодима в позиции Nd2 (мелкие зеленые шары). (б, в) – проекции отдельных слоев структуры на плоскость $(0\ 0\ 1)$, обозначены полости структуры различного типа. [15A]

В восьмивершиннике $Ln1O_8$ редкоземельный катион окружен четырьмя анионами $O1$ и четырьмя анионами $O2$, редкоземельный катион в восьмивершиннике $Ln2O_8$ окружен двумя анионами $O1$ и шестью анионами $O2$, катион молибдена окружен четырьмя атомами $O2$. Как и кубы CaF_8 в структуре флюорита, фрагменты $Ln1O_8$ и $Ln2O_8$ 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 $Ln1O_8$, $Ln2O_8$ сильно искажены по сравнению с исходной кубической формой.

Строение $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ предполагает, что фрагменты LnO_8 (искаженный куб) и MoO_4 (тетраэдр, вписанный в куб) могут взаимно замещать друг друга. И действительно, структурные исследования показали, что ряд атомов молибдена в структуре исследованных монокристаллов локализован не в своих тетраэдрических позициях, а в позициях восьмивершинников $Ln2$, при этом атом молибдена сдвинут относительно частной изначальной позиции $Ln2$ в общее положение, что приводит к появлению большого количества возможных позиций атома молибдена вокруг позиции $Ln2$ (расщепление позиции $Ln2$) (**Рис. 5.23а,в**). Аналогичная картина наблюдалась для редкоземельных катионов, они были найдены в позиции молибдена, при этом наблюдалось расщепление соответствующей позиции. Наличие антиструктурных дефектов – взаимозамещения катионов неодима и молибдена в структуре объясняет тот факт, что состав соединений структурного типа $Nd_5Mo_3O_{16}$ непостоянен и может изменяться в некоторой области гомогенности как для флюоритоподобных соединений с неодимом, так и для соединений с празеодимом (**п. 5.1.1**). Взаимозамещение катионов неодима (или празеодима) и молибдена приводит не только к разупорядочению катионной подрешетки, но и к изменению их окружения кислородом в замещенных позициях, что вызывает расщепление позиций атомов кислорода $O2$ и $O1$ и их статистическое разупорядочение (**Рис. 5.23в**). В результате в структуре появляется большое число дополнительных позиций атомов кислорода, смещенных к центру межузельных полостей структуры, что также значительно облегчает миграцию атомов кислорода. Допирование гетеровалентными примесями приводит к еще большему разупорядочению в катионной подрешетке относительно взаимозамещения редкоземельного катиона и молибдена, этим можно объяснить широкое поле существования твердых растворов при допировании неодима кальцием, выходящее за пределы стандартных схемы $Nd_{5-x}Ca_xMo_3O_{16+\delta}$ или $Ca_xNd_{7-x}Mo_4O_{22+\delta}$ (**п. 5.1.2**).

В структуре исследованных кристаллов были выявлены три типа октаэдрических полостей, формируемых редкоземельными катионами и молибденом (**Рис. 5.23б,в**). В этих полостях теоретически может находиться межузельный кислород. Полость типа I с

координатами центра $x = 0.25$, $y = 0.25$, $z = 0.25$ окружена двумя катионами $Ln1$, двумя катионами $Ln2$ и двумя катионами Mo ($Ln = Pr, Nd$). Центр полостей типа II лежит в вершинах кубической ячейки ($x = 0$, $y = 0$, $z = 0$), эта полость окружена шестью катионами $Ln1$. Полости типа III окружены четырьмя катионами молибдена и двумя катионами $Ln1$. Исследования структуры показали, что в центре полостей III типа в позициях с координатами ($x = 0.5$, $y = 0.5$, $z = 0$) находятся межузельные атомы кислорода O3. Также показано, что некоторое количество межузельных атомов кислорода может находиться в полостях II типа, но локализовать эту позицию кислорода не удалось. Таким образом, экспериментально было доказано, что в структуре действительно существует межузельный кислород. Этот кислород предположительно слабо связан в структуре и может мигрировать по междоузлиям по многочисленным свободным дополнительным позициям кислорода, которые возникают в результате расщепления позиций O1 и O2, и это объясняет высокие значения проводимости беспримесных флюоритоподобных соединений.

С целью исследования возможных путей миграции анионов кислорода в структуре была рассчитана энергия активации перескоков анионов кислорода между ближайшими позициями в структуре. Оказалось, что наибольшее значение энергии активации наблюдается в парах O1 – O1 и O1 – O2, средние значения были найдены для различных пар O2 – O2. Наименьшие значения энергии активации принимает для пар O2 – O3, где O3 – это кислород в междоузлиях. Таким образом, основной вклад в анионную проводимость вносят пары анионов O2 – O3, они и обуславливают интерстиционный механизм проводимости. Однако следует отметить, что, учитывая участие в перескоках структурного кислорода в позициях O2, вакансионный механизм проводимости в структуре также возможен при наличии вакансий.

Структурные исследования показали, что при допировании монокристаллов $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ примесями анионы кальция и свинца замещают неодим в восьмивершинниках NdO_8 , причем атомы примеси локализованы в позиции Nd2. 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 одинаковому результату. При гетеровалентном допировании происходит снижение количества интерстиционного кислорода (позиция O3 в структуре), что должно приводить к уменьшению проводимости. Эффект уменьшения проводимости и увеличения ее энергии активации действительно наблюдался в допированных поликристаллических образцах на основе $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ (Рис. 5.19). Однако проводимость не падала до характерных для диэлектриков значений 10^{-9} См/см поскольку допирование гетеровалентными примесями приводит также и к образованию кислородных вакансий в структуре и расщеплению позиций O2, то есть к появлению вакансионного механизма анионного транспорта в структуре. Отметим также, что высвобождение кислорода

из структуры при гетеровалентном допировании объясняет уменьшение объема элементарной ячейки при повышении концентрации примеси, которое наблюдалось для твердых растворов с кальцием, ниобием и ванадием (**Рис. 5.7**).

С учетом электронейтральности, изовалентное допирование молибдена шестивалентным вольфрамом не должно приводить ни к уменьшению содержания кислорода в структуре ни к появлению в ней кислородных вакансий. Тем не менее, в твердых растворах $\text{Nd}_5\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{16+\delta}$ все равно наблюдается уменьшение проводимости при увеличении содержания вольфрама, пусть и не такое значительное, как наблюдалось с гетеровалентными замещениями. Исследование структуры монокристаллов с примесью вольфрама показало, что в отличие от предыдущих случаев, здесь происходит не уменьшение количества интерстиционного кислорода в позиции O3, а его смещение из центральной позиции (0.5, 0.5, 0) в позицию с координатами (0.43, 0.48, 0.04), ближе к вольфраму. Вольфрам также смещается относительно позиции молибдена с координатами (0.25, 0, 0.5) в позицию (0.2231, 0.0105, 0.5111). В результате атомы O3 и W в структуре притягиваются друг к другу и два кислорода в позиции O3 дополняют координацию вольфрама с КЧ = 4 (тетраэдр, четыре атома O2) до КЧ = 6 (октаэдр, четыре атома O2 и два атома O3). Поскольку некоторая часть атомов интерстиционного кислорода оказывается структурно связана, происходит уменьшение проводимости. Эта же особенность взаимного притяжения ионов кислорода и вольфрама в структуре, по-видимому, вызывает небольшое уменьшение объема элементарной ячейки в твердых растворах $\text{Nd}_5\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{16+\delta}$ (**Рис. 5.7**).

5.5. Выводы по главе 5

1. Соединения семейства $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ 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. 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 $\text{Ln} = \text{Pr}$.
2. При замещении молибдена по схеме $\text{Nd}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_{16}$ ($\text{Me} = \text{W}, \text{Nb}, \text{V}$) 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 $\text{Me} = \text{W}$. При замещении неодима кальцием образуется поле соединений переменного состава в тройной системе $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{CaO}$.
3. Калориметрические исследования соединений со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ не выявили наличие в них аномалий, связанных с фазовыми переходами, однако на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости для поликристаллических образцов и для монокристаллов наблюдается размытый пик, температура которого не зависит от частоты диэлектрических измерений, но зависит от содержания примеси в образце. Природа этого эффекта остается неясной.

4. Соединение $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ проявляет смешанную, электронную и кислородную проводимость в интервале температур 700 – 950 °С. Понижение температуры сопровождается уменьшением вклада электронной составляющей проводимости и переходом проводимости только к анионному механизму.
5. Движение анионов кислорода в структуре $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ может осуществляться как по обширным полостям структуры (интерстиционный механизм проводимости) так и по вакансиям структуры (вакансионный механизм проводимости). Вакансии в структуре могут образовываться при замещении катионов неодима и молибдена гетеровалентными примесями.
6. Соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ демонстрируют близкую проводимость, достигающую значений 10^{-2} См/см при 800 °С. Изовалентное замещение молибдена вольфрамом в структуре $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ также не приводит к заметному изменению проводимости.
7. Гетеровалентное замещение катиона Nd^{3+} двухвалентными катионами Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} и катиона Mo^{6+} пятивалентными катионами Nb^{5+} , V^{5+} приводит не только к образованию вакансий, но и к высвобождению кислорода из интерстиций структуры, что в свою очередь приводит к уменьшению проводимости. Пустые интерстиции структуры могут быть заполнены водой, что обуславливает появление гигроскопических свойств у допированных соединений со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, в то время как беспримесное соединение $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ не является гигроскопичным.

Глава 6. Димолибдат лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и соединения на его основе

6.1. Фазообразование соединений со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

6.1.1. Синтез поликристаллических образцов

Для синтеза использовались реактивы La_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , BaCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 чистоты 99.9%. В работе были получены 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 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$). Синтез проходил в корундовых тиглях на воздухе по методике, описанной в п. 2.1.1. Перед взвешиванием реактивов редкоземельные оксиды обжигали в течение часа при температуре 1000 °С с целью удаления воды и оксида углерода. При приготовлении образцов предварительный обжиг смеси реактивов проводился при 600 °С в течение 6 часов. После предварительного обжига проводился последующий трехкратный обжиг всех образцов при температурах 960 – 1100 °С. Нагрев и охлаждение образцов проводили со скоростью 5 град./мин. Составы поликристаллических образцов, синтезированных в данной работе, и условия их синтеза приведены в Табл. 6.1 и 6.2. Микрофотографии поликристаллических образцов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ приведены на Рис. 6.1. Можно отметить яркую зеленую окраску керамики $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, характерную для соединений с трехвалентным празеодимом Pr^{3+} . Керамика $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ имела желтоватую окраску.

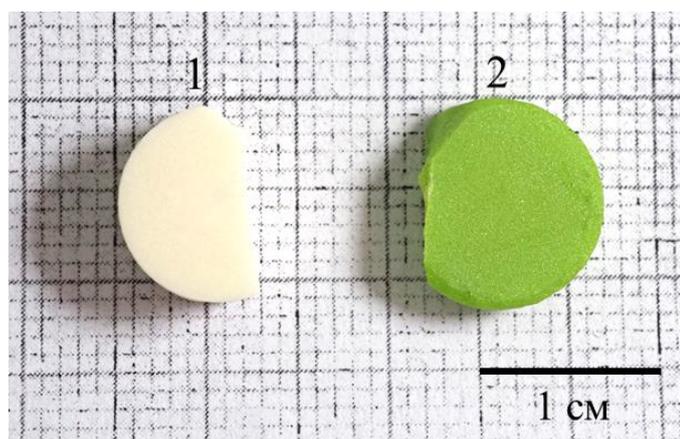


Рисунок 6.1. Фотографии поликристаллических образцов (1) $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и (2) $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ под светодиодной лампой (5600 К).

Таблица 6.1. Поликристаллические образцы, исследованные в **Главе 6:** состав, особенности синтеза, границы твердых растворов.

Состав образцов	x	Условия синтеза	Границы твердых растворов, структурный тип	Дифрактограммы
$\text{La}_{2-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$	0, 0.01, 0.015, 0.02, 0.025, 0.03, 0.04, 0.05, 0.08, 0.12, 0.15	Предварительный обжиг 500 °С (6 ч.) и трехстадийный обжиг 960 °С (8 ч.)	$0 \leq x \leq 0.15$, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Рис. 6.2а
$\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{V}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$	0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.025, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.075, 0.08, 0.09, 0.1	Предварительный обжиг 500 °С (6 ч.) и трехстадийный обжиг 960 °С (8 ч.)	$0 \leq x \leq 0.1$, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Рис. 6.2б
$\text{La}_{2-2x}\text{Ba}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$	0, 0.01, 0.02, 0.025, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.125, 0.15	Предварительный обжиг 500 °С (6 ч.) и трехстадийный обжиг 960 °С (8 ч.)	$0 \leq x \leq 0.1$, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Рис. 6.2в
$\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{Sb}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$	0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.025, 0.03	Предварительный обжиг 600 °С (6 ч.) и трехстадийный обжиг 960, 970 и 1050 °С (12 ч.)	$0 \leq x \leq 0.025$, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Рис. 6.2г
$\text{La}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$, $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$	0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.15, 0.2	Предварительный обжиг 600 °С (6 ч.) и трехстадийный обжиг 960 °С (8 ч.) Далее для ряда образцов (Табл. 6.2) проводили дополнительные стадии обжига при более высоких температурах.	$0 \leq x \leq 0.01$ (Na) $0 \leq x \leq 0.06$ (K) $0 \leq x \leq 0.06$ (Rb) $0 \leq x \leq 0.04$ (Cs) $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Рис. 6.3
Тройная система $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$				
$\text{La}_{2-2x}\text{Pr}_{2x}\text{Mo}_{2-2x}\text{W}_{2x}\text{O}_9$	0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1	Предварительный обжиг 600 °С (6 ч.) и трехстадийный обжиг 1000 - 1050 °С (48 ч.)	$0 \leq x \leq 0.7$, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Рис. 6.5а
$\text{La}_{2-2x}\text{Pr}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$	0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1		$x = 1$, $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$	Рис. 6.5б
$\text{Pr}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{W}_{2x}\text{O}_9$	0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.55, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1		$0 \leq x \leq 0.55$, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Рис. 6.5в
$(1-x)\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x\text{Pr}_2\text{W}_2\text{Mo}_9$	0, 0.25, 0.5, 0.75, 1		$x = 1$, $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$	Рис. 6.5г
$(1-x)\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x\text{LaPrW}_2\text{Mo}_9$	0, 0.25, 0.5, 0.75, 1		$0 \leq x \leq 1$, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Рис. 6.5г
Тройная система $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$				
$\text{La}_{2-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Mo}_{2-2x}\text{W}_{2x}\text{O}_9$	0, 0.1, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1	Предварительный обжиг 600 °С (6 ч.) и трехстадийный обжиг 1000 - 1050 °С (48 ч.)	$0 \leq x \leq 0.6$, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Рис. 6.6а
$\text{La}_{2-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$	0, 0.25, 0.5, 0.75,		$0.9 \leq x \leq 1$, $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$	Рис. 6.6б

	0,8, 0,9, 1		$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	
$\text{Nd}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{W}_{2x}\text{O}_9$	0, 0,03, 0,07, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,53, 0,55 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1		$0 \leq x \leq 0,5,$ $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Рис. 6.6в
$(1-x)\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x\text{Nd}_2\text{WMoO}_9$	0, 0,25, 0,5, 0,75, 1		$0,8 \leq x \leq 1,$ $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$	
$x\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + y\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9 + (1-x-y)\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	$x = 0,25, y = 0,56$ $x = 0,12, y = 0,53$ $x = 0,12, y = 0,25$ $x = 0,12, y = 0,13$ $x = 0,37, y = 0,13$ $x = 0,5, y = 0,13$		$0 \leq x \leq 1,$ $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Рис. 6.6г
			$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Рис. 6.6д
Тройная система $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$				
$\text{La}_{2-2x}\text{Sm}_{2x}\text{Mo}_2-2x\text{W}_{2x}\text{O}_9$	0, 0,02, 0,04 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,55, 0,6, 0,65 0,7, 0,8, 0,9, 1	Двухстадийный обжиг при 800 °С (12 ч.) и 950 °С (36 ч.)	$0 \leq x \leq 0,6,$ $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Рис. 6.7а
$\text{La}_{2-2x}\text{Sm}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$	0, 0,02, 0,04 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,55, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1		$0,9 \leq x \leq 1,$ $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$	
$\text{Sm}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{W}_{2x}\text{O}_9$	0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1		$0 \leq x \leq 0,5,$ $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Рис. 6.7б
$x\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + y\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9 + (1-x-y)\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	$x = 0,8, y = 0,1$ $x = 0,71, y = 0,1$ $x = 0,58, y = 0,1$ $x = 0,45, y = 0,1$ $x = 0,4, y = 0,2$ $x = 0,63, y = 0,25$ $x = 0,5, y = 0,25$ $x = 0,37, y = 0,38$ $x = 0,47, y = 0,4$ $x = 0,38, y = 0,5$ $x = 0,35, y = 0,5$		$0,9 \leq x \leq 1,$ $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$	Рис. 6.7в
	$x = 0,36, y = 0,1$ $x = 0,13, y = 0,13$ $x = 0,31, y = 0,2$ $x = 0,25, y = 0,25$ $x = 0,35, y = 0,3$ $x = 0,33, y = 0,33$ $x = 0,3, y = 0,5$ $x = 0,25, y = 0,5$ $x = 0,12, y = 0,5$ $x = 0,33, y = 0,6$		$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Рис. 6.7г
			смесь фаз	-
Тройная система $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$				
$\text{La}_{2-2x}\text{Gd}_{2x}\text{Mo}_2-2x\text{W}_{2x}\text{O}_9$	0, 0,02, 0,05 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,7, 0,75, 0,8, 0,83, 0,85, 0,88, 0,9, 0,93, 0,95, 0,98, 1	Предварительный обжиг 800 °С (12 ч.) и трехстадийный обжиг 1000 – 1100 °С (12 ч.)	$0 \leq x \leq 0,4,$ $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Рис. 6.8а
$\text{La}_{2-2x}\text{Gd}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$	0, 0,02, 0,05 0,1, 0,2, 0,25, 0,3, 0,35, 0,4, 0,5, 1		$0,9 \leq x \leq 1,$ $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$	
			$0 \leq x \leq 0,3,$ $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	Рис. 6.8б

$Gd_2Mo_{2-2x}W_{2x}O_9$	0, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.85, 0.88, 0.9, 0.93, 0.95, 0.98, 1	$0.95 \leq x \leq 1$, $Gd_2W_2O_9$	Рис. 6.8в
$xLa_2Mo_2O_9 + yGd_2W_2O_9 + (1-x-y)Gd_2Mo_2O_9$	$x = 0.67, y = 0.05$ $x = 0.82, y = 0.06$ $x = 0.82, y = 0.1$ $x = 0.66, y = 0.12$ $x = 0.64, y = 0.15$ $x = 0.81, y = 0.15$ $x = 0.65, y = 0.2$ $x = 0.62, y = 0.25$ $x = 0.61, y = 0.31$	$La_2Mo_2O_9$	Рис. 6.8г
	$x = 0.64, y = 0.05$ $x = 0.58, y = 0.1$ $x = 0.62, y = 0.1$ $x = 0.63, y = 0.1$ $x = 0.62, y = 0.15$ $x = 0.61, y = 0.2$ $x = 0.55, y = 0.23$ $x = 0.51, y = 0.25$ $x = 0.55, y = 0.25$ $x = 0.6, y = 0.25$ $x = 0.57, y = 0.3$ $x = 0.58, y = 0.35$ $x = 0.53, y = 0.36$ $x = 0.57, y = 0.4$	смесь фаз	-

Таблица 6.2. Максимальная температура обжига ($T_{обж.}$) и результаты РФА для поликристаллических образцов $La_{2-2x}Me_{2x}Mo_2O_{9-\delta}$ ($Me = Na, K, Rb, Cs$)

x	$T_{обж.}, ^\circ C$	$La_{2-2x}Me_{2x}Mo_2O_{9-\delta}$			
		$Me = Na$	$Me = K$	$Me = Rb$	$Me = Cs$
0.005	960	$La_2Mo_2O_9$	$La_2Mo_2O_9$	$La_2Mo_2O_9$	$La_2Mo_2O_9$
0.01	960	$La_2Mo_2O_9$	$La_2Mo_2O_9$	$La_2Mo_2O_9$	$La_2Mo_2O_9$
0.02	960	$La_2Mo_2O_9 + NaLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9$	$La_2Mo_2O_9$	$La_2Mo_2O_9 + CsLaMo_2O_8$
	1060	$La_2Mo_2O_9 + NaLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9$	$La_2Mo_2O_9$	$La_2Mo_2O_9$
	1100	$La_2Mo_2O_9 + NaLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9$	$La_2Mo_2O_9$	$La_2Mo_2O_9$
0.04	960	$La_2Mo_2O_9 + NaLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9 + KLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9 + RbLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9 + CsLaMo_2O_8$
	1060	$La_2Mo_2O_9 + NaLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9 + KLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9 + RbLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9 + CsLaMo_2O_8$
	1100	$La_2Mo_2O_9 + NaLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9$	$La_2Mo_2O_9$	$La_2Mo_2O_9$
0.06	960	$La_2Mo_2O_9 + NaLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9 + KLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9 + RbLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9 + CsLaMo_2O_8$
	1060	$La_2Mo_2O_9 + NaLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9 + KLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9 + RbLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9 + CsLaMo_2O_8$
	1100	$La_2Mo_2O_9 + NaLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9$	$La_2Mo_2O_9$	$La_2Mo_2O_9$
0.15	960	$La_2Mo_2O_9 + NaLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9 + KLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9 + RbLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9 + CsLaMo_2O_8$
	1100	-	$La_2Mo_2O_9 + KLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9 + RbLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9 + CsLaMo_2O_8$
0.2	960	$La_2Mo_2O_9 + NaLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9 + KLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9 + RbLaMo_2O_8$	$La_2Mo_2O_9 + CsLaMo_2O_8$

На **Рис. 6.2, 6.3** представлены рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов в двойных системах $La_{2-2x}Me_{2x}Mo_2O_{9-\delta}$ ($Me = Na, K, Rb, Cs, Ba, Bi$), $La_2Mo_{2-2x}Me'_{2x}O_{9-\delta}$ ($Me' = V, Sb$). Следует отметить, что устойчивость структуры $La_2Mo_2O_9$ к введению указанных замещений невысока. Твердые растворы с этой структурой при замещении в позиции молибдена были получены в области $0 \leq x \leq 0.1$ для $La_2Mo_{2-2x}V_{2x}O_{9-\delta}$, и $0 \leq x \leq 0.025$ для

$\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{Sb}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$. В системах $\text{La}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ предельные концентрации заместителей составляли $x = 0.01$ ($\text{Me} = \text{Na}$), $x = 0.06$ ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}$), $x = 0.04$ ($\text{Me} = \text{Cs}$), $x = 0.1$ ($\text{Me} = \text{Ba}$), $x = 0.15$ ($\text{Me} = \text{Bi}$).

В случае изовалентного замещения лантана родственными редкоземельными катионами области существования твердых растворов со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ становятся существенно шире. Порошковые рентгеновские дифрактограммы соединений в тройных системах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) приведены на **Рис. 6.4 – 6.8**. Результаты РФА представлены на диаграммах тройных систем на **Рис. 6.9**. Соединения $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ изоструктурны друг другу, в разрезе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ может быть получен непрерывный ряд твердых растворов. Соединения $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) с меньшим ионным радиусом лантаноида не образуются, по данным рентгеновской дифракции эти образцы представляют собой смесь двух фаз: либо $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ и $\text{Nd}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, либо Ln_2MoO_6 и $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) (**Рис. 6.4а**). В результате твердые растворы состава $\text{La}_{2-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$ ограничены, но предельное содержание неодима в соединении высоко и составляет $x = 0.8$. Указанный результат подтверждается литературными данными ($x = 0.75$ по данным работы [84] и $x = 0.875$ по данным работы [268]). Замещение лантана самарием и гадолинием также приводит к образованию ограниченных твердых растворов $\text{La}_{2-2x}\text{Ln}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$ с предельными концентрациями $x = 0.6$ для $\text{Ln} = \text{Sm}$ и $x = 0.3$ для $\text{Ln} = \text{Gd}$.

Также как лантан близок по своим кристаллохимическим свойствам к редкоземельным элементам, катионы вольфрама близки по характеристикам к катионам молибдена, однако непрерывные твердые растворы в системах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ и $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) не образуются. Вольфраматы $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Eu}$) при комнатной температуре не относятся к структурному типу $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (**Рис 6.4б**) [94, 347], однако известно, что соединение $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ при 1070°C испытывает переход из фазы с триклинной симметрией в кубическую β -фазу, изоструктурную $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [100–104]. Известно также, что вольфраматы $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) являются кубическими при температурах выше $1200 - 1250^\circ\text{C}$, однако структура и группа симметрии этой высокотемпературной фазы неизвестна [96–98]. Тем не менее, в двойных системах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) и $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) образуются широкие ряды твердых растворов, а 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 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Размер полей зависит от ионного радиуса редкоземельного катиона, чем он меньше, тем более узкое поле образуется (**Рис. 6.9**).

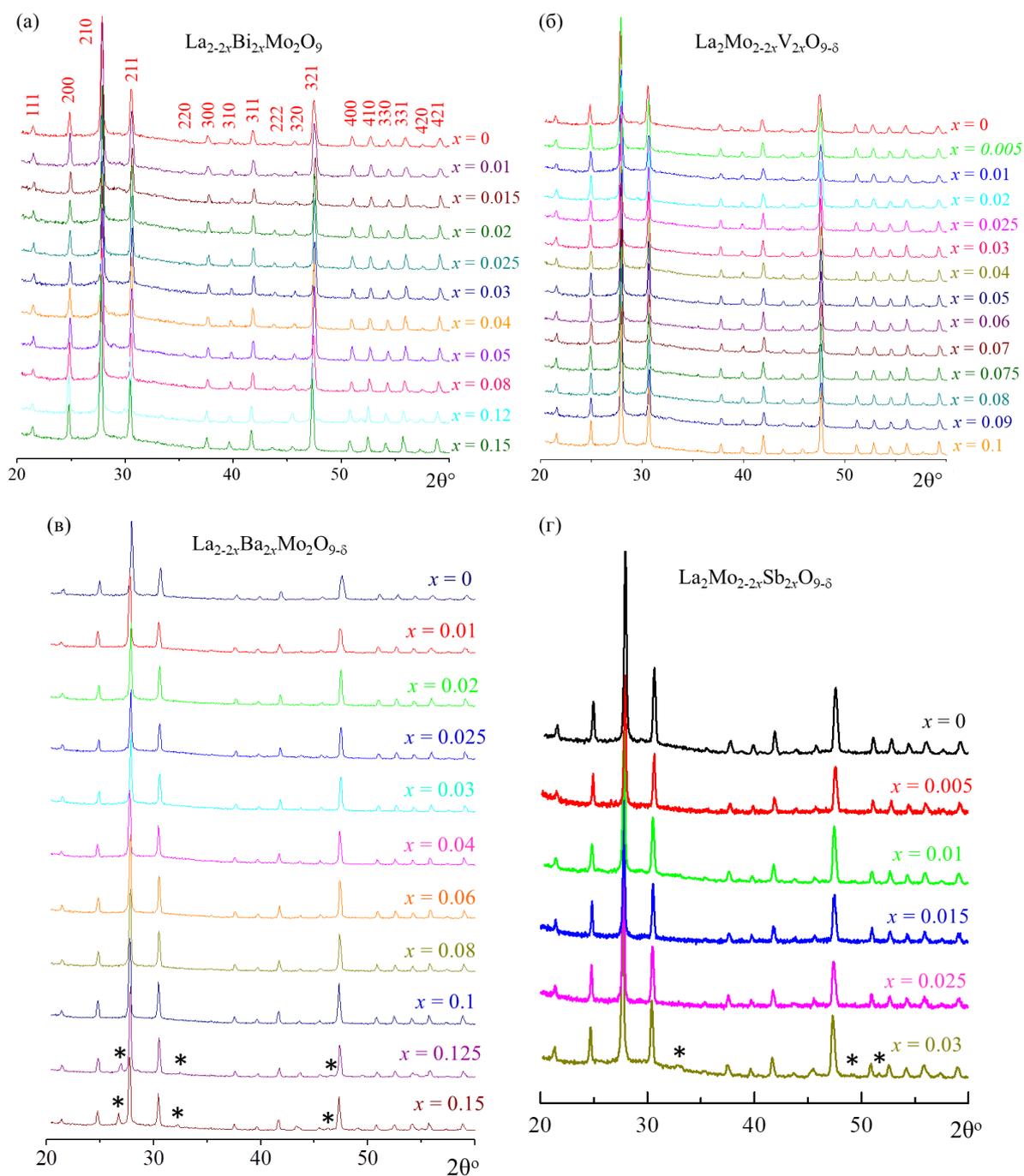


Рисунок 6.2. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов (а) $\text{La}_{2-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$, (б) $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{V}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$, (в) $\text{La}_{2-2x}\text{Ba}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$, (г) $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{Sb}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$. Символом "*" отмечены линии примесной фазы.

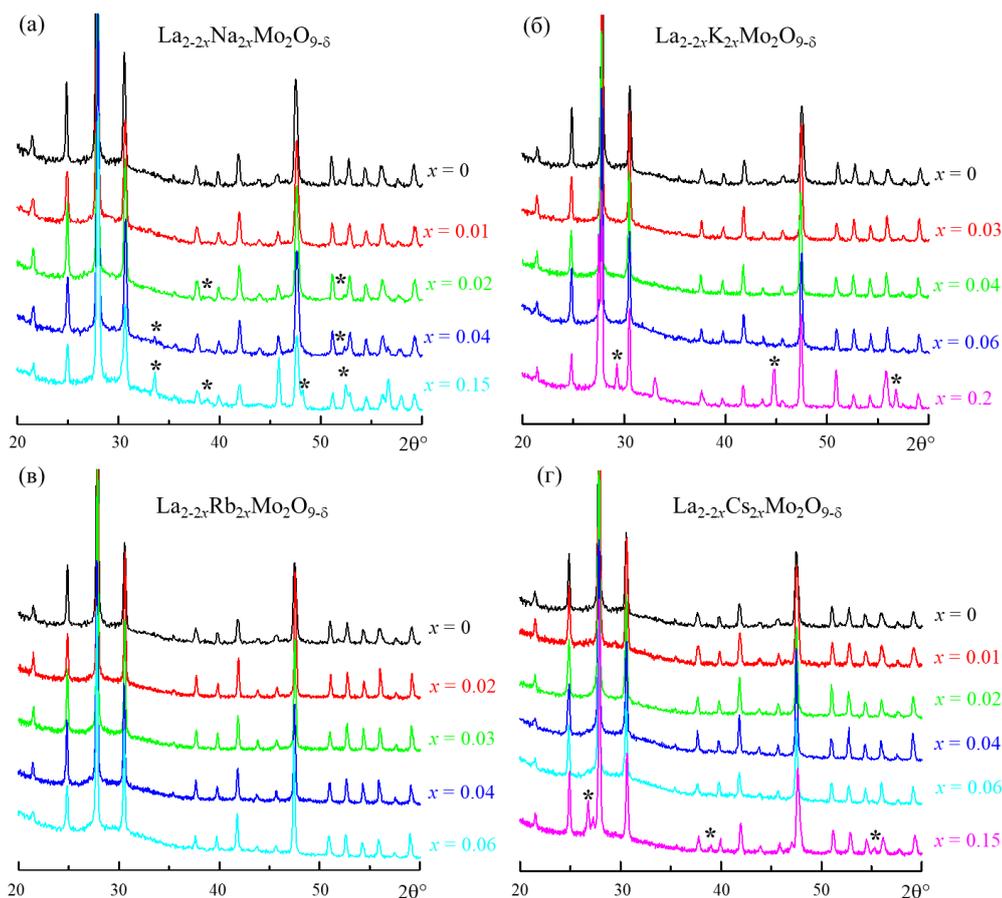


Рисунок 6.3. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов (а) $\text{La}_{2-2x}\text{Na}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$, (б) $\text{La}_{2-2x}\text{K}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$, (в) $\text{La}_{2-2x}\text{Rb}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$, (г) $\text{La}_{2-2x}\text{Cs}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$. Символом "*" отмечены линии примесной фазы.

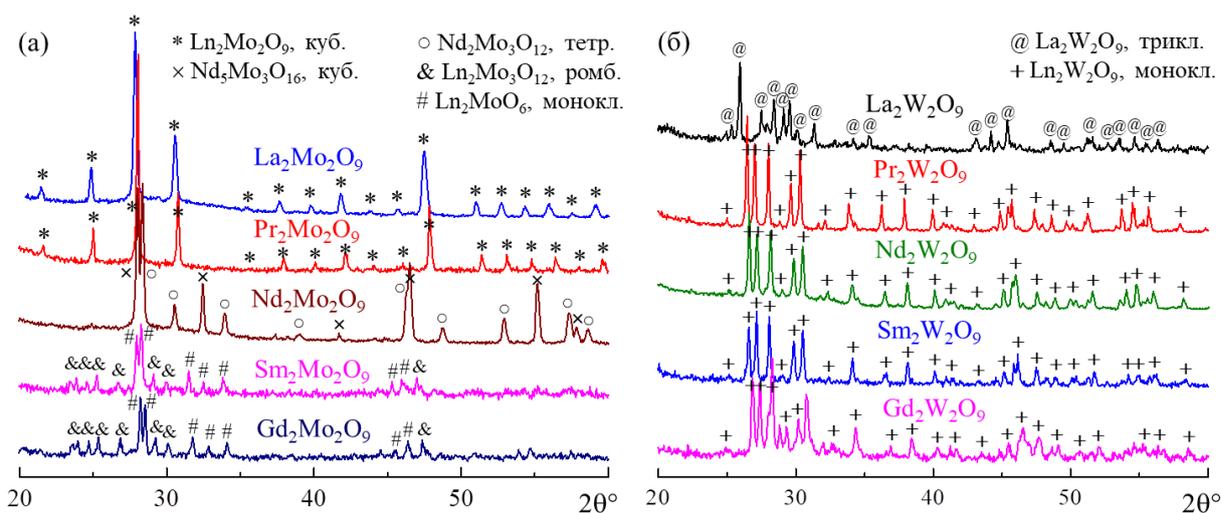


Рисунок 6.4. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов состава (а) $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и (б) $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$). Символами обозначены основные линии структур $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$, псевдокубическая), $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ (кубическая), $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (тетрагональная для $\text{Ln} = \text{Nd}$, ромбическая для $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$), $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (триклинная для $\text{Ln} = \text{La}$, моноклинная для $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$).

