

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН

На правах рукописи

Пиър Ирина Вадимовна

СТАБИЛЬНОСТЬ, СТРУКТУРНОЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ И СВОЙСТВА
ДОПИРОВАННЫХ ТИТАНАТОВ И НИОБАТОВ ВИСМУТА СО
СТРУКТУРАМИ ТИПА ПИРОХЛОРА И СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА

Специальность: 02.00.21 – Химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Сыктывкар 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 СТРОЕНИЕ ТИТАНАТОВ И НИОБАТОВ ВИСМУТА И РЕАЛИЗУЮЩИХСЯ НА ИХ БАЗЕ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРАМИ ТИПА ПИРОХЛОРА И СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА	14
1.1 Кристаллические структуры титанатов и ниобатов висмута и реализующихся на их базе соединений со структурами типа пирохлора и слоистого перовскита	14
1.1.1 Бинарная система $\text{Vb}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$	14
1.1.2 Бинарная система $\text{Vb}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	18
1.2 Титанаты висмута со структурой типа слоистого перовскита	21
1.3 Характеристика ниобатов и титанатов висмута, относящихся к структурному типу пирохлора	27
1.3.1 Структурный тип пирохлора и устойчивость соединений данного структурного типа	27
1.3.2 Сложные ниобаты висмута со структурой типа пирохлора	35
1.3.3 Особенности висмутсодержащих соединений, относящихся к структурному типу пирохлора.....	38
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	48
2.1 Исходные вещества для синтеза допированных титанатов и ниобатов висмута	48
2.2 Методы исследования.....	49
2.2.1 Исследование структуры соединений	49
2.2.2 Определение состояния окисления допируемых атомов	50
2.2.3 Измерения магнитных характеристик	51
2.2.4 Измерения электрофизических характеристик	52
ГЛАВА 3 СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ ДОПИРОВАННЫХ НИОБАТОВ И ТИТАНАТОВ ВИСМУТА, ОТНОСЯЩИХСЯ К СТРУКТУРНЫМ ТИПАМ ПИРОХЛОРА И СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА.....	55

3.1 Синтез и анализ ниобатов и титанатов висмута, относящихся к структурным типам пирохлора и слоистого перовскита	55
3.1.1 Твердофазный синтез ниобатов и титанатов висмута со структурами, относящимися к структурным типам пирохлора и слоистого перовскита ...	56
3.1.2 Синтез допированных титанатов висмута методом термического разложения органо-неорганических прекурсоров	58
3.1.3 Синтез допированных титанатов висмута гидротермальным методом	59
3.2 Аттестация допированных ниобатов и титанатов висмута, относящихся к структурным типам пирохлора и слоистого перовскита	61
3.2.1 Фазовый анализ синтезированных соединений	61
3.2.2 Электронно-микроскопические исследования соединений	74
3.2.3 Термическая стабильность допированных титанатов висмута	77
3.2.3.1 Термическая стабильность допированных титанатов висмута на воздухе	77
3.2.3.2 Термическая устойчивость допированных титанатов висмута в восстановительных условиях	80
ГЛАВА 4 СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДОПИРОВАННЫХ НИОБАТОВ И ТИТАНАТОВ ВИСМУТА, ОТНОСЯЩИХСЯ К СТРУКТУРНЫМ ТИПАМ ПИРОХЛОРА И СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА	84
4.1 Изучение распределения катионов $3d$ -элементов в титанатах висмута, относящихся к структурному типу пирохлора	84
4.2 Рентгенографическая и пикнометрическая плотности допированных титанатов висмута	91
4.3 Результаты высокотемпературного рентгенофазового анализа допированных титанатов висмута. Фазовые превращения.	99
ГЛАВА 5 УСТАНОВЛЕНИЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ $3d$ -ЭЛЕМЕНТОВ В ТИТАНАТАХ ВИСМУТА, ОТНОСЯЩИХСЯ К СТРУКТУРНЫМ ТИПАМ ПИРОХЛОРА И СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА	103
5.1 NEXAFS спектроскопия допированных титанатов висмута	103
5.1.1. Состояния атомов марганца в допированных титанатах висмута	103

5.1.2	Состояние атомов меди в допированных медью титанатах висмута, относящихся к структурному типу пирохлора	107
5.1.3	Состояние атомов хрома в хромсодержащем титанате висмута, относящихся к структурному типу пирохлора	110
5.1.4	Состояние атомов титана и кислорода в допированных титанатах висмута.....	111
5.2	Исследование состояния атомов железа в $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ методом ЯГР ..	114
5.3	Оценка состояния меди в сложных ниобатах и титанатах висмута методом термогравиметрии.....	121
ГЛАВА 6 МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННЫХ НИОБАТОВ И ТИТАНАТОВ ВИСМУТА, ОТНОСЯЩИХСЯ К СТРУКТУРНЫМ ТИПАМ ПИРОХЛОРА И СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА.....		127
6.1	Магнитные свойства допированных хромом ниобатов и титанатов висмута.....	127
6.1.1	Магнитные свойства хромсодержащих титанатов и ниобатов висмута, относящихся к структурному типу слоистого перовскита	134
6.1.2	Магнитные свойства $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$, относящихся к структурному типу пирохлора.....	139
6.2	Магнитные свойства допированных железом титанатов висмута.....	143
6.2.1	Магнитные свойства $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$, структурного типа слоистого перовскита.....	143
6.2.2	Магнитные свойства $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ структурного типа пирохлора	146
6.3	Магнитные свойства марганецсодержащих титанатов и ниобатов висмута	150
6.3.1	Магнитные свойства марганецсодержащих титанатов висмута, относящихся к структурному типу пирохлора	150
6.3.2	Магнитные свойства разбавленных марганецсодержащих ниобатов висмута структурного типа пирохлора	156
6.3.3	Магнитные свойства $\text{Bi}_4\text{Mn}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{BaMn}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_9$, относящихся к структурному типу слоистого перовскита	160
6.4	Магнитные свойства медьсодержащих титанатов и ниобатов висмута ..	165

6.4.1	Магнитные свойства медьсодержащих титанатов висмута, относящихся к структурному типу пирохлора	165
6.4.2	Магнитные свойства медьсодержащих ниобатов висмута, относящихся к структурному типу пирохлора	167
6.4.3	Магнитные свойства медьсодержащих титанатов и ниобатов висмута, относящихся к структурному типу слоистого перовскита.....	169
6.4.4	Анализ результатов магнетохимического исследования допированных титанатов и ниобатов висмута	171
ГЛАВА 7 ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННЫХ ТИТАНАТОВ И НИОБАТОВ ВИСМУТА СТРУКТУРНОГО ТИПА ПИРОХЛОРА		174
7.1	Электрические свойства ниобатов висмута $Bi_2M_xNb_2O_{9-\delta}$ ($M - Cr, Fe, Mn, Cu, Mg$)	182
7.2	Электрические свойства допированных титанатов висмута структурного типа пирохлора	186
7.2.1	Электрические свойства марганецсодержащих титанатов висмута ...	186
7.2.2	Электрические свойства хром- и железосодержащих титанатов висмута	193
7.2.3	Электрические свойства медьсодержащих титанатов висмута.....	196
7.2.4	Ионный транспорт в допированных титанатах висмута структурного типа пирохлора	200
ВЫВОДЫ		204
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ		207
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		208
ПРИЛОЖЕНИЕ А		
ПРИЛОЖЕНИЕ Б		
ПРИЛОЖЕНИЕ В		
ПРИЛОЖЕНИЕ Г		

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Многокомпонентные ниобаты и титанаты висмута, относящиеся к структурным типам пироклора и слоистого перовскита в последнее десятилетие привлекают внимание как в плане теоретических и экспериментальных исследований, так и в виде практических разработок для получения новых материалов с целью создания электронных приборов и устройств хранения информации нового поколения. Так, титанаты висмута со структурой типа слоистого перовскита, относящиеся к семейству фаз Ауривиллиуса, являются сегнетоэлектриками с высокими температурами Кюри, сохраняют сегнетоэлектрические свойства в широком интервале температур, перспективны для использования в радио-, акусто- и оптоэлектронике, для изготовления радиотехнических конденсаторов, пьезоэлектрических преобразователей, фильтров, гидроакустических устройств, пьезоэлектрических приемников инфракрасного излучения. Допированные титанаты висмута на основе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, проявляющего сегнетоэлектрические свойства, могут быть перспективны как бессвинцовые сегнето- и пьезоэлектрические материалы. В последние годы соединения на основе фаз Ауривиллиуса, содержащие парамагнитные металлы активно изучаются в связи с перспективой использования их в качестве мультиферроиков и основы материалов для спинтроники. Висмутсодержащие ниобаты и титанаты со структурой типа пироклора пригодны и экономически эффективны для практического применения, в частности, как материалы для микроволновых и радиочастотных устройств. Определяющим фактором является низкая температура обжига при послойном нанесении компонентов с целью миниатюризации многослойных конденсаторов. Поиск соединений, демонстрирующих взаимосвязанные магнитные и электрические эффекты, продолжает оставаться актуальной задачей в материаловедении и активизируется в настоящее время в связи с появляющимися реальными перспективами использования мультиферроиков в новых областях приборостроения и устройствах хранения информации. Такие

кооперативные явления, как сегнетоэлектричество и ферро(антиферро)-магнетизм, возможные взаимосвязь и взаимовлияние между ними в полифункциональных материалах обусловлены как локальным распределением парамагнитных атомов в кристаллических структурах, так и процессами разупорядочения атомов в сложных структурах, в частности, в структуре типа пирохлора. Недавно получены тройные железо- и марганецсодержащие ниобаты висмута со структурой типа пирохлора, установлено образование обширных областей их образования. Подобная ситуация реализуется в тройных системах: оксидов висмута, ниобия и малого по размеру элемента (цинка, магния, никеля) с разным по величине и по положению на фазовой диаграмме «полем стабильности пирохлора». Ниобаты висмута, содержащие вышеупомянутые элементы и относящиеся к структурному типу пирохлора, несколько отличаются по стехиометрии, но для всех характерно распределение замещающих катионов по нескольким позициям и смещение атомов висмута и одного из атомов кислорода (O') от центра их позиций, характерных для структуры идеального пирохлора $A_2B_2O_6O'$. Распределение катиона B в позициях висмута влияет на количество вакансий в подрешетке висмута и на стехиометрию соединения. Можно ожидать, что, по аналогии с упомянутыми ранее тройными ниобатами висмута, присутствие заметных количеств малого по размеру по сравнению с висмутом катиона переходного элемента приведет к стабилизации соединений со структурой типа пирохлора и, тем самым, позволит получить подобные допированные титанаты висмута при температурах существенно более низких, чем температуры получения пирохлоров с редкоземельными элементами – $Ln_2Ti_2O_7$. Так, $Bi_2Ti_2O_7$, привлекателен как диэлектрик – потенциальный заменитель титаната свинца, однако, он имеет серьезные ограничения в использовании вследствие невысокой термической стойкости. В настоящей работе основной задачей является исследование влияния природы допирующего элемента на катионное распределение (разупорядочение), локального окружения атомов в титанатах висмута, содержащих хром, марганец, железо и медь на термостабильность

соединений со структурой типа пирохлора и на их функциональные свойства. Сопоставление результатов допирования соединений со структурой типа пирохлора с допированием аналогичными элементами титанатов висмута со структурой типа слоистого перовскита с одним типом замещения *B*-позиций позволит выявить роль антиструктурного разупорядочения в соединениях со структурой типа пирохлора на их свойства. Поскольку возможности практического использования многокомпонентных титанатов и ниобатов висмута определяются их структурой, составом, стехиометрией, наличием вакансий в различных подрешетках, локальным распределением катионов, необходимо систематическое исследование этих систем в широком интервале составов и с помощью физических методов, дающих комплексную информацию об электронном строении соединений. Это позволит разработать научную основу получения многокомпонентных титанатов висмута с прогнозируемыми свойствами.

Работа выполнена в соответствии с тематикой исследований, включенных в планы ФГБУН «Институт химии Коми НЦ УрО РАН», тема – «Физико-химические основы технологии керамических и композиционных материалов, включая наноматериалы, на основе синтетического и природного сырья» (госрегистрация № 01201260994). Исследования поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 15-03-09173 А, 14-03-31175 мол_а, 13-03-00132 А) и УрО РАН (№ 13-3-НП-339, программы ОФИ Урал (№ 12-3-021 КНЦ).

Цель работы – установление закономерностей влияния природы и катионного распределения атомов переходных элементов в системах $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2(\text{Nb}_2\text{O}_5)\text{-MO}(M_2\text{O}_3)$ (*M* – Cr, Mn, Fe, Cu) со структурами типа пирохлора и слоистого перовскита на состав, строение и свойства соединений.

Для достижения установленной цели решались следующие задачи:

– синтез замещенных ниобатов висмута и твердых растворов титанатов висмута, оптимизация методик синтеза для получения высокодисперсных порошков и функциональной керамики;

- установление интервалов устойчивости (концентрационных, температурных, в зависимости от среды) новых допированных титанатов и ниобатов висмута, относящихся к структурному типу пироклора;
- изучение изовалентного и гетеровалентного замещений атомов в двух типах катионных позиций структуры пироклора;
- исследование магнитных характеристик синтезированных соединений; изучение факторов, определяющих магнитное поведение и агрегацию атомов парамагнитных элементов в допированных титанатах и ниобатах висмута;
- определение электрического поведения допированных титанатов и ниобатов висмута в зависимости от температуры, природы и содержания допанта, парциального давления кислорода;
- определение состояния атомов допирующих элементов и установление взаимосвязи «состав – структура – катионное распределение – свойства (проводимость, магнитное поведение)» с целью прогнозирования состава новых материалов на основе титанатов и ниобатов висмута, перспективных для новых приложений электронного приборостроения и электрохимических устройств.

Объектами исследования являлись допированные титанаты висмута $\text{Bi}_{2-y}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$ (M – Cr, Mn, Fe, Cu; $x = 0-2$, $y = 0-0,6$), ниобаты висмута $\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$ (M – Cr, Mn, Fe, Cu, Mg, Zn; $x = 0 \div 1$), относящиеся к структурному типу пироклора; твердые растворы $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ (M – Cr, Mn, Fe, Cu, $x = 0 \div 2$) структурного типа слоистого перовскита.

Научная новизна

- Впервые синтезированы Cr-, Mn-, Fe-, Cu-содержащие титанаты висмута со структурой пироклора, устойчивые в широком, вплоть до температур плавления, интервале температур, а медь- и марганецсодержащие соединения, устойчивые в широком интервале концентраций $3d$ -элемента.
- Установлено влияние природы допирующего элемента на его распределение по катионным позициям структурного типа пироклора, определяющее стабильность допированных титанатов висмута. Предложены

модели распределения атомов допанта по катионными позициям в $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (где M – Cr, Mn, Fe, Cu), кристаллографические формулы, учитывающие дефектность A - и O' подрешеток.

– Впервые исследованы электрофизические свойства $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (M – Cr, Mn, Fe, Cu) в зависимости от температуры, парциального давления кислорода. Установлено, что допированные титанаты висмута, относящиеся к структурному типу пироклора, являются смешанными электронно-ионными проводниками, для медь- и марганецсодержащих ниобатов висмута со структурой типа пироклора установлена электронная проводимость.

– Впервые получены твердые растворы замещения титаната висмута со структурой слоистого перовскита $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ (M – Cr, Mn, Fe, Cu) в широком концентрационном интервале, выявлены фазовые переходы, особенности магнитного поведения.

Практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы определяется научной новизной сведений, полученных в плане характеристики термостабильных титанатов и ниобатов висмута, которые при вариациях состава обладают широким спектром практически полезных для современных технологий свойств. Результаты изучения распределения атомов допантов по катионным позициям структурного типа пироклора существенны для понимания межатомных взаимодействий в соединениях. Эти сведения, также, представляют значительный интерес для практических задач, поскольку катионное распределение обуславливает локальную симметрию атомов допантов, дефектность катионной и анионной подрешеток, определяет магнитные, электрические и транспортные свойства сложных оксидов.

Данные, полученные в результате исследования, являются научной основой поиска новых соединений на основе ниобатов и титанатов висмута, стабильных в широком температурном интервале, разнообразных по составу и свойствам (диэлектрики, конденсаторы, ионные и смешанные проводники, фотокатализаторы), что открывает широкие возможности получения новых

материалов, перспективных для многих критически важных приложений. Материалы на основе допированных титанатов и ниобатов висмута, относящихся к структурному типу пирохлора в связи с установленной в них смешанной проводимостью перспективны как основа получения материалов для электронных и электрохимических устройств.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Условия образования и термической стабильности новых титанатов и ниобатов висмута в системах $\text{Bi}_{2-y}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Cu, } x = 0,01-2, y = 0 \text{ и } 0,4$); $\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{M}_x\text{M}'_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Cu, Mg, Zn; } x = 1 \div 2$; $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Cu; } x = 0,01 \div 2$). Кристаллохимическое обоснование стабильности допированных титанатов висмута.

2. Результаты экспериментального исследования и модели распределения допирующих элементов (M) по катионным позициям структуры типа пирохлора в титанатах висмута и обусловленная катионным распределением дефектность катионной и анионной подрешеток.

3. Результаты определения состояния окисления атомов допирующих элементов в титанатах висмута.

4. Взаимосвязь обменного магнитного взаимодействия, агрегации парамагнитных атомов, природы и концентрации допанта в $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Cu}$).

5. Взаимосвязь между катионным распределением допантов и обменными взаимодействиями между атомами парамагнитного элемента в $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ со структурой типа пирохлора.

6. Взаимосвязь между катионным распределением допантов и проводимостью $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Cu}$).

7. Установленная корреляционная взаимосвязь «состав – структура – катионное распределение – свойство» в допированных титанатах и ниобатах висмута со структурой типа пирохлора.

Публикации. Результаты исследования изложены в 76 научных публикациях в отечественных и зарубежных изданиях и сборниках трудов

Российских и Международных конференций. В том числе – в 31 статье в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК, 45 тезисах докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач исследований, обосновании их экспериментального решения, теоретических расчетов, интерпретации и обобщении полученных результатов. Экспериментальные работы выполнены автором совместно с аспирантами, дипломниками кафедры неорганической, аналитической и физической химии Сыктывкарского государственного университета под руководством автора. Ряд исследований выполнены совместно с сотрудниками Института химии и Отдела математики Коми НЦ УрО РАН, ИВТЭ и ИХТТ УрО РАН, Института химии СПбГУ.

Апробация. Результаты исследования были доложены на 13-th IUPAC Conference on Chem. Thermodynamics, Clermont-Ferrand (France, 1994); XIIIth International Symposium on the Reactivity of Solids (Hamburg, 1996); VII Международной конференции «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов» (Санкт-Петербург, 1998); 11, 12-Совещаниях «Фундаментальные проблемы ионки твердого тела» (Черноголовка, 2012, 2014); 18, 19-th International Conference on Solid State Ionics (Warszawa, 2011; Kyoto, 2013). 15 междисциплинарном, Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ODPO15)» (Ростов-на-Дону, 2012); 1 и 2 Международном междисциплинарном симпозиуме «Бессвинцовая сегнетопьезокерамика и родственные материалы: получение, свойства, применения (LFFC-2012, LFPC-2013)» (Ростов-на-Дону, 2012, 2013); 11 Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging, ХТОР (St. Petersburg, 2012); Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2008, 2012); XVI Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2013), VII, VIII Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 2010, 2013); II Байкальский материаловедческий

форум (Улан-Удэ, 2015); 15th European Conference on Solid State Chemistry (ECSSC15) (Vienna, 2015); II Всероссийской конференции (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов» (Новосибирск, 2015).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, выводов, списка сокращений, списка основных публикаций автора по теме диссертации и списка использованной литературы. Материал изложен на 256 страницах, работа содержит 41 таблицу, 115 рисунков и 23 формулы. Список литературы содержит 241 наименование.

ГЛАВА 1 СТРОЕНИЕ ТИТАНАТОВ И НИОБАТОВ ВИСМУТА И РЕАЛИЗУЮЩИХСЯ НА ИХ БАЗЕ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРАМИ ТИПА ПИРОХЛОРА И СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА

1.1 Кристаллические структуры титанатов и ниобатов висмута и реализующихся на их базе соединений со структурами типа пироклора и слоистого перовскита

Бинарные соединения в системах и многокомпонентные соединения на их основе активно исследуются в последние десятилетия в связи с новыми возможностями их практического использования. При этом уточняются структуры уже известных стабильных соединений, подтверждаются экспериментально и выясняются условия образования метастабильных соединений, появляются данные об образовании новых соединений. В связи с этим для представленной работы важно и полезно прежде всего обратить внимание на кристаллохимические аспекты и подробно рассмотреть имеющуюся к настоящему времени информацию об известных структурах титанатов и ниобатов висмута и о структурных особенностях соединений на их основе.

1.1.1 Бинарная система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$

На диаграмме фазового состояния системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (рис. 1.1) показано существование трех стабильных модификаций ниобата висмута: $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, BiNbO_4 (НТ до 1020 °С и ВТ) и $\text{BiNb}_5\text{O}_{14}$, и обозначены метастабильные фазы Bi_3NbO_7 , $\text{Bi}_3\text{Nb}_{17}\text{O}_{47}$, $\text{Bi}_8\text{Nb}_{18}\text{O}_{57}$, которые позднее были подтверждены при исследовании тройных систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-MO}$ (M – Fe, Co, Ni). Обогащенное по висмуту соединение Bi_3NbO_7 имеет структуру флюорита ($Fm\bar{3}m$, $a = 5,4653(2)$ Å) и первоначально рассматривалось в контексте твердых растворов на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ со структурой флюорита [2]. Соединения $\text{Bi}_3\text{Nb}_{17}\text{O}_{47}$ и $\text{Bi}_8\text{Nb}_{18}\text{O}_{57}$ были обнаружены в последнее десятилетие при исследовании тройных систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-MO}$ (M – $3d$ -элементы).

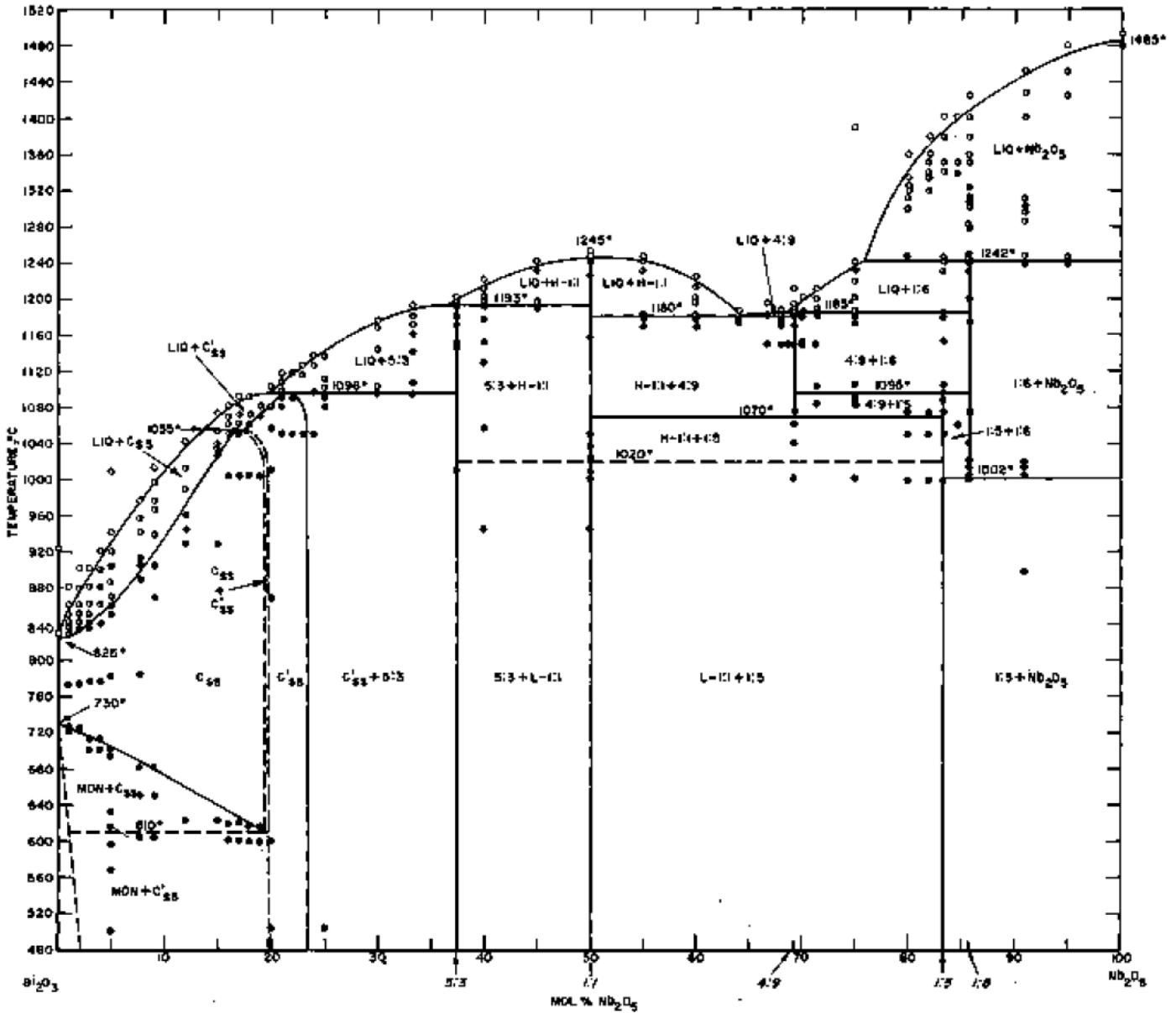


Рис. 1.1. Фазовая диаграмма в бинарной системе Bi_2O_3 - Nb_2O_5 [1].

Структуры двух стабильных ниобатов висмута с наиболее близкими мольными количествами металлов $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ ($P4/mmm$) и BiNbO_4 представлены на рис. 1.2. Ниобат висмута BiNbO_4 существует в виде двух модификаций [2]: ромбическая низкотемпературная ($T_{ф.н.} = 1293$ К) и высокотемпературная, которая рассматривалась как ромбическая, однако недавно была уточнена как триклинная [3].

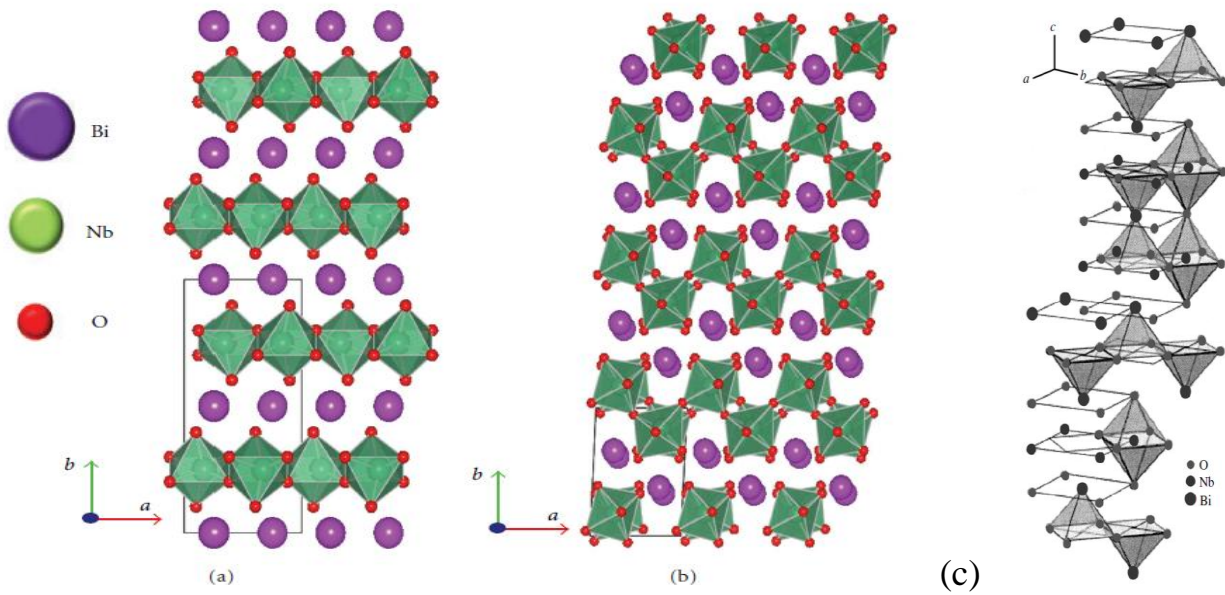


Рис. 1.2. Структуры BiNbO_4 [3]: (a) – ромбическая низкотемпературная; (b) – триклинная высокотемпературная; (c) – ромбическая $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ [4].

В обеих модификациях ниобата висмута BiNbO_4 , а также в $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ чередуются слои из атомов висмута-кислорода и ниобий-кислородных октаэдров. В ромбических ниобате BiNbO_4 и $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ эти слои расположены в плоскостях, а в триклинной высокотемпературной BiNbO_4 наблюдается зигзагообразное смещение слоев. Расстояние ниобий-кислород в обеих модификациях практически одинаково. В $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ висмут-кислородные слои перемежаются перовскитоподобными блоками, образованными двумя слоями ниобий-кислородных октаэдров, связанных вершинами. В центре такого блока размещается атом висмута. Эту структуру также относят к фазам Ауривиллиуса [5-7].

При замещении части атомов висмута на атомы металлов (M) с близким по величине ионным радиусом (Pb^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2}) образуется аналогичная структура $\text{Bi}_2M\text{Nb}_2\text{O}_9$ с замещающим металлом в центре перовскитоподобного блока [8]. В случае замещения избыточного висмута в $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ атомами элементов с меньшим ионным радиусом M' (M' – Zn, Mg, 3d-элементы) или добавлении этих элементов к ниобату BiNbO_4 образуются сложные ниобаты висмута $\text{Bi}_2M'_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ со структурой типа пироклора с формульной единицей

$\text{Bi}_{2-x}\text{M}'_{x+y}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_{7-\delta}$, x и y определяются природой допирующего металла M' . Первыми полученными соединениями со структурой типа пироклора на основе ниобата висмута были хром-, цинк-, магний-, никель- и медьсодержащие сложные ниобаты висмута [9-12]. В последнее десятилетие эти соединения исследовались довольно активно, цинксодержащие ниобаты висмута со структурой типа пироклора даже стали использоваться как материалы для изготовления конденсаторов для современной электроники [10, 13-14]. Более подробно образование и особенности соединений со структурой типа пироклора на основе ниобата висмута рассмотрены в разделе 1.3.

1.1.2 Бинарная система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Фазообразование в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ изучалось в 60-е годы И. Беляевым [15] и Е. Сперанской [16], Фазовая диаграмма системы, впервые опубликованная в работе Е. Сперанской с коллегами, была модифицирована Дж. Нино в 2011 году. Отдельно была выделена термодинамически нестабильная фаза $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, разлагающаяся при температурах выше 670°C по перитектической реакции с образованием $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (рис. 1.3) [17].

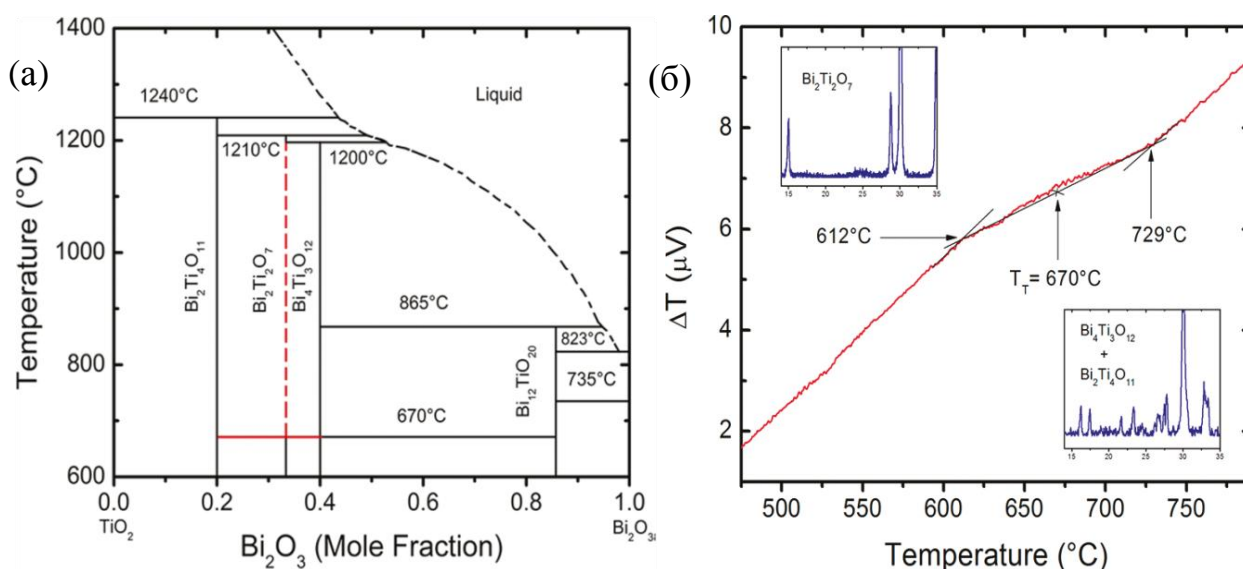


Рис. 1.3. (а) – Фазовая диаграмма $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Вертикальная пунктирная линия $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ показывает нестабильное состояние. (б) – Кривые ДТА порошка $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($10^\circ/\text{мин}$ в N_2). На вставках – рентгенограммы образца при температурах меньше 612°C (слева) и выше 729°C (справа) [17].

Таким образом, из фазовой диаграммы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ следует существование трех стабильных модификаций титаната висмута: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и метастабильного $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой типа пирохлора. Структуры модификаций титанатов висмута представлены на рис. 1.4 (а-г).

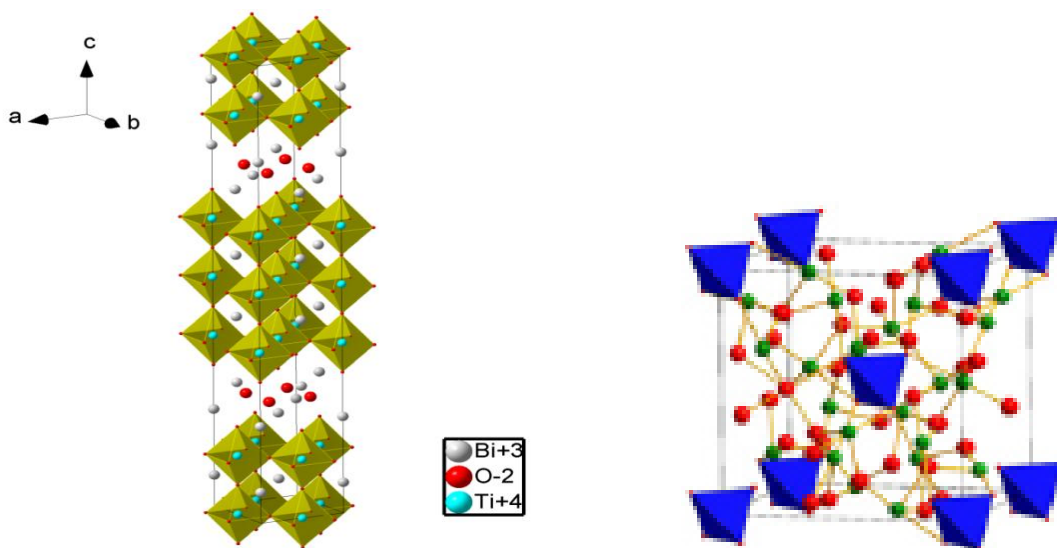
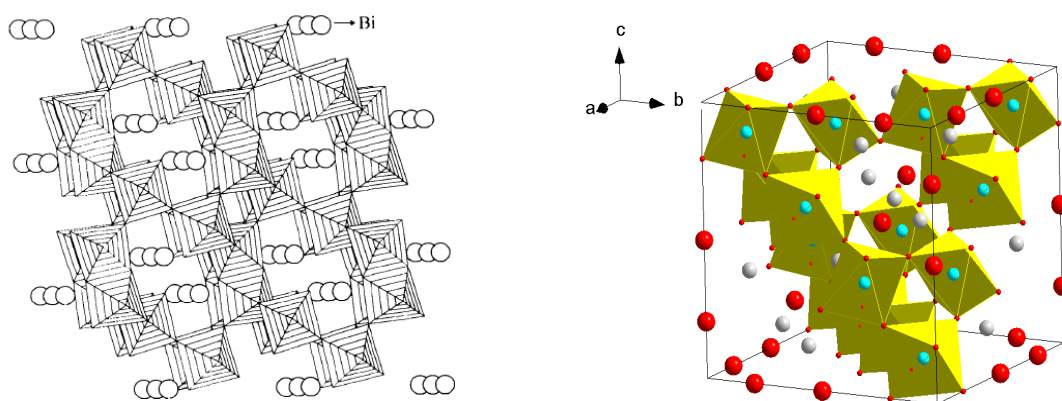
(a) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($Fmmm$) [25](б) $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ($I23$) [19](в) $\alpha\text{-Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ($C2/c$) [21](г) $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($Fm\bar{3}m$) [22]

Рис. 1.4. Типы кристаллических структур титанатов висмута.

На рис.(в) представлена проекция, повернутая на 10° от направления $[010]$, в пустотах (каналах) – атомы висмута.

Соединение $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ со структурой типа силленита ($I23$, $a = 10,20056(4)$ Å) характеризуется почти 12-ти кратным избытком висмута и тетраэдрической кислородной координацией атомов титана [23-25]. В титанатах висмута остальных структурных типов, за исключением соединений со структурой типа силленита, важнейшим структурным фрагментом является октаэдр TiO_6 , соединяющийся с другими октаэдрами вершинами с образованием либо

перовскитоподобных слоев, перемежающихся висмут-кислородными слоями $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ как в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, относящимся к фазам Ауривиллиуса ($Fm\bar{3}m$, $a = 5,43850 \text{ \AA}$, $b = 5,4624 \text{ \AA}$, $c = 33,0256 \text{ \AA}$) [19], либо трехмерной сетки, как в кубическом пирохлоре $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($Fd\bar{3}m$, $a = 10,354 \text{ \AA}$) [22] или моноклинном $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ($B2/b$, $a = 14,604 \text{ \AA}$, $b = 14,943 \text{ \AA}$, $c = 3,8049 \text{ \AA}$, $\gamma = 92,10^\circ$) [21]. В более поздней работе были рассмотрены две (низко- α и β – высокотемпературные модификации соединения с несколько отличными пространственными группами и параметрами: $\alpha\text{-Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ($C2/c$, $a = 14,6412 \text{ \AA}$, $b = 3,8032 \text{ \AA}$, $c = 10,7824 \text{ \AA}$, $\gamma = 136,14^\circ$); $\beta\text{-Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ($C2/m$, $a = 14,5999 \text{ \AA}$, $b = 3,8063 \text{ \AA}$, $c = 21,4539 \text{ \AA}$, $\gamma = 135,94^\circ$); $T_c = 506 \text{ K}$ [28], относящиеся к соединениям со слоистой структурой.

Поскольку наше исследование посвящено изучению допированных титанатов висмута структурных типов пирохлора и слоистого перовскита, обе структуры рассмотрены более подробно и ранее полученные сведения о них представлены в отдельных разделах обзора литературы.

1.2 Титанаты висмута со структурой типа слоистого перовскита

Допированные титанаты висмута со структурой типа слоистого перовскита до настоящего времени активно исследуются в связи с наличием у них полезных для применения полупроводниковых, сегнетоэлектрических, магнитных, каталитических свойств.

В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ образуются два типа соединений со слоистой структурой. При соотношении $n(\text{Bi})/n(\text{Ti}) < 1$ образуется $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, при $n(\text{Bi})/n(\text{Ti}) > 1$ образуются соединения, относящиеся к семейству фаз Ауривиллиуса (ФА) [25].

Структура $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ может быть описана пространственной группой $B2/b$, атомы титана находятся в октаэдрической координации атомами кислорода. Кислородные октаэдры соединяются между собой вершинами и образуют перовскитовый блок, который отделен от других блоков $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ слоями [27]. В соединении $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ выявлен фазовый переход при $233\text{ }^\circ\text{C}$, при этом, вдвое увеличивается длина оси c [28, 29]. Внутри перовскитового блока происходят небольшие смещения вдоль оси b атомов висмута, в то же время атомы титана и кислорода до и после фазового перехода остаются на своих позициях [29].

К семейству фаз Ауривиллиуса (ФА) относят титанаты висмута с общей формулой $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, где m – число перовскитоподобных слоев между $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ слоями, A и B атомы с валентностью I, II, III и IV, V, VI соответственно. Позиции A и B могут быть заняты различными по природе атомами, и следует ожидать множество вариантов элементного состава ФА. Возможные составы ФА представлены в табл. 1.1. Число соединений определяется возможными изовалентными замещениями атомов. Поиск новых составов ФА предусматривает подбор коэффициентов в комбинациях основных ФА и перовскитоподобных оксидов для получения определенного формульного состава [30]. Кристаллическая структура всех ФА представляет собой чередование перовскитоподобных слоев $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ и висмут-кислородных слоев $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$. Атомы A – ионы с большими радиусами и низкими степенями окисления (Bi, Pb, Ba, Sr, Ca, K, Na, лантаниды) в додекаэдрическом окружении

из атомов кислорода, атомы B – ионы с малыми радиусами в высшей степени окисления и в октаэдрическом кислородном окружении. Значение m может варьироваться в интервале 1-5. При дробных величинах m перовскитоподобные слои будут разными по толщине, содержащие равное или разное число упорядоченных или разупорядоченных слоев [31].

Таблица 1.1. Примеры фаз Ауривиллиуса

Состав ФА	Варианты изовалентного замещения
$\text{Bi}_{2,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7,5}$ ($m = 1,5$)	Bi: Na, лантаниды Nb:Ta
$\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$ ($m = 2$)	Sr: Ca, Ba, Pb, Nb:Ta
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Ti: Fe, Cr, Mn, Ni, Co

Титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ относится к ФА с числом октаэдрических слоев в перовскитоподобном блоке $m = 3$ (рис. 1.5).

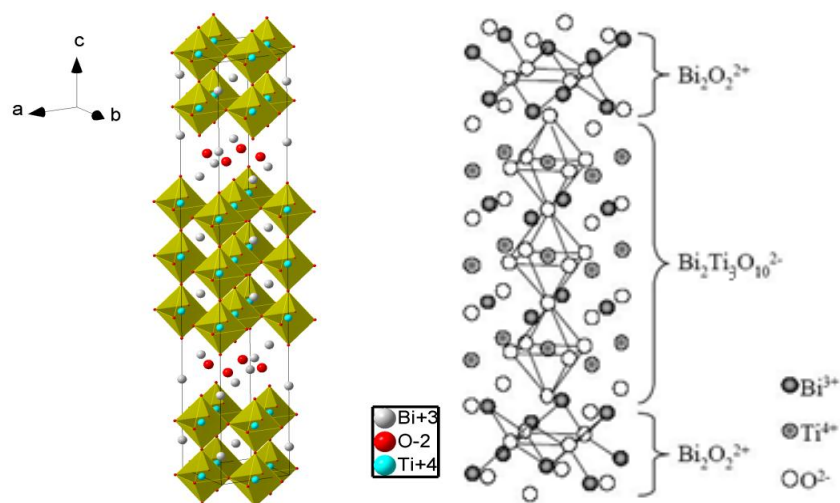


Рис. 1.5. Структура $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ описывают четырьмя структурными типами $I4/mmm$, $B2cb$, $B1A1$, $Fmmm$ [26, 31-37]. Исследования $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, выполненные методами нейтронной и рентгеновской дифракции показали, что соединение относится к ромбической сингонии [38, 39]. В статьях [40, 41] обсуждается $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с тетрагональной структурой при $t < 600$ °C и ромбической структурой при 750 °C. Изменение симметрии структуры обусловлено фазовым

превращением «сегнетоэлектрик-параэлектрик», осуществляющемся в $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ при $t_c = 675$ °С [26]. Пространственная группа $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ при $t < t_c$ определяется как тетрагональная $I4/mmm$, при $t > t_c$ переходит в ромбическую $Fmmm$ [41]. В табл. 1.2 представлены параметры элементарной ячейки $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ разных структурных типов.

Таблица 1.2. Пространственные группы $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и параметры элементарных ячеек ($z = 4$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)

Пространственная группа	Плотность, г/см ³	Параметры элементарной ячейки		
		a , Å	b , Å	c , Å
$B2cb$ [32]	8,04	5,448(2)	5,411(2)	32,83(1)
$Fmmm$ [26]	8,04	5,41	5,448	32,84
$B2cb$ [34]	7,88	5,4618 (5)	5,4484 (5)	33,174 (3)
$B2cb$ [34]	8,04	5,4444(1)	5,4086(1)	32,842(6)
$B2cb$ [34]	7,92	5,4621(6)	5,4373(6)	33,0609(4)
$I4/mmm$ [34]	7,83	3,86334(2)		33,2942(2)

Структурные особенности и фазовые переходы в допированных титанатах висмута структурного типа слоистого перовскита

Из литературы известно, что замещение атомов титана атомами хрома в $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и образование твердых растворов $\text{Vi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ при $0 \leq x \leq 0,50$ приводит к уменьшению параметров ячейки вследствие распределения атомов хрома в B -позициях перовскитоподобных блоков несмотря на то, что ионные радиусы хрома Cr^{3+} и Ti^{4+} мало отличаются друг от друга ($r(\text{Cr}^{3+}) = 0,62$ Å, $r(\text{Ti}^{4+}) = 0,61$ Å) [44]. Степень окисления Cr^{+3} в твердых растворах подтверждена с помощью спектров диффузного рассеяния. Получено соединение $\text{Vi}_5\text{Ti}_3\text{CrO}_{15}$ в котором $m = 4$, относящееся к пространственным группам (ПГ) $A2_1am$ при комнатной температуре и $I4/mmm$ при $t > 650$ °С (после фазового перехода типа «сегнетоэлектрик-параэлектрик». [45]. Исследовано фазообразование слоистых соединений $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$, где m –

число октаэдрических слоев в перовскитоподобном блоке. В работе [46] была определена максимальная толщина перовскитоподобных блоков m в фазах Ауривиллиуса. По оценкам, учитывающим фактор толерантности количество слоев не должно превышать 13. Однако получены только соединения с $3 \leq m \leq 9$. Установлено (методом ЯГР), что при низких содержаниях железа в случае $m < 7$ большая его часть (до 75 %) распределяется во внутренних слоях перовскитового блока, а остальные – во внешних слоях, близких к висмут-кислородным слоям [46]. Устойчивость фаз Ауривиллиуса связывают с высокой электроотрицательностью замещающих атомов, которая соотносится с величиной эффективного заряда атома, способствует статистическому распределению атомов железа в перовскитовом блоке, что приводит к ослаблению связи между флюоритоподобным и перовскитоподобным слоями. При увеличении слоев, начиная с $m > 5$, наблюдается уменьшение термической стабильности замещенных соединений и понижение температур плавления (табл. 1.3) [48-52]. Разложение $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ происходит с последовательным образованием фаз меньшей слойности, относящихся к тому же гомологическому ряду [50].

В табл. 1.4 представлены структурные характеристики фаз Ауривиллиуса общей формулой $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с различным числом слоев m [51]. При $m = 5$ толщина перовскитоподобного блока соответствует структурному параметру BiFeO_3 (3,4 нм), а площадь базовой грани, перпендикулярной оси c , приближается к величине, определяемой параметром решетки BiFeO_3 .

Таблица 1.3. Температуры плавления $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ и температуры фазовых превращений [51]

Соединение	Число слоев, m	Температура плавления, °C	Температура фазового перехода (t_c , °C)	
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	3	1170	660	-
$\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	4	1100	740	-
$\text{Bi}_{11}\text{Fe}_3\text{Ti}_6\text{O}_{33}$	4,5	1080	760	-
$\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$	5	980	700	840
$\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$	6	980	680	840
$\text{Bi}_{15}\text{Fe}_7\text{Ti}_6\text{O}_{45}$	6,5	970	680	830
$\text{Bi}_8\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$	7	980	680	800
$\text{Bi}_9\text{Fe}_5\text{Ti}_3\text{O}_{27}$	8	980	680	800
$\text{Bi}_{19}\text{Fe}_{11}\text{Ti}_6\text{O}_{57}$	8,5	970	700	800
$\text{Bi}_{10}\text{Fe}_6\text{Ti}_3\text{O}_{30}$	9	970	680	820

Изученные допированные титанаты висмута со структурой типа слоистого перовскита так же, как и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, претерпевают фазовый переход «сегнетоэлектрик-параэлектрик». Температура фазового превращения является важной характеристикой, определяющей перспективу применения соединения для получения пьезоэлементов, конденсаторов, акустооптических модуляторов.

В. Исупов предположил, что температура фазового перехода определяется составом перовскитоподобного блока, а не висмут-кислородными слоями, поскольку спонтанная поляризация не происходит ни в блоке и в самом кристалле [52]. Одним из решающих факторов, на основании которых материал относят к сегнетоэлектрикам, является петля гистерезиса на зависимости поляризации от напряжения.

Таблица 1.4. Структурные параметры $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$

Соединение	Пространственная группа	Число слоев, m	Параметры ячейки, Å		
			a , Å	b , Å	c , Å
$\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ [83-84]	$Fmm2$	4	5,427	5,443	41,368
	$A2_1am$		5,431	5,462	41,18
$\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ [85-86]	$B2cb$	5	5,456	5,412	48,771
	$F2mm$		5,4967	5,4655	49,3421
$\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ [87]	$F2mm$	6	5,479	5,483	57,5051
$\text{Bi}_9\text{Fe}_5\text{Ti}_3\text{O}_{27}$ [88-89]	-	8	5,602	5,536	75,161

Фазовый переход $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ наблюдается при 675 °С [26], параметры петли гистерезиса в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, спонтанная поляризация и коэрцитивное поле варьируются в широких пределах в зависимости от метода синтеза. К этому фазовому переходу авторы относят эндотермический эффект на кривой ДСК для $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{CrO}_{15}$ ($m = 4$) и максимум диэлектрической проницаемости, наблюдаемые при 660 °С [45]. В работе [51] зарегистрированы два эндотермических эффекта для $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $5 \leq m \leq 9$ (табл. 1.3) и два максимума на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости. Термические эффекты при 650-750 °С соответствуют температуре фазового превращения $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [53]. Природа эффектов в области температур 800-840 °С до настоящего времени однозначно не выяснена. Эффекты в данной области температур авторы работ [51-53, 55, 56] связывают с разложением $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$, так как температуры проявления эффектов соответствуют температуре разложения BiFeO_3 (~ 830 °С). В работе [50] термические эффекты при $t > 900$ °С авторы связывают с разложением $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ и затрудненностью кристаллизации фаз из расплава. Для $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ установлен термический эффект при 852 °С и выявлена петля ферроэлектрического гистерезиса [54-56]. По обнаруженной петле гистерезиса установлена слабая поляризация также и для $\text{Bi}_9\text{Ti}_3\text{Fe}_5\text{O}_{27}$.

1.3 Характеристика ниобатов и титанатов висмута, относящихся к структурному типу пирохлора

1.3.1 Структурный тип пирохлора и устойчивость соединений данного структурного типа

Материалы на основе структурного типа пирохлора с широким химическим составом показывают разнообразие областей их практического использования, включая способность отдельных соединений к иммобилизации актинидов [57], катализ [58-60], ферромагнетизм [61], диэлектрические свойства [62-67] и ионная проводимость [68, 69].

Используется несколько подходов к представлению структуры пирохлора. Обычно кубический пирохлор $Fd\bar{3}m$, $Z = 8$ описывается как производная от структуры флюорита, получающаяся путем удаления $1/8$ от анионов в упорядоченном виде, так, что в половине «кубических» полиэдров не хватает двух противоположных вершин [70, 71]. Другой вариант представления структуры предложен Сабраманианом с коллегами [72]. Идеальная структура пирохлора описывается формулой ${}^8A_2{}^6B_2{}^4X_6{}^4Y$, где A , B – катионы (A – крупный), X , Y – анионы (O^{2-} , F , S^{2-}). Координация ионов в идеальном случае соответствует AX_6Y_2 , BX_6 , XA_2B_2 , YA_4 . При удалении A и Y ионов могут образоваться дефектные структуры, составы которых описываются как $A_{1-2}B_2X_6Y_{0-1}$, вплоть до полного отсутствия этих катионов в соответствующих позициях, что реализуется в структуре WO_3 . Все атомы в элементарной ячейке пирохлора занимают соответствующие кристаллографические позиции в пространственной группе $Fd\bar{3}m$ (№ 227, начало координат – $16c$, $3m$): A – $16c$, B – $16d$, X – $48f$, Y – $8a$. Расположение атомов полностью определено, за исключением x – координаты позиции $48f$. Основные межатомные расстояния могут быть выражены как функции координаты $X(x)$ и параметра элементарной ячейки (a).

В работах [73, 74, 75] выполнен геометрический анализ структуры типа пирохлора, рассмотрены возможные межатомные расстояния и взаимосвязь

величин анионного позиционного параметра x , параметра кубической ячейки a и соотношения ионных радиусов катионов A и B Чакомакосом [75] (табл. 1.5, рис. 1.6).