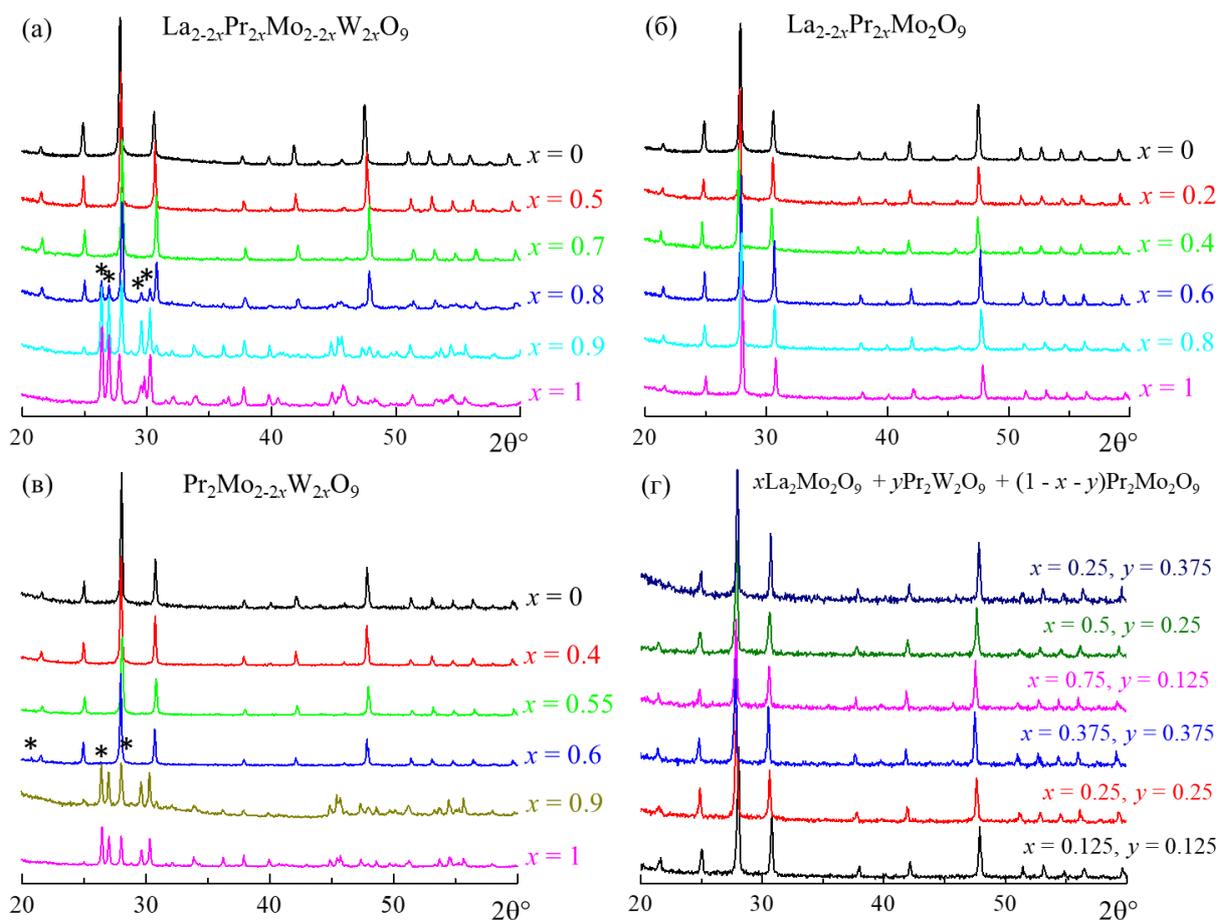


Рисунок 6.5. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов в тройной системе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$. (а – в) – составы на границах тройной системы; (г) – составы со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ внутри тройной системы. Символом "*" на рис. (а – в) отмечены линии примесной фазы для составов с преобладанием $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

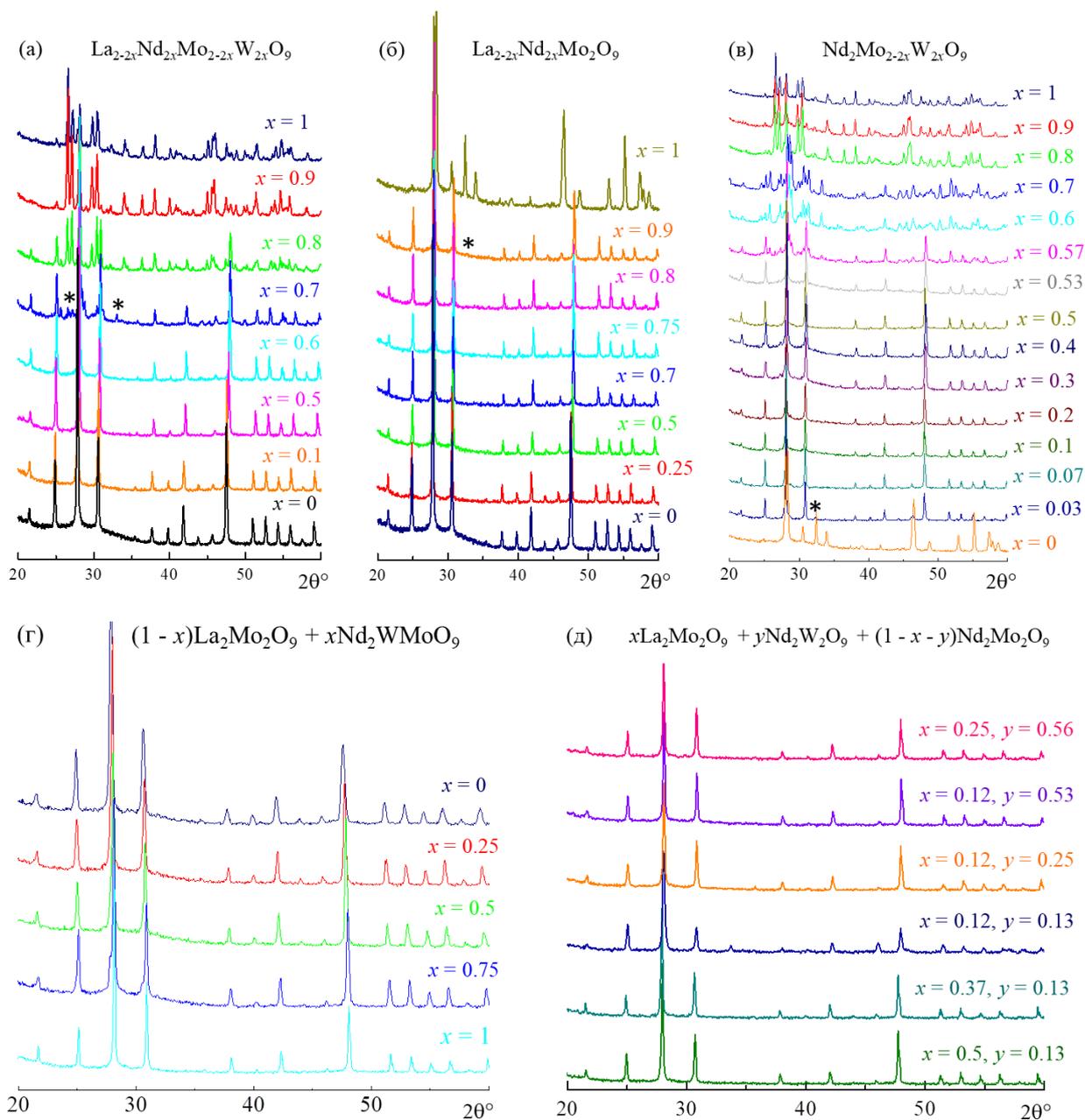


Рисунок 6.6. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов в тройной системе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$. (а – в) – составы на границах тройной системы; (г, д) – составы со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ внутри тройной системы. Символом "*" на рис. (а – в) отмечены линии примесной фазы для составов с преобладанием $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

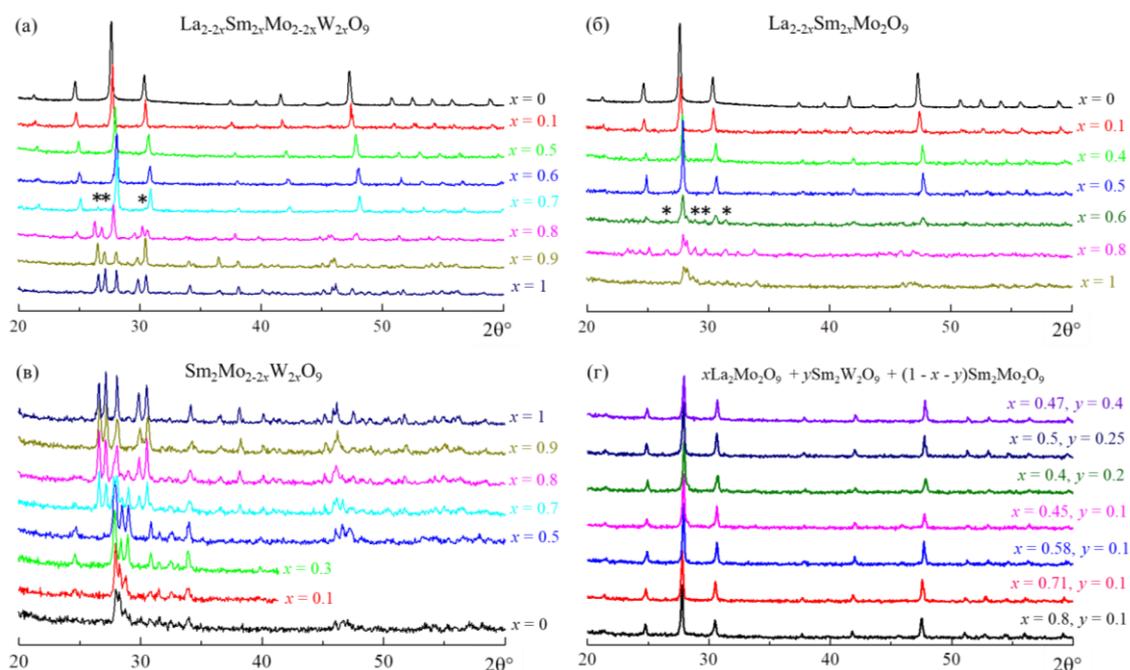


Рисунок 6.7. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов в тройной системе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$. (а – в) – составы на границах тройной системы; (г) – составы со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ внутри тройной системы. Символом "*" на рис. (а, б) отмечены линии примесной фазы для составов с преобладанием $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

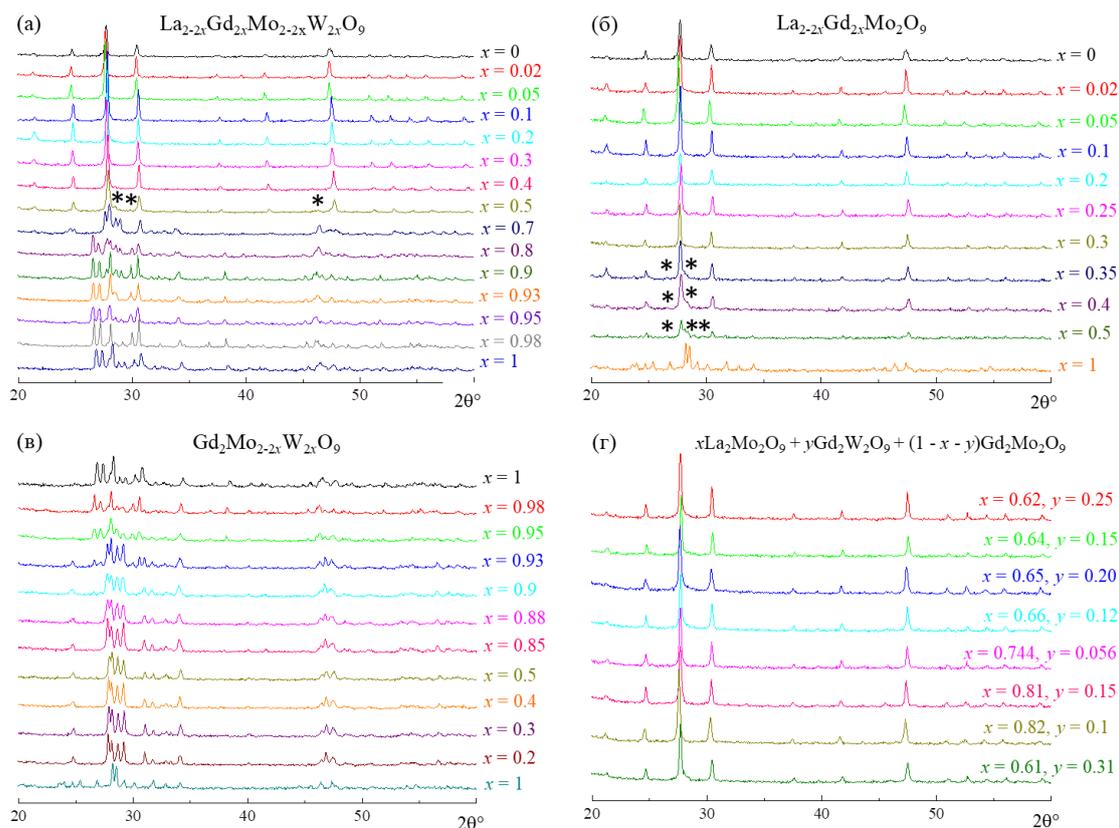


Рисунок 6.8. Порошковые рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов в тройной системе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$. (а – в) – составы на границах тройной системы; (г) – составы со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ внутри тройной системы. Символом "*" на рис. (а, б) отмечены линии примесной фазы для составов с преобладанием $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

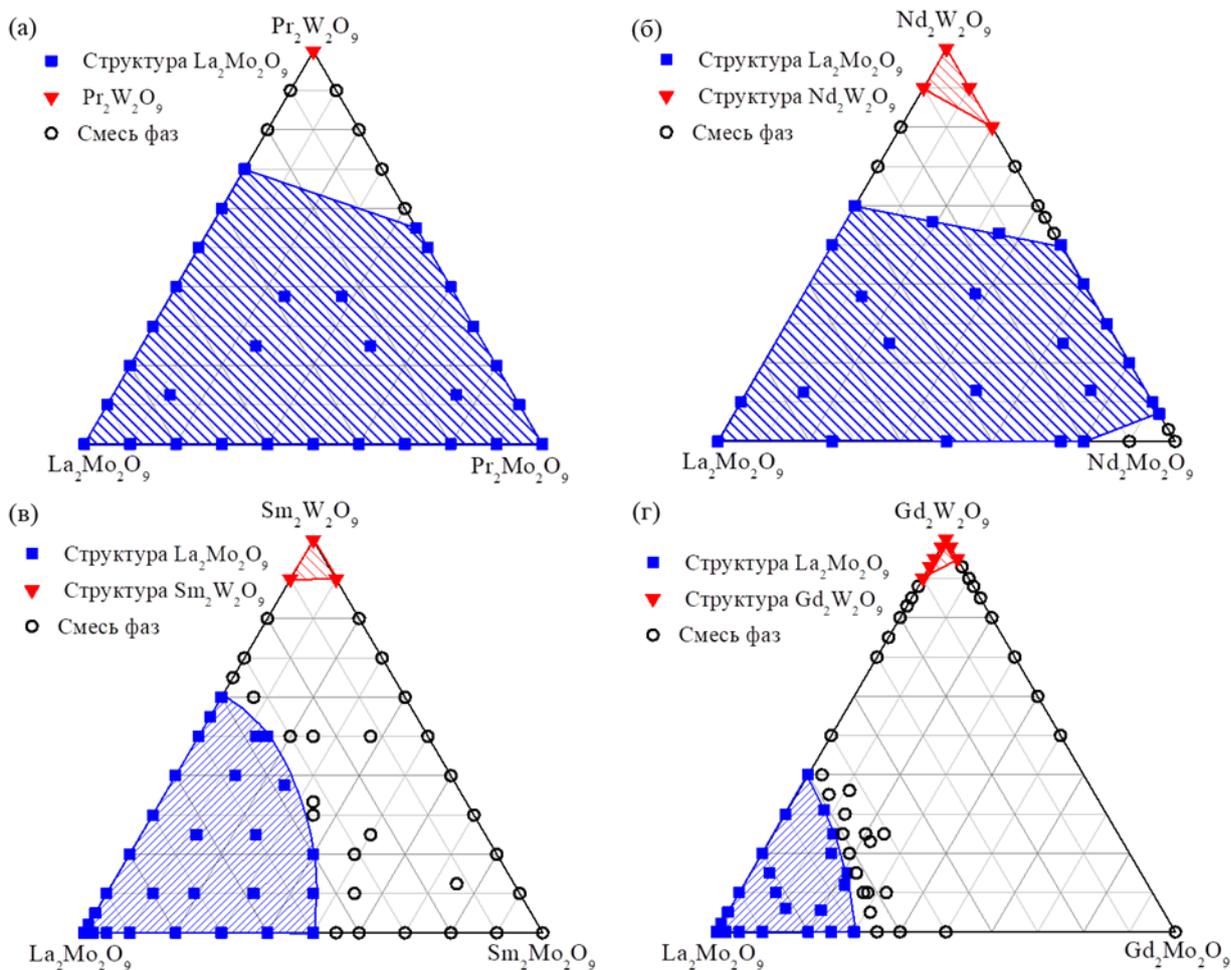


Рисунок 6.9. Составы исследованных поликристаллических образцов в тройных системах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) и их структура по данным рентгеновского фазового анализа.

Как было упомянуто ранее состав " $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ " не существует как однофазное соединение, однако при добавлении 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 не неодим. Область образования твердых растворов в системе $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ оказалась достаточно широкой, $0.07 \leq x \leq 0.5$ для составов $\text{Nd}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{W}_{2x}\text{O}_9$. 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.

Что касается вольфраматов $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), то поля их кристаллизации в тройных системах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ невелики. Наиболее широкое поле стабильности было обнаружено у соединения $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($0.9 \leq x \leq 1$ на линии $\text{La}_{2-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Mo}_{2-2x}\text{W}_{2x}\text{O}_9$, $0.8 \leq x \leq 1$ на линии $\text{Nd}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{W}_{2x}\text{O}_9$). При переходе от Nd к Sm и Gd поле стабильности уменьшается, для вольфрамата $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ твердые растворы не были обнаружены (**Рис. 6.9**).

6.1.2. Монокристаллы

Соединение $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ плавится инконгруэнтно при температурах 1350 – 1400 °С и в бинарной системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ имеет узкое поле кристаллизации, составляющее 3 – 4 мол.% по данным [268] и 10 мол.% по данным [84]. Выращивание монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ проводилось спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве из нестехиометрической смеси реактивов 29 мол.% $\text{La}_2\text{O}_3 + 71$ мол.% MoO_3 либо 31 мол.% $\text{Pr}_2\text{O}_3 + 69$ мол.% MoO_3 . Составы для выращивания допированных монокристаллов приведены в **Табл. 6.3**. Для приготовления шихты использовались реактивы La_2O_3 , Pr_6O_{11} , MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , V_2O_5 , CaCO_3 , ZnO чистоты 99.9%. Смеси указанных реактивов тщательно перемешивали и помещали в корундовые или платиновые тигли. Тигли помещали в силитовую печь, где нагревали до 1200 °С и выдерживали при этой температуре в течение суток. Затем тигли охлаждали до 1020 °С со скоростью 1 град./час. Далее расплав сливали, а тигли с кристаллами либо охлаждали вместе с печью до комнатной температуры со скоростью 50 град./час, либо вынимали из печи и закаливали на воздухе. От остатков растворителя монокристаллы освобождали механическим способом. Порошковые рентгеновские дифрактограммы ряда монокристаллов приведены на **Рис. 6.10**.

Таблица 6.3. Состав исходных расплавов при выращивании допированных монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, состав монокристаллов по данным химического анализа или рентгеновской дифракции, параметр элементарной ячейки a .

Состав расплава, мол.%			Состав кристаллов	a , Å
La_2O_3	MoO_3	Примесь		
29	71	2 CaO	$\text{La}_{1.96}\text{Ca}_{0.04}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$	7.156
29	71	2 Bi_2O_3	$\text{La}_{1.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Mo}_2\text{O}_9$	7.166
29	71	8 Bi_2O_3	$\text{La}_{1.92}\text{Bi}_{0.18}\text{Mo}_2\text{O}_9$	7.170
29	71	1 WO_3	$\text{La}_2\text{Mo}_{1.92}\text{W}_{0.08}\text{O}_9$	7.158
29	71	2 WO_3	$\text{La}_2\text{Mo}_{1.84}\text{W}_{0.16}\text{O}_9$	7.158
29	71	0.25 Nb_2O_5	$\text{La}_2\text{Mo}_{1.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{9-\delta}$	7.159
29	71	1 ZnO	$\text{La}_2\text{Mo}_{1.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{9-\delta}$	7.160
29	71	1 V_2O_5	$\text{La}_2\text{Mo}_{1.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_{9-\delta}$	7.154
29	71	2 V_2O_5	$\text{La}_2\text{Mo}_{1.78}\text{V}_{0.22}\text{O}_{9-\delta}$	7.138
33	67	4 V_2O_5	$\text{La}_2\text{Mo}_{1.64}\text{V}_{0.36}\text{O}_{9-\delta}$	7.127
31	69	2 Sb_2O_3	$\text{La}_2\text{Mo}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{9-\delta}$	7.160

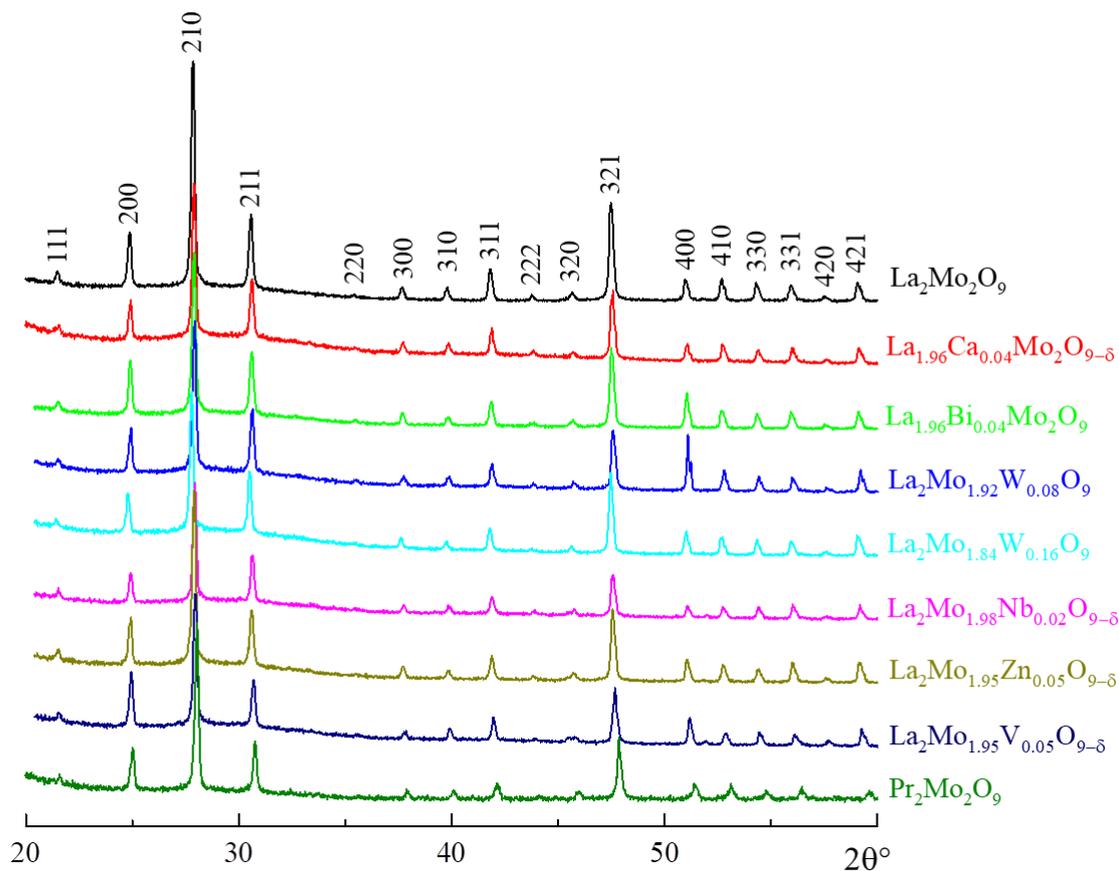


Рисунок 6.10. Порошковые рентгеновские дифрактограммы монокристаллов семейства $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Обозначены индексы Миллера рентгеновских рефлексов, рассчитанные для кубической симметрии с пр. гр. $P2_13$.

Полученные по указанной методике монокристаллы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ были прозрачными, имели желтоватую окраску. Кристаллы были слабо огранены и часто росли шарообразными, либо в форме дендритов (**Рис. 6.11**). В случае наличия небольшого градиента температур на поверхности расплава формировалась пластина, состоящая из крупных кристаллитов, которая после охлаждения легко раскалывалась на составляющие ее монокристаллы, что позволило получить крупные образцы размерами более 1 мм (**Рис. 6.11**). Монокристаллы $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (**Рис. 6.12**) также были слабо огранены и окрашены зеленым, что свидетельствует о преобладании в структуре трехвалентного празеодима. Размеры монокристаллов составили 1 – 2 мм. Параметры элементарной ячейки составили $7.155 \pm 0.001 \text{ \AA}$ для $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $7.09 \pm 0.01 \text{ \AA}$ для $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Экспериментально измеренная плотность монокристаллов составила $5.52 \pm 0.01 \text{ г/см}^3$ для $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $5.67 \pm 0.05 \text{ г/см}^3$ для $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

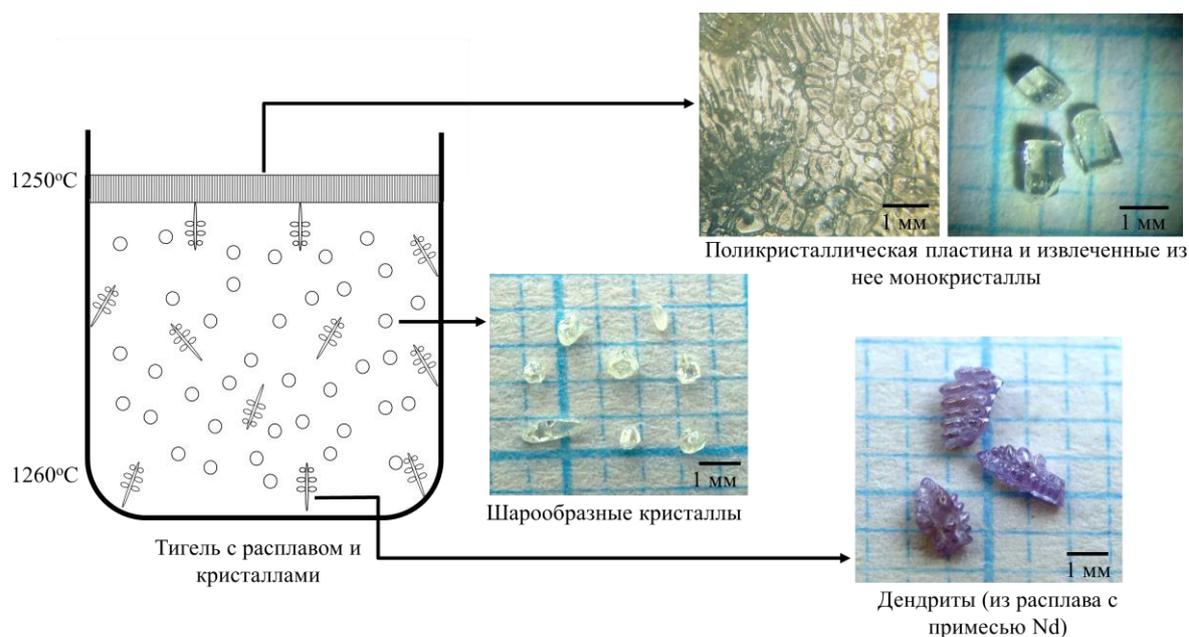


Рисунок 6.11. Формы роста монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.



Рисунок 6.12. Фотография монокристаллов $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ под светодиодной лампой (5600 К).

6.1.3. Параметры элементарной ячейки

Параметры элементарной ячейки соединений со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в большинстве случаев меняются в соответствии с размером замещающего катиона, возрастают при добавлении катиона большего радиуса и уменьшаются при добавлении более мелких атомов (Рис. 6.13, 6.14, Табл. 6.3). Для большинства серий твердых растворов хорошо выполняется правило Vegard, с небольшим отклонением от линейного закона при высоких концентрациях примеси. И только в твердых растворах с празеодимом ($\text{La}_{2-2x}\text{Pr}_{2x}\text{Mo}_{2-2x}\text{W}_{2x}\text{O}_9$, $\text{La}_{2-2x}\text{Pr}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{Pr}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{W}_{2x}\text{O}_9$) параметры элементарной ячейки изменяются нелинейно при изменении концентрации примеси (Рис. 6.14а) с выраженным максимумом при $x = 0.2$. Последнее может быть связано с возможностью празеодима менять валентность с Pr^{+3} на Pr^{+4} , что соответственно сказывается на ионном радиусе и может вызвать нелинейное изменение параметров элементарной ячейки.

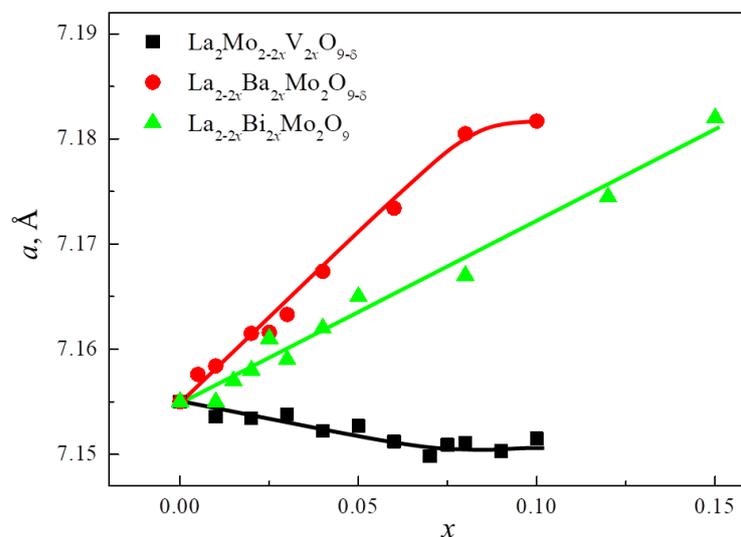


Рисунок 6.13. Параметры элементарной ячейки твердых растворов $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{V}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$, $\text{La}_{2-2x}\text{Ba}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ и $\text{La}_{2-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$.

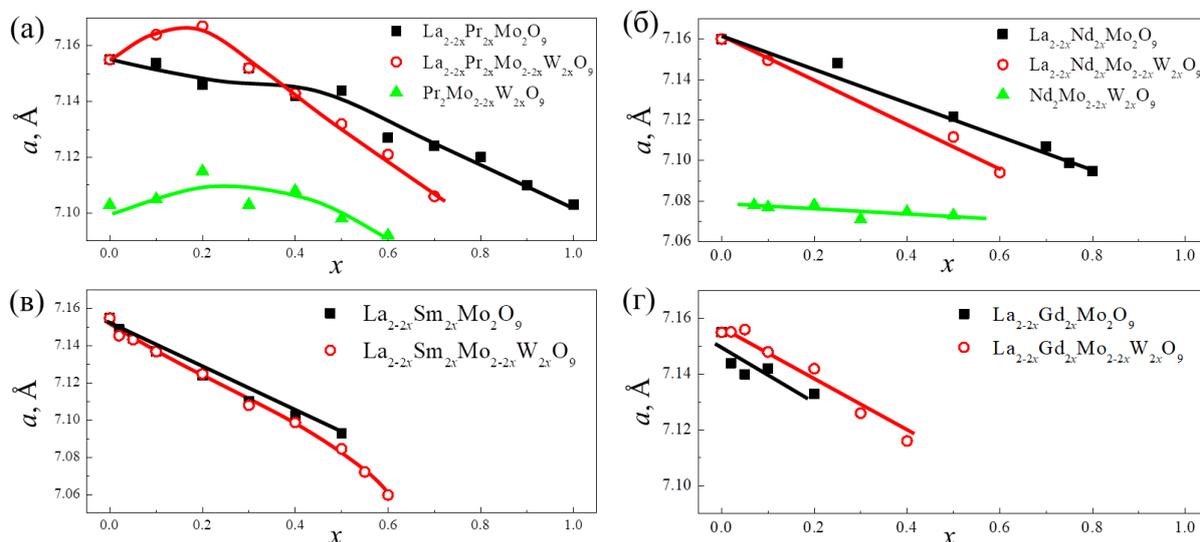


Рисунок 6.14. Параметры элементарной ячейки твердых растворов в тройных системах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$).

6.2. Полиморфизм соединений со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

6.2.1. Полиморфизм $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Полиморфизм беспримесных соединений $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ был исследован оптическим методом (высокотемпературный поляризационный микроскоп, на монокристаллах) и методом дифференциальной сканирующей калориметрии (на монокристаллах и поликристаллических образцах).

Порошковые рентгеновские дифрактограммы монокристаллов и керамики $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ могут быть проиндексированы в рамках кубической сингонии с пр.гр. $P2_13$ (Рис. 6.10). Однако оптические исследования монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в поляризованном свете показали, что в зависимости от скорости охлаждения кристаллов после их выращивания, кристаллы ведут

себя по-разному. Так монокристаллы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, охлажденные закалкой от температур близких к $1020\text{ }^\circ\text{C}$, действительно оказались оптически изотропными, о чем свидетельствует отсутствие погасаний кристаллов при их исследовании с помощью поляризационного микроскопа. Монокристаллы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, охлажденные от $1020\text{ }^\circ\text{C}$ медленно, со скоростью 50 град./час , оказались разбиты на домены, имеющие вид взаимно перпендикулярных темных и светлых штрихов и полос (**Рис. 6.15а**). Подобное поведение свидетельствует о том, что симметрия медленно охлажденных монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в действительности ниже кубической и что в кристаллах должен присутствовать фазовый переход. В работах [92, 93] было показано, что реальная симметрия медленно охлажденных монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ моноклиная, с пространственной группой $P2_1$.

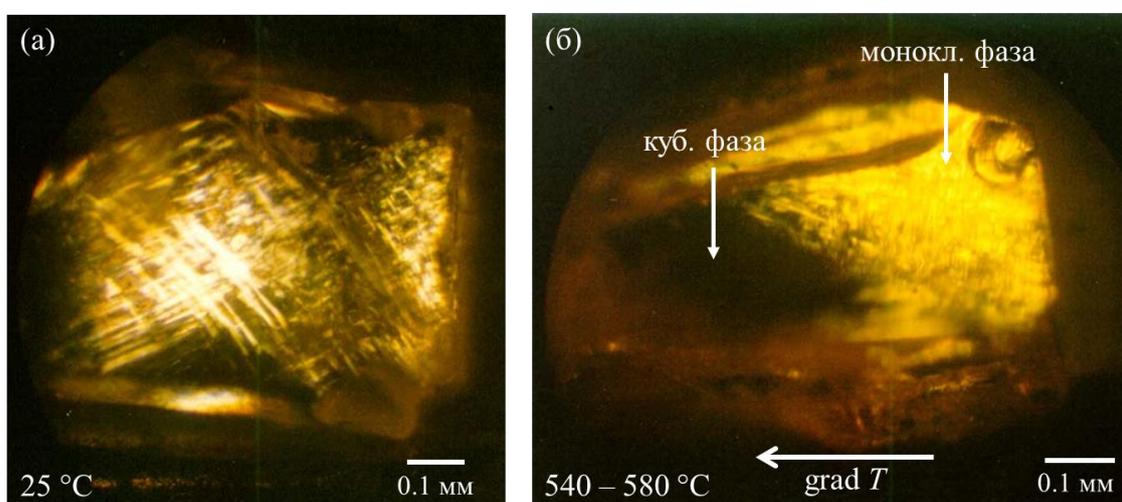


Рисунок 6.15. Микрофотографии монокристалла $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в поляризованном свете (а) при комнатной температуре (хорошо видна доменная структура монокристаллов); (б) при градиенте температур, вблизи температуры фазового перехода (видна граница фазового перехода, темное поле соответствует высокотемпературной кубической фазе, светлое – низкотемпературной моноклиной фазе).

Далее мы будем обозначать высокотемпературную кубическую фазу $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ символом β , низкотемпературную моноклиную фазу символом α . Кубическую фазу, полученную для $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ методом закалки, мы будем обозначать как β_1 . Как будет показано далее, несмотря на сходство симметрии, структура физические свойства фаз β и β_1 отличаются.

Нагрев оптически анизотропных моноклиных монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ до температур, близких к $550\text{ }^\circ\text{C}$ в камере высокотемпературного микроскопа приводит к фазовому переходу из моноклиной фазы α в кубическую фазу β , что проявляется в исчезновении доменной структуры. При температурах выше $600\text{ }^\circ\text{C}$ кристаллы становятся оптически изотропными. На **Рис. 6.15б** можно видеть границу между анизотропной

(моноклинной) и изотропной (кубической) фазами у монокристалла $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, нагретого до температуры фазового перехода.

При исследовании оптически изотропных кубических кристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в камере высокотемпературного поляризационного микроскопа было обнаружено, что их нагрев до температуры близкой к 400 – 450 °С приводит к появлению в кристаллах доменной структуры. Кристаллы становятся оптически анизотропными, что свидетельствует о переходе из низкотемпературной кубической фазы (β_1) в более высокотемпературную моноклинную фазу α . Фазовый переход $\beta_1 \rightarrow \alpha$ является необратимым, при охлаждении кристаллов фаза β_1 не восстанавливается. Дальнейший нагрев моноклинных монокристаллов до температур выше 550 °С приводит к описанному в предыдущем параграфе фазовому переходу $\alpha \rightarrow \beta$ и исчезновению доменной структуры. При быстром охлаждении монокристаллов из высокотемпературной кубической фазы до комнатной температуры они остаются оптически изотропными, при медленном охлаждении после фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha$ в них наблюдается оптическая анизотропия и доменная структура (**Рис. 6.15а**). При промежуточных скоростях охлаждения (~ 10 град./мин) в кристаллах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ при комнатной температуре могут наблюдаться одновременно изотропные и анизотропные участки, что говорит о наличии в кристалле одновременно двух фаз ($\beta_1 + \alpha$).

Существование сложного полиморфизма $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, зависящего от температурной предыстории, подтверждается и калориметрическими исследованиями. На **Рис. 6.16** приведены кривые калориметрии монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, охлажденных закалкой, а также поликристаллического образца $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, охлажденного после синтеза со скоростью 5 град./мин. На кривых калориметрии нагрева и охлаждения поликристаллического образца наблюдается интенсивный пик (при нагреве: вблизи 570 °С эндотермический; при охлаждении: вблизи 540 °С, экзотермический), связанный с обратимым фазовым переходом между высокотемпературной кубической фазой β и низкотемпературной моноклинной фазой α , который сопровождается заметным температурным гистерезисом, достигающим 30 градусов. В случае монокристаллов, охлажденных закалкой, на кривой калориметрии при первом нагреве наблюдаются две эндотермические аномалии, вблизи 430 и 550 °С. При повторном нагреве монокристаллов аномалия 430 °С практически полностью исчезает. Сравнение с результатами оптических исследований позволило интерпретировать аномалию при 430 °С как необратимый фазовый переход $\beta_1 \rightarrow \alpha$, а аномалию при 550 °С как переход $\alpha \rightarrow \beta$. Наличие калориметрических аномалий при данных структурных переходах позволяет определить их как фазовые переходы первого рода. Отметим, что температура фазового перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$ (550 °С при нагреве, 500 °С при охлаждении) для монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ниже, чем для

поликристаллических образцов, а область гистерезиса шире. При охлаждении в кристаллах наблюдается размытие и уменьшение интенсивности экзотермического пика фазового перехода по сравнению с керамикой. Эти данные свидетельствуют о том, что, по-видимому, фазовый переход в монокристаллах происходит затрудненно, что возможно является следствием вхождения в кристаллы при росте некоторого количества примесей из атмосферы или их материала тигля. Оптические исследования монокристаллов после калориметрических исследований показали, что при комнатной температуре в них сосуществуют одновременно оптически изотропная кубическая фаза и оптически анизотропная моноклинная фаза.

Уменьшение скорости нагрева и охлаждения монокристаллов до 1 – 5 град./мин. $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ приводят к исчезновению калориметрической аномалии, связанной с фазовым переходом $\beta_1 \rightarrow \alpha$ (Рис. 6.17). По данным оптических исследований монокристаллы, охлажденные с такими скоростями, при комнатной температуре являются оптически изотропными, без видимых участков, соответствующих кубической фазе β_1 . Температура фазового перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$ незначительно возрастает при уменьшении скорости нагрева и охлаждения, а величина температурного гистерезиса понижается.

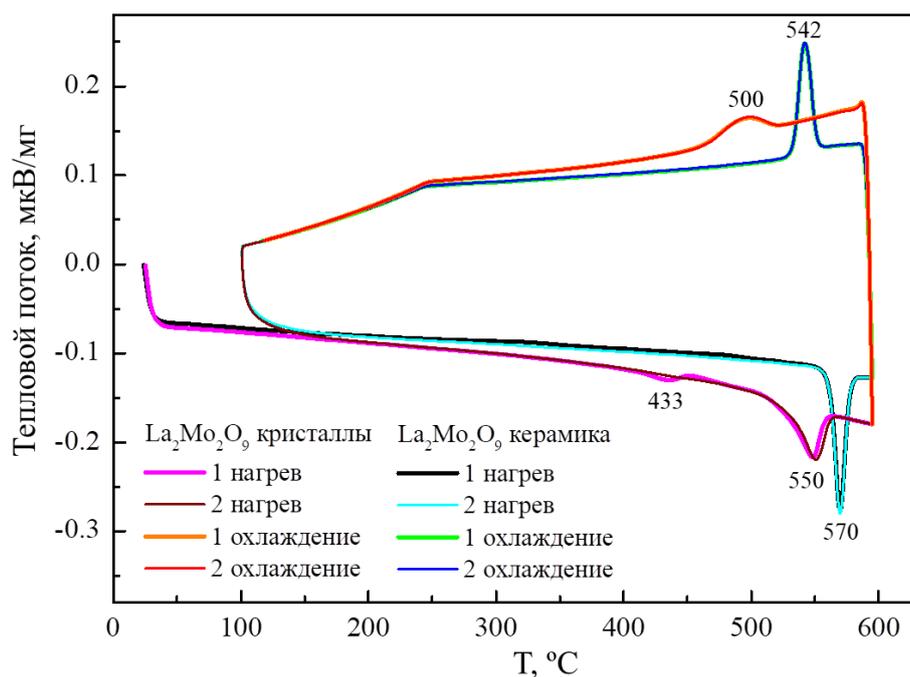


Рисунок 6.16. Сравнение кривых ДСК керамики $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (охлаждение от температуры синтеза со скоростью 5 град./мин) и монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (охлаждение закалкой). Измерения проведены при скорости нагрева и охлаждения 10 град./мин. при циклировании (2 последовательных цикла нагрев/охлаждение). Отмечены температуры фазовых переходов [°C]. Изгиб на кривых охлаждения при 250 °C является особенностью калориметра NETZSCH DSC204F1 и не имеет отношения к исследованным образцам.

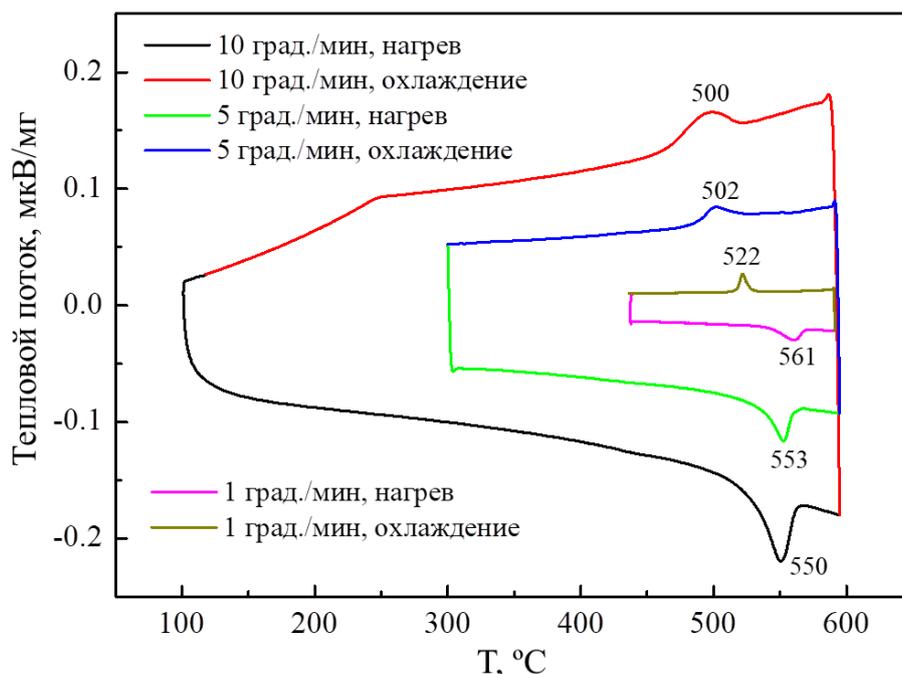


Рисунок 6.17. Сравнение кривых ДСК монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ при скоростях 1, 5 и 10 град./мин. Измерения проведены при циклировании (2 последовательных цикла нагрев/охлаждение), на рисунке показан 2 цикл нагрев/охлаждение, при котором образец достигает равновесия и не зависит от температурной предыстории после синтеза. Отмечены температуры фазовых переходов [°C]. Изгиб на кривых охлаждения при 250 °C является особенностью калориметра NETZSCH DSC204F1 и не имеет отношения к исследованным образцам.

Таким образом, исследования показали, что в кристаллах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ наблюдается сложный полиморфизм, зависящий от температурной предыстории образца, от условий его нагрева и охлаждения. Фазовое поведение монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ наиболее удобно изобразить следующей схемой (**Рис. 6.18**):

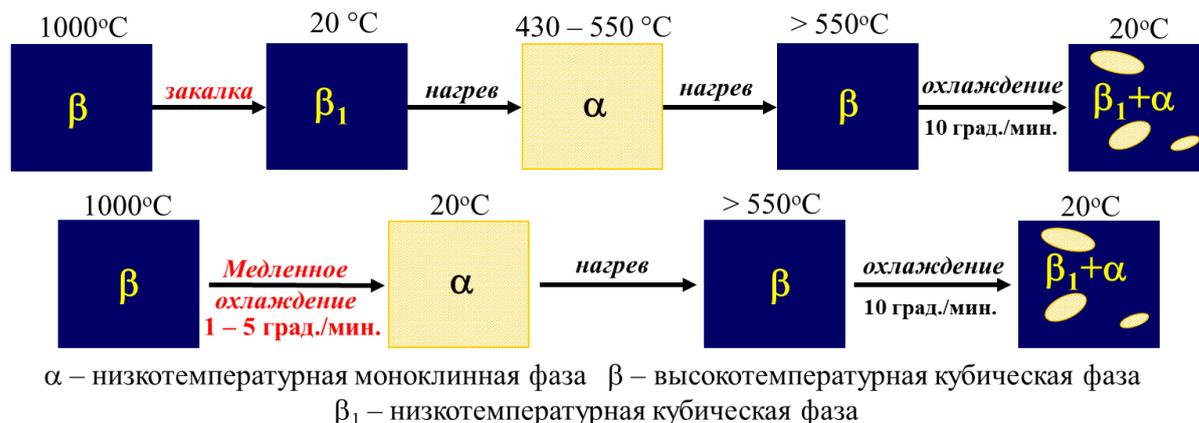


Рисунок 6.18. Последовательность фазовых переходов в кристаллах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в зависимости от скорости охлаждения.

Фаза β_1 в кристаллах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, по-видимому, является метастабильной и рекомбинирует в менее симметричную фазу при нагреве. Отметим, что аналогичная картина наблюдалась при стабилизации высокотемпературной кубической фазы висмутсодержащих соединений, исследованных в **Главе 3**. Также о метастабильности свидетельствует тот факт, что кубические монокристаллы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, охлажденные методом закалки, становились моноклинными по прошествии нескольких лет их хранения при комнатной температуре.

Сложный полиморфизм монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, по-видимому, является следствием его атомного строения. По данным работы [93] в элементарной ячейке моноклинной фазы содержится 312 кристаллографически независимых позиций атомов (48 катионов лантана, 48 катионов молибдена и 216 анионов кислорода), тогда как в элементарной ячейке кубической фазы β имеется только 3 кристаллографически независимых позиции атомов кислорода, две молибдена и две лантана [92]. Необходимость реализации сложного упорядочения атомов в моноклинной фазе затрудняет фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$, и при быстром охлаждении или закалке кубическая фаза сохраняется при комнатной температуре в качестве метастабильной. При нагреве такого образца до 450 °С атомам структуры сообщается дополнительная энергия, которая уходит на упорядочение атомов и формирование моноклинной фазы в области 450 – 550 °С.

По данным структурных исследований [274] строение кубической фазы β_1 отличается от фазы β расщеплением позиций La и Mo в элементарной ячейке, а также расщеплением одной из трех позиций атомов кислорода (O1), таким образом можно охарактеризовать структуру фазы β_1 как частично упорядоченную, но все-таки сохраняющую кубическую симметрию промежуточную фазу между полностью разупорядоченной кубической фазой β и полностью упорядоченной моноклинной фазой α .

6.2.2. Полиморфизм $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Оптические исследования монокристаллов $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ показали, что эти кристаллы являются при комнатной температуре анизотропными с доменной структурой, менее выраженной, чем у кристаллов с лантаном (**Рис. 6.19**). Учитывая близкие рентгеновские дифрактограммы (**Рис. 6.10**), мы можем предполагать для низкотемпературной фазы $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ моноклинную пространственную группу $P2_1$. Нагрев и охлаждение монокристаллов в камере высокотемпературного микроскопа показало существование обратимого фазового перехода между низкотемпературной анизотропной фазой $\alpha\text{-Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и высокотемпературной изотропной фазой $\beta\text{-Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

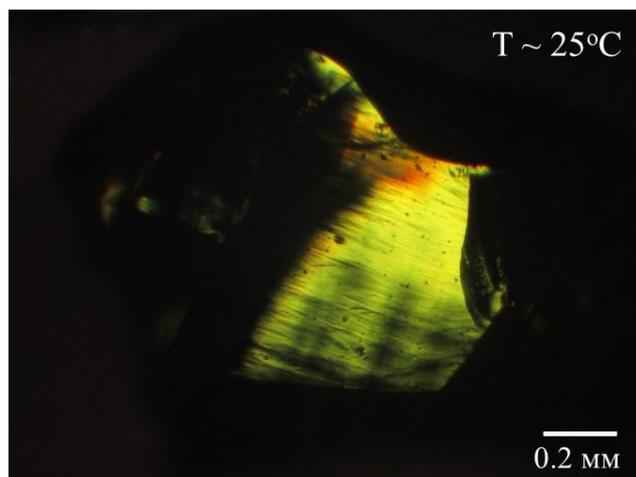


Рисунок 6.19. Микрофотография монокристалла $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в поляризованном свете.

Тем не менее, термическое поведение образцов $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, несколько отличаются от лантанового аналога. На **Рис. 6.20** приведены кривые калориметрии поликристаллического образца $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, измеренные при нагреве и охлаждении в области 30 – 1250 °С. Высокотемпературный эндотермический пик при 1210 °С соответствует плавлению $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (образец плавится инконгруэнтно, о чем свидетельствует несоответствие пиков плавления и кристаллизации при нагреве и охлаждении). При нагреве в области 520 – 530 °С у $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ наблюдается фазовый переход первого рода из моноклинной в кубическую фазу, аналогичный переходу $\alpha \rightarrow \beta$ $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. В области 800 – 1000 °С на кривой ДСК наблюдается размытая эндотермическая аномалия, которая, как показали дальнейшие исследования, связана с термической нестабильностью $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, частичным разложением образца и его последующей рекомбинацией.

Как было показано в п. 6.1.1. поликристаллические образцы состава $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ успешно синтезируются при температурах обжига 1000 – 1050 °С. Однако было обнаружено, что при длительной выдержке синтезированных образцов $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в области 700 – 900 °С эти образцы растрескиваются. Рентгеновский анализ показал, что после обжига при 900 °С на порошковых дифрактограммах образцов помимо основной фазы $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ появляются рефлексы посторонних фаз (**Рис. 6.21а, кривая 1**). Если нагреть такой полуразложившийся образец в камере калориметра, то калориметрические кривые нагрева помимо аномалии, связанной со стандартным фазовым переходом $\alpha \rightarrow \beta$ (520 °С), будут содержать размытую экзотермическую аномалию при 700 – 800 °С в комбинации с интенсивным эндотермическим пиком при 890 °С (**Рис. 6.21б, кривая 1**). Можно предполагать, что экзотермический пик связан с дальнейшим образованием примесных фаз, а эндотермический пик связан с плавлением этих фаз, их растворением в керамике и рекомбинацией соединения $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. О том, что восстановление структуры действительно произошло, свидетельствует сравнение рентгеновских

дифрактограмм разложившегося при 900 °С образца $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (Рис. 6.21а, кривая 1) и того же образца после его нагрева до 1050 °С (Рис. 6.21а, кривая 2), где посторонние рефлексы уже не наблюдаются. Кривая калориметрии последнего образца (Рис. 6.21б, кривая 2) не отличается от обычной кривой калориметрии $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (Рис. 6.20), что также свидетельствует о восстановлении структуры соединения. Подобное явление не наблюдалось для соединения $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Таким образом, соединение $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ отличается от своего лантанового аналога некоторой нестабильностью. Однофазные моно- и поликристаллические образцы $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ можно получить при температурах 1000 – 1050 °С при условии охлаждения со скоростью не ниже 5 – 10 град./мин. Однако вследствие существования области нестабильности, при нагреве образцов до 700 – 900 °С происходит их растрескивание и ухудшение механических свойств, поэтому дальнейшие исследования физических свойств образцов $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ проводились при температурах ниже 700 °С.

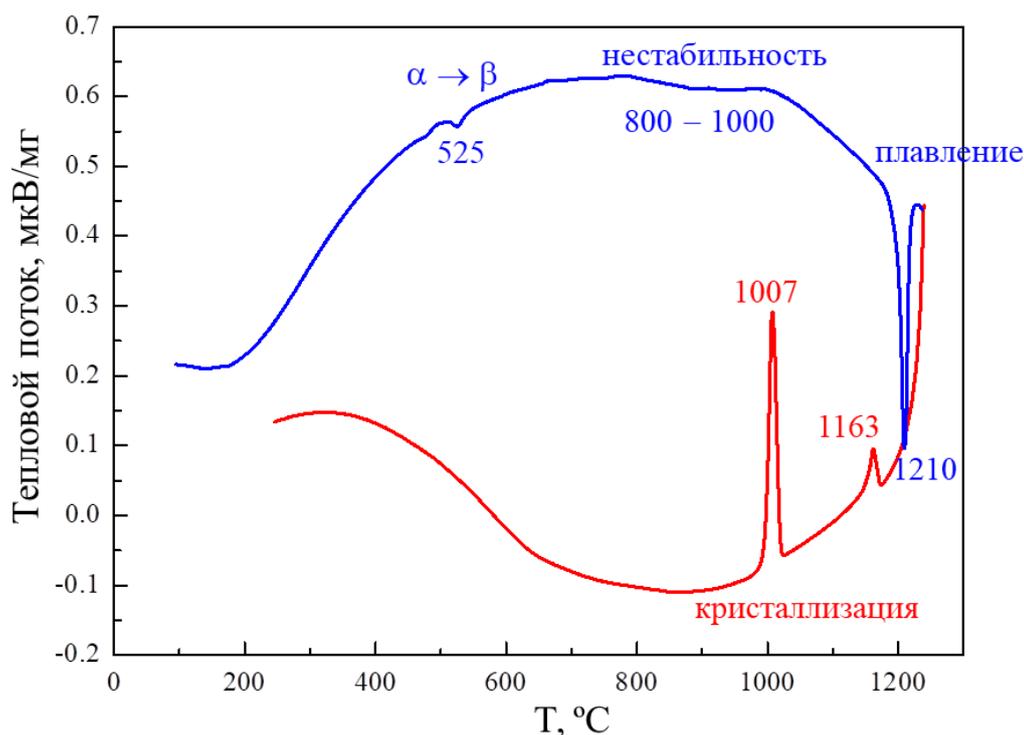


Рисунок 6.20. Кривые ДСК поликристаллического образца $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ при нагреве и охлаждении.

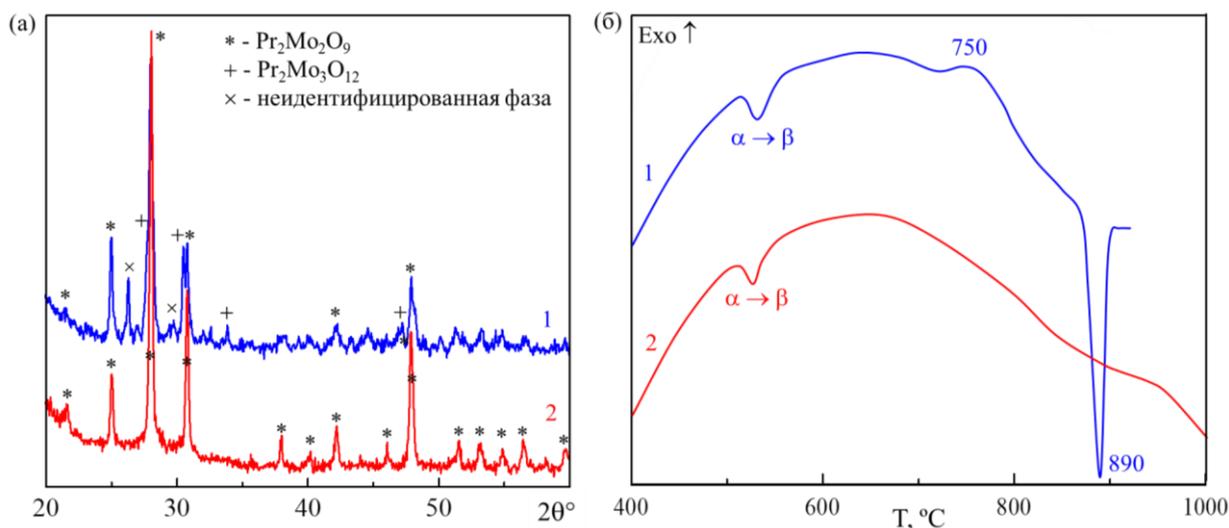


Рисунок 6.21. (а) Порошковые рентгеновские дифрактограммы и (б) кривые нагрева ДСК поликристаллического образца $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ после его обжига при $900\text{ }^\circ\text{C}$ (кривые 1а,б) и последующего обжига того же образца при $1050\text{ }^\circ\text{C}$ (кривые 2а,б).

6.2.3. Полиморфизм в двойных системах $\text{La}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Bi}, \text{Ba}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) и $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{Me}'_{2x}\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{Me}' = \text{W}, \text{V}, \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Zn}$)

На **Рис. 6.22, 6.23** приведены кривые калориметрии монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, допированных различными примесями. Можно видеть, что калориметрические кривые при нагреве для большинства образцов содержат в себе две эндотермические аномалии вблизи $450\text{ }^\circ\text{C}$ и $550\text{ }^\circ\text{C}$. Эти аномалии можно, по аналогии с беспримесными монокристаллами $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, интерпретировать как фазовые переходы $\beta_1 \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \beta$ при нагреве. При охлаждении этих монокристаллов на кривых калориметрии наблюдается один размытый экзотермический пик в области $400 - 500\text{ }^\circ\text{C}$, который можно интерпретировать как переход $\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha$ или, возможно, как переход $\beta \rightarrow \beta_1$ в случае если количество примеси или скорость охлаждения слишком велики для образования моноклинной фазы.

Имеются также монокристаллы ($\text{La}_{1.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{La}_2\text{Mo}_{1.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_{9-\delta}$, $\text{La}_2\text{Mo}_{1.92}\text{W}_{0.08}\text{O}_9$, $\text{La}_2\text{Mo}_{1.84}\text{W}_{0.16}\text{O}_9$) где на кривых ДСК при нагреве и при охлаждении наблюдается единственный размытый эндотермический пик в области $400 - 500\text{ }^\circ\text{C}$, либо аномалий не наблюдается вообще (**Рис. 6.22д,е, Рис. 6.23**). В кристаллах с вольфрамом видимых аномалий на кривых калориметрии нет, но имеются эффекты на температурных зависимостях первой производной, свидетельствующие о том, что фазовые трансформации в кристаллах присутствуют, но их энергия очень мала. По данным оптических исследований, все монокристаллы, демонстрирующее описанное выше поведение являются оптически изотропными. Нагрев монокристаллов в камере высокотемпературного микроскопа показал, что при любых температурах они остаются оптически изотропными кубическими. Доменная

структура и оптическая анизотропия, характерные для моноклинной фазы α , в этих кристаллах не проявляются.

В ряде случаев наблюдается перераспределение интенсивности между двумя пиками ДСК в зависимости при повторении циклов нагрева и охлаждения (Рис. 6.16, Рис. 6.22а,в,г), что, по-видимому, связано с диффузией дефектов и их перераспределением в кристалле. Неравновесные собственные дефекты должны возникать в закаленных образцах, примесные дефекты появляются при допировании и их распределение при росте монокристаллов может быть изначально неравномерным. Но как показывают измерения калориметрии, 1 – 2 циклов нагрева/охлаждения со скоростью 10 град./мин. оказалось достаточно для достижения равновесия. Далее при исследовании поликристаллических образцов на рисунках приведены кривые ДСК, измеренные при втором цикле нагрева/охлаждения.

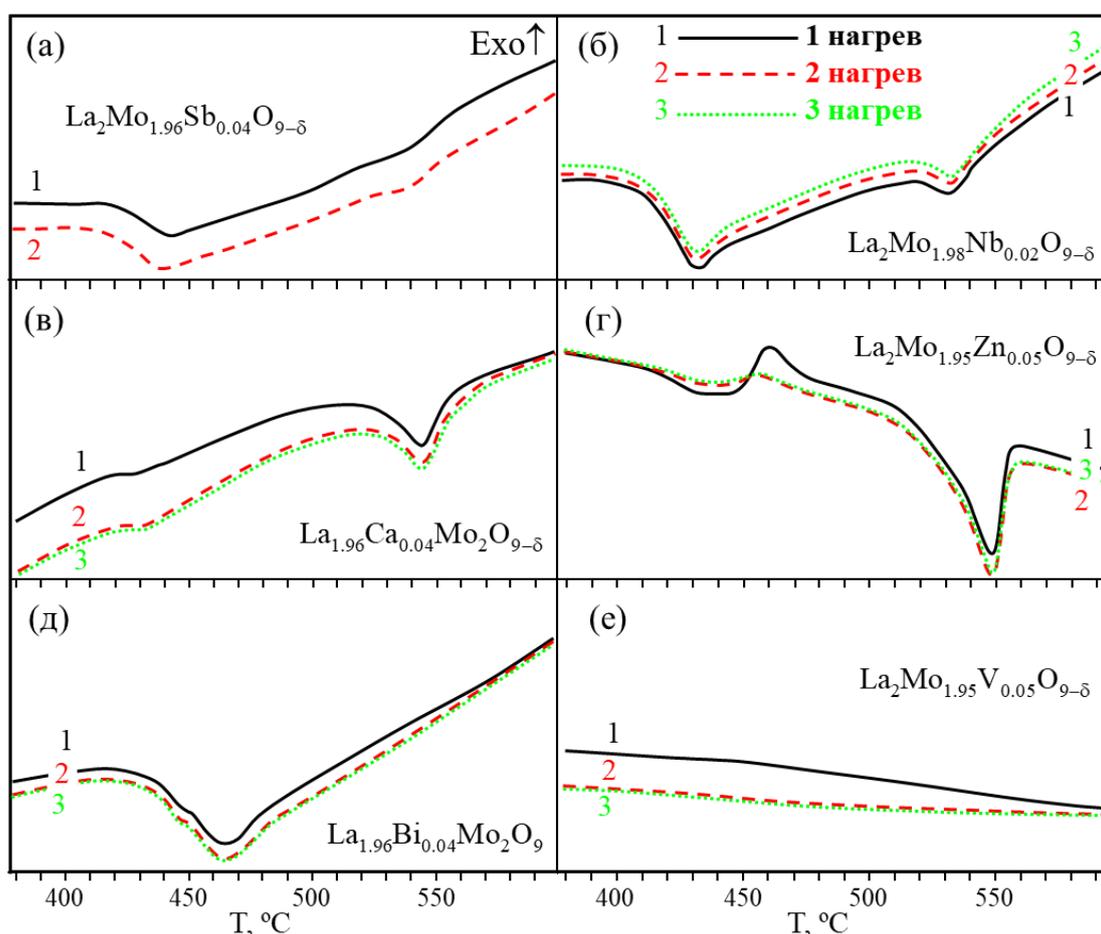


Рисунок 6.22. Кривые ДСК монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, допированные (а) Sb^{5+} , (б) Nb^{5+} , (в) Ca^{2+} , (г) Zn^{4+} , (д) Bi^{3+} , (е) V^{5+} , измеренные при нескольких циклах нагрева и охлаждения кристаллов со скоростью 10 град./мин.. Показаны кривые нагрева.

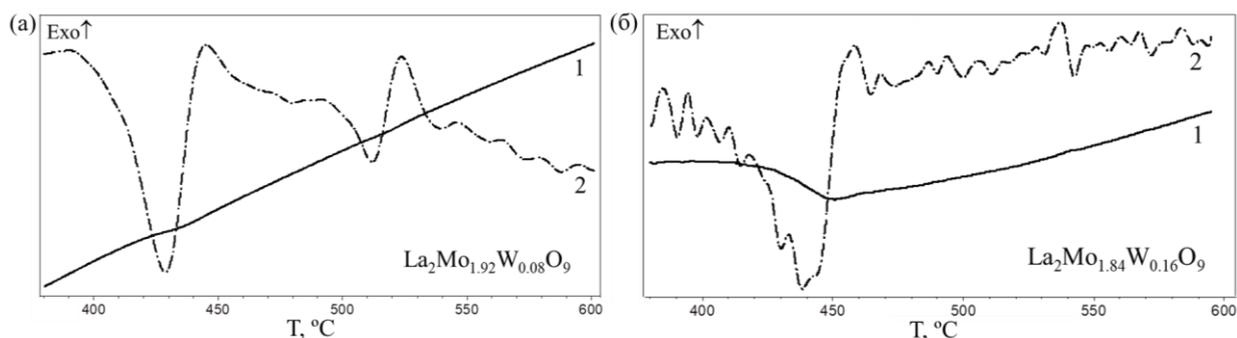


Рисунок 6.23. Данные калориметрии для монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, допированных вольфрамом. (1) Кривые ДСК, измеренные при нагреве; (2) Кривые первой производной сигнала ДСК, аномалии которых можно интерпретировать как фазовые переходы.

С целью прояснения природы аномалий на кривых калориметрии и детального исследования динамики фазовых переходов в зависимости от концентрации примеси были синтезированы серии поликристаллических образцов $\text{La}_{2-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{V}_{2x}\text{O}_{9-8}$ с замещением атомов в позициях лантана и молибдена. Соответствующие калориметрические кривые нагрева и охлаждения образцов приведены на **Рис. 6.24, 6.25**. Концентрационные зависимости температур фазовых переходов, более наглядно отражающие области существования различных фаз, приведены на **Рис. 6.26**.

На кривых калориметрии керамик $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_{1.98}\text{Bi}_{0.02}\text{Mo}_2\text{O}_9$ при нагреве и охлаждении наблюдается единственный интенсивный пик в области температур 500 – 580 °С, соответствующий фазовому переходу $\alpha \leftrightarrow \beta$. Отметим, что температура этого перехода понижается при введении примеси.

Для образцов с более высоким содержанием примеси ($\text{La}_{1.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{V}_{2x}\text{O}_{9-8}$, $x = 0.005 - 0.03$) наблюдается та же картина, что для большинства допированных монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$: две эндотермические аномалии в областях 450 и 500 – 550 °С при нагреве соответствуют фазовым переходам $\beta_1 \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \beta$. При увеличении концентрации примеси температура перехода $\beta_1 \rightarrow \alpha$ увеличивается, в то время как температура перехода $\alpha \rightarrow \beta$ уменьшается, соответственно уменьшается температурная область существования моноклинной фазы α . Также при увеличении концентрации примеси наблюдается заметное уменьшение интенсивности пика ДСК, отвечающего за переход $\alpha \rightarrow \beta$. Все это свидетельствует о том, что при повышении концентрации примеси в образце уменьшается количество моноклинной фазы α за счет того, что низкотемпературная кубическая фаза β_1 стабилизируется примесью. При охлаждении в указанных образцах наблюдается широкая размытая экзотермическая аномалия вблизи 450 °С. В соответствии со схемой на **Рис. 6.18** данная аномалия может быть интерпретирована как фазовый переход $\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha$ или $\beta \rightarrow \beta_1$.

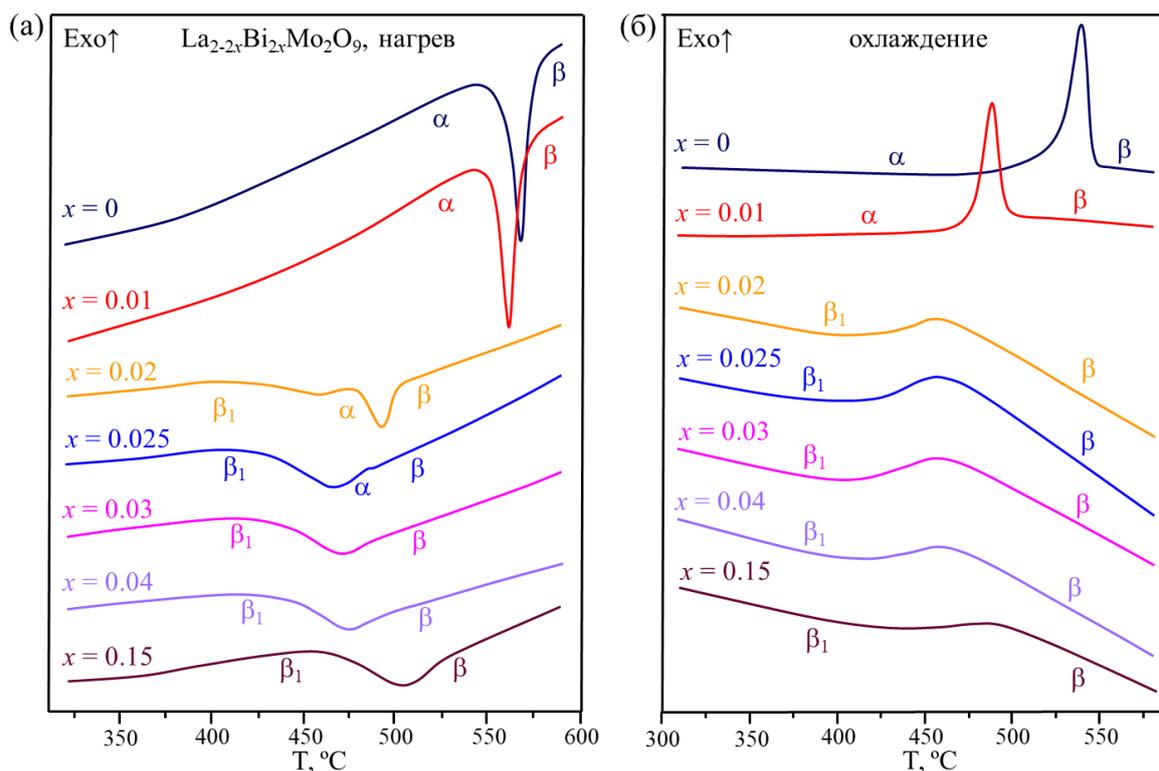


Рисунок 6.24. Кривые ДСК твердых растворов $\text{La}_{2-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$, измеренные при (а) нагреве и (б) охлаждении.