Таблица 1.5. Межатомные расстояния как функция от параметра элементарной ячейки a и позиционного параметра x аниона X в пирохлоре $A_2B_2X_6Y$, где A – условно кубические, B – октаэдрические катионы, X и Y – анионы

Пары атомов	Расстояние	Комментарии
$A...A$	$a\sqrt{2}/4$	расстояние между катионами кубической координации
$A...B$	$a\sqrt{2}/4$	расстояние между катионами кубической и октаэдрической координации
$B...B$	$a\sqrt{2}/4$	расстояние между катионами октаэдрической координации
$A-X$	$a\sqrt{\left(x^2 - \frac{1}{2}x + \frac{3}{32}\right)}$	кубическая связь (экваториальная)
$A-Y$	$a\sqrt{3}/8$	кубическая связь (аксиальная)
$B-X$	$a\sqrt{\left(x^2 - x + \frac{9}{32}\right)}$	связь в октаэдре
$X...Y$	$a\left(x - \frac{1}{8}\right)$	общее ребро куб-куб
$X...X$	$a\sqrt{\left(2x^2 - \frac{3}{2}x + \frac{11}{32}\right)}$	общее ребро куб-октаэдр

Примечание. Величина x соответствует изначальному параметру катиона A в позиции 16с.

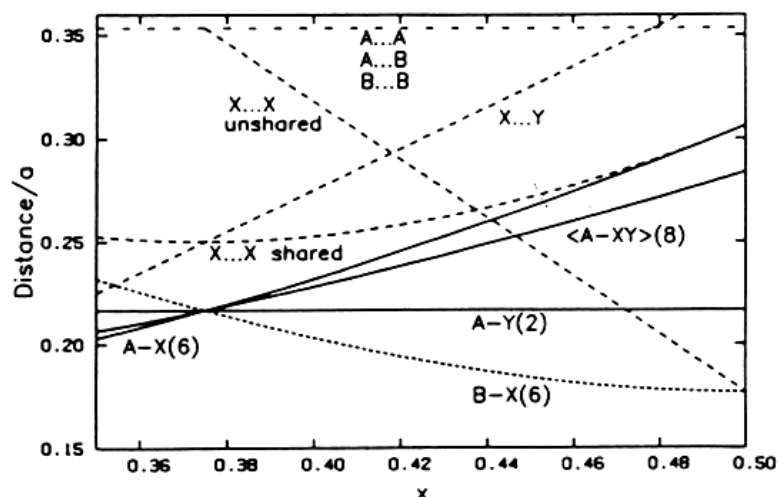


Рис. 1.6. Основные межатомные расстояния в $A_2B_2X_6Y$ ($Fd\bar{3}m$, начало в $16c$), в зависимости от позиционного параметра x аниона X . Обозначения под каждой кривой соответствуют данным табл.1.5. Числа в круглых скобках обозначают кратность связей.

Изменения в величинах x -координаты приводит к изменению формы координационных полиэдров A и B катионов. Для $x = 0,375$ анионы X расположены как в аниондефицитном флюорите. При этом значении x кислородные полиэдры, окружающие A и B катионы, представляют собой соответственно правильный куб и тригонально уплощенный октаэдр. Когда x -координата возрастает до $0,4375$ полиэдрическое окружение B -позиции становится правильным октаэдром, тогда как полиэдр A -позиции искажается до тригонального скаленоэдра. По мере дальнейшего увеличения позиционного параметра x полиэдр, соответствующий B -позиции, удлиняется вдоль оси третьего порядка, а полиэдр A -позиций становится гексагональной бипирамидой.

При строгом соблюдении модели плотнейших упаковок, размер катиона будет определяться кратчайшим расстоянием в аксиальной связи $A-Y$ (для $x > 0,375$). Однако разумные результаты были получены только для усредненных (средневзвешенных) значений длины связи в кубе, т.е. относительно сумм длины связей, прогнозируемых на основании радиусов. Наблюдаемые

расстояния $A-Y$ оказываются короче, а наблюдаемые расстояния $A-X$ длиннее рассчитанных величин. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений варьируемой координаты x для X (48f) позволило выявить следующую тенденцию. Увеличение радиуса A^{3+} катиона в серии постоянного B^{4+} сопровождается увеличением величины x , а увеличение радиуса B^{4+} в серии постоянного A^{3+} уменьшает величину x (рис. 1.6). Для каждого ребра ячейки разделение между ближайшими соседними анионами максимально при $x = 0,4375$, и это разделение точно соответствует сумме двух ионных радиусов кислорода и (или) фтора. Пирохлоры, для которых координата x экспериментально установлена, группируются вдоль линии максимального разделения в области $0,375 > x > 0,437$. Среднее значение $x = 0,422$ (0,010) оказывается меньше, чем то, что соответствует максимальному разделению, однако в среднем близко величине $x = 0,4318$, которая возникает, когда общее ребро куб-октаэдр ($X-X$) равно общему ребру куб-куб ($X-Y$). Константы Маделунга, которые были рассчитаны для наиболее общих комбинаций видов ионов, образующих соединения со структурой пирохлора, предполагают, что x координата должна быть несколько выше по значению, чем $0,437$, соответствующая максимальной электростатической энергии. Это привело авторов [77] к идее, что включение энергии электронного отталкивания в выражение для энтальпии образования имеет решающее значение в определении относительной устойчивости соединений со структурой пирохлора. Энергия отталкивания будет наибольшей для наименьшего расстояния между анионами. С целью выяснения степени индивидуального влияния A (условно кубического) и B (условно октаэдрического) катионов на параметр ячейки, для большого числа пирохлоров выполнен регрессионный анализ зависимости $x(a)$, с использованием ионных радиусов по Шеннону [76]. Было показано, что влияние величин радиусов A и B практически равнозначно. Этот результат предполагает, что описание структуры пирохлора как взаимопроникновения двух подрешеток (B_2X_6 и YA_2 или B_2O_6 и A_2O' в случае

оксидных соединений) более обосновано (рис. 1.7), чем представление о стабильной подрешетке B_2X_6 с ионами A и Y , заполняющими междуузлия [77].

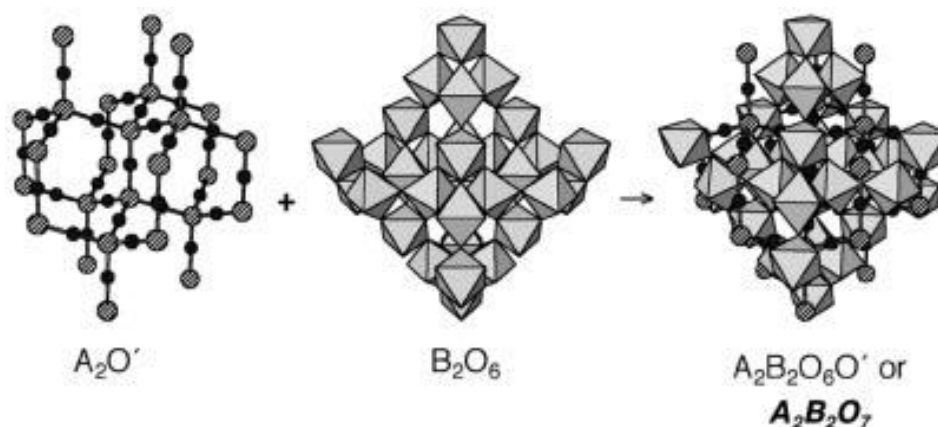


Рис. 1.7. Структура оксидного пирохлора в виде двух подрешеток A_2O' и B_2O_6 [78].

Таким образом, показано, что разупорядочение в анионной подрешетке (X , Y) не влияет на параметры a и x , наиболее часто встречаются несоответствия между рассчитанными и экспериментальными значениями для пирохлоров, содержащих ионы Na^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} среди A -катионов. Это связано с отличиями длин связей, прогнозируемых на основе ионных радиусов вследствие искажений полиэдров, частичной заселенности позиций, ковалентного или металлического характера связей.

Межатомные расстояния, ограничивающие образование пирохлоров, представлены на рис. 1.8, где рассчитанные значения x представлены для разных параметров кубической ячейки a . Самые большие x , по-видимому, обусловлены наикратчайшим анион-анионным расстоянием, тогда как наименьшие величины x , считается, ограничены только перпендикулярными A - X и B - X расстояниями. Максимальный размер ячейки ограничен только абсолютным размером X аниона. Наоборот, минимальные размеры ячейки реализуются только в пирохлорах, полученных при высоком давлении. Вне поля обычных пирохлоров находятся $Sc_2Si_2O_7$, $In_2Si_2O_7$ (120 кбар), составы с расстоянием B - X 1,90 Å получены при давлении (65 кбар) $A_2Ge_2O_7$, где A – Sc, Y, In, Gd, Dy-Lu, Tl.

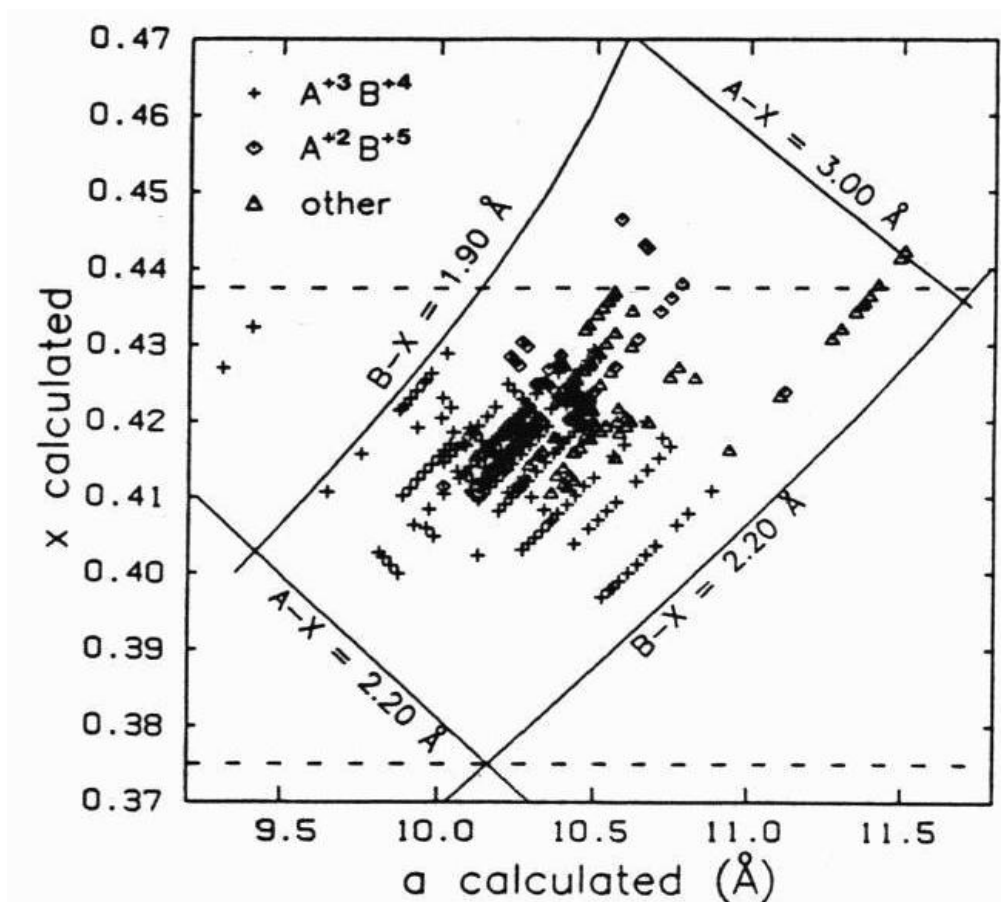


Рис. 1.8. Рассчитанные параметры элементарной ячейки и позиционный параметр x аниона в аппроксимированном диапазоне образования пирохлора $A_2B_2X_6Y$. Сплошные линии показывают величины длин связей в кубическом и октаэдрическом полиэдрах [75].

На рис. 1.9 представлена контурная карта, позволяющая провести оценку структурных параметров пирохлора, основанную на взаимосвязи анионного позиционного параметра x , параметра ячейки a , и среднего отношения радиусов A и B катионов r_A/r_B .

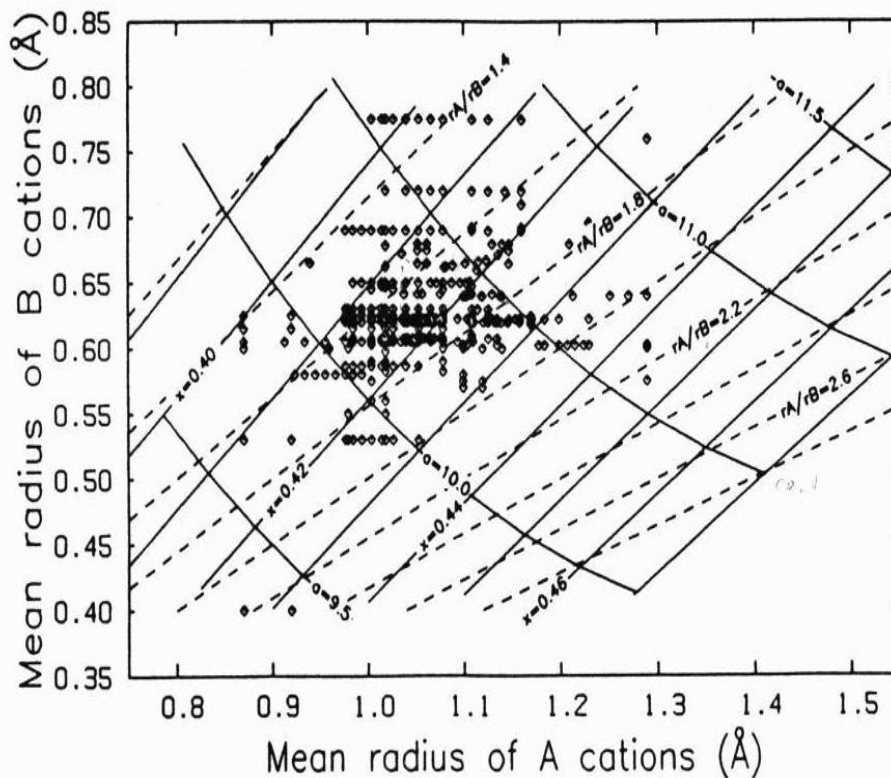


Рис. 1.9. Карта «поля образования структуры пирохлора», демонстрирующая взаимосвязь величин ионных радиусов, параметра ячейки a , позиционного параметра x , отношения радиусов r_A/r_B . Оба аниона $X, Y-O^{2-}$, $r(O^{2-}) = 1,38 \text{ \AA}$ (к.ч. = 4 по Шеннону).

Для пирохлоров, содержащих висмут в A -позициях и ниобий и (или) титан, занимающих B -позиции, оценка структурных параметров приводит к следующим значениям параметра ячейки и позиционного параметра: для Nb $a = 10,70 \text{ \AA}$, $x = 0,427 \text{ \AA}$; для Ti $a = 10,55 \text{ \AA}$, $x = 0,430 \text{ \AA}$. Используются ионные радиусы по Шеннону и Прюиту [76] $r(Bi^{3+}) = 1,17 \text{ \AA}$ (к.ч. = 8); $r(Nb^{5+}) = 0,64 \text{ \AA}$ (к.ч. = 6); $r(Ti^{4+}) = 0,61 \text{ \AA}$ (к.ч. = 6) и отношение ионных радиусов r_A/r_B равно 1,83 и 1,93 для ниобия и титана соответственно.

На рис. 1.10 показаны зависимости параметра решетки ряда пирохлоров редкоземельных элементов от ионных радиусов A и B катионов.

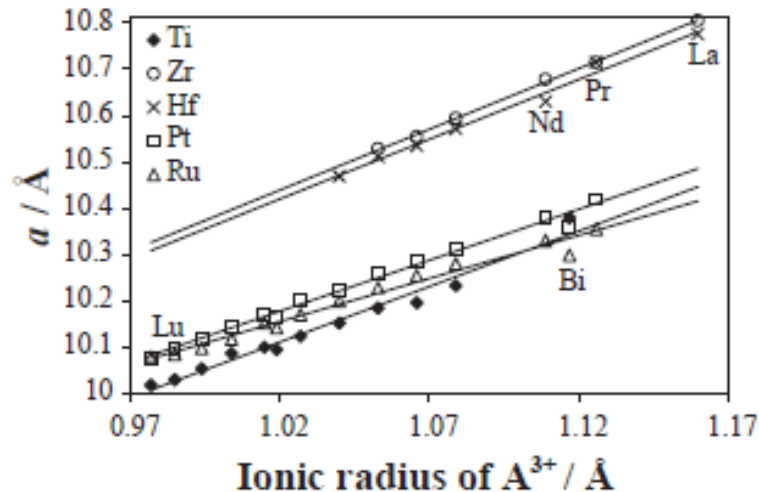


Рис. 1.10. Зависимости параметра ячейки (298 К) пирохлоров $A_2B_2O_7$ (A – катионы редкоземельных элементов и висмута) от ионного радиуса A [79].

Наблюдается устойчивая тенденция роста параметра a с увеличением размера катионов. Для описания образующихся составов используется понятие «поля стабильности пирохлоров», базирующееся на отношении катионных радиусов. Диапазон $r_A/r_B = 1,46-1,78$ ограничивает образование пирохлоров при атмосферном давлении. Большие величины r_A/r_B характеризуют пирохлоры, которые могут быть получены при высоком давлении. Упомянутые величины соотношения ионных радиусов элементов, склонных к образованию сложных оксидов со структурой типа пирохлора, коррелируют с данными, представленными на контурных картах образования структуры пирохлора, представленных в работе Чакомакоса (рис. 1.8, 1.9) и ограничивают область сосредоточения наибольшего числа разнообразных пирохлоров. Для титанатов редкоземельных элементов r_A/r_B варьируется между 1,61 ($Lu_2Ti_2O_7$) и 1,78 ($Sm_2Ti_2O_7$). Более крупные атомы редкоземельных элементов (Nd–La) не образуют титанаты со структурой типа пирохлора. $Bi_2Ti_2O_7$ с $r_A/r_B = 1,93$ выпадает из этого поля стабильности, хотя известно образование $Bi_{1,85}Rh_2O_{6,83}$ ($r_A/r_B = 1,95$) [74]. Соотношение $r_A/r_B = 1,83$ для пары висмут-ниобий погранично, и ниобат висмута с эквимольным количеством атомов обоих элементов кристаллизуется в двух модификациях (низко- и высокотемпературной) $BiNbO_4$.

1.3.2 Сложные ниобаты висмута со структурой типа пирохлора

Как было показано в работах ряда исследователей в последние годы в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--MO}(\text{M}_2\text{O}_3)$ с добавлением оксида элемента с меньшим ионным радиусом, чем у висмута, происходит образование соединений со структурой типа пирохлора. Одними из первых полученных соединений были хром-, цинк-, медьсодержащие сложные ниобаты висмута [9-11]. В последнее десятилетие подобные системы активно изучались. Основные усилия были направлены на получение диаграмм состояния тройных систем и определение области стабильного существования фаз со структурой пирохлора, нейтронографические исследования соединений с целью определения разупорядочения структуры, определение диэлектрических характеристик соединений [80-90]. На рис. 1.11-1.13 представлены фазовые диаграммы изученных систем.

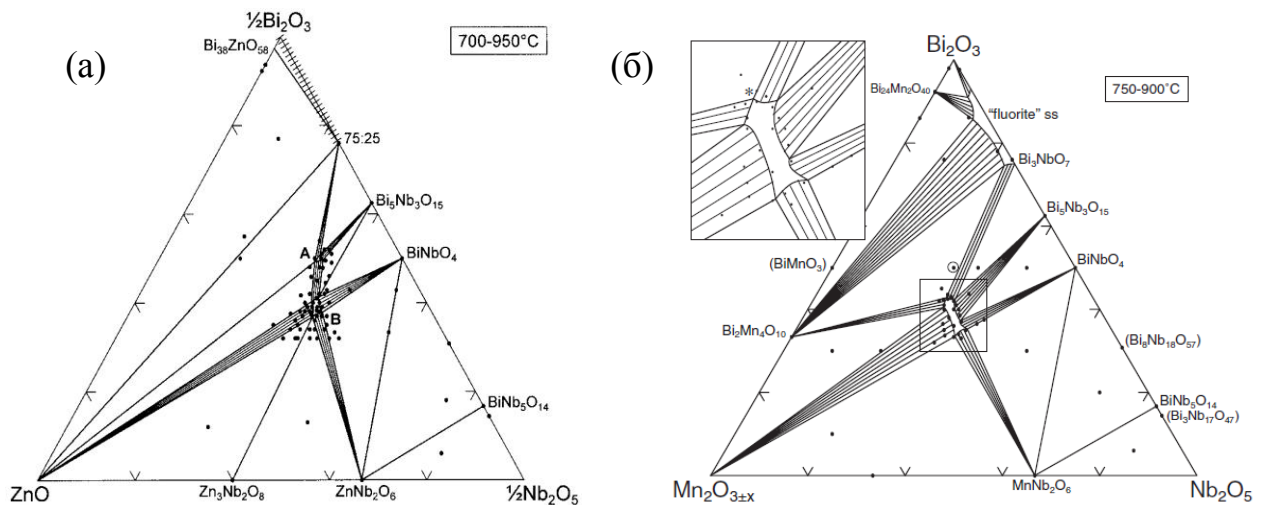


Рис. 1.11. Фазовый треугольник и «поле пирохлора» в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Nb}_2\text{O}_5$ (а) [78, 86]; $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_{3\pm x}\text{--Nb}_2\text{O}_5$ [87] (б).

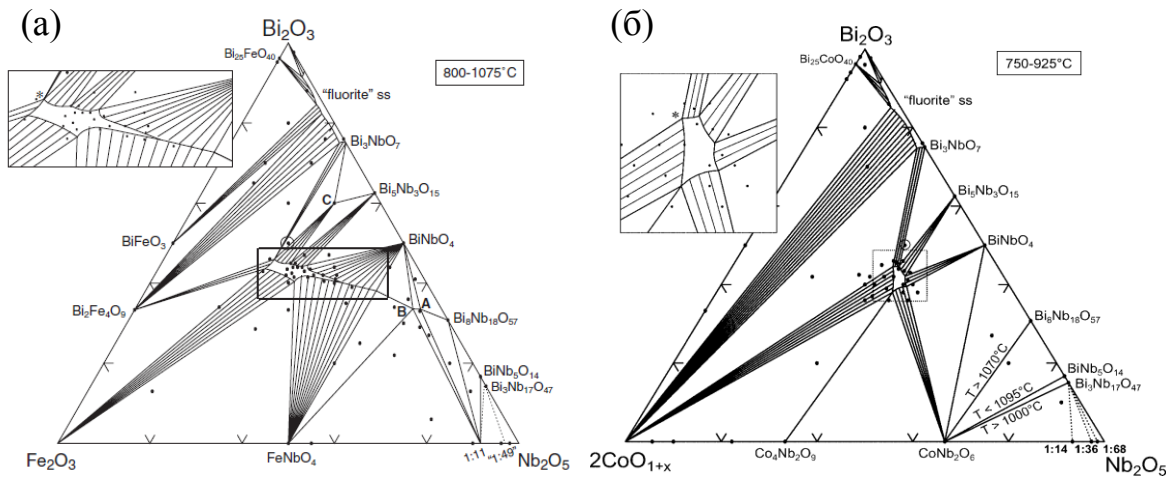


Рис. 1.12. Фазовый треугольник и «поле пироклора» в системе
(а) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ [88]; $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}2\text{CoO}_{1+x}\text{--Nb}_2\text{O}_5$ [89] - (б).

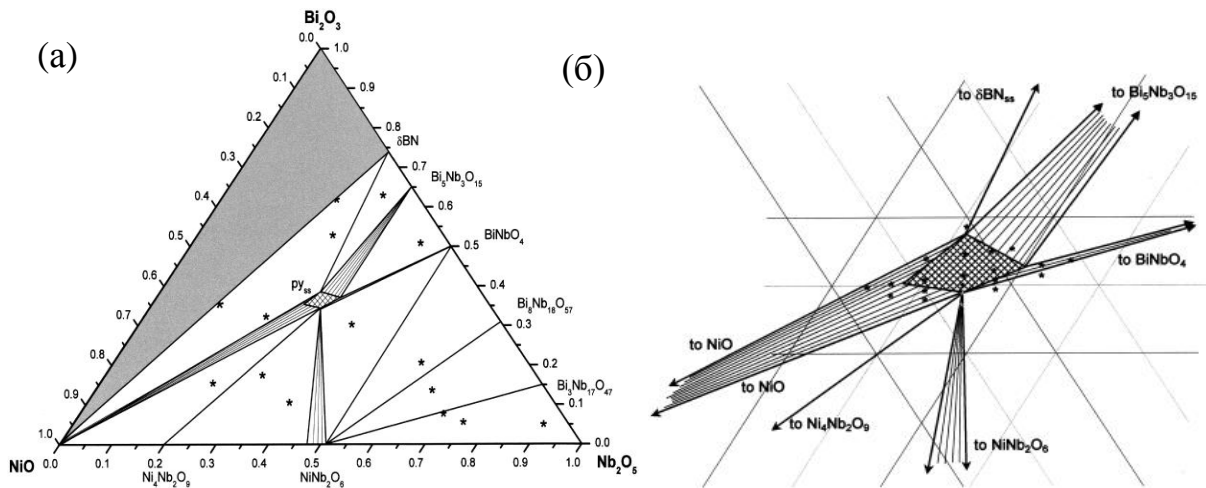


Рис. 1.13. Фазовый треугольник и «поле пироклора» в системе
 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}M^{\text{II}}\text{O--Nb}_2\text{O}_5$ ($M = \text{Mg}, \text{Ni}$) [90].

Анализ представленных на рисунках фазовых диаграмм приводит к следующим заключениям. Концентрационные области образования фаз пироклора, так называемые «поля пироклора» по величине и положению на фазовой диаграмме значительно отличаются для систем с разными добавленными элементами. Самая малая область образования стабильной фазы пироклора в никель- и цинксодержащих ниобатах висмута, а самая обширная – в марганец- и железосодержащих соединениях. Показана возможность образования довольно большого числа твердых растворов, сохраняющих структуру пироклора с бинарными оксидами.

Образование тройных ниобатов со структурой пирохлора в довольно широком диапазоне мольных соотношений металлов обусловило серию структурных исследований с целью выяснения катионного распределения на основании данных по дифракции нейтронов на порошках полученных пирохлоров [78, 86-90]. В результате этих исследований было установлено два типа нарушения порядка в кристаллической структуре пирохлоров на основе ниобатов висмута: структурное разупорядочение, когда катионы *B*-типа занимают *A*-позиции и смещение *A* и *O'* атомов из центра позиций, характерных для структуры идеального пирохлора.

В табл. 1.6 приведены обобщенные данные результатов структурных исследований допированных ниобатов висмута – пирохлоров, полученные в последние годы разными исследователями. Также приведены структурные характеристики для титаната висмута, обсуждение особенностей которого представлено в следующем разделе.

Таблица 1.6. Структурные параметры допированных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора

$\text{Bi}_{1,7}\text{MnNb}_2\text{O}_{7-\delta}$	$a, \text{Å}$	$x(48f)$	$\delta\text{Bi}(x,y)$ 96g/96h	$\delta\text{O}'$ (x,y,z) (32e)	Заселенность (<i>A</i>); (<i>B</i>) Bi/ <i>M</i> ; Nb/ <i>M</i>	Засе- лен- ность O/O' позиц.
$\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{Nb}_{1,2}\text{O}_7$ [87]	10,47616	0,3206	0,361 (96g)	0,33	0,80/0,20(<i>A</i>) 0,60/0,40(<i>B</i>)	1/0,08
$\text{Bi}_{1,72}\text{Fe}_{1,07}\text{Nb}_{1,13}\text{O}_7$ $\text{Bi}_{1,721}\text{Fe}_{0,190}(\text{Fe}_{0,866}\text{Nb}_{1,134})\text{O}_7$ [88]	10,5036 (10 K) 10,5103 (298 K)	0,3197	0,43 (96g)	0,29	0,860/0,016 (<i>A</i>) 0,433/0,567 (<i>B</i>)	1/0,23
$\text{Bi}_{1,7}\text{CoNb}_2\text{O}_{7-\delta}$ [89]			0,40 (96g)		0,80/0,18(<i>A</i>) 0,60/0,40(<i>B</i>)	
$\text{Bi}_{1,67}\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{1,50}\text{O}_7$ [90, 91]	10,5354(2)	0,3199	0,428 (96h)	0,393	0,83/0,12(<i>A</i>) 0,75/0,25(<i>B</i>)	1/0,99
$\text{Bi}_{1,67}\text{Mg}_{0,64}\text{Nb}_{1,53}\text{O}_7$ [90]	10,5607(5)	0,3198	0,415 (96h)	0,370	0,84/0,06(<i>A</i>); 0,75/0,25(<i>B</i>)	1/0,97
$\text{Bi}_{1,51}\text{Zn}_{0,96}\text{Nb}_{1,49}\text{O}_{6,96}$ $\text{Bi}_{1,54}\text{Zn}_{0,83}\text{Nb}_{1,54}\text{O}_{7,0}$ [86, 2]	10,5465(9) 10,56339(1)	0,3196	0,40 (96g)	0,39	0,75/0,16(<i>A</i>) 0,75/0,24(<i>B</i>)	1/0,8 0,97/ 0,97
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [93]	10,379 10,335(8)	0,4315	0,39 (96g)	0,46	1	

1.3.3 Особенности висмутсодержащих соединений, относящихся к структурному типу пирохлора

Известна довольно большая группа соединений со структурой пирохлора, где в позиции катиона A находится висмут. Б. Кеннеди в обзоре [95] обстоятельно рассмотрел изменения, происходящие в эффективном ионном радиусе Bi^{3+} в пирохлорах-изоляторах и в пирохлорах, проявляющих металлические свойства. В металлических соединениях ($M = \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Ir}, \text{Pt}$) параметр решетки оказывается систематически меньше, чем предсказано исходя из ионных радиусов катионов (Pt и Ru). Наоборот, в изоляторах $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\alpha\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ параметр решетки оказывается заметно больше, чем ожидалось ($\alpha\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ является тетрагональной фазой при комнатной температуре, был рассчитан эффективный кубический параметр). Для $\text{Bi}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ эффективный параметр решетки $10,86 \text{ \AA}$ оказался намного больше, чем ожидалось, и не показан на рис. 1.10. В детальном исследовании структуры титаната висмута $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (пирохлора), выполненного А. Гектором [93], было отмечено, что параметр решетки стехиометрического соединения значительно больше, чем сообщалось ранее, так что этот эффект оказывается более заметным. Хорошо известны изменения ионного радиуса Bi^{3+} вследствие перекрывания $6s(\text{Bi}) - d(M)$ орбиталей, позволяющего значительно уменьшить влияние одиночной $6s$ орбитальной пары висмута в металлическом состоянии и объясняющего эти изменения. Отмечается также существование корреляции со смещением катионов висмута с позиций идеального пирохлора. В $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ висмут смещается на $0,43 \text{ \AA}$, а в BZN [82] это смещение составляет $0,39 \text{ \AA}$. В металлическом $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ в результате усовершенствования модели структуры установлено статическое смещение только на $0,16 \text{ \AA}$ [5], тогда как в родате [11], иридите [25] и платинате [26] висмута уточнение с анизотропией положения висмута было адекватным. Искажение структуры пирохлора для $\alpha, \beta\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ вполне может произойти в результате упорядочения вследствие большого смещения катионов висмута.

Дальнейшее уточнение А. Гектором структуры титаната висмута $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ показало, что изотропный тепловой параметр кислорода O' остается очень высоким до и после разупорядочения позиций висмута. Его позиции определяются симметрией $43m$ и не совместимы с анизотропией теплового движения, поэтому высокий тепловой параметр может указывать на уменьшение заселенности или разупорядочение в этих позициях. Аналитические данные показали мольное соотношение Bi к Ti равное 1:1, однако, уточнение занятости позиций Bi или Ti привели к значениям выше, чем 1 и к отрицательным температурным параметрам. Уточнение занятости позиций O' привели к значению теплового параметра $B = 0,9$, но U_{iso} оставался высоким ($B = 0,05 \text{ \AA}^2$) и дефицит атомов в этих позициях является химически необоснованным без соответствующего дефицита атомов в позициях катионов. Аналогичные результаты были получены для данных, собранных при 2 К и при комнатной температуре. Было показано, что смещение O' может быть достигнуто с помощью изменений ряда других позиций. Атом O' расположен в центре тетраэдра, образованного идеальными положениями позиций висмута. Позиция $32e$ (x, x, x) представляет собой смещение по направлению к (или от) каждой вершине тетраэдра. Эта идея была использована для описания смещения O' в $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [96] и в $\gamma\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [97]. Атомы связанного кислорода O , расположенного в позициях $48f$ ($x; 1/8; 1/8$) будут вытеснять O' к центру каждого ребра тетраэдра. Атомы висмута в позициях $96g$ (x, x, z) вытесняют O' на позиции, расположенные примерно на половине расстояния по направлению к (и одновременно от) позиций висмута, описываемых $96g$ смещением висмута. Это было показано для цинксодержащего ниобата висмута BZN [82], где это смещение было непосредственно связано с упорядочением локализованных в указанных позициях атомов Bi и Zn . Смещения атомов висмута в позиции $96h$ приводит к такому же результату, как смещение в позиции $96g$, но с 30° вращением вокруг оси третьего порядка. А. Гектор с соавторами пробовали определить статическое смещение O' (с соответствующей заселенностью) для каждого из четырех рассмотренных вариантов. Во всех случаях первоначально

был найден более низкий тепловой параметр, но уточнение позиций сдвигало атом к центральному положению и тепловые параметры уточнялись до высокого значения. Таким образом, результат уточнения был очень неустойчивым. Положение атома O' изучалось также с помощью карт Фурье. Атом O' удалялся из уточнения и в центре его позиции была рассчитана ядерная плотность. Диаграммы показали определенную тетраэдрическую форму, в соответствии с заселенностью позиции $32e$. Однако, в отличие от опубликованных данных по структуре $Bi_2Ru_2O_7$ [96], смещения от каждой из идеальных позиций Bi не наблюдалось. Ядерная плотность δF была самой высокой в центре тетраэдра Bi_4O' и хорошо описываемое статическое смещение не появлялось даже при 2 К. Смещение O' от центрального положения в ручном режиме с пошаговым уточнением приводило к постепенному ухудшению статистики. Наилучшее приближение А. Гектор с коллегами смогли получить при сочетании идеальных ($8a$) и тетраэдрически неупорядоченных ($32e$) позиций с общим ограничением по стехиометрии. Это соответствует довольно мобильному кислороду O' с некоторой тенденцией более тесно ассоциироваться с любыми тремя из четырех позиций висмута. С этой моделью уточнение было стабильным, сходящимся плавно, и изотропные тепловые параметры, по-прежнему высокие, стали более разумными ($U_{iso} = 0,04 \text{ \AA}^2$). В $Bi_2Ti_2O_7$ наблюдали смещение O' аналогичное тому, что сообщалось для $Bi_2Ru_2O_7$ [96], но смещение происходило от атомов висмута, а не к ним. Правдоподобное объяснение авторы обосновывают величиной смещения висмута от идеальной позиции. Атом висмута расположен на расстоянии $0,43 \text{ \AA}$ от оси третьего порядка, атом O' смещаясь вдоль этой оси не увеличивает свою связь с висмутом в той же степени, как в $Bi_2Ru_2O_7$, где O' смещен только на $0,16 \text{ \AA}$. Каждый атом O' будет тесно связан с тремя атомами висмута ($l_{Bi-O'} = 2,01 \text{ \AA}$ при 2 К), если он смещается в противоположном направлении, и если все три атома висмута смещаются в сторону оси. Статическое смещение атома должно быть кооперативным для достаточно большого домена, чтобы разрушить центрировку позиций. Поэтому кооперативное смещение висмута будет

появляться в результате его тесной ассоциации с одним из O' атомов. Пироклор VZN проявляет стеклоподобное диэлектрическое поведение, которое объясняется локальными перескоками атомов в A и O' позициях между несколькими потенциальными минимумами [66]. Это фактически означает, что домены находятся в состоянии постоянного изменения. Потребность O' занять оба положения как центральное, так и смещенную позицию, может означать, что или упорядочение доменов в $Bi_2Ti_2O_7$ происходит на относительно небольшом расстоянии или домены оказываются меньше, чем имеющиеся в соединениях, в которых проявляется статическое смещение O' [93]. В результате проведенного уточнения структуры стехиометрического $Bi_2Ti_2O_7$ Гектором с сотрудниками предложена структура этого соединения. Структура $Bi_2Ti_2O_7$ и полиэдрическое окружение катионов показаны на рис. 1.14 и 1.15.

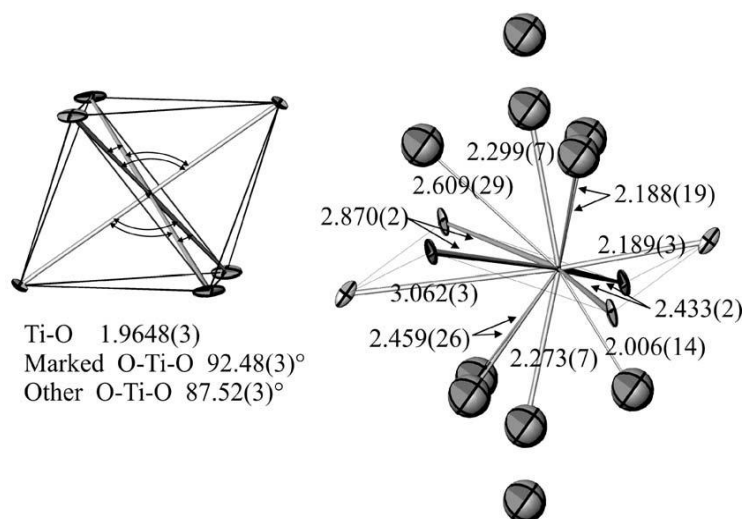


Рис. 1.14. Координационные сферы катионов в $Bi_2Ti_2O_7$: слева – TiO_2 , справа – $BiO_6O'_2$. Для Bi показана одна из шести разупорядоченных (смещенных) позиций, а для O' показаны все возможные позиции, длина связей - в Å [93].

Высокую вероятность смещения атомов висмута и кислорода O' из их позиций для идеального пироклора A . Гектор обосновал и подтвердил результатами моделирования структуры $Bi_2Ti_2O_7$ с использованием разных методов, представленных им в совместной работе с коллегами [94].

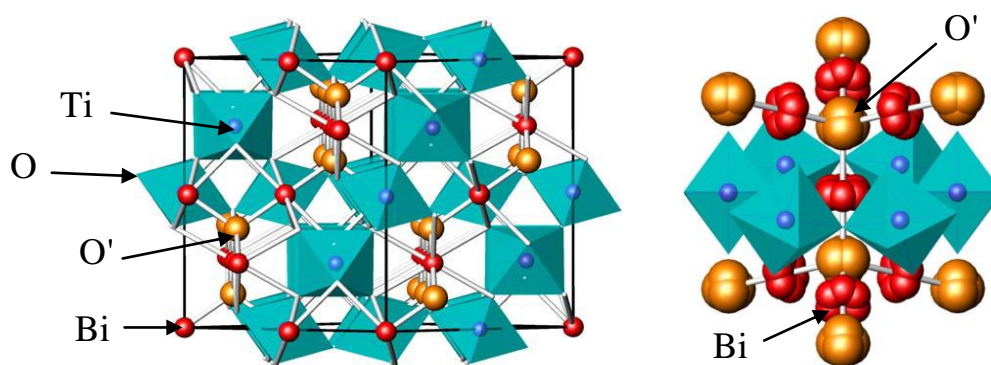


Рис. 1.15. Идеальная структура пирохлора $A_2B_2O_7$ (слева) и фрагмент окружения висмута с учетом смещения атомов висмута из позиций идеального пирохлора $16d$ в позиции $96g$, и смещения атомов O' из позиций $8a$ в позиции $32e$ (справа). В центре октаэдров из атомов O ($48f$) располагаются B -катионы, положения атомов Bi и O' показаны на рисунке [93].

Чтобы понять природу этих смещений был выполнен анализ полного рассеяния нейтронов в реальном и обратном пространстве. Для получения усредненной картины структурной неидеальности использовались метод анализа Ритвельда и метод максимальной энтропии. Локальная структура смоделирована с использованием обратного анализа Монте-Карло и модели «большого ящика» с одновременным ограничением брэгговским профилем и парной функцией распределения в реальном пространстве. Прямая визуализация и статистические исследования этих моделей точно показывают характер статических смещений висмута и кислорода (O'). Проанализированы корреляции между смещениями соседних атомов висмута. Для того, чтобы определить отклонения от идеальности в распределении тетраэдров $O'Bi_4$, был применен метод измерения непрерывной симметрии решетки. Как показано в исследовании, смещения висмута от идеальных положений оказываются скоррелированными в масштабах локальных расстояний.

Несколько ранее интенсивно исследовались магнитные свойства пирохлоров $A_2B_2O_7$. Было показано, что подрешетка из атомов A , в виде связанных вершинами тетраэдров A_4O' , препятствует магнитному кооперативному упорядочению, и, когда спины атомов можно рассматривать в

модели Изинга, основное состояние будет «замороженным», как, например, в $Dy_2Ti_2O_7$ и $Ho_2Ti_2O_7$ [98, 99]. Аналогия между спинами Изинга и векторными смещениями катионов в пределах их координационных многогранников привела А. Гектора с соавторами к предположению, что полярное упорядочение может подобным образом разрушаться в решетке структуры пирохлора. Таким образом, показано, в пирохлоре $Bi_2Ti_2O_6O'$ ионы Bi^{3+} , обычно предрасположенные к смещениям из центров позиций в пределах их координационных многогранников, проявляют некогерентные смещения, позволяющие усредненной структуре оставаться кубической [93]. Это находится в резком контрасте с Bi^{3+} -содержащими перовскитами $BiMnO_3$ и $BiFeO_3$, где «активная неподеленная пара» в A -позиции обуславливает полярные, некубические основные состояния [93]. Существенные достижения в описании фрустрированного (замороженного) поведения в магнитных пирохлорах были получены при использовании атомистической модели для описания взаимодействия между отдельными A -позициями. Например, атомистическое моделирование магнитного упорядочения спинов в $Dy_2Ti_2O_7$ приводит к картине локализованных некомпенсированных спинов, связанных последовательностями упорядоченных спинов [98, 99]. Эта картина является локальной: поведение спинов стимулирует возможность соединения, и попарные обменные взаимодействия. Однако, это также согласовывается с большей частью термодинамических измерений: усредненная теплоемкость ансамбля соответствует экспериментальным наблюдениям. Авторы с помощью моделирования показали, что именно смещения висмута, а не спин формируют "разбитую" сеть подрешетки $O'Bi_4$ в пирохлоре $Bi_2Ti_2O_6O'$. Смоделированная структура $Bi_2Ti_2O_6O'$, представленная на рис. 1.16, подчеркивает эти две подрешетки: одна состоит из связанных вершинами октаэдров TiO_6 и другая – из связанных вершинами тетраэдров $O'Bi_4$. В то время, как подрешетка TiO_6 остается жесткой в моделях усредненной структуры, атомы висмута может сместиться на $0,4 \text{ \AA}$ перпендикулярно к линии связи $O'-Bi-O'$ [93, 100].

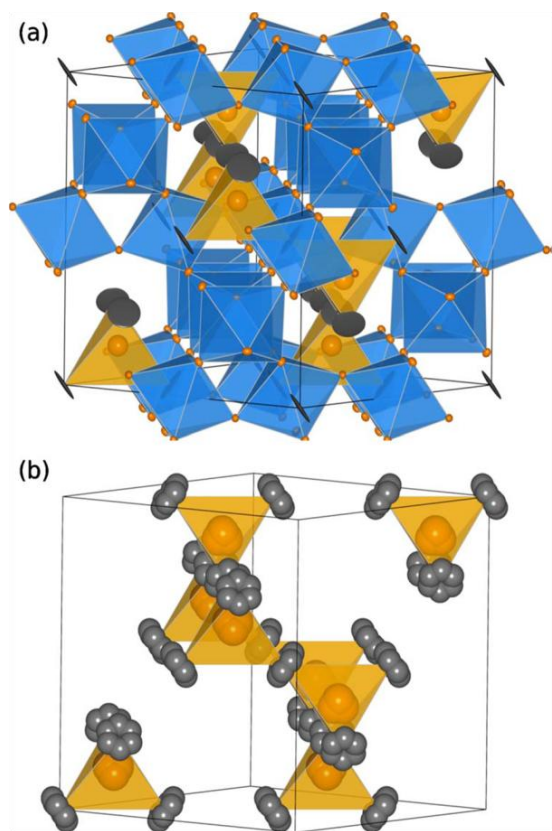


Рис. 1.16. [94] (а) – Структура идеального пирохлора $A_2B_2O_6O'$; (в) – подрешетка A_4O' ; диски (а) и шестиугольные кольца (в) показывают смещение атомов Bi (A) от идеальных позиций $16c$ в $96g$.

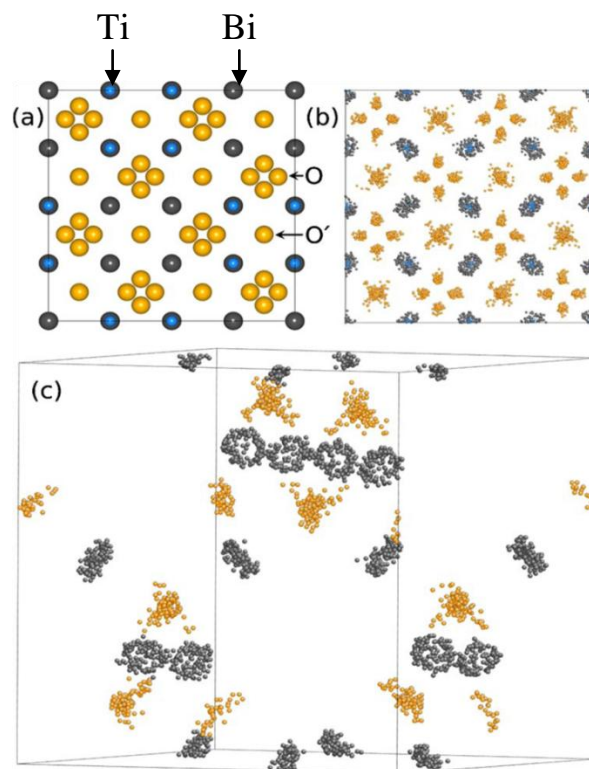


Рис. 1.17. [94] (а) – Проекция идеальной изотропной ячейки $Bi_2Ti_2O_6O'$ вдоль направления a . (b) и (с) – Результаты теоретического моделирования суперячейки методом Монте-Карло для 14 К.

Вычисления из первых принципов для $Bi_2Ti_2O_6O'$ предсказывают смещения висмута, но они по необходимости связаны с некубической симметрией. Разброс в интенсивностях на картинах рентгеновской и электронной дифракции для подобных составов, включая $Bi_2Ru_2O_7$, Bi_2InNbO_7 , и Bi_2ScNbO_7 , может указывать на корреляции малой дальности в смещениях висмута [102], то есть упорядочение смещений висмута друг относительно друга возможно только на малых расстояниях. Кристаллографический анализ, основанный на когерентном рассеянии, не позволяет исследовать такой ближний порядок, так как исследования основаны на существовании дальнего порядка. Следовательно, исследования беспорядка типа смещения с места через

обработку по Ритвельду или по картам Фурье могут воспроизвести модель интенсивностей для усредненных электронных или ядерных распределений.

Основным результатом исследования А. Гектора с соавторами является представление о смещении положения атомов от идеальных позиций в $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'$ и в частности то, что природа $\text{O}'\text{Bi}_4$ тетраэдров указывает на тенденцию к размещению висмута в виде беспорядочного кольца вокруг идеального положения с некоторым предпочтением упорядочения между соседними атомами висмута. Соединения пирохлоров, содержащие немагнитные неподеленные электронные пары, можно рассматривать как чрезвычайно «структурно разбитые» системы.

Стехиометрический титанат висмута $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'$ относится к соединениям с ярко выраженной фрустрацией и, как следствие, проявляет стеклоподобное поведение в ряде свойств, например, диэлектрических. Результаты моделирования, представленные А. Гектором указывают на большую подвижность атомов висмута и кислорода в подрешетке $\text{Bi}_4\text{O}'$, и сильные смещения их из центров идеальных для структуры пирохлора позиций (рис. 1.17) вследствие проявления эффекта неподеленной s -электронной пары. Структурная разупорядоченность $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, наряду с геометрическим фактором, обуславливает термическую и термодинамическую нестабильность этого соединения.

Из-за низкой температуры разложения пирохлора $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ получают низкотемпературными способами (методом соосаждения из растворов [93], гидротермальным способом [103]). Низкая термическая устойчивость $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ препятствует его практическому использованию. Основываясь на результатах структурных исследований замещенных ниобатов висмута со структурой пирохлора, указывающих на антиструктурное разупорядочение этих соединений на возможность распределения большой доли допанта (до 20 %, табл. 1.6) в подрешетке висмута можно ожидать подобного поведения ряда металлов B -типа при введении их в $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Распределение доли элементов с малыми по сравнению с висмутом ($r(\text{Bi}^{3+}) = 1,13 \text{ \AA}$) ионными радиусами в

позициях висмута приведет к уменьшению средневзвешенного ионного радиуса r_A , уменьшению величины r_A/r_B и, формально, к попаданию ее в «поле пирохлоров» с $r_A/r_B = 1,49-1,78$, против $r(\text{Bi}^{3+})/r(\text{Ti}^{4+}) = 1,93$. В таком случае можно ожидать повышения устойчивости структуры пирохлора для допированного титаната висмута в широком температурном интервале.

Сведения о допированных титанатах висмута со структурой типа пирохлора малочисленны. В работах [104-107] представлено исследование диэлектрических свойств титанатов висмута, допированных иттрием и неодимом. Пирохлоры со структурой типа пирохлора, например $(\text{Fe}_{0,2}\text{Bi}_{0,8})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [108] и с содержанием железа до 3 моль% [109] получены и исследовались как фотокатализаторы. Ширина запрещенной зоны (E_g) была рассчитана по спектрам диффузного отражения в диапазоне $\lambda = 300-600$ нм [109]. Показано, что допирование титаната висмута атомами железа приводит к уменьшению величины E_g от 2,83 эВ для $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ до 2,43 эВ ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ с добавлением 1 % Fe). Уменьшение величины энергии запрещенной зоны объясняется тем, что атомы железа могут распределяться в кристаллографических позициях как висмута, так и титана, за счет распределения их в позициях титана уменьшается мобильность дырок и электронов. Теоретический расчет ширины запрещенной зоны, плотности состояний и парциальных плотностей состояний для ряда соединений с общей формулой $\text{Bi}_2\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ допированных d -элементами (где $M - \text{V, Cr, Mn, Fe, Ni}$) был выполнен в работе [110]. На примере состава с $x = 0,5$ установлено, что при распределении атомов $3d$ -элементов в позициях титана в запрещенной зоне появляется дополнительный примесный уровень. При допировании атомами железа дополнительный уровень располагается ближе к потолку валентной зоны, при допировании атомами хрома – ближе ко дну зоны проводимости.

На основании анализа выполненных ранее и представленных в литературе исследований, следует отметить, что систематические исследования титанатов висмута структурного типа пирохлора, допированных атомами $3d$ -элементов отсутствуют, тогда как эта группа соединений может быть

потенциально востребованной в качестве основы материалов для электрохимических устройств, электронных устройств нового поколения вследствие относительно невысоких температур синтеза допированных титанатов висмута и значительного повышения их термической стабильности. Возможность распределения атомов допирующих элементов по двум кристаллографическим позициям увеличивает вариативность свойств соединений, обусловленную различной природой допирующего элемента, влияет на дефектность катионной и анионной подрешеток, транспортные свойства ионов (в частности подвижного кислорода O²⁻). Для установления взаимосвязей «состав – структура – катионное распределение – свойство» необходимо определение условий образования титанатов висмута со структурой типа пирохлора, допированных 3*d*-элементами, а именно: хромом, марганцем, железом, медью, изучение их строения, локального окружения допирующих атомов, состояния окисления, сравнения изучаемых свойств со свойствами близких по составу соединений с уже установленным строением. В качестве таких опорных соединений сравнения были выбраны допированные титанаты висмута со структурой типа слоистого перовскита, содержащие перовскитоподобные блоки, в которых реализуется один тип катионного распределения 3*d*-элементов в центрах кислородных октаэдров, соединенных вершинами, а также, изоструктурные ниобаты висмута со структурой типа пирохлора, содержащие упомянутые 3*d*-элементы.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные вещества для синтеза допированных титанатов и ниобатов висмута

В качестве исходных реагентов для синтеза соединений были использованы следующие реагенты:

- Оксиды: TiO_2 (анатаз), Nb_2O_5 , BaO , Bi_2O_3 квалификации ос.ч., содержание основного компонента $\geq 99,99\%$;
- оксиды Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CuO квалификации «ос.ч.» и «х.ч.»;
- нитраты висмута, марганца, железа, меди в виде кристаллогидратов $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалиф. «х.ч.»;
- полиэтиленгликоль – 15000 квалификации «х.ч.»;
- поливиниловый спирт марки 11/2 (молярная масса $\approx 30000\text{--}35000$ г/моль);
- лимонная кислота квалификации «х.ч.»;
- азотная кислота HNO_3 квалификации «ос.ч.»
- серная кислота H_2SO_4 квалификации «х.ч.» для растворения образцов с целью анализа их состава.