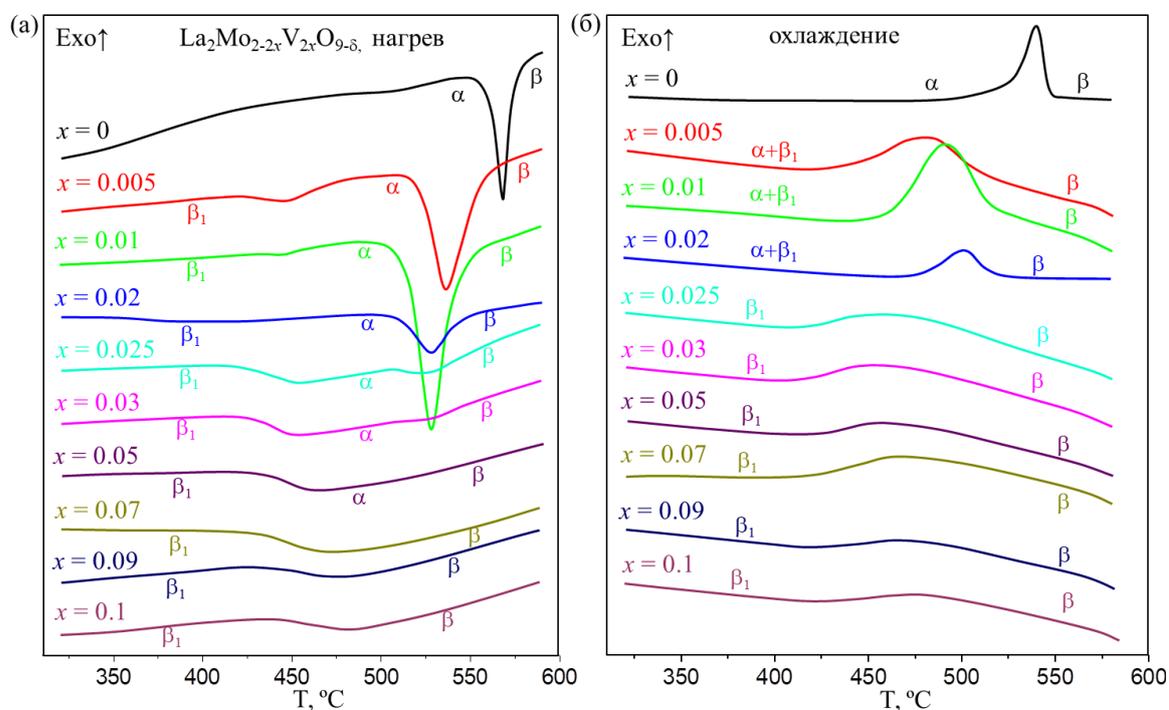


Рисунок 6.25. Кривые ДСК твердых растворов $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{V}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$, измеренные при (а) нагреве и (б) охлаждении.

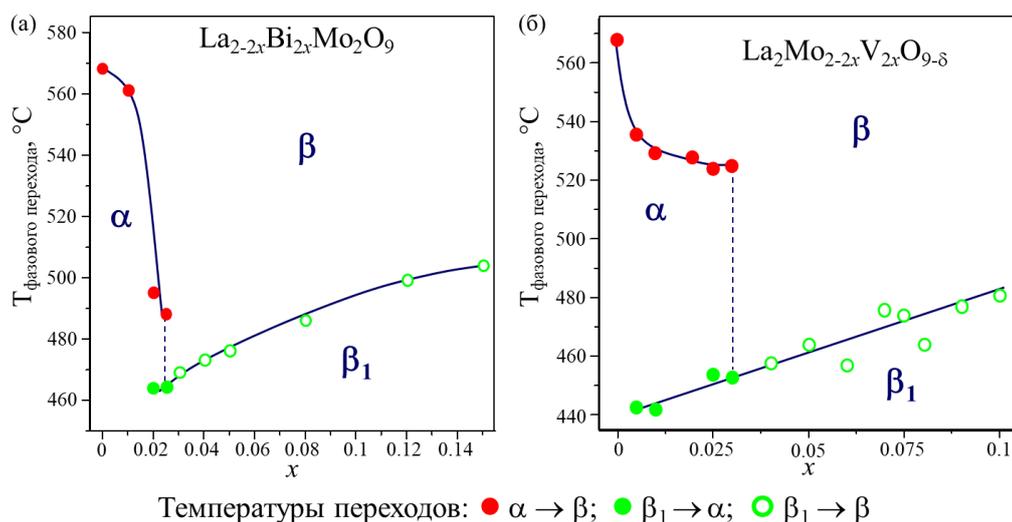


Рисунок 6.26. Концентрационные зависимости температур фазовых переходов твердых растворов (а) $\text{La}_{2-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$ и (б) $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{V}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$, построенные по кривым ДСК нагрева.

В составах $\text{La}_{2-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($x > 0.025$) и $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{V}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$ ($x \geq 0.05$) аномалия ДСК, связанная с фазовым переходом $\alpha \rightarrow \beta$ исчезает, что свидетельствует о подавлении этого перехода и полном исчезновении моноклинной фазы. При нагреве и при охлаждении на кривых ДСК остается единственная размытая эндотермическая аномалия в области 450 – 500 °С, температура которой при повышении концентрации примеси начинает заметно расти. Аналогичные кривые ДСК имеют описанные выше монокристаллы с Bi и W , которые по оптическим данным остаются кубическими вплоть до температуры плавления. Учитывая, тот факт, что моноклинная фаза в образцах не возникает, наблюдаемые на кривых ДСК калориметрические пики можно интерпретировать только как обратимый фазовый переход первого рода между высокотемпературной кубической фазой β и низкотемпературной кубической фазой β_1 . Несмотря на то, что в беспримесном $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ фаза β_1 рассматривалась только как метастабильный вариант высокотемпературной кубической фазы β , введение примесей вызывает стабилизацию фазы β_1 при температурах ниже 450 °С. Рентгеновские дифрактограммы допированных образцов не изменяются по сравнению с беспримесным $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, таким образом, кубические фазы β и β_1 близки по своей структуре в расположении тяжелых атомов. Тем не менее, структурных различий в них достаточно для того, чтобы переход из одной фазы в другую сопровождался поглощением либо излучением тепла, что зафиксировано данными калориметрии. Единственным легким атомом в соединении $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ является кислород, именно его перераспределение в структуре под действием температуры может быть ответственно за происхождение указанного фазового перехода. В работе [302] фазовый переход $\beta_1 \rightarrow \beta$ был назван переходом от статического к динамическому беспорядку атомов кислорода. Кроме этого, результаты работы [20А] показывают, что структура фазы β_1

несколько отличается от фазы β не только в упорядочении кислорода, но и в положении тяжелых атомов, что выражается в расщеплении позиций La и Mo и их смещении с оси третьего порядка кубической элементарной ячейки. Аналогичное поведение наблюдается в системе $\text{La}_{2-2x}\text{Ba}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ для гетеровалентного замещения лантана барием (Рис. 6.27). Исчезновение фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ и стабилизация фазы β_1 начинается уже при малых концентрациях примеси ($x = 0.01$). При повышении концентрации бария выше $x=0.01$ наблюдается постепенное увеличение температуры фазового перехода $\beta_1 \rightarrow \beta$. Перегиб на концентрационной зависимости температур фазовых переходов наблюдающийся при $x = 0.03 - 0.04$, не наблюдался при других типах допантов (Рис. 6.26). Можно полагать, что он вызван изменением механизма вхождения бария в структуру $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ при повышении концентрации примеси.

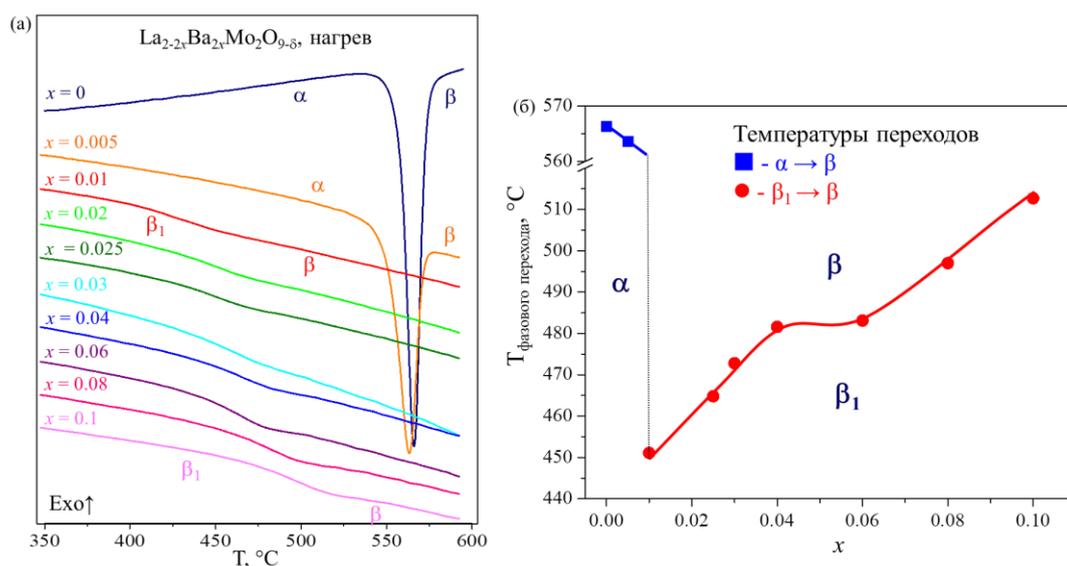


Рисунок 6.27. (а) Кривые ДСК твердых растворов $\text{La}_{2-2x}\text{Ba}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$, измеренные при нагреве и (б) построенные по этим кривым концентрационные зависимости температур фазовых переходов.

На Рис. 6.28 приведены кривые калориметрии поликристаллических образцов в системе $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{Sb}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$. Как и в случае допирования ванадием замещение молибдена сурьмой приводит к понижению температуры фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ и к подавлению интенсивности, связанного с ним пика ДСК. Однако окончательного подавления этого фазового перехода не наблюдается по причине узкой области твердых растворов $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{Sb}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$ ($x = 0 - 0.025$). Если сравнить кривые калориметрии составов $\text{La}_2\text{Mo}_{1.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_{9-\delta}$ (Рис 6.28) и $\text{La}_2\text{Mo}_{1.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_{9-\delta}$ становится очевидным их близкое поведение. Сравнение кривых калориметрии твердых растворов с другими примесями также показывает, что стабилизация кубической фазы в большей степени зависит от концентрации примеси в структуре, чем от типа замещающего элемента, его ионного радиуса, электроотрицательности, валентности или массы.

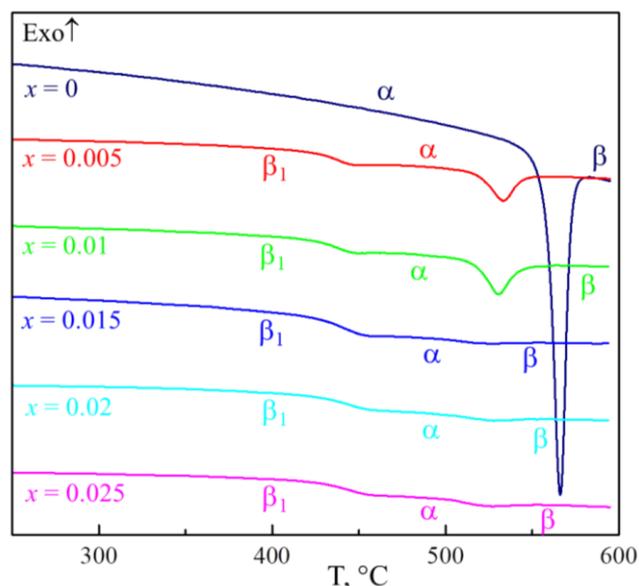


Рисунок 6.28. Кривые ДСК твердых растворов $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{Sb}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$, измеренные при нагреве.

Более явная зависимость стабилизации кубической фазы от ионного радиуса замещающего катиона наблюдалась у твердых растворов $\text{La}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), где лантан замещается щелочным катионом (**Рис. 6.29**). Так замещение лантана крупными катионами калия и рубидия ($R(\text{La}^{3+}) = 1.16 \text{ \AA}$, $R(\text{K}^+) = 1.51 \text{ \AA}$, $R(\text{Rb}^+) = 1.61 \text{ \AA}$ для КЧ = 8 [331]) приводит к исчезновению перехода $\alpha \rightarrow \beta$ уже при $x = 0.01 - 0.02$, в то время как примесь натрия, сравнимого по размерам с лантаном ($R(\text{Na}^+) = 1.18 \text{ \AA}$) не способствует стабилизации кубической фазы, по всей вероятности потому, что ионы натрия в силу своего близкого размера не вносят значительного беспорядка в структуру. Подавление фазового перехода не происходит и при допировании наиболее крупным из выбранных катионом цезия ($R(\text{Cs}^+) = 1.74 \text{ \AA}$) [331]. В данном случае, по-видимому, искажение структуры слишком велико для стабилизации кубической фазы при комнатной температуре.

Исследование структуры монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, допированных сурьмой или ванадием (в позиции молибдена) и висмутом (в позиции лантана) [275, 18A, 20A] показало, что независимо от того, в какой позиции в структуре находится замещающий катион, введение примесей приводит к одинаковым изменениям в кислородной подрешетке. При замещении происходит перераспределение валентных усилий аналогичное тому, что происходит в структуре при повышении температуры [273]. В результате создается более симметричное расположение атомов кислорода вокруг атомов молибдена, что приводит к увеличению степени беспорядка атомов кислорода в структуре и стабилизации кубической фазы.

Фазовые переходы $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta_1 \rightarrow \beta$ в твердых растворах на основе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ наблюдаются и при термомеханических измерениях (**Рис. 6.30**), где сопровождаются изгибами на кривой дилатометрии. Коэффициенты термического расширения низкотемпературных фаз α

и β_1 близки к $14 - 15 \times 10^{-6}$ 1/К и слабо зависят от типа и концентрации примеси. При переходе в высокотемпературную фазу β наблюдается возрастание коэффициента термического расширения до значений $20 - 22 \times 10^{-6}$ 1/К.

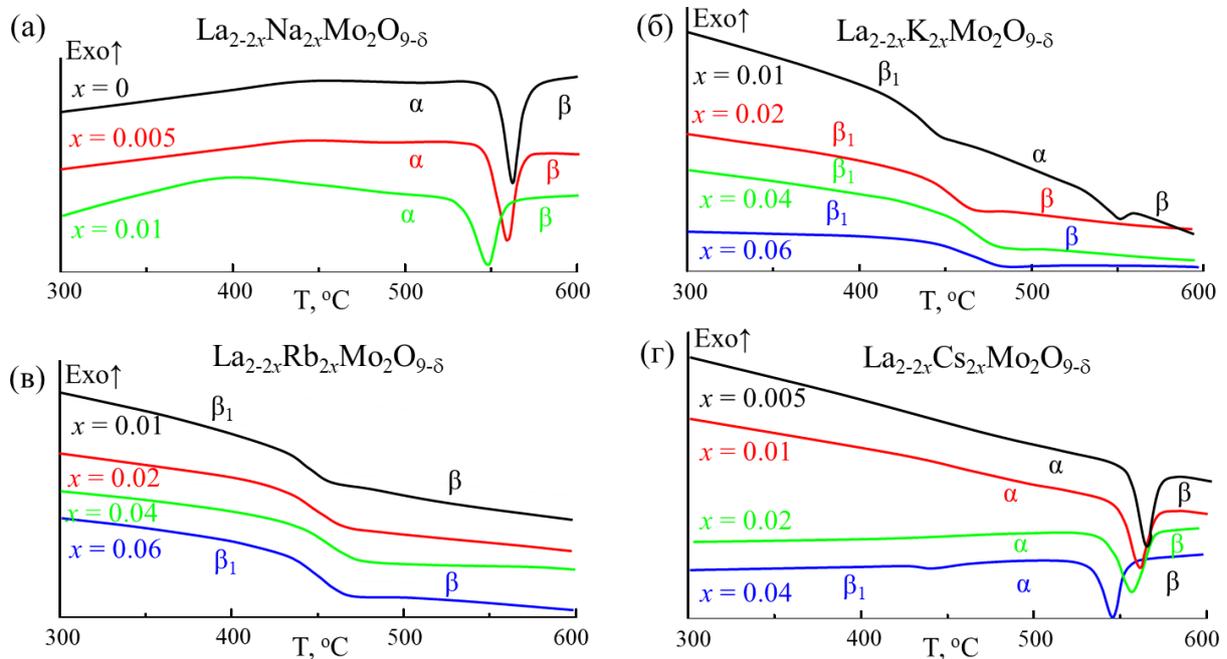


Рисунок 6.29. Кривые ДСК твердых растворов $\text{La}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$, измеренные в режиме нагрева. (а) $\text{Me} = \text{Na}$, (б) $\text{Me} = \text{K}$, (в) $\text{Me} = \text{Rb}$, (г) $\text{Me} = \text{Cs}$. Обозначены области существования фаз α , β и β_1 .

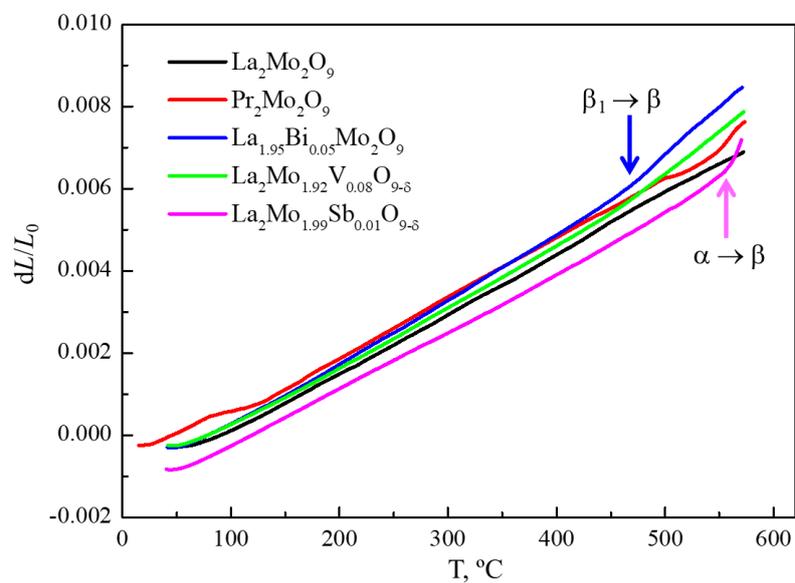


Рисунок 6.30. Кривые дилатометрии поликристаллических образцов со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, измеренные в режиме нагрева. Обозначены аномалии, связанные с фазовыми переходами $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta_1 \rightarrow \beta$.

6.2.4. Полиморфизм соединений со структурой $La_2Mo_2O_9$ в тройных системах $La_2Mo_2O_9 - Ln_2Mo_2O_9 - Ln_2W_2O_9$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Gd$)

Калориметрические кривые поликристаллических образцов в тройных системах $La_2Mo_2O_9 - Pr_2Mo_2O_9 - Pr_2W_2O_9$ приведены на **Рис. 6.31**. Можно видеть, что исчезновение фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$, стабилизация фазы β_1 и появление фазового перехода $\beta_1 \rightarrow \beta$ наблюдается для всех синтезированных в системе соединений за исключением составов в двойной системе $La_{2-2x}Pr_{2x}Mo_2O_9$. В этой системе наблюдается непрерывный ряд твердых растворов, частичное замещение лантана празеодимом в области концентраций $x = 0 - 0.3$ приводит к небольшому сдвигу перехода $\alpha \rightarrow \beta$ в область низких температур и постепенному уменьшению интенсивности, связанного с переходом эндотермического пика. При $x = 0.4 - 0.6$ в образцах наблюдается стабилизация кубической фазы β_1 при комнатной температуре и единственный переход $\beta_1 \rightarrow \beta$. При дальнейшем увеличении содержания празеодима до $x = 0.7$ эндотермический пик ДСК, соответствующий фазовому переходу $\alpha \rightarrow \beta$ вновь проявляется на калориметрических кривых вблизи $520^\circ C$, и при дальнейшем повышении содержания неодима его температура и интенсивность растут. Два фазовых перехода, $\beta_1 \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \beta$ наблюдались при нагреве образцов в двух областях концентраций $x = 0.2 - 0.3$ и $x = 0.7 - 0.9$. Кривые ДСК поликристаллических образцов в системе $La_2Mo_2O_9 - Nd_2Mo_2O_9 - Nd_2W_2O_9$ приведены на **Рис. 6.32**. Здесь также наблюдается стабилизация кубической структуры и появление единственного фазового перехода $\beta_1 \rightarrow \beta$, температура которого слабо меняется при замещении La на Nd и значительно возрастает, вплоть до $620^\circ C$ при замещении Mo на W.

Интересно, что замещение примесями приводит не только к стабилизации фазы β_1 , но и к стабилизации структуры $Pr_2Mo_2O_9$. Имеющаяся при $700 - 1000^\circ C$ область нестабильности беспримесного $Pr_2Mo_2O_9$ исчезает и не наблюдается методом ДСК даже при небольшом замещении Pr на La или Mo на W. Соединения $La_{0.2}Pr_{1.8}Mo_2O_9$ и $Pr_2Mo_{1.8}W_{0.2}O_9$ не разлагаются при нагреве и их длительной выдержке при температурах $800 - 1000^\circ C$. Аналогичная ситуация наблюдается в системе с Nd: состав $Nd_2Mo_2O_9$, который представляет собой смесь двух фаз $Nd_5Mo_3O_{16}$ и $Nd_2Mo_3O_{12}$, при добавлении некоторого количества примеси La или W (составы $La_{0.4}Nd_{1.6}Mo_2O_9$ и $Nd_2Mo_{1.86}W_{0.14}O_9$, **Рис. 6.9б**) трансформируется в соединение со структурой $La_2Mo_2O_9$ и не разлагается при нагреве вплоть до температуры его плавления. Термически нестабильными здесь оказались составы с минимальным содержанием примеси ($La_{0.2}Nd_{1.8}Mo_2O_9$ и $Nd_2Mo_{1.94}W_{0.06}O_9$, **Рис. 6.9б**), которые при комнатной температуре имели рентгеновскую дифрактограмму, относящуюся к структуре $La_2Mo_2O_9$ (**Рис. 6.6б,в**). Однако по данным ДСК в этих образцах вблизи $900^\circ C$, наблюдается плавление соединения $Nd_2Mo_3O_{12}$, таким образом, эти образцы не являются однофазными.

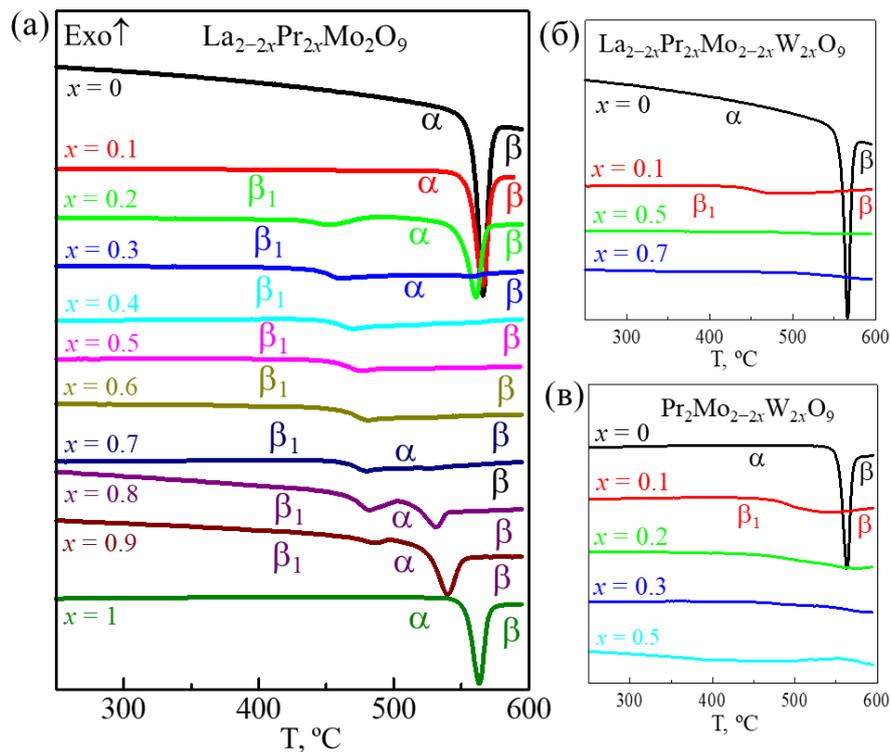


Рисунок 6.31. Кривые ДСК твердых растворов (а) $\text{La}_{2-2x}\text{Pr}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$, (б) $\text{La}_{2-2x}\text{Pr}_{2x}\text{Mo}_{2-2x}\text{W}_{2x}\text{O}_9$, (в) $\text{Pr}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{W}_{2x}\text{O}_9$ на границах тройной системы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$. Обозначены области существования фаз α , β и β_1 .

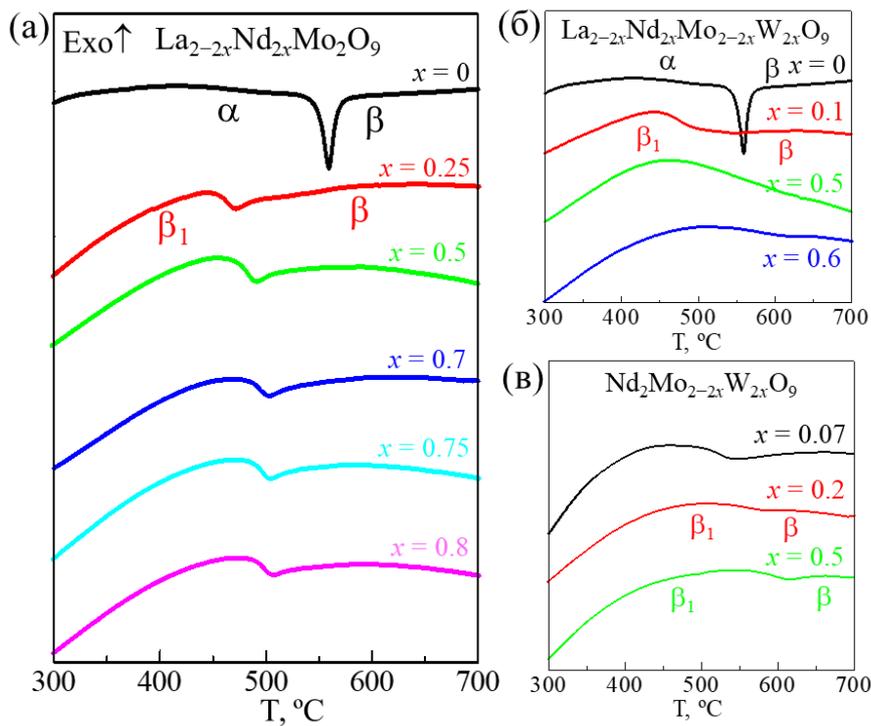


Рисунок 6.32. Кривые ДСК твердых растворов (а) $\text{La}_{2-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$, (б) $\text{La}_{2-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Mo}_{2-2x}\text{W}_{2x}\text{O}_9$, (в) $\text{Nd}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{W}_{2x}\text{O}_9$ на границах тройной системы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$. Обозначены области существования фаз α , β и β_1 .

На **Рис. 6.33, 6.34** приведены кривые ДСК поликристаллических образцов в тройных системах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$). Для твердых растворов в системе $\text{La}_{2-2x}\text{Ln}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$ фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ наблюдается при $x = 0 - 0.1$ для $\text{Ln} = \text{Sm}$ и $x = 0 - 0.02$ для $\text{Ln} = \text{Gd}$. Для всех остальных образцов в тройной системах наблюдается единственный фазовый переход $\beta_1 \rightarrow \beta$ и стабилизация кубической фазы при комнатной температуре, как это наблюдалось и в системах с празеодимом и неодимом.

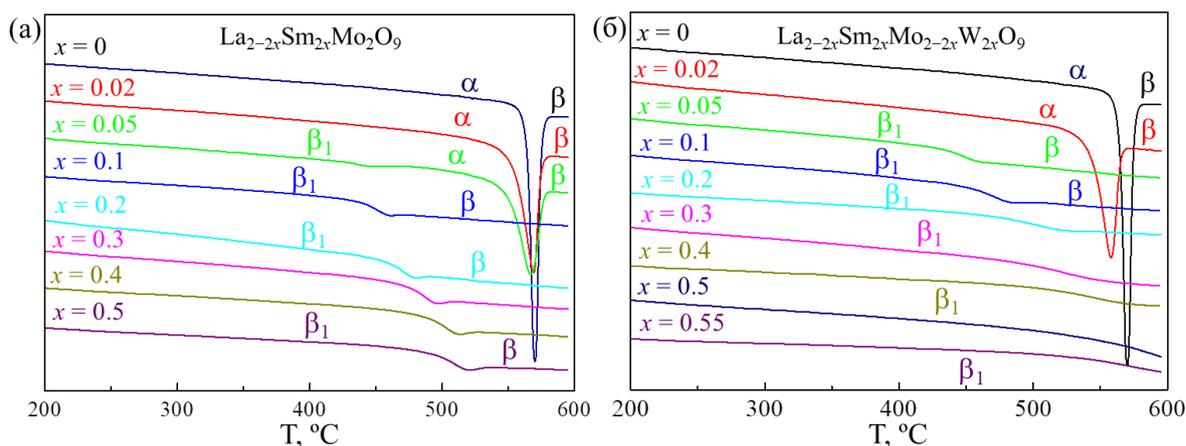


Рисунок 6.33. Кривые ДСК твердых растворов (а) $\text{La}_{2-2x}\text{Sm}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$, (б) $\text{La}_{2-2x}\text{Sm}_{2x}\text{Mo}_{2-2x}\text{W}_{2x}\text{O}_9$.

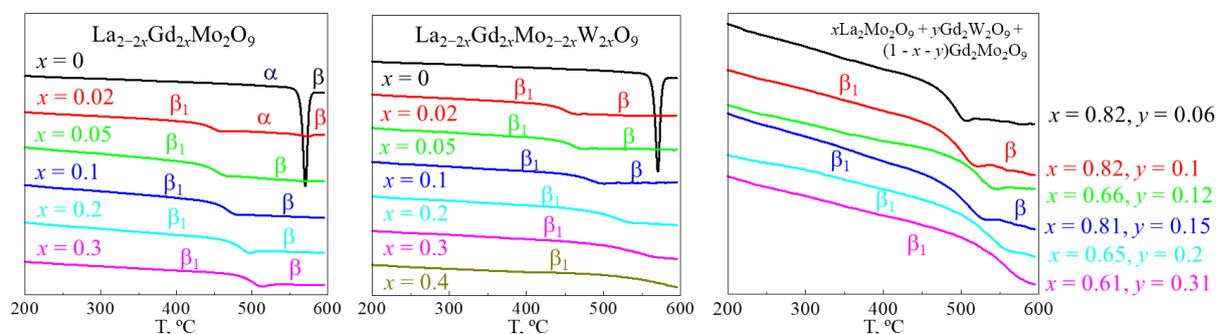


Рисунок 6.34. Кривые ДСК твердых растворов (а) $\text{La}_{2-2x}\text{Sm}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$, (б) $\text{La}_{2-2x}\text{Sm}_{2x}\text{Mo}_{2-2x}\text{W}_{2x}\text{O}_9$, (в) внутри тройной системы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$.

Сравнение концентрационных зависимости температур фазовых переходов в твердых растворах на границах тройных систем $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) приведено на **Рис. 6.35**. В большинстве случаев введение примесей приводило к уменьшению фазовой температуры перехода $\alpha \rightarrow \beta$ и увеличению температуры перехода $\beta_1 \rightarrow \beta$ при нагреве, т.е. к повышению степени стабильности частично упорядоченной фазы β_1 . Можно видеть общую тенденцию к более ранней стабилизации кубической фазы β_1 при уменьшении радиуса редкоземельного катиона Ln , что вероятно объясняется большей степенью беспорядка,

вносимого катионом, по размеру сильно отличающемся от La. В системах $La_{2-2x}Ln_{2x}Mo_{2-2x}W_{2x}O_9$ стабилизация кубической фазы происходит раньше, чем в системах $La_{2-2x}Ln_{2x}Mo_2O_9$, здесь может играть роль эффект содопирования двумя катионами, как это ранее наблюдалось в **Главе 3** при стабилизации кубической фазы Bi_2O_3 . Добавление вольфрама, по-видимому, также вносит значительную степень беспорядка в структуру, что проявляется не только в быстром подавлении фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$, но и в повышении температуры перехода $\beta_1 \rightarrow \beta$, заметно более высоком, чем для других исследованных в настоящей работе замещений (Bi, V, Ва, и пр.). В системе $Nd_2Mo_{2-2x}W_{2x}O_9$ все синтезированные твердые растворы при комнатной температуре имели кубическую симметрию β_1 , а температура перехода $\beta_1 \rightarrow \beta$ изменялась от 540 до 620 °С.

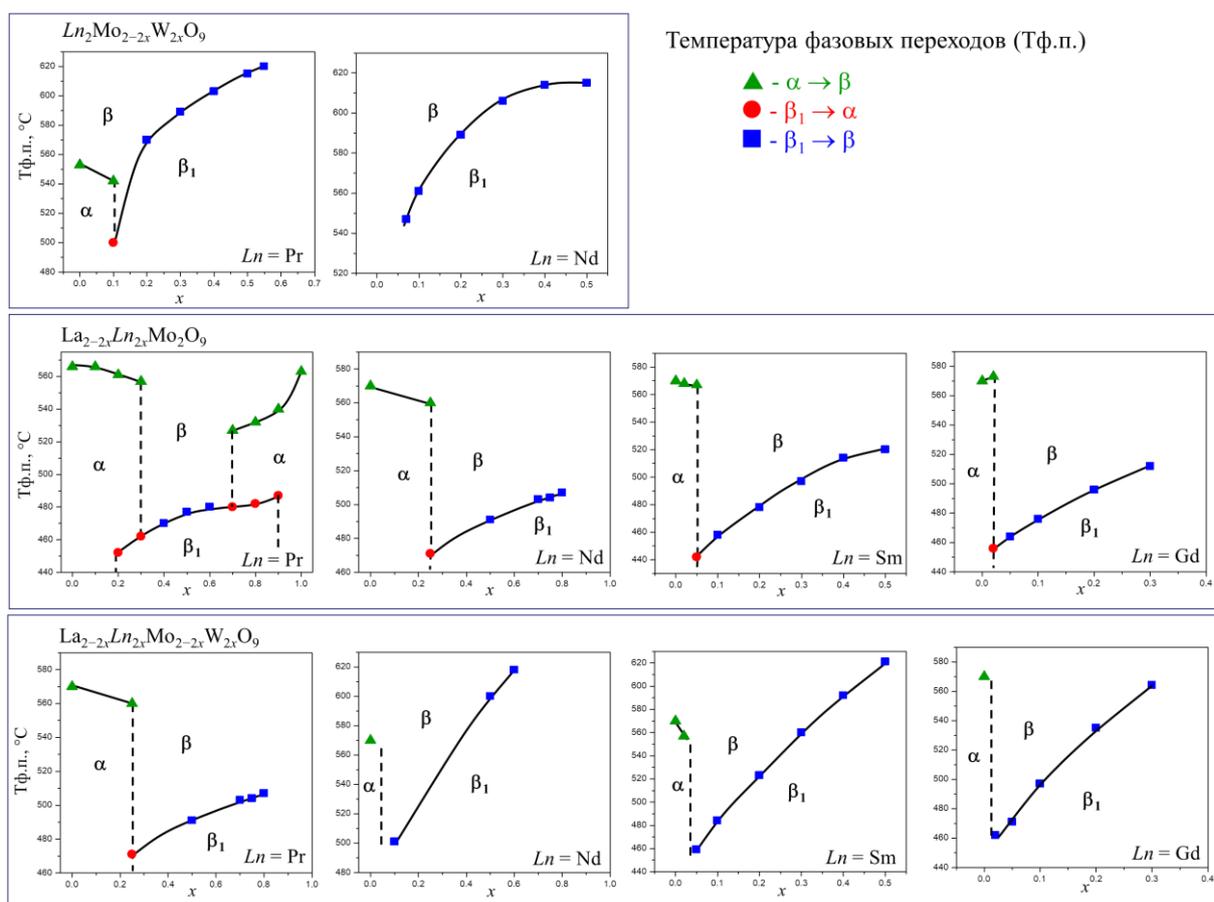


Рисунок 6.35. Концентрационные зависимости температур фазовых переходов (при нагреве) в соединениях со структурой $La_2Mo_2O_9$ на границах систем $La_2Mo_2O_9 - Ln_2Mo_2O_9 - Ln_2W_2O_9$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Gd$).