Были получены и исследованы образцы замещенных ниобатов и титанатов висмута структурного типа пироклора следующих составов:

$\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0,016\text{--}0,3$), $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0\text{--}1$), $\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0,01\text{--}2$), $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0\text{--}1$), $\text{Bi}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0\text{--}2$), $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0,01\text{--}0,5$), $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0,012\text{--}0,5$), $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0,01\text{--}1$), $\text{Bi}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0,01\text{--}1$);

соединений структурного типа слоистого перовскита:

$\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($x = 0,02\text{--}1,2$), $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($x = 0,05\text{--}1,33$), $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($x = 0,02\text{--}1,2$), $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($x = 0,01\text{--}1$), $\text{Bi}_2\text{BaNb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9-\delta}$ ($x = 0,01\text{--}0,3$).

Элементный состав синтезированных однофазных образцов, а также присутствие примесей, определяли методом АЭС с использованием спектрометра SPECTRO CIROS с ISP атомизатором.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Исследование структуры соединений

Фазовый состав и параметры решетки синтезированных образцов определяли методами рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализа при комнатной температуре на дифрактометре Shimadzu в $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучении в диапазоне углов $10 \leq 2\theta(^{\circ}) \leq 100$. Уточнение параметров решетки проводили по методу Ритвельда с использованием программного комплекса *Fullprof* [111]. В интервале температур 100 – 700 °С дифрактограммы получали на дифрактометре ДРОН-6 (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН), в высокотемпературной камере HDK-S1 (Edmund Bühler GmbH). Скорость нагрева (охлаждения) образца до заданной температуры - 10°/мин, шаг по 2θ – 0,1°, выдержка - 10 с.

Пикнометрическую плотность однофазных образцов определяли по стандартной методике согласно ГОСТ 2211-65. Экспериментально определяемая плотность образца зависит от распределения допирующих катионов по кристаллографическим позициям структуры и числа вакансий в катионных и анионных подрешетках. Уменьшение количества вакансий в позициях висмута и О' ведет к увеличению плотности образца. Различия в плотности образцов из-за разного распределения допанта по катионным позициям больше, чем погрешность определения (~ 3-5 %) пикнометрической плотности.

Электронно-микроскопические исследования полученных соединений выполнялись с целью определения однофазности образцов, дисперсности их порошков и микроструктуры керамики. Был использован сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 SBU. Калориметрические (ДСК) и термогравиметрические измерения (ТГА) образцов были выполнены на анализаторе STA 409 PC Luxx (Netzsch GmbH) (Институт химии Коми НЦ УрО РАН).

2.2.2 Определение состояния окисления допирующих атомов

Для определения состояния окисления в синтезированных объектах (допированных титанатах и замещенных ниобатах висмута) были использованы методы NEXAFS, ЭПР, ЯГР. NEXAFS спектры тонкой структуры ближнего края полосы поглощения рентгеновского излучения для хром-, марганец- и медьсодержащих титанатов висмута были получены на синхротронном излучении (BESSY-II, Berlin). Спектры были получены методом полного квантового выхода внешнего фотоэффекта (TEY) [112]. В качестве стандартов были использованы устойчивые оксиды 3d-элементов и выполнено сравнение полученных спектров простых и сложных оксидов со спектрами из литературных источников. Для ряда соединений получены ЭПР спектры с использованием спектрометров Bruker (СПбГУ, РЦ-центр коллективного пользования), Радиопан (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН).

Спектры ЯГР получены на спектрометре WISSEL (СПбГУ). Измерения были выполнены в режиме поглощения при комнатной температуре с использованием $^{57}\text{Co/Rh}$ источника. Величины изомерного сдвига (IS) соотнесены к $\alpha\text{-Fe}$. Экспериментальные спектры были обработаны с применением функций Лоренца с использованием программы MossFit [113].

2.2.3 Измерения магнитных характеристик

Магнетохимическое исследование допированных титанатов и ниобатов висмута было выполнено методом Фарадея, который основан на измерении силы, действующей на образец, помещенный в неоднородное магнитное поле. Измерения выполнены на установке лаборатории магнетохимии кафедры неорганической химии СПбГУ. Все измерения были сделаны при четырех напряженностях магнитного поля в температурном интервале 77-400 К с шагом 20 К (при 16 фиксированных значениях температуры). Погрешность измерений не больше 1 %.

По полученным данным были рассчитаны величины удельной магнитной восприимчивости ($\chi_{уд}$) образцов, а затем, определены парамагнитные составляющие молярной магнитной восприимчивости, ($\chi^{пара}$), их обратные величины, а также, величины эффективного магнитного момента $\mu_{эф}$ в температурном интервале $77 \leq T$ (К) ≤ 360 . Диамагнитные поправки при определении χ_M вводились с учетом восприимчивости диамагнитной матрицы (титанатов и ниобатов висмута без допирующих атомов парамагнетика), измеренной в том же температурном интервале. Эффективный магнитный момент рассчитывался по формуле Кюри (2.1):

$$\chi = \frac{N\mu^2 \beta^2}{3kT} \quad (2.1)$$

Для ряда образцов были выполнены измерения намагниченности в интервале температур 4-300 К в полях 3 и 5 Тл на магнитометре VSM-5T Cryogenic Ltd (Институт химии твердого тела УрО РАН).

2.2.4 Измерения электрофизических характеристик

Измерения электрофизических характеристик выполняли на переменном и на постоянном токе двузондовым и четырехзондовым методами. Емкость (C) и тангенс угла диэлектрических потерь (D) образцов измеряли на переменном токе посредством моста переменного тока – LCR (измерителя цифрового МТ-4090) в диапазоне температур 20-760 °С. Использовались нанесенные вжиганием серебряной пасты электроды, обеспечивающие более стабильный контакт с образцом, чем при использовании платиновой пасты.

Измерения электрофизических характеристик проводили в режиме нагревания и охлаждения при термостатировании до постоянства показателей приборов (~15 мин в каждой точке). Величины диэлектрической постоянной ε и удельной проводимости σ рассчитывали по формулам, приведенным ниже (2.2-2.3):

$$\varepsilon = \frac{C_p h}{S \varepsilon_0}, \quad (2.2) \quad \text{и} \quad \sigma = DC_p 2\pi f, \quad (2.3)$$

где ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, Фм⁻¹;

ε – диэлектрическая проницаемость;

σ – удельная проводимость, Ом⁻¹м;

f – частота приложенного поля, Гц;

S – площадь торца керамического образца, м².

h – толщина керамического образца, м;

Измерения характеристик в различных газовых средах (воздух, кислород, аргон) проводили двухзондовым (на переменном токе) и четырехзондовым (постоянный ток) методами. Для измерений на постоянном токе две тонких платиновых проволоки (измерительные электроды) впрессовывали в брусок, прокаливали при температуре спекания образцов ~ 1100 °С для получения плотной керамики, затем на торцы бруска наносили платиновую пасту (для токоподводящих электродов) и нагревали до 600 °С для сжигания органических добавок. Потенциал измеряли с помощью мультиметра В7-34А, в качестве

источника тока использовали ТЕС41 (НТР 30.5). Проводимость образца рассчитывали по нижеприведенным формулам 2.4, 2.5:

$$\sigma = \frac{h}{RS}, \quad (2.4)$$

$$\sigma = \frac{Ih}{ES}, \quad (2.5)$$

где σ – удельная проводимость, Ом⁻¹см⁻¹;

R – сопротивление, Ом;

E – разность потенциалов, В;

I – сила тока, А;

S – площадь торцов, см².

h – толщина образца, см.

В измерительную ячейку кислород или аргон поступали из баллонов (содержание основного компонента 99,999 %). Измерения выполнялись при полной стабилизации показаний приборов.

Исследование параметров импеданса [114, 115] синтезированных соединений выполняли с использованием импедансметра Z-1000P «Elins» в диапазоне частот от 0,1 Гц до 1 МГц в интервале температур 20-620°C, с шагом 20 °C и выдержкой 30 мин для установления равновесия. Термостатирование проводилось посредством ТП703 «ВАРТА». Определение параметров импеданса проводили с использованием формул 2.6-2.9.

$$C_u = \frac{Z''}{\omega[(Z')^2 + (Z'')^2]}; \quad (2.6), \quad \varphi(^{\circ}) = 57,3 \arctg\left(\frac{Z''}{Z'}\right); \quad (2.7)$$

$$\sigma_u = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2}; \quad (2.8), \quad |Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}; \quad (2.9)$$

где Z' и Z'' действительная и мнимая компоненты импеданса, Ом, ω – круговая частота, Гц; φ – фазовый угол.

Коэффициент Зеебека определяли по методу термо-эдс при градиенте температуры 25-30 К по толщине образца, спеченного в виде таблетки.

Определение доли ионной проводимости через измерения средних ионных чисел переноса проводили методом ЭДС. Для определения ионной проводимости, также, выполнены измерения сопротивления допированных титанатов висмута $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (M – Cu, Fe), относящихся к структурному типу пирохлора, в зависимости от парциального давления кислорода в диапазоне $p(\text{O}_2)$ 10^{-16} -0,21 атм при 750 °С на установке с автоматическим изменением и регулированием давления кислорода $p(\text{O}_2)$ Zirconia-318, с датчиком кислорода на базе YSZ [116]. Измерения выполнены в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург).

ГЛАВА 3 СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ ДОПИРОВАННЫХ НИОБАТОВ И ТИТАНАТОВ ВИСМУТА, ОТНОСЯЩИХСЯ К СТРУКТУРНЫМ ТИПАМ ПИРОХЛОРА И СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА

3.1 Синтез и анализ ниобатов и титанатов висмута, относящихся к структурным типам пирохлора и слоистого перовскита

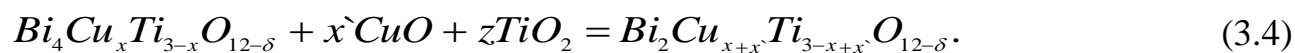
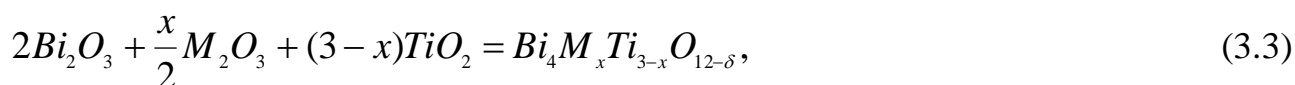
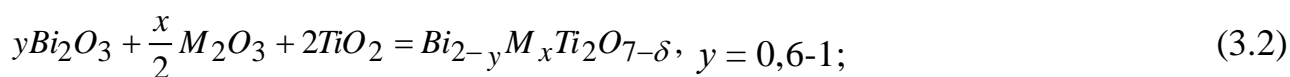
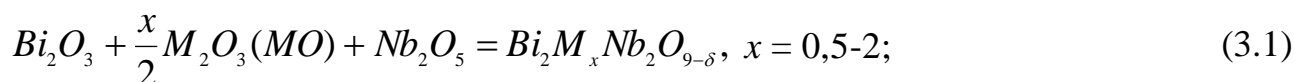
В литературе представлен широкий набор методов, позволяющих получить титанат висмута, относящийся к структурному типу слоистого перовскита $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, в виде порошка определенной дисперсности и при разной температуре конечной термообработки: твердофазный синтез [41, 42], синтез с использованием механической активации [119-121], самораспространяющийся синтез [122-123], синтез из расплава солей [124], методы золь-гель и цитратный [125-128], методы гидролиза и сосаждения [129-132], разложение металлорганических прекурсоров [133], синтез из полимерных прекурсоров [134, 135], гидротермальный синтез [136-139].

Процесс формирования метастабильного $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ чувствителен к внешним условиям. Однофазный $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ был получен при использовании следующих методов: гидротермального [140-143], аэрозоль-спрей синтеза на поверхности [144], золь-гель метода [58-60], метода соосаждения [139], разложением металлорганических прекурсоров [58]. Представленные в литературе замещенные ниобаты висмута – стабильные соединения со структурами, относящимися к обоим рассматриваемым типам, получены методом твердофазного синтеза.

Синтез допированных титанатов висмута потребовал модификация известных методик отдельно для каждого допирующего элемента, поскольку, в зависимости от его природы и количества, существенно меняется температура плавления, а, следовательно, и температура термообработки. Ниже представлены использованные нами методы получения порошков соединений определенной дисперсности.

3.1.1 Твердофазный синтез ниобатов и титанатов висмута со структурами, относящимися к структурным типам пироклора и слоистого перовскита

Основным методом синтеза всех соединений являлся стандартный метод твердофазного синтеза. Для осуществления твердофазных реакций были взяты исходные оксиды Bi_2O_3 (х.ч.), $M_2\text{O}_3$ (MO) (х.ч.), TiO_2 (о.с.ч.) или Nb_2O_5 (о.с.ч.) в рассчитанных количествах и тщательно смешивались в агатовой ступке. Полученные порошки прессовали в таблетки и подвергали термообработке. Состав шихты из исходных оксидов был рассчитан в соответствии со стехиометрией реакций, в качестве примера приведены реакции для получения допированных титанатов висмута (3.1) и (3.2):



Тот факт, что допированные титанаты висмута структурного типа пироклора оказалось возможным получить из исходного слоистого титаната висмута по реакции (3.4) дополнительно свидетельствует об их стабильности.

Для исследованных соединений, относящихся к структурному типу пироклора соотношение количеств висмута к титану $n(\text{Bi}):n(\text{Ti})$ было 1:1 (как в $A_2B_2O_7$) или 0,8:1,0 (с 20 % дефицитом висмута). Последнее соотношение количеств A и B элементов было выбрано в связи с тем, при мольном соотношении 1:1, отношение ионных радиусов $r(\text{Bi}^{3+})/r(\text{Ti}^{4+})=1,83$ является пограничным для формирования структуры типа пироклора, а для соотношения $n(\text{Bi}):n(\text{Ti}) = 0,8:1,0$ отношение усредненного ионного радиуса висмута к радиусу титана $0,8r(\text{Bi}^{3+})/r(\text{Ti}^{4+}) = 1,47$ соответствует условиям образования структуры пироклора $1,46 \leq r(A^{m+})/r(B^{n+}) \leq 1,78$ [75].

Для синтеза твердых растворов, относящихся к структурному типу слоистого перовскита, проводилось замещение атомов титана в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ атомами хрома и железа с образованием $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ (где M – Cr, Fe) с соотношением количеств висмута, титана и допирующего элемента в соединении $n(\text{Bi})/(n(\text{Ti}) + n(M)) = 4:3$.

Спрессованные из подготовленной шихты таблетки помещали в корундовые тигли и прокаливали в печи СНОЛ 8,2/1300. Первый этап термообработки – прокаливание таблеток при 650°C в течение 6 ч. Предварительное прокаливание осуществляется для преобразования Bi_2O_3 в его активную модификацию, обладающую флюоритовой структурой и характеризующуюся разупорядочением кислородных вакансий ($t = 639^\circ\text{C}$). Кроме того, на этом этапе начинается твердофазное взаимодействие и предотвращается плавление оксида висмута при 824°C [146]. Образцы перетирали и прессовали после каждой стадии термообработки – прокаливания при $850, 950, 1000, 1100^\circ\text{C}$ (при каждой температуре – 6 ч). Для замещенных титанатов висмута структурного типа слоистого перовскита с $x = 1,0-2,0$ конечная температура прокаливания была – 1050°C (5 ч), для образцов с $x > 2,0$ она оказалась существенно ниже – 950°C (5 ч), поскольку образцы с большим содержанием допанта начинают плавиться при более низких температурах. Таким образом, температура завершающей стадии термообработки варьировалась в зависимости от структуры, а также от качественного и количественного состава соединений.

Температура прокаливания при синтезе однофазных соединений может быть существенно ниже, а время термообработки – меньше, в случае использования высокодисперсной шихты, приготовленной по методу сжигания органо-неорганических прекурсоров (термического разложения цитратов металлов в соответствии с заданной стехиометрией составов в присутствии этиленгликоля).

3.1.2 Синтез допированных титанатов висмута методом термического разложения органо-неорганических прекурсоров

Этот метод включает стадию взаимодействия исходных веществ в растворе. Исходными веществами для синтеза могут быть нитраты соответствующих элементов с добавлением органических веществ (глицин, винная кислота, лимонная кислота). При прокаливании шихты происходит сжигание исходных компонентов с выделением большого количества газов (N_2 , NO_2 , CO , CO_2 , H_2O), разрыхляющих шихту, что и позволяет получить мелкодисперсный порошок.

Этим методом были получены многокомпонентные титанаты висмута $Bi_{1,6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ и $Bi_4Ti_{3-x}M_xO_{12-\delta}$ (M – Cu, Cr, Mn, Fe,). Были использованы нитраты меди $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, железа $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и висмута $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, высокодисперсный порошок диоксида титана TiO_2 (анатаз). В данном методе можно использовать металлоорганические соединения титана – тетраизопропилат титана $Ti(i-C_3H_7O)_4$ или тетраизобутилат титана $Ti(i-C_4H_9O)_4$, которые в растворе подвергаются гидролизу. Поскольку размер частиц используемого диоксида титана в модификации анатаза составляет около 100–200 нм, то для синтеза допированных титанатов висмута данным методом его использование также приемлемо. Количества лимонной кислоты рассчитывались по реакции сжигания и далее оптимизировались опытным путем (табл. 3.1).

Таблица 3.1. Условия синтеза образцов

Получаемое соединение	$n(TiO_2):n(C_6H_8O_7)$ или $n(Nb_2O_5):n(C_6H_8O_7)$	Температурная обработка
$Bi_4Ti_{3-x}M_xO_{12-\delta}$	1:4	650°C; 850°C (5 ч)
$Bi_{1,6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ ($x > 1$)	1:1	650°C; 850°C; 950°C (5 ч)
$Bi_2CrNb_2O_{9,5}$ $Bi_2FeNb_2O_{9,5}$ $Bi_{1,6}Fe_{0,4}Nb_2O_8$	1:3	650°C; 850°C; 950°C; 1050°C (5 ч)

3.1.3 Синтез допированных титанатов висмута гидротермальным методом

За основу была взята методика, предложенная для получения $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [140, 141]. Исходными реагентами для гидротермального синтеза были нитраты соответствующих элементов (кристаллогидраты) и $\text{Ti}(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_4$. Гидротермальным методом синтезирован ряд составов $\text{Bi}_{1,6}M_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (M – Fe, Mn, Cu, $x = 0,1- 0,35$).

По массе взятого для реакции $\text{Ti}(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ с учетом стехиометрии синтезируемых соединений определяли количества кристаллогидрата нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и кристаллогидратов нитратов металлов. Навески кристаллогидратов поочередно растворяли в этаноле, перемешивали и добавляли к раствору этанола и $\text{Ti}(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_4$. Раствор гидроксида натрия ($c(\text{NaOH}) = 1$ моль/дм³) был использован в качестве катализатора гидролиза, а полиэтиленгликоль (ПЭГ-15000, $\omega(\text{ПЭГ-15000}) = 0,8$ %) – в качестве структурирующей добавки для образования гелеобразного состояния.

Готовый конечный раствор переносили в контейнер автоклава, добавляли дистиллированную воду до заполнения 0,8 объема сосуда из нержавеющей стали с тефлоновой вкладкой. Реакция осуществлялась при 200 °С в течение 12 ч, затем реактор охлаждали до комнатной температуры. Содержимое реактора фильтровали, порошок вещества промывали дистиллированной водой. Далее порошок высушивали при 60 °С, прессовали в таблетки и прокаливали при 600 °С [151]. В табл. 3.2 представлен сравнительный анализ условий синтеза.

Таблица 3.2. Характеристики условий синтеза сложных титанатов висмута

Условие	Гидротермальный метод	Метод Печини	Твердофазный метод
Реактивы	Нитраты элементов, $\text{Ti}(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_4$	TiO_2 , нитраты, оксиды элементов	Оксиды элементов
Термообработка °С, (ч)	200 (12); 600 (5)	650 (6); 900 (5)	650(6); 850(5); 950(5)
Дисперсность	50 – 100 нм	100 – 200 нм	30 – 50 мкм

Состав полученных образцов контролировался методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС), локальный состав – с помощью энергодисперсионного микроанализатора. Примеры результатов количественного анализа состава соединений представлены в приложении А.

Из результатов количественного анализа следует, что соотношение висмута к титану (ниобию) для обоих типов структур остается постоянным для соединений структурного типа пироклора 0,8:1 и 1:1 и типа слоистого перовскита 4:(3- x). После термообработки состав образцов не изменяется, расхождения входят в погрешности пробоподготовки.

Основным, общим для всех синтезированных соединений выводом является заключение о сохранении исходного состава после термообработки. Содержание кислорода в соединениях определяли по расчету с учетом содержания элементов в определенной степени окисления, а в случае соединений со структурой типа пироклора также с учетом распределения атомов допантов по катионным позициям.

3.2 Аттестация допированных ниобатов и титанатов висмута, относящихся к структурным типам пирохлора и слоистого перовскита

3.2.1 Фазовый анализ синтезированных соединений

Фазовый состав и область образования однофазных соединений определены с помощью рентгенофазового анализа и электронной сканирующей микроскопии. На рис. 3.1-3.5 представлены дифрактограммы соединений с разным содержанием введенных допантов, а на рис. 3.13 показаны электронно-микроскопические изображения порошков соединений.

Марганецсодержащие ниобаты образуют соединения структурного типа пирохлора в широком концентрационном по марганцу диапазоне вплоть до содержания, соизмеримого с количествами висмута и ниобия, поскольку марганец распределяется в позициях висмута и ниобия [12, 87]. В случае малого содержания марганца кристаллизуются твердые растворы ортониобата висмута и стабилизировать структуру пирохлора можно только в присутствии другого допанта, например, магния или цинка в его мольном отношении к висмуту (и ниобию) равном $n(M^{2+}):n(\text{Bi}^{3+}) = 1:2$. На рис. 3.1 представлены рентгенограммы образцов марганецсодержащих ниобатов висмута (с разным соотношением висмута, ниобия и марганца), полученных керамическим методом из соответствующих оксидов.

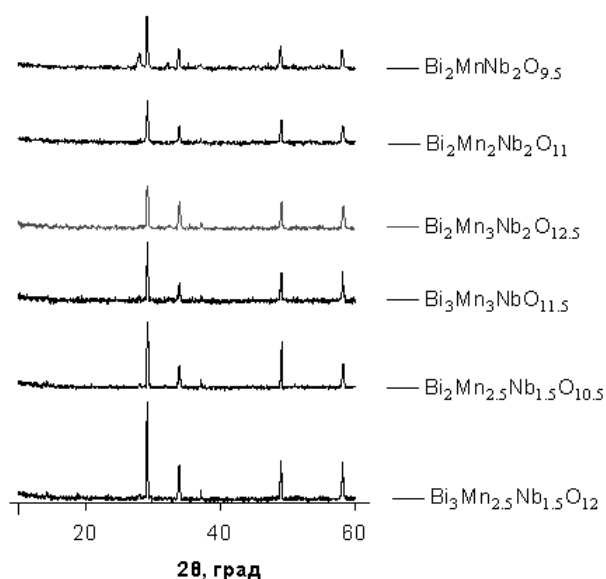
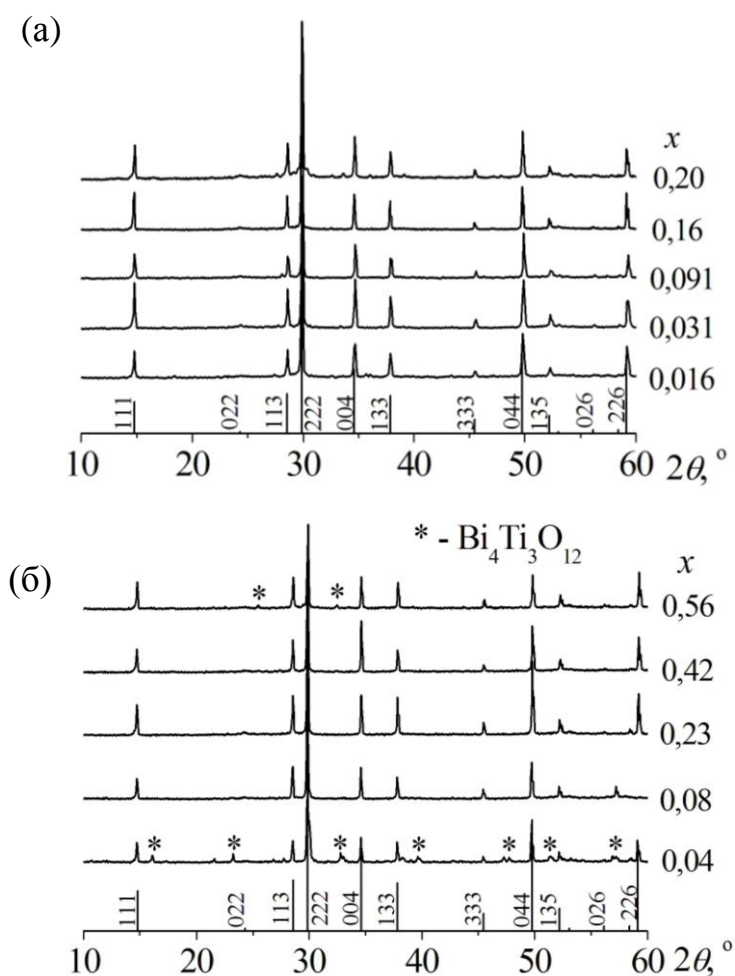


Рис. 3.1. Дифрактограммы марганецсодержащих ниобатов висмута.

Содержание возможной примесной фазы ($\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$) не превышает 3 %. Соединения, представленные на рис. 3.1, обозначены в соответствии с исходным соотношением оксидов. Для принятого в случае соединений со структурой пирохлора обозначения состава необходимо нормировать к формульному составу $A_2B_2O_7$, что используется в дальнейшем. Параметры решетки не зависят от количественного состава и для марганецсодержащих ниобатов висмута равны $10,496(15) \text{ \AA}$.

Для допированных титанатов висмута с помощью рентгенофазового анализа установлено, что однофазные образцы $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ структурного типа пирохлора образуются при $0,016 \leq x \leq 0,20$ (рис. 3.2а). При меньших концентрациях хрома $x(\text{Cr}) < 0,01$ вероятно присутствие примеси $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Область концентраций железа (x), в которой формируется структура типа пирохлора в $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, соответствует $0,08 \leq x \leq 0,42$ (рис. 3.2б).



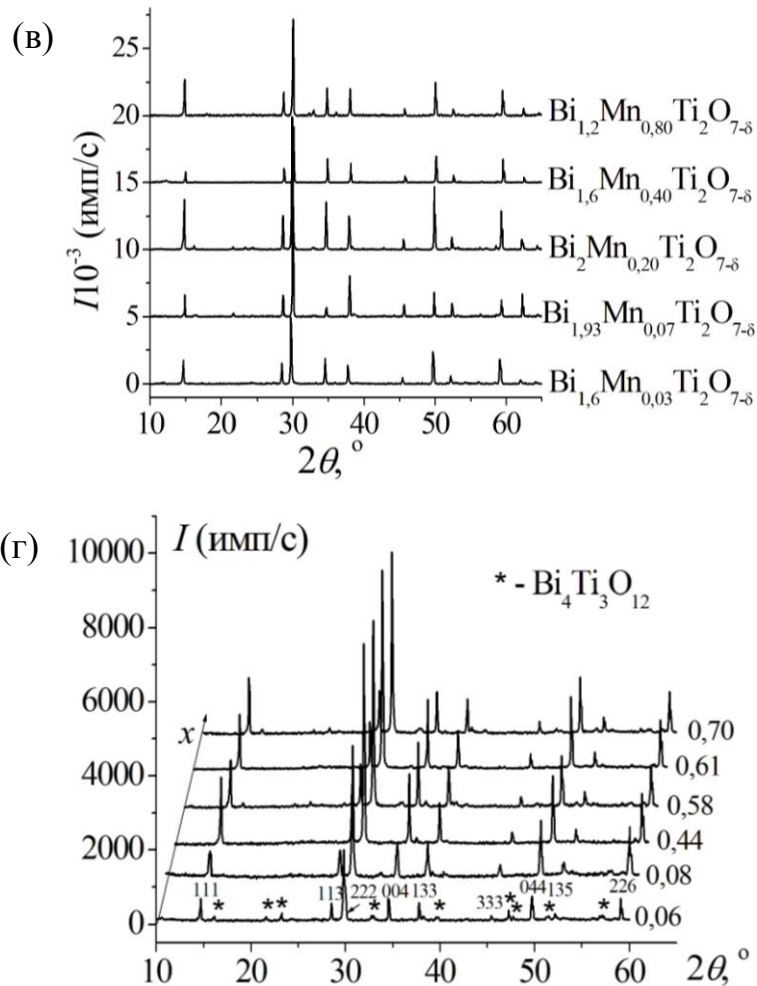


Рис. 3.2. Дифрактограммы $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ структурного типа пироклора ($M - \text{Cr}$ (а), Fe (б), Mn (в), Cu (г)).

Для марганец- и медьсодержащих титанатов висмута область образования однофазных соединений значительно больше и составляет $0,01 \leq x \leq 1,6$ (рис. 3.2в) и $0,07 \leq x \leq 0,8$ (рис. 3.2г) соответственно.

Однофазные образцы с эквимольным содержанием висмута и титана $\text{Bi}_2\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, где $n(\text{Bi})/n(\text{Ti}) = 1:1$, относящиеся к структурному типу пироклора не удалось получить для исследуемых составов содержащих хром и железо. С 20 % дефицитом висмута однофазные образцы получают как из оксидов, так и при добавлении к твердым растворам титаната висмута $\text{Bi}_4\text{M}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-\delta}$ (где $x < 0,1$) или $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ определенных количеств оксида титана и оксида допирующего элемента, что может быть связано с распределением допирующих атомов в позиции висмута. Увеличение концентрационной (по

марганцу или меди) области однофазности в соответствующих твердых растворах предполагает распределение атомов допантов в обеих катионных подрешетках (*A* и *B*) структуры пироклора.

Соединения $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ с $x = 0,20; 0,37$ структурного типа пироклора были получены методом Печини (рис. 3.3), а с $x = 0,10; 0,35$ были получены также гидротермальным методом (рис. 3.4) [151]. Дифракционные линии рентгенограмм образцов, полученных гидротермальным методом, заметно шире (рис. 3.4), что связано с малыми размерами частиц порошков. Размеры частиц $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,35}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ определенные по картине ПЭМ соответствуют 30-50 нм.

Для полученных однофазных соединений $\text{Bi}_2\text{MNb}_2\text{O}_{7-\delta}$ (*M* – Cr, Mn, Fe, Cu, Mg) и $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (*M* – Cr, Mn, Fe, Cu) определены параметры элементарной ячейки для структурного типа кубического пироклора ($Fd\bar{3}m$) (табл. 3.3). Параметр решетки для твердых растворов титаната висмута и замещенных ниобатов структурного типа пироклора с увеличением содержания допанта существенно не меняется.

Таблица 3.3. Параметры элементарных ячеек $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{MNb}_2\text{O}_{7+\delta}$ (*M* – Cr, Mn, Fe, Cu) ($Fd\bar{3}m$, $t = 25$ °C)

Состав	a , Å	Состав	a , Å
$\text{Bi}_2\text{CrNb}_2\text{O}_{7+\delta}$	10,521(4)	$\text{Bi}_{1,60}\text{Cr}_{0,16}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	10,347(5)
$\text{Bi}_2\text{FeNb}_2\text{O}_{7+\delta}$	10,506(3)	$\text{Bi}_{1,60}\text{Ti}_2\text{Fe}_{0,42}\text{O}_{7-\delta}$	10,351(3)
$\text{Bi}_2\text{MnNb}_2\text{O}_{7+\delta}$	10,473(5)	$\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,61}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	10,348(6)
$\text{Bi}_{1,6}\text{CuNb}_2\text{O}_{7+\delta}$	10,541(3)	$\text{Bi}_{1,60}\text{Mn}_{0,04}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	10,349(4)

Для соединений, относящихся к структурному типу слоистого перовскита параметры элементарной ячейки рассчитаны на основе индирования экспериментальной рентгенограммы для $B2cb$ (параметры элементарной ячейки $a = 5,448$ Å, $b = 5,411$ Å, $c = 32,83$ Å) и для $Fmm2$ (параметры $a = 5,432$ Å, $b = 5,462$ Å, $c = 41,18$ Å) (табл. 3.2-3.3).

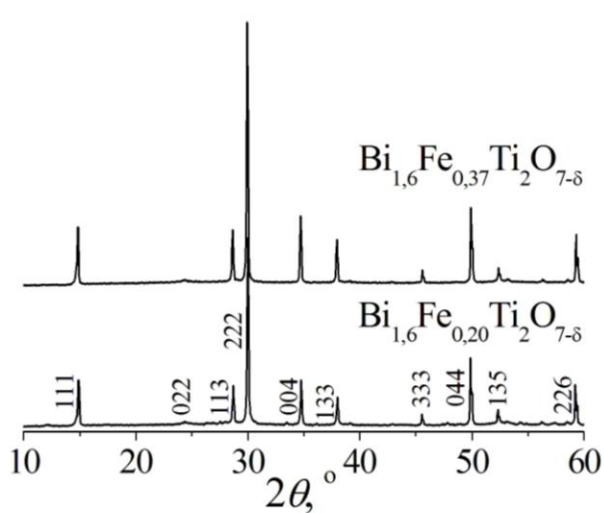


Рис. 3.3 Дифрактограммы $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0,20; 0,37$, метод Печини).

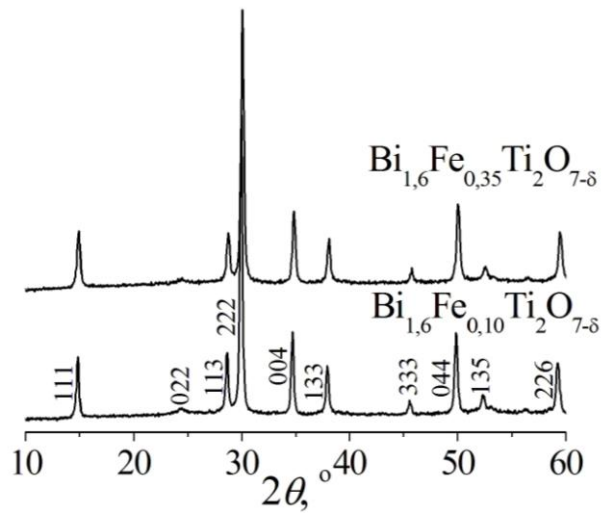


Рис. 3.4. Дифрактограммы $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0,10; 0,35$, гидротермальный метод).

Диапазон концентраций хрома (x), в котором образуются однофазные твердые растворы $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ структурного типа слоистого перовскита определяется областью $0 \leq x \leq 0,98$ (рис. 3.5). Увеличение содержания хрома в $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ для $x > 0,98$ приводит к образованию дополнительных фаз Cr_2O_3 и $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ [148].

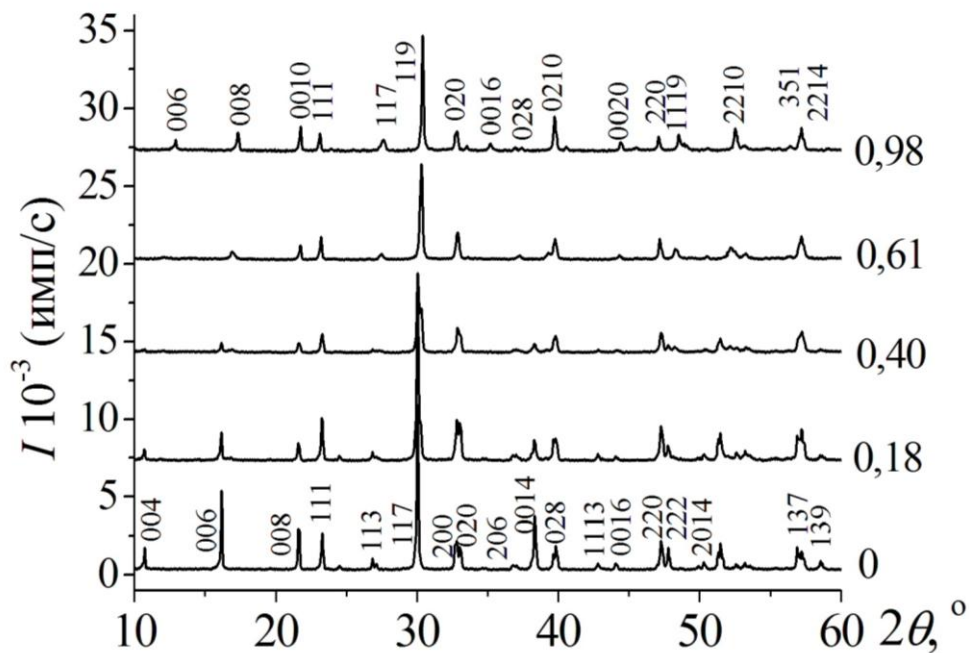


Рис. 3.5. Дифрактограммы $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ (структурный тип слоистого перовскита).

Твердые растворы $\text{Bi}_4\text{Fe}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-\delta}$ структурного типа слоистого перовскита образуются при $0 \leq x \leq 1,7$ (рис. 3.6а). Дополнительные фазы Bi_2O_3 и BiFeO_3 обнаружены для $x > 1,7$ (рис. 3.6б) [151].

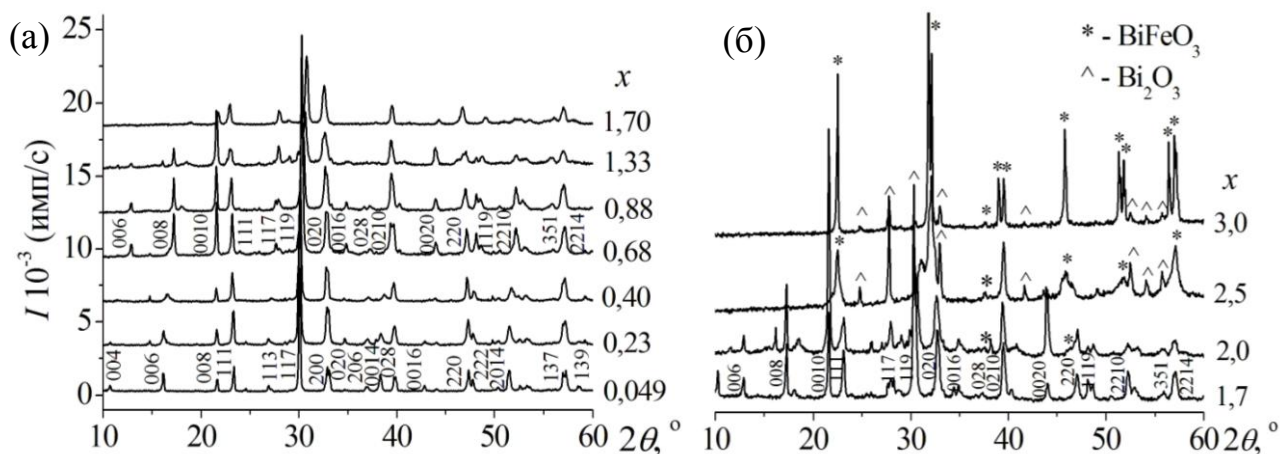


Рис. 3.6. Дифрактограммы $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ $0 \leq x \leq 1,7$ (а), $x > 1,7$ (б).

Параметры элементарных ячеек систем $\text{Bi}_4\text{Fe}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-\delta}$ и $\text{Bi}_4\text{Cr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-\delta}$ представлены в табл. 3.4-3.5 [148, 151]. Структура твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ (M – Cr, Mn, Fe, Cu) составов с $x < 0,5$ описывается пространственной группой $B2cb$, параметры элементарных ячеек не меняются и составляют $a = 5,411 \text{ \AA}$, $b = 5,448 \text{ \AA}$, $c = 32,83 \text{ \AA}$. Структура хром- и железосодержащих твердых растворов с $0,5 \leq x \leq 0,98$ описывается пространственной группой $Fmm2$.

Таблица 3.4. Параметры решетки $\text{Bi}_4\text{Cr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-\delta}$ (25 °С)

Состав	Пр. группа	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$
$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,60}\text{Cr}_{0,189}\text{O}_{11,48}$	$B2cb$	5,413	5,445	32,843
$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,60}\text{Cr}_{0,40}\text{O}_{11,80}$	$B2cb$	5,413	5,443	32,847
$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,43}\text{Cr}_{0,61}\text{O}_{11,78}$	$B2cb$	5,271	5,432	32,814
$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,05}\text{Cr}_{0,98}\text{O}_{11,57}$	$Fmm2$	5,461	5,445	40,721
* $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1,80}\text{Cr}_{1,19}\text{O}_{11,38}$	$Fmm2$	5,455	5,437	40,647
* $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1,56}\text{Cr}_{1,42}\text{O}_{11,25}$	$Fmm2$	5,453	5,440	40,712

* -содержат примесь $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ (до 5 %)

Таблица 3.5. Параметры решетки $\text{Bi}_4\text{Fe}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-\delta}$ (25 °C)

№	Соединение	Пространственная группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
1	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_{11,99}$	<i>B2cb</i>	5,411	5,447	32,840
2	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,051}\text{Fe}_{0,049}\text{O}_{12,03}$		5,410	5,447	32,840
3	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,920}\text{Fe}_{0,080}\text{O}_{12,00}$		5,412	5,448	32,850
4	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,77}\text{Fe}_{0,23}\text{O}_{12,03}$		5,411	5,450	32,830
5	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,67}\text{Fe}_{0,33}\text{O}_{11,94}$		5,417	5,449	32,847
6	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,60}\text{Fe}_{0,40}\text{O}_{11,86}$		5,413	5,449	32,820
7	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,50}\text{Fe}_{0,50}\text{O}_{11,81}$		5,411	5,451	32,830
8	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$		5,411	5,448	32,830
9	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,32}\text{Fe}_{0,68}\text{O}_{11,64}$	<i>Fmm2</i>	5,434	5,461	41,169
10	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,12}\text{Fe}_{0,88}\text{O}_{11,72}$		5,433	5,474	41,194
11	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{1,88}\text{Fe}_{1,02}\text{O}_{11,29}$	Основная фаза <i>Fmm2 + 5 % B2cb</i>	5,430	5,490	41,200
12	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{1,75}\text{Fe}_{1,20}\text{O}_{11,30}$		5,427	5,488	41,210
13	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{1,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_{11,15}$		5,345	5,550	40,703

Структуру образца $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,32}\text{Fe}_{0,68}\text{O}_{11,64}$ можно соотнести с пространственной группой *Fmm2*, параметр c увеличивается почти на 8 Å относительно значения параметра c для составов с $x < 0,6$. Образец $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,34}\text{Fe}_{0,66}\text{O}_{11,67}$ близок по составу к ранее изученному $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ [45-47], но является висмутдефицитным (6 % вакансий в подрешетке висмута при пересчете на идеальную модель структуры слоистого перовскита). Число слоев $m = 4$ для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,34}\text{Fe}_{0,66}\text{O}_{11,67}$, как и для $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$. Полученные параметры ячейки: $a = 5,425 \text{ Å}$; $b = 5,489 \text{ Å}$; $c = 41,198 \text{ Å}$. Дальнейшее замещение атомов титана атомами железа ($0,68 < x \leq 1,7$) приводит к образованию образцов, содержащих две фазы *B2cb* и *Fmm2*, относящиеся к структурному типу слоистого перовскита.

Итак, в соединениях структурного типа пироклора $\text{Vi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$) при увеличении содержания $3d$ -элемента параметры элементарной ячейки не меняются. В твердых растворах титанатов висмута, относящихся к структурному типу слоистого перовскита при переходе от трехслойного ($m = 3$, $B2cb$) к четырехслойному ($m = 4$, $Fmm2$) перовскитоподобному блоку параметры увеличиваются на четверть.

Полученные однофазные соединения $\text{Vi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Vi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$.) представлены в виде фигуративных точек на концентрационных треугольниках (рис. 3.7, 3.8, 3.9). На этих же концентрационных треугольниках незаштрихованными кружками изображены соединения в системах $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ($M - \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$). Представление на одном треугольнике двух систем $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ позволяет наглядно представить различия в концентрационных диапазонах образующихся ниобатов и титанатов висмута относящихся к структурному типу пироклора.

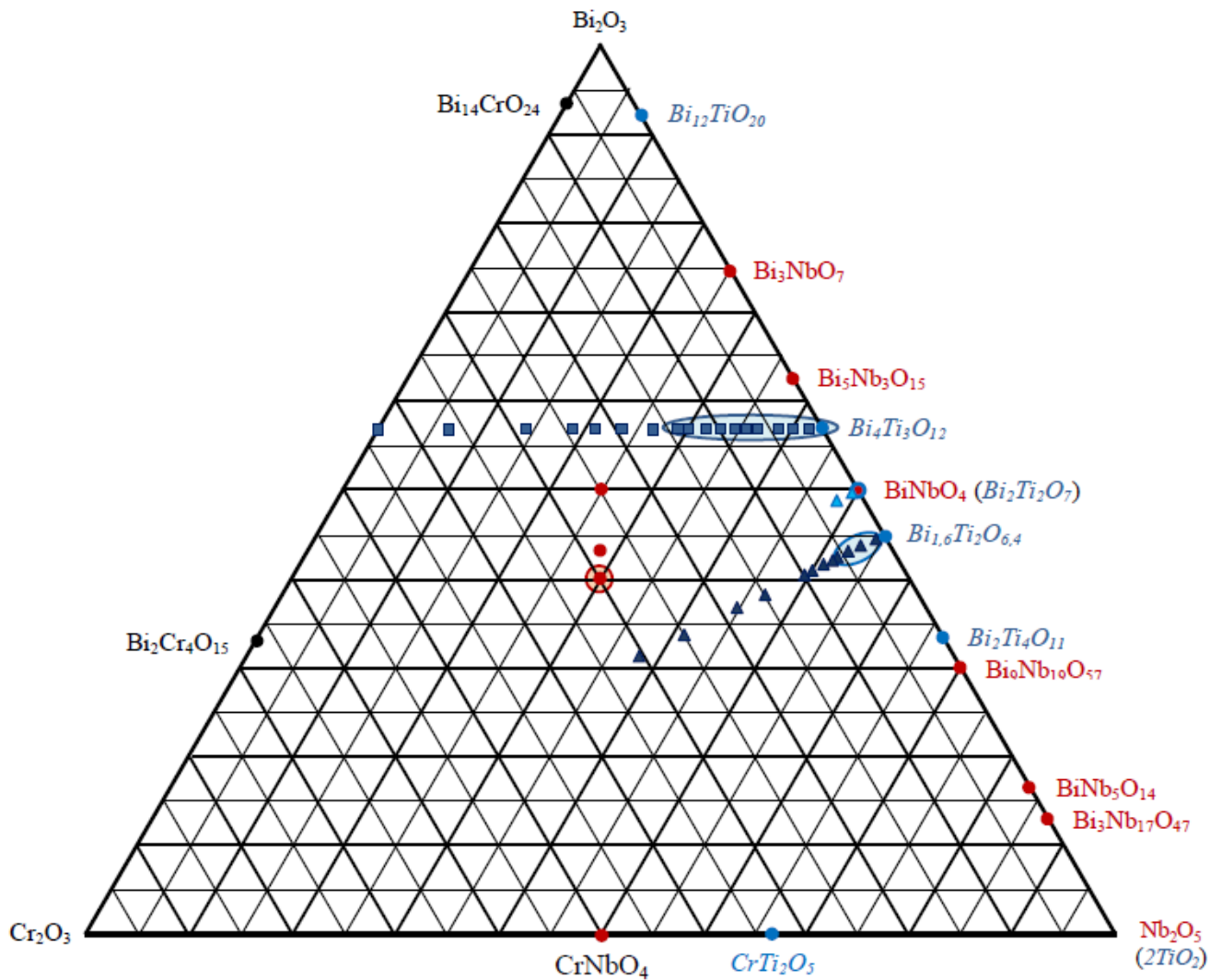


Рис. 3.7. Концентрационный треугольник для систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ [10] и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$.

На рис. 3.7 представлен концентрационный треугольник для систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$. На треугольнике кружками представлены хромсодержащие ниобаты висмута (отдельно выделен $\text{Bi}_{1,34}\text{CrNbO}_6$ [10]), который по литературным данным кристаллизуется в структуре пирохлора. Треугольниками и квадратами отмечены составы полученных хромсодержащих титанатов висмута. Формулы бинарных титанатов висмута выделены курсивом. На концентрационном треугольнике отражены хромсодержащие титанаты синтезированные нами и изученные в работах [147-148]. Треугольниками отмечены $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, которые кристаллизуются в структурном типе пирохлора. Область однофазности этих

соединений, которая выделена овальным контуром, ограничивается значениями $0,04 \leq x \leq 0,20$. При меньшем содержании хрома ($x < 0,04$) в образцах в примесном количестве кроме основной фазы пирохлора присутствуют $\text{Vi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ или $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. При соотношении $n(\text{Vi}):n(\text{Ti}) = 1:1$ однофазные соединения, содержащие хром, не получены. Составы $\text{Vi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$, соответствующие структуре слоистого перовскита отмечены на концентрационном треугольнике квадратами. Соединения $\text{Vi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ формируются в области $0 \leq x \leq 0,98$ (однофазные составы выделены овальным контуром). В составах с $x(\text{Cr}) > 0,98$ в примесных количествах обнаружен $\text{Vi}_{14}\text{CrO}_{24}$.

На рис. 3.8 представлен концентрационный треугольник для систем $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ [88] и $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$. На треугольнике кружками представлены замещенные ниобаты висмута, а квадратами, ромбами и треугольниками – синтезированные составы допированных титанатов висмута. Выделены ломаной линией фигуративные точки железосодержащих ниобатов висмута кристаллизующихся в структурном типе пирохлора [88]. «Поле пирохлора» для железосодержащих ниобатов висмута располагается в центре концентрационного треугольника. Только при больших количествах допанта (Fe, Cr и др. при $x \sim 0,5$) образуются ниобаты, относящиеся к структурному типу пирохлора. Треугольниками выделены допированные титанаты висмута, которые кристаллизуются в структурном типе пирохлора. Однофазные соединения $\text{Vi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ограничиваются концентрационной областью $0,08 \leq x \leq 0,42$, которая выделена овальным контуром. При увеличении содержания железа начинает кристаллизоваться $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. В случае эквимольного соотношения $n(\text{Vi}):n(\text{Ti}) = 1:1$ однофазные образцы не получаются, присутствуют фазы $\text{Vi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) в количествах 3-5 %. Овальным контуром выделены однофазные $\text{Vi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ отмеченные затушеванными квадратами.

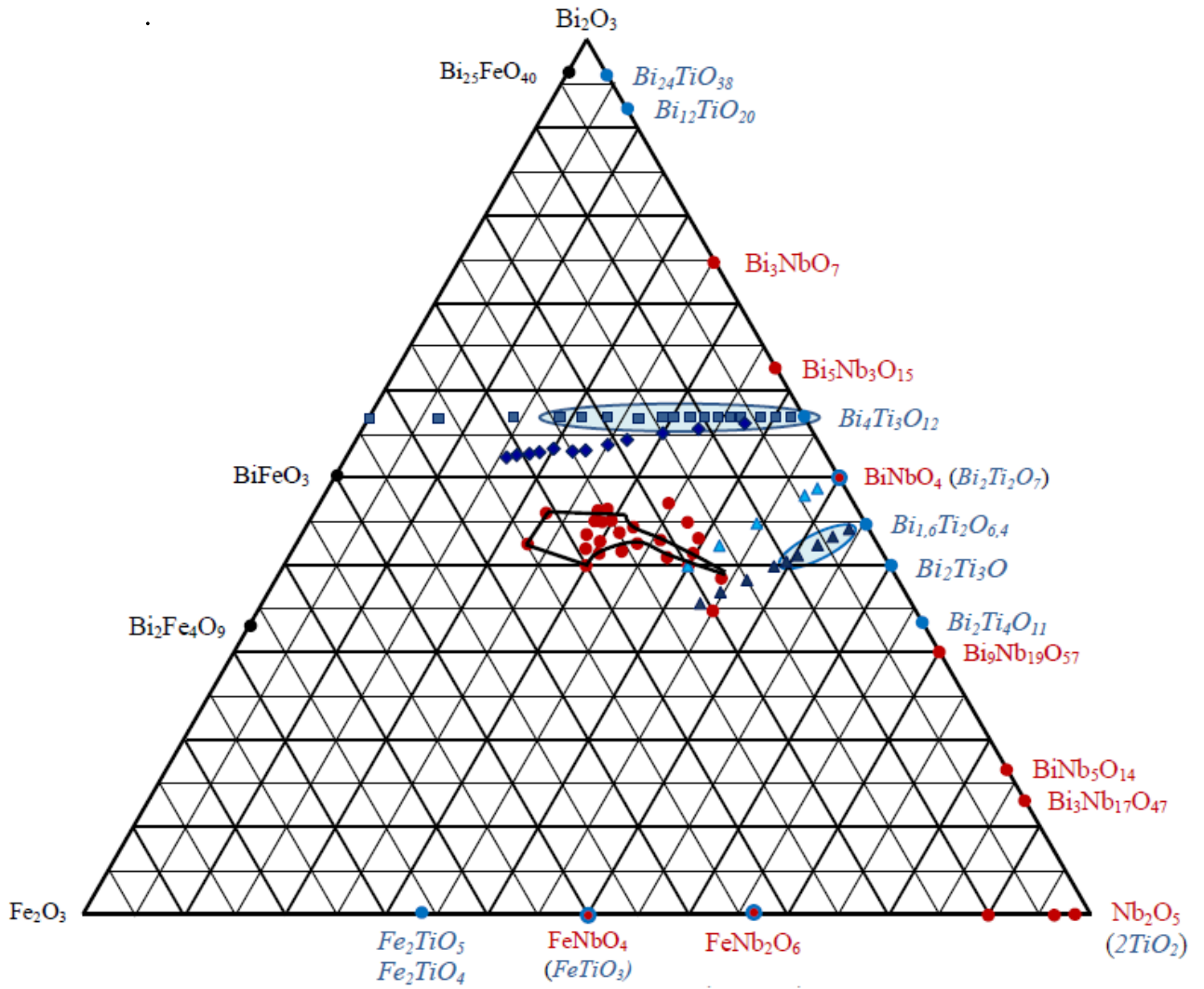


Рис. 3.8. Концентрационный треугольник для систем Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - Nb_2O_5 [88] и Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - TiO_2 .

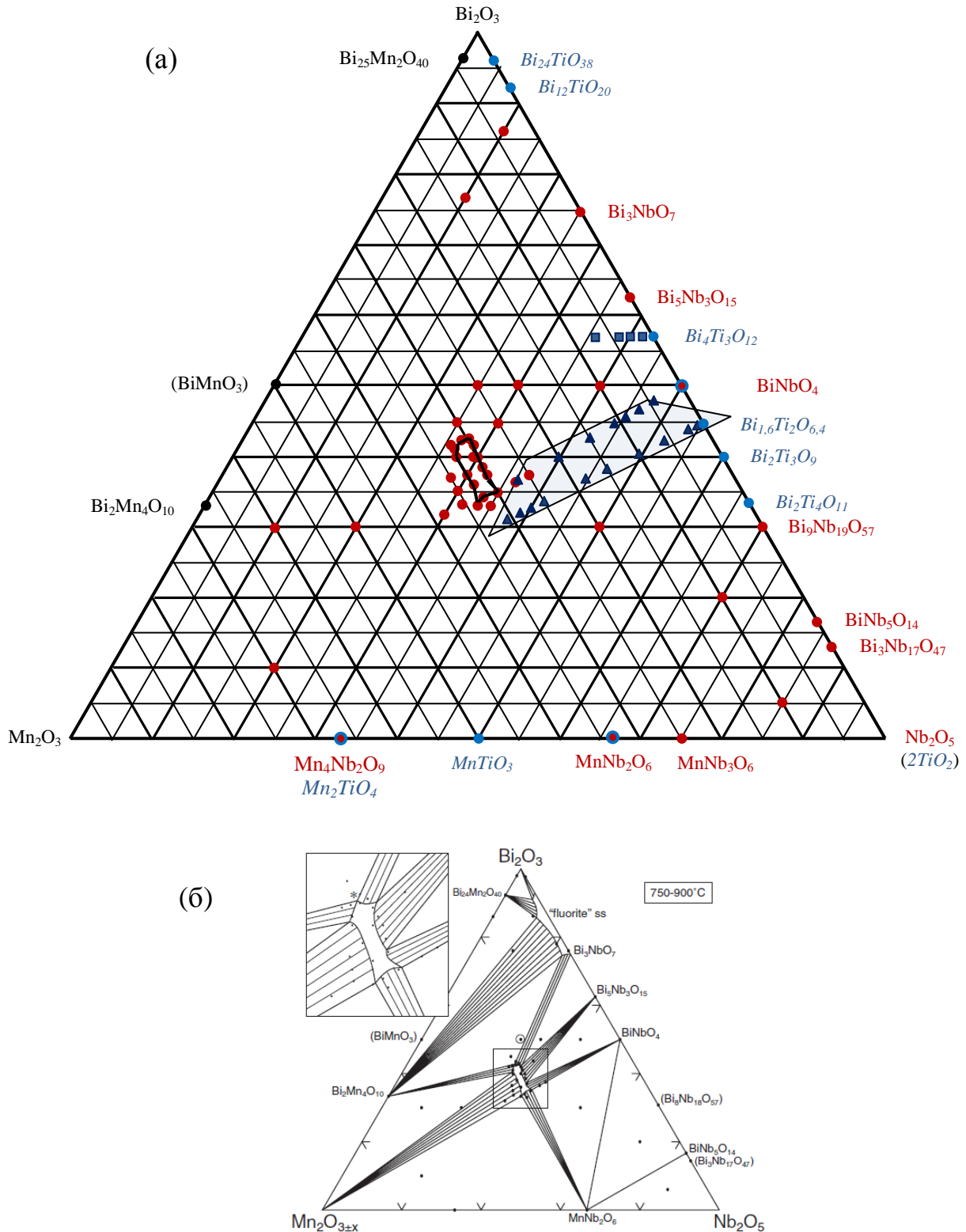


Рис. 3.9. Фигуративные точки составов, соответствующие синтезированным марганецсодержащим титанатам висмута (а) – треугольниками выделены твердые растворы со структурой пироклора, квадратами – со структурой слоистого перовскита, и (б) – фазовый треугольник в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [87], где выделена область пироклоров.

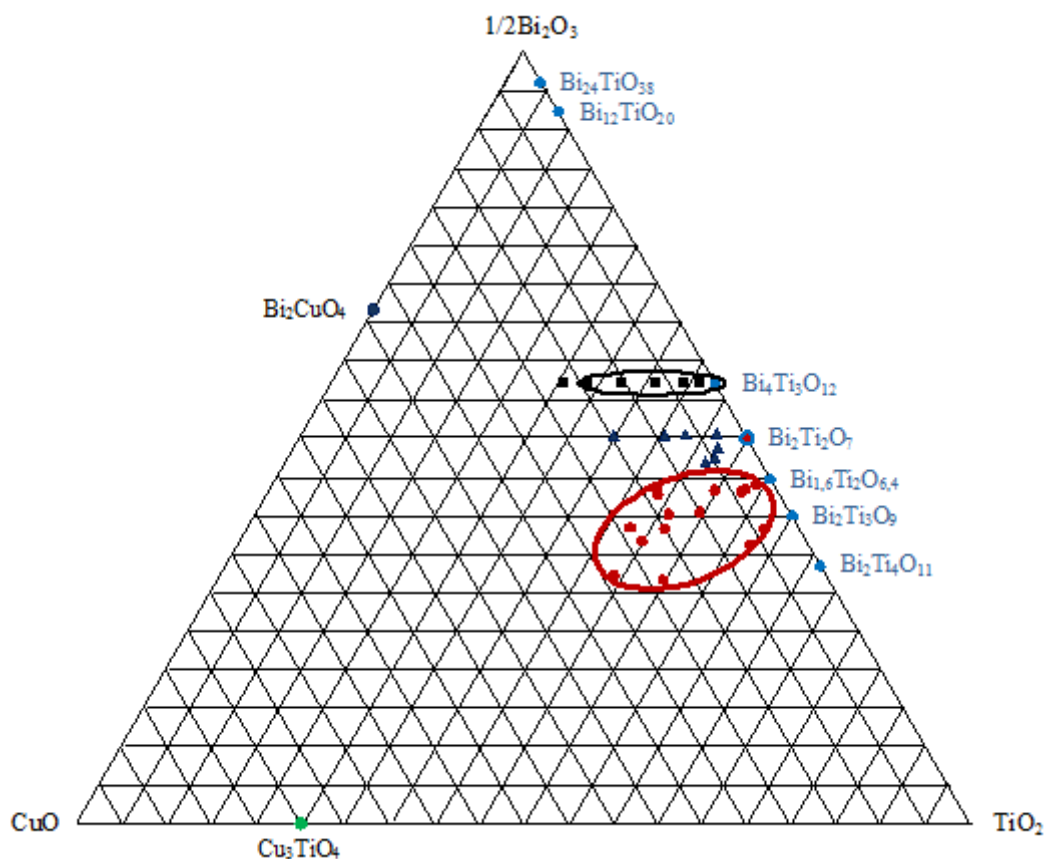


Рис. 3.10. Фигуративные точки составов, соответствующие синтезированным образцам. Выделены образцы со структурами типа пирохлора (кружки) и слоистого перовскита (квадраты).

По результатам синтеза следует сделать вывод: допированные титанаты висмута со структурой типа пирохлора, с разным содержанием $3d$ -элементов, можно получить при определенном ($\approx 20\%$) дефиците висмута. Большая концентрационная область образования пирохлора характерна для соединений титаната висмута с марганцем, медью, магнием, тогда как с железом и, особенно, с хромом пирохлор образуется в малом диапазоне концентраций допирующего элемента. Стабильность структуры пирохлора в присутствии допантов подтверждается также фактом ее образования из твердых растворов $\text{Bi}_4M_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-\delta}$ со структурой типа слоистого перовскита (продукта перитектической реакции $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ выше $650\text{ }^\circ\text{C}$) в качестве исходного реагента с добавлением соответствующих оксидов.

3.2.2 Электронно-микроскопические исследования соединений

Характеристики порошка $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,35}\text{Ti}_2\text{O}_{6,4}$ (180 °С, 24 ч), полученного гидротермальным методом представлены на рис. 3.11-3.12.

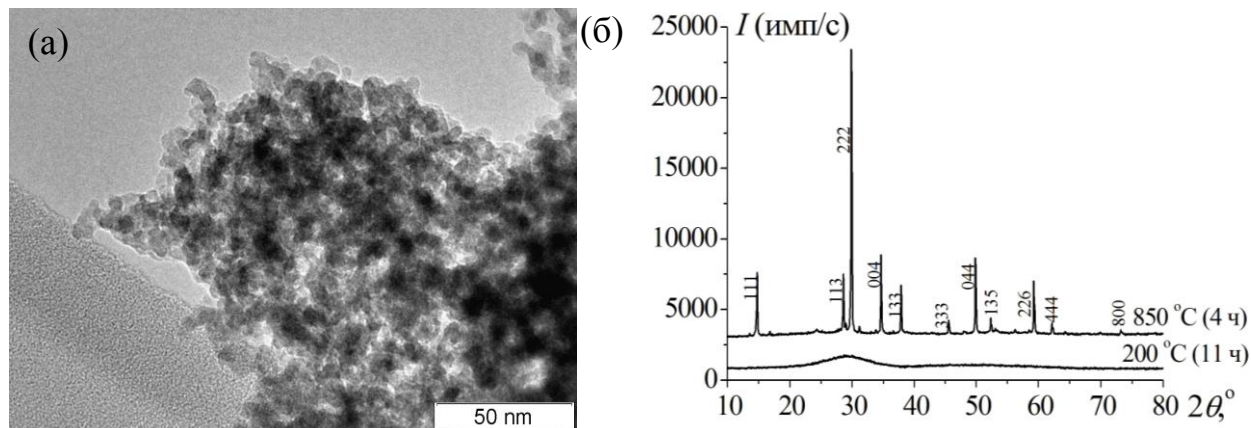


Рис. 3.11. Микрофотография (ПЭМ) (а) и рентгенограммы порошка (б) $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,35}\text{Ti}_2\text{O}_{6,4}$ (гидротермальный метод).

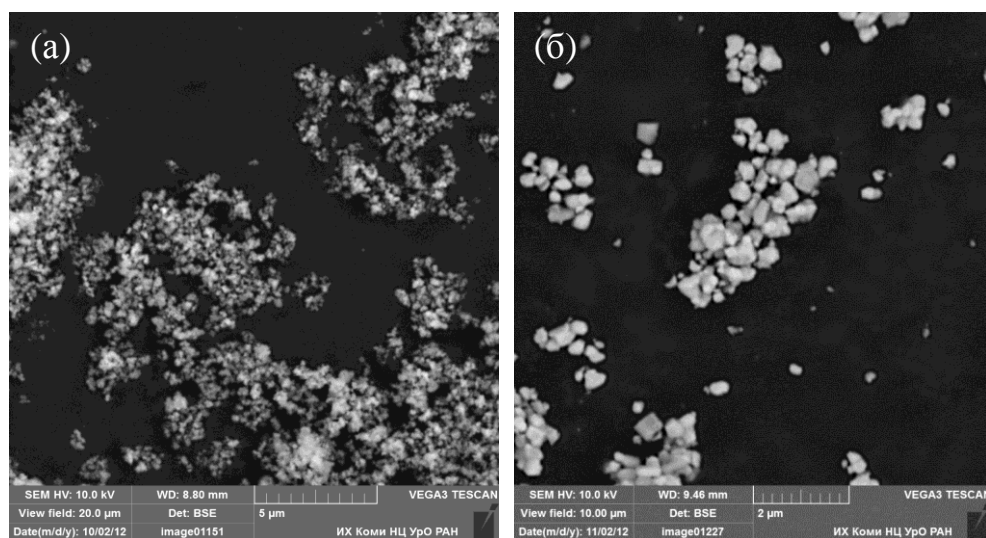


Рис. 3.12. Вид порошка (СЭМ) $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,35}\text{Ti}_2\text{O}_{6,4}$ (гидротермальный метод) (200 °С (11 ч), 20-50 нм) – а; (850 °С (4 ч), 200–500 нм) – б.

На рис. 3.13 представлены микрофотографии титанатов висмута со структурой типа пирохлора, содержащие разные допирующие элементы. Значительно меньшими размерами зерен порошка и более выраженной окристаллизованностью отличается образец с большим содержанием марганца.

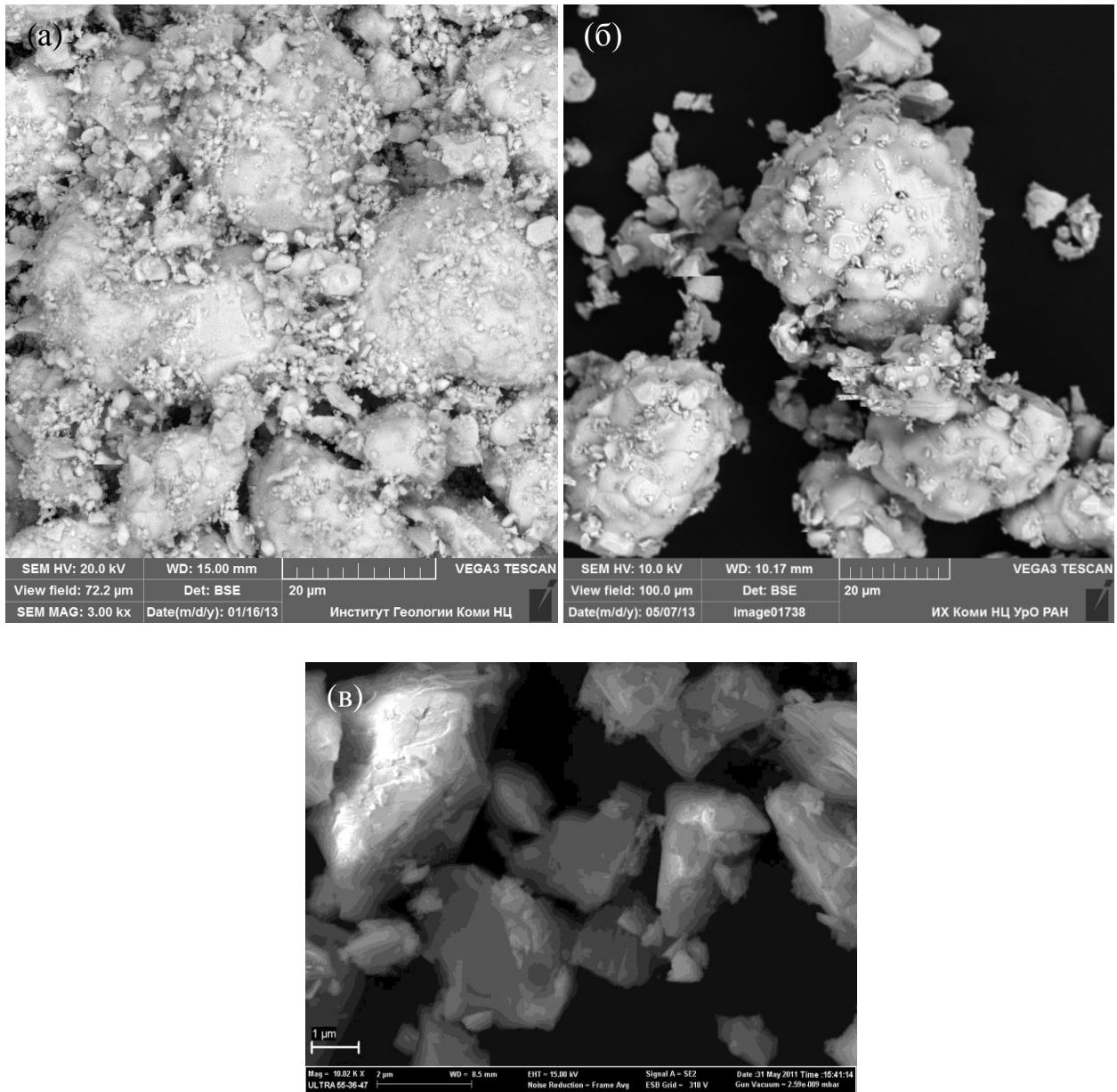


Рис. 3.13. Морфология порошков $\text{V}_{1,6}\text{Cr}_{0,16}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (а), $\text{V}_{1,55}\text{Cu}_{0,61}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (б), $\text{V}_{1,25}\text{Mn}_{1,23}\text{Ti}_{1,54}\text{O}_{7-\delta}$ (в) (твердофазный метод получения, 1050 °С).

На электрофизические свойства образцов большое влияние оказывает плотность керамики в виде спеченных таблеток. Скол таблеток $\text{V}_4\text{Ti}_{1,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_{11,15}$ и $\text{V}_{1,6}\text{Fe}_{0,30}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ показан на рис. 3.14.

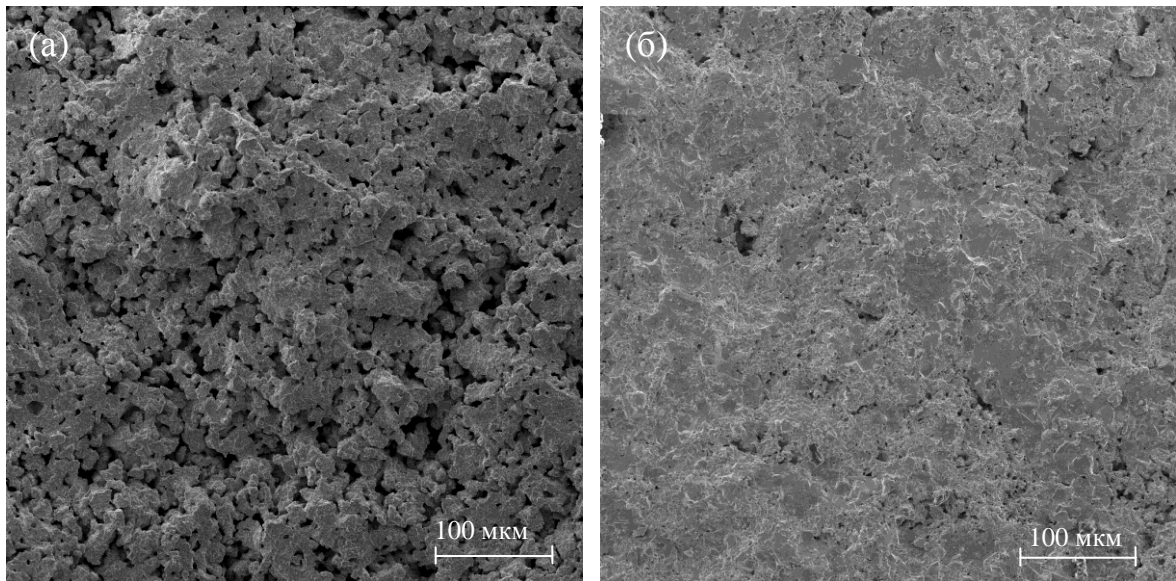


Рис. 3.14. Вид скола керамик $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_{11,15}$ (а) и $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,30}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (б) в режиме SE.

На микрофотографиях отчетливо видно, что керамика из допированных титанатов висмута структурного типа пироклора более плотная по сравнению с керамикой из соединений структурного типа слоистого перовскита, но зависит от природы допанта. Пористость таблеток после спекания при $1000\text{ }^\circ\text{C}$, измеренная с помощью метода гидростатического взвешивания, для железосодержащих $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$, $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ была не более 6 %, тогда как для хромсодержащих соединений $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ и $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ пористость составила 10 %.

3.2.3 Термическая стабильность допированных титанатов висмута

3.2.3.1 Термическая стабильность допированных титанатов висмута на воздухе

Для определения температурных пределов устойчивости допированных титанатов висмута однофазные соединения изучены посредством ДСК при 25-1300 °С. Температура плавления $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ структурного типа пирохлора соответствует 1210 °С [17], плавление сопровождается разложением соединения. Допированные титанаты висмута, также, плавятся инконгруэнтно. Температура плавления (с разложением) зависит от температуры, природы, количества допанта и структуры соединения.

На кривых ДСК соединений $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0,16; 0,35$) структурного типа пирохлора регистрируется один эндотермический эффект (рис. 3.15а), обусловленный плавлением образцов. С ростом содержания допанта температура его плавления уменьшается.

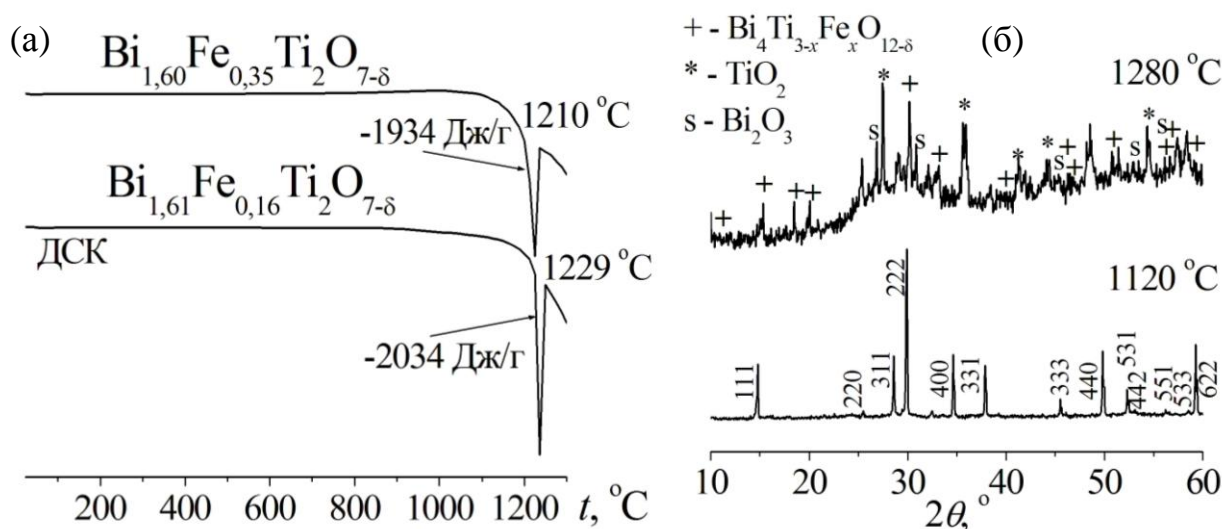


Рис. 3.15. (а) Кривые ДСК для $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (нагревание); (б) - дифрактограммы $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,42}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (298 К) до плавления (внизу) и после кристаллизации (вверху).

При плавлении происходит разложение с образованием фаз $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$, оксида висмута и диоксида титана (рутил). Для этих фаз на рентгенограмме после кристаллизации расплава регистрируются соответствующие им рефлекссы

(рис. 3.15б). Титанат висмута структурного типа слоистого перовскита $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ плавится при $1170\text{ }^\circ\text{C}$ [81]. Плавление твердого раствора $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,80}\text{Cr}_{0,20}\text{O}_{11,9}$ при $1181\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается еще двумя эндтермическими процессами (рис. 3.16а), вероятно связанными с разложением твердого раствора и образованием новых слоистых фаз. Фазы, кристаллизующиеся из расплава, показаны на рис. 3.16(б).

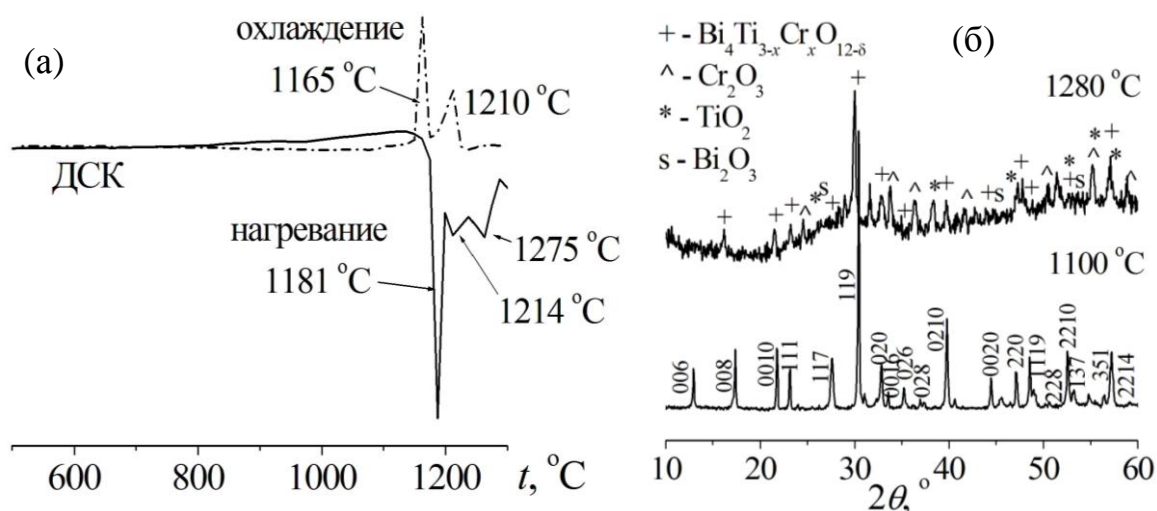


Рис. 3.16. (а) -ДСК для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,80}\text{Cr}_{0,20}\text{O}_{12-\delta}$ и (б) - дифрактограммы $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1,80}\text{Cr}_{1,19}\text{O}_{12-\delta}$ при 298 K до плавления и после кристаллизации.

На термограммах $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,31}\text{Fe}_{0,68}\text{O}_{11,6}$ зарегистрированы эндотермический эффект, соответствующий плавлению при $1105\text{ }^\circ\text{C}$, и два экзоэффекта в процессе кристаллизации (рис. 3.17), соответствующие образованию других фаз, возможно, допированных титанатов висмута со слоистой структурой.

Ломанова Н.А. и Гусаров В.В. провели ДСК исследование слоистых фаз $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ и определили температуры плавления составов с различным числом слоев MO_6 в перовскитовом блоке. Ими установлено, что при количестве слоев от 3,25 до 4 соединения плавятся при $t \sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$, при $m = 4,5$ и $4,75$ - около $1080\text{ }^\circ\text{C}$. Для фаз слойности $5 \geq m \geq 9$ температура плавления понижается до $970\text{-}980\text{ }^\circ\text{C}$ [51, 53].

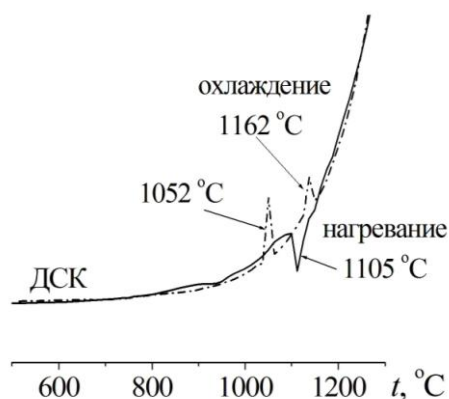


Рис. 3.17. ДСК для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,31}\text{Fe}_{0,68}\text{O}_{11,6}$ (нагревание и охлаждение).

Таблица 3.6. Температуры перитектического плавления $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}(\text{Nb})_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ (M – Cr, Mn, Fe, Cu)

$\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$	$t, ^\circ\text{C}$
$\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,16}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	1235	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_{12-\delta}$	1186
$\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,16}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	1229	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{12-\delta}$	1129
$\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,36}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	1210	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,32}\text{Fe}_{0,68}\text{O}_{12-\delta}$	1105
$\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_{0,16}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	1180	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,32}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_{12-\delta}$	1130
$\text{Bi}_{1,6}\text{MnNb}_2\text{O}_{7-\delta}$	1050	$\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Mn}_1\text{O}_{12-\delta}$	1045
$\text{Bi}_{1,6}\text{CuNb}_2\text{O}_{7-\delta}$	980	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{12-\delta}$	1100
$\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	1030-1100	$\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Cu}_1\text{O}_{12-\delta}$	1100

Эндоэффект на кривых ДСК при 1105 °С для синтезированного нами $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,31}\text{Fe}_{0,68}\text{O}_{11,64}$ (табл. 3.6) подтверждает увеличение слойности перовскитового блока до 4. Экзоэффекты, наблюдаемые при кристаллизации расплава при 1162 °С и 1052 °С, очевидно, отражают кристаллизацию слоистых фаз, содержащих разное количество железа и разное число слоев в перовскитовых блоках. В табл. 3.6 приведены данные по температурам плавления допированных титанатов висмута. Титанаты висмута структурного типа пироклора, допированные 3d-элементами, остаются стабильными в более широком температурном диапазоне, чем слоистые соединения. С ростом концентрации допанта в титанатах висмута обоих структурных типов происходит понижение их температур плавления.

3.2.3.2 Термическая устойчивость допированных титанатов висмута в восстановительных условиях

Изучение устойчивости допированных титанатов висмута структурных типов слоистого перовскита и пирохлора к нагреванию в восстановительной среде выполнено на примере $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,23}\text{Ti}_2\text{O}_{7,8}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{11,9}$. На рис. 3.18 представлены дифрактограммы образцов, после термообработки их в среде водорода при заданных температурах.

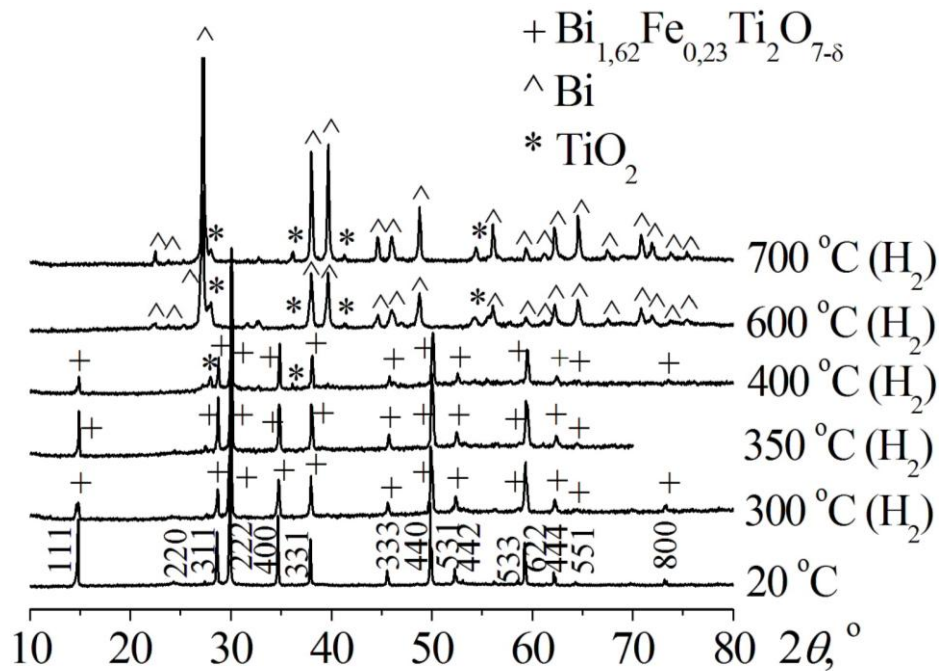


Рис. 3.18. Дифрактограммы $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,23}\text{Ti}_2\text{O}_{7,8}$ до и после термообработки при заданных температурах в среде водорода (время выдержки 1 ч).

Повышение температуры прокаливания соединения $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,23}\text{Ti}_2\text{O}_{7,8}$ начиная от 350 °C сопровождается его разложением вследствие восстановления висмута до металла. На дифрактограммах появляются рефлексы от диоксида титана (рутил), доля которого возрастает по мере повышения температуры. На микрофотографиях образца дополнительных фаз после нагревания при 350 °C не выявлено. Термообработка образца при 700 °C приводит к восстановлению Bi^{3+} , на микрофотографии появляются признаки Bi (металл) (шарообразные россыпи) и TiO_2 (рутил) (рис. 3.19в).

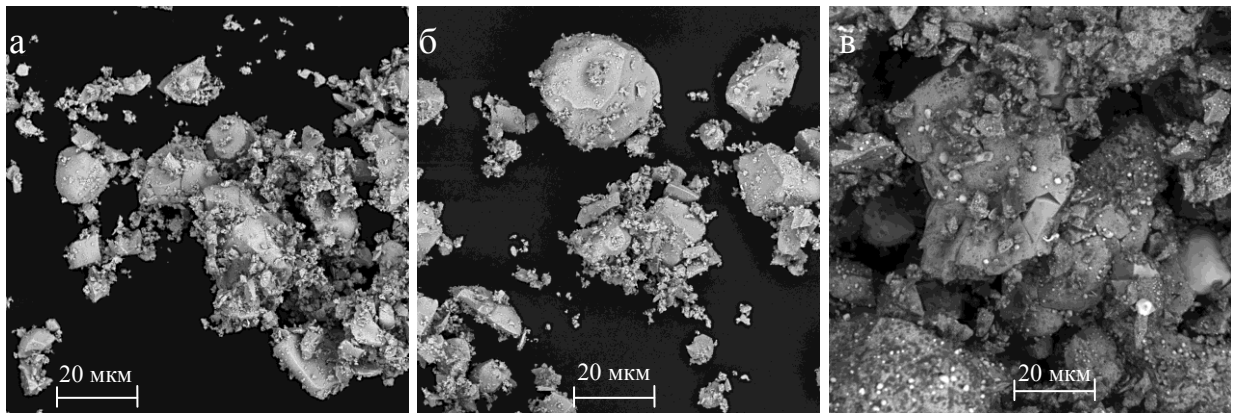


Рис. 3.19 Вид порошка $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,23}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ до – (а) и после термообработки в водороде при 350 °С – (б) и 700 °С – (в).

Рентгенографическое исследование $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,63}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{11,86}$, выполненное до и после термообработки образца в среде водорода при заданных температурах (рис. 3.20), показало, что данное соединение в восстановительной среде устойчиво к нагреванию до 200 °С.

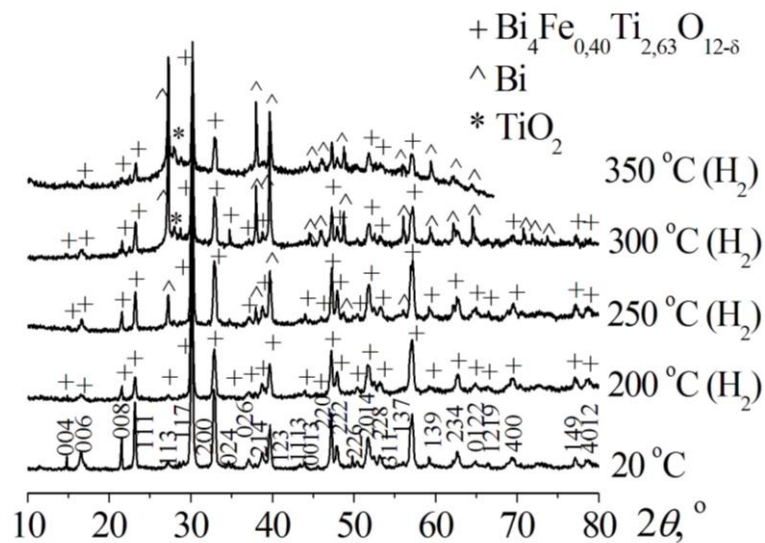


Рис. 3.20. Дифрактограммы $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,63}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{11,86}$ до и после термообработки в водороде (время выдержки 1 ч).

Повышение температуры свыше 200 °С способствует восстановлению Bi^{3+} в среде водорода до металла. При нагревании образца в водороде до 200 °С (включительно) морфология частиц порошка $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,63}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{11,86}$ не меняется, а в результате его термообработки в водороде при 350 °С проявляются

шарообразные и нитевидные скопления висмута металлического на микрофотографиях (рис. 3.21в). Различная форма скоплений металлического висмута, может быть обусловлена тем, что в структуре имеются фрагменты с разным содержанием, висмута – перовскитовые блоки и висмут-кислородные слои.

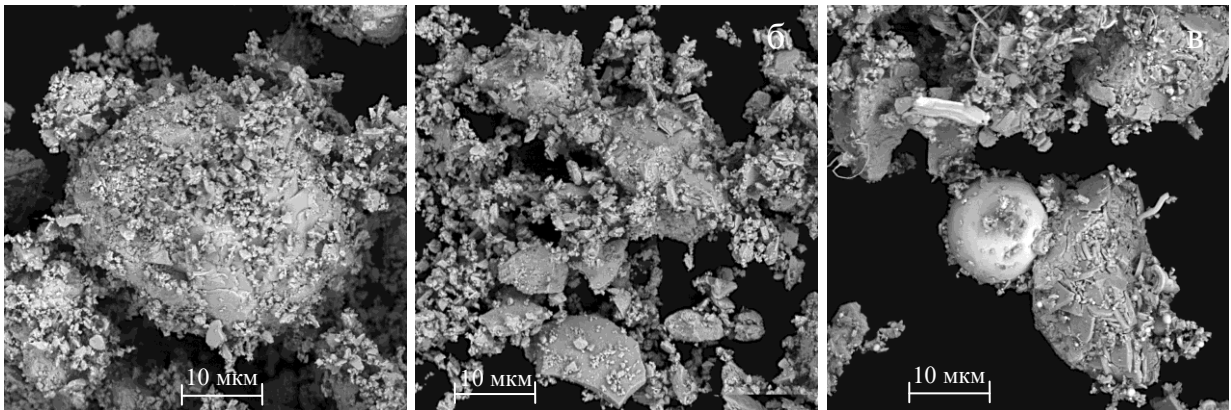


Рис. 3.21. Вид порошка $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,63}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{12-\delta}$ до (а) и после термообработки образца в водороде (1 ч) при 200 °С (б) и 350 °С (в).

Структура $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,56}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ сохраняется и после термообработки образца в вакууме (давление менее 10 Па) при 600 °С, с часовой выдержкой при данной температуре, что подтверждается соответствующими дифрактограммами, представленными на рис. 3.22.

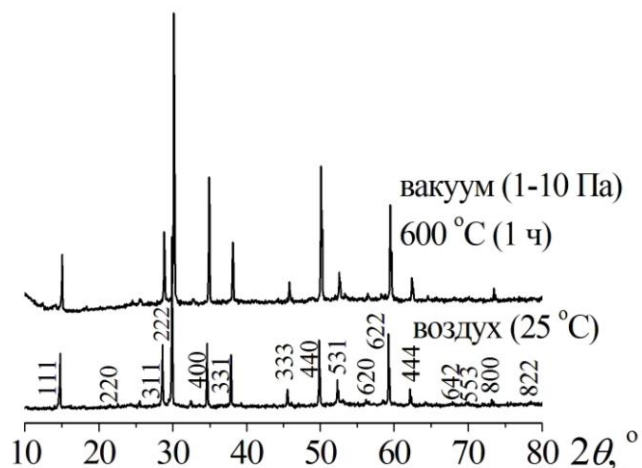


Рис. 3.22. Дифрактограммы $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,56}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ до и после термообработки образца в вакууме при 600 °С

В итоге определено, что допированные титанаты висмута устойчивы на воздухе до начала плавления, происходящего инконгруэнтно для соединений, относящихся к обоим исследуемым структурным типам. Для соединений структурного типа пироклора температура плавления соединений понижается от 1235 °С до 1180 °С, а для слоистых соединений – от 1180 °С до 1045 °С с повышением концентрации допанта. При разложении в процессе плавления образуются $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$), TiO_2 , Bi_2O_3 , оксиды элементов-допантов при их большой концентрации. Титанаты висмута структурного типа пироклора, допированные 3*d*-элементами в среде водорода могут существовать до 350 °С, а соединения структурного типа слоистого перовскита – до 200 °С. В вакууме соединения структурного типа пироклора остаются устойчивыми при нагревании до 600 °С.

В заключение отметим основные моменты изложенные в данной главе. Впервые были синтезированы хром-, марганец-, железо-, медьсодержащие титанаты и замещенные ниобаты висмута, относящиеся к структурному типу пироклора, замещенные медь- и марганецсодержащие титанаты висмута, относящиеся к структурному типу слоистого перовскита. Методами РФА, ДСК, СЭМ определены области гомогенности допированных титанатов висмута, установлены пределы температур, в которых соединения сохраняют свою структуру как в воздухе, так и в восстановительной среде.

Для получения порошков соединений определенной дисперсности модифицированы и использовано несколько методов подготовки шихты (механическое смешивание исходных оксидов, метод термического разложения органо-неорганических прекурсоров, гидротермальный синтез) и установлены режимы термообработки. В результате получены однофазные образцы с определенной структурой и химическим составом, которые в дальнейшем использовались для изучения состояния допируемых атомов, исследования их магнитных и электрических.

ГЛАВА 4 СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДОПИРОВАННЫХ НИОБАТОВ И ТИТАНАТОВ ВИСМУТА, ОТНОСЯЩИХСЯ К СТРУКТУРНЫМ ТИПАМ ПИРОХЛОРА И СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА

4.1 Изучение распределения катионов *3d*-элементов в титанатах висмута, относящихся к структурному типу пироклора

Изучение распределения катионов металлов в допированных титанатах висмута со структурой типа пироклора осуществлялось посредством рентгеноструктурного анализа порошков синтезированных соединений. Также проводилось сравнение экспериментальных величин пикнометрической плотности соединений с величинами их рентгенографической плотности, соответствующими разным моделям распределения допирующих элементов в катионных позициях структуры типа пироклора. Для соединений $\text{Bi}_{1,6(2)}M_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (M – Cr, Mn, Fe, Cu) был проведен анализ профиля рентгенограммы (по методу Ритвельда) с использованием программного обеспечения *FullProf* [111]. Полнопрофильный анализ выполняли при фиксировании заселенности кристаллографических позиций атомов элементов (по данным количественного анализа содержания допирующих элементов). Нами рассматривались несколько моделей распределения атомов допирующего элемента по *A*- и *B*-позициям в структуре пироклора: идеальная структура пироклора и (1) – все атомы допирующего элемента распределяются в *A*-позициях; (2) – одна четверть атомов допанта распределяются в *B*-позициях, а три четверти – в *A*-позициях; (3) – атомы допирующего элемента распределяются в *A*- и *B*-позициях в одинаковых (по 0,5) долях. Были рассмотрены также варианты, учитывающие смещения атомов висмута и подвижного кислорода O' из центра позиций, как в случае $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [93]. Результаты теоретического нейтронографического исследования $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, представленные в работах Гектора с коллегами [93-94], подтверждают большую подвижность атомов Bi и O' в подрешетке $\text{Bi}_4\text{O}'$ и большую вероятность смещений этих атомов из центров их позиций для идеального пироклора.

На рис. 4.1-4.4 представлены экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы $\text{Vi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, их разностные профили для ряда вариантов распределения атомов допантов в катионных позициях структурного типа пирохлора. В таблицах 4.1-4.4 представлены структурные параметры рассматриваемых моделей. Анализ Ритвельда порошковой дифрактограммы образца $\text{Vi}_{1,6}\text{Cr}_{0,16}\text{Ti}_2\text{O}_{6,64}$ выполняли в условиях фиксирования заселенности катионных позиций, учитывая содержание допирующих элементов (по результатам количественного анализа) и при фиксации тепловых параметров атома подвижного кислорода O' . Рассмотрены два варианта распределения атомов хрома в *A*- и *B*-позициях. Первый вариант предполагает распределение всех атомов хрома в *A*-позициях; второй вариант рассматривает распределение атомов хрома в *A*- и *B*-позициях в одинаковы долях. Факторы соответствия для разных моделей распределения хрома по катионным позициям отличаются незначительно, и это не позволяет определить точно положение хрома в рассматриваемой структуре пирохлора, однако позволяет выделить предпочтительное распределение хрома в *A*-позициях. На рис. 4.1 представлены экспериментальная и теоретическая дифрактограммы $\text{Vi}_{1,6}\text{Cr}_{0,16}\text{Ti}_2\text{O}_{6,64}$ и их разностный профиль для первой модели распределения.

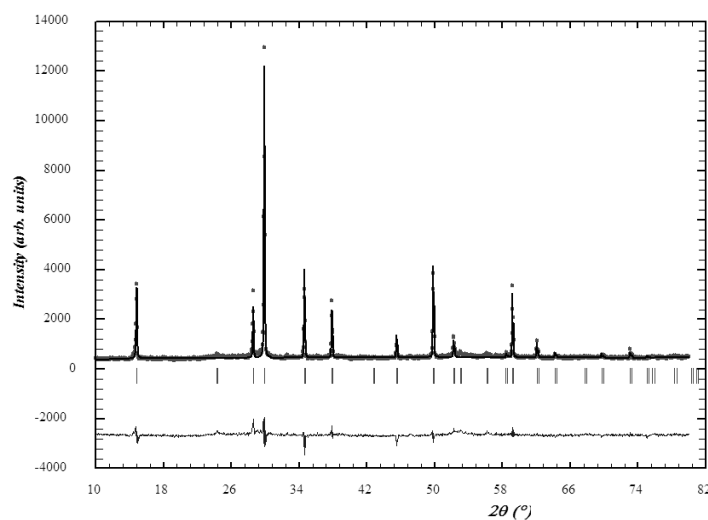


Рис. 4.1. Дифрактограмма $\text{Vi}_{1,6}\text{Cr}_{0,16}\text{Ti}_2\text{O}_{6,64}$: экспериментальный, теоретический и разностный профили.

Таблица 4.1. Результаты обработки дифрактограммы $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,16}\text{Ti}_2\text{O}_{6,64}$

Атом	Положе- ние	x	y	z	U_{11}, U_{22}	U_{33}	Frac.
$^1\text{Bi/Cr}$	16c	0	0	0	0,00052(4)	0,00052(4)	0,8/0,08
$^1\text{Ti/Cr}$	16d	1/2	1/2	1/2	0,0045(3)	0,0045(3)	1/0
^1O	48f	1/8	1/8	0,424(6)	0,0095(3)	0,0182(3)	1
$^1\text{O}'$	8a	1/8	1/8	1/8	0,1	0,1	0,33
$^2\text{Bi/Cr}$	16c	0	0	0	0,00057(4)	0,00057	0,78/0,04
$^2\text{Ti/Cr}$	16d	1/2	1/2	1/2	0,0074(3)	0,0074(3)	0,96/0,04
^2O	48f	1/8	1/8	0,426(2)	0,0017(1)	0,0237 (6)	1
$^2\text{O}'$	8a	1/8	1/8	1/8	0,1	0,1	0,32

Тепловые параметры в ед. $\text{Å} \times 100$, $a = 10,3486(7) \text{ Å}$;

$^1R_p = 7,20 \%$; $^1R_{wp} = 9,37 \%$; $^1\chi^2 = 4,76$; $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,16}\text{Ti}_2\text{O}_{6,595}$ (1);

$^2R_p = 7,31 \%$; $^2R_{wp} = 9,549 \%$; $^2\chi^2 = 4,94$; $\text{Bi}_{1,56}\text{Cr}_{0,08}\text{Cr}_{0,08}\text{Ti}_{1,92}\text{O}_{6,34}$ (2).

Таблица 4.2. Результаты обработки дифрактограммы $\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_{6,4}[150]$

Атом	Положе- ние	x	y	z	$U_{11} U_{22}$	U_{33}	Frac.
Bi/Mn	16c	0	0	0	0,274(6)/ 0,015(4)	0,274/0,015	0,8/0,2
Ti/Mn	16d	1/2	1/2	1/2	0,417(3)/ 0,194(5)	0,417/0,194	0,8/0,2
O	48f	1/8	1/8	0,433(2)	0,513(3)	0,644(3)	1
O'	8a	1/8	1/8	1/8	0,101(7)	0,101	0,40
*Bi/Mn	16c	0	0	0	0,267(4)/ 0,018(3)	0,267/0,018	0,77/0,16
*Ti/Mn	16d	1/2	1/2	1/2	0,153(3)/ 0,092(5)	0,153/0,092	0,79/0,21
*O	48f	1/8	1/8	0,434(3)	0,503(1)	2,65(3)	1
*O'	8a	1/8	1/8	1/8	0,101(7)	0,101	0,21

Продолжение таблицы 4.2

Атом	Положе- ние	x	y	z	U_{11} U_{22}	U_{33}	Frac.
**Bi/Mn	96g	0,0066 (4)	0.006 6(4)	-0,0152 (3)	0,258(5)/ 0,015(2)	0,258/0,015	0,8/0,2
**Ti/Mn	16d	1/2	1/2	1/2	0,286(3)/ 0,063(1)	0,286/0,063	0,8/0,2
**O	48f	1/8	1/8	0.444(1)	0,503(1)	3,65(3)	1
**O'	8a	1/8	1/8	1/8	0,101(7)	0,101	0,40

Параметры теплового смещения в единицах : $\text{\AA} \times 100$; $a=10.3002(5) \text{\AA}$;

$R_p = 5,27 \%$; $R_{wp} = 7,47 \%$; $\chi^2 = 4,56$; $R_p^{**} = 5,26 \%$; $R_{wp}^{**} = 7,46\%$; $\chi^{2**} = 4.46$;

$\text{Bi}_{1,54}\text{Mn}_{0,31}\text{Mn}_{0,46}\text{Ti}_{1,54}\text{O}_{6,16}$ (*): $R_p^* = 5,26 \%$; $R_{wp}^* = 7,43 \%$; $\chi^{2*} = 4,48$.

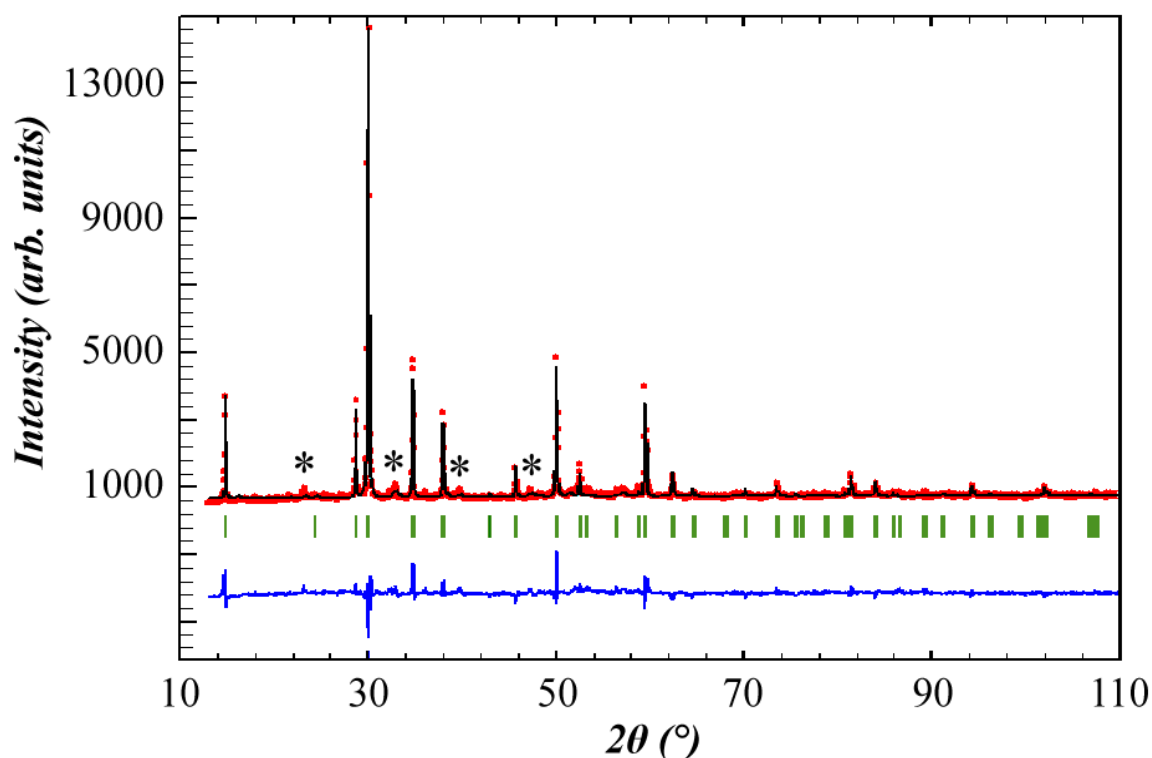
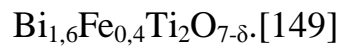


Рис. 4.2. Дифрактограмма пирохлора $\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_{7-\delta}$.