6.2.5. Полиморфизм $Ln_2W_2O_9$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$)

Что касается вольфраматов $Ln_2W_2O_9$ ($Ln = La, Nd, Pr, Sm, Gd$), то измеренные для них кривые калориметрии подтверждают данные работ [96–98, 104], касающиеся полиморфизма этих соединений. Один обратимый фазовый переход (1100 °С при нагреве, 1000 °С при охлаждении) наблюдался для $La_2W_2O_9$ (Рис. 6.36) и два фазовых перехода в областях температур 300 – 600 °С и 1200 – 1250 °С были обнаружены для остальных вольфраматов (Рис. 6.37а, Рис. 6.38). Температура плавления соединений $Ln_2W_2O_9$, по-видимому, понижается при уменьшении ионного радиуса редкоземельного катиона, и в образцах $Ln = Gd$ плавление следует сразу за высокотемпературным фазовым переходом (Рис. 6.38). Низкотемпературный фазовый переход в вольфраматах $Ln_2W_2O_9$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) сопровождается значительными механическими изменениями, возрастающими при уменьшении ионного радиуса редкоземельного катиона (Рис. 6.37б). Коэффициент термического расширения низкотемпературной фазы слабо зависит от Ln и близок к 9×10^{-6} 1/К, что заметно ниже, чем у соединений со структурой $La_2Mo_2O_9$. В отличие от $La_2Mo_2O_9$, замещение примесями в структуре $Ln_2W_2O_9$ способствует лишь незначительному изменению температуры фазовых переходов, стабилизации высокотемпературной фазы таким способом достичь не удалось. Стабилизация высокотемпературной фазы также не наблюдалась при закалке или быстром охлаждении образцов $Ln_2W_2O_9$.

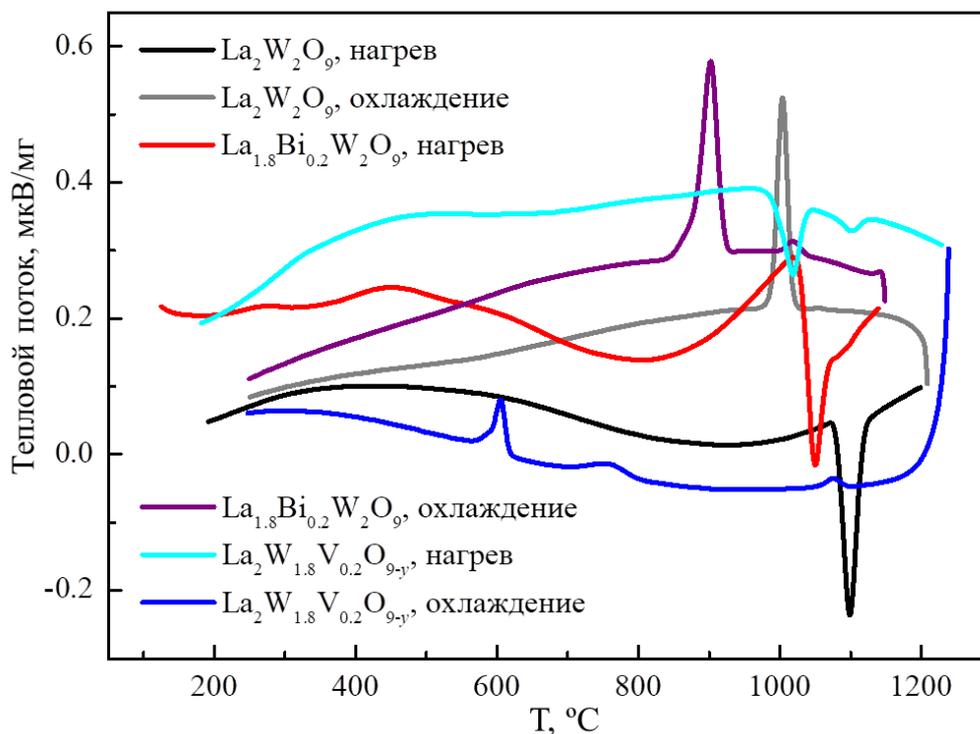


Рисунок 6.36. Кривые ДСК поликристаллических образцов $La_2W_2O_9$, беспримесных и допированных висмутом и ванадием.

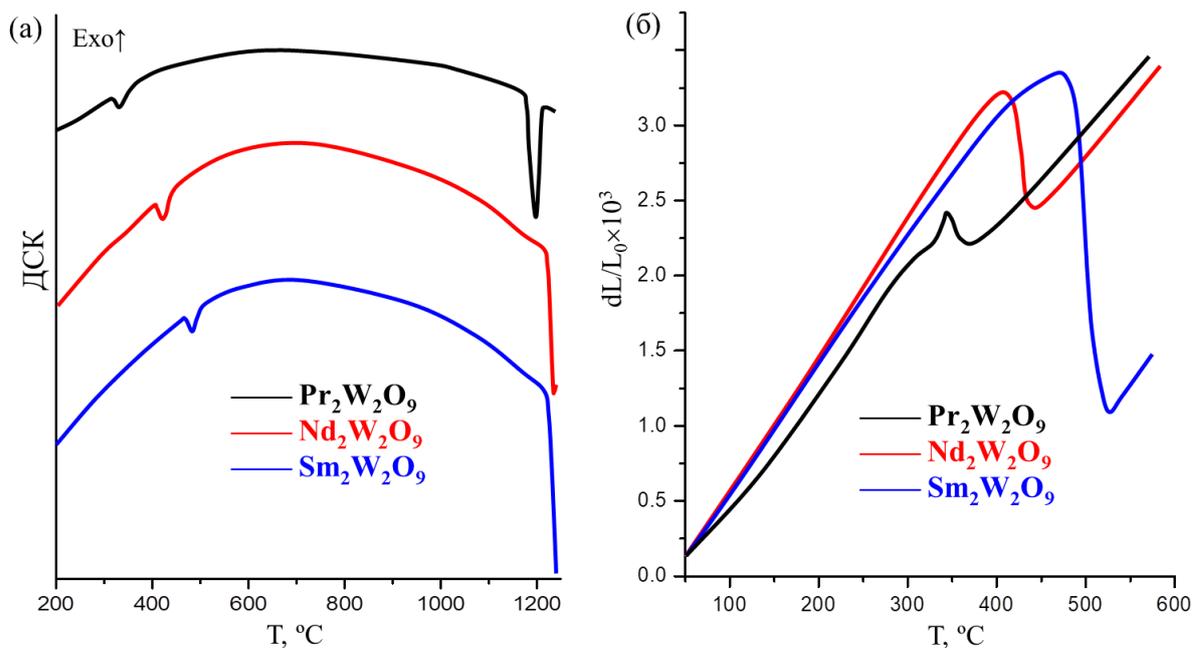


Рисунок 6.37. Кривые (а) ДСК и (б) дилатометрии поликристаллических образцов $Ln_2W_2O_9$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$), измеренные при нагреве.

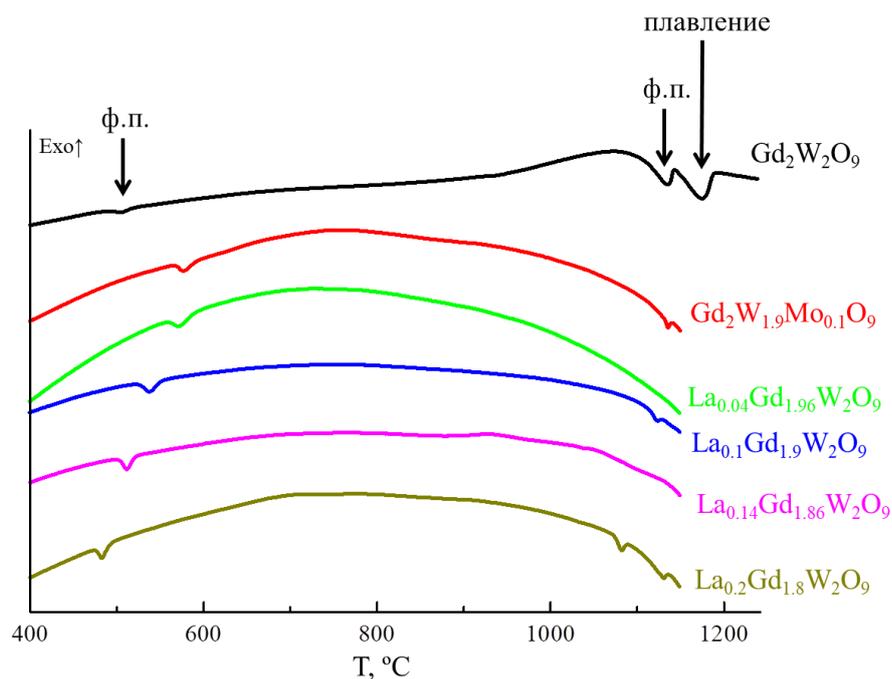


Рисунок 6.38. Кривые ДСК поликристаллических образцов $Gd_2W_2O_9$, бесприменных и допированных лантаном и молибденом.

6.3. 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

На **Рис. 6.39 – 6.41** приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости моно- и поликристаллических образцов со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Все образцы демонстрируют близкое поведение, соответствующее их полиморфизму, полученному по данным калориметрии. В области 30 – 400 °С диэлектрическая проницаемость относительно невелика и изменяется в пределах $\epsilon = 20 - 100$ при измерениях на частоте 1 МГц. При нагреве до температур выше 400 – 500 °С для поли-и монокристаллических образцов наблюдается резкое возрастание диэлектрической проницаемости с пиком в области 700 – 800 °С. Максимальная величина диэлектрической проницаемости в пике превышает 10^4 при измерении на частоте 1 МГц. При охлаждении данный пик не наблюдается (**Рис. 6.39**), что указывает на его релаксационную природу. Данная релаксационная аномалия может быть связана с процессами переноса заряда, протекающими в приэлектродном слое и на границах зерен. Последний вклад виден при сравнении кривых диэлектрической проницаемости поликристаллического образца $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и монокристалла, в случае поликристаллического образца высота пика релаксации в два раза выше. На величину релаксационного пика также оказывает влияние скорость нагрева (**Рис. 6.39**). Начало релаксационного пика по температуре близко к температурам фазовых переходов ($\alpha \rightarrow \beta$ или $\beta_1 \rightarrow \beta$), что, по-видимому, связано с изменением механизма проводимости при этих переходах. Фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ для беспримесных образцов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и образцов с небольшим содержанием примеси также сопровождается ступенчатым изменением диэлектрической проницаемости на фоне интенсивного релаксационного пика, а также пиком первой производной диэлектрической проницаемости по температуре (**Рис. 6.39, 6.40**). Фазовый переход $\beta_1 \rightarrow \beta$ для большинства образцов не проявлялся на кривых диэлектрической проницаемости на фоне широкого релаксационного пика за исключением твердых растворов с самарием (**Рис. 6.41**), где кривые диэлектрической проницаемости ряда образцов в области перехода $\beta_1 \rightarrow \beta$ демонстрировали характерные аномалии в виде ступеней.

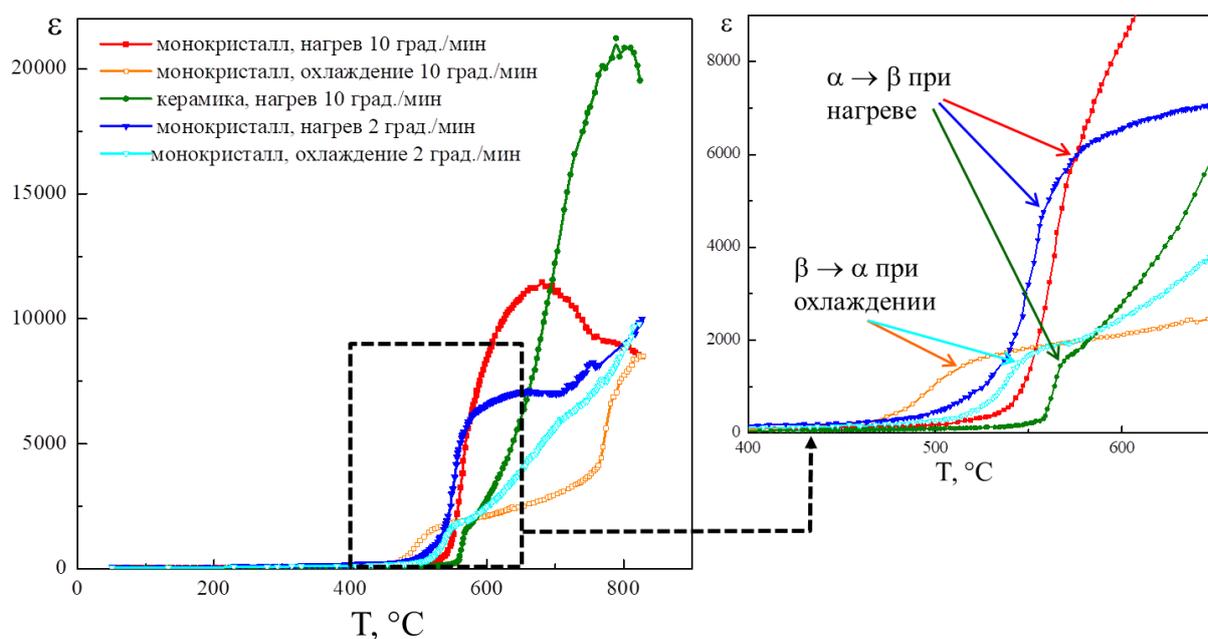


Рисунок 6.39. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости беспримесного $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, монокристалла (при скорости нагрева и охлаждения 2 и 10 град./мин) и керамики (при нагреве со скоростью 10 град./мин), измеренные на частоте 1 МГц. На врезке обозначены аномалии диэлектрической проницаемости, связанные с фазовым переходом $\alpha \leftrightarrow \beta$.

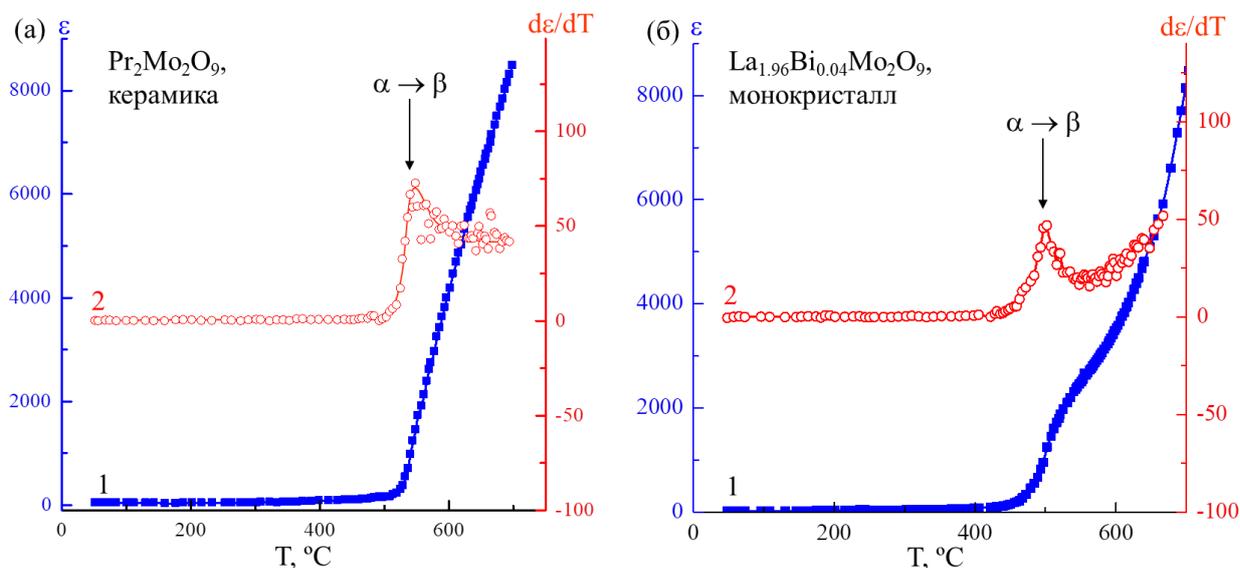


Рисунок 6.40. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1) и ее первой производной (2) для образцов со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, моноклинных при комнатной температуре: (а) поликристаллического образца $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и (б) монокристалла $\text{La}_{1.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Mo}_2\text{O}_9$, измеренные при нагреве со скоростью 10 град./мин на частоте 1 МГц. Обозначены аномалии, связанные с фазовым переходом $\alpha \rightarrow \beta$.

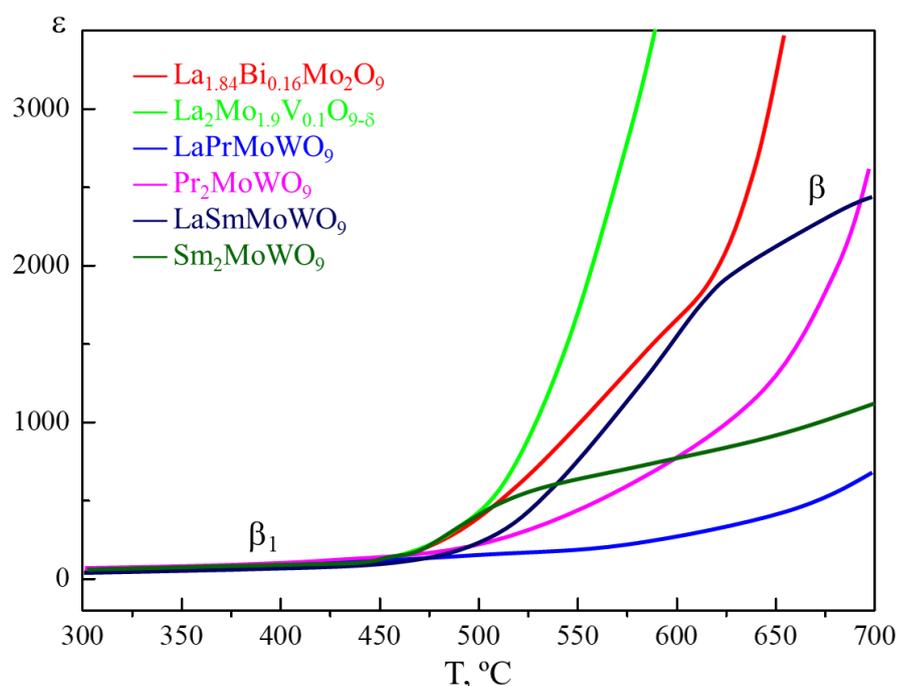


Рисунок 6.41. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для образцов со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, кубических при комнатной температуре, измеренные при нагреве со скоростью 10 град./мин на частоте 1 МГц. Показаны области существования кубических фаз β и β_1 .

На **Рис. 6.42** представлены температурные зависимости проводимости моно- и поликристаллических образцов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, измеренные в режиме нагрева. В работе [91] было показано, что соединение $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ является кислородным проводником. Учитывая сходство структуры и свойств, такую же природу проводимости можно предполагать и для $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. В высокотемпературной кубической фазе β проводимость соединений высока и составляет порядка 0.068 См/см для $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ при 800 °С и 0.035 См/см для $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ при 700 °С. Фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ на кривой проводимости сопровождается скачком суперионного типа на 1 – 2 порядка величины.

В полном соответствии с данными ДСК (**Рис. 6.16**) фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ в монокристаллах наблюдается при более низкой температуре, чем в керамике (**Рис. 6.42**). Понижение скорости нагрева приводит к сглаживанию кривой проводимости в области фазового перехода, при этом проводимость, измеренная на высокотемпературном и низкотемпературном участках вне фазовых переходов, не изменяется. Проводимость поликристаллических образцов и монокристаллов близка по своим значениям в высокотемпературной области (фаза β). В области низких температур (фаза α) проводимость монокристаллов на порядок превышает проводимость керамики, что, по-видимому, является следствием присутствия в керамике межзеренных границ, тормозящих транспорт кислорода.

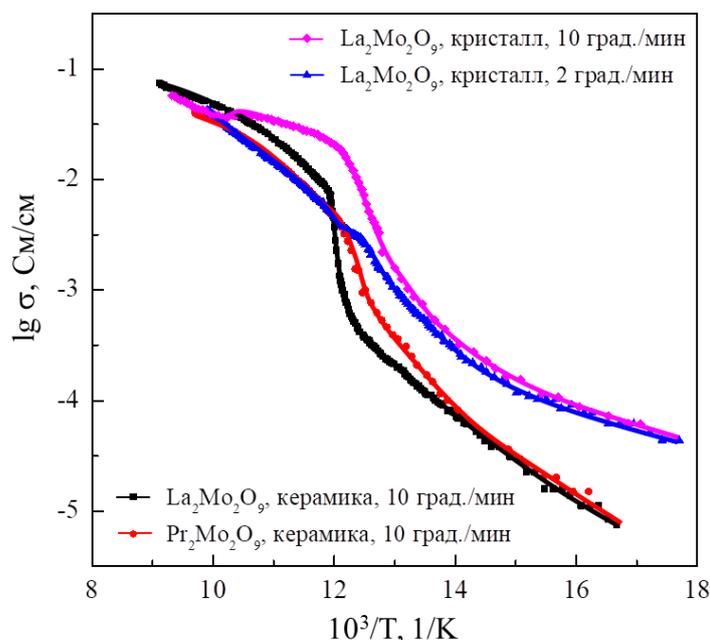


Рисунок 6.42. Температурные зависимости проводимости для монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, измеренные при нагреве со скоростью 2 и 10 град./мин, а также керамики $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, измеренные при нагреве со скоростью 10 град./мин на частоте 1 МГц.

Замещение примесями К, Rb, Ва, Bi, V соединения $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (**Рис. 6.43 – 6.45**) приводит к исчезновению фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ и связанного с ним скачка проводимости, что находится в полном соответствии с данными калориметрии. При достаточной концентрации примеси кривые проводимости состоят из двух частей: линейного участка в низкотемпературной области и части с заметной кривизной при высоких температурах. Разделяющая два участка проводимости температура близка к 450 – 500 °С и можно полагать, что она разделяет две фазы, которые в соответствии с данными ДСК являются фазами β_1 (низкотемпературная кубическая фаза) и β (высокотемпературная кубическая фаза).

Для большинства твердых растворов замещение примесями в небольшой их концентрации приводит к повышению проводимости, причем между величиной проводимости и валентностью либо размером допанта не прослеживается прямой корреляции. Так замещение шестивалентного молибдена пятивалентным ванадием должно приводить к увеличению числа вакансий по кислороду и возрастанию проводимости. И действительно при концентрации $x = 0.03$ проводимость твердых растворов $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{V}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$ достигает максимальных значений близких к 0.15 См/см при 800 °С (**Рис. 6.43б**). Аналогичное замещение молибдена пятивалентной сурьмой приводит к возрастанию проводимости до 0.1 См/см при 800 °С (для $x = 0.025$) (**Рис. 6.44б**). Исследование структуры монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ допированных сурьмой и ванадием [18А, 20А] подтверждает уменьшение заселенности позиций кислорода по сравнению с беспримесным $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Однако дальнейшее повышение содержания примесей,

несмотря на увеличение числа кислородных вакансий, приводит к заметному уменьшению проводимости твердых растворов, как с ванадием, так и с сурьмой.

В то же время замещение трехвалентного лантана трехвалентным висмутом не должно приводить к появлению дополнительных вакансий в кислородной подрешетке, однако и в этом случае наблюдается увеличение проводимости. При концентрации висмута $x = 0.025$ в твердых растворах $\text{La}_{2-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$ проводимость возрастает до 0.15 См/см при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (**Рис. 6.43а**), то есть до тех же значений, что наблюдались в твердых растворах с сурьмой и ванадием. При дальнейшем повышении концентрации висмута проводимость заметно падает. При допировании трехвалентного лантана одновалентными щелочными катионами Na, K, Rb, Cs (**Рис. 6.45**) и двухвалентным катионом бария (**Рис. 6.44а**) наблюдается аналогичная картина.

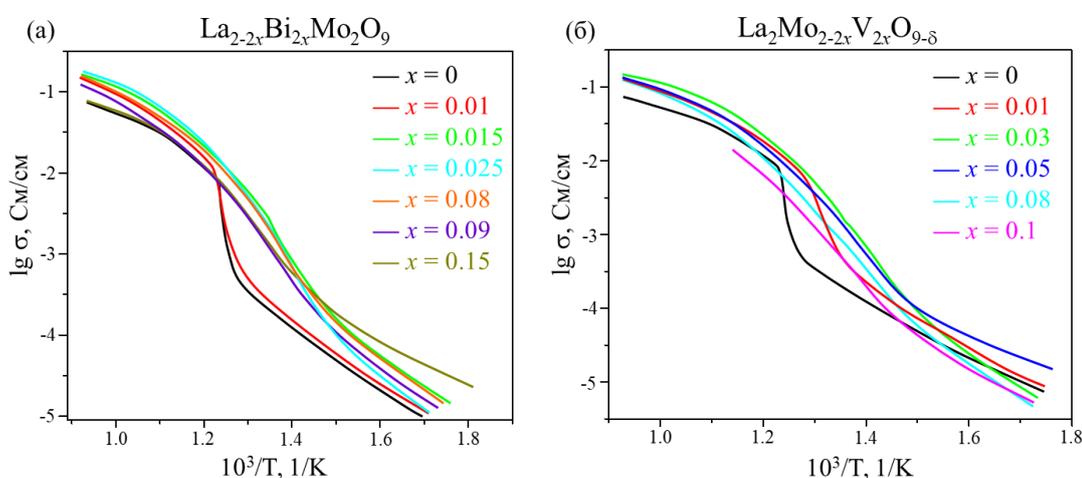


Рисунок 6.43. Температурные зависимости проводимости твердых растворов (а) $\text{La}_{2-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$ и (б) $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{V}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$, измеренные при нагреве со скоростью 10 град./мин на частоте 1 МГц.

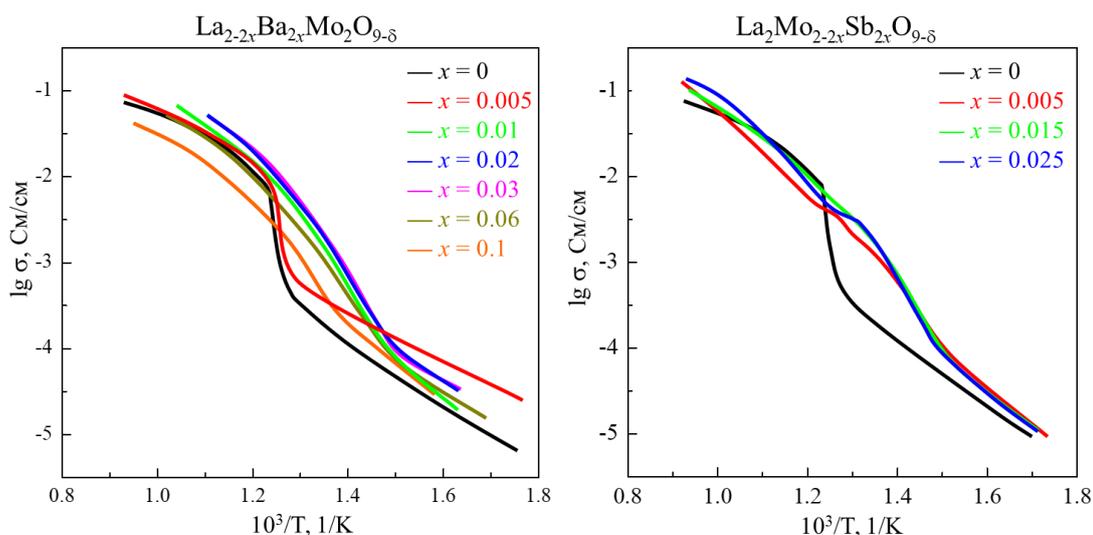


Рисунок 6.44. Температурные зависимости проводимости твердых растворов (а) $\text{La}_{2-2x}\text{Ba}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ и (б) $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{Sb}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$, измеренные при нагреве со скоростью 10 град./мин на частоте 1 МГц.

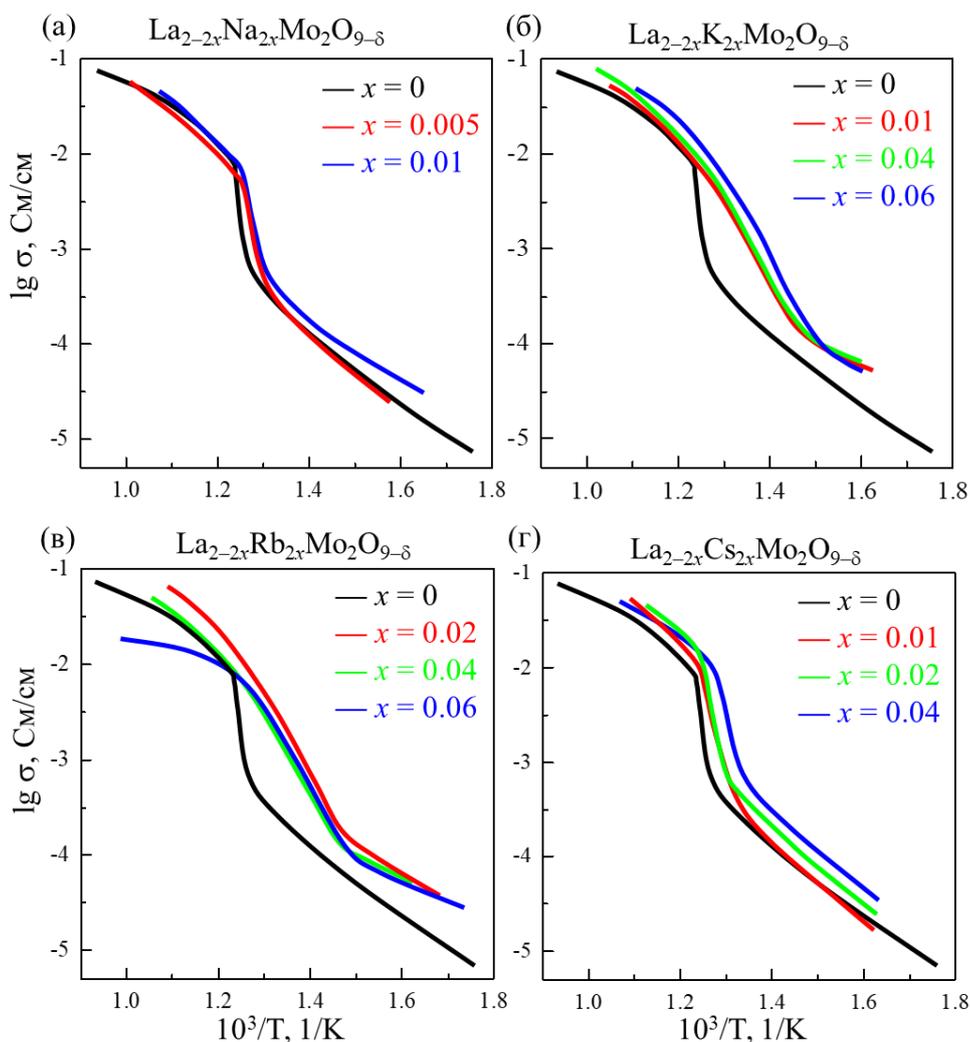


Рисунок 6.45. Проводимость твердых растворов $\text{La}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$, $\text{Me} =$ (а) Na, (б) K, (в) Rb, (г) Cs, измеренные при нагреве со скоростью 10 град./мин на частоте 1 МГц.

Независимо от симметрии низкотемпературной фазы (кубическая β_1 или моноклинная α) на кривых проводимости образцов со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ можно выделить два участка (**Рис. 6.46**). В низкотемпературной области, где образцы имеют симметрию β_1 или α , проводимость ведет себя линейно и может быть описана законом Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT), \quad (6.1)$$

где σ – проводимость, σ_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации, T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана. Закон Аррениуса предполагает прыжковый механизм движения анионов кислорода по кислородным вакансиям структуры, при котором носители заряда преодолевают потенциальный барьер, характеризующийся энергией активации E_a . Такое поведение проводимости наблюдается для большинства ион-проводящих

материалов, значения E_a , близкие к 1 эВ считаются характерными для проводимости по кислороду.

В высокотемпературной области (фаза β) температурная зависимость проводимости в координатах Аррениуса обладает заметной кривизной и не может быть описана законом Аррениуса. В работе [284] было сделано предположение, что в твердых растворах $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{W}_{2x}\text{O}_9$, с подавленным фазовым переходом, изменение механизма проводимости при температуре 450°C является результатом перехода от статического к динамическому беспорядку атомов кислорода в кубической фазе. Последнее предполагает резкое увеличение подвижности анионов кислорода и их массовое движение в структуре, что должно быть обусловлено значительным уменьшением потенциального барьера, преодолеваемого носителями заряда. При этом для описания проводимости было предложено уравнение Фогеля-Таммана-Фулчера, которому обычно подчиняется проводимость полимеров и стеклообразующих систем [311, 312]:

$$\sigma = \sigma_0/T^{1/2} \exp(-B/k(T-T_0)), \quad (6.2)$$

где B , σ_0 и T_0 – константы уравнения, постоянная B по своему физическому смыслу является энергией активации.

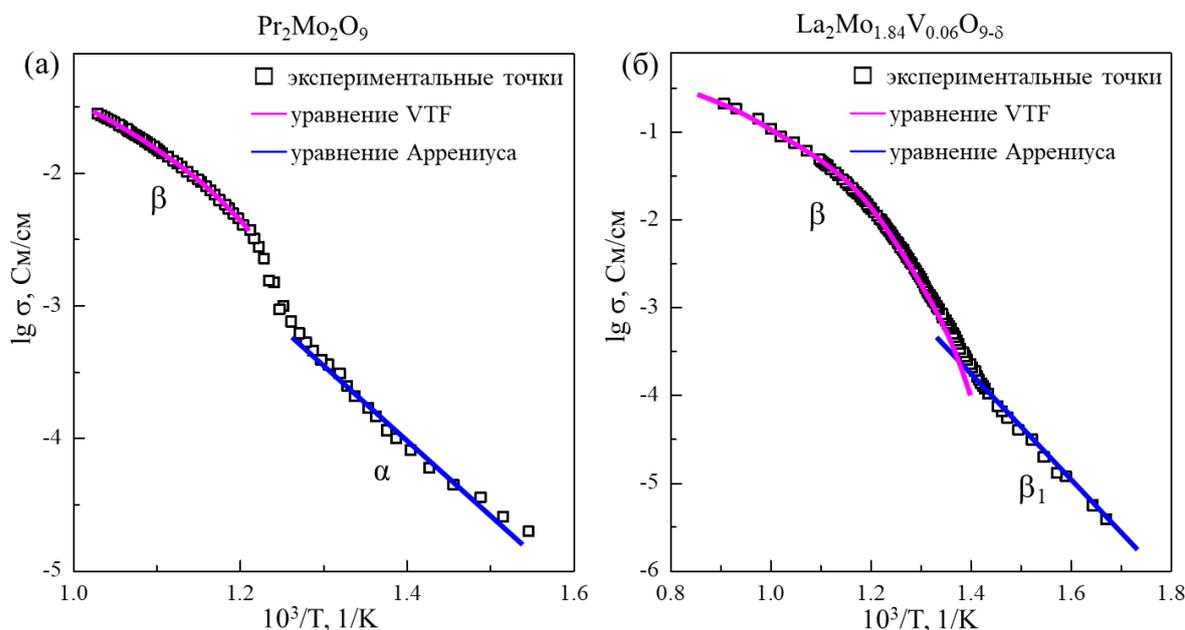


Рисунок 6.46. Аппроксимация проводимости поликристаллических образцов (а) $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и (б) $\text{La}_2\text{Mo}_{1.84}\text{V}_{0.06}\text{O}_{9.8}$ уравнениями Аррениуса (низкотемпературные фазы α и β_1) и Фогеля-Таммана-Фулчера (VTF) (высокотемпературная фаза β).