Таблица 4.3. Результаты профильного анализа дифрактограммы



Атом	Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{11} U_{22}	U_{33}	Frac.
¹ Bi/Fe	16c	0	0	0	0,89(1)/0,89(4)	0,89(1)/0,89(4)	0,8/0,2
¹ Ti/Fe	16d	1/2	1/2	1/2	1,34(7)	1,85(7)	1/0
¹ O	48f	1/8	1/8	0,428(3)	1,1(5)	1,85(5)	1
¹ O'	8a	1/8	1/8	1/8	1	1	1
² Bi/Fe	16c	0	0	0	2,13(1)/0,69(1)	2,13(1)/0,69(1)	0,75/0,15
² Ti/Fe	16d	1/2	1/2	1/2	1,32(6)/1,24(7)	1,32(6)/1,24(7)	0,95/0,05
O	48f	1/8	1/8	0,425(2)	1,21(2)	1,36(4)	1
² O'	8a	1/8	1/8	1/8	1	1	0,7
³ Bi/Fe	16c	0	0	0	0,864(1)	0,864(1)	0,7/0,1
³ Ti/Fe	16d	1/2	1/2	1/2	1,32(6)/1,24(7)	1,32(6)/1,24(7)	0,9/0,1
³ O	48f	1/8	1/8	0,434(3)	0,2(1)	1,1(3)	1
³ O'	8a	1/8	1/8	1/8	1	1	0,4
⁴ Bi/Fe	96g	0,0212	0,0254(6)	0,0212(7)	0,88(4)/0,27(3)	0,71(1)/1,07(3)	0,76/0,15
⁴ Ti/Fe	16d	1/2	1/2	1/2	1,28(5)/1,28(5)	1,28(5)/1,28(5)	0,95/0,05
⁴ O	48f	1/8	1/8	0,428(1)	0,20(1)	0,21(3)	1
⁴ O'	32e	0,1128	0,1128 4)	0,1128(4)	1	1	0,7
⁵ Bi/Fe	96h	0	0,027(2)	0,982(4)	2,83(4)/0,61(1)	1,03(2)/0,81(5)	0,76/0,15
⁵ Ti/Fe	16d	1/2	1/2	1/2	1,35(3)/1,35(3)	1,35(3)/1,35(3)	0,95/0,05
⁵ O	48f	1/8	1/8	0,428(2)	0,48(1)	0,21(4)	1
⁵ O'	8a	1/8	1/8	1/8	1	1	0,7

Параметры теплового смещения в единицах: $\text{Å} \times 100$; $a = 10,3328(6) \text{ Å}$;

¹ $R_p = 6,62 \%$; ¹ $R_{wp} = 8,71 \%$; ¹ $\chi^2 = 1,94$; $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (I),

² $R_p = 6,65 \%$; ² $R_{wp} = 8,75 \%$; ³ $\chi^2 = 1,95$; $\text{Bi}_{1,52}\text{Fe}_{0,3}\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_{1,9}\text{O}_{6,7}$ (II),

³ $R_p = 6,71 \%$; ³ $R_{wp} = 8,81 \%$; ³ $\chi^2 = 1,98$; $\text{Bi}_{1,45}\text{Fe}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Ti}_{1,8}\text{O}_{6,4}$ (III),

⁴ $R_p = 6,35 \%$; ⁴ $R_{wp} = 8,29 \%$; ⁴ $\chi^2 = 1,75$; $\text{Bi}_{1,52}\text{Fe}_{0,3}\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_{1,9}\text{O}_{6,7}$ (II),

⁵ $R_p = 6,36 \%$; ⁵ $R_{wp} = 8,34 \%$; ⁵ $\chi^2 = 1,77$; $\text{Bi}_{1,52}\text{Fe}_{0,3}\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_{1,9}\text{O}_{6,7}$ (II).

Для образца $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ (рис. 4.3) рассматривались несколько моделей распределения допанта в структуре пироклора. Три способа распределения атомов железа по *A*- и *B*-позициям: – все атомы железа в *A*-позициях; – одна четверть атомов железа в *B*-позициях, а три четверти атомов железа; – в *A*-позициях; – атомы железа в *A*- и *B*-позициях распределяется в одинаковых долях. Также были рассмотрены варианты со смещением атомов висмута и подвижного кислорода *O'* из центра их позиций.

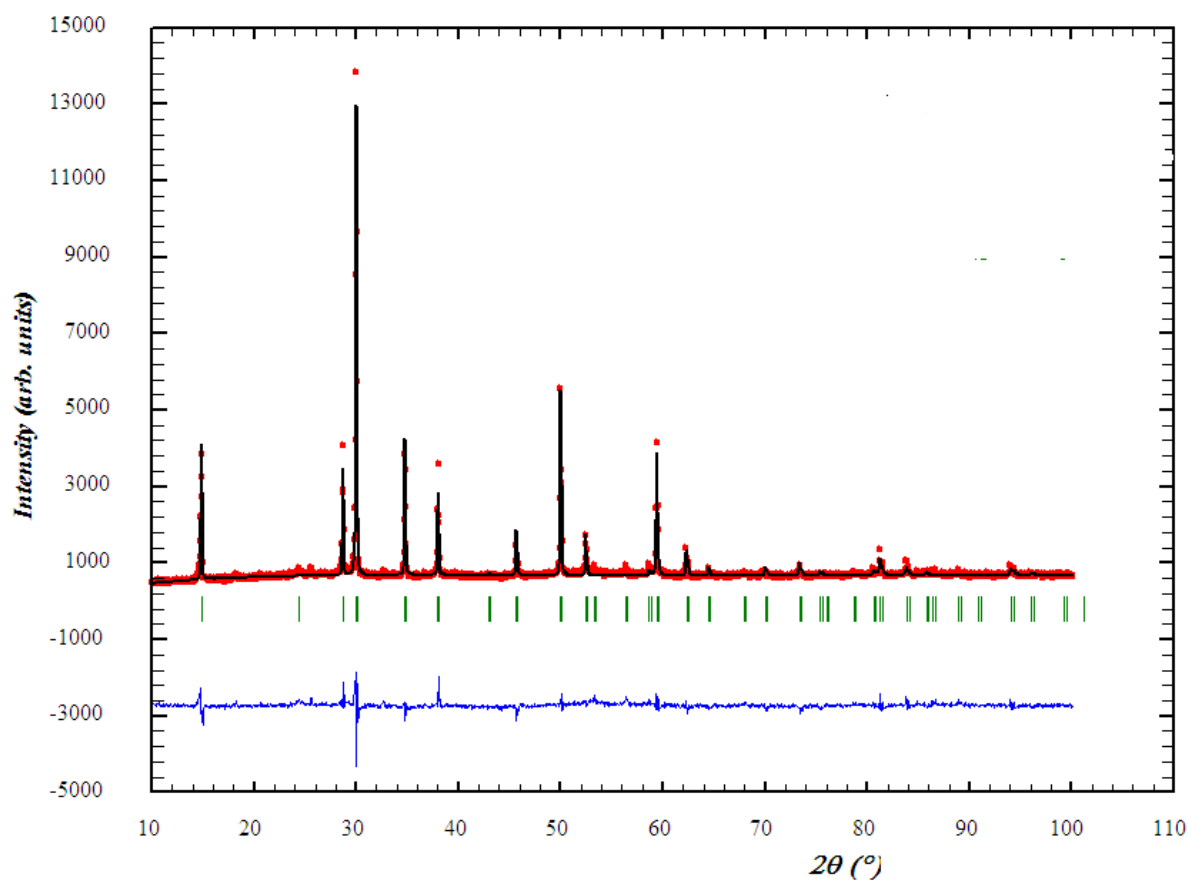


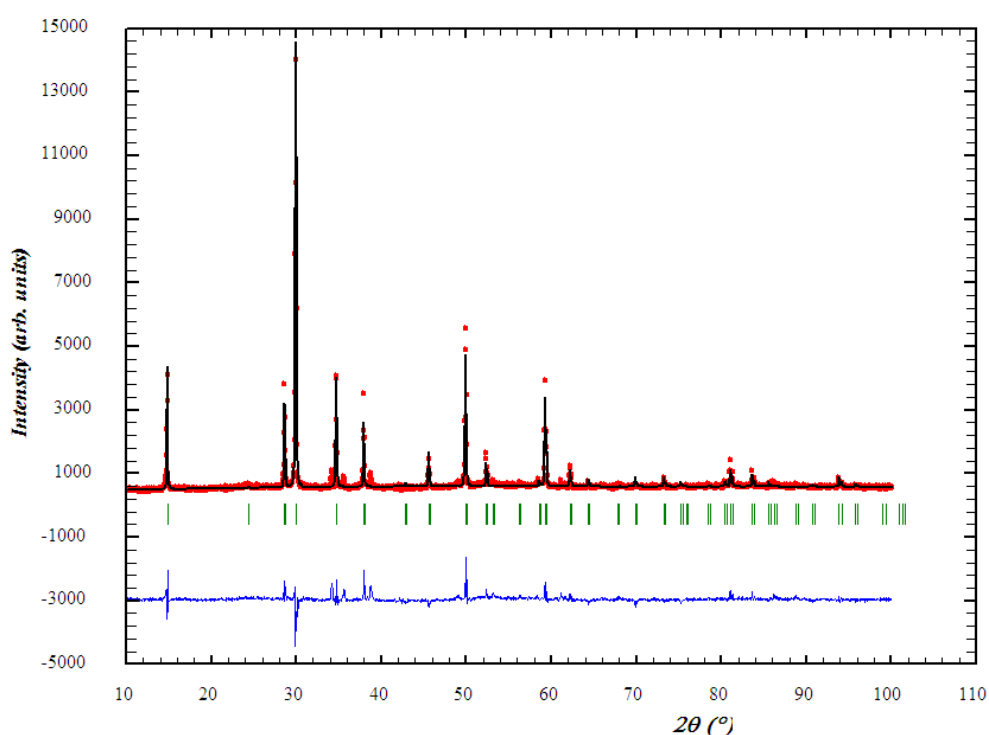
Рис. 4.3. Дифрактограмма $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Ti}_2\text{O}_7$. Экспериментальный, теоретический и разностный профили.

Таблица 4.4. Результаты профильного анализа дифрактограммы



Атом	Положение	x	y	z	U_{11} U_{22}	U_{33}	Frac.
Bi/Cu	$16c$	0	0	0	0,502(6)	0,502	0,66/0,15
Ti/Cu	$16d$	1/2	1/2	1/2	1,41(3)	1,41	0,85/0,15
O	$48f$	1/8	1/8	0,406(2)	0,144(3)	2,54(2)	0,98
O'	$8a$	1/8	1/8	1/8	2,10(7)	0	0,10

$a = 10,3316(1) \text{ \AA}$, $R_p = 5,27 \%$; $R_{wp} = 7,47 \%$; $\chi^2 = 4,56$; $R_p = 5,26 \%$; $R_{wp} = 7,46\%$;
 $\chi^2 = 4,46$.

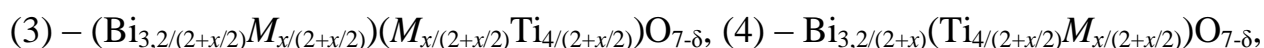
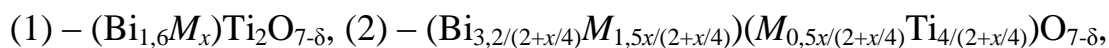
Рис. 4.4. Дифрактограмма для $(\text{Bi}_{1,3}\text{Cu}_{0,33})(\text{Cu}_{0,33}\text{Ti}_{1,67})\text{O}_{7-\delta}$.

Экспериментальный теоретический и разностный профили

Таким образом, на основании структурной обработки профиля рентгенограмм синтезированных пироксенов на основе титаната висмута $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, содержащих хром, железо, марганец, медь, можно полагать, что катионы металлов предпочтительно распределяются в A -позициях.

4.2 Рентгенографическая и пикнометрическая плотности допированных титанатов висмута

Для однофазных образцов структурного типа пирохлора выполнено сравнение пикнометрической плотности образца с плотностью, рассчитанной для разных вариантов распределения допирующего элемента по катионным позициям в $\text{Bi}_{1,6(2)}M_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Cr, Mn, Fe, Cu}$):



Рассматривали те же модели распределения атома допирующего элемента в решетке пирохлора, которые представлены выше: (1) – все атомы допирующего элемента распределяются в $A(\text{Bi})$ -позиции пирохлора $A_2B_2O_7$, (2) – 75 % атомов допирующего элемента попадают в A -позиции, (3) – все атомы допанта распределяются по A - и B -позициям в одинаковых долях, (4) – распределение всех атомов допирующего элемента в $B(\text{Ti})$ -позициях. Эти варианты катионного распределения обуславливают разную плотность вещества из-за различного количества вакансий в A - и O' -позициях. В случае распределения допантов в двух позициях был рассмотрен вариант (2), когда, четверть атомов допантов распределяется в B -позициях, а три четверти атомов допирующего элемента распределяется в A -позициях. При расчете плотности соединений использовали экспериментально установленные степени окисления атомов допантов. Увеличение плотности будет происходить в случае распределения всех допирующих атомов в изначально дефектную (по заданной в эксперименте стехиометрии, $(n(\text{Bi})/n(\text{Ti}) = 1,6/2)$) A -подрешетку (подрешетку висмута). На рисунках 4.5-4.8 показаны зависимости плотности пирохлоров на основе титаната висмута от концентрации допирующего элемента для разных моделей распределения его атомов по катионным позициям и соответствующие исследованным составам экспериментально определенные пикнометрические плотности.

Зависимость рентгенографической плотности от содержания хрома для разных моделей распределения допирующего элемента по катионным позициям

и экспериментально определенной пикнометрической плотности хромсодержащего титаната висмута структурного типа пирохлора [149] показана на рис. 4.5.

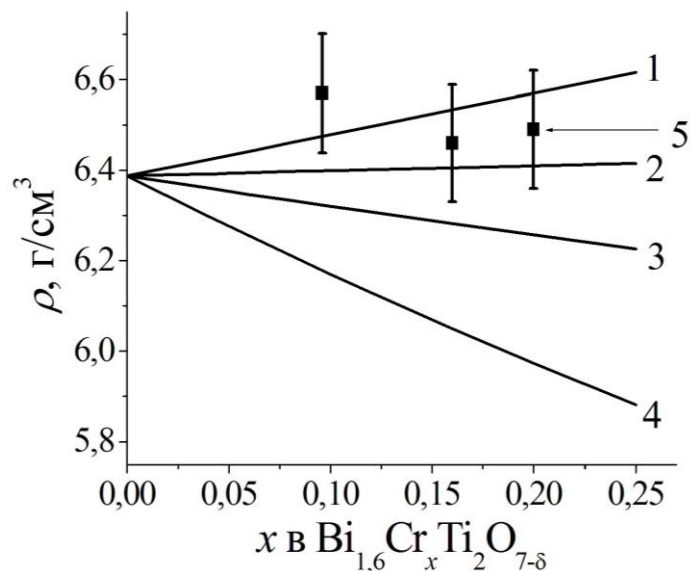
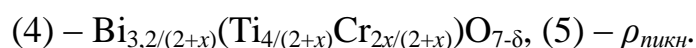
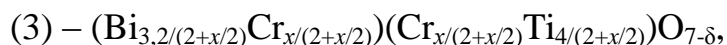
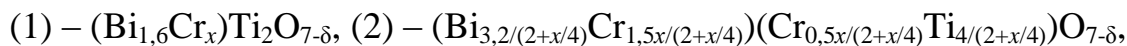


Рис. 4.5. Зависимость пикнометрических и рентгенографических ($a = 10,345 \text{ \AA}$) плотностей хромсодержащих титанатов висмута от содержания хрома для разных вариантов распределения атомов хрома в структуре типа пирохлора:



По концентрационной зависимости представленной выше можно заключить, что величины пикнометрической плотности хромсодержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора в области $0,04 \leq x \leq 0,20$ в пределах ошибки эксперимента (3 %) совпадают с рассчитанными значениями плотностей, соответствующими варианту распределения атомов хрома в A -позициях (позициях висмута). На основании величин пикнометрической плотности, полученных в эксперименте, можно представить распределение атомов по позициям A и B (табл. 4.5). Например, значение экспериментальной пикнометрической плотности образца $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,16}\text{Ti}_2\text{O}_{6,64}$ ($\rho_{\text{пикн}} = 6,46 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$)

соответствует величине плотности соединения, рассчитанной для модели распределения всех атомов хрома в *A*-позициях ($\rho_{расч} = 6,52 \text{ г/см}^3$). Тогда кристаллографическую формулу образца можно представить в виде $(\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,16}\square_{0,24})\text{Ti}_2\text{O}_6(\text{O}'_{0,64}\square_{0,36})$, где \square – вакансии в *A* и *O'*-подрешетках.

Таблица 4.5. Пикнометрические и рентгенографические плотности, кристаллографические формулы хромсодержащих титанатов висмута структурного типа пироклора

<i>x</i>	$\rho_{пикн}, \text{ г/см}^3$	$\rho_{теор}, \text{ г/см}^3$	Кристаллохимическая формула	$\omega(\text{Cr}), \text{ в } A, \%$
0,091	6,57	6,44	$(\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,091}\square_{0,309})\text{Ti}_2\text{O}_6(\text{O}'_{0,58}\square_{0,42})$	100
0,16	6,46	6,53	$(\text{Bi}_{1,60}\text{Cr}_{0,16}\square_{0,24})\text{Ti}_2\text{O}_{6,64}$	100
		6,46	$(\text{Bi}_{1,58}\text{Cr}_{0,134}\square_{0,285})(\text{Cr}_{0,024}\text{Ti}_{1,976})\text{O}_{6,56}$	85
		6,28	$(\text{Bi}_{1,54}\text{Cr}_{0,077}\square_{0,39})(\text{Cr}_{0,077}\text{Ti}_{1,92})\text{O}_{6,39}$	50
		6,05	$(\text{Bi}_{1,48}\square_{0,52})(\text{Cr}_{0,148}\text{Ti}_{1,852})\text{O}_{6,148}$	0
0,20	6,49	6,57	$(\text{Bi}_{1,60}\text{Cr}_{0,20}\square_{0,20})\text{Ti}_2\text{O}_{6,70}$	100
		6,48	$(\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,077}\square_{0,38})(\text{Cr}_{0,077}\text{Ti}_{1,923})\text{O}_{6,51}$	87
		6,26	$(\text{Bi}_{1,524}\text{Cr}_{0,095}\square_{0,381})(\text{Cr}_{0,095}\text{Ti}_{1,905})\text{O}_{6,381}$	50
		5,97	$(\text{Bi}_{1,455}\square_{0,545})(\text{Cr}_{0,182}\text{Ti}_{1,818})\text{O}_{6,091}$	0

На рис. 4.6 представлена зависимость теоретической и экспериментальной плотности от содержания железа в составе для железосодержащих титанатов висмута $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$.

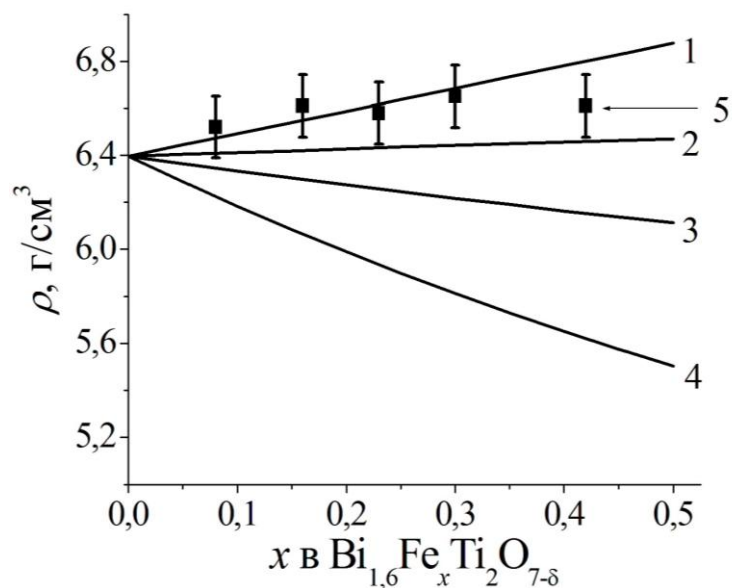


Рис. 4.6. Зависимости пикнометрической и рентгенографической ($a = 10,345 \text{ \AA}$) плотностей пирохлоров с разным распределением железа по катионным подрешеткам от общего содержания железа. Пронумерованные графики соответствуют следующим моделям распределения: 1 – $(\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x)\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, 2 – $(\text{Bi}_{3,2/(2+x/4)}\text{Fe}_{3x/4})(\text{Fe}_{x/4}\text{Ti}_2)\text{O}_{7-\delta}$, 3 – $(\text{Bi}_{3,2/(2+x/2)}\text{Fe}_{x/2})(\text{Fe}_{x/2}\text{Ti}_2)\text{O}_{7-\delta}$, 4 – $\text{Bi}_{3,2/(2+x)}(\text{Ti}_2\text{Fe}_x)\text{O}_{7-\delta}$, 5 – $\rho_{\text{пикн}}$.

Значения пикнометрической плотности образцов $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ структурного типа пирохлора в диапазоне концентраций до $x = 0,30$ совпадают со значениями плотностей варианта распределения всех атомов железа в A -позициях. Распределение части атомов железа в B -позициях структуры типа пирохлора вероятно для $0,30 < x \leq 0,42$. Доля атомов железа распределяющихся в позициях титана в $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,42}\text{Ti}_2\text{O}_{6,37}$ составляет 14 %.

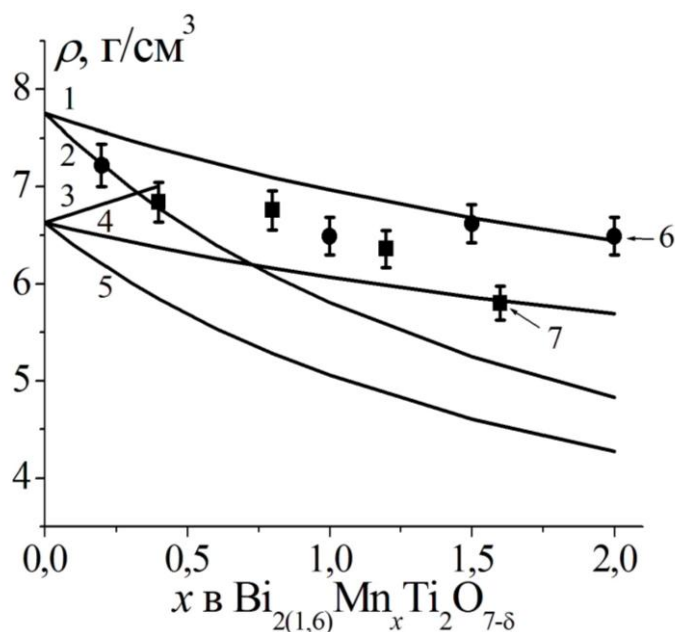


Рис. 4.7. Пикнометрические и рентгенографические плотности марганецсодержащих титанатов висмута, для разных моделей распределения атомов марганца по позициям структуры пирохлора ($a = 10,321 \text{ \AA}$).

Пронумерованные графики соответствуют следующим моделям распределения:

- 1 – $(\text{Bi}_{2-0,5x}\text{Mn}_{0,5x})(\text{Mn}_{0,5x}\text{Ti}_{2-0,5x})\text{O}_{7-\delta}$;
 2 – $(\text{Bi}_{2-x})(\text{Mn}_x\text{Ti}_{2-x})\text{O}_{7-\delta}$; 3 – $(\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_x)\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$; 4 – $(\text{Bi}_{1,6-0,4x}\text{Mn}_{0,5x})(\text{Mn}_{0,5x}\text{Ti}_{2-0,5x})\text{O}_{7-\delta}$;
 5 – $(\text{Bi}_{1,6-0,8x})(\text{Mn}_x\text{Ti}_{2-x})\text{O}_{7-\delta}$; 6 – $\rho_{\text{пикн}} \text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{Mn}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Bi}_{1,6}\text{Ti}_{1,6}\text{Mn}_{0,8x}\text{O}_{7-\delta}$) – (кружки);
 7 – $\rho_{\text{пикн}} \text{Bi}_{1,6}\text{Ti}_2\text{Mn}_x\text{O}_{7-\delta}$ (квадраты).

Из анализа графических зависимостей пикнометрических и рентгенографических плотностей следует вывод: атомы марганца распределяются в обеих катионных подрешетках пирохлора (преимущественно в подрешетке висмута при небольших долях марганца) с сохранением доли вакансий (до 20 %)[150]. С ростом содержания марганца при эквимольных (1:1) количествах висмута и титана в соединении происходит одинаковое распределение марганца по обеим катионным позициям пирохлора. Исходя из величин пикнометрической плотности, учитывая электронное состояние марганца в пирохлорах Mn^{2+} в табл. 4.6. представлены кристаллохимические формулы соединений. Номинальный состав соединений, представленный во втором столбце таблицы, не соответствует формульной единице (ФЕ)

пирохлора. Кроме того, распределение $3d$ -элементов по катионным позициям, также, влияет на ФЕ. Поэтому для соединений со структурой типа пирохлора важно представление его в виде кристаллохимической формулы, отражающей распределение атомов и вакансий по кристаллографическим позициям.

Таблица 4.6. Пикнометрическая и рентгенографические плотности, номинальный состав и кристаллохимические формулы марганецсодержащих титанатов висмута структурного типа пирохлора [150].

№	Состав	$\rho_{расч}$, г/см ³	$\rho_{пикн}$, г/см ³	Формула пирохлора*
1	Bi ₂ Mn _{0,2} Ti ₂ O _{7-δ}	6,98	7,22(0,11)	(Bi _{1,8} □ _{0,2})(Mn _{0,2} Ti _{1,8})O _{6,5}
		7,35		(Bi _{1,9} Mn _{0,1})(Mn _{0,1} Ti _{1,9})O _{6,85}
2	Bi ₂ Mn _{0,5} Ti _{2,5} O _{8-δ}	6,14	6,81(0,14)	(Bi _{1,45} Mn _{0,18} □ _{0,37})(Mn _{0,18} Ti _{1,82})O _{6,17}
		6,51		(Bi _{1,54} Mn _{0,31} □ _{0,15})(Mn _{0,08} Ti _{1,92})O _{6,54}
		6,67		(Bi _{1,6} Mn _{0,4})Ti ₂ O _{6,3}
3	Bi ₂ Mn ₁ Ti _{2,5} O _{9-δ}	5,13	6,56(0,12)	(Bi _{1,14} □ _{0,86})(Mn _{0,57} Ti _{1,43})O _{5,22}
		5,95		(Bi _{1,33} Mn _{0,33})(Mn _{0,33} Ti _{1,67})O ₆
		6,40		(Bi _{1,5} Mn _{0,55})(Mn _{0,18} Ti _{1,82})O _{6,1}
4	Bi ₂ Mn _{1,5} Ti _{2,5} O _{10-δ}	5,33	6,35(0,09)	(Bi _{1,14} Mn _{0,28} □ _{0,58})(Mn _{0,57} Ti _{1,43})O _{5,4}
		6,20		(Bi _{1,33} Mn _{0,67})(Mn _{0,33} Ti _{1,67})O _{6,3}
5	Bi ₂ Mn ₁ Ti ₂ O _{8-δ}	5,60	6,49(0,15)	(Bi _{1,33} □ _{0,67})(Mn _{0,66} Ti _{1,33})O _{5,3}
		6,76		(Bi _{1,6} Mn _{0,4})(Mn _{0,4} Ti _{1,6})O _{6,4}
6	Bi ₂ Mn _{1,5} Ti ₂ O _{9-δ}	5,92	6,62(0,16)	(Bi _{1,33} Mn _{0,33} □ _{0,34})(Mn _{0,67} Ti _{1,33})O _{5,66}
		6,42		(Bi _{1,45} Mn _{0,55})(Mn _{0,55} Ti _{1,45})O _{6,31}
7	Bi ₂ Mn ₂ Ti _{2,5} O ₁₀	5,54	5,79(0,15)	(Bi _{1,13} Mn _{0,57} □ _{0,3})(Mn _{0,57} Ti _{1,43})O _{5,66}
		5,86		(Bi _{1,25} Mn _{0,77})(Mn _{0,46} Ti _{1,54})O _{6,15}
8	Bi ₂ Mn ₂ Ti ₂ O ₉	6,57	6,49(0,10)	(Bi _{1,34} Mn _{0,66})(Mn _{0,66} Ti _{1,34})O _{6,01}

* – индекс при кислороде рассчитан с учетом степени окисления марганца +2.

Результаты аналогичного изучения медьсодержащих титанатов висмута структурного типа пирохлора представлены на рис. 4.8 и в табл. 4.7.

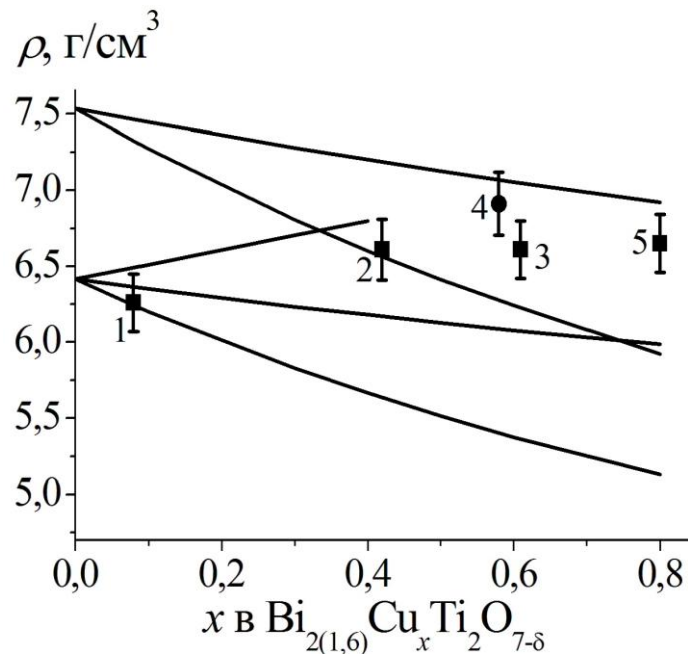


Рис. 4.8. Зависимость плотности пикнометрической и рентгенографической для $a = 10,33 \text{ \AA}$ и разного распределения меди по катионным позициям от общего содержания меди. Пронумерованные графики соответствуют следующим моделям распределения:

1 – $(\text{Bi}_{2-0,5x}\text{Cu}_{0,5x})(\text{Cu}_{0,5x}\text{Ti}_{2-0,5x})\text{O}_{7-\delta}$; 2 – $(\text{Bi}_{2-0,75x}\text{Cu}_{0,25x})(\text{Cu}_{0,75x}\text{Ti}_{2-0,75x})\text{O}_{7-\delta}$;
 3 – $(\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_x)\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$; 4 – $(\text{Bi}_{1,6-0,4x}\text{Cu}_{0,5x})(\text{Cu}_{0,5x}\text{Ti}_{2-0,5x})\text{O}_{7-\delta}$; 5 – $(\text{Bi}_{1,6-0,8x})(\text{Cu}_x\text{Ti}_{2-x})\text{O}_{7-\delta}$

Значки точки и квадратов соответствуют значениям пикнометрической плотности составов: 1 – $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,08}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$; 2 – $\text{Bi}_{1,57}\text{Cu}_{0,42}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$; 3 – $\text{Bi}_{1,56}\text{Cu}_{0,61}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$;
 4 – $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,48}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_{7-\delta}$; 5 – $\text{Bi}_{1,59}\text{Cu}_{0,8}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Основываясь на сопоставлении величин рассчитанной и экспериментальной пикнометрической плотности образцов со структурой пирохлора можно рассчитать вакансии в подрешетке висмута для $\text{Bi}_2\text{CuNb}_2\text{O}_9$ и допированных атомами меди титанатов висмута. Введение двухвалентных катионов в соединения со структурой типа пирохлора приводит к увеличению концентрации вакансий в кислородной подрешетке O' .

Таблица 4.7. Номинальный состав и кристаллохимические формулы, пикнометрические и рентгенографические плотности медьсодержащих титанатов висмута

№	$n(\text{Bi}_2\text{O}_3)$: $n(\text{CuO})$: $n(\text{TiO}_2)$	Состав	$\rho_{\text{теор.}}$ г/см ³	$P_{\text{пикн.}}$, г/см ³	Кристаллографическая формула
1	1:0,6:2	$\text{Bi}_{1,93}\text{Cu}_{0,59}\text{O}_{7-\delta}$	6,89	6,91(9)	$(\text{Bi}_{1,67}\text{Cu}_{0,25}\square_{0,08})(\text{Cu}_{0,25}\text{Ti}_{1,75})\text{O}_6\text{O}'_{0,53}\square_{0,47}$
2	0,8:0,6:2	$\text{Bi}_{1,56}\text{Cu}_{0,61}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	6,29	6,27(6)	$(\text{Bi}_{1,41}\text{Cu}_{0,37}\square_{0,21})(\text{Cu}_{0,18}\text{Ti}_{1,82})\text{O}_6\text{O}'_{0,58}\square_{0,42}$
3	0,8:0,5:2	$\text{Bi}_{1,57}\text{Cu}_{0,46}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	6,69	6,63(9)	$(\text{Bi}_{1,56}\text{Cu}_{0,44})(\text{Cu}_{0,02}\text{Ti}_{1,98})\text{O}_6\text{O}'_{0,72}\square_{0,28}$
4	0,8:0,1:2	$\text{Bi}_{1,60}\text{Cu}_{0,08}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	6,29	6,26(8)	$(\text{Bi}_{1,61}\text{Cu}_{0,08}\square_{0,31})\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'_{0,5}\square_{0,5}$
5	0,8:0,5:2	$\text{Bi}_{1,57}\text{Cu}_{0,42}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	6,61	6,56(6)	$(\text{Bi}_{1,43}\text{Cu}_{0,3}\square_{0,27})(\text{Cu}_{0,11}\text{Ti}_{1,89})\text{O}_6\text{O}'_{0,33}\square_{0,67}$
6	0,8:0,8:2	$\text{Bi}_{1,59}\text{Cu}_{0,8}\text{Ti}_2\text{O}_{7,4}$	6,50	6,63(7)	$(\text{Bi}_{1,45}\text{Cu}_{0,55}\square_0)(\text{Cu}_{0,18}\text{Ti}_{1,82})\text{O}_6\text{O}'_{0,53}\square_{0,47}$
7	0,7:0,6:2	$\text{Bi}_{1,42}\text{Cu}_{0,62}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	6,57 6,44	6,61(9)	$(\text{Bi}_{1,41}\text{Cu}_{0,61})(\text{Cu}_{0,02}\text{Ti}_{1,98})\text{O}_6\text{O}'_{0,68}\square_{0,32}$ $(\text{Bi}_{1,29}\text{Cu}_{0,36}\square_{0,35})(\text{Cu}_{0,18}\text{Ti}_{1,82})\text{O}_6\text{O}'_{0,13}\square_{0,87}$
8	0,8:1:1 (Nb_2O_5)	$\text{Bi}_{1,66}\text{CuNb}_2\text{O}_9$	6,64	6,42 (0,12)	$(\text{Bi}_{1,33}\text{Cu}_{0,4}\square_{0,27})(\text{Cu}_{0,4}\text{Nb}_{1,6})\text{O}_6\text{O}'_{0,8}$

В табл. 4.7 приведены кристаллографические формулы медьсодержащих соединений, во втором столбце приведен исходный состав соединения, а в третьем – состав пересчитан в соответствии с результатом определения элементного состава методом AES (ISP) и для формульной единицы пирохлора по отношению к титану с индексом 2 для меди в виде Cu^{2+} .

4.3 Результаты высокотемпературного рентгенофазового анализа допированных титанатов висмута. Фазовые превращения.

Для соединений структурного типа пироклора $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1,6}\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$ $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,20}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,42}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и типа слоистого перовскита $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,63}\text{Fe}_{0,40}\text{O}_{11,86}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,20}\text{Fe}_{0,88}\text{O}_{11,72}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,60}\text{Cr}_{0,40}\text{O}_{11,80}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_{11,25}$ проведен анализ дифрактограмм, полученных при 200-800 °С с шагом 100 °С. По мере увеличения температуры наблюдались изменения в форме рефлексов на дифрактограммах соединений $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,60}\text{Cr}_{0,40}\text{O}_{11,80}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{11,8}$ с трехслойным строением перовскитовых блоков ($m = 3$) [151]. При $2\theta = 33^\circ$ неразделенный рефлекс с hkl 200 и 020 при 400 °С превращается в одиночный пик с hkl 200. При этом происходит изменение структуры от ромбической ($B2cb$) к тетрагональной симметрии ($I4/mmm$) (рис. 4.9а, б). В случае $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,20}\text{Fe}_{0,88}\text{O}_{11,72}$ с пространственной группой $Fmm2$ сдвоенный рефлекс при $2\theta = 38^\circ$ с hkl 0210 и 2010 пробразуется в два отдельных рефлекса (рис. 4.9в). Такие структурные изменения сопровождаются увеличением параметров и обусловлены фазовым превращением.

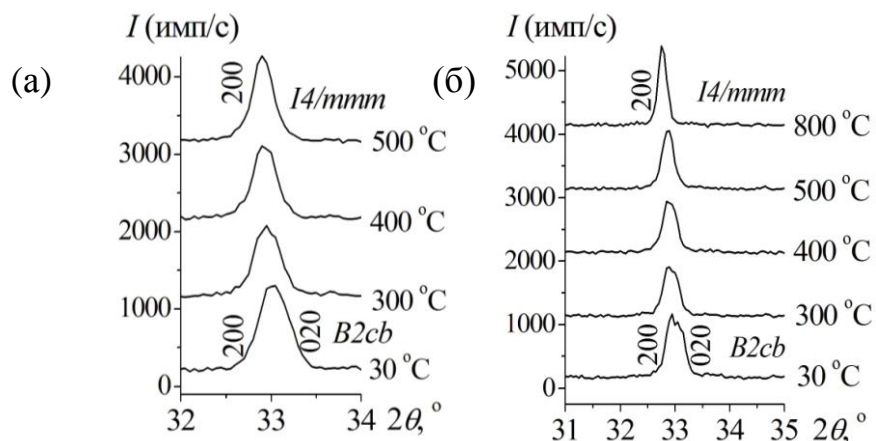


Рис. 4.9. Дифрактограммы для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,60}\text{Cr}_{0,40}\text{O}_{11,80}$ (а), $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,63}\text{Fe}_{0,40}\text{O}_{11,86}$ (б).

Параметр ячейки c в $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,20}\text{Fe}_{0,88}\text{O}_{11,72}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_{11,25}$, соединениях с четырехслойным перовскитоподобным блоком, увеличивается при 600-700 °С (рис. 4.9в). Параметры ячейки этих твердых растворов в зависимости от температуры представлены на рис. 4.10.

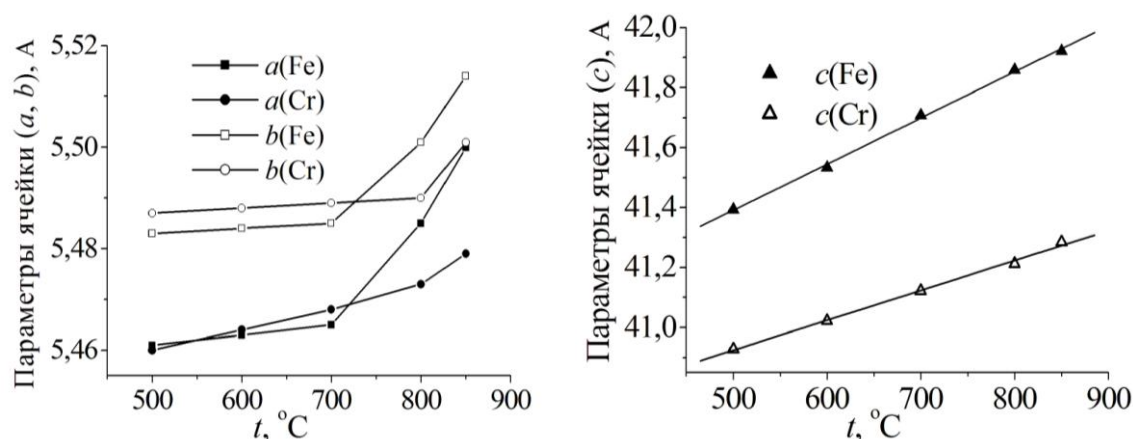


Рис. 4.10. Параметры $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_{11.25}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.20}\text{Fe}_{0.88}\text{O}_{11.72}$ ($Fmm2$, $m = 4$) при 550 – 850 °C

Температура резкого изменения параметров a и b коррелирует с температурой фазового превращения $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($t_{fn} = 675$ °C [31-34]).

По рефлексам на рентгенограммах образцов полученных при нагревании были определены коэффициенты линейного термического расширения (КЛТР). Полученные значения КЛТР соответствуют $17,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.63}\text{Fe}_{0.40}\text{O}_{11.86}$ и $20,2 \cdot 10^{-6}$ для $\text{K}^{-1}\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.60}\text{Cr}_{0.40}\text{O}_{11.80}$ ($m = 3$). В образцах $\text{Bi}_{1.6}\text{Cr}_{0.20}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Bi}_{1.6}\text{Fe}_{0.42}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ структурного типа пирохлора параметры элементарной ячейки линейно возрастают с ростом температуры. Для них определены КЛТР, которые равны $8,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{Bi}_{1.6}\text{Cr}_{0.20}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{Bi}_{1.6}\text{Fe}_{0.42}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, $6,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1.6}\text{Nb}_2\text{O}_{7+\delta}$. Найденные величины близки к экспериментальным данным, опубликованным для $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_1\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{7+\delta}$ $(7,9-10) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [152].

ДСК исследование выполнено при 25-1000 °C для допированных титанатов висмута, относящихся к структурному типу слоистого перовскита. Для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($m = 3$) выявлены эндотермические эффекты при 650-670 °C (рис. 4.11a), которые можно соотносить с фазовым переходом «сегнетоэлектрик-параэлектрик» для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

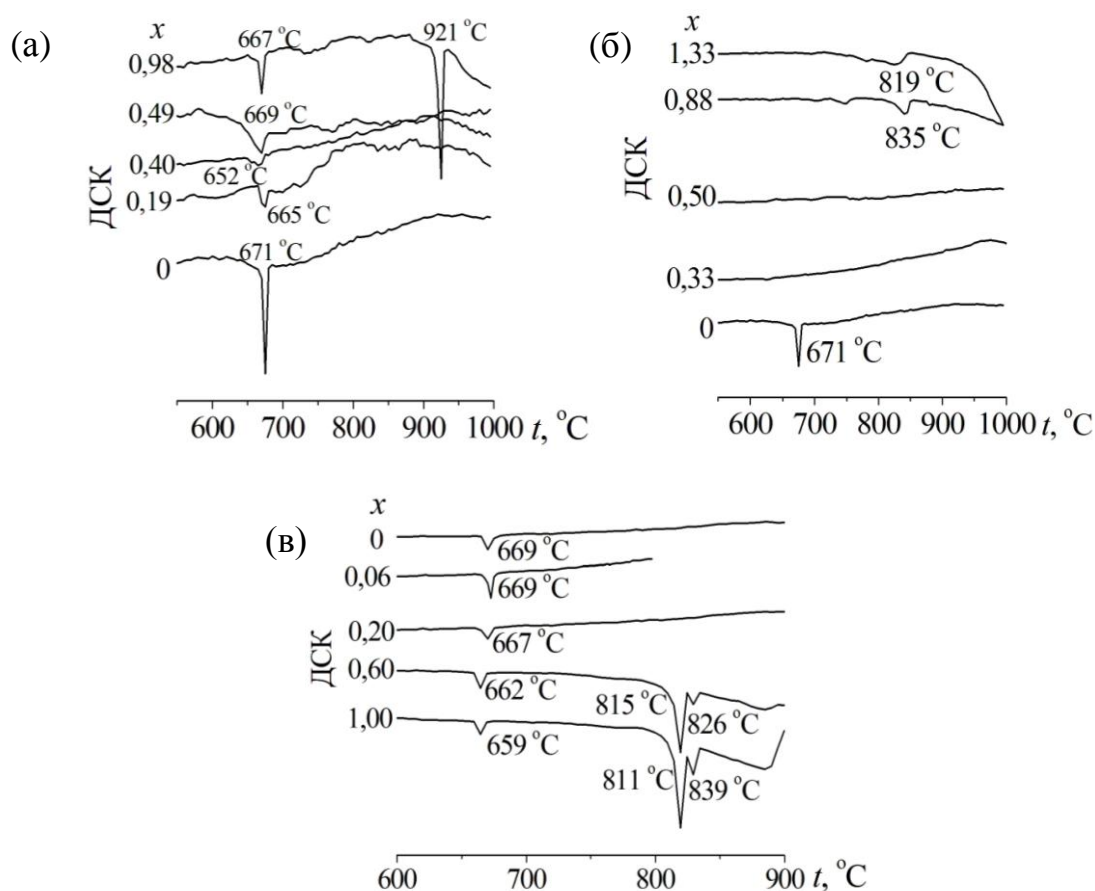


Рис. 4.11. ДСК (нагревание) образцов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ (а), $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ (б), $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ (в).

Для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ с $x = 0,33, 0,40, 0,50$ и $0,68$ ДСК исследование не выявило термических эффектов до $1000\text{ }^\circ\text{C}$, однако, на высокотемпературных рентгенограммах этих образцов при $600\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ выявлены структурные изменения (рис. 4.9б). Для однофазных образцов с $x = 0,88$ и $1,33$ при $735\text{-}745\text{ }^\circ\text{C}$ и $818\text{-}822\text{ }^\circ\text{C}$ проявляются эндоэффекты, которые можно сопоставить с температурами фазовых превращений в $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m \geq 4$ [51, 53]. Этот факт подтверждает то, что в $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ с $x = 0,88$ и $1,33$ происходит увеличение слойности перовскитоподобных блоков. Анализ дифрактограмм показывает, что соединения с $x = 0,88; 1,33$ содержат фазы с $m = 3$ и 4 .

На основании термических эффектов в исследуемых слоистых допированных титанатах висмута, зарегистрированных вблизи $675\text{ }^\circ\text{C}$, фазового превращения «сегнетоэлектрик-параэлектрик» в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, следует ожидать, что фазовое превращение, проявляющееся в $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe, Mn}$) при

данной температуре имеет ту же природу. Для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,67}\text{Cr}_{1,33}\text{O}_{12-\delta}$ еще один фазовый переход вероятен при 920 °С, а для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}(\text{Mn})_x\text{O}_{12-\delta}$ – при 810-846 °С. Повышение концентрации допанта влечет за собой увеличение эндотермического эффекта при 920 °С и ослабление эндоэффекта при 675 °С.

Обобщая результаты исследования изложенные в данной главе необходимо выделить следующее. В титанатах висмута, допированных 3*d*-элементами, в составах с недостатком висмута до 20 % ($\text{Bi}_{1,6}M_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ с $x < 0,4$), атомы *d*-элементов преимущественно распределяются в позиции висмута структуры пирохлора. В медь- и марганецсодержащих соединениях *d*-элементы распределяются по позициям и висмута, и титана. Выявленная тенденция меди и марганца к замещению позиций как висмута, так и титана, обуславливает широкий концентрационный (по 3*d*-элементам) диапазон образования соединений со структурой типа пирохлора, а также свойства, присущие соединениям с катионами металлов, находящихся в неодинаковом координационном кислородном окружении. В результате нагревания до 700 °С в допированных титанатах и ниобатах висмута – пирохлорах изменений структуры не происходит, параметр решетки увеличивается. Для всех исследованных титанатов висмута, содержащих 3*d*-элементы и структурно относящихся к типу слоистого перовскита, выявлено фазовое превращение I рода в области 650-680 °С. В соединениях с большой (до 30 %) долей замещения титана обнаружено, также, фазовое превращение неустановленной природы, сопровождающееся эндотермическим эффектом в области температур 800-900 °С (в зависимости от допанта).

ГЛАВА 5 УСТАНОВЛЕНИЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ В ТИТАНАТАХ ВИСМУТА, ОТНОСЯЩИХСЯ К СТРУКТУРНЫМ ТИПАМ ПИРОХЛОРА И СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА

5.1 NEXAFS спектроскопия допированных титанатов висмута

NEXAFS спектры тонкой структуры ближнего края полосы поглощения рентгеновского излучения допированных титанатов висмута были получены для марганец-, хром- и медьсодержащих титанатов висмута структурных типов пирохлора и слоистого перовскита марганец- и медьсодержащих ниобатов висмута структурного типа пирохлора.

5.1.1. Состояния атомов марганца в допированных титанатах висмута

NEXAFS Mn2p-спектры синтезированных марганецсодержащих титанатов висмута структурного типа пирохлора, спектры оксидов марганца MnO, Mn₂O₃, MnO₂ представлены на рис. 5.1 [150].

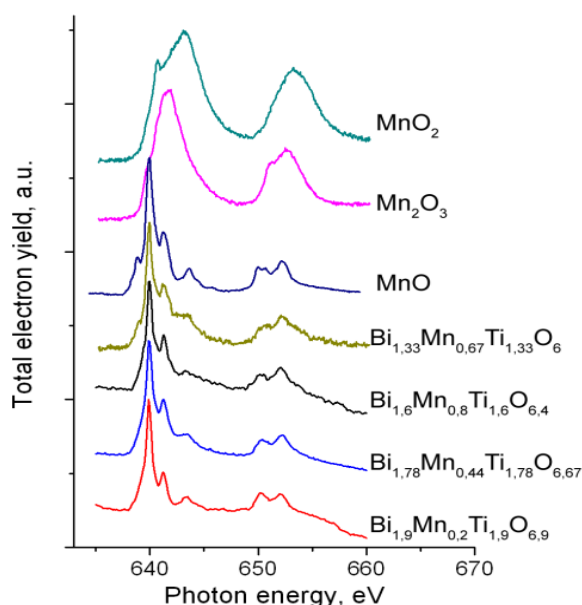


Рис. 5.1. NEXAFS Mn2p-спектры марганецсодержащих титанатов висмута структурного типа пирохлора и оксидов марганца.

Анализ NEXAFS Mn2p спектров (рис. 5.1) позволяет выявить следующие факты: Mn2p-спектры оксидов марганца (MnO, Mn₂O₃, MnO₂), использованных для сравнения соответствуют Mn2p-спектрам, полученным и исследованным

ранее В. Гилбертом и соавторами [153]; спектры в марганецсодержащих титанатах висмута – пирохлорах с разным содержанием марганца подобны по форме и энергии линий поглощения; тонкая структура Mn2p-спектров в пирохлорах на основе титаната и ниобата висмута идентична тонкой структуре спектров в MnO и MnSO₄. Основываясь на представленных выше результатах NEXAFS спектроскопии, мы полагаем, что марганец в титанатах висмута структурного типа пирохлора, в основном, находится в виде Mn²⁺. В пирохлоре Bi_{1,556}Mn_{1,167}Nb_{1,167}O_{7-δ} по данным EELS (electron energy-loss spectroscopy) установлено, что марганец находится в состоянии окисления Mn³⁺ [154] или в состояниях окисления Mn²⁺ и Mn³⁺ (рис. 5.2а) [87].

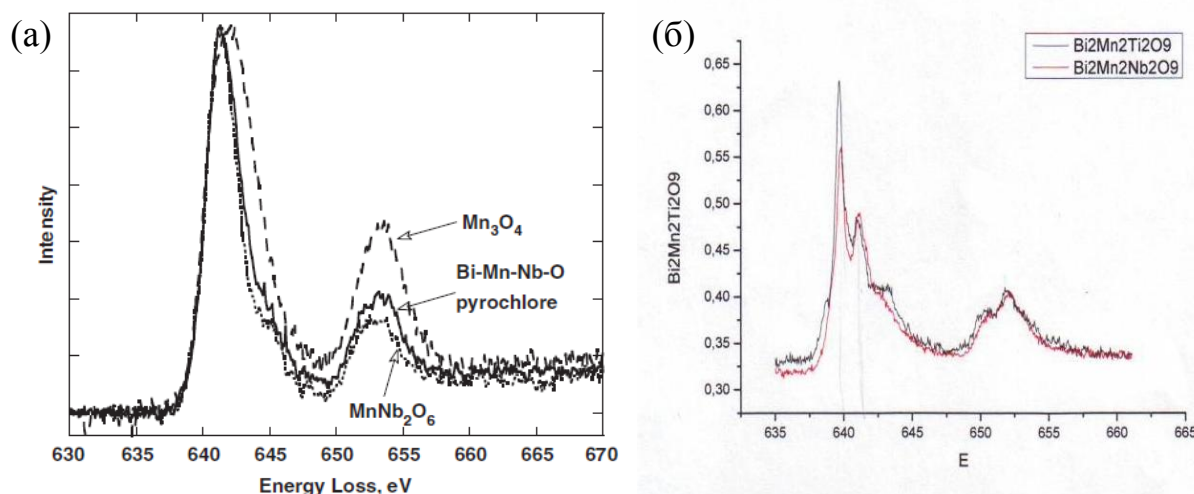


Рис. 5.2. а – MnL_{2,3} EELS спектры пирохлора Bi_{1,6}Mn_{1,2}Nb_{1,2}O₇, Mn₃O₄, MnNb₂O₆ [87]; б – NEXAFS Mn2p-спектры Bi_{1,33}Mn_{1,33}Nb_{1,33}O₇ и Bi_{1,33}Mn_{1,33} Ti_{1,33}O_{7-δ}.

В работе [87] авторы пришли к выводу, что для образца марганецсодержащего пирохлора с брутто-формулой Bi_{1,6}Mn_{1,2}Nb_{1,2}O₇ распределение атомов марганца в разных степенях окисления происходит в разные кристаллографические позиции Mn²⁺ в A(16d), а Mn³⁺ в B(16c) с образованием соединения Bi_{1,6}Mn_{0,4}(Mn_{0,8}³⁺Nb_{1,2})O₇ с полным заполнением всех катионных и анионных позиций.

На рис. 5.2б представлены спектры двух полученных соединений из исследованных нами систем: марганецсодержащих титаната и ниобата висмута

со структурой типа пирохлора с одинаковой стехиометрией кислородного окружения атома марганца и с одинаковым количеством атомов марганца $\text{Bi}_{1,33}\text{Mn}_{1,33}\text{Nb}_{1,33}\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{1,33}\text{Mn}_{1,33}\text{Ti}_{1,33}\text{O}_7$. При таком составе марганец в равных долях (по 1/3) распределяется в обеих (*A*- и *B*-) катионных позициях, что соответствует формуле $\text{Bi}_{1,33}\text{Mn}^{2+}_{0,67}(\text{Mn}^{3+}_{0,67}\text{Nb}_{1,33})\text{O}_7$ с полной заселенностью позиций или $\text{Bi}_{1,33}\text{Mn}^{2+}_{0,67}(\text{Mn}^{2+}_{0,67}\text{Nb}_{1,33})\text{O}_{6,65}$ с вакансиями в кислородных позициях (*O'*) и, аналогично, для титаната висмута. NEXAFS Mn2p-спектры в титанате и ниобате висмута структурного типа пирохлора несколько различаются по форме линий. По форме линий и значениям энергий NEXAFS Mn2p-спектр в марганецсодержащем титанате висмута аналогичен Mn2p-спектрам в соединениях того же состава, но с меньшим содержанием марганца, а также спектрам оксидных соединений марганца, присутствующего в них в виде Mn^{2+} . Спектр марганецсодержащего ниобата висмута структурного типа пирохлора больше соответствует суперпозиции Mn2p-спектров оксидных соединений, содержащих Mn^{2+} и Mn^{3+} .

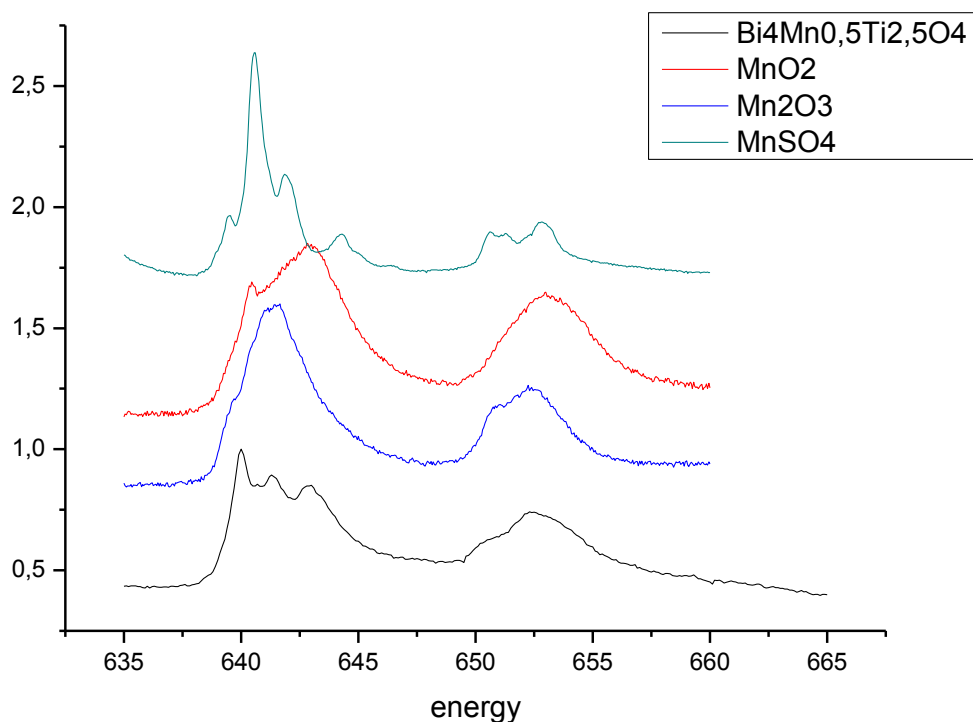


Рис. 5.3. NEXAFS Mn2p-спектры $\text{Bi}_4\text{Mn}_{0,5}\text{Ti}_{2,5}\text{O}_{12-\delta}$ (структура типа слоистого перовскита), MnO_2 , Mn_2O_3 , MnSO_4 .

На рис. 5.3 представлены NEXAFS Mn2p-спектры $\text{Bi}_4\text{Mn}_{0,5}\text{Ti}_{2,5}\text{O}_{12-\delta}$ со структурой типа слоистого перовскита, MnO_2 , Mn_2O_3 , MnSO_4 . Форма линии спектра $\text{Bi}_4\text{Mn}_{0,5}\text{Ti}_{2,5}\text{O}_{12-\delta}$ может быть описана как суперпозиция Mn2p линий спектров MnO_2 и Mn_2O_3 , однако, нельзя исключать присутствия Mn(II) в некотором (далеко не преобладающем) количестве.

Таким образом, в допированном титанате висмута структурного типа пирохлора марганец присутствует преимущественно в степени окисления $2+$, а в пирохлоре на основе ниобата висмута – в двух состояниях окисления Mn^{2+} и Mn^{3+} . В допированном титанате висмута структурного типа слоистого перовскита марганец находится в состояниях окисления Mn^{3+} и Mn^{4+} .

5.1.2 Состояние атомов меди в допированных медью титанатах висмута, относящихся к структурному типу пирохлора

Состояние Cu^{2+} является наиболее ожидаемым состоянием меди в медьсодержащих титанатах висмута, относящихся к структурному типу пирохлора. В работе [155] представлены XANES-спектры $\text{CuL}_{2,3}$ полосы поглощения рентгеновских лучей для ряда соединений двухвалентной меди, полученные при исследовании влияния поля лигандов на химический сдвиг полосы поглощения в XANES спектрах $\text{CuL}_{2,3}$ (рис. 5.4).

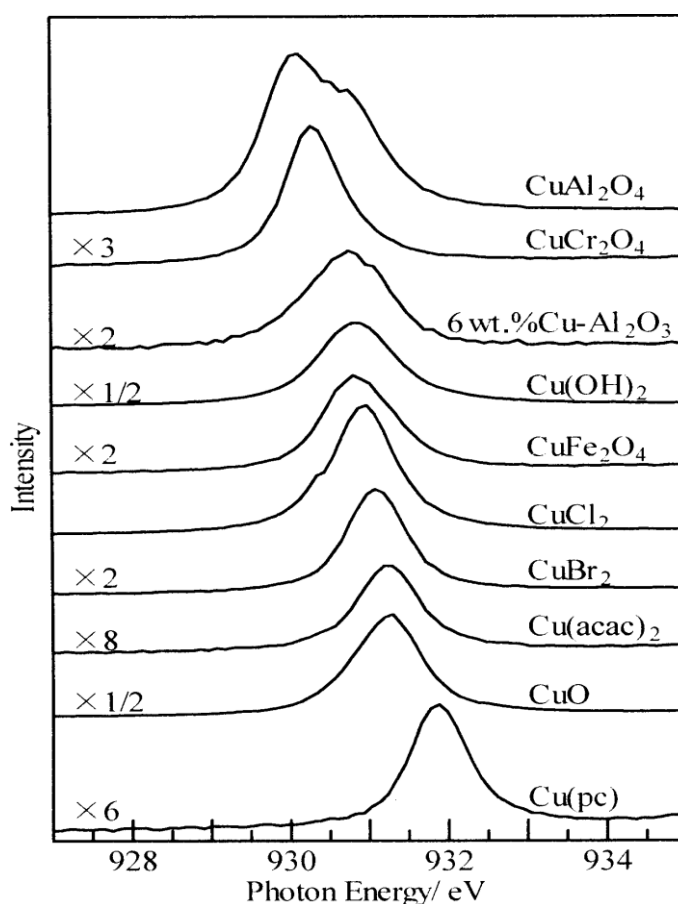


Рис. 5.4. XANES CuL -спектры в серии соединений двухвалентной меди [155].

В нашем исследовании были проанализированы NEXAFS $\text{Cu}2p$ -спектры медьсодержащих титанатов висмута со структурой пирохлора $\text{Bi}_2\text{CuTi}_{2,5}\text{O}_9$ ($\text{Bi}_{1,93}\text{Cu}_{0,58}\text{Ti}_2\text{O}_{6,53}$), $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0,84}\text{Ti}_{2,3}\text{O}_{9,6}$ ($\text{Bi}_{1,57}\text{Cu}_{0,46}\text{Ti}_2\text{O}_{6,82}$), а также, оксидов меди (рис. 5.5) [235].

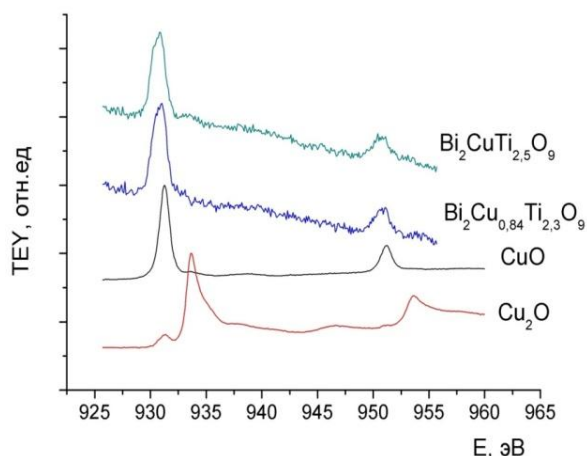


Рис. 5.5. NEXAFS Cu2p-спектров медьсодержащих титанатов висмута (пирохлоров) и оксидов меди [156].

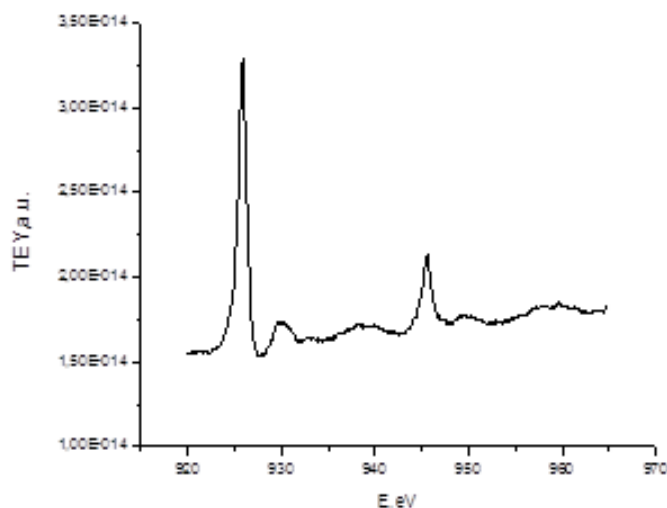


Рис. 5.6. NEXAFS Cu2p-спектр медьсодержащего ниобата висмута $\text{Bi}_2\text{CuNb}_2\text{O}_9$ ($\text{Bi}_{1,33}\text{Cu}_{0,18}\square_{0,37}\text{Cu}_{0,55}\text{Nb}_{1,33}\text{O}_{6,5}$).

NEXAFS Cu2p-спектры оксидов меди, представленные на рис. 5.5 соответствуют спектрам известными из литературы [156]. Наличие слабых пиков в спектре Cu_2O связано, видимо, с присутствием фазы CuO в исходном порошке Cu_2O . Аналогичные выводы сделаны авторами в работе [157]. Установлено, что по форме и энергии линий $L_{2,3}$ -спектры меди для медьсодержащих титанатов висмута структурного типа пирохлора соответствуют спектрам, полученным для оксида меди (II) и других соединений Cu^{2+} . Однако, величина сечения поглощения Cu^{2+} в два раза больше сечения поглощения Cu^+ , вероятность $2p-3d$ переходов в Cu^{2+} на два порядка больше, интенсивность полосы поглощения Cu^{2+} существенно выше. Поэтому в присутствии заметных количеств Cu^{2+} по спектрам поглощения затруднительно идентифицировать Cu^+ .

На рис. 5.6 представлены NEXAFS Cu2p-спектры для пирохлоров на основе ниобата висмута из которых видно, что в этих спектрах наряду с $L_{2,3}$ полосой поглощения Cu^{2+} явно проявляется полоса поглощения $\text{Cu}L_{2,3}$,

характерная для Cu_2O , что свидетельствует о значительных количествах Cu^+ в ниобатах висмута.

Сравнение формы и энергии линий $\text{Cu}2p$ NEXAFS спектров исследуемых соединений, NEXAFS $\text{Cu}2p$ -спектров оксидов меди и представленных в литературе данных для соединений меди, показывает, что в медьсодержащих титанатах висмута структурного типа пирохлора медь существует как Cu^{2+} , в замещенных ниобатах висмута медь может присутствовать в состояниях окисления Cu^{2+} и Cu^+ .

5.1.3 Состояние атомов хрома в хромсодержащем титанате висмута, относящихся к структурному типу пирохлора

На рис. 5.7 представлены NEXAFS Cr2p-спектры синтезированного $\text{Bi}_2\text{Cr}_{0,2}\text{Ti}_{2,5}\text{O}_{9-\delta}$ (в пересчете на формульную единицу – $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,16}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$) и, для сравнения, нескольких соединений хрома в устойчивых состояниях окисления.

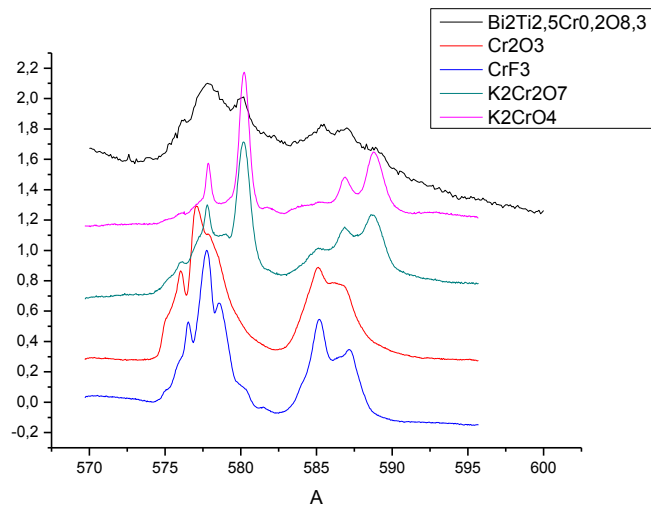


Рис. 5.7. NEXAFS Cr2p-спектры хромсодержащего титаната висмута (пирохлора), оксида и фторида хрома (3+) и хроматов (6+) калия.

Сравнение формы и энергий линий тонкой структуры полосы поглощения хромсодержащего титаната висмута структурного типа пирохлора, оксида и фторида хрома (3+), хроматов калия, позволяет сделать вывод о том, что основная часть находится в виде Cr^{3+} .

5.1.4 Состояние атомов титана и кислорода в допированных титанатах висмута

NEXAFS спектры атомов титана во всех исследованных допированных титанатах висмута структурных типов пироклора и слоистого перовскита практически одинаковы и соответствуют спектрам этих металлов в соединениях со стабильными степенями окисления Ti^{4+} и Bi^{3+} в оксидных соединениях[165]. Сравнение $L_{2,3}$ $Ti2p$ -спектров представлено на рис. 5.8.

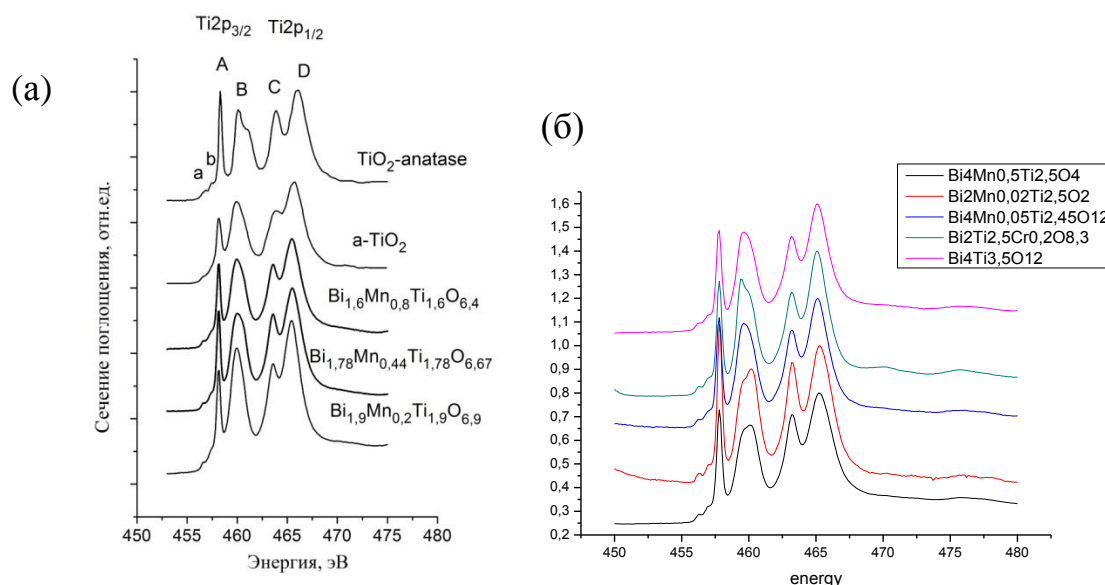


Рис. 5.8 а – Тонкая структура $L_{2,3}$ $Ti2p$ -спектра поглощения атома титана в аморфном оксиде титана (α - TiO_2), анатазе [158], марганецсодержащих титанатах висмута структурного типа пироклора (а). б – NEXAFS $Ti2p$ -спектры титанатов висмута структурных типов пироклора и слоистого перовскита (б).

Анализ спектров поглощения титана в этих соединениях указывает на их сходство как между собой (рис. 5.8а), так и со структурой спектров TiO_2 , в которых атом титана находится в октаэдрическом окружении атомами кислорода [158]. При этом следует отметить, что наблюдается уширение полосы В, связанной с переходом $2p$ электронов на e_g -орбиталь титана в октаэдрическом поле кислородного окружения.

В спектре аморфного оксида титана (α - TiO_2) также заметно уширение данной полосы, а в спектре анатаза данная полоса имеет видимое расщепление,

что, очевидно, указывает на некоторое искажение в октаэдрическом окружении титана. При этом в допированном титанате висмута состояние окисления атомов титана +4, и все атомы титана находятся в одинаковом зарядовом состоянии, на что указывают XPS-спектры титана в $\text{Bi}_{1,9}\text{Mn}_{0,2}\text{Ti}_{1,9}\text{O}_{6,9}$ (рис. 5.9), в которых соответствующие пики хорошо аппроксимируются гауссовскими кривыми и у них не наблюдается расщепление [165]. Аналогичные спектры и, соответственно, выводы были получены и для других по составу титанатов висмута.

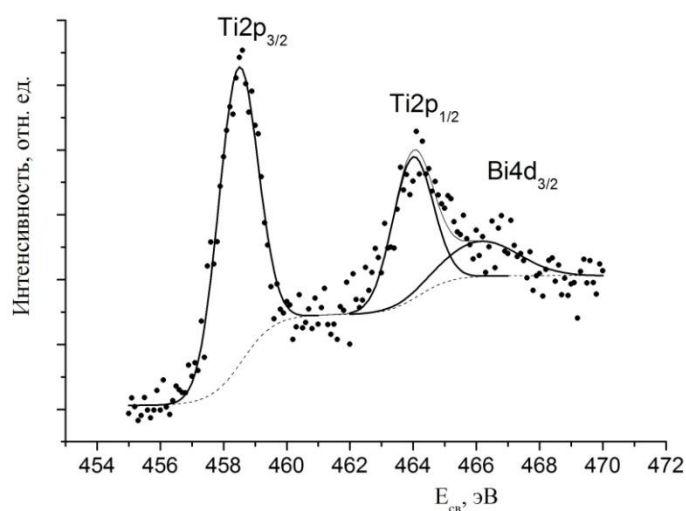


Рис. 5.9. XPS спектр титана в $\text{Bi}_{1,9}\text{Mn}_{0,2}\text{Ti}_{1,9}\text{O}_{6,9}$.

В тоже время в XPS-спектре кислорода в $\text{Bi}_{1,9}\text{Mn}_{0,2}\text{Ti}_{1,9}\text{O}_{6,9}$ (рис. 5.10) видно расщепление 1s-состояния кислорода – полосы А и В (полоса С скорее всего связана с сателлитными переходами, так как в спектрах различных соединений ее положение сильно варьируется).

Низкоэнергетическая полоса А соответствует более электроотрицательному состоянию кислорода, и, видимо, связана с атомами из октаэдрического окружения титана (подрешетка BO_6) с меньшей электроотрицательностью (1,3 по Олреду-Рохову), а более высокоэнергетическая полоса В – с неэквивалентными им атомам кислорода из окружения висмута (подрешетка $\text{A}_2\text{O}'$) с электроотрицательностью 1,7.

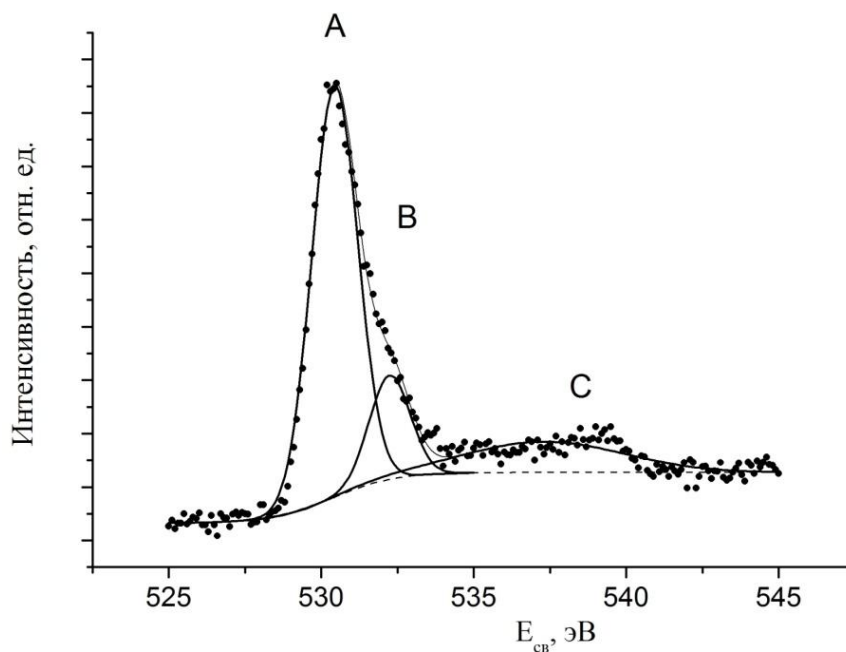


Рис. 5.10. XPS-спектр кислорода в $\text{Bi}_{1,9}\text{Mn}_{0,2}\text{Ti}_{1,9}\text{O}_{6,9}$.

Аналогичные результаты наблюдались в титанатах висмута структурного типа слоистого перовскита [159], в том числе допированных неодимом [160], и что совпадает с полученными нами данными. На правильность данного предположения указывает так же тот факт, что отношение интегральных интенсивностей пиков А и В равно 5,5, что сопоставимо с отношением числа атомов кислорода O/O' , которое равно 6, в структуре пирохлора.

5.2 Исследование состояния атомов железа в $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ методом ЯГР

Состояние атомов железа в пироклорах на основе титаната висмута было исследовано, также, методом Мессбауэровской спектроскопии [149]. На рис. 5.11 представлены спектры ЯГР для составов $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_2\text{O}_{6,4}$ (а) и $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (б). Параметры спектров представлены соответственно в табл. 5.1.

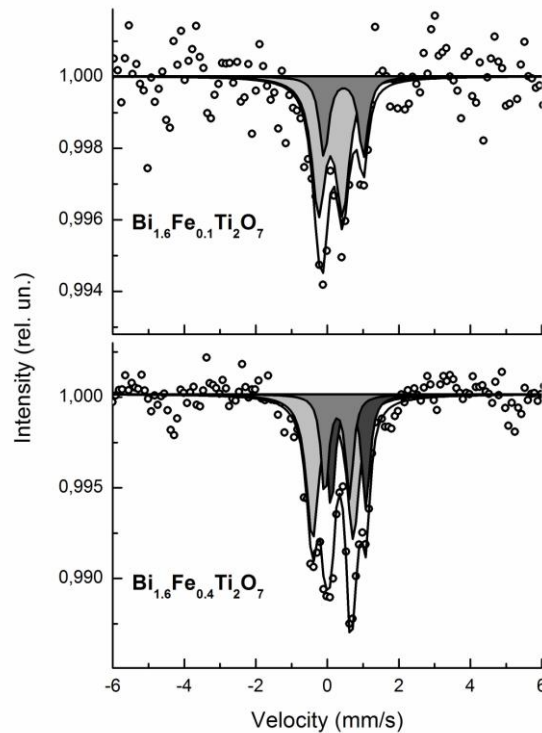


Рис. 5.11. Спектры ЯГР железосодержащих титанатов висмута со структурой пироклора $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_2\text{O}_{6,4}$ и $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (при комнатной температуре).

Таблица 5.1. Параметры спектров Мёссбауэра (дублетов) синтезированных $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ при комнатной температуре

Образец		W, мм/с	IS, мм/с	QS, мм/с	C, %
$\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Ti}_2\text{O}_7$	1	0,416(75)	0,156(24)	1,140(53)	51(2) (A-site)
	2	0,252(74)	0,277(25)	0,689(47)	22(3) (B-site)
	3	0,272(71)	0,593(20)	0,974(33)	27(2) (A-site)
$\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_2\text{O}_{6,4}$	1	0,455(120)	0,092(37)	0,676(63)	70(3) (A-site)
	2	0,313(135)	0,458(46)	1,098(97)	30(4) (A-site)

Для образцов обоих составов характерно присутствие железа в состоянии окисления +3. Для $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_2\text{O}_{6,4}$ спектр описывается двумя дублетами. В соединении $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,40}\text{Ti}_2\text{O}_7$, очевидно, реализуется большее число состояний трехвалентного железа, проявляющихся в виде трех дублетов в спектре.

В табл. 5.2 представлены параметры спектров ЯГР, полученных разными исследователями для ряда аналогичных железосодержащих пирохлоров. Состояние Fe^{3+} определяется по Мёссбауровскому спектру соединения $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [161] со структурой типа муллита, в которой Fe^{3+} располагается в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружении и спектр проявляется в виде двух дублетов с соответствующими параметрами (табл. 5.2).

Таблица 5.2. Параметры спектров Мёссбауэра (дублетов) при комнатной температуре для титанатов и ниобатов со структурой типа пирохлора

Соединение		IS, мм/с	QS, мм/с	C, %
$\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ [149]	1	0,156(24)	1,140(53)	51(2)
	2	0,277(25)	0,689(47)	22(3)
	3	0,593(20)	0,974(33)	27(2)
$\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_2\text{O}_{6,4}$ [149]	1	0,092(37)	0,676(63)	70(3)
	2	0,458(46)	1,098(97)	30(4)
$\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ [46]	1	0,38	0,60	76
	2	0,17	0,58	24
$\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ [162]	1	0,18	1,82	9,4(A-site)
	2	0,27	0,66	54,6 (B-site)
	3	0,27	0,41	32,8 (B-site)
$\text{Gd}_2\text{FeNbO}_7$ [163]	1	0,39	0,97	42,2
	2	0,24	2,30	30,7
$\text{Dy}_2\text{FeNbO}_7$ [163]	1	0,42	2,22	47,1
	2	0,25	1,04	30,8
$\text{Y}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Ti}_{1,4}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_{6,4}$ [164]		0,36(1)	0,76(1)	100

Продолжение таблицы 5.2.

Соединение		IS, мм/с	QS, мм/с	C, %
$Y_2Fe_{0,7}Ti_{0,6}Nb_{0,7}O_{6,4}$ [164] (монокл.иск.)	1	0,37(1)	1,02(2)	41,2(1)
	2	0,23(1)	2,42(2)	58,8(1)
$Bi_2Fe_4O_9$ [161] (муллит)	1 (окт)	0,346(2)	0,365(3)	49,8(4)
	2(тетр)	0,226(1)	0,936(3)	50,1(5)

Дублеты в спектрах пироксидов на основе титанатов и ниобатов существенно отличаются как по величине изомерного сдвига (IS), так и по величинам квадрупольного расщепления (QS) не только для разных составов, но и для одного соединения. Большие значения QS указывают на сильные искажения в кислородном окружении атомов железа.

Спектры наиболее близкого к исследуемым нами соединениям железосодержащего пироксидов на основе ниобата висмута Bi_2FeNbO_7 при комнатной температуре были описаны тремя дублетами. Два дублета характеризуются одинаковым изомерным сдвигом и разными величинами квадрупольного расщепления (табл. 5.2), третий дублет, соответствующий 9,4 % атомов железа, отличается по всем характеристикам [162]. Три разных состояния Fe^{3+} авторы объясняют разным числом ближайших соседних атомов железа, однако неясной остается причина очень сильного отличия (более чем в два раза) в величинах квадрупольного расщепления и в изомерных сдвигах.

Как обсуждалось ранее, в исследуемых нами пироксидов на основе титаната висмута атомы железа распределены, преимущественно, в позициях висмута, для $Bi_{1,6}Fe_{0,4}Ti_2O_7$ (по результатам денсиметрии) доля атомов железа в позициях титана возрастает. Если взять за основу формулу, учитывающую распределение атомов железа в $Bi_{1,6}Fe_{0,39}Ti_2O_7$ по двум катионным позициям $(Bi_{1,52}Fe_{0,29}\square_{0,19})(Fe_{0,1}Ti_{1,9})O_6O'_{0,67}$, то в подрешетке A_4O' до 33 % кислородных (O') вакансий. Тогда атом в A позиции (Bi или Fe) может быть окружен восемью атомами кислорода ($6O + 2O'$ аксиально), или семью или только шестью

атомами кислорода O, из кислородного окружения VO_6 подрешетки, которые образуют гофрированное 6-членное кольцо вокруг атома в позиции A. Вблизи атомов железа могут находиться по одной или по две кислородные вакансии вместо O', аксиально расположенные по отношению к гофрированному кольцу из атомов O.

На основании анализа ЯГР спектров железосодержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора можно ожидать несколько состояний атомов железа (два или три) в подрешетке висмута с разной геометрией кислородного окружения и разной степенью искажения кислородного окружения и одно состояние атомов железа в позициях титана. Для состава с меньшим содержанием железа $Bi_{1,6}Fe_{0,1}Ti_2O_{6,4}$ с кристаллографической формулой $(Bi_{1,6}Fe_{0,1}\square_{0,3})Ti_2O_{6,4}$, логично предположить, что атомы железа распределены в позициях висмута, и, с учетом доли этих позиций, оставшихся незанятыми, подразумевается около 60 % кислородных O'-вакансий в подрешетке A_4O' . Поэтому, маловероятно окружение атома в позиции A (в том числе и железа) восемью атомами кислорода ($6O + 2O'$). Таким образом, два состояния железа, проявляющихся в виде двух дублетов могут соответствовать атомам железа в A_4O' подрешетке с разной (координацией) геометрией кислородного окружения вследствие его искажения, а третий дублет для $Bi_{1,6}Fe_{0,39}Ti_2O_7$ может быть обусловлен атомами железа, распределенными в B-позициях. Только один дублет образца $Bi_{1,6}Fe_{0,4}Ti_2O_7$ имеет IS и QS параметры близкие к параметрам дублета Fe^{3+} в октаэдрической координации в соединении $Bi_5FeTi_3O_{15}$ со структурой слоистого перовскита, замещающего атомы титана (табл. 5.2).

По результатам проведенного исследования можно сделать вывод о двух типах состояния железа в степени окисления 3+ в искаженном кислородном октаэдрическом окружении в пирохлоре $Bi_{1,6}Fe_{0,1}Ti_2O_{7-\delta}$ и трех типах – в $Bi_{1,6}Fe_{0,4}Ti_2O_7$. Эти данные косвенно подтверждают преимущественное распределение атомов железа в позиции висмута и возможности попадания их в позиции титана в случае возрастания содержания железа. На рис. 5.12а

представлен спектр ЭПР порошка $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Ti}_2\text{O}_7$, полученный при комнатной температуре. Анизотропный широкий сигнал с $g_{\perp} \approx 4,3$ и $g_{\parallel} \approx 2,1$, соответствует Fe^{3+} в сильно искаженном кубическом и октаэдрическом окружениях.

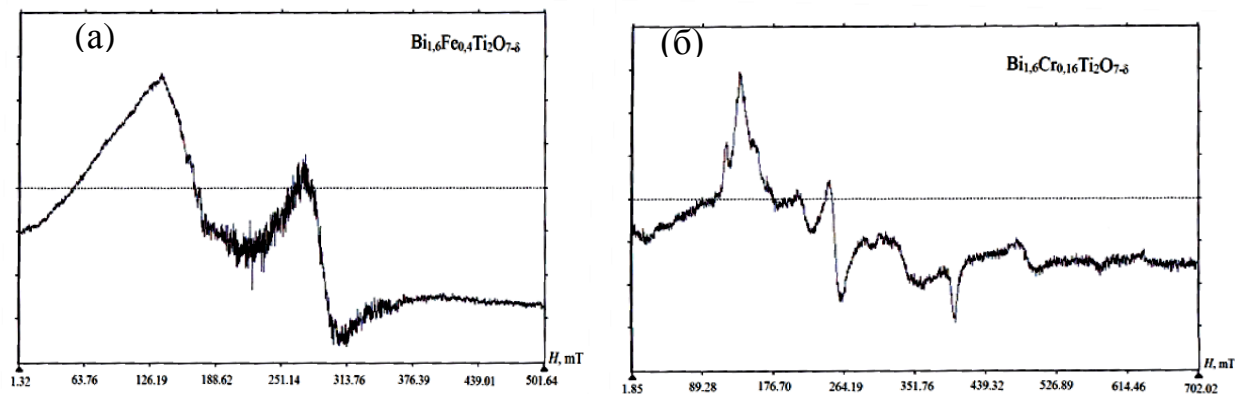


Рис. 5.12. ЭПР спектры образцов $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (а) и $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,16}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (б) при комнатной температуре.

На рис. 5.12б представлен спектр ЭПР порошка $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,16}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, который состоит из большого числа линий, что связано с разной локальной координацией хрома вследствие дефектности подрешетки O' и разными искажениями ближней сферы хрома, занимающего позиции висмута. Детального исследования допированных титанатов и ниобатов висмута методом ЭПР не проводилось, поскольку практически все образцы – порошки и являются для данного метода концентрированными по парамагнитному элементу, находящемуся в позициях висмута с низкосимметричным кристаллическим полем. Однако, кроме ранее представленных спектров железа и хрома, представляется полезным показать спектры ЭПР полученные при комнатной температуре для образцов, содержащих $3d$ -элементы – медь и марганец (рис. 5.13, 5.14.).

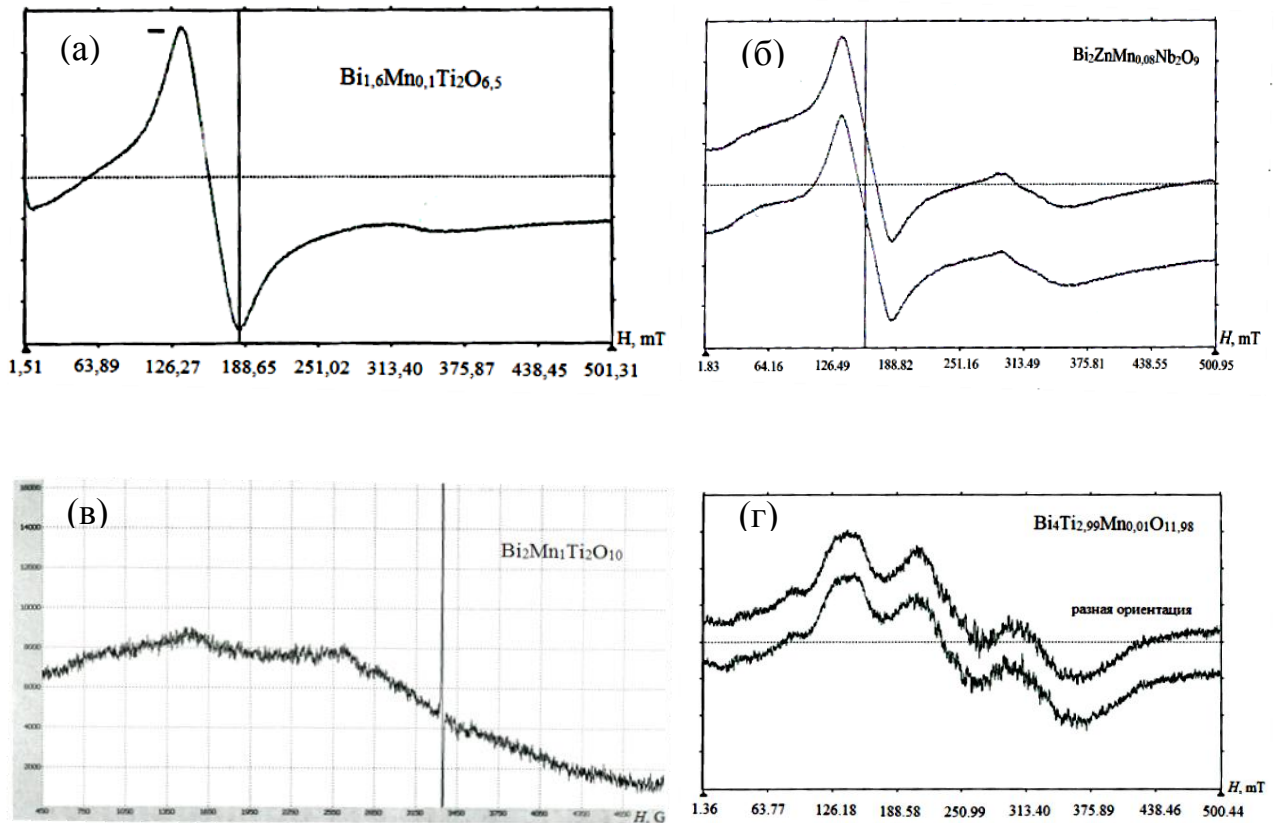


Рис. 5.13. ЭПР спектры $\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_{0,1}\text{Ti}_2\text{O}_{6,5}$ (а), $\text{Bi}_{1,6}\text{Zn}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}\text{Nb}_2\text{O}_7$ (б), $\text{Bi}_2\text{Mn}_{1,5}\text{Ti}_2\text{O}_{9,25}$ (в) и $\text{Bi}_4\text{Mn}_{0,01}\text{Ti}_{2,99}\text{O}_{7-8}$ (г) при комнатной температуре.

ЭПР спектры марганецсодержащих титанатов и ниобата висмута, представленные на рис. 5.13, при комнатной температуре представляют собой слабые широкие сигналы в одинаковом диапазоне поля $\approx 800\text{-}3800$ Гс с g -фактором равным 4,19 для порошка $\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_{0,1}\text{Ti}_2\text{O}_{6,5}$. Широкая линия спектра с g -фактором около 4 наблюдалась в соединениях с цепочечными кластерами из атомов марганца при наличии обменных взаимодействий [166]. Отсутствие секстета, характерного для Mn^{2+} в октаэдрическом кристаллическом поле, по-видимому, связано с распределением марганца в позициях висмута с возможной различной координацией (6,7,8) из 6 атомов кислорода O из подрешетки BO_6 и 2-х подвижных атомов O' подрешетки $\text{A}_4\text{O}'$, которые могут частично или полностью покинуть свои позиции. В соединении со структурой типа слоистого перовскита $\text{Bi}_4\text{Mn}_{0,01}\text{Ti}_{2,99}\text{O}_{12-8}$ также вероятна дефектность в подрешетке кислорода и заметное отклонение от октаэдрического

кислородного окружения атомов марганца, замещающего октаэдрические позиции титана.

Спектры электронного парамагнитного резонанса, также, получены для медьсодержащих титанатов висмута структурных типов пирохлора и слоистого перовскита.

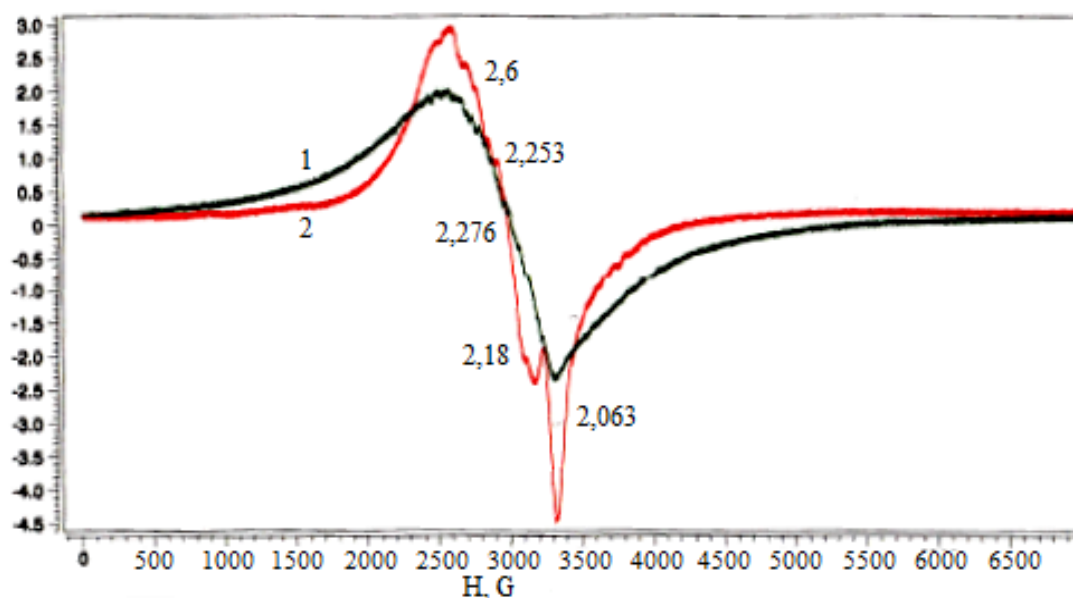


Рис. 5.14. ЭПР спектры порошков

1 – $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,08}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$; 2 – $\text{Bi}_4\text{Cu}_{0,05}\text{Ti}_{2,95}\text{O}_{12-\delta}$ при комнатной температуре, g -фактор в обоих соединениях близок 2,25-2,28.

В соединении $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,08}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ медь расположена в позициях висмута с низкосимметричным кислородным окружением, в спектре этого соединения наблюдается более широкая линия, чем в спектре соединения $\text{Bi}_4\text{Cu}_{0,05}\text{Ti}_{2,95}\text{O}_{12-\delta}$, в котором атомы меди замещают атомы титана в октаэдрических позициях перовскитоподобного слоя. В спектре $\text{Bi}_4\text{Cu}_{0,05}\text{Ti}_{2,95}\text{O}_{12-\delta}$ проявляется тонкая структура, обусловленная неэквивалентным кислородным окружением Cu^{2+} или локальными искажениями координационных полиэдров (рис. 5.14).

5.3 Оценка состояния меди в сложных ниобатах и титанатах висмута методом термогравиметрии

В соединениях со структурой типа пирохлора распределение атомов меди по двум катионным позициям в допированных титанатах и ниобатах висмута может осуществляться несколькими способами. Атомы меди полностью распределяются в подрешетке титана (ниобия), тогда подрешетка висмута будет частично вакантна и плотность соединений будет заметно меньше по сравнению с плотностью, соответствующей идеальной структуре пирохлора. Если часть атомов меди займет А-позиции, дефектность подрешетки висмута будет существенно меньше, плотность соединений увеличится. Другой вариант распределения предполагает полную заселенность допирующим элементом обеих катионных позиций с равным или различным (при дефиците висмута) распределением меди по катионным позициям.

С целью определения состояния и распределения атомов меди в допированных титанатах и ниобатах висмута выполнено термогравиметрическое исследование медьсодержащих соединений. За основу взята реакция разложения оксида меди (II) до оксида меди (I) с выделением кислорода [167]:



Стандартная энтальпия (ΔH°) восстановления меди $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ равна 75,5 кДж/моль. Разложение CuO до Cu_2O начинается при 1026 °С и практически полностью завершается при 1100 °С [168, 169]. При восстановлении меди (II) до меди (I) происходит выделение кислорода, что сопровождается уменьшением массы образца. Температура восстановления зависит от энергии и длины связи «медь-кислород», устойчивости кристаллической структуры, от подвижности атомов кислорода в случае структуры типа пирохлора. Следует ожидать, что в первую очередь будут восстанавливаться атомы меди, попавшие в позиции висмута, поскольку $\text{Bi}_4\text{O}'$ подрешетка включает слабосвязанный

кислород (O'), способный легко перемещаться по направлениям вдоль позиций O'. Межатомные расстояния в подрешетке Vi_4O' (длина связи $Vi-O'$) заметно больше, чем длина связи $Ti-O$. Минимальные длины связей $Vi-O'$ и $Nb-O$, $Ti-O$ соответственно равны 2,280 Å, 2,027 Å, 1,968 Å [12, 21] и атомы меди, расположенные в Vi_4O' менее прочно связаны с кислородом O'. В слоистых соединениях типа $Vi_4Cu_{0,2}Ti_{2,8}O_9$ эффект уменьшения массы из-за выделения кислорода вследствие восстановления меди не наблюдается. Для ниобатов расчеты показывают, что практически вся медь, в виде Cu^{2+} находящаяся в подрешетке висмута, подвергается восстановлению, тогда как медь, находящаяся в октаэдрическом окружении в подрешетке VO_6 , до 1050 °C не восстанавливается. В жесткой и более прочной подрешетке VO_6 (ниобиевой или титановой) восстановление меди будет происходить при существенно более высоких температурах и при разрушении (плавлении) кристаллической структуры [170, 171].

На рис. 5.15 приведены результаты термогравиметрии одного из пироксенов – ниобатов $Vi_2Mg_{0,75}Cu_{0,25}Nb_2O_9$ в двух режимах – «нагревание» и «охлаждение».

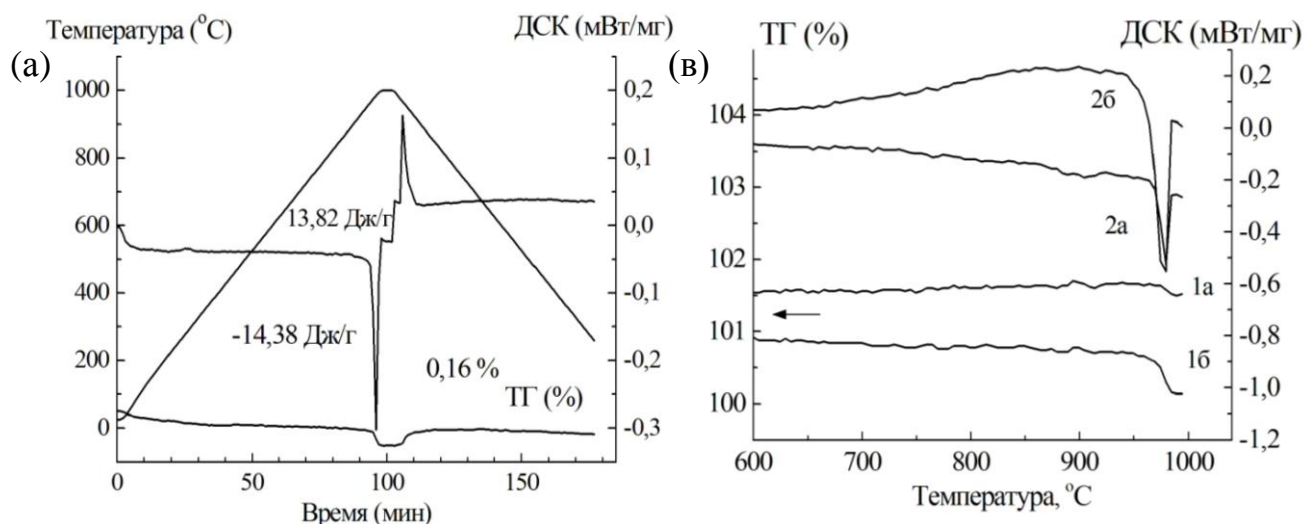


Рис. 5.15. ДСК и ТГ в режиме «нагревание – охлаждение» (а) для $Vi_2Mg_{0,75}Cu_{0,25}Nb_2O_9$, в режиме «нагревания» (в) – для $Vi_2Mg_{0,25}Cu_{0,75}Nb_2O_9$ (а) и $Vi_2Mg_{0,75}Cu_{0,25}Nb_2O_9$ (б); 1а, б – ТГ, 2а, б – ДСК.

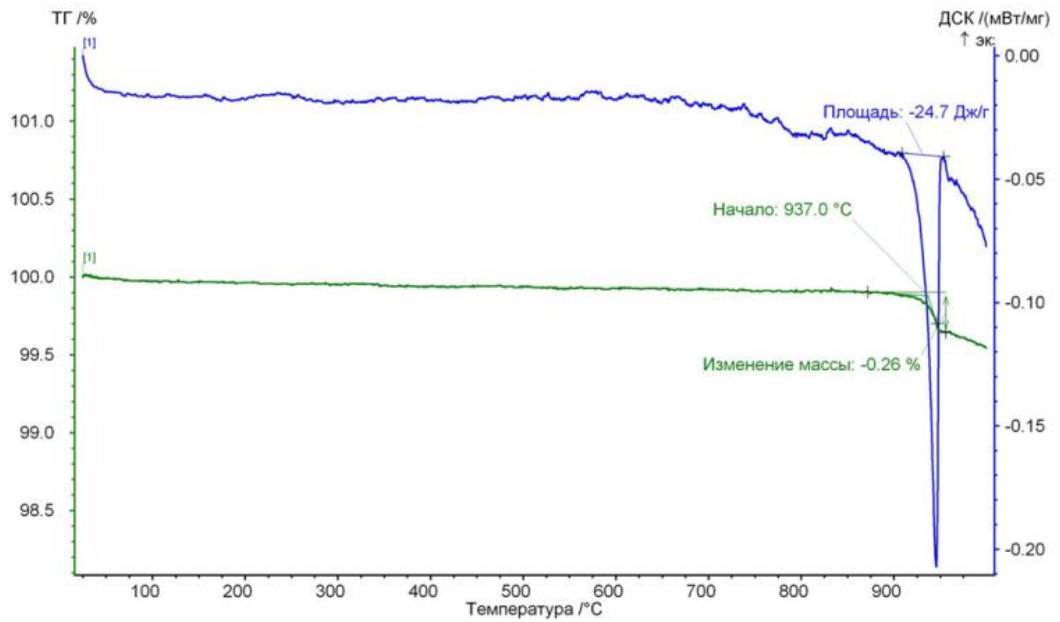
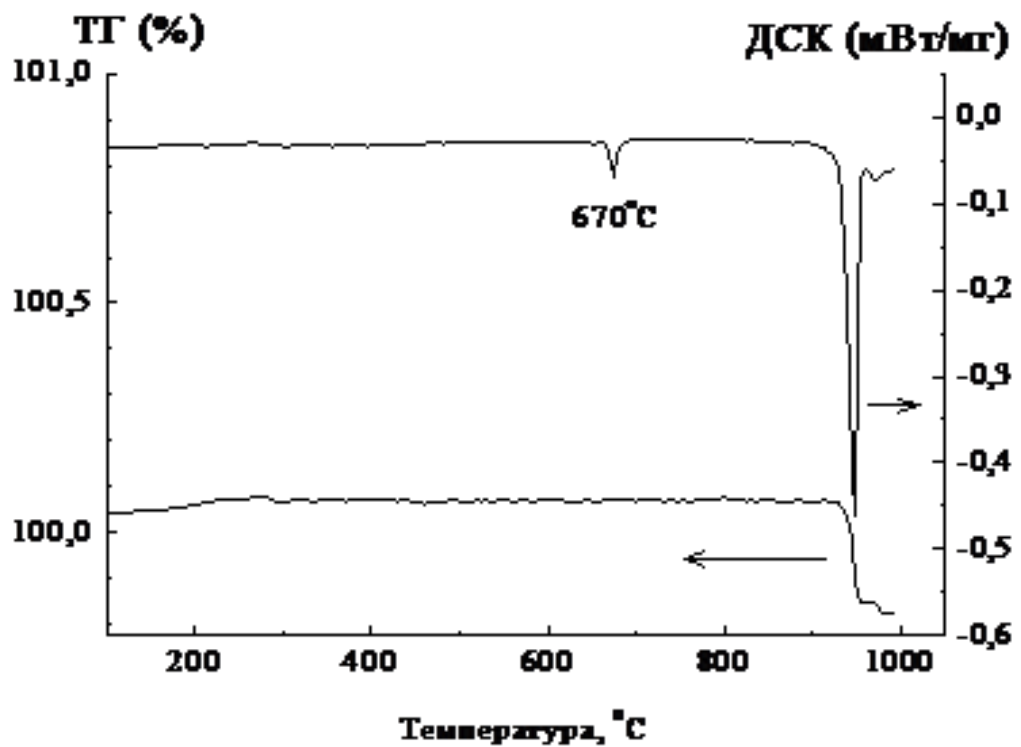
Данные, представленные на рис. 5.15, свидетельствуют, что восстановление меди в сложном оксиде является обратимым процессом. По данным ТГ и ДСК по потере массы образца, сопровождающейся эндоэффектом, рассчитано количество восстанавливаемой меди. Результаты ТГ анализа образцов медьсодержащих титанатов и ниобатов висмута, а также оксида меди представлены в табл. 5.3 и на рис. 5.15-5.17.