В настоящей работе проводимость твердых растворов в системах $\text{La}_{2-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{La}_{2-2x}\text{Ba}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ и $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{V}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$ была успешно аппроксимирована с использованием описанных выше уравнений (**Рис. 6.47, Табл. 6.4**). Отметим, что в работе [284] уравнение Фогеля-Таммана-Фулчера было использовано только для твердых растворов с фазовым переходом $\beta_1 \rightarrow \beta$. Однако оказалось, что и в беспримесных образцах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, и в твердых растворах, где при нагреве реализуется последовательность фазовых переходов $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta_1 \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$, независимо от симметрии низкотемпературных фаз, проводимость высокотемпературной фазы β также подчиняется закону Фогеля-Таммана-Фулчера. Параметры уравнения Фогеля-Таммана-Фулчера для беспримесного $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ составили $\sigma_0 = 18 \pm 1 \text{ См/см К}^{1/2}$, $B = 0.093 \pm 0.003 \text{ эВ}$, $T_0 = 617 \pm 4 \text{ К}$, а для беспримесного $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ – $\sigma_0 = 9.4 \pm 0.3 \text{ См/см К}^{1/2}$, $B = 0.049 \pm 0.001 \text{ эВ}$, $T_0 = 688 \pm 3 \text{ К}$. Энергии активации E_a низкотемпературной фазы равны соответственно $1.13 \pm 0.04 \text{ эВ}$ для $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $0.74 \pm 0.01 \text{ эВ}$ для $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Величина энергии активации B уравнения Фогеля-Таммана-Фулчера оказалась значительно ниже, чем энергия активации E_a линейного участка проводимости (**Табл. 6.4**), что хорошо согласуется с предположением об увеличении подвижности анионов кислорода и понижении потенциального барьера при переходе в высокотемпературную кубическую фазу β . При изменении содержания примеси параметры уравнения Фогеля-Таммана-Фулчера меняются нелинейно с концентрацией примеси (**Рис. 6.47**), аналогичная картина наблюдалась и в работе [284] для твердых растворов с примесью вольфрама. Основной экстремум на концентрационных зависимостях параметров Фогеля-Таммана-Фулчера в настоящей работе близок к содержанию примеси, при котором в твердых растворах происходит полное исчезновение моноклинной фазы α .

Исследование проводимости образцов со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в тройных системах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) показывает, как эта величина меняется при содопировании молибдата лантана двумя катионами, редкоземельным элементом Ln и вольфрамом. При $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$ поведение проводимости (**Рис. 6.48г,б**) полностью соответствует описанному выше для замещений одним катионом. В этом случае в высокотемпературной кубической фазе β проводимость подчиняется закону Фогеля-Таммана-Фулчера (6.2), а в низкотемпературных фазах α и β_1 – закону Аррениуса (6.1). Повышение концентрации примесей неодима и вольфрама приводит к уменьшению величины проводимости во всем интервале температур. Небольшое увеличение проводимости наблюдается только для некоторых образцов с гадолинием (**Рис. 6.48г**).

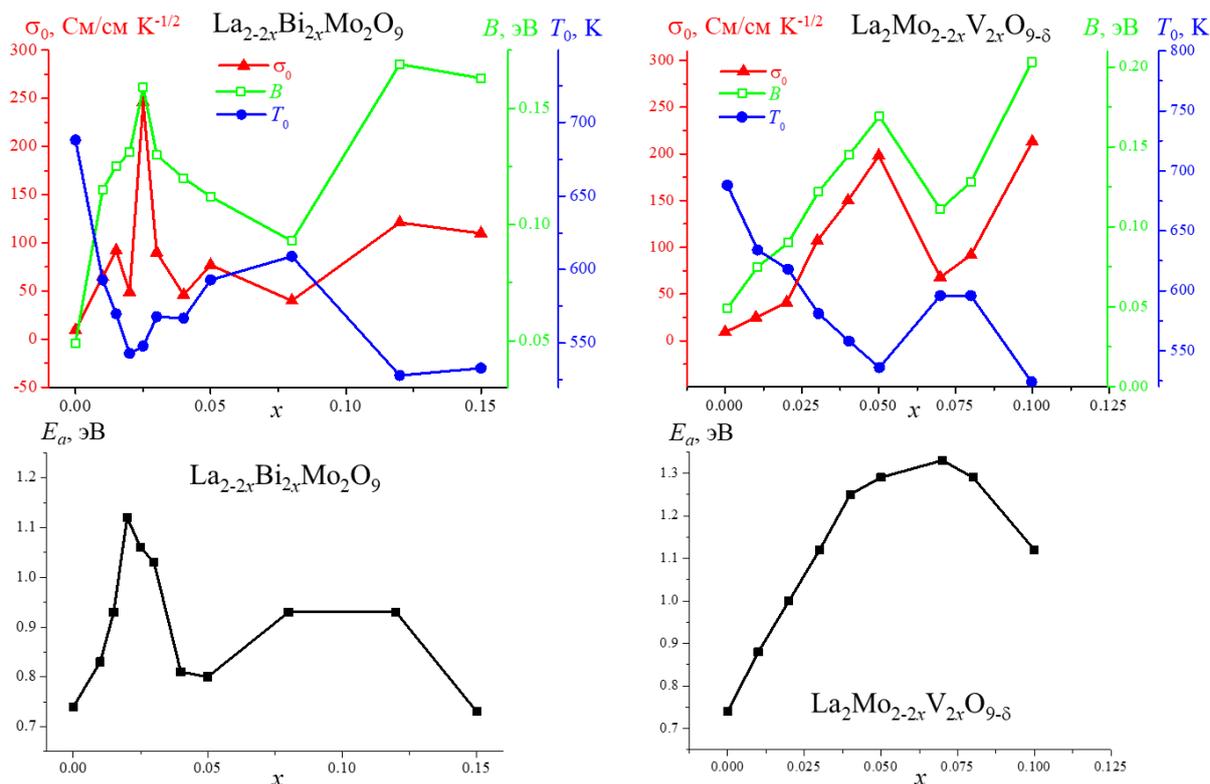


Рисунок 6.47. Параметры уравнения Фогеля-Таммана-Фулчера (6.2) и энергия активации уравнения Аррениуса (6.1), рассчитанные по температурным зависимостям проводимости твердых растворов $\text{La}_{2-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{V}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$.

Таблица 6.4. Параметры уравнения Фогеля-Таммана-Фулчера (6.2) и энергия активации уравнения Аррениуса (6.1), рассчитанные по температурным зависимостям проводимости твердых растворов $\text{La}_{2-2x}\text{Ba}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$.

	σ_0 , $\text{См/см К}^{-1/2}$	B , эВ	T_0 , К	E_a , эВ
$\text{La}_{1.99}\text{Ba}_{0.01}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$	75 ± 15	0.167 ± 0.016	497 ± 22	0.56 ± 0.05
$\text{La}_{1.98}\text{Ba}_{0.02}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$	51 ± 5	0.109 ± 0.005	595 ± 8	1.27 ± 0.02
$\text{La}_{1.96}\text{Ba}_{0.04}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$	79 ± 14	0.119 ± 0.009	579 ± 11	1.46 ± 0.13
$\text{La}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$	66 ± 0.3	0.125 ± 0.007	574 ± 8	1.00 ± 0.04
$\text{La}_{1.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$	217 ± 72	0.165 ± 0.019	535 ± 19	0.92 ± 0.09
$\text{La}_{1.92}\text{Ba}_{0.08}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$	37 ± 4	0.116 ± 0.005	579 ± 7	1.02 ± 0.14
$\text{La}_{1.88}\text{Ba}_{0.12}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$	62 ± 4	0.137 ± 0.004	565 ± 6	0.89 ± 0.09
$\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$	23 ± 1	0.114 ± 0.003	604 ± 5	0.87 ± 0.06

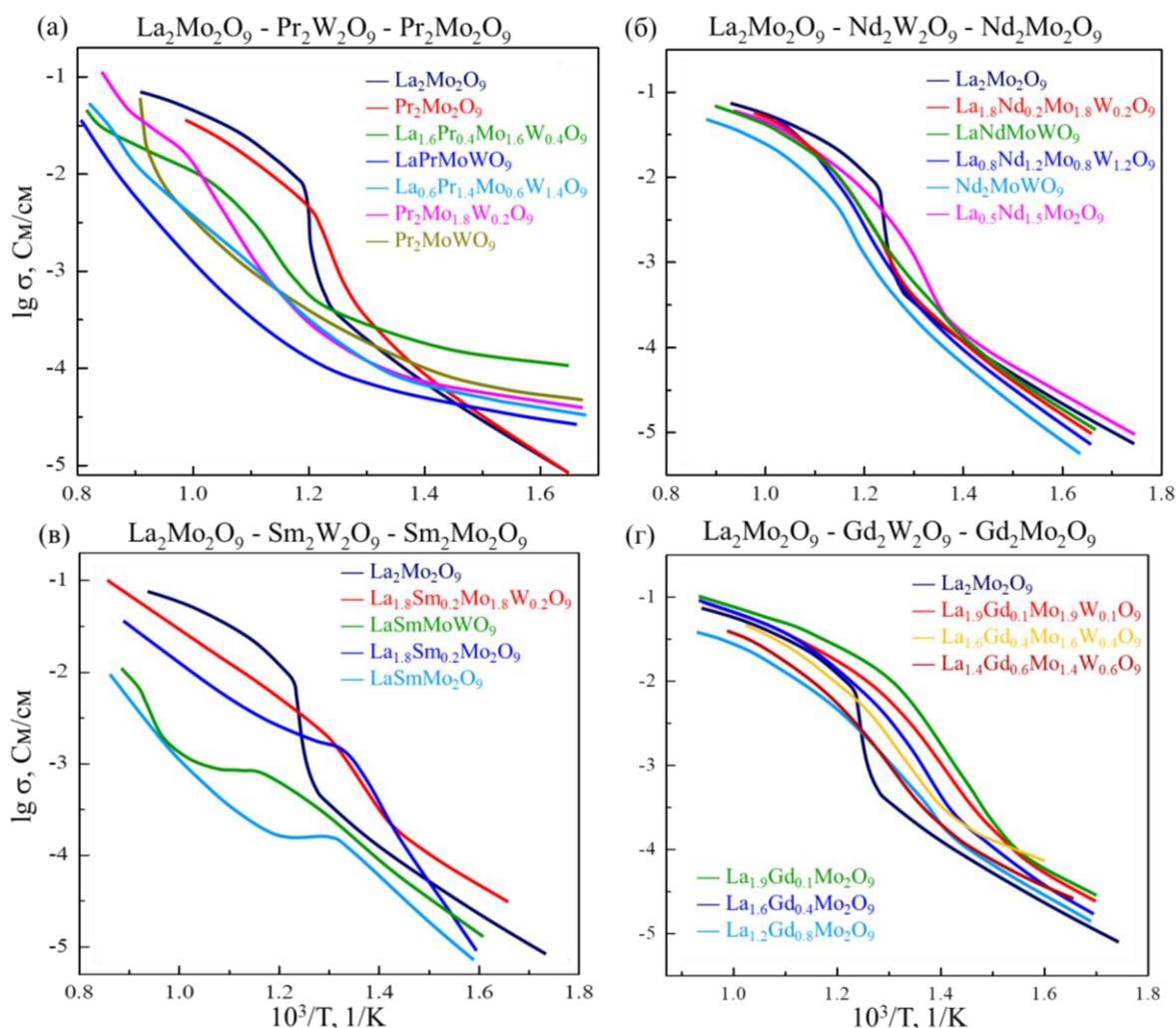


Рисунок 6.48. Температурные зависимости проводимости поликристаллических образцов в тройных системах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} =$ (а) Pr, (б) Nd, (в) Sm, (г) Gd).

Иное поведение проводимости демонстрируют поликристаллические образцы в тройной системе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}$) (**Рис. 6.48а,в**). Проводимость соединений $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ведет себя одинаково. Но при частичной замене лантана празеодимом и молибдена вольфрамом наблюдается резкое уменьшение проводимости кубической высокотемпературной фазы β и изменение характера ее температурной зависимости, вместо закона Фогеля-Таммана-Фулчера наблюдается закон Аррениуса. На **Рис. 6.49** приведены данные импедансной спектроскопии для поликристаллического образца $\text{Pr}_2\text{Mo}_{1.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_9$. На годографах импеданса можно видеть две полуокружности. Полуокружность в области высоких частот ($P1$) предположительно соответствует объемной проводимости в образце, вторая низкочастотная полуокружность ($P2$) может соответствовать процессам, протекающим на границах зерен. На температурных зависимостях тангенса диэлектрических потерь этим полуокружностям соответствуют два релаксационных пика (**Рис. 6.50**), температура которых растет при увеличении частоты. По этим данным были рассчитаны энергии активации и времена релаксаций, которые оказались равны 1.28 эВ, 3.1×10^{-15} с для релаксации $P1$ и 1.19

эВ, 7×10^{-10} с для релаксации $P2$. Измеренные времена релаксации по своей величине вполне соответствуют ранее сделанному предположению о том, что релаксация $P1$, и соответствующая ей высокочастотная полуокружность импеданса, отвечают за движение зарядов в объеме образца, а низкочастотная за движение зарядов на межзеренных границах. По данным импеданса была построена температурная зависимость объемной проводимости образца $\text{Pr}_2\text{Mo}_{1.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_9$ (**Рис. 6.49**). В координатах Аррениуса эта проводимость состоит из двух прямых участков с энергиями активации 1.27 эВ (высокотемпературная фаза β) и 1.15 эВ (низкотемпературная фаза β_1). Перегиб между двумя прямыми соответствует по температуре фазовому переходу $\beta_1 \rightarrow \beta$. Отметим, что тройные системы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$), где наблюдалось поведение проводимости, сходное с допированием висмутом или ванадием, отличаются от системы с празеодимом тем, что катионы неодима и гадолиния не меняют валентность. Таким образом, можно сделать предположение о том, что при содопировании молибдена вольфрамом и лантана празеодимом происходит изменение валентности части катионов празеодима в структуре с +3 на +4 и это возможно способствует изменению механизма проводимости.

В тройной системе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9 - \text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ валентность самария в структуре также может быть переменной, +2 либо +3. И можно видеть, что картина поведения проводимости при введении примесей аналогична тому, что наблюдается в системе с празеодимом. При увеличении концентрации примесей самария и вольфрама в образцах наблюдается понижение проводимости, при этом, как и в случае системы с празеодимом, проводимость высокотемпературной фазы β подчиняется не закону Фогеля-Таммана-Фулчера, а закону Аррениуса (**Рис. 6.48в**). Аномалии на температурных зависимостях проводимости образцов в системе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9 - \text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ связаны с фазовыми переходами, что подтверждают данные ДСК. Так для образцов $\text{La}_{1.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_{1.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Mo}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_9$ калориметрические кривые на **Рис. 6.33** показывают при нагреве единственный эндотермический пик фазового перехода $\beta_1 \rightarrow \beta$ при 450 и 480 °С соответственно. При тех же температурах на кривых проводимости для указанных образцов можно видеть отклонение от линейности и выход на плато (**Рис. 6.48в**). Для образцов $\text{LaSmMo}_2\text{O}_9$ и LaSmMoWO_9 отклонение проводимости от линейного закона происходит при температурах 520 и 600 °С, что соответствуют переходам $\beta_1 \rightarrow \beta$ для данных образцов по кривым ДСК.

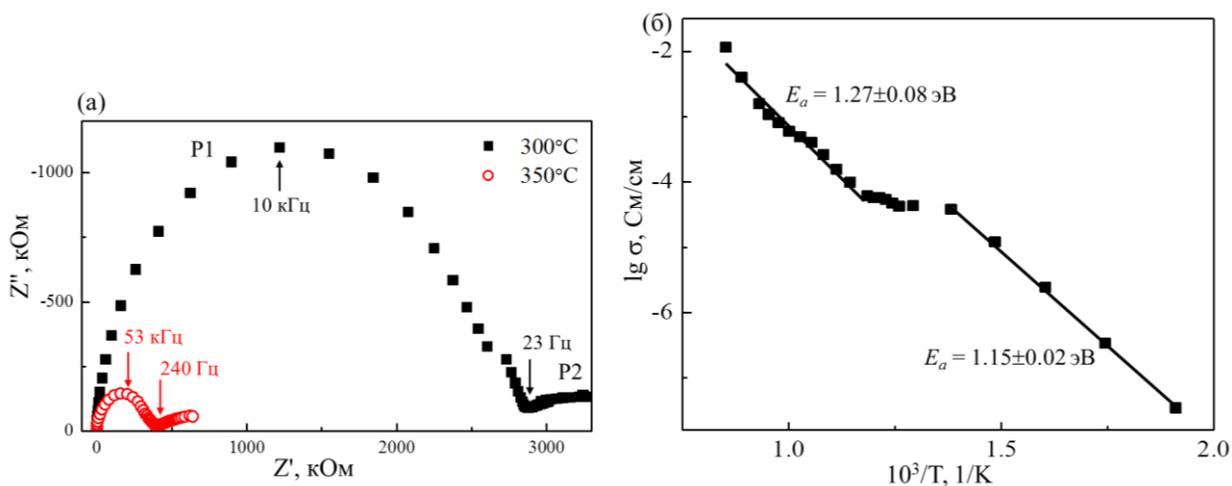


Рисунок 6.49. (а) Годографы импеданса и (б) рассчитанная по данным импеданса температурная зависимость объемной проводимости поликристаллического образца $\text{Pr}_2\text{Mo}_{1.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_9$.

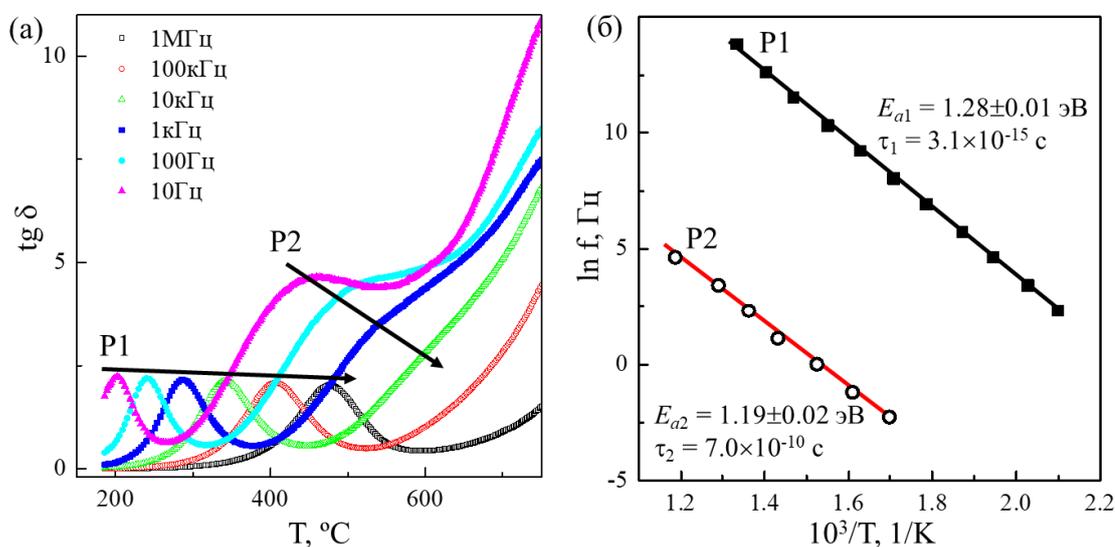


Рисунок 6.50. (а) Температурные зависимости тангенса диэлектрических потерь, измеренные при разных частотах и (б) рассчитанные по этим данным кривые Аррениуса релаксационных пиков для поликристаллического образца $\text{Pr}_2\text{Mo}_{1.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_9$.

При изучении твердых растворов со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ предполагалось, что введенные примеси смогут подавить моноклинную фазу α и стабилизировать высокотемпературную кубическую фазу β с высокой проводимостью по кислороду при комнатной температуре, повышая таким образом проводимость материалов на основе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в области ниже 550°C . Кроме того введение гетеровалентных примесей должно было способствовать увеличению числа вакансий по кислороду и еще большему увеличению кислородной проводимости. Однако, как видно по данным настоящей работы и по литературным публикациям (п. 1.7.2), успех достигнут лишь частично. Введение примесей в структуру действительно повышает степень беспорядка в кислородной подрешетке, что приводит к стабилизации кубической фазы при комнатной температуре. Но оказалось, что стабилизированная кубическая фаза β_1 отличается от высокотемпературной кубической фазы β

статическим беспорядком анионов кислорода (п. 1.7.2), что предполагает преодоление потенциального барьера при перескоках аниона кислорода по свободным вакансиям в каналах проводимости. При этом температурная зависимость проводимости подчиняется уравнению Аррениуса. Высокотемпературная кубическая фаза β характеризуется динамическим беспорядком анионов кислорода, предполагающим свободное массовое движение анионов кислорода по вакансиям структуры. Температурная зависимость проводимости при этом подчиняется уравнению Фогеля-Таммана-Фулчера.

Таким образом, проводимость низкотемпературной кубической фазы β_1 (статический беспорядок анионов кислорода) оказалась ненамного выше проводимости моноклинной фазы α (статический порядок анионов кислорода), где реализуется тот же механизм движения анионов кислорода по вакансиям. Однако за счет более низкой температуры фазового перехода $\beta_1 \rightarrow \beta$ в материалах со стабилизированной кубической структурой удалось добиться существенного увеличения проводимости в интервале температур 550 – 450 °С.

Повышение проводимости за счет увеличения числа вакансий, по-видимому, не происходит. Эффект небольшого увеличения проводимости в твердых растворах $\text{La}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ba}, \text{Bi}$) и $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{Me}'_{2x}\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{Me}' = \text{V}, \text{Sb}$) действительно наблюдается при введении малых концентраций примесей, но он наблюдается независимо от того, является ли примесь гетеровалентной, инициирующей появление вакансий по кислороду, или нет. В тройных системах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$) эффект возрастания проводимости не наблюдается, по-видимому, вследствие большой концентрации допантов. Можно предположить, что повышение проводимости при введении малых концентраций примесей и последующее уменьшение проводимости при увеличении их концентрации вызвано не увеличением числа вакансий по кислороду, а изменением степени беспорядка атомов кислорода в структуре, которое происходит при добавлении замещений.

В случае тройных систем $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}$), где введение примесей способствует не только заметному понижению величины проводимости высокотемпературной фазы β , но и к изменению ее механизма, данное явление не может быть объяснено только повышением степени беспорядка в структуре при добавлении допантов. Можно полагать, что совместное допирование лантана редкоземельным катионом (Pr или Sm) и молибдена вольфрамом приводит к изменению валентности празеодима и самария от Pr^{+3} , Sm^{+3} до Pr^{+4} и Sm^{+2} соответственно. При этом в структуре должны возникать свободные электроны, которые в свою очередь могут быть захвачены кислородными вакансиями в каналах проводимости, что в свою очередь должно вызывать частичное перекрывание каналов проводимости и препятствовать свободному прохождению кислорода в структуре по

механизму Фогеля-Таммана-Фулчера. Сделанное предположение позволяет объяснить поведение проводимости соединений в системах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}$).

6.4. Выводы по главе 6

1. Соединения со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ были синтезированы для составов $\text{La}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Bi}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) и $\text{La}_2\text{Mo}_{2-2x}\text{Me}'_{2x}\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{Me}' = \text{W}, \text{V}, \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Zn}$), а также для ряда составов в тройных системах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) в виде поликристаллических образцов и монокристаллов. В тройных системах область существования твердых растворов со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ сужается при уменьшении ионного радиуса редкоземельного катиона.
2. 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 в области температур 700 – 1000 °С. Допирование $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ вольфрамом и лантаном приводит к исчезновению этого эффекта и стабилизации структуры $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.
3. Допирование вольфрамом способствует стабилизации структуры соединений на основе $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. 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.
4. Кристаллы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ демонстрируют сложный полиморфизм, зависящий от температурной предыстории кристаллов, от скоростей их нагрева и охлаждения. В общем случае в кристаллах наблюдается три фазы: низкотемпературная моноклинная фаза α , высокотемпературная кубическая фаза β и низкотемпературная кубическая фаза β_1 , которая может быть получена из высокотемпературной фазы β при закалке или быстром охлаждении монокристаллов.
5. Допирование примесями в позициях лантана или молибдена вызывает разупорядочение структуры $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, аналогичное тому, которое происходит при повышении температуры, и тем самым приводит к стабилизации кубической фазы β_1 при комнатной температуре. Указанный эффект проявляется независимо от размера и валентности замещающего катиона.
6. Несмотря на близкую симметрию структура и свойства фаз β и β_1 различны. 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.

7. Стабилизированная при комнатной температуре кубическая фаза β_1 отличается от высокотемпературной фазы β статическим беспорядком анионов кислорода, что предполагает преодоление потенциального барьера при перескоках аниона кислорода по свободным вакансиям в каналах проводимости. Температурные зависимости проводимости фазы β_1 , а также моноклинной фазы α (статический порядок анионов кислорода в структуре) изменяются по закону Аррениуса. Энергии активации проводимости для обеих фаз близки к значению 1 эВ.
8. Высокотемпературная кубическая фаза β характеризуется динамическим беспорядком анионов кислорода, предполагающим их свободное массовое движение по вакансиям структуры. Температурная зависимость проводимости фазы β может быть описана уравнением Фогеля-Таммана-Фулчера. Энергия активации проводимости при этом изменяется в пределах 0.05 – 0.2 эВ.
9. Для всех твердых растворов на основе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ наблюдался эффект повышения проводимости соединений при добавлении небольшого количества допантов и ее уменьшение в случае высокой концентрации примеси. Указанный эффект не зависел от размера и валентности замещающего катиона и может быть связан с изменением степени упорядочения кислорода в структуре. Исключение составляет допирование катионами $\text{Pr}^{+3,+4}$ и $\text{Sm}^{+2,+3}$ с переменной валентностью, где при замещении было обнаружено изменение механизма проводимости высокотемпературной фазы β от Фогеля-Таммана-Фулчера к Аррениусу, и связанное с этим уменьшение проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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:

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

Исследования проводились с использованием комплекса методов, включающих в себя синтез керамики и монокристаллов, рентгеновский анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию, дилатометрию, термогравиметрию, измерение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и проводимости, оптическую микроскопию.

В результате работы были получены новые кислородпроводящие материалы, изучены их основные физические характеристики, сделаны выводы, касающиеся фазообразования соединений, их полиморфизма, термической стабильности и электрофизических свойств.

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 δ - Bi_2O_3) и низкой (фаза δ' - Bi_2O_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 δ' - Bi_2O_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 (β_1 - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) отличается от высокотемпературной кубической фазы (β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) 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 в 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 $800 \text{ }^\circ\text{C}$) 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 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ близка к $0.1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

Благодарности

Выражаю глубокую признательность Воронковой Валентине Ивановне за многолетнее плодотворное сотрудничество, идеи, руководство и обсуждение результатов.

Благодарю всех своих коллег за сотрудничество, приведшее к получению представленных в работе результатов, в том числе, Е.И. Орлову (физический факультет МГУ), О.А. Алексееву, А.М. Антипина, И.А. Верина, Н.И. Сорокину (Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова), Л.А. Леонидова, М.В. Патракеева (Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН), Н.В. Горшкова, В.Г. Гоффмана (Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.), Д.А. Белова (Химический факультет МГУ), А.В. Мосунова (Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова).

Также я благодарна своим бывшим студентам, Рудницкой Ольге Георгиевне, Маслову Антону Константиновичу, Колесниковой Дарье Сергеевне, за их вклад в представленные в диссертации результаты.

Наконец, хотелось бы сказать спасибо всем сотрудникам кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ за многолетнее плодотворное сотрудничество.

Часть результатов, вошедших в диссертационную работу, были получены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (15-02-03492, 11-02-00254, 11-03-00243).

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. P. 97–104.
2. J.C. Boivin, G. Mairesse. Recent material developments in fast oxide ion conductors // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. P. 2870–2888.
3. N.M. Sammes, G.A. Tompsett, H. Näge, F. Aldinger. Bismuth based oxide electrolytes - structure and ionic conductivity // *J. Eur. Cer. Soc.* 1999. V. 19. P. 1801–1826.
4. 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.
5. M. Drache, P. Roussel, J.P. Wignacourt. Structures and oxide mobility in Bi–Ln–O materials: heritage of Bi_2O_3 // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 80–96.
6. V.V. Kharton, E.N. Naumovich, A.A. Yaremchenko, F.M.B. Marques. Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. IV. Bismuth oxide-based ceramics // *J. Solid State Electrochem.* 2001. V. 5. P. 160–187.
7. H. Iwahara, T. Esaka, T. Sato, T. Takahashi. Formation of high oxide ion conductive phases in the sintered oxides of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ (Ln = La–Yb) // *J. Solid State Chem.* 1981. V. 39. P. 173–180.
8. A. Watanabe. Is it possible to stabilize $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ by an oxide additive? // *Solid State Ionics.* 1990. V. 40–41. P. 889–892.
9. N. Jiang, E.D. Wachsman. Structural Stability and Conductivity of Phase-Stabilized Cubic Bismuth Oxides // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. V. 82. P. 3057–3064.
10. H. Kruidhof, H.J.M. Bouwmeester, K.J. de Vries, P.J. Gellings, A.J. Burggraaf. Thermochemical stability and nonstoichiometry of erbia-stabilized bismuth oxide // *Solid State Ionics.* 1992. V. 50. P. 181–186.
11. T. Takahashi, H. Iwahara. High oxide ion conduction in sintered oxides of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ // *J. Appl. Electrochem.* 1973. V. 3. P. 65–72.
12. S.N. Hoda, L.L.Y. Chang. Phase relations in system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 1974. V. 57. P. 323–326.
13. A. Watanabe, A. Ono. Thermostable region of an oxide ion conductor, $\text{Bi}_7\text{WO}_{13.5}$ ($=7\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 2\text{WO}_3$), and the solid solubility extension // *Solid State Ionics.* 2004. V. 174. P. 15–18.
14. T. Takahashi, T. Esaka, H. Iwahara. Oxide ion conduction in the sintered oxides of MoO_3 -doped Bi_2O_3 // *J. Appl. Electrochem.* 1977. V. 7. P. 31–35.
15. A. Watanabe, M. Sekita. Stabilized $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phase in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ and its oxide-ion conduction // *Solid State Ionics.* 2005. V. 176. P. 2429–2433.

16. S.-H. Jung, E.D. Wachsman, N. Jiang. Structural Stability and Conductivity of Cubic $(\text{WO}_3)_x-(\text{Dy}_2\text{O}_3)_y-(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}$ // *Ionics*. 2002. V. 8. P. 210–214.
17. 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 $(\text{DyO}_{1.5})_x-(\text{WO}_3)_y-(\text{BiO}_{1.5})_{1-x-y}$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. V. 93. P. 1384–1391.
18. D.W. Jung, K.L. Duncan, E.D. Wachsman. Effect of total dopant concentration and dopant ratio on conductivity of $(\text{DyO}_{1.5})_x-(\text{WO}_3)_y-(\text{BiO}_{1.5})_{1-x-y}$ // *Acta Materialia*. 2010. V. 58. P. 355–363.
19. E.D. Wachsman. Effect of oxygen sublattice order on conductivity in highly defective fluorite oxides // *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. V. 24. P. 1281–1285.
20. A. Watanabe. New monoclinic compounds, $\text{Bi}_{3.24}\text{Ln}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$, having a pseudo-orthohexagonal cell based on a pseudo-fcc subcell in the systems $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ (Ln = La, Pr, and Nd) // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 169. P. 60–65.
21. A. Borowska-Centkowska, F. Krok, I. Abrahams, W. Wrobel. Phase and electrical behaviour in the $\text{Bi}_{14}\text{W}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{24-3x/2}$ system // *Solid State Ionics*. 2011. V. 203. P. 22–28.
22. T. Takahashi, H. Iwahara, T. Arao. High oxide ion conduction in sintered oxides of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Gd}_2\text{O}_3$ // *J. Appl. Electrochem.* 1975. V. 5. P. 197–202.
23. T. Takahashi, T. Esaka, H. Iwahara. High oxide ion conduction in the sintered oxides of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ // *J. Appl. Electrochem.* 1975. V. 5. P. 187–195.
24. Sun Weijie, Wang Maohua, Chen Yong, Zhang Hanping. Structure and electric conductivity of Ce-doped Bi_2O_3 electrolyte synthesized by reverse titration chemical coprecipitation // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2018. V. 33. P. 1056–1061.
25. Doh Won Jung, Kang Taek Lee, Eric D. Wachsman. Dysprosium and gadolinium double doped bismuth oxide electrolytes for low temperature solid oxide fuel cells // *Journal of The Electrochemical Society*. 2016. V. 163. P. F411-F415.
26. M. Kıs, M. Ari, Y. Polat, B. Erdogan, and T. Karaaslan. Structural and temperature dependent electrical conductivity properties of $\text{Dy}_2\text{O}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3$ co-doped Bi_2O_3 // *Journal of Structural Chemistry*. 2018. V. 59. P. 1133–1140.
27. Mehmet Kıs, Yasin Polat, Bilge Erdogan, Mehmet Ari. New fabricated electrolytes based on $\text{Dy}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ double-doped $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -type cubic phase // *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2020. V. 56. P. 987–993.
28. Yasin Polat. Effects of size on the phase stability and conductivity of double-doped $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ // *Journal of Electroceramics*. 2019. V. 42. P. 89–97.
29. Ismail Ermis, S.P.S. Shaikh. Study of crystallographic, thermal and electrical properties of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{Tb}_4\text{O}_7)_x(\text{Gd}_2\text{O}_3)_y$ electrolyte for SOFC application // *Ceramics International*. 2018. V. 44. P. 18776–18782.

30. Ismail Ermis. Fabrication of $\text{Bi}_{0.95-x}\text{Er}_{0.05}\text{M}_x\text{O}_{1.5-\delta}$ ($M = \text{Lu}, \text{Ho}, \text{and Gd}$) electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2019. V. 55. P. 711–718.
31. Zeyang Luo, Huan Wang, Yuxin Ma, Guodong Zhang, Duanting Yan, Xinyu Bai, Dejun Wang, Runru Liu. High ionic conductivity of $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ co-doped Bi_2O_3 ceramics // *Mater. Res. Express*. 2021. V. 8. P. 025001.
32. U. A. Renju, P. Prabhakar Rao. Structural stabilization of δ -phase Bi_2O_3 in the $\text{MgBi}_{1.5}\text{RE}_{0.5}\text{O}_4$ system through rare earth substitution for improved ionic conductivity // *Ionics*. 2020. V. 26. P. 5113–5121.
33. A. Borowska-Centkowska, M. Leszczynska, W. Wrobel, M. Malys, M. Krynski, S. Hull, F. Krok, I. Abrahams Structure and conductivity in tungsten doped δ - Bi_3YO_6 // *Solid State Ionics*. 2017. V. 308. P. 61–67.
34. Y. Sun, G. Rao, J. Yang, W. Tang, X. Chen, J. Liang. Subsolidus phase relations of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3\text{--CuO}$ // *J. Alloys and Compounds*. 1997. V. 248. P. 106–111.
35. Sea-Fue Wang, Yung-Fu Hsu, Wen-Chiao Tsai, Hsi-Chuan Lu. The phase stability and electrical conductivity of Bi_2O_3 ceramics stabilized by Co-dopants // *Journal of Power Sources*. 2012. V. 218. P. 106–112.
36. Cheng-Yen Hsieh, Hao-Sheng Wang, Kuan-Zong Fung. Effect of double doping on crystal structure and electrical conductivity of CaO and WO_3 -doped Bi_2O_3 // *Journal of the European Ceramic Society*. 2011. V. 31. P. 3073–3079.
37. Tung Chou, Li-Der Liu, Wen-Cheng J. Wei. Phase stability and electric conductivity of $\text{Er}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ co-doped Bi_2O_3 electrolyte // *Journal of the European Ceramic Society*. 2011. V. 31 P. 3087–3094.
38. Nathan A.S. Webster, Chris D. Ling, Colin L. Raston, Frank J. Lincoln, Nathan A.S. Webster, Chris D. Ling, Colin L. Raston, Frank J. Lincoln. The structure and conductivity of new fluorite-type $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3\text{--PbO}$ materials // *Solid State Ionics*. 2007. V. 178. P. 1451–1457.
39. G. Adachi, N. Imanaka. The binary rare earth oxides // *Chemical Reviews*. 1998. V. 98, No. 4. P. 1479–1514.
40. G. Spinolo, C. Tomasi. Fluorite-related phases in the Bi-rich part of the Bi,Mo/O system // *Powder Diffraction*. 1997. V. 12. P. 16–19.
41. A. Watanabe, N. Ishizawa, M. Kato. An outline of the structure of $7\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 2\text{WO}_3$ and its solid solutions // *J. Solid State Chem*. 1985. V. 60. P. 252–257.
42. Borowska-Centkowska A., Leszczynska M., Krok F., Malys M., Wrobel W., Hull S., Abrahams I. Local structure and conductivity behaviour in $\text{Bi}_7\text{WO}_{13.5}$ // *Journal of Materials Chemistry A*. 2018. V. 6. P. 5407–5418.