Погрешность в определения массы составляла $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ г. Подтверждением предположения о восстановлении только той меди, которая находится в А-позициях, явился следующий экспериментальный факт. В медьсодержащем слоистом титанате висмута $\text{Bi}_4\text{Cu}_{0,2}\text{Ti}_{2,8}\text{O}_{12-8}$, в котором атомы меди замещают атомы титана и распределяются в кислородных октаэдрах, связанных общими вершинами, эффекта восстановления меди на кривых ДСК и ТГ не наблюдается (рис. 5.17). Эндоэффект в области 660-690 °С обусловлен фазовым превращением «сегнетоэлектрик-параэлектрик» как в случае титаната висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($t_{\text{ф.н.}} = 675$ °С) [13, 172].

Таблица 5.3. Результаты ТГ анализа медьсодержащих титанатов висмута

№	$n(\text{Bi}_2\text{O}_3):n(\text{CuO}):$ $n(\text{TiO}_2)$	Состав*	$t, ^\circ\text{C}$	$m,$ мг	$-\Delta m/m,$ %	$\omega, \%$ ($\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^{+1}$)
1	0:1:0	CuO (воздух)	950	11,80	9,22	100
2	0:1:0	CuO (Ar)	1015	10,07	10,6	98
3	1:0,6:2	$\text{Bi}_{1,93}\text{Cu}_{0,59}\text{Ti}_2\text{O}_{6,53}$	912	30,23	0,20	17
4	0,8:0,6:2	$\text{Bi}_{1,56}\text{Cu}_{0,61}\text{Ti}_2\text{O}_{6,93}$	937	60,95	0,26	31
5	0,8:0,4:2	$\text{Bi}_{1,57}\text{Cu}_{0,42}\text{Ti}_2\text{O}_{6,73}$	941	60,20	0,14	25
6	2:0,2:2,8	$\text{Bi}_4\text{Cu}_{0,2}\text{Ti}_{2,8}\text{O}_{11,8}$	-	60,05	-	-
7	1:1:1	$\text{Bi}_2\text{CuNb}_2\text{O}_9$	980	60,03	0,14	14
8	1:(0,75:0,25):1	$\text{Bi}_2\text{Cu}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Nb}_2\text{O}_9$	971	60,03	0,50	66
9	1:(0,25:0,75):1	$\text{Bi}_2\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Nb}_2\text{O}_9$	970	63,64	0,16	61

(* – индекс при кислороде рассчитан для Cu^{2+}).

Рис. 5.16. ТГ и ДСК $\text{Bi}_{1,56}\text{Cu}_{0,61}\text{Ti}_2\text{O}_{11}$.Рис. 5.17. ТГ и ДСК $\text{Bi}_4\text{CuTi}_2\text{O}_{11}$.

Эндоэффект и существенная потеря массы при 970 °С для образца слоистого титаната висмута с большим содержанием меди $\text{Bi}_4\text{CuTi}_2\text{O}_{12-\delta}$ связано с ослаблением связи «медь-кислород» в октаэдрических позициях титана вблизи температуры плавления (~ 1030 °С) для данного соединения. Доля

атомов меди, восстанавливающаяся в этих условиях, оказывается для большинства исследуемых образцов меньше доли всех атомов меди размещенных в подрешетке висмута соединений В структурного типа пирохлора. В спектрах NEXAFS Cu2p образцов 3 и 7 заметны дополнительные Cu L_{2,3}-полосы поглощения, соответствующие Cu⁺. Появление Cu⁺ в образцах соединений, может быть связано с условиями синтеза, а именно, температурой прокаливания, режимом охлаждения и дисперсностью порошков.

Таким образом, можно констатировать, что в медьсодержащих ниобатах при $t \geq 970$ °C и титанатах висмута при $t \geq 930$ °C со структурой типа пирохлора происходит восстановление распределенной в А-позициях меди от Cu²⁺ до Cu⁺.

Подводя итоги работы по изучению состояния атомов парамагнитных элементов в допированных титанатах и ниобатах висмута можно полагать следующее. В соединениях, относящихся к структурному типу слоистого перовскита атомы переходных элементов хрома, железа, марганца, занимающие октаэдрические позиции титана (ниобия) преимущественно находятся в степени окисления 3+. Возможно частичное диспропорционирование Mn³⁺ марганца на Mn²⁺ и Mn⁴⁺ или частичное окисление его до Mn⁴⁺ в целях преодоления электронного дисбаланса. В допированных железом и хромом соединениях структурного типа пирохлора - титанатах и ниобатах висмута, допанты пребывают в наиболее стабильной для этих элементов степени окисления 3+, независимо от занимаемых ими позиций. В титанатах и ниобатах висмута – пирохлорах, содержащих медь и марганец, атомы меди и марганца могут занимать позиции и висмута и титана (ниобия). В марганецсодержащих титанатах висмута, пирохлорах, марганец находится в виде Mn²⁺ и в виде Mn²⁺ и Mn³⁺ - в марганецсодержащих ниобатах висмута. Возможно, замещение марганцем ниобия, более высоковалентного, чем титан, обуславливает присутствие Mn³⁺ наряду с устойчивым состоянием Mn²⁺ в ниобатах висмута. В медьсодержащих титанатах и ниобатах висмута Cu²⁺ является основным состоянием меди. Однако, по данным NEXAFS и термогравиметрии показано, что определенная доля меди (малая для титанатов

и больше для ниобатов висмута) может присутствовать в подрешетке висмута в виде Cu^+ . Гетеровалентное замещение Bi^{3+} на Mn^{2+} или Cu^{2+} обеспечивает дефектность позициях O' и, возможно, более устойчивое состояние. Вариация природы и количества допирующего атома, определяющих распределение катионов в соединениях со структурой типа пирохлора обеспечивают многообразие их функциональных свойств, рассматриваемых в следующих главах.

ГЛАВА 6 МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННЫХ НИОБАТОВ И ТИТАНАТОВ ВИСМУТА, ОТНОСЯЩИХСЯ К СТРУКТУРНЫМ ТИПАМ ПИРОХЛОРА И СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА

6.1 Магнитные свойства допированных хромом ниобатов и титанатов висмута

До настоящего времени в литературе отсутствуют сведения о магнитном поведении многокомпонентных титанатов висмута со структурой типа пирохлора. Для сложных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора и многокомпонентных титанатов висмута структурного типа слоистого перовскита они малочисленны и фрагментарны. Для ниобатов висмута, содержащих железо и марганец в соизмеримых с ниобием и висмутом молярных соотношениях и характеризующихся структурой типа пирохлора выполнено исследование магнитного поведения [87, 88] и установлен антиферромагнитный тип обменных взаимодействий между атомами парамагнитных элементов.

В два последних десятилетия соединения на основе фаз Ауривиллиуса, содержащие парамагнитные элементы изучаются в связи с перспективой их применения в качестве мультиферроиков и основы для материалов спинтроники. Большая часть исследований выполнена для системы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$ на железообогатенных составах типа $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$, где m – число слоев перовскитоподобного блока. Так, магнитные свойства изучались для титанатов висмута со слоистой структурой, содержащих хром и железо. Титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – диамагнитное соединение. Соединение $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{CrO}_{15}$ ($m = 4$) – парамагнетик с антиферромагнитным поведением при $T < 150$ К [44]. Величина магнитного момента меньше чистоспинового значения ($\mu_{so}(\text{Cr}^{3+}) = 3,87 \mu_B$) и константа Вейсса $\theta = -25$ К указывают на антиферромагнитное обменное взаимодействие между атомами хрома вследствие перекрывания d -орбиталей парамагнетика через атомы кислорода под углом 180° . Магнитные свойства соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$ были

исследованы в связи с тем, что у феррита висмута BiFeO_3 реализуется и магнитное и электрическое упорядочение. Соединение BiFeO_3 является мультиферроиком с $t_N = 370$ °С, и используется для получения магнитоэлектрических материалов.

В соответствии с результатами, представленными в работе [195], соединение $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ является антиферромагнетиком с температурой Нееля 80 К. Однако, в работах [196, 197] выявлено наличие петли магнитного гистерезиса $M-H$ для $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ при комнатной температуре, намагниченность линейно зависит от напряженности магнитного поля. Исследование пленок $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ также выявило широкую петлю гистерезиса с намагниченностью насыщения $M_s \sim 0,21$ см³/Г [197]. Авторы работы полагают, что гистерезис связан с образованием ферромагнитных кластеров вследствие обменного взаимодействия $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$, направленного перпендикулярно слоям $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$. В пленках $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ проявляется ферромагнетизм возможный благодаря напряжениям структуры при дефиците атомов кислорода (с остаточной намагниченностью $2M_r \sim 7,36 \cdot 10^{-5}$ см³/Г и коэрцитивным полем $2H_c \sim 68$ Э). В $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$, допированном никелем, величина магнитного момента также указывает на ферромагнитное взаимодействие, связанное, по мнению авторов, с распределением парамагнитного металла в структурно неэквивалентных позициях – во внешних и внутренних слоях перовскитоподобного блока. Соединение $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ является антиферромагнетиком [198] и переходит в ферромагнитное состояние при $T_N = 65$ К [199] или $T_N = 55$ К [200] для пленок того же состава. Узкая петля гистерезиса при 300 К и более широкая петля гистерезиса при 5 К указывают на ферромагнитный характер пленок $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ (константа Вейсса $\theta = 91,3$ К), что авторы связывают с образованием кластеров $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$. Соединения $\text{Bi}_7\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}_{21}$ (при 80-300 К) и $\text{Bi}_9\text{Ti}_3\text{Fe}_5\text{O}_{27}$ ($T_N = 400$ К) являются антиферромагнетиками [201, 204]. Для $\text{Bi}_7\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}_{21}$ обнаружен гистерезис при комнатной температуре. Косвенный обмен между Fe^{3+} под углом 180° должен быть антиферромагнитным, ферромагнитная составляющая может наблюдаться только при значительном

искажении угла перекрытия орбиталей атомов железа через атомы кислорода [175, 176]. Было показано, что $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ являются антиферромагнетиками, с увеличением числа слоев в перовскитовом блоке температура Нееля (T_N) увеличивается, но значения ее остаются ниже комнатной температуры [202]. Авторы считают, что все соединения обладают ферромагнетизмом и относятся к мультиферроикам.

В подавляющем большинстве экспериментальных работ слабые взаимодействия ферромагнитного типа в железосодержащих титанатах висмута со структурой типа слоистого перовскита зарегистрированы на пленочных образцах, практически наноструктурных объектах. Очевидно, магнитное поведение таких образцов определяется локальными межатомными взаимодействиями. Это определяет перспективность использования метода магнитного разбавления при исследовании замещенных титанатов висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ для получения информации о поведении и взаимодействиях атомов парамагнитного металла в диамагнитной матрице в широком концентрационном интервале на разной стадии разбавления вплоть до гипотетического состояния предельного разбавления ($x \rightarrow 0$) [173, 174].

В связи с тем, что исследования магнитного поведения твердых растворов замещения $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}(\text{Fe},\text{Mn})_x\text{O}_{12-\delta}$ и замещенных титанатов висмута структурного типа пироклора, различающихся по строению, ранее систематически не проводились, в данной работе было выполнено исследование магнитного поведения ниже перечисленных сложных титанатов висмута структурных типов пироклора и слоистого перовскита. В соединениях структурного типа слоистого перовскита парамагнитные атомы замещают в перовскитоподобном блоке атомы титана в центре кислородных октаэдров, связанных вершинами, и, таким образом, обеспечивают косвенный обмен. Поэтому системы $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}(\text{Fe},\text{Mn})_x\text{O}_{12-\delta}$ являются удобным модельным объектом для исследования обменных взаимодействий, в сравнении с более сложными системами структурного типа пироклора на основе титанатов и ниобатов висмута.

Измерения и расчет магнитной восприимчивости были выполнены для соединений структурного типа пирохлора: $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0,016 \leq x \leq 0,091$), $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0,016 \leq x \leq 0,08$), $\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0,016 \leq x \leq 1,23$), $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0,01 \leq x \leq 0,20$), $\text{Bi}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0,016 \leq x \leq 0,16$), $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0,095 \leq x \leq 0,42$), $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0,10 \leq x \leq 0,50$), $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0,01 \leq x \leq 0,20$; $x = 1$), $\text{Bi}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0,01 \leq x \leq 0,20$; $x = 1$); для соединений структурного типа слоистого перовскита: $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($0,02 \leq x \leq 0,20$), $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($0,049 \leq x \leq 1,33$), $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($0,06 \leq x \leq 0,20$), $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($0,01 \leq x \leq 0,05$), $\text{Bi}_2\text{BaNb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9-\delta}$ ($0,01 \leq x \leq 0,30$). Примеры результатов измерений представлены в приложении В.

Для изучения состояния парамагнитных атомов в соединениях использовали метод магнитного разбавления (ММР) [173, 174]. Суть его состоит в том, что при разбавлении магнитноконцентрированного вещества в изоморфной диамагнитной матрице снимаются кооперативные обменные взаимодействия, которые препятствуют определению характера взаимодействий ближнего порядка между атомами парамагнетика и изучению особенностей его состояния в определенной кристаллической структуре. В разбавленных твердых растворах мала вероятность образования крупных агрегатов из парамагнитных атомов, и температурные и концентрационные изменения величин парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента могут быть обусловлены обменными взаимодействиями в пределах малых агрегатов (кластеров) из двух-трех атомов парамагнетика. Необходимо отметить, что атомы парамагнетика в твердом растворе при изоморфном замещении находятся в таком же окружении, как и в неразбавленном соединении, поскольку взаимодействие металл-лиганд является более прочными, чем взаимодействия между атомами металла, и в ходе изоморфного замещения при введении добавок не меняется. В разбавленных регулярных растворах при любой конечной концентрации существуют агрегаты или кластеры из атомов парамагнетика, причем их количество, как правило, не описывается правилами математической

статистики. В работе были рассчитаны доли кластеров – димеров и одиночных атомов в магнитноразбавленных хром-, железо- и марганецсодержащих титанатах висмута структурного типа слоистого перовскита и для отдельных случаев замещения атомами парамагнитных элементов позиций титана в титанатах висмута структурного типа пироклора. Для этого использован метод магнитного разбавления [173,174], модель обменных взаимодействий Гейзенберга–Дирака-Ван-Флека (ГДВФ) [176], модель обменных каналов Андерсена [177]. Молярная магнитная восприимчивость твердого раствора, складывается из восприимчивости мономера и агрегатов из n атомов с учетом их доли в твердом растворе (6.1):

$$\chi^{para} = a_{мон} \chi_{мон} + a_{дим} \chi_{дим} + a_{трим} \chi_{трим} + a_{тетра} \chi_{тетра} \quad (6.1)$$

Принято считать, что для очень разбавленного раствора ($x \leq 0,05$) маловероятно образование агрегатов с $n > 2$ и для количественной оценки обменных взаимодействий между атомами парамагнетика используют формулы

$$\chi^{para} = a_{мон} \chi_{мон} + a_{дим} \chi_{дим}, \quad (6.2)$$

$$\mu_{экс}^2 = (1 - a_{дим}) \mu_{мон}^2 + a_{дим} \mu_{дим}^2, \quad (6.3)$$

$$\mu_{эфф} = \sqrt{8\chi_m T} = 2,828 \sqrt{\chi_{мон} T}, \quad (6.4)$$

где $\chi_{мон}$ – магнитная восприимчивость одиночных атомов, определенная по значениям магнитной восприимчивости, экстраполированной на бесконечное разбавление (другой вариант- $\mu_{мон}$ подразумевает чистоспиновое значение);

$\chi_{дим}$ – восприимчивость двухъядерных кластеров;

$\chi_{дим}$ определяется по модели Гейзенберга–Дирака-Ван-Флека (ГДВФ), предложенной для комплексных соединений, которые содержат кластеры из атомов металла [176, 177].

Гамильтониан спин-спинового взаимодействия для изотропного обмена в модели ГДВФ записывается как (формула 6.5):

$$\hat{H} = -2J_{ab}\hat{S}_a\hat{S}_b, \quad (6.5)$$

где \hat{S}_a и \hat{S}_b – оператор спиновых моментов,

J_{ab} – обменный параметр.

Собственные значения гамильтониана имеют вид (6.6):

$$E(S') = -J[S(S+1) - S_a(S_a+1) - S_b(S_b+1)], \quad (6.6)$$

где в соответствии с правилом сложения моментов (6.7):

$$S' = S_a + S_b, S_a + S_b - 1, \dots, |S_a - S_b|, \quad (6.7)$$

Тогда $\chi_{\text{дум}}$ определяется с помощью соотношения (6.8):

$$\chi_{\text{дум}} = \frac{Ng^2}{6kT} \cdot \frac{\sum_{S'=0}^{2S} S'(S'+1)(2S'+1) \exp\left(-\frac{E(S')}{kT}\right)}{\sum_{S'=0}^{2S} (2S'+1) \exp\left(-\frac{E(S')}{kT}\right)} \quad (6.8)$$

где T – абсолютная температура, К

g – g-фактор

S' – полный спин системы,

E – энергия системы с полным спином S' .

Теория ГДВФ предлагает математический аппарат, который позволяет рассчитать магнитные параметры любого кластера с невырожденным или двукратно вырожденным основным состоянием парамагнитных атомов и может быть применена для расчетов магнитных параметров димеров, содержащих Cr(III), Mn(IV) (d^3 , терм ${}^4A_{2g}$), Mn(III) (d^4 , 5E_g), Mn(II), Fe(III) (d^5 , ${}^6A_{1g}$), Cu(II) (d^9 , 2E_g).

В качестве магнитного момента мономера ($\mu_{\text{мон}}$) использовали чистоспиновые значения 3,87 μ_B для Cr^{3+} и 5,92 μ_B для Fe^{3+} и Mn^{2+} . Для расчета магнитного момента димера $\text{Cr}^{3+}\text{-O-Cr}^{3+}$ для $S_1 = S_2 = 3/2$, $g_1 = g_2 = 2$, $x = J_{\text{дум}}/kT$ использовали формулу (6.9):

$$\mu_{дйм}^2 = \frac{g^2}{2} \frac{84e^{12x} + 30e^{6x} + 6e^{2x}}{7e^{12x} + 5e^{6x} + 3e^{2x} + 1}. \quad (6.9)$$

Для димеров Fe(III)-O-Fe(III) и Mn(II)-O-Mn(II), то есть для пары $S_1 = S_2 = 5/2$, $g_1 = g_2 = 2$, $x = J_{дйм}/kT$ использовали формулу (6.8), с использованием вышеперечисленных величин [175].

Значения обменного параметра J и доли димерных кластеров находили из условия наилучшего согласия экспериментального и теоретического значений магнитной восприимчивости при минимизации функции (6.10):

$$\sum_i \sum_j (\chi_{ij}^{эксн} - \chi_{ij}^{расч})^2, \quad (6.10)$$

где \sum_i – суммирование по всем концентрациям,

\sum_j – суммирование по всем температурам.

$\chi^{расч}$, $\chi^{эксн}$ – расчетные и экспериментальные значения парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости.

6.1.1 Магнитные свойства хромсодержащих титанатов и ниобатов висмута, относящихся к структурному типу слоистого перовскита

Магнитные свойства соединений структурного типа слоистого перовскита были изучены на образцах $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($x = 0,02-0,2$). По экспериментально полученным величинам сил, действующих в магнитном поле на образец, были рассчитаны величины парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента при разных температурах и концентрациях хрома в твердых растворах $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$, построены соответствующие графические зависимости.

Для твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ изменение обратной величины парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости от температуры $\chi^{-1}(T)$ подчиняется закону Кюри–Вейсса. Константа Вейсса отрицательна ($-65 \leq \theta$ (К) ≤ -32), что может свидетельствовать об антиферромагнитном характере обменных взаимодействий в структуре слоистого перовскита. На рис. 6.1 представлена зависимость эффективного магнитного момента хрома от температуры в железосодержащих твердых растворах слоистой структуры при бесконечном разбавлении.

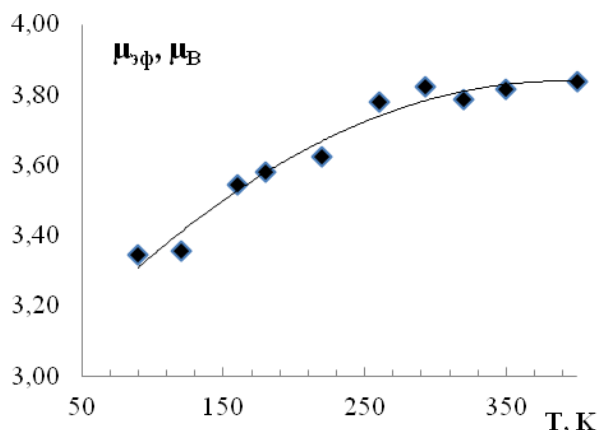


Рис. 6.1. Зависимость эффективного магнитного момента хрома в $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ от температуры при бесконечном разбавлении.

Величины эффективного магнитного момента для образцов с низким содержанием хрома ($x < 0,03$) и магнитного момента ($\mu_{x \rightarrow 0}$), полученного при

экстраполяции концентрационной зависимости магнитной восприимчивости на бесконечное разбавление, при температурах выше 250 К близки к чистоспиновой величине $3,87 \mu_B$ для Cr^{3+} . С увеличением концентрации хрома в твердых растворах происходит значительное понижение величины магнитного момента. Величина магнитного момента $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($\mu_{\text{эф}}$) при $x \rightarrow 0$ зависит от температуры, в то время как для Cr(III) (${}^4A_{2g}$) такая зависимость невозможна [176]. Следовательно, остается предположить, что даже при бесконечном разбавлении не происходит полной дезагрегации атомов хрома, остаются некие агрегаты, предположительно Cr(III)-O-Cr(III) связанные антиферромагнитно (т.к. $\mu_{\text{эф}}$ растет с температурой). Расчет долей кластеров – димеров и одиночных атомов был выполнен в соответствии с описанными выше подходами (в разделе 6.1) и расчетными моделями.

Предполагая присутствие в разбавленных твердых растворах хромсодержащих титанатов висмута одновременно одиночных атомов хрома и димеров Cr(III)-O-Cr(III) , были определены доли одиночных атомов хрома и доли димеров в твердых растворах с низким содержанием хрома. В расчетах доли димеров использовали формулы (6.4), (6.5). За магнитный момент мономера было взято чистоспиновое значение магнитного момента Cr^{3+} ($3,87 \mu_B$). Для расчета магнитного момента димера использовали формулу (6.9). Для пары атомов хрома $S_1 = S_2 = 3/2$, $g_1 = g_2 = 2$ и $x = J_{\text{дйм}}/kT$.

Результаты определения доли димеров с оптимальным обменным параметром и доли одиночных атомов хрома для твердых растворов и для гипотетического состояния бесконечно разбавленных растворов ($x \rightarrow 0$), представлены в табл. 6.1 и на рис. 6.2 [151]. Можно говорить о довольно высокой доле димеров хрома даже в бесконечно разбавленных растворах титанатов висмута структурного типа слоистого перовскита с долей димеров $a_2 \approx 0,35$ и о достаточно прочных взаимодействиях между атомами хрома, которые уже не могут определяться только магнитным обменом. Их энергия согласно расчетам не меньше 100 кДж на моль [178].

Таблица 6.1. Эффективный магнитный момент хрома
и доли димеров в $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$

x	μ , μ_B			$a_2 \pm \Delta(a_2)$
	77 К	180 К	293 К	$J = -25 \text{ см}^{-1}$
$x \rightarrow 0$	—	—	—	$0,35 \pm 0,08$
0,02	3,24	3,47	3,71	$0,42 \pm 0,06$
0,03	3,03	3,36	3,46	$0,55 \pm 0,05$
0,04	3,07	3,28	3,42	$0,58 \pm 0,16$
0,08	2,98	3,33	3,57	$0,55 \pm 0,03$
0,10	2,96	3,30	3,51	$0,59 \pm 0,07$
0,20	2,96	3,32	3,49	$0,58 \pm 0,06$

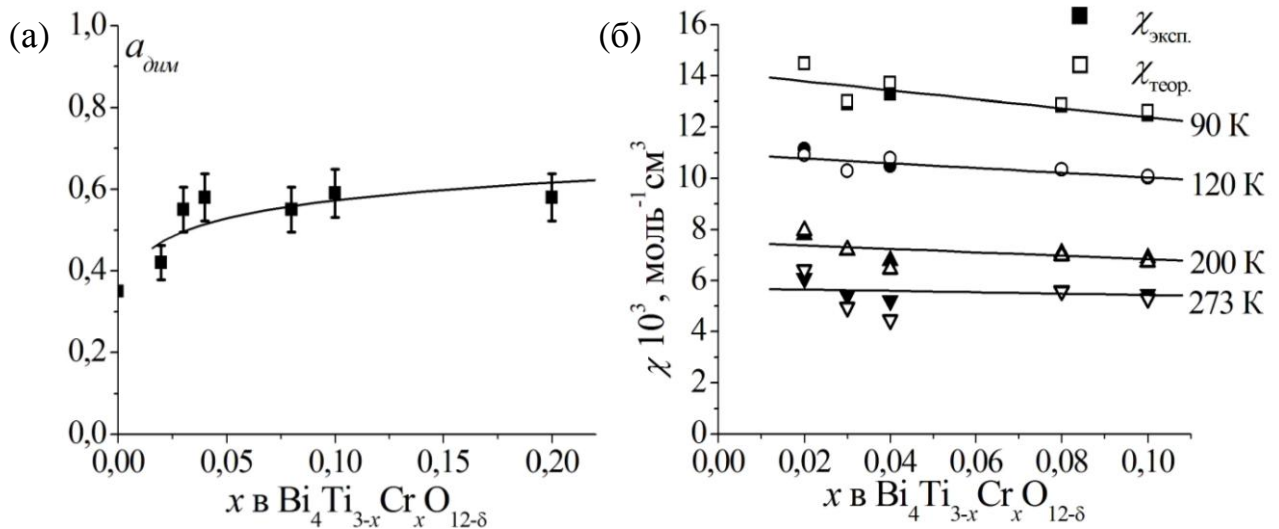


Рис. 6.2. Доли димеров хрома a_2 в $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ (а); расчетные (светлые значки) величины магнитной восприимчивости и ее экспериментальные значения (темные значки) (б).

В табл. 6.2 и на рис. 6.2 представлены экспериментальные и рассчитанные величины магнитной восприимчивости с учетом найденных параметра спин-спинового взаимодействия и доли антиферромагнитно-связанных димерных кластеров.

Таблица 6.2. Значения экспериментальной и теоретической магнитной восприимчивости $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($J = -25 \text{ см}^{-1}$).

$T, \text{ К}$	$a_2 = 0,42 \pm 0,06$ ($x = 0,02$)		$a_2 = 0,55 \pm 0,05$ ($x = 0,03$)		$a_2 = 0,58 \pm 0,16$ ($x = 0,04$)	
	$\chi_{\text{эксп}} 10^3,$ МОЛЬ ⁻¹ СМ ³	$\chi_{\text{теор}} 10^3,$ МОЛЬ ⁻¹ СМ ³	$\chi_{\text{эксп}} 10^3,$ МОЛЬ ⁻¹ СМ ³	$\chi_{\text{теор}} 10^3,$ МОЛЬ ⁻¹ СМ ³	$\chi_{\text{эксп}} 10^3,$ МОЛЬ ⁻¹ СМ ³	$\chi_{\text{теор}} 10^3,$ МОЛЬ ⁻¹ СМ ³
77	16,9	17,1	14,8	14,9	15,1	15,6
90	14,5	14,5	12,9	13,0	13,3	13,7
100	13,3	13,3	11,9	12,0	12,3	12,8
120	11,2	10,9	10,3	10,3	10,5	10,8
140	9,98	9,79	9,29	9,29	9,13	9,21
160	9,17	9,14	8,42	8,39	8,11	7,99
180	8,27	8,16	7,76	7,76	7,43	7,23
200	7,80	7,95	7,19	7,20	6,79	6,44
240	6,72	6,91	6,14	5,97	5,86	5,37

Удовлетворительное соответствие экспериментальной и рассчитанной величин позволяют считать предположение о тенденции к димеризации атомов хрома в слоистом перовските не противоречащем эксперименту.

Тенденция к агрегации атомов парамагнетика в перовскитоподобных сложных оксидах наблюдалась и ранее, в том числе и среди слоистых хромсодержащих структур [179]. Согласно модели обменных каналов [176], в перовскитовом слое возможен косвенный обмен под углом 180° по каналам: $dxz||px||d_{xz}$ и $d_{yz}||py||d_{yz}$ ($d\pi-p\pi$ взаимодействие).

Сравнение магнитного поведения хромсодержащих титанатов висмута с результатами исследований хромсодержащих разбавленных ниобатов висмута структурного типа слоистого перовскита $\text{Bi}_5\text{Nb}_{3-3x}\text{Cr}_{3x}\text{O}_{15-\delta}$ ($P4/mmm$ для $0 < x \leq 0,04$; $a = 5,47 \text{ \AA}$; $c = 20,97 \text{ \AA}$; $B2/m$ для $x > 0,04$), выполненных ранее [180], показывает существенные различия в их магнитном поведении В замещенных ниобатах висмута структурного типа слоистого перовскита элементарная ячейка содержит двухслойные перовскитовые блоки, разделенные висмут-кислородными слоями. Внутри перовскитовых блоков располагаются атомы

висмута. Для твердых растворов определены параметры спин-спиновых обменных взаимодействий, равные $J = -10 \text{ см}^{-1}$, и доли димеров – a_2 от 0,20 ($x = 0,03$) до 0,28 ($x = 0,05$). Магнитный момент Cr(III), рассчитанный для бесконечного разбавления по экстраполяции $\chi_{\text{Cr}}(x)$ в твердых растворах существенно отличается как по величине, так и по его температурной зависимости. Для $\text{Bi}_5\text{Nb}_{3-3x}\text{Cr}_{3x}\text{O}_{15-\delta}$ ($x \rightarrow 0$) значение эффективного момента 3,4 μ_{B} и не зависит от температуры [180]. Пониженные по сравнению с чистоспиновым значения эффективного магнитного момента хрома (III) могут быть связаны с присутствием некоторого количества диамагнитного Cr(VI).

В случае $\text{Bi}_2\text{BaNb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{9-\delta}$ экстраполяция на бесконечное разбавление дает величину эффективного магнитного момента 3,8 μ_{B} , близкую к чистоспиновому значению одиночных атомов хрома [181]. Магнитные свойства твердых растворов хромсодержащих слоистых ниобатов висмута и, полученные на их основе данные, свидетельствуют о проявлении обменных взаимодействий в них в меньшей степени по сравнению с титанатами.

Таким образом, антиферромагнитные обменные взаимодействия в хромсодержащих твердых растворах титаната висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($J = -25 \text{ см}^{-1}$) проявляются сильнее, чем в хромсодержащих слоистых ниобатах висмута $\text{Bi}_5\text{Nb}_{3-3x}\text{Cr}_{3x}\text{O}_{15-\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{BaNb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{9-\delta}$. Обменно-связанные димеры в $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ в заметных количествах сохраняются даже при бесконечном разбавлении ($a_{2(x \rightarrow 0)} \approx 0,3$). Разница в величинах обменного параметра может быть связана с различием в углах обмена, а агрегация в титанатах может быть обусловлена большей ковалентностью связи хром-кислород в титанате, вблизи более ионной связи титан–кислород, по сравнению с менее ионной связью ниобий-кислород в ниобатах. Как показано в [182], усиление ковалентности связи переходный элемент – кислород приводит к увеличению агрегации этих атомов. При гетеровалентном замещении титана хромом для сохранения электронейтральности требуется два атома хрома вблизи вакансии – $2\text{Cr(III)} + [\text{O}]$, что ранее уже наблюдалось в галлатах лантана при гетеровалентном легировании [183].

6.1.2 Магнитные свойства $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$, относящихся к структурному типу пирохлора

Магнитное поведение соединений структурного типа пирохлора были изучены на образцах $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0,016-0,091$), $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0,016-0,08$). На рис. 6.3 представлены концентрационная зависимость магнитной восприимчивости и температурная зависимость магнитного момента хрома в $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ на бесконечном разбавлении ($x \rightarrow 0$).

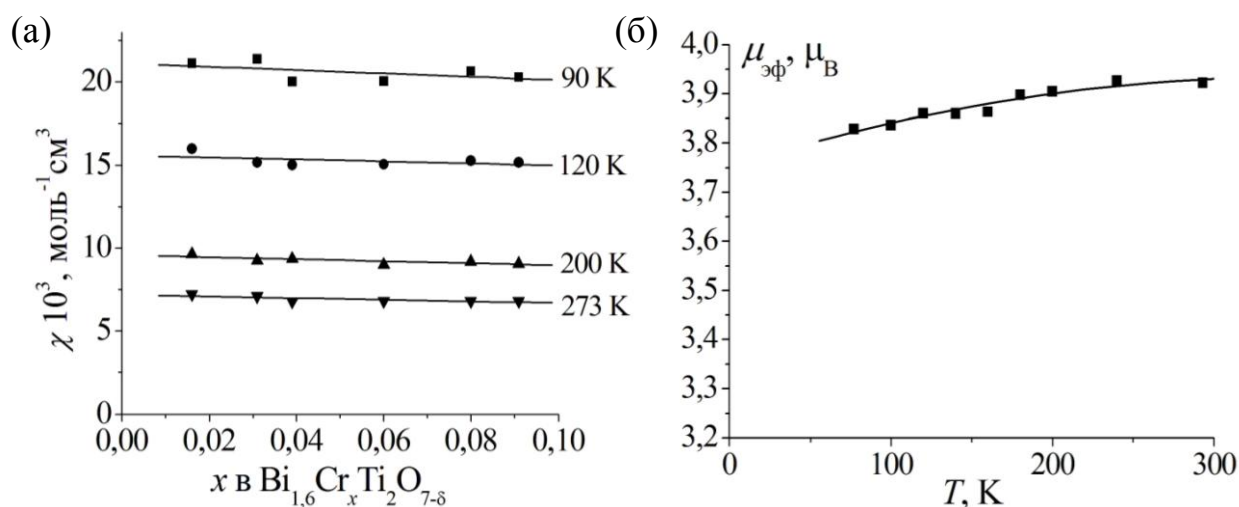


Рис. 6.3. Зависимость магнитной восприимчивости от концентрации хрома (а) и зависимость магнитного момента хрома на бесконечном разбавлении от температуры (б) в $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Зависимость $\chi^{-1}(T)$ в $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ подчиняется закону Кюри. Точки пересечения $\chi^{-1}(T)$ с осью температуры незначительно отклоняются от 0 в обе стороны ($-7 \leq \theta \text{ (K)} \leq 3,4$). Значения эффективных магнитных моментов практически не меняются ($3,6 \leq \mu \text{ (}\mu_B\text{)} \leq 3,9$) и близки к 3,87 μ_B - чистоспиновому значению магнитного момента Cr^{3+} в исследуемом концентрационном и температурном интервале, что указывает на отсутствие обменных взаимодействий в хромсодержащих пирохлорах на основе титаната висмута [184]. Очевидно, распределение хрома в полученных твердых растворах в позициях висмута не способствует такому взаимодействию по причине отсутствия каналов перекрывания орбиталей Cr(III)-O-Cr(III) под углами 180 и 90°.

Хромсодержащие ниобаты висмута структурного типа пирохлора образуются только при большом содержании хрома в $\text{Bi}_{1,34}\text{CrNbO}_{7-\delta}$ [10]. Разбавленные твердые растворы, в которых можно изучать состояние парамагнитных атомов не осложненное кооперативными взаимодействиями, можно получить лишь при условии стабилизации структуры пирохлора с помощью других диамагнитных атомов. С этой целью были синтезированы одновременно магний и хромсодержащие титанаты висмута с варьируемым содержанием этих элементов и исследованы их магнитные свойства [185]. На рис. 6.4 представлены концентрационная зависимость магнитной восприимчивости и температурная зависимость магнитного момента хрома в $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$ при бесконечном разбавлении ($x \rightarrow 0$).

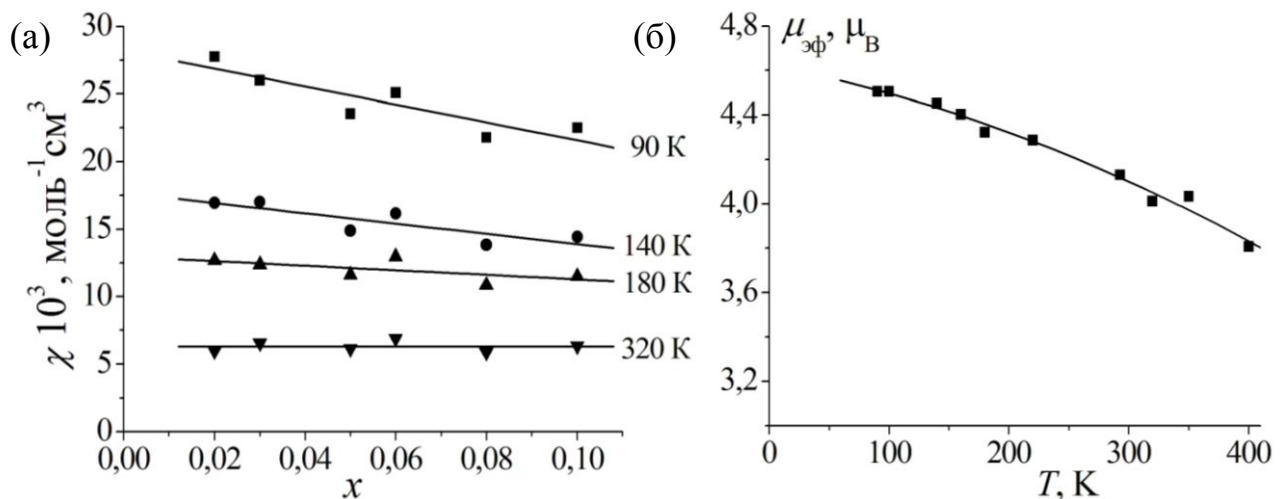


Рис. 6.4. Концентрационная зависимость магнитной восприимчивости (а) и температурная зависимость магнитного момента хрома в $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$ (ФЕ- $\text{Bi}_{1,6}\text{Mg}_{0,8(1-x)}\text{Cr}_{0,8x}\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$) при бесконечном разбавлении ($x \rightarrow 0$) (б).

Магнитная восприимчивость и эффективный магнитный момент уменьшаются с увеличением содержания хрома в твердых растворах. Экстраполяция магнитной восприимчивости на бесконечное разбавление приводит к большим значениям $\mu_{\text{эф}}$ (до $4,7 \mu_B$ при $T \leq 100 \text{ K}$), которое можно объяснить только с позиций образования обменосвязанных димеров с параметром обмена $J = 18 \text{ cm}^{-1}$ и долей $a_2 = 0,48$ рассчитанных изложенным

выше способом. Наличие кластеров с ферромагнитным взаимодействием при бесконечном разбавлении твердого раствора может быть связано с возникновением ферромагнитных обменных корреляций между соседними атомами хрома, расположенными в разных эквивалентных позициях в подрешетках висмута и ниобия, которые нивелируются антиферромагнитным взаимодействием по мере увеличения содержания хрома за счет атомов хрома, распределенных в подрешетке ниобия. В ниобатах висмута, одновременно содержащих хром и магний, атомы этих элементов могут распределяться и в позициях висмута и в позициях ниобия, поскольку устойчивы оба граничных соединения $\text{Bi}_{1,34}\text{CrNbO}_{7,8}$ [10] и $\text{Bi}_2\text{MgNb}_2\text{O}_9$ (ФЕ- $\text{Bi}_{1,6}\text{Mg}_{0,8}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7,8}$) [90]. Вблизи магния образуются дополнительные вакансии, которые могут способствовать кластеризации атомов хрома, так как магний образует более ионные связи с кислородом, что приводит к усилению ковалентности связи ближайшего атома хрома с кислородом и, также, к усилению кластеризации атомов хрома в ниобатах.

Таблица 6.3. Экстраполированные и рассчитанные значения магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента в допированном хромом магнийсодержащем ниобате висмута (пирохлоре), ($J = 18 \text{ см}^{-1}$)

$T, \text{ К}$	$\chi^{\text{экстр}} 10^3, \text{ моль}^{-1} \text{ см}^3$	$\mu_{\text{эксп}}, \mu\text{В}$	$\mu_{\text{теор}}, \mu\text{В}$
90	30,3	4,69	4,72
100	25,4	4,52	4,7
140	17,7	4,47	4,52
160	15,1	4,42	4,48
180	12,9	4,34	4,43
220	10,4	4,30	4,31
293	7,28	4,15	4,23
320	6,88	4,21	4,23
350	6,38	4,24	4,21

Таким образом, в $\text{V}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ атомы хрома в А-позициях (висмута) распределяются по одному, не участвуют в обменных взаимодействиях. В хромсодержащих разбавленных ниобатах висмута $\text{V}_{1,6}\text{Mg}_{0,8(1-x)}\text{Cr}_{0,8x}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7-\delta}$ атомы хрома, имеющие возможность заселять и позиции висмута, и позиции ниобия, проявляют ферромагнитные взаимодействия с обменным параметром $J = 18 \text{ см}^{-1}$ при малых концентрациях хрома (и при бесконечном разбавлении). С ростом содержания хрома в твердых растворах и распределении значительного количества его атомов в позициях ниобия проявляются антиферромагнитные взаимодействия [185].

6.2 Магнитные свойства допированных железом титанатов висмута

6.2.1 Магнитные свойства $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$, структурного типа слоистого перовскита

Магнитное поведение соединений структурного типа слоистого перовскита были изучены на образцах $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($0,03 < x \leq 1,33$). Концентрационная зависимость $\chi(x)$ и зависимость $\mu_{\text{эф}}$ от температуры для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ на бесконечном разбавлении ($x \rightarrow 0$) представлена на рис. 6.5.

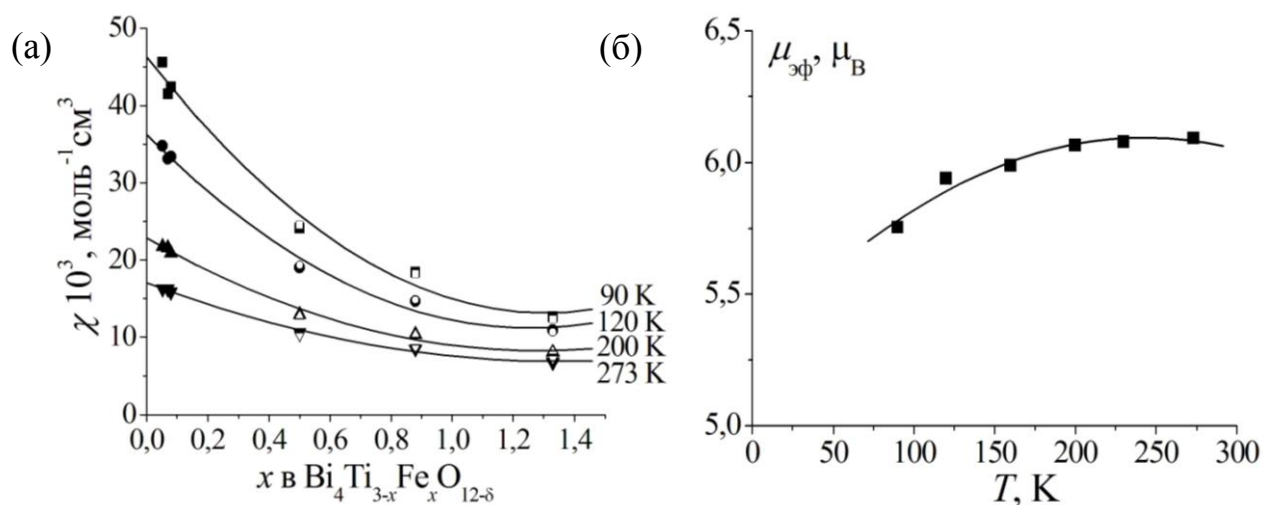


Рис. 6.5. Концентрационная зависимость $\chi(x)$ (а) и зависимость $\mu_{\text{эф}}$ при бесконечном разбавлении ($x \rightarrow 0$) (б) от температуры для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$

Значения магнитного момента при $x < 0,1$ близки величине $5,92 \mu_B$ (чистоспиновому значению для Fe^{3+} , d^5 , ${}^6A_{1g}$) (табл. 6.4). Магнитный момент заметно понижается с ростом концентрации железа в образцах, что проявляется при антиферромагнитном характере обменного взаимодействия. Обратная величина парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости χ^{-1} линейно изменяется с ростом температуры при $T > 100$ К. Для магнитноконцентрированных ($x \geq 0,5$) железосодержащих титанатов висмута со слоистой структурой характерны большие отрицательные величины константы Вейсса, и можно ожидать агрегации парамагнитных атомов. Используя описанный выше подход, были определены параметр обменного взаимодействия и доля димеров $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$. За магнитный момент одиночного атома принимали чистоспиновую величину для d^5 - $5,92 \mu_B$. При расчете

магнитного момента димера использовали формулу (6.8) для $S_1 = S_2 = 5/2$, $g_1 = g_2 = 2$, $x = J_{дйм}/kT$. Полученные из условий наилучшего согласия экспериментальных и рассчитанных значений магнитной восприимчивости раствора (формула 6.10) величины обменного параметра и доли димеров, представлены в табл. 6.4 и на рис. 6.6.

Таблица 6.4. Магнитный момент железа, доля димеров и константа Вейсса (θ) в $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$

x	θ , К	$\mu_{\text{эф}}$, $\mu\text{В}$		$a_2 \pm \Delta(a_2)$ $J = -30 \text{ см}^{-1}$
		180 К	293 К	
0,049	-9	5,90	5,97	-
0,072	-26	5,84	5,98	-
0,08	-16	5,81	5,90	-
0,50	-77	4,51	4,87	$0,55 \pm 0,03$
0,88	-96	4,02	4,39	$0,69 \pm 0,01$
1,33	-135	3,52	3,89	$0,83 \pm 0,03$

Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений магнитной восприимчивости представлено в табл. 6.5.

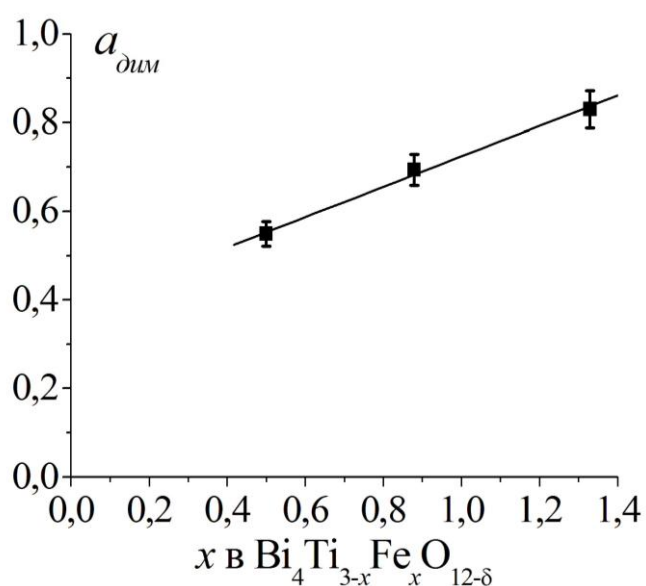


Рис. 6.6. Доля димеров $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ (90-293 К, $J = -30 \text{ см}^{-1}$) в $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$.

Безусловно, при таких больших концентрациях уже могут существовать более крупные агрегаты, образованные, например, из четырех атомов железа (две ферромагнитных пары связанные антиферромагнитно), однако, для понимания процессов кластеризации атомов железа, это, принципиально, ничего не меняет.

Таблица 6.5. Экспериментальные и рассчитанные значения магнитной восприимчивости для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($J = -30\text{см}^{-1}$)

T, К	$a_2 = 0,55 \pm 0,03$ ($x = 0,50$)		$a_2 = 0,69 \pm 0,01$ ($x = 0,88$)		$a_2 = 0,83 \pm 0,03$ ($x = 1,33$)	
	$\chi_{\text{эксп}} 10^3,$ МОЛЬ ⁻¹ СМ ³	$\chi_{\text{теор}} 10^3,$ МОЛЬ ⁻¹ СМ ³	$\chi_{\text{эксп}} 10^3,$ МОЛЬ ⁻¹ СМ ³	$\chi_{\text{теор}} 10^3,$ МОЛЬ ⁻¹ СМ ³	$\chi_{\text{эксп}} 10^3,$ МОЛЬ ⁻¹ СМ ³	$\chi_{\text{теор}} 10^3,$ МОЛЬ ⁻¹ СМ ³
90	24,1	24,5	18,4	18,2	12,6	12,3
100	22,1	22,3	16,9	16,6	12,1	11,5
120	19,0	19,3	14,6	14,8	10,9	10,6
140	16,6	16,8	13,1	13,1	9,75	9,58
160	15,1	15,2	12,0	12,0	9,29	9,09
180	13,9	13,8	11,1	11,1	8,53	8,54
200	12,9	12,7	10,3	10,3	8,05	8,13
220	11,9	11,9	9,68	9,82	7,58	7,89
240	11,5	11,1	9,18	9,28	7,24	7,56

Можно констатировать, что разбавление слоистых железосодержащих титанатов висмута приводит к полной дезагрегации атомов железа, однако с увеличением содержания железа проявляются достаточно сильный антиферромагнитный обмен и кластеризация атомов парамагнетика в виде димеров или более сложных агрегатов, например, тетрамеров вблизи кислородных вакансий. В пользу этого предположения говорит то, что расчетная модель, учитывающая только состояние железа в виде одиночных атомов и димеров, приводит к хорошему согласию с экспериментом, а при $x = 1,3$ (более 40 % замещения) доля димеров приближается к 1.

6.2.2 Магнитные свойства $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ структурного типа пирохлора

Магнитное поведение соединений структурного типа пирохлора было изучено на образцах $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0,095 \leq x \leq 0,42$). Для них зависимости $\chi(x)$ и $\mu(T)_{x \rightarrow 0}$ показаны на рис. 6.7. Изменение χ^{-1} от температуры для $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (пирохлоров) соответствует закону Кюри-Вейсса, с константой Вейсса, принимающей отрицательные значения (табл. 6.6).

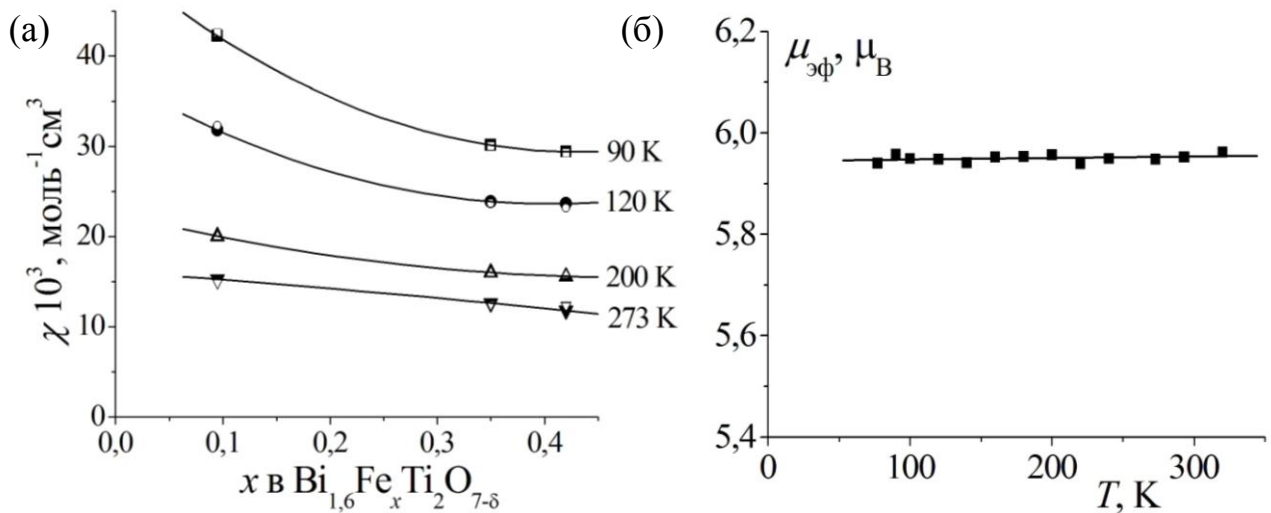


Рис. 6.7. Изотермы магнитной восприимчивости (а) и зависимость магнитного момента атома железа на бесконечном разбавлении от температуры (б) в $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Таблица 6.6. Магнитный момент атома железа, константа Вейсса (θ) и доля димеров в $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$

x	θ , К	$\mu_{\text{эф}}$, μ_{B}			$a_2 \pm \Delta(a_2)$ $J = -17\text{cm}^{-1}$
		77 К	180 К	293 К	
0,095	-16	5,49	5,69	5,81	$0,15 \pm 0,04$
0,35	-51	4,59	4,99	5,29	$0,47 \pm 0,01$
0,42	-40	4,50	4,96	5,13	$0,49 \pm 0,03$

Магнитный момент для соединения с $x = 0,095$ при нагревании увеличивается от $5,49 \mu_{\text{B}}$ (77 К) до $5,84 \mu_{\text{B}}$ (400 К). Для составов с $x = 0,35; 0,42$ магнитный момент заметно ниже, возрастает при нагревании от $4,5 \mu_{\text{B}}$ до $5,4 \mu_{\text{B}}$, что, наряду с характером изменения концентрационной зависимости магнитной

восприимчивости свидетельствует об антиферромагнитном обмене между атомами железа. Определение обменного параметра и доли димеров $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ выполнено в соответствии с рассмотренной ранее моделью для $S_1 = S_2 = 5/2$, $g = 2$. При расчете была получена величина $J = -17\text{см}^{-1}$, что заметно меньше полученных величин обменного параметра в железосодержащих титанатах висмута структурного типа слоистого перовскита. По-видимому, это связано с уменьшением угла обмена в пирохлорах. Доля димеров возрастает с увеличением концентрации железа (табл. 6.7).