43. C.D. Ling, R.L. Withers, J.G. Thompson, S. Schmid. Structures of $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$ and $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$ from neutron powder diffraction data // *Acta Cryst. B*. 1999. V. 55. P. 306–312.
44. T.E. Crumpton, M.G. Francesconi, C. Greaves. The structural chemistry of $\text{Bi}_{14}\text{MO}_{24}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) phases: bismuth oxides containing discrete MO_4 tetrahedra // *J. Solid State Chem.* 2003. V. 175. P. 197–206.
45. A. Borowska-Centkowska, F. Krok, I. Abrahams, W. Wrobel, J.R. Dygas, S. Hull. Thermal variation of structure and electrical conductivity in $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$ // *Solid State Ionics*. 2011. V. 202. P. 14–21.
46. Douglas J. Buttrey. Compositional and structural trends among the bismuth molybdates // *Topics in Catalysis*. 2001. V. 15. P. 235–239.
47. D. Zhou, H. Wang, L.-X. Pang. $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ binary system: an alternative ultralow sintering temperature microwave dielectric // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. P. 2242–2246.
48. N. Sharma, R.B. Macquart, M. Christensen, M. Avdeev, Y.S. Chen, C.D. Ling. Structure and crystal chemistry of fluorite-related $\text{Bi}_{38}\text{Mo}_7\text{O}_{78}$ from single crystal X-ray diffraction and ab initio calculations // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. P. 1312–1318.
49. М.В. Мохосоев, Ф.П. Алексеев, В.И. Луцык. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Новосибирск: "Наука", 1978, 320 с.
50. 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.
51. R.W. Wolfe, R.E. Newham, M.I. Kay. Crystal structure of Bi_2WO_6 // *Solid State Commun.* 1969. V. 7. P. 1797–1801.
52. Е.Г. Хайкина, Л.М. Ковба, Ж.Г. Базарова, В.В. Хахинов, М.В. Мохосоев. Взаимодействие Bi_2MoO_6 с Nd_2MoO_6 // *Журнал неорганической химии*. 1985. Т. 30. С. 2386–2390.
53. Е.Г. Хайкина, Л.М. Ковба, Ж.Г. Базарова, М.В. Мохосоев. Взаимодействие Bi_2MoO_6 с Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{Gd-Lu}, \text{Y}$) // *Журнал неорганической химии*. 1985. Т. 30. С. 2381–2385.
54. Е.Г. Хайкина, Л.М. Ковба, Ж.Г. Базарова, О.М. Басович, М.В. Мохосоев. Твердые растворы $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{MoO}_6$ на основе γ' - Bi_2MoO_6 // *Журнал неорганической химии*. 1987. Т. 32. С. 1512–1514.
55. A. Watanabe, Z. Inoue, T. Ohsaka. Synthesis and crystallography of new layered bismuth lanthanum tungstate, $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{WO}_6$ ($x = 0.4-1.0$) // *Mat. Res. Bull.* 1980. V. 15. P. 397–404.
56. P.S. Berdonosov, D.O. Charkin, V.A. Dolgikh, S.Yu. Stefanovich, R.I. Smith, Ph. Lightfoot. $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{WO}_6$: a novel layered structure type related to the Aurivillius phases // *Journal of Solid State Chemistry*. 2004. V. 177. P. 2632–2634.
57. P.S. Berdonosov, D.O. Charkin, K.S. Knight, K.E. Johnston, R.J. Goff, V.A. Dolgikh, Ph. Lightfoot. Phase relations and crystal structures in the systems $(\text{Bi,Ln})_2\text{WO}_6$ and $(\text{Bi,Ln})_2\text{MoO}_6$ ($\text{Ln} = \text{lanthanide}$) // *Journal of Solid State Chemistry*. 2006. V. 179. P. 3437–3444.

58. А.А. Евдокимов, В.А. Ефремов, В.К. Трунов, И.А. Клейнман, Б.Ф. Джурицкий. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. Москва: Наука. 1991. 267 с.
59. T. Yamazaki, T. Shimazaki, T. Hashizume, K. Terayama. Investigation of double oxides in the system of Pr–Mo–O // *J. Mater. Sci. Letters*. 2002. V. 21. P. 29 – 31.
60. Мохосоев М.В., Гетьман Е.И. Молибдаты неодима // *Неорганические материалы*. 1969. Т. 5. С. 908–913.
61. Pautonnier A, Coste S, Barre M, Lacorre Ph. Higher lanthanum molybdates: structure, crystal chemistry and properties // *Prog. Solid State Chem*. 2023. V. 69. P. 100382.
62. Lopez-Vergara A., Porrás-Vázquez J.M., Infantes-Molina A, Canales-Vázquez J., Cabeza A, Losilla E.R., Marrero-Lopez D. Effect of preparation conditions on the polymorphism and transport properties of $\text{La}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$ ($0 < x < 0.8$) // *Chem. Mater*. 2017. V. 29. P. 6966–6975.
63. Shlyakhtina A.V., Savvin S.N., Lyskov N.V., Kolbanov I.V., Karyagina O.K., Chernyak S.A., Shcherbakova L.G., Nunez P. Polymorphism in the family of $\text{Ln}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd-Lu}; x = 0, 0.5$) oxygen ion- and proton-conducting materials // *J. Mater. Chem*. 2017. V. 5. P. 7618–7630.
64. Shlyakhtina A.V., Lyskov N.V., Kolbanov I.V., Shchegolikhin A.N., Karyagina O.K., Shcherbakova L.G. Key trends in the proton conductivity of $\text{Ln}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Yb}; x = 0, 0.5, 0.6, 0.7, 1$) rare-earth molybdates // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. P. 16989–16998.
65. Lopez-Vergara A., Vizcaino-Anaya L., Porrás-Vázquez J.M., Baldinozzi G., dos Santos-Gomez L., Canales-Vázquez J., Marrero-Lopez D., Losilla E.R. Unravelling crystal superstructures and transformations in the $\text{Ln}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 3.0$) series: a system with tailored ionic/electronic conductivity // *Chem. Mater*. 2020. V. 32. P. 7052–7062.
66. Magraso A., Frontera C., Marrero-Lopez D., Nunez P. New crystal structure and characterization of lanthanum tungstate “ $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ ” prepared by freeze-drying synthesis // *Dalton Trans*. 2009. P. 10273.
67. Magraso A, Haugrud R. Effects of the La/W ratio and doping on the structure, defect structure, stability and functional properties of proton-conducting lanthanum tungstate $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+\delta}$. A review // *J Mater Chem. A*. 2014. V. 2. P. 12630–12641.
68. Cros B, Kerner-Czeskleba H. Synthèse et caractérisation de composés stables à 1400 °C dans le système $\text{La}_2\text{O}_3\text{--MoO}_2\text{--MoO}_3$ // *Rev. Chim. Miner*. 1978. V. 15. P. 521–528.
69. Yoshimura M. X-ray characterization and thermal-properties of $3\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ compounds ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{and Nd}$) // *J. Am. Ceram. Soc*. 1977. V. 60. P. 77–78.
70. Яновский В.К., Воронкова В.И. Уточнение фазовых равновесий в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ вблизи состава 1:1 // *Неорганические материалы*. 1983. Т. 19. №3. С. 416–421.
71. G. Blasse. Dilanthanide molybdates and tungstates Ln_2MO_6 // *J. Inorg. Nucl. Chem*. 1966. V. 28. P. 1488–1489.

72. L.G. Sillen, K. Lundborg. La_2MoO_6 , ein lanthanoxymolybdat mit schichtenstruktur // Z. Anorg. Chem. 1943. V. 252. P. 2–8.
73. L.H. Brixner, A.W. Sleight, M.S. Llcis. Ln_2MoO_6 -type rare earth molybdates – preparation and lattice parameters // J. Solid State Chem. 1972. V. 5. P. 186–190.
74. Клевцов П.В., Харченко Л.Ю., Клевцова Р.Ф. О кристаллизации и полиморфизме редкоземельных оксимолибдатов состава Ln_2MoO_6 // Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 571–578.
75. Ефремов В.А., Тюлин А.В., Трунов В.К. Истинное строение тетрагональных $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{MoO}_4$ и факторы, определяющие структуру координационных полиэдров // Координационная химия. 1987. Т. 13. С. 1276–1282.
76. J. S. Xue, M. R. Antonio, L. Soderholm, Polymorphs of Ln_2MoO_6 : A neutron diffraction investigation of the crystal structures of La_2MoO_6 and Tb_2MoO_6 // Chem. Mater. 1995. V. 7. P. 333–340.
77. Резник Е.М., Иванова М.М. Фазовые равновесия в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. С. 522–528.
78. Т.М. Полянская, С. В. Борисов, Н. В. Belov, Новая модификация структурного типа шеелита – кристаллическая структура Nd_2WO_6 // Докл. АН СССР. 1970. Т. 193. С. 83–86.
79. M-H. Chambrier, S.Kodjikian, R.M.Ibberson, F.Goutenoire. Ab-initio structure determination of $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ // Journal of Solid State Chemistry. 2009. V. 182. P. 209–214.
80. Egor Baldin, Nikolay Lyskov, Galina Vorobieva, Igor Kolbanev, Olga Karyagina, Dmitry Stolbov, Valentina Voronkova and Anna Shlyakhtina. Synthesis of hexagonal nanophases in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--MO}_3$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) systems // Energies. 2023. V. 16. P. 5637.
81. Шляхтина А.В., Лысков Н.В., Колбанев И.В., Воробьева Г.А., Щеголихин А.Н., Воронкова В.И. Особенности фазообразования и свойств соединений $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ // Электрохимия. 2023. Т. 59. С. 68–78.
82. Яновский В. К., Воронкова В. И. Политипизм кристаллов La_2WO_6 // Кристаллография. 1981. Т. 26. С. 604–606.
83. Yoshimura M., Sibieude F., Rouanet A., Foex M. Polymorphisme des composes $\text{R}_2\text{O}_3 \text{WO}_3$ ($R =$ Lanthanides) a haute temperature // Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 1975, 12, p. 215–219.
84. Е.Я. Роде, Г.В. Лысанова, Л.З. Гохман. Диаграммы состояния систем, образованных окислами редкоземельных элементов и трехокисью молибдена // Неорганические материалы. 1971. Т. 7. С. 2101–2103.
85. Tsai M., Greenblatt M., McCarroll W.H. Oxide ion conductivity in $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+x}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}; x \sim 0.5$) a fluorite-related structure // Chem. Mater. 1989. V. 1. P. 253–259.
86. P. Hubert, P. Michel, A. Thozet. Structure du molybdite de neodyme $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // Comt. Rend. Acad. Sc. Paris. 1973. V. C276. P. 1779–1781.

87. T.D. Vu, F. Krichen, M. Barre, R. Busselez, K. Adil, A. Jouanneaux, E. Suard, F. Goutenoire. Crystal structure and ion conducting properties of $\text{La}_5\text{NbMo}_2\text{O}_{16}$ // *J. Solid State Chem.* 2016. V. 237. P. 411–416.
88. Полянская Т.М., Борисов С.В., Белов Н.В. О кристаллической структуре $\text{Nd}_4\text{W}_3\text{O}_{15}$ // *Кристаллография.* 1970. Т. 15. С. 1135–1139.
89. Т. И. Тимченко, Л. В. Петушкова, Е. А. Победимская, А. В. Пашкова. Новый оксидвольфрамат лантана $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{WO}_3$ // *Докл. АН СССР.* 1969. Т. 185. С. 575–576.
90. Л.Ю. Харченко, Т.М. Полянская, П.В. Клевцов. Синтез и кристаллографическое изучение оксидвольфраматов $\text{Pr}_4\text{W}_3\text{O}_{15}$ и $\text{Nd}_4\text{W}_3\text{O}_{15}$ // *Неорганические материалы.* 1970. Т. 6. С.1720–1722.
91. 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.
92. 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.
93. 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.
94. McCarthy G.J., Fisher R.D., Johnson G.G., Gooden C.E. Crystal Chemistry and compound formation in the systems rare Earth sesquioxide- WO_3 // *Nat. Bur. Stand.* 1972. V. 364. P. 397–411.
95. D. Marrero-Lopez, J. Canales-Vazquez, J.C. Ruiz-Morales, P. Nunez. High temperature properties of rare-earth tungstates $\text{RE}_2\text{W}_2\text{O}_9$ // *Journal of Alloys and Compounds.* 2015. V. 622. P. 557–564.
96. Клевцов П.В., Харченко Л.Ю., Клевцова Р.Ф. Гидротермальный синтез и симметрия кристаллов оксидвольфраматов $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) // *Докл. АН СССР.* 1967. Т. 176. С. 575–577.
97. Роде Е.Я., Карпов В.Н. Фазовая диаграмма системы $\text{WO}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ // *Неорган. материалы.* 1966. Т. 2. С. 683–687.
98. Yoshimura M., Yamaguchi M., Somiya Sh. Reaction between Nd_2O_3 and WO_3 , and phase diagram of the system $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3 - \text{WO}_3$ // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1984. V. 92. P. 425–430.
99. P. Held, P. Becker, Dineodymium(III) ditungstate(VI), $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online.* 2008. V. 64(Pt 6). i29.
100. Yoshimura M., Rouanet A. High-temperature phase relation in system $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ // *Mater. Res. Bull.* 1976. V. 11. P. 151–158.
101. David Marrero-Lopez, Jesus Canales-Vazquez, Wuzong Zhou, John T.S. Irvine, Pedro Nunez. Structural studies on W^{6+} and Nd^{3+} substituted $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ materials // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. P. 278–288.

102. Lalignat Y., Le Bail A., Goutenoire F. Ab initio structure determination of lanthanum cyclo-tetrahedron α - $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ from X-ray and neutron powder diffraction // *J. Solid State Chem.* 2001. V. 159. P. 223–227.
103. J.A. Collado, M.A.G. Aranda, A. Cabeza, P. Olivera-Pastor, S. Bruque. Synthesis, structures, and thermal expansion of the $\text{La}_2\text{W}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_9$ series // *Solid State Chem.* 2002. V. 167. P. 80–85.
104. Marrero-Lopez D., Pena-Martinez J., Ruiz-Morales J.C., Nunez R. Phase stability and ionic conductivity in substituted $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. P. 253–262.
105. M. Yoshimura, H. Morikawa, M. Miyake. Preparation and cell parameters of new rare-earth tungstates $R_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ and Nd) // *Mater. Res. Bull.* 1975. V. 10. P. 1221–1224.
106. Powder Diffraction File, Newtown Square: ICDD, 2000. # 35-0816 (CaF_2).
107. Г.Б. Бокий. Кристаллохимия. Москва: Наука, 1971, 400 с.
108. International Tables for Crystallography (2006). Volume A, Space-group symmetry. Edited by Th. Hahn. издательство Springer, 2005, 911 с.
109. W. Bollmann, P. Görlich, W. Hauk, H. Mothes. Ionic conduction of pure and doped CaF_2 and SrF_2 crystals // *Physica status solidi (a)*. 1970. V.2. No. 1. P. 157–170.
110. Eric Cockayne, Igor Levin, Hui Wu, Anna Llobet. The magnetic structure of bixbyite α - Mn_2O_3 : a combined density functional theory DFT+U and neutron diffraction study // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 87. P. 184413.
111. Prokofiev A.V., Shelykh A.I., Melekh B.T. Periodicity in the band gap variation of Ln_2X_3 ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) in the lanthanide series // *J. Alloys Compd.* 1996. V. 242. P. 41–44.
112. Lau, K. H.; Fox, D. L.; Lin, S. H.; Eyring, L. Oxygen transport in polycrystals and single crystals of praseodymium oxide ($\text{Pr}_7\text{O}_{12\pm\delta}$) // *High Temp. Sci.* 1976. V. 8. P. 129–139.
113. Gattow, G. and Schroder, H. Die Kristallstruktur der hochtemperatur modifikation von Wismut (III)-oxid (δ - Bi_2O_3) // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.* 1962. V. 318. P. 176–189.
114. Sillen LG. X-ray studies on bismuth trioxide // *Ark. Kemi, Mineral Geol.* 1937. V. 12A. P. 1–15.
115. H-Y. Deng, W-C. Hao, H-Z. Xu. A Transition phase in the transformation from α -, β - and ϵ - to δ -bismuth oxide // *Chin. Phys. Lett.* 2022. V. 28. No. 5. P. 056101.
116. Cornei N., Tancret N., Abraham F., Mentre O. New ϵ - Bi_2O_3 metastable polymorph // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. P. 4886–4888.
117. Gualtieri A.F., Immovilli S., Prudenziati M. Powder X-ray diffraction data for the new polymorphic compound ω - Bi_2O_3 // *Powder Diffr.* 1997. V. 12. P. 90–92.
118. Shuk P., Wiemhofer H.-D., Guth U., Gopel W., Greenblatt, M. Oxide ion conducting electrolytes based on Bi_2O_3 // *Solid State Ionics.* 1996. V. 89. P. 179–196.

119. Shuk P., Mobius H.-H. Oxide-ion conducting electrolytes. 40. Transport numbers and electrical conductivity of modifications of bismuth (III) oxide. // *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie*. 1985. V. 266. P. 9–16.
120. Rao, C.N.R., Subba Rao, G.V., Ramdas S. Phase transformations and electrical properties of bismuth sesquioxide // *Journal of Physical Chemistry*. 1969. V. 73. P. 672–675.
121. Mansfield, R. The electrical properties of bismuth oxide // *Proceedings of the Physical Society*, London. 1949. V. 62B. P. 478–483.
122. Hauffe K., Peters H. Conductivity measurements in the system bismuth (III) oxide // *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie*. 1952. V. 201. P. 121–209.
123. T. Esaka, H. Iwahara, H. Kunieda. Oxide ion and electron mixed conduction in sintered oxides of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ // *Journal of Applied Electrochemistry*. 1982. V. 12. P. 235–240.
124. N.M. Sammes, G.J. Gainsford. Phase stability and oxygen ion conduction in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ // *Solid State Ionics*. 1993. V. 62. P. 179–184.
125. A. Watanabe, M. Drache, J.P. Wignacourt, P. Conflant, J.C. Boivin. The dependence of polymorphism on the ionic radius of Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{La-Er, Y}$) in the oxide ion conductors $\text{Bi}_{0.775}\text{Ln}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ // *Solid State Ionics*. 1993. V. 67. P. 25–28.
126. Drache M., Huve M., Roussel P. Conflant P. Polymorphism of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{1.5}$ phases ($0 < x < 0.40$): Characterization of a new compound $\text{Bi}_4\text{Ln}_2\text{O}_9$ ($x = 0.33$; $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$) // *Mater. Res. Bull.* 2003. V. 38. P. 113–124.
127. S. Obbade, M. Drache, P. Conflant. Ab Initio Determination of $\text{Bi}_{4.86}\text{La}_{1.14}\text{O}_9$ monoclinic structure from powder neutron diffraction data. Characterization of the related solid solution // *Journal of Solid State Chemistry*. 2001. V. 162. P. 10–19.
128. X.L. Chen, W. Eysel, J.Q. Li. $\text{Bi}_2\text{La}_4\text{O}_9$: A monoclinic phase in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ // *Journal of Solid State Chemistry*. 1996. V. 124, P. 300–304.
129. Lan Y.C., Chen X.L., Li J.Q. Structure of $\text{Bi}_2\text{Nd}_4\text{O}_9$ monoclinic phase // *Journal of Solid State Chemistry*. 2000. V. 153. P. 30–33.
130. Michel C., Caignaert V., Raveau B. An oxygen deficient fluorite with a tunnel structure: $\text{Bi}_8\text{La}_{10}\text{O}_{27}$ // *J. Solid State Chem*. 1991. V. 90. P. 296–301.
131. M.J. Martinez-Lope, J.A. Alonso, D. Sheptyakov, V. Pomjakushin. 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. 2974–2978.
132. J.B. Bourdet, R. Chevalier, J.P. Fournier, R.Kohlmuller, J.Omaly. A structural study of cadmium yttrium molybdate $\text{CdY}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$. *Acta Crystallogr. B*. 1982. V. 38. P. 2371–2374.
133. J.P. Faurie, R. Kohlmuller. Etude des phases $\text{MLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ et $\text{M}'\text{Ln}_6\text{Mo}_4\text{O}_{22}$ ($M = \text{Cd}$; $M' = \text{Ca, Sr}$) de structure derive de la fluorine par magnetochemie, luminescence cristalline, spectroscopie

- infrarouge, et radiocristallographie. Hypothese structurale pour la phase $\text{CdTm}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // Rev. Chim. Miner. 1971. V. 8. P. 241–276.
134. Y. Ishikawa, S.A. Danilkin, M. Avdeev, V.I. Voronkova, T. Sakuma. Crystal structure of $R_{10}\text{Mo}_6\text{O}_{33}$ ($R = \text{Nd}, \text{Pr}$) from 3 K to 973 K by neutron powder diffraction // Solid State Ionics. 2016. V. 288. P. 303–306.
135. Истомин С. Я., Котова А. И., Лысков Н. В., Мазо Г. Н., Антипов Е. В. $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ – новый анодный материал для твердооксидных топливных элементов // Журнал неорганической химии. 2018. Т. 63. С. 1274–1279.
136. Лысков Н.В., Котова А.И., Петухов Д.И., Истомин С.Я., Мазо Г.Н. Новый электрохимически активный и стабильный электрод на основе молибдата празеодима для симметричных ТОТЭ // Электрохимия. 2022. Т. 58. С. 746–755.
137. M. Tsai, M. Greenblatt. Electrical conductivity in solid solutions of $\text{La}_{5-x}\text{M}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16.5+x/2}$ ($M = \text{Ce}^{4+}$ and Th^{4+} ; $0.0 \leq x < 0.3$) with a fluorite-related structure // Chem. Mater. 1990. V. 2. P. 133–137.
138. Чебышев К.А., Пасечник Л.В., Селикова Н.И., Бережная Т.С., Заболотный А.А., Игнатов А.В. Изоморфное замещение неодима на висмут в молибдате $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. С. 1359–1364.
139. Чебышев К.А., Игнатов А.В., Пасечник Л.В., Селикова Н.И. Исследование твердых растворов молибдата неодима, модифицированного эрбием // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2021. № 4. С. 25–32.
140. Ardanova L., Chebyshev K., Ignatov A., Pasechnik L., Selikova N., Get'man E., Radio S. Fluorite-like neodymium molybdates doped with lead // Key Engineering Materials. 2020. V. 865. P. 49–53.
141. Чебышев К.А., Гетьман Е.И., Игнатов А.В., Пасечник Л.В., Селикова Н.И. Синтез и уточнение структуры молибдата неодима, модифицированного иттрием // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. 2017. № 4. С. 114–121.
142. Get'man E.I., Chebyshev K.A., Pasechnik L.V., Ardanova L.I., Selikova N.I., Radio S.V. Isomorphous substitutions and conductivity in molybdates $\text{Nd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+y}$ ($y \sim 0.5$), where $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$. // Journal of Alloys and Compounds. 2016. V. 686. P. 90–94.
143. Чебышев К.А., Гетьман Е.И., Пасечник Л.В., Арданова Л.И., Коротина Д.В. Структура и электропроводность твердых растворов $\text{Nd}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. С. 1114–1119.
144. Федоров Н.Ф., Ипатов В.В. Двойные молибдаты щелочноземельных и редкоземельных элементов, кристаллизующиеся в структурном типе флюорита // Журн. неорганической химии. 1975. Т. 20. С. 1488–1491.

145. B. Aurivillius. The structure of $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$ and isomorphous compounds // *Ark. Kemi.* 1952. V. 5. P. 39–47.
146. Castro A., Millan P., Martinez-Lope M.J., Torrance J.B. Substitutions for Bi^{3+} into $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ layers of the Aurivillius $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$ oxides // *Solid State Ionics.* 1993. V.63. P. 897–901.
147. Frit B., Mercurio J.P. The crystal chemistry and dielectric properties of the Aurivillius family of complex bismuth oxides with perovskite-like layered structures // *Journal of Alloys and Compounds.* 1992. V. 188. P. 27–35.
148. Subbarao E.C. A family of ferroelectric bismuth compounds // *J. Phys. Chem. Solids.* 1962. V. 23. No. 6. P. 665–676.
149. Kikuchi T., Watanabe A., Uchida K. A family of mixed-layer type bismuth compounds // *Mater. Res. Bull.* 1977. V. 12. P. 299–304.
150. Aurivillius B. Mixed bismuth oxides with layer lattices: I Structure type of $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_9$ // *Ark. Kemi.* 1949. V. 1. P. 463–468.
151. Aurivillius B. Mixed bismuth oxides with layer lattices: II Structure type of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // *Ark. Kemi.* 1949. V. 1. P. 499–503.
152. Воронкова В.И., Яновский В.К. Сегнетоэлектрики – суперионные проводники // *Неорганические материалы.* 1988. Т. 24. С. 2062–2066.
153. Nicole A. Benedek, James M. Rondinelli, Hania Djani, Philippe Ghosez, Philip Lightfoot. Understanding ferroelectricity in layered perovskites: new ideas and insights from theory and experiments // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. P. 10543 – 10558.
154. R.L. Withers, J.G. Thompson, A.D. Rae. The crystal chemistry underlying ferroelectricity in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ and Bi_2WO_6 // *J. Solid State Chem.* 1991. V. 94. P. 404–417.
155. Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Ленинград: Наука. Ленинградское отделение, 1971. 476 с.
156. 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.
157. 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.
158. 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. P. F100–F105.
159. Takahashi, T., Iwahara, H. and Esaka, T., High oxide ion conduction in sintered oxide of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O}_5$ // *Journal of the Electrochemistry Society.* 1977. V. 124. P. 1563–1569.

160. Takahashi T., Esaka T., Iwahara H. Conduction in Bi_2O_3 -based oxide ion conductor under low oxygen pressure. II. Determination of the partial electronic conductivity // *Journal of Applied Electrochem.* 1977. V. 7. P. 303–308.
161. Яновский В.К., Воронкова В.И., Рогинская Ю.Е. Веневцев Ю.Н. Быстрый анионный перенос в кристаллах Bi_2WO_6 // *Физика твердого тела.* 1982. Т.24. С. 2829–2831.
162. Abraham F., Boivin J.C., Mairesse G., Nowogrocki G. The BIMEVOX series: A new family of high performances oxide ion conductors // *Solid State Ionics.* 1990. V. 40/41. P. 934–937.
163. C.H. Hervoches, J.T.S. Irvine, P. Lightfoot. Two high-temperature paraelectric phases in $\text{Sr}_{0.85}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_2\text{O}_9$ // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 64. P. 100102(R).
164. Aurivillius B., Lindblom C., Stenson P. The crystal structure of Bi_2GeO_5 // *Acta Chem. Scand.* 1964. V. 18. P. 1555–1557.
165. Frondel C. New data on agricolite, bismoclite, koechlinite, and the bismuth arsenates // *American Mineralogist.* 1943. V. 28. P. 536–540.
166. Zemann J. Die Kristallstruktur von Koechlinit Bi_2MoO_6 // *Beitr. Mineral. Petrogr.* 1956. V. 5. P. 139–145.
167. Blasse G. Polymorphism of Bi_2MoO_6 // *Inorg. Nucl. Chem.* 1966. V. 28. P. 1124–1125.
168. Watanabe A., Kodama H. Polymorphic transformations of Bi_2MoO_6 // *Journal of Solid State Chemistry.* 1980. V. 35. P. 240–245.
169. R.G. Teller, J.F. Brazdil, R.K. Grasselli, J.D. Jorgensen. The structure of γ -bismuth molybdate, Bi_2MoO_6 , by powder neutron diffraction // *Acta Crystallogr. C.* 1984. V. 40. P. 2001–2005.
170. K. Aykan. Reduction of Bi_2O_3 MoO_3 catalyst during the ammoxidation of propylene in the absence of gaseous oxygen // *J. Catal.* 1968. V. 12. P. 281–290.
171. A.F. van der Elzen, G.D. Rieck. Redetermination of the structure of Bi_2MoO_6 , koechlinite // *Acta Crystallogr. B.* 1973. V. 29. P. 2436–2438.
172. Л.Я. Эрман, Е.Л. Гальперин. О модификациях соединения Bi_2MoO_6 // *Ж. Неорг. Химии.* 1968. Т. 13. С. 927–931.
173. Л.Я. Эрман, Е.Л. Гальперин. Исследование фаз в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ // *Ж. Неорг. Химии.* 1970. Т. 15. С. 868–874.
174. Kodama H., Watanabe A. The relative stabilities of Bi_2MoO_6 polymorphs // *Journal of Solid State Chemistry.* 1985. V. 56. P. 225–229.
175. Осипян В.Г., Алексанян О.А., Савченко Л.М., Костанян К.А. Высокотемпературная модификация Bi_2MoO_6 // *Неорганические материалы.* Т. 21. С. 657–660.
176. Buttrey D.J., Vogt T., Wildgruber U., Robinson W.R. Structural refinement of the high temperature form of Bi_2MoO_6 // *Journal of Solid State Chemistry.* 1994. V. 111. P. 118–127.

177. N.A. McDowell, K.S. Knight, Ph. Lightfoot. Unusual temperature structure behavior in ferroelectric Bi_2WO_6 // Chem. European Journal. 2006. V. 12. P. 1493–1499.
178. M. Maczka, P.T.C. Freire, C. Luz-Lima, W. Paraguassu, J. Hanuza, J. Mendes Filho. Pressure-induced phase transitions in ferroelectric Bi_2MoO_6 – a Raman scattering study // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. P. 015901.
179. I.H. Ismailzade, I.M. Aliyev, R.M. Ismailov, A.I. Alekberov, D.A. Rzayev. Ferroelectricity in Bi_2MoO_6 // Ferroelectrics. 1979. V. 22. P. 853–854.
180. G. Sankar, M.A. Roberts, J.M. Thomas, G.U. Kulkarni, N. Rangavittal, C.N.R. Rao. Probing the structural changes in the phase transitions of a Bi_2MoO_6 catalyst: the nature of the intermediate-temperature phase // J. Solid State Chem. 1995. V. 119. P. 210–215.
181. P. Gaucher, V. Ernst, P. Courtine. Structural and thermal characterization of the γ'' polymorph of Bi_2MoO_6 // J. Solid State Chem. 1983. V. 47. P. 47–52.
182. Yanovskii V.K., Voronkova V.I. Polymorphism and properties of Bi_2WO_6 and Bi_2MoO_6 // Phys. stat. sol. a. 1986. V. 93. P. 57–66.
183. R. Murugan, R. Gangadharah, J. Kalaiselvi, S. Sukumar, B. Palanivel, S. Mohan. Investigation of structural changes in the phase transformations of γ - Bi_2MoO_6 // J. Phys.: Condens. Mater. 2002. V. 14. P. 4001–4010.
184. R. Murugan. Investigation on ionic conductivity and Raman spectra of γ - Bi_2MoO_6 // Physica B: Condensed Matter. 2004. V. 352. P. 227–232.
185. Уткин В.И., Рогинская Ю.Е., Каюмов Р.П., Веневцев Ю.Н. Дефектная структура, ионная и электронная проводимость γ - и γ' - Bi_2MoO_6 // Журнал физической химии. 1980. Т. 54. С. 2953–2955.
186. Рогинская Ю.Е., Уткин В.И., Шифрина Р.Р., Галлямов Б.Ш., Веневцев Ю.Н. Смешанная ионно-электронная проводимость и дефектная структура молибдатов и вольфрамата висмута // Журнал физической химии. 1982. Т. 56. С. 3034–3040.
187. Kendall K.R., Navas K., Thomas J.K., zur Loye H.-C. Recent Developments in Oxide Ion Conductors: Aurivillius Phases // Chemical Materials. 1996. V. 8. P. 642–649.
188. Chanapa Kongmark, Rachel Coulter, Sylvain Cristol, Annick Rubbens, Caroline Pirovano, Axel Löfberg, Gopinathan Sankar, Wouter van Beek, Elisabeth Bordes-Richard, Rose-Noëlle Vannier. A comprehensive scenario of the crystal growth of γ - Bi_2MoO_6 catalyst during hydrothermal synthesis // Cryst. Growth Des. 2012. V. 12. P. 5994–6003.
189. Rae A.D., Thompson J.G., Withers R.L. Structure refinement of commensurately modulated bismuth tungstate, Bi_2WO_6 // Acta Cryst. 1991. V. 47. P. 870–881.
190. Knight K.S. The crystal structure of russellite; a re-determination using neutron powder diffraction of synthetic Bi_2WO_6 // Mineral Mag. 1992. V. 59. P. 399–409.

191. K.S. Knight. The crystal structure of ferroelectric Bi_2WO_6 at 961 K // *Ferroelectrics*. 1993. V. 150. P. 319–330.
192. Яновский В., Воронкова В., Милютин В. Фазовые переходы в кристаллах Bi_2WO_6 // *Кристаллография*. 1983. Т. 28. С. 316–319.
193. Watanabe A. Polymorphism in Bi_2WO_6 // *Solid State Chemistry*. 1982. V. 41. P. 160–165.
194. Исмаилзаде И.Г., Миришли Ф.А. Высокотемпературное рентгеновское и диэлектрические исследования Bi_2WO_6 // *Кристаллография*. 1969. Т. 14. С. 738–739.
195. H.W. Newkirk, P. Quadflieg, J. Liebertz, A. Kockel. Growth, crystallography and dielectric properties of Bi_2WO_6 // *Ferroelectrics*. 1972. V. 4. P. 51–55.
196. В.К. Яновский, В.И. Воронкова, А.Л. Александровский, В.А. Дьяков, Структура и свойства сегнетоэлектрических кристаллов Bi_2WO_6 // *Докл. АН СССР*. 1975. Т. 222. С. 94–95.
197. S.Yu. Stefanovich, Yu.N. Venevtsev. Definition of some parameters of ferroelectric crystals by the SHG method // *Phys. status solidi (a)*. 1973. V. 20. K49–K52.
198. Castro A., Beque P., Jimenez B., Ricote J., Jimenez R., Galy J. New $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$ solid solution: mechanosynthesis, structural study, and ferroelectric properties of the $x = 0.75$ member // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 3395–3401.
199. Hania Djani, Eric Bousquet, Abdelhafid Kellou, Philippe Ghosez. First-principles study of the ferroelectric Aurivillius phase Bi_2WO_6 // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 86. P. 054107.
200. Xiao-Juan Wang, Ya-Feng Qian, Jun Zhu, Jian-Cang Shen, Xiao-Bing Chen. Structure, ferroelectric and dielectric properties of Bi_2WO_6 with different bismuth content // *Integrated Ferroelectrics*. 2006. V. 85. P. 49 – 57.
201. M. Maczka, W. Paraguassi, A.G.S. Filho, P.T.C. Friere, J.M. Filho, J. Hanuza. Phonon-instability-driven phase transitions in ferroelectric $\text{Bi}_2\text{WO}_6:\text{Eu}^{3+}$: High-pressure Raman and photoluminescence studies // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 77. P. 094137.
202. Utkin V.I., Roginskaya Yu.E., Voronkova V.I., Yanovskii V.K., Galyamov B.Sh., Venevtsev Yu.N. Dielectric properties, electrical conductivity and relaxation phenomena in ferroelectric Bi_2WO_6 // *Phys. stat. sol. (a)*. 1986. V. 59. P. 75–82.
203. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Москва, Наука, 1995, 2-е изд. 304 с.
204. Уткин В.И., Рогинская Ю.Е., Галлямов Б.Ш., Веневцев Ю.Н. Ионная проводимость и релаксационная поляризация в Bi_2WO_6 // *Физика твердого тела*. 1979. Т. 21, P. 1860–1862.
205. Hirose T., Kawaminami M., Obara K. Anomalies of hopping conduction and dielectric dispersion of Bi_2WO_6 // *Phys. stat. sol. (a)*. 1991. V. 124. P. 137–146.
206. A. Grandin de l'Eprevier, D.A. Payne. Flux growth of bismuth tungstate Bi_2WO_6 // *J. Cryst. Growth*. 1981. V. 54. P. 217–222.

207. В.И. Воронкова, В.К. Яновский. Выращивание кристаллов Bi_2WO_6 // Кристаллография. 1977. Т. 22. Р. 429–430.
208. Hiroaki Takeda, Joong Sang Han, Masaya Nishida, Tadashi Shiosaki, Takuya Hoshina, Takaaki Tsurumia. Growth and piezoelectric properties of ferroelectric Bi_2WO_6 mono-domain crystals // Solid State Communications. 2010. V. 150. P. 836–839.
209. D.A. Payne. S. Theokritoff. Hydrothermal recrystallization of Bi_2WO_6 // Mat. Res. Bull. 1975. V. 10. P. 437–442.
210. Буш А.А., Веневцев Ю.Н. Кристаллы новой фазы $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ // Журн. неорганич. химии. 1986. Т. 31. С. 1346–1348.
211. Осипян В.Г., Савченко Л.М., Элбакян В.Л., Авакян П.Б. Висмут-ванадатные сегнетоэлектрики со слоистой структурой // Неорганические материалы. 1987. Т. 23. С. 523–525.
212. Abraham F., Debreuille-Gresse M.F., Mairesse G., Novogrocki G. Phase transitions and ionic conductivity in $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ an oxide with layered structure // Solid State Ionics. 1988. V. 28–30. P. 529–532.
213. Mairesse G., Roussel P., Vannier R.N., Anne M., Novogrocki G. Crystal structure determination of α -, β -, γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ polymorphs. Part I: γ and β - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ // Solid State Sciences. 2003. V. 5. P. 851–859.
214. Mairesse G., Roussel P., Vannier R.N., Anne M., Novogrocki G. Crystal structure determination of α -, β -, γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ polymorphs. Part II: crystal structure of α - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ polymorph // Solid State Sciences. 2003. V.5. P. 861–869.
215. Shanta K., Varma K.B.R. Frequency dependence of the dielectric properties of ferroelectric $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ ceramics // Solid State Ionics. 1997. V. 99. P. 225–231.
216. Prasad K.V.K., Varma K.B.R. Dielectric, thermal and pyroelectric properties of ferroelectric bismuth vanadate single crystals // Materials Chemistry Physics. 1994. V. 38. P.406–410.
217. Vannier R.N., Mairesse G., Abraham F. Thermal behavior of $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$: X-ray diffraction and impedance spectroscopy studies // Solid State Ionics. 1995. V. 78. P. 183–189.
218. Vanier R.N., Pernot E., Anne M., Isnard. O., Nowogrocki G., Mairesse G. $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ polymorph crystal structures related to their electrical properties // Solid State Ionics. 2003. V. 157. P. 147–153.
219. Powder Diffraction File, Newtown Square: ICDD, 2000. # 36-0289 (Bi_2GeO_5).
220. Танаев И.В., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф., Жереб В.П. Исследование образования метастабильных фаз в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2(\text{GeO}_2)$ // Неорганические материалы. 1978. Т. 14. С. 2024–2028.
221. Сперанская Е.И., Аршакуни А.А. Система окись висмута – двуокись германия // Ж. неорганической химии. 1964. Т. 9. С. 414–421.

222. Жереб В.П., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Модель строения расплавов в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{ЭO}_2$ (где Э – Si, Ge) // Неорганические материалы. 1978. Т. 14. С. 2029–2031.
223. Kaplun A.B., Meshalkin A.B. Stable and metastable phase equilibrium in system $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ // J. Crystal Growth. 1996. V. 167. P. 171–175.
224. Tissot P., Lartigue H. Study of the system $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ // Thermochemica Acta. 1988. V. 127. P. 377–383.
225. Corsmit G., Van Driel M.A., Elsenaar R.J., Van de Guchte W., Hoogenboom A.M., Sens J.C. Thermal analysis of bismuth germanate compounds // J. Cryst. Growth. 1986. V. 75. P. 551–560.
226. Фирсов А.В., Скороходов Н.Е., Астафьев А.В., Буш А.А., Стефанович С.Ю., Веневцев Ю.Н. Выращивание и некоторые свойства монокристаллов Bi_2GeO_5 и Bi_2SiO_5 // Кристаллография. 1984. Т. 29. С. 509–512.
227. Осипян В.Г., Шебанов Л.А., Фрейденфельд Э.Ж. Твердофазное взаимодействие в системе $\text{Bi}_2\text{WO}_6 - \text{Bi}_2\text{MoO}_6$ // Ж. неорган. химии. 1983. Т. 28. С. 728–731.
228. Яновский В.К., Воронкова В.И., Лухина В.Н. Разрез $\text{Bi}_2\text{WO}_6 - \text{Bi}_2\text{MoO}_6$ системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{WO}_3$ и физические свойства кристаллических фаз // Неорган. материалы. 1986. Т. 22. С. 1199–1203.
229. Леонов А.П., Воронкова В.И., Стефанович С.Ю., Шифрина З.З., Яновский В.К. Оптический фазовый анализ системы $\text{Bi}_2\text{WO}_6 - \text{Bi}_2\text{MoO}_6$ // Ж. неорган. химии. 1986. Т. 31. С. 3110–3113.
230. Sim L.T., Lee C.K., Halim S.A., West A.R. Conductivity studies of $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ // Solid State Ionics: trends in new Millennium. Ed. B.V.P. Chowduri et al. 2002. World scientific Publishing Co. P. 545–551.
231. Liwu Zhang, Yi Man, and Yongfa Zhu. Effects of Mo replacement on the structure and visible-light-induced photocatalytic performances of Bi_2WO_6 photocatalyst // ACS Catal. 2011. V. 1. P. 841–848.
232. Jimenez R., Castro A., Jimenez B. Evidence of ferroelastic-ferroelastic phase transition in $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. P. 3350–3352.
233. Кошеляева В.Г., Буш А.А., Титов Ю.В., Веневцев Ю.Н. Исследование систем $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11} - \text{Bi}_2\text{GeO}_5$, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11} - \text{Bi}_2\text{WO}_6$ и $\text{Bi}_2\text{GeO}_5 - \text{Bi}_2\text{WO}_6$ // Ж. неорган. химии. 1988. Т. 33. С. 3143–3146.
234. Vannier R.N., Mairesse G., Abraham F., Nowogrockii G. Incommensurate superlattice in Mo-substituted $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ // Solid State Chem. 1993. V. 103. P. 441–446.
235. Сняжков Е.В., Дудник Е.Ф., Гене В.В., Литвин Б.Н. Диэлектрические свойства и двойниковая структура монокристаллов Bi_3GeVO_9 // Кристаллография. 1976. Т. 21. С. 610–611.

236. Фирсов А.В., Буш А.А., Миркин А.Е., Веневцев Ю.Н. Выращивание и исследование монокристаллов $\text{Bi}_4\text{GeVO}_{10.5}$ и $\text{Bi}_8\text{P}_{4-x}\text{Ge}_{1+x}\text{O}_{24-x/2}$ // Кристаллография. 1985. Т. 30. С. 932–936.
237. A. Castro, P. Millan, R. Enjalbert, E. Snoek, J. Galy. An original oxide of antimony and tungsten related to Aurivillius phases // *Materials Research Bulletin*. 1994. V. 29, P. 871–879.
238. A. Castro, P. Millan, R. Enjalbert. Structural evolution of the Aurivillius framework in the solid solutions $\text{Bi}_2\text{WO}_6 - \text{Sb}_2\text{WO}_6$ // *Mater. Res. Bull.* 1995. V. 30. P. 871–882.
239. A. Martinez-de la Cruz, F.E. Longoria Rodriguez. Electrochemical lithium insertion in the solid solution $\text{Bi}_2\text{WO}_6 - \text{Sb}_2\text{WO}_6$ with Aurivillius framework // *Mater. Res. Bull.* 2007. V. 42. P. 1851–1855.
240. P. Begue, R. Enjalbert, J. Galy, A. Castro. Single-crystal X-ray investigations of the structures of $\gamma(\text{H}) \text{Bi}_2\text{MoO}_6$ and its partially substituted As^{3+} and Sb^{3+} homologues // *Solid State Sci.* 2000. V. 2. P. 637–653.
241. P. Begue, R. Enjalbert, A. Castro. The upper limit of the solid solution $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{MoO}_6$: structure refinement of $\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{MoO}_6$ // *Journal of Solid State Chemistry*. 2001. V. 159. P. 72–79.
242. A. Watanabe. Synthesis and lattice parameters of rare earth bismuth tungstates, BiLnWO_6 and their solid solutions // *Mat. Res. Bull.* 1980. V. 15, P. 1473–1477.
243. G. Blasse, G. J. Dirksen. On the luminescence of rare-earth activated bismuth tungstates // *J. Solid State Chem.* 1982. V. 42. P. 163–169.
244. M. Maczka, A. F. Fuentes, K. Hermanowicz, L. Macalik, P. E. Tomaszewski, L. Kepinski, R. Lisiecki. Luminescence and phonon properties of nanocrystalline $\text{Bi}_2\text{WO}_6:\text{Eu}^{3+}$ photocatalyst prepared from amorphous precursor // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010. V. 10. P. 5746–5754.
245. Dmitri O. Charkin, Dmitri N. Lebedev, Sergey Yu. Stefanovich, Sergey M. Kazakov. Uranium substitution for tungsten in the $\text{Bi}_2\text{WO}_6 - \text{Bi}_2\text{UO}_6$ system: Formation of a broad high-temperature solid solution // *Solid State Sciences*. 2010. V. 12. P. 2079–2085.
246. Dmitri O. Charkin, Dmitri N. Lebedev, Sergey M. Kazakov. Multiple cation and anion substitutions into the structures of Bi_2WO_6 and $\text{PbBi}_3\text{WO}_8\text{Cl}$ // *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. V. 536. P. 155–160.
247. Baux N., Vannier R.N., Mairesse G., Nowogrocki G. Oxide ion conductivity in $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{ME}_x\text{O}_{6-x/2}$ ($\text{ME} = \text{Nb}, \text{Ta}$) // *Solid State Ionics*. 1996. V. 91. P. 243–248.
248. M.S. Islam, S. Lazure, R.-N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse. Structural and computational studies of Bi_2WO_6 based oxygen ion conductors // *J. Mater. Chem.* 1998. V. 8. P. 655–660.
249. N. Kim, R.-N. Vannier, C.P. Grey. Detecting different oxygen-ion jump pathways in Bi_2WO_6 with 1- and 2-dimensional ^{17}O MAS NMR Spectroscopy // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. P. 1952–1958.

250. Ying Liu, Weimin Wang, Zhengyi Fu, Hao Wang, Yucheng Wang, Jinyong Zhang. Nest-like structures of Sr doped Bi_2WO_6 : Synthesis and enhanced photocatalytic properties // *Materials Science and Engineering B*. 2011. V. 176. P. 1264–1270.
251. Zhijie Zhang, Wenzhong Wang, Erping Gao, Meng Shang, Jiehui Xu. Enhanced photocatalytic activity of Bi_2WO_6 with oxygen vacancies by zirconium doping // *Journal of Hazardous Materials*. 2011. V. 196. P. 255–262.
252. Ramanan A., Subbanna G.N., Gopalakrishnan J., Rao C.N.R. Novel phases and structural transitions in chromium and iron substituted bismuth tungstates $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{WO}_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Fe}$) // *Rev. Chim. Miner.* 1983. V. 20. P. 576–586.
253. Chnoong Kheng Lee, Leng Tze Sim, Alison M. Coats, Anthony R. West. On possible Cu doping of Bi_2WO_6 // *Journal of Materials Chemistry*. 2001. V. 11. P. 1096–1099.
254. T. Kikuchi. Synthesis of new, layered bismuth titanates, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ and $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{WO}_{18}$ // *J. Less Common Met.* 1976. V. 48. P. 319–323.
255. Ph. Boullay, G. Trolliard, D. Mercurio, J.M. Perez-Mato, L. Elcoro. Toward a unified approach to the crystal chemistry of Aurivillius-type compounds. II. $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$, a case study // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 164. P. 261–271.
256. D. Mercurio, G. Trolliard, T. Hansen, J.P. Mercurio. Crystal structure of the mixed Aurivillius phase $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ // *Int. J. Inorg. Mater.* 2000. V. 2. P. 397–406.
257. S. Horiuchi, T. Kikuchi, M. Goto. Structure determination of a mixed-layer bismuth titanate $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ by super-high resolution electron microscopy // *Acta Cryst. A*. 1977. V. 33. 701–703.
258. J. Gopalakrishnan, A. Ramanan, C.N.R. Rao, D.A. Jefferson, D.J. Smith. A homologous series of recurrent intergrowth structures of the type $\text{Bi}_4\text{A}_{m+n-2}\text{B}_{m+n}\text{O}_{3(m+n)+6}$ formed by oxides of the Aurivillius family // *J. Solid State Chem.* 1984. V. 55. P. 101–105.
259. Snedden A., Charkin D.O., Dolgikh V.A., Lighfoot Ph. Crystal structure of the ‘mixed-layer’ Aurivillius phase $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. P. 180–184.
260. J. Teller, Ph. Boullay, N. Creon, D. Mercurio. The crystal structure of the mixed-layer Aurivillius phase $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{15}$ // *Solid State Sci.* 2006. V. 7. P. 1025–1034.
261. Z.G. Yi, Y.X. Li, Z.Y. Wen, S.R. Wang, J.T. Zeng, Q.R. Yin. Intergrowth Bi_2WO_6 – $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ferroelectrics with high ionic conductivity // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 192906.
262. Shebanov L.A., Osipyany V.G., Freidenfeld E. Zh., Birks E.H. Ferroelectricity in $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ // *Phys. stat. sol. (a)*. 1982. V. 71. P. K61–K62.
263. Яновский В.К., Воронкова В.И. Структура, полиморфизм и сегнетоэлектрические свойства смешанных слоистых висмутсодержащих соединений // *Неорганические материалы*. 1986. Т. 22. С. 2029–2033.

264. Яновский В.К., Воронкова В.И. Сегнетоэлектрические висмутсодержащие соединения со смешанной слоистой перовскитоподобной структурой // Кристаллография. 1988. Т. 33. С. 1278–1281.
265. Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, Tetsuichi Kudo. Ferroelectric properties of intergrowth $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. P. 3639–3641.
266. Z.G. Yi, Y. Wang, Y.X. Li, Q.R. Yin. Ferroelectricity in intergrowth $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9 - \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics // J. Appl. Physics. 2006. V. 99. P. 114101.
267. Шебанов Л.А., Осипян В.Г., Фрейденфельд Э.Ж. Исследование твердофазных процессов в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{Bi}_2\text{WO}_6$ // Неорганические материалы. 1982. Т. 18. С. 305–307.
268. Fournier J.P., Fournier J., Kohlmuller R. Etude des systems $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ et des phases $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ // Bull. Soc. Chim. Fr. 1970. V. 12. P. 4277–4283.
269. З.С. Хадашева, Н.У. Венсковский, М.Г. Сафроненко, А.В. Мосунов, Е.Д. Политова, С.Ю. Стефанович. Синтез и свойства ионных проводников $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_9$ ($M - \text{Nb}, \text{Ta}$) // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. С. 1381–1385.
270. Lacorre P., Selmi A., Corbel G., Boulard B. On the flexibility of the structural framework of cubic LAMOX compounds, in relationship with their anionic conduction properties // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 627–635.
271. Malavasi L., Kim H.J., Billinge S.J.L., Proffen T., Tealdi C., Flor G. Nature of the monoclinic to cubic phase transition in the fast oxygen ion conductor $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LAMOX) // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 6903–6907.
272. C.J. Hou, Y.D. Li, P.J. Wang, C.S. Liu, X.P. Wang, Q.F. Fang, D.Y. Sun. Oxygen-ion arrangements and concerted motion in $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 014104.
273. C. Tealdi, L. Malavasi, C. Ritter, G. Flor, G. Costa. Lattice effects in cubic $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$: Effect of vacuum and correlation with transport properties // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 603–610.
274. 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. С. 26–30.
275. Алексеева О.А., Верин И.А., Сорокина Н.И., Новикова Н.Е., Колесникова Д.С., Воронкова В.И. Кристаллическая структура метастабильной кубической $\beta_{\text{мс}}$ -фазы монокристалла $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ при $T = 33 \text{ K}$ // Кристаллография. 2010. Т. 55. С. 229–235.
276. S. Georges, F. Goutenoire, Y. Laligant, Ph. Lacorre. Reducibility of fast oxide-ion conductors $\text{La}_{2-x}\text{R}_x\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ ($R = \text{Nd}, \text{Gd}$) // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 2317–2321.
277. D. Marrero-Lopez, J. Canales-Vazquez, J.C. Ruiz-Morales, J.T.S. Irvine, P. Nunez. Electrical conductivity and redox stability of $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ materials // Electrochim. Acta. 2005. V. 50. P. 4385–4395.

278. Goutenoire F., Retoux R., Suard E., Lacorre P. Ab initio determination of the novel perovskite-related structure of $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ from powder diffraction // *J. Solid State Chem.* 1999. V. 142, P. 228–235.
279. Vega-Castillo J., Mogni L., Corbel G., Lacorre P., Caneiro A. On the thermodynamic stability of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ oxide-ion conductor // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2010. V. 35. P. 5890–5894.
280. A. Tarankon, T. Norby, G. Dezanneau, A. Morata, F. Peiro, J.R. Morante. Conductivity dependence on oxygen partial pressure and oxide-ion transport numbers determination for $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ // *Electrochemical and Solid-State Letters.* 2004. V. 7. A373–A375.
281. Gaetan Buvat, Housseem Sellemi, Uday K. Ravella, Maud Barre, Sandrine Coste, Gwenael Corbel, Philippe Lacorre. Reduction kinetics of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ and phase evolution during reduction and reoxidation // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 2522–2533.
282. Vega-Castillo J.E., Ravella U.K., Corbel G., Lacorre P., Caneiro A. Thermodynamic stability of $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$, $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_{8.96+0.02y}$ and $\text{La}_7\text{Mo}_{7(2-y)/2}\text{W}_{7y/2}\text{O}_{30}$ ($y = 0, 0.5$ and 1.0) // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 2661–2669.
283. D. Marrero-Lopez, J. Pena-Martinez, J.C. Ruiz-Moralez, D. Perez-Coll, M.C. Martin-Sedeno, P. Nunez. Applicability of $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ materials as solid electrolytes for SOFCs // *Solid State Ionics.* 2007. V. 178. 1366 – 1378.
284. 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. 51–57.
285. Marosau I.P., Marrero-Lopez D., Shaula A.L., Kharton V.V., Tsipis E.V., Nunez P., Frade J.R. Ionic and electronic transport in stabilized P- $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ electrolytes // *Electrochim. Acta.* 2004. V. 49. 3517–3524.
286. Basu S., Devi P.S., Maiti H.S. Nb-doped $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$: A new material with high ionic conductivity // *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. P. A2143–A2147.
287. Tsai D.S., Hsieh M.J., Tseng J.C., Lee H.X. Ionic conductivities and phase transitions of lanthanide rare-earth substituted $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. V. 25. P. 481–487.
288. S. Georges, F. Goutenoire, P. Lacorre, M.C. Steil. Sintering and electrical conductivity in fast oxide ion conductors $\text{La}_{2-x}\text{R}_x\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ (R : Nd, Gd, Y) // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. V. 25. P. 3619–3627.
289. Li C., Wang X.P., Wang J.X., Li D., Zhuang Z., Fang Q.F. Study on the electrical conductivity and oxygen diffusion of oxide-ion conductors $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{T}_x\text{O}_{9-\delta}$ ($T = \text{Al, Fe, Mn, Nb, V}$) // *Mater. Res. Bull.* 2007. V. 42. P. 1077–1084

290. D. Marrero-Lopez, D. Perez-Coll, J.C. Ruiz-Moralez, Canales-Vazquez J., M.C. Martin-Sedeno, P. Nunez. Synthesis and transport properties in $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ ($A = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{K}^+$) series // *Electrochim. Acta*. 2007. V. 52. P. 5219–5231.
291. Selmi A., Corbel G., Lacorre P. Evidence of metastability and demixion/recombination process in fast oxide-ion conductor $\text{La}_{1.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Mo}_2\text{O}_{8.96}$ // *Solid State Ionics*. 2006. V. 177. P. 3051–3055.
292. Hayward S.A., Redfern S.A.T. Thermodynamic nature of and spontaneous strain. below the cubic-monoclinic phase transition in $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2004. V. 16. P. 3571–3583.
293. A. Sabramanian, T. Saradha, S. Muzhumathi. Synthesis, sinterability and ionic conductivity of nanocrystalline Pr-doped $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ fast oxide-ion conductors // *J. Power Sources*. 2007. V. 167. P. 319–324.
294. S. Georges, F. Goutenoire, F. Altorfer, D. Sheptyakov, F. Fauth, E. Suard, Ph. Lacorre. Thermal, structural and transport properties of the fast oxide-ion conductors $\text{La}_{2-x}\text{R}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($R = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}$) // *Solid State Ionics*. 2003. V. 161. P. 231–241.
295. G. Corbel, P. Durand, Ph. Lacorre. Comprehensive survey of Nd^{3+} substitution in $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ oxide-ion conductor // *J. Solid State Chem*. 2009. V. 182. P. 1009–1016.
296. J. Yang, Z. Gu, Z. Wen, D. Yan. Preparation and characterization of solid electrolytes $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ ($A = \text{Sm}, \text{Bi}$) // *Solid State Ionics*. 2005. V. 176. P. 523–530.
297. G. Corbel, E. Chevereau, S. Kodjikian, Ph. Lacorre. Topological metastability and oxide ionic conduction in $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ // *Inorg. Chem*. 2007. V. 46. P. 6395–6404.
298. T.Y. Jin, M.V. Madhava Rao, Ch.L Cheng, D.Sh. Tsai, M.H. Hung. Structural stability and ion conductivity of the Dy and W substituted $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ // *Solid State Ionics*. 2007. V. 178. P. 367–374.
299. L. Borah, B. Paik, A. Pandey. Effect of Ho substitution on the ionic conductivity of $\text{La}_2\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_9$ oxygen ion conductor // *Solid State Sci*. 2012. V. 14. P. 387–393.
300. R. Subasri, D. Matusch, H. Nafe, F. Aldinger. Synthesis and characterization of $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$; $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ or Ba^{2+} // *J. Eur. Ceram. Soc*. 2004. V. 24. P. 129–137.
301. Tealdi C., Chiodelli G., Malavasi L., Flor G. Effect of alkaline-doping on the properties of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ fast oxygen ion conductor // *J. Mater. Chem*. 2004. V. 14. P. 3553–3557.
302. F. Goutenoire, D. Isnard, E. Suard, O. Bohnke, Y. Laligant, R. Retoux, P. Lacorre. Structural and transport characteristics of the LAMOX family of fast oxide-ion conductors, based on lanthanum molybdenum oxide $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ // *J. Mater. Chem*. 2001. V. 11. P. 119–124.
303. X.D. Wang, Q.F. Fang, Z.S. Li, G.G. Zhang, Z.G. Yi. Dielectric relaxation studies of Bi-doping effects on the oxygen-ion diffusion in $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ oxide-ion conductors // *Appl. Phys. Lett*. 2002. V. 81. P. 3434–3436.

304. I.R. Marozau, A.L. Shaula, V.V. Kharton, N.P. Vyshatko, A.P. Viscup, J.R. Frade, F.M.B. Marzques. Transport properties and thermal expansion of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -based solid electrolytes // *Mater Res. Bull.* 2005. V. 40. P. 361–371.
305. Fang O.F., Wang X.P., Zhang G.G., Yi Z.G. Damping mechanism in the novel $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -based oxide-ion conductors // *J. Alloys Comp.* 2003. V. 355. P. 177–182.
306. Wang X.P., Cheng Z.J., Fang Q.F. Influence of potassium doping on the oxygen-ion diffusion and ionic conduction in the $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ oxide-ion conductors // *Solid State Ionics.* 2005. V. 176. P. 761–765.
307. Selmi A., Galven C., Corbel G., Lacorre P. Thermal stability of alkali and alkaline-earth substituted LAMOX oxide-ion conductors // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. P. 93–102.
308. Lin Ge, Kai Guo, Lucun Guo. Sinterability, reducibility, and electrical conductivity of fast oxide-ion conductors $\text{La}_{1.8}\text{R}_{0.2}\text{MoWO}_9$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$ and Y) // *Ceramics International.* 2015. V. 41. P. 10208–10215.
309. G. George, L.S. Kumari, V.S. Vishnu, S. Ananthakumar, M.L.P. Reddy. Synthesis and characterization of environmentally benign calcium-doped $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pigments: Applications in coloring of plastics // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. P. 487–492.
310. M.A. Rainer. Aspects of the theoretical treatment of polymer solid electrolytes: transport theory and models // *Polymer Electrolyte Reviews 1* (под ред. J.R. MacCallum, C.A. Vincent), издательство Elsevier Applied Science Publishers Ltd (1987).
311. Kremer F. Schonkals A. Broadband dielectric spectroscopy. Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 2003, 729p.
312. Ngai K.I., Rizo A.K. Parameterless explanation of the non-Arrhenius conductivity in glassy fast ionic conductors // *Phys. Rev. Letter.* 1996. V. 76. P. 1296–1299.
313. Bohnke O., Bohnke C., Fourquet J.L. Mechanism of ionic conduction and electrochemical intercalation of lithium into the perovskite lanthanum lithium titanate // *Solid State Ionics.* 1996. V. 91. P. 21–31.
314. S. Georges, O. Bohnke, F. Goutenoire, Y. Laligant, J. Fouletier, P. Lacorre. Effects of tungsten substitution on the transport properties and mechanism of fast oxide-ion conduction in $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ // *Solid State Ionics.* 2006. V. 177. P. 1715–1720.
315. Г. Липсон, Г. Стипл. Интерпретация порошковых рентгенограмм. Москва: Мир, 1972. 384 с.
316. Powder2 Application Version 2.0.2. by Oleynikov P.N., e-mail: oleynikov@icr.chem.msu.ru.
317. Powder Diffraction File, Newtown Square: ICDD, 2000. # 46-1045 (SiO_2 , синтетический кварц).

318. I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, M.V. Patrakeev, E.B. Mitberg, K.R. Poeppelmeier. High-temperature electrical conductivity of $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ // *Solid State Ionics*. 2001. V. 144. P. 361–369.
319. Tu Chen, G.S. Smith. The compounds and the phase diagram of MoO_3 -rich $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ system // *J. Solid State Chem*. 1975. V. 13. P. 288–297.
320. Powder Diffraction File, Newtown Square: ICDD, 2000. # 24-0780. (Nd_2MoO_6 , тетрагональная фаза)
321. Химическая энциклопедия. Под ред. Кнунянц И.Л. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. 623 с.
322. Справочник химика. Под ред. Никольского Б.П. и др. 3-е изд., испр. Ленинград: Химия, 1971. Т. 2. 1168 с.
323. Powder Diffraction File, Newtown Square: ICDD, 2000. # 47-0300. ($\text{Bi}_4\text{Nd}_6\text{O}_{15}$).
324. Powder Diffraction File, Newtown Square: ICDD, 2000. # 48-0348. ($\text{Bi}_{0.775}\text{Nd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$).
325. Powder Diffraction File, Newtown Square: ICDD, 2000. # 48-0408. ($\text{Bi}_2\text{Nd}_4\text{O}_9$)
326. C.D. Ling. Structural relationships among bismuth-rich phases in the $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, and $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ systems // *J. Solid State Chem*. 1999. V. 148. P. 380–405.
327. D.J. Buttrey, D.A. Jefferson, J.M. Thomas. Characterization of a new bismuth molybdate phase – $\text{Bi}_{38}\text{Mo}_7\text{O}_{78}$ // *Mat. Res. Bull*. 1986. V. 21. P. 739–744.
328. Powder Diffraction File, Newtown Square: ICDD, 2000. # 50-1730. ($\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$)
329. J. Yang, J. Liang, W. Tang, X., Y Shi, X. Chen, G. Rao. Subsolidus Phase Relations in $\text{BiO}_{3/2} - \text{PrO}_{11/6} - \text{CuO}$ // *J. Solid State Chem*. 1996. V. 125. P. 85–90.
330. Powder Diffraction File, Newtown Square: ICDD, 2000. # 48-0407. ($\text{Bi}_4\text{Pr}_6\text{O}_{15}$)
331. R.D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr. A*. 1976. V. 32. P. 751–767.
332. Powder Diffraction File, Newtown Square: ICDD, 2000. # 74-1374. ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, Sillen)
333. Powder Diffraction File, Newtown Square: ICDD, 2000. # 78-1793. ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, Blower)
334. Wells AF. *Structural Inorganic Chemistry*. 5th Ed. London, Oxford University Press 1984.
335. Colomban Ph. Proton and protonic species: The hidden face of solid state chemistry. How to measure H-content in materials? // *Fuel Cells*. 2013. V. 13. P. 6–18.
336. Irvine J.T.C., Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy // *Adv. Mater*. 1990. V. 2. P. 132–138.
337. Powder Diffraction File, Newtown Square: ICDD, 2000. # 34-0096. ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$)
338. Powder Diffraction File, Newtown Square: ICDD, 2000. #34-0416. ($\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$)
339. Kim S., Miyayama M. Anisotropy in oxide ion conductivity of $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{11-\delta}$ // *Solid State Ionics*. 1997. V. 104. P. 295–302.

340. Krok F., Abrahams I., Bangobango D., Bogusz W., Nelstrop J.A.G. Structural and electrical characterisation of BINIVOX // *Solid State Ionics*. 1998. V. 111. P. 37–43.
341. K. Nassau, H.J. Levinstein, G.M. Loiacono. A comprehensive study of trivalent tungstates and molybdates of the type $L_2(MO_4)_3$ // *J. Phys. Chem. Solids*. 1965. V. 26. P. 1805–1816.
342. Яновский В. К., Воронкова В. И. Выращивание и свойства кристаллов оксимолибдатов редких земель и иттрия состава Ln_2MoO_6 // *Неорганические материалы*. 1976. Т. 12. С. 140–142.
343. P. Kofstad. Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides. Wiley-Interscience, New York, 1972.
344. L. Heyne. Electrochemistry of mixed ionic–electronic conductors. В сборнике *Solid Electrolytes* (под ред. S. Geller), Springer-Verlag, Berlin, 1977.
345. A.A. Markov, M.V. Patrakeev, O.A. Savinskaya, A.P. Nemudry, I.A. Leonidov, O.N. Leonidova, V.L. Kozhevnikov. Oxygen nonstoichiometry and high-temperature transport in $SrFe_{1-x}W_xO_{3-\delta}$ // *Solid State Ionics*. 2008. V. 179. P. 99–103.
346. И.Е. Анимица, Н.А. Кочетова. Квазихимическое описание процессов дефектообразования в оксидах. Учебное пособие. Екатеринбург. Издательство Уральского университета. 2019. 102 с.
347. Иванова М.М., Балагина Г.М., Роде Е.Я. Диаграмма состояния системы $La_2O_3 - WO_3$ // *Неорган. материалы*. 1970. Т. 6. С. 914–919.
- 1А. Kharitonova E.P., Belov D.A., Gagor A.B., Pietraszko A.P., Alekseeva O.A., Voronkova V.I. Polymorphism and properties of Bi_2WO_6 doped with pentavalent antimony. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. V. 591. P. 308–314.
- 2А. Kharitonova E.P., Voronkova V.I., Gagor A.B., Pietraszko A.P., Alekseeva O.A. Phase transitions and electrical properties of $Bi_2W_{1-x}Nb_xO_{6-y}$ and $Bi_2W_{1-x}Ta_xO_{6-y}$ // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. V. 573. P. 90–95.
- 3А. Е.П. Харитоновна, Д.А. Белов, А.В. Мосунов, В.И. Воронкова. Фазовые переходы и электрофизические свойства $Bi_{10}Ti_3W_3O_{30}$, легированных галлием и индием // *Неорганические материалы*. 2011. Т. 47. С. 582–589.
- 4А. Kharitonova E.P., Voronkova V.I., Belov D.A., Orlova E.I. Fluorite-like compounds with high anionic conductivity in $Nd_2MoO_6 - Bi_2O_3$ system // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 10053–10059.
- 5А. Voronkova V.I., Leonidov I.A., Kharitonova E.P., Belov D.A., Patrakeev M.V., Leonidova O.N., Kozhevnikov V.L. Oxygen ion and electron conductivity in fluorite-like molybdates $Nd_5Mo_3O_{16}$ and $Pr_5Mo_3O_{16}$ // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. V. 615. P. 395–400.
- 6А. Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Orlova E.I., Belov D.A. Extending the family of oxygen ion conductors isostructural with $La_2Mo_2O_9$ // *Journal of Solid State Chemistry*. 2012. V. 196. P. 45–51.

- 7A. Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Belov D.A. 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) // *Solid State Ionics*. 2012. V. 225. P. 654–657.
- 8A. Kharitonova E.P., Orlova E.I., Gorshkov N.V., Goffman V.G., Voronkova V.I. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ system: Phase formation, polymorphism, and conductivity // *Ceramics International*. 2021. V. 47. P. 31168–31179.
- 9A. Kharitonova E.P., Orlova E.I., Gorshkov N.V., Goffman V.G., Chernyak S.A., Voronkova V.I. 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 // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V. 787. P. 452–462.
- 10A. Kharitonova E.P., Orlova E.I., Gorshkov N.V., Goffman V.G., Voronkova V.I. 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 // *Ceramics International*. 2018. V. 44. P. 12886–12895.
- 11A. Orlova E.I., Kharitonova E.P., Gorshkov N.V., Goffman V.G., Voronkova V.I. Phase formation and electrical properties of Bi_2O_3 -based compounds in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ system // *Solid State Ionics*. 2017. V. 302. P. 158–164.
- 12A. Антипин А.М., Сорокина Н.И., Алексеева О.А., Зубавичус Я.В., Артемов В.В., Харитонов Е.П., Орлова Е.И., Воронкова В.И. Структура монокристаллов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, допированных вольфрамом // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. С. 380–385.
- 13A. Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Orlova E.I., Levchenko A.V., Antipin A.M., Sorokina N.I., Belov D.A. Ca-doped fluorite-like compounds based on $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. V. 673. P. 314–320.
- 14A. Антипин А.М., Алексеева О.А., Сорокина Н.И., Кускова А.Н., Артемов В.В., Мурзин В.Ю., Харитонов Е.П., Орлова Е.И., Воронкова В.И. Строение соединения $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, обладающего смешанной электронно-ионной проводимостью // *Кристаллография*. 2015. Т. 60. С. 704–711.
- 15A. Antipin Alexander M., Sorokina Natalia I., Alekseeva Olga A., Kuskova Alexandra N., Kharitonova Elena P., Orlova Ekaterina I., Voronkova Valentina I. Structure of fluorite-like compound based on $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ with lead partly substituting for neodymium // *Acta Crystallographica B*. 2015. V. 71. P. 186–193.
- 16A. Антипин А.М., Алексеева О.А., Сорокина Н.И., Верин И.А., Новикова Н.Е., Фурманова Н.Г., Харитонов Е.П., Воронкова В.И. Кристаллическая структура монокристаллов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, допированных ванадием // *Кристаллография*. 2014. Т. 59. С. 184–189.
- 17A. Antipin Alexander M., Alekseeva Olga A., Sorokina Natalia I., Kuskova Alexandra N., Presniakov Michail Yu, Kharitonova Elena P., Voronkova Valentina I. X-ray diffraction study of

oxygen-conducting compounds $Ln_2Mo_2O_9$ ($Ln = La, Pr$) // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. 2014. V. 70. P. 669–675.

18А. Алексеева О.А., Антипин А.М., Гагор А., Петрашко А., Новикова Н.Е., Сорокина Н.И., Харитоновна Е.П., Воронкова В.И. Кристаллическая структура монокристаллов $La_2Mo_2O_9$, допированных ванадием // Кристаллография. 2013. Т. 58. С. 830–835.

19А. Alekseeva O.A., Gagor A.B., Pietraszko A.P., Sorokina N.I., Bolotina N.B., Artemov V.V., Kharitonova E.P., Voronkova V.I. Crystal structure of the oxygen conducting compound $Nd_5Mo_3O_{16}$ // Zeitschrift für Kristallographie. 2012. V. 227. P. 869–875.

20А. О.А. Алексеева, И.А. Верин, Н.И. Сорокина, Е.П. Харитоновна, В.И. Воронкова. Структура и свойства молибдата лантана $La_2Mo_2O_9$, легированного сурьмой // Кристаллография. 2011. Т. 56. С. 470–477.