Таблица 6.7. Экспериментальные и рассчитанные величины магнитной восприимчивости $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ при $J = -17\text{см}^{-1}$

T, К	$a_2 = 0,14 \pm 0,04$ $x = 0,095$		$a_2 = 0,474 \pm 0,014$ $x = 0,35$		$a_2 = 0,493 \pm 0,024$ $x = 0,42$	
	$\chi_{\text{эксп}} 10^3$, моль ⁻¹ см ³	$\chi_{\text{теор}} 10^3$, моль ⁻¹ см ³	$\chi_{\text{эксп}} 10^3$, моль ⁻¹ см ³	$\chi_{\text{теор}} 10^3$, моль ⁻¹ см ³	$\chi_{\text{эксп}} 10^3$, моль ⁻¹ см ³	$\chi_{\text{теор}} 10^3$, моль ⁻¹ см ³
90	42,2	42,6	30,1	30,0	29,4	29,3
100	37,6	38,5	27,3	27,5	26,8	26,8
120	31,8	32,3	23,9	23,7	23,6	23,2
140	28,0	27,9	20,9	20,9	20,4	20,5
160	24,8	24,6	18,9	18,9	18,8	18,6
180	22,3	22,0	17,1	17,2	17,0	16,9
200	20,0	19,9	16,0	15,9	15,6	15,7
220	18,4	18,2	14,9	14,8	14,4	14,6
240	16,9	16,8	13,8	13,8	13,7	13,7

Результаты исследования магнитных свойств концентрированных ниобатов железа со структурой пирохлора представлены в работе Люфазо с коллегами [88] и показаны в табл. 6.8. Зависимость обратной величины магнитной восприимчивости соединений линейна выше 150 К, точки ее пересечения с температурной осью для ряда образцов и их эффективные

магнитные моменты представлены в табл. 6.8. Для $\text{Bi-Fe-Nb-O}'$ пироксидов проявляется парамагнитное поведение с проявлением антиферромагнитного взаимодействия при низкой температуре и некоторых суперпарамагнитных эффектов, обуславливающих уменьшение моментов по сравнению с чистоспиновой величиной магнитного момента для высокоспинового состояния Fe^{3+} .

Таблица 6.8. Магнитный момент и константа Вейсса для железосодержащих ниобатов висмута [88]

$n(\text{Bi}_2\text{O}_3):n(\text{Fe}_2\text{O}_3):n(\text{Nb}_2\text{O}_5)$	Формула	$\mu_{\text{эф}}, \mu_{\text{В}}$	θ, K
0,4400:0,2700:0,2900	$\text{Bi}_{1,721}\text{Fe}_{1,056}\text{Nb}_{1,134}\text{O}_7$	4,87	-233
0,4350:0,2850:0,2800	$\text{Bi}_{1,711}\text{Fe}_{1,121}\text{Nb}_{1,101}\text{O}_7$	4,91	-278
0,4250:0,2800:0,2950	$\text{Bi}_{1,657}\text{Fe}_{1,092}\text{Nb}_{1,150}\text{O}_7$	5,21	-240
0,4200:0,2950:0,2850	$\text{Bi}_{1,647}\text{Fe}_{1,157}\text{Nb}_{1,118}\text{O}_7$	5,23	-273
0,4200:0,2150:0,3650	$\text{Bi}_{1,576}\text{Fe}_{0,8070}\text{Nb}_{1,370}\text{O}_7$	4,84	-164

Большие отрицательные величины константы Вейсса, коррелирующие с концентрацией железа в соединении [88], свидетельствуют о значительном обменном взаимодействии антиферромагнитного характера между атомами железа в B -позициях в замещенных ниобатах висмута – пироксидов. В этих соединениях атомы железа распределяются в B -позиции в значительно большем количестве по сравнению с пироксидов на основе титаната висмута, антиферромагнитные взаимодействия выражены сильнее.

По сравнению с аналогичным пироксидов на основе ниобата висмута $\text{Bi-M-Nb-O}'$ (M – Mn, Ni, Mg, Co) уникальное по форме фазовое «поле пироксидов» на фазовой диаграмме $\text{Bi-Fe-Nb-O}'$ свидетельствует о том, что в этой системе структура пироксидов толерантна к значительно более низким

концентрациям железа в *A*-позициях и заметно выше будет концентрация вакансий в *A*-позициях. Эти особенности были объяснены присутствием трехвалентного железа, в то время как в других системах катионы *M* присутствуют частично или полностью в двухвалентном состоянии [88].

Таким образом, для железосодержащих титанатов и ниобатов висмута обоих изучаемых видов кристаллических структур, антиферромагнитные обменные взаимодействия реализуются в системах с достаточно высоким уровнем замещения *B*-позиций.

6.3 Магнитные свойства марганецсодержащих титанатов и ниобатов висмута

6.3.1 Магнитные свойства марганецсодержащих титанатов висмута, относящихся к структурному типу пирохлора

Магнитные свойства соединений со структурой пирохлора были изучены на образцах $\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0,016-1,23$). Для марганецсодержащих титанатов висмута пирохлоров $\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ зависимость $\chi^{-1}(T)$ подчиняется закону Кюри-Вейсса с константой Вейсса уменьшающейся до $\theta = -68$ К (при $x = 1,23$) по мере увеличения содержания марганца. Величина $\chi^{\text{пара}}$ растет с разбавлением. Значения эффективного магнитного момента для соединений с малой ($x < 0,1$) концентрацией марганца и для гипотетической ситуации бесконечного разбавления $x \rightarrow 0$ превышает чистоспиновое значение для Mn^{2+} , (d^5 , ${}^6A_{1g}$) равное $5,92 \mu_B$ (рис. 6.8), и $\mu_{\text{эф}} \leq 7,2$ для $x \rightarrow 0$.

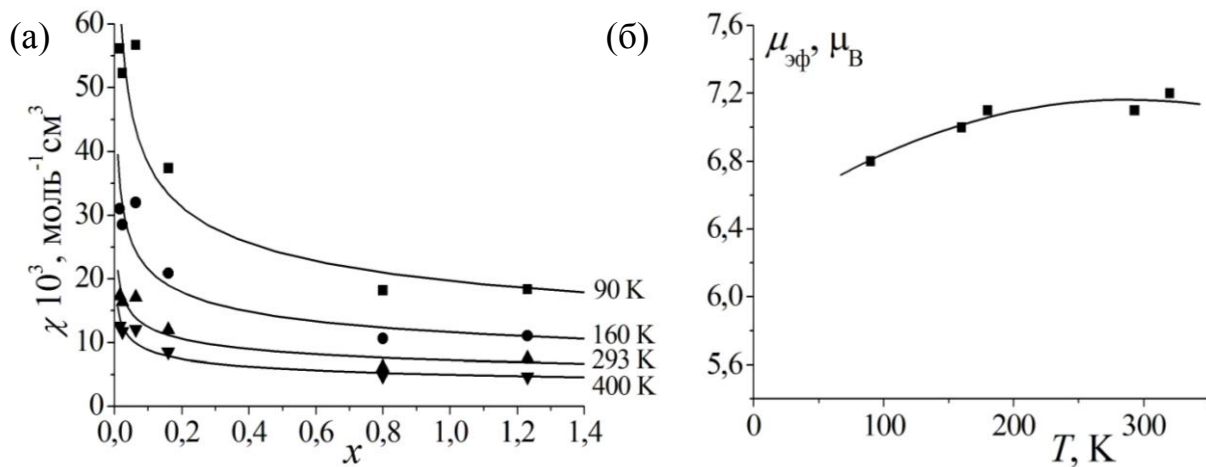


Рис. 6.8. Концентрационная зависимость магнитной восприимчивости (а) и температурная зависимость магнитного момента марганца для $\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_{1,6-x/2}\text{Mn}_x\text{Ti}_{2-x/2}\text{O}_{7-\delta}$ ($x \geq 0,8$) на бесконечном разбавлении ($x \rightarrow 0$) (б).

Для образцов с содержанием марганца $x \geq 0,24$ значения магнитных моментов существенно ниже, несколько возрастают по мере увеличения температуры от $3,5 \mu_B$ (77 К) до $3,8 \mu_B$ ($x = 0,8$) и до $4,5 \mu_B$ ($x = 1,23$) при 400 К, что, наряду со значительными отрицательными величинами константы Вейсса, указывает на антиферромагнитное взаимодействие между атомами марганца в

магнитноконцентрированных растворах. Зависимость $\chi(x)$ типична для разбавления антиферромагнетиков, однако при экстраполяции χ на бесконечное разбавление $\mu_{\text{эф}}$ достигает величины 6,8-7,2 $\mu_{\text{В}}$ и не зависит от температуры. Объяснить этот факт с позиций одиночных атомов марганца затруднительно. Можно предположить, что в сильно разбавленных соединениях образуются некие ферромагнитно-связанные агрегаты, возможно димеры, которые с ростом концентрации марганца в соединении укрупняются и взаимодействуют антиферромагнитно. Появление ферромагнитной составляющей обменного взаимодействия в атомах с основным состоянием ${}^6A_{1g}$ можно объяснить только значительным отклонением угла обмена от 180° . Если считать, что при бесконечном разбавлении атомы марганца агрегированы и образуют димеры ($S_1=S_2=5/2$), то доля и параметр обменного взаимодействия для соединений с малым содержанием марганца, включая бесконечное разбавление ($x \rightarrow 0$), принципиально отличаются от этих характеристик для соединений с большой концентрацией марганца (табл. 6.9, рис. 6.8).

Таблица 6.9. Результаты экстраполяции концентрационной зависимости магнитной восприимчивости и магнитного момента $\text{Bi}_{1,6-x/2}\text{Mn}_x\text{Ti}_{2-x/2}\text{O}_{7-\delta}$

T, K	$\chi_{(x \rightarrow 0)}^{\text{пара}} 10^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^3$	$\mu_{\text{эф}}, \mu_{\text{В}}$
90	64,2	6,8
160	38,3	7,0
180	35,0	7,1
293	21,5	7,1
320	20,3	7,2

В соединениях с содержанием марганца ($x > 0,4$) его атомы распределены в обеих катионных позициях: висмута и титана. Увеличение доли парамагнитных атомов в подрешетке титана, в которой октаэдры TiO_6 соединены вершинами, обеспечивает антиферромагнитное взаимодействие $\text{Mn}^{2+}-\text{O}-\text{Mn}^{2+}$. В составах с содержанием марганца ($x < 0,4$) его атомы

распределены в позициях висмута в подрешетке $\text{Bi}_4\text{O}'$. Ферромагнитный обмен может возникнуть между соседними атомами, располагающимися в разных позициях. Подрешетка висмута в структуре типа пирохлора относится к геометрически фрустрированным решеткам и косвенный обмен в подрешетке $\text{Bi}_4\text{O}'$ не реализуется [206, 208]. Это было показано в исследованиях последних лет, посвященных группе соединений с новым типом спинового упорядочения, так называемым «спин замороженным» (spin ice) состоянием [205-207, 208]. В титанатах редкоземельных элементов со структурой типа пирохлора $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ атомы гольмия и диспрозия занимают те же позиции, что и висмут в $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и не участвуют в обменных взаимодействиях ближнего порядка, но, по мнению авторов, вероятно возникновение слабого ферромагнитного вклада обусловленного дальним порядком. Результаты расчетов в предположении образования возможных ферромагнитных димеров в $\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ с оптимальными параметрами обмена представлены в табл. 6.10. Доля ферромагнитных димеров в бесконечно разбавленном растворе и в $\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_{0,016}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ одинакова. Ферромагнитное взаимодействие, вероятно, сохраняется и в других, более концентрированных составах (рис. 6.9). С учетом этого обстоятельства была определена доля антиферромагнитных агрегатов (в первом приближении – димеров) для более концентрированных по марганцу образцов. Результаты представлены в табл. 6.10-6.12.

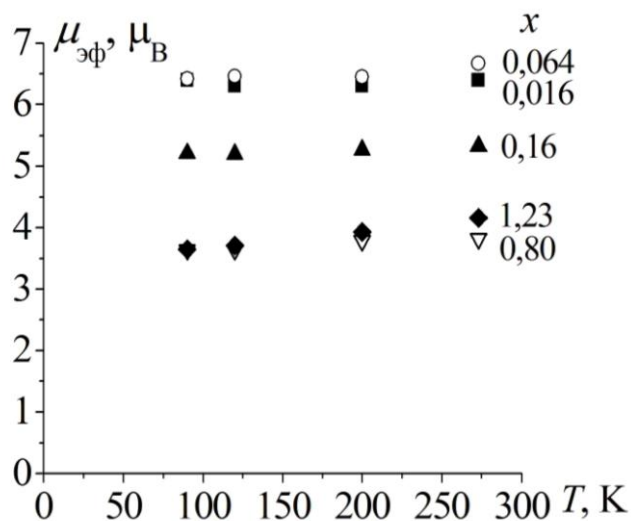


Рис. 6.9. Магнитный момент для $\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_{1,6-x/2}\text{Mn}_x\text{Ti}_{2-x/2}\text{O}_{7-\delta}$ ($x \geq 0,8$).

Таблица 6.10. Значения экспериментальной и рассчитанной магнитной восприимчивости $\text{Vi}_{1,6}\text{Mn}_{0,016}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (обменный параметр $J = 30\text{см}^{-1}$, доля ферромагнитных димеров $a_2 = 0,2$)

T, K	$x = 0,016, a_2 = 0,20 \pm 0,05$	
	$\chi_{\text{эксп}} 10^3, \text{МОЛЬ}^{-1}\text{СМ}^3$	$\chi_{\text{теор}} 10^3, \text{МОЛЬ}^{-1}\text{СМ}^3$
77	65,5	64,9
90	56,1	55,4
100	49,6	49,9
120	40,8	41,5
140	35,0	35,6
160	30,9	31,1
180	28,2	27,6
200	24,8	24,8
220	22,4	22,4
260	18,9	18,9
273	18,9	17,9

Таблица 6.11. Доли димеров в $\text{Vi}_{1,6}\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x \leq 0,4$) и $\text{Vi}_{1,6-x/2}\text{Mn}_x\text{Ti}_{2-x/2}\text{O}_{7-\delta}$ ($x \geq 0,8$)

x	$a_2^{(\text{ФМ})} \pm (a_2)$ $J = 30 \text{ см}^{-1}$	$a_2^{(\text{аФМ})} \pm \Delta(a_2)$ $J = -40 \text{ см}^{-1}$
$x \rightarrow 0$	$0,23 \pm 0,07$	-
0,016	$0,20 \pm 0,05$	-
0,024	$0,20 \pm 0,05$	0,146
0,16	$0,20 \pm 0,05$	$0,50 \pm 0,05$
0,80	$0,20 \pm 0,05$	$0,80 \pm 0,10$
1,23	$0,20 \pm 0,05$	$0,80 \pm 0,04$

Таблица 6.12. Значения экспериментальной и теоретической χ для $\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ при $a_2^{(\text{фм})} = 0,2$ ($J = 30 \text{ см}^{-1}$) и $J = -40 \text{ см}^{-1}$ для $a_2^{(\text{афм})}$

$T, \text{ К}$	$x = 0,16,$ $a_2^{(\text{афм})} = 0,50 \pm 0,05$		$x = 0,80,$ $a_2^{(\text{афм})} = 0,8 \pm 0,10$		$x = 1,23,$ $a_2^{(\text{афм})} = 0,8 \pm 0,04$	
	$\chi_{\text{экс}} 10^3,$ МОЛЬ ⁻¹ СМ ³	$\chi_{\text{теор}} 10^3,$ МОЛЬ ⁻¹ СМ ³	$\chi_{\text{экс}} 10^3,$ МОЛЬ ⁻¹ СМ ³	$\chi_{\text{теор}} 10^3,$ МОЛЬ ⁻¹ СМ ³	$\chi_{\text{экс}} 10^3,$ МОЛЬ ⁻¹ СМ ³	$\chi_{\text{теор}} 10^3,$ МОЛЬ ⁻¹ СМ ³
77	43,3	42,3	20,9	18,2	19,9	18,6
90	37,4	36,4	18,2	16,1	17,1	16,4
100	32,7	32,9	16,3	14,9	16,0	15,1
120	27,9	27,7	13,7	13,4	13,3	13,6
140	22,9	23,9	11,9	11,9	11,8	12,0
160	20,9	21,2	10,6	11,0	10,8	11,2
180	19,4	18,9	9,78	10,2	10,4	10,3
200	17,2	17,2	8,90	9,57	9,38	9,68
220	15,7	15,8	8,14	9,15	9,02	9,25

Для $\text{Bi}_{1,6}\text{Ti}_2\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{7-\delta}$ были проведены исследования намагниченности от 4 К до 300 К в полях 0-5000 эрстед. Полученные из этих измерений данные хорошо согласуются с данными, полученными в интервале 77-400 К по методу Фарадея в лаборатории магнетохимии СПбГУ. Ферромагнитный вклад при низких температурах подтверждается нелинейной зависимостью от поля намагниченности $\text{Bi}_{1,6}\text{Ti}_2\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{7-\delta}$ при 4 К (рис. 6.10). При нагревании до комнатной температуры этот небольшой по величине ферромагнитный вклад практически исчезает. В соединениях с большим содержанием марганца антиферромагнитное взаимодействие распространяется на всю решетку и становится кооперативным.

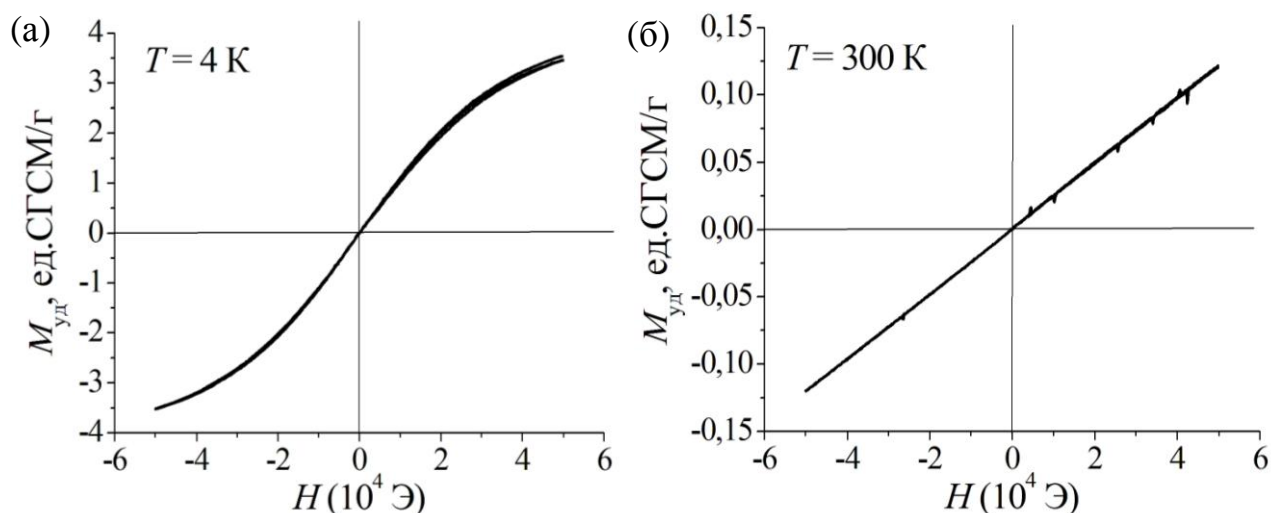


Рис. 6.10. Зависимость удельной намагниченности $Bi_{1,6}Ti_2Mn_{0,1}O_{7-\delta}$ от поля при 4 (а) и 300 (б) К.

Таким образом, ферромагнитно связанные агрегаты, в некотором количестве возникающие между соседними атомами расположенными в позициях висмута и титана, могут являться причиной завышения величины эффективного магнитного момента по сравнению с чистоспиновым значением для марганецсодержащих титанатов висмута структурного типа пирохлора. С ростом содержания марганца магнитная восприимчивость уменьшается вследствие проявления антиферромагнитного обменного взаимодействия при содержании марганца в подрешетке титана ($x \geq 0,16$), в марганецсодержащих титанатах висмута структурного типа пирохлора появляются антиферромагнитно-связанные агрегаты ($J = -40 \text{ см}^{-1}$; a_2 от 0,5 до 0,8).

6.3.2 Магнитные свойства разбавленных марганецсодержащих ниобатов висмута структурного типа пирохлора

Магнитные свойства разбавленных марганецсодержащих ниобатов висмута структурного типа пирохлора были изучены для $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0,01-0,2$). Содержащие в качестве заместителя один марганец, ниобаты висмута со структурой пирохлора образуются только для составов со значительным его количеством (≥ 30 % замещения катионных позиций в пирохлоре) [87]. В табл. 6.13 приведены результаты недавнего исследования концентрированных по марганцу пирохлоров на основе ниобата висмута. Они являются парамагнетиками, проявляют слабые кооперативные взаимодействия антиферромагнитного типа. Заниженные по сравнению с чистоспиновыми значениями величины эффективного магнитного момента авторы объясняют возможным сосуществованием Mn^{2+} и Mn^{3+} , занимающим разные катионные позиции (висмута – *A* и титана – *B*). В таблице 6.13 указаны рассчитанные значения магнитного момента для предполагаемых соотношений Mn^{2+} и Mn^{3+} , представленных в таблице исходя из данных структурного анализа по данным нейтронографии [87]. С нашей точки зрения основной причиной пониженной величины магнитного момента в этом случае является сильный антиферромагнитный обмен. В пирохлоре $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ [189] наблюдались близкие величины константы Вейсса (-33 К), Mn^{2+} , занимающий *A*-позиции проявляет несколько заниженный по сравнению с чистоспиновым для $\text{Mn}^{2+}(d^5, 5,92 \mu_B)$ эффективный момент ($5,76 \mu_B$), который, однако, значительно выше, чем в случае пирохлоров на основе ниобата висмута.

Таблица 6.13. Эффективные и расчетные величины магнитного момента и константы Вейсса для марганецсодержащих ниобатов висмута – пирохлоров [87]

$n(\text{Bi}_2\text{O}_3):n(\text{Mn}_2\text{O}_3):n(\text{Nb}_2\text{O}_5)$	Формула	$\mu_{\text{эф}}, \mu_B$	θ, K	$\mu_{\text{расч}}, \mu_B$
0,3600:0,3200:0,3200	$\text{Bi}_{1,44}\text{Mn}^{2+}_{0,56}\text{Mn}^{3+}_{0,72}\text{Nb}_{1,28}\text{O}_7$	4,94	-34	5,37
0,4000:0,3000:0,3000	$\text{Bi}_{1,60}\text{Mn}^{2+}_{0,40}\text{Mn}^{3+}_{0,8}\text{Nb}_{1,2}\text{O}_7$	4,95	-35	5,26

В качестве магниторазбавленных твердых растворов нами были исследованы системы $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$ (ф.е. – $\text{Bi}_2\text{Mg}_{0,8-x}\text{Mn}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$) и $\text{Bi}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$ (ф.е. – $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,8-x}\text{Mn}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$). Магнитная восприимчивость марганец- и магнийсодержащего ниобата висмута практически не зависит от разбавления. Эффективный магнитный момент для соединений с $x \leq 0,04$ равен $5,3 \mu_{\text{B}}$ ($5,2 \mu_{\text{B}}$ при экстраполяции $\chi_{(x \rightarrow 0)}$), не зависит от температуры (рис. 6.11), и практически не зависит от концентрации.

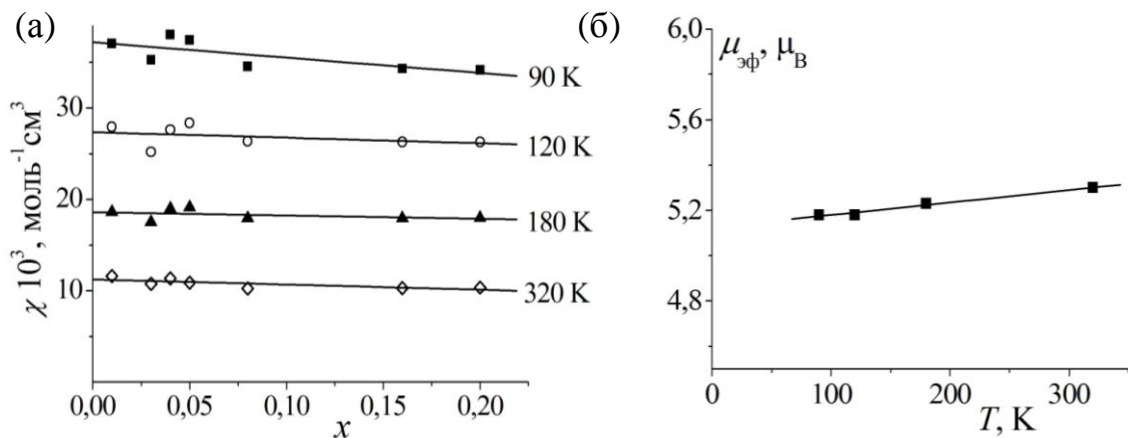


Рис. 6.11. Концентрационные и температурные зависимости магнитной восприимчивости (а) и магнитного момента марганца в $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$ (ф.е. – $\text{Bi}_{1,6}\text{Mg}_{0,8-0,8x}\text{Mn}_{0,8x}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7-\delta}$) на бесконечном разбавлении ($x \rightarrow 0$) (б).

Для соединений с большим содержанием марганца эффективный магнитный момент слабо возрастает с ростом температуры от 77 до 350 К, обнаруживая слабое антиферромагнитное взаимодействие. Можно считать, что одиночные атомы марганца Mn^{2+} начинают испытывать антиферромагнитные взаимодействия по мере увеличения содержания марганца в соединениях и, соответственно, в позициях ниобия (В-позициях).

Пониженное экспериментальное значение эффективного магнитного момента в марганец- и магнийсодержащих твердых растворах ниобата висмута со структурой типа пирохлора коррелирует с величиной, полученной в допущении присутствия марганца Mn^{2+} и Mn^{3+} в количестве 0,41 и 0,59 мольных долей, соответственно. В марганецсодержащих ниобатах висмута

структурного типа пирохлора марганец присутствует в виде Mn^{2+} и Mn^{3+} соответственно долям 0,33-0,40 и 0,67 - 0,60, (табл. 6.14) [87].

В цинксодержащих ниобатах висмута со структурой типа пирохлора, дополнительно допированных марганцем, $\mu_{эф}$ практически не зависит от температуры и концентрации марганца при малом содержании марганца ($x \leq 0,2$). Его величина, полученная при экстраполяции $\chi_{x \rightarrow 0}$ (4,75 μ_B), существенно ниже чистоспинового значения для Mn^{2+} (5,92 μ_B), ниже чем для Mn^{3+} (4,90 μ_B) и выше, чем Mn^{4+} (3,87 μ_B) (табл. 6.14, рис. 6.12).

Таблица 6.14. Эффективный магнитный момент атомов марганца в $Bi_2Zn_{1-x}Mn_xNb_2O_{7-\delta}$ (экстраполяция χ на бесконечное разбавление)

T, K	$\mu_{эф}, \mu_B$ (из $\chi_{x \rightarrow 0}$)
90	4,74
120	4,75
180	4,77
320	4,78

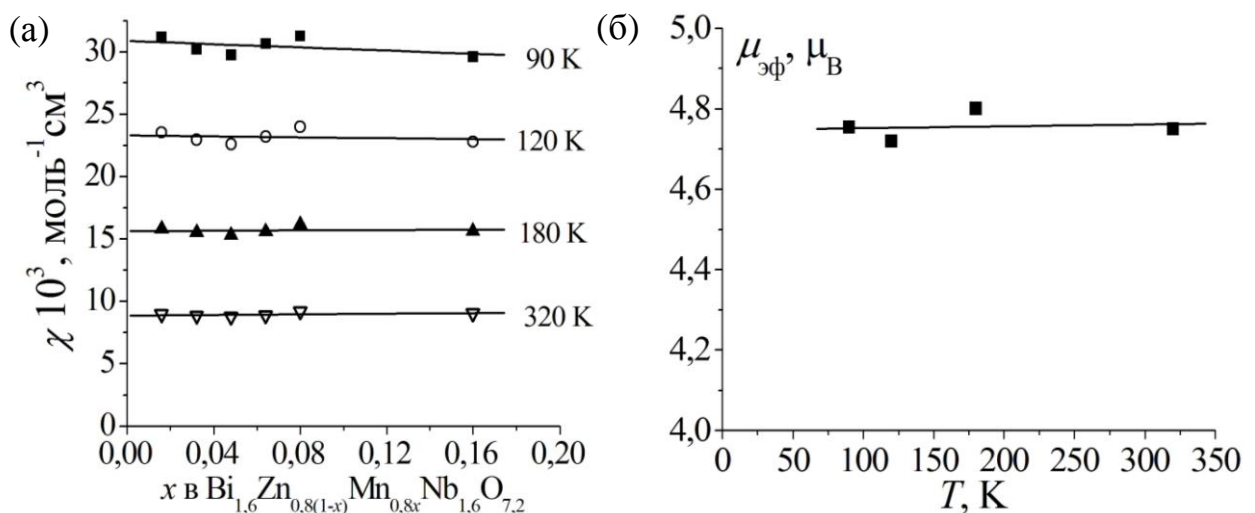


Рис. 6.12. Концентрационная зависимость парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости (а) и температурные зависимости магнитного момента атома марганца для $Bi_2Zn_{1-x}Mn_xNb_2O_{7-\delta}$ ($Bi_{1,6}Zn_{0,8-x}Mn_xNb_{1,6}O_{7,2}$) на бесконечном разбавлении ($x \rightarrow 0$) (б).

Подобная ситуация может быть объяснена сосуществованием атомов марганца в разных степенях окисления – Mn^{2+} и Mn^{4+} в долях 0,43 и 0,57 или Mn^{3+} и Mn^{4+} в долях 0,85 и 0,15. Следует отметить, магний и цинк как доминирующие заместители оказывают разное влияние на распределение и состояние окисления атомов марганца в замещенных ниобатах висмута структурного типа пирохлора, что и проявляется в магнитных характеристиках соответствующих соединений.

6.3.3 Магнитные свойства $\text{Bi}_4\text{Mn}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{BaMn}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_9$, относящихся к структурному типу слоистого перовскита

Магнитное поведение марганца в ниобате $\text{Bi}_2\text{BaMn}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_9$ со структурой типа слоистого перовскита было изучено ранее [187]. На рис. 6.13 представлены концентрационная зависимость $\chi^{\text{пара}}(\text{Mn})$ и зависимости магнитного момента твердых растворов $\text{Bi}_2\text{BaMn}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_9$ от температуры на бесконечном разбавлении ($x \rightarrow 0$). Концентрационная зависимость магнитной восприимчивости от содержания марганца в твердом растворе характеризуется наличием максимума в области $x = 0,06$. χ , моль⁻¹см³

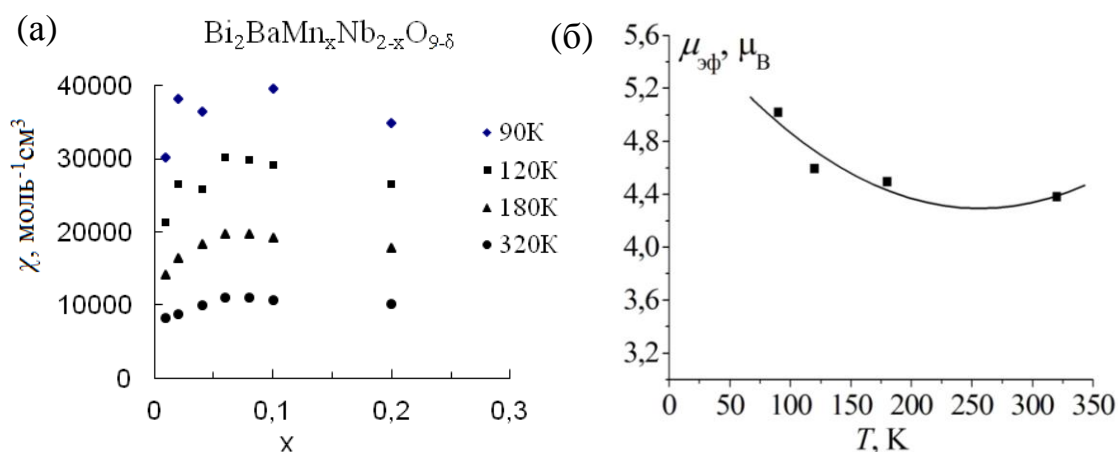


Рис. 6.13. Концентрационная зависимость $\chi^{\text{пара}}(\text{Mn})$ (а) и зависимости магнитного момента $\text{Bi}_2\text{BaMn}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_9$ от температуры на бесконечном разбавлении ($x \rightarrow 0$) (б).

Следует отметить, что изотермы подобного вида были ранее получены для твердых растворов $\text{LaMn}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ [182]. Магнитный момент одиночного атома марганца, полученный при экстраполяции величины магнитной восприимчивости на предельное разбавление, равен $5,54 \mu_B$ (77 К) и $5,46 \mu_B$ (293К). Возможные валентные состояния марганца в этих твердых растворах характеризуются орбитально невырожденными или дважды вырожденными основными состояниями ${}^6A_{1g}$ [Mn(II)], 5E_g [Mn(III)], ${}^4A_{2g}$ [Mn(IV)]. Экстраполяционные значения магнитного момента $\mu_{\text{эф}}$, соответственно, выше чистоспиновых значений для Mn(III) и Mn(IV), равных $4,9$ и $3,87 \mu_B$ и ниже,

чем для $5,92 \mu_B$ Mn(II). Доли Mn(III) или Mn(IV), возможно присутствующих в бесконечно разбавленном твердом растворе наряду с Mn(II), можно оценить как 0,3 и 0,2 соответственно. Незначительное уменьшение величины эффективного магнитного момента для бесконечно разбавленного раствора с ростом температуры может быть связано с искажениями октаэдров, содержащих атомы марганца, приводит к расщеплению терма (5E_g) в нулевом поле [176]. Наличие атомов марганца в разных валентных состояниях может обуславливать ферромагнитные обменные взаимодействия в малых агрегатах разбавленных растворов и, соответственно, немонотонность магнитной восприимчивости с разбавлением.

Для марганецсодержащих твердых растворов титанатов висмута $\text{Bi}_4\text{Mn}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-\delta}$ со структурой слоистого перовскита на рис. 6.14 представлены температурные зависимости магнитного момента $\mu_{\text{эф}}(\text{Mn})$ в твердых растворах $\text{Bi}_4\text{Mn}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-\delta}$ от концентрации и на бесконечном разбавлении ($x \rightarrow 0$) и концентрационная зависимость магнитной восприимчивости.

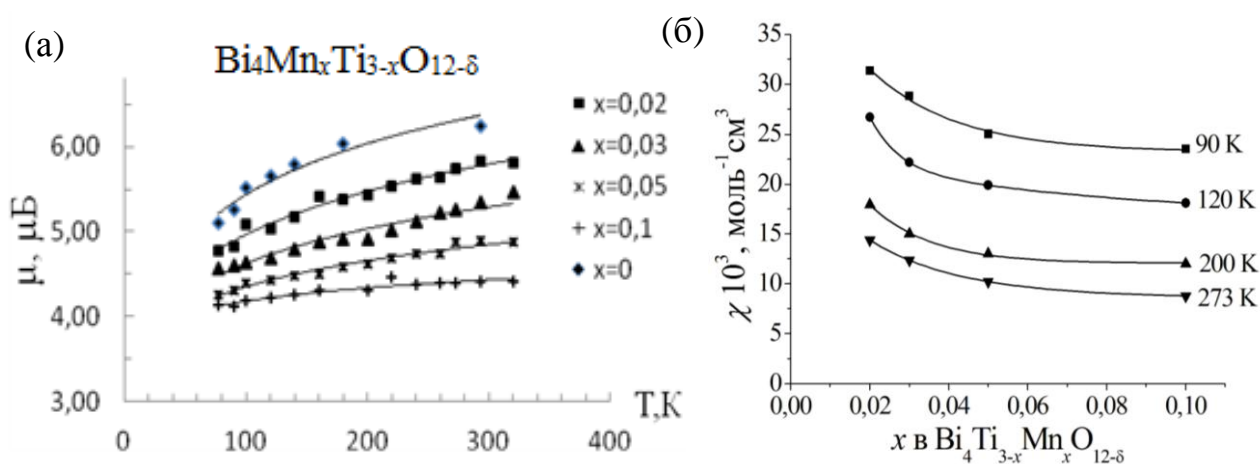


Рис. 6.14. Температурная зависимость $\mu_{\text{эф}}(\text{Mn})$ в $\text{Bi}_4\text{Mn}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-\delta}$ и на бесконечном разбавлении ($x \rightarrow 0$) (а) и концентрационная зависимость χ (б).

В табл. 6.15 даны величины магнитного момента атома марганца для бесконечного разбавления, полученные в результате экстраполяции концентрационной зависимости магнитной восприимчивости $\chi^{\text{пара}}(\text{Mn}) - x$.

Таблица 6.15. Эффективный магнитный момент атомов марганца в $\text{Bi}_4\text{Mn}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-\delta}$ в условиях предельного разбавления ($x \rightarrow 0$)

T , К	$\chi^{\text{пара}}(\text{Mn})$, моль ⁻¹ см ³	$\mu_{\text{эф}}$, $\mu_{\text{В}}$
90	0,036	5,11
100	0,034	5,24
120	0,031	5,51
140	0,028	5,66
160	0,026	5,79
200	0,020	6,04
240	0,080	6,25
320	0,017	6,62

Величина магнитного момента марганца как в синтезированных твердых растворах, так и экстраполированного на бесконечное разбавление, заметно возрастает с увеличением температуры. Кроме того, наблюдается уменьшение магнитного момента в твердых растворах с увеличением содержания марганца. Такое магнитное поведение твердых растворов указывает на присутствие антиферромагнитного обмена даже при бесконечном разбавлении.

По данным NEXAFS спектров $\text{Bi}_4\text{Mn}_{0,5}\text{Ti}_{2,5}\text{O}_{12-\delta}$, представленным в главе 5, марганец в твердых растворах титанатов висмута со структурой типа слоистого перовскита находится в основном в виде Mn(III) и Mn(IV), которым соответствуют чистоспиновые значения эффективного магнитного момента 4,9 $\mu_{\text{В}}$ и 3,87 $\mu_{\text{В}}$.

Температурные и концентрационные зависимости магнитного момента разбавленных твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Mn}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-\delta}$ (рис. 6.14) указывают на антиферромагнитное обменное взаимодействие между парамагнитными атомами и, как этого следовало ожидать, в структуре, содержащей перовскитовые слои. Однако величины магнитного момента в наиболее разбавленных по марганцу растворах и для бесконечно разбавленного раствора

явно превышают значения магнитного момента для Mn(IV) и тем более совокупности Mn(III) и Mn(IV), даже без учета антиферромагнитного взаимодействия между ними. Объяснить подобное поведение можно двумя способами. В первом варианте можно предположить присутствие Mn(II) с $\mu_{\text{эф}}(\text{Mn}) = 5,92 \mu_{\text{В}}$ в значительных количествах ($> 40 \%$), что не подтверждается NEXAFS спектроскопией. Второй причиной повышенного значения магнитного момента может быть образование ферромагнитно связанных агрегатов (кластеров) между соседними Mn(III) и Mn(IV).

Для $\text{Vi}_4\text{Mn}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-\delta}$ были проведены исследования намагниченности от 4 до 300 К в полях 0-5000 эрстед. На рис. 6.15 представлены температурные зависимости парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости и ее обратной величины в полях при 3 и 5 кЭ. При 220 К происходит изменение хода зависимости $1/\chi^{\text{пара}}(\text{Mn})$ от температуры при обоих значениях поля, что может свидетельствовать о магнитном фазовом переходе с $T_c = 220$ К.

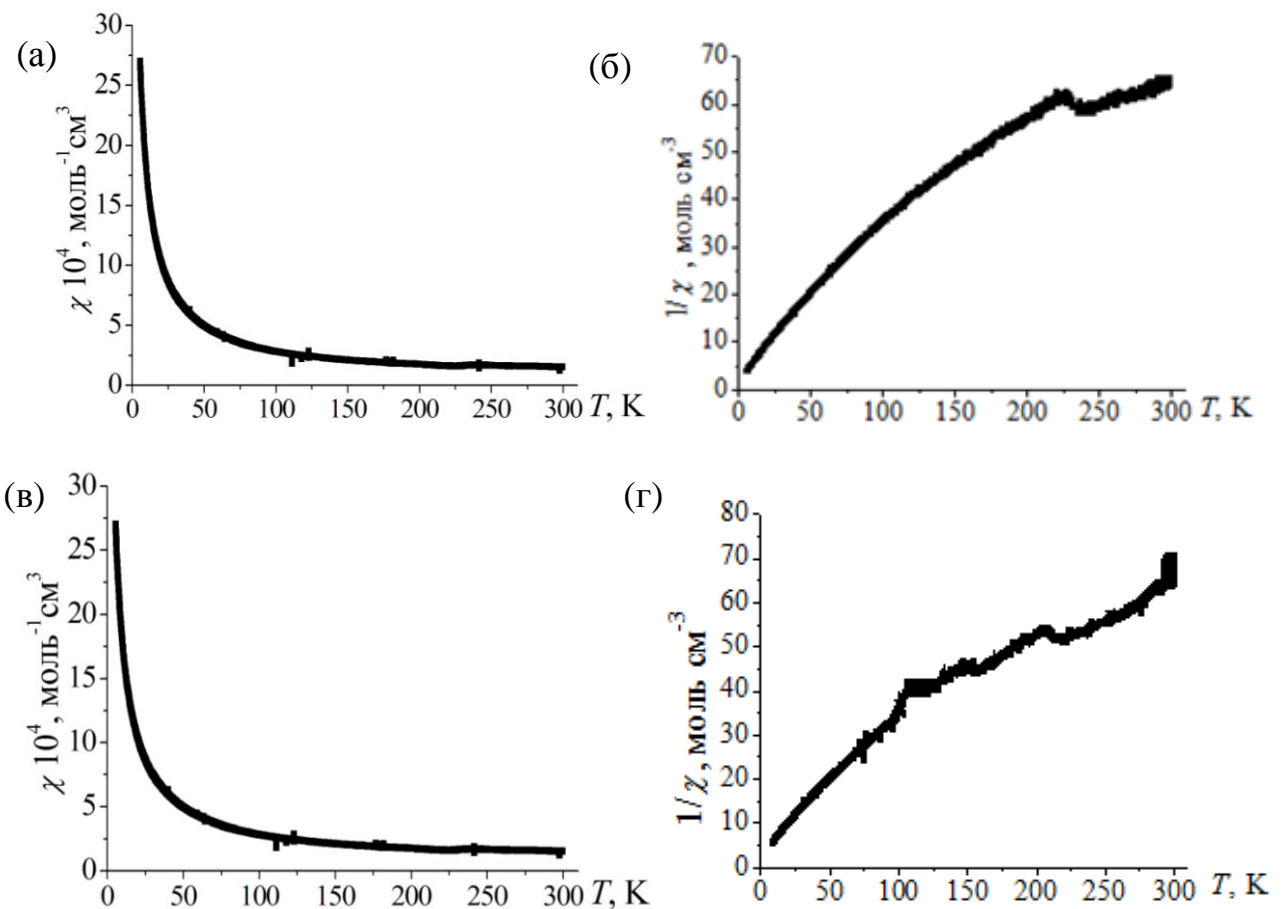


Рис. 6.15. Температурная зависимость магнитной восприимчивости (а, в) и ее обратной величины (б, г) для $\text{Vi}_4\text{Ti}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_{12-\delta}$ при 3 (а, б) и 5 (в, г) Тл.

Нелинейная зависимость намагниченности и проявляющийся гистерезис в изменении магнитной восприимчивости от поля $\text{Vi}_4\text{Ti}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_{12-\delta}$ при 4 К (рис. 6.16) указывают на ферромагнитное упорядочение при низких температурах. Этот небольшой по величине ферромагнитный эффект, заметно меньший (если судить по величине удельной намагниченности) по сравнению с эффектом в марганецсодержащем титанате висмута со структурой типа пирохлора, практически исчезает при нагревании соединений до комнатной температуры. Тогда становится заметным антиферромагнитное взаимодействие, приводящее к уменьшению эффективного магнитного момента (и к его росту с увеличением температуры рис. 6.15).

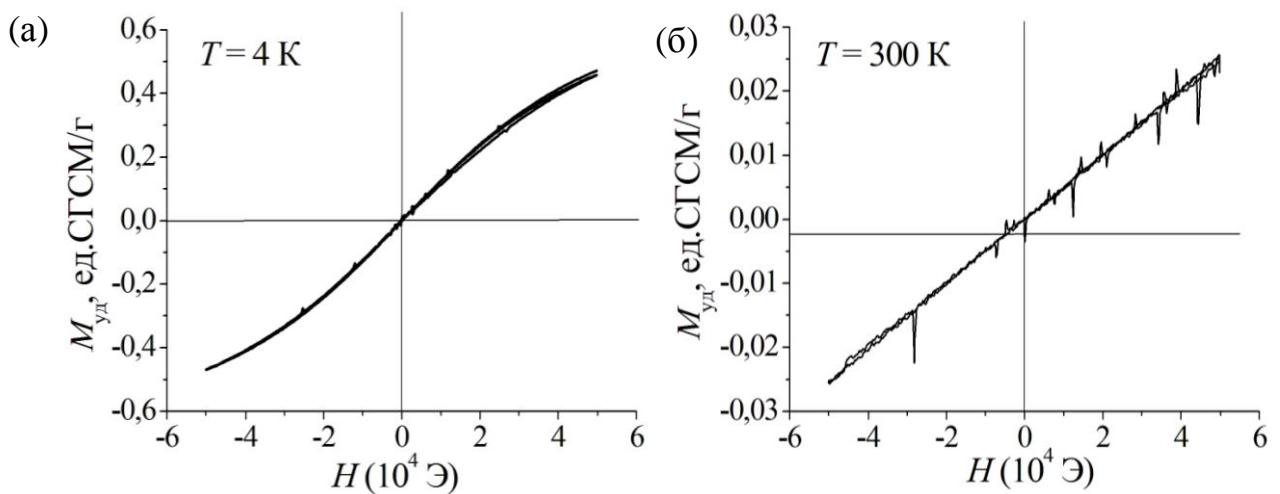


Рис. 6.16. Зависимость намагниченности (а, б) $\text{Vi}_4\text{Ti}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_{12-\delta}$ от напряженности магнитного поля при 4 (а) и 300 К (б).

Таким образом, в марганецсодержащих титанатах со слоистой перовскитоподобной структурой реализуются два типа обменного взаимодействия между атомами марганца – ферромагнитный и антиферромагнитный косвенный 180° обмен, что обусловлено присутствием марганца в разновалентном состоянии Mn(IV) и Mn(III) .

6.4 Магнитные свойства медьсодержащих титанатов и ниобатов висмута

6.4.1 Магнитные свойства медьсодержащих титанатов висмута, относящихся к структурному типу пироклора

Магнитные свойства соединений со структурой пироклора были изучены на образцах $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0,1-0,5$). Концентрационные и температурные зависимости парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости ($\chi^{\text{пара}}$), эффективного магнитного момента меди ($\mu_{\text{эф}}$) для твердых растворов при бесконечном разбавлении представлены на рис. 6.17.

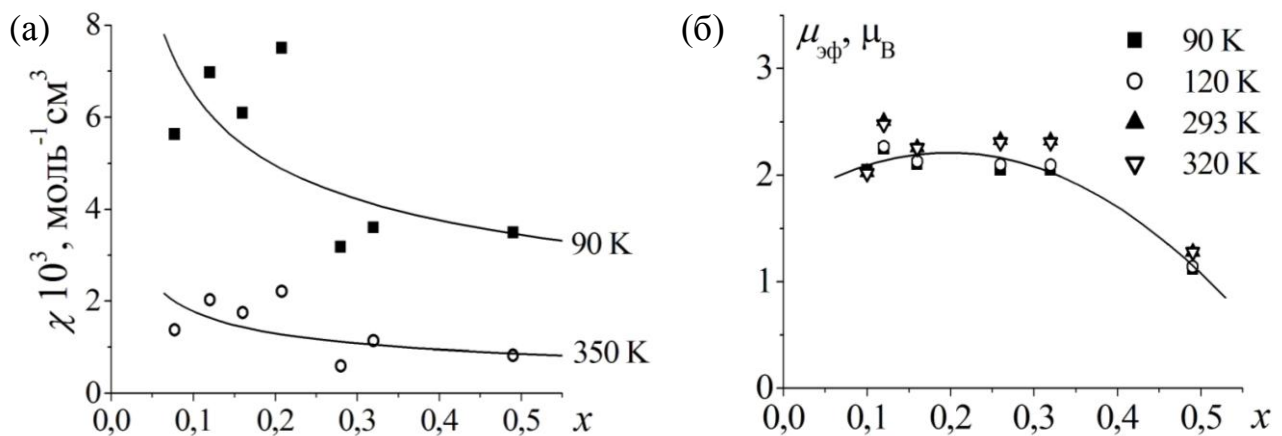


Рис. 6.17. Концентрационные и температурные зависимости $\chi^{\text{пара}}$ (а) и $\mu_{\text{эф}}$ меди в $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (б).

Для $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ структурного типа пироклора зависимость $\chi^{-1}(T)$ подчиняется закону Кюри-Вейсса с отрицательными значениями константы Вейсса, которые возрастают с уменьшением содержания меди от $\theta = -56$ ($x = 0,49$) до $\theta = -13$ К ($x = 0,12$). Значения эффективного магнитного момента для образцов с содержанием меди $x \leq 0,32$ незначительно превышают чистоспиновую величину для Cu^{2+} (d^9 , 2E_g), слабо (и немонотонно) зависят от температуры. Экспериментальные значения эффективного магнитного момента для соединений Cu^{2+} (d^9) обычно бывают несколько завышены и соответствуют

1,9-2,2 μ_B [176]. Для твердых растворов с содержанием меди $x = 0,49$, в которых не менее одной трети ($> 30\%$) атомов меди распределяются в B -позициях структуры пирохлора, проявляются антиферромагнитные обменные взаимодействия ($\theta = -56$ К), с увеличением температуры $\mu_{\text{эф}}$ увеличивается от 1,1 μ_B (77 К) до 1,3 (400 К). Заниженное по сравнению с чистоспиновым (1,73 μ_B) значение эффективного магнитного момента в медьсодержащих титанатах висмута со структурой типа пирохлора, обусловлено косвенным антиферромагнитным обменом атомов меди в позициях титана (рис.6.17б).

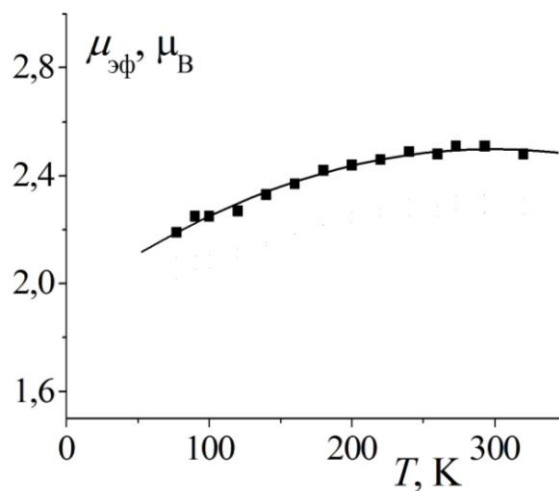


Рис.6.18 Температурная зависимость $\mu_{\text{эф}}$ меди в $\text{Vi}_{1,6}\text{Cu}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ при бесконечном разбавлении ($x \rightarrow 0$).

Экстраполяцию $\chi^{\text{пара}}$ на предельное разбавление ($x \rightarrow 0$) для этих соединений корректно выполнить не удастся из-за большого разброса точек на концентрационной зависимости $\chi^{\text{пара}}(x)$ (рис. 6.17а), обусловленного малыми значениями магнитной восприимчивости. Весьма приблизительные оценки, которые можно сделать, приводят к величинам $\mu_{\text{эф}}(x \rightarrow 0) \approx 2,2-2,4 \mu_B$ (рис. 6.18) во всем интервале температур, что следует, в пределах погрешностей эксперимента, отнести к состоянию меди в виде одиночных атомов в подрешетке висмута.

6.4.2 Магнитные свойства медьсодержащих ниобатов висмута, относящихся к структурному типу пирохлора

Магнитные свойства замещенных ниобатов висмута структурного типа пирохлора были изучены ранее в системах $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0,01-1$; $\text{Bi}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0,01-1$) [180]. Выполнено исследование магнитных свойств медьсодержащих ниобатов висмута со структурой типа пирохлора концентрированного по меди – $\text{Bi}_2\text{CuNb}_2\text{O}_9$ (в виде приведенном к формульной единице пирохлора – $\text{Bi}_{1,55}\text{Cu}_{0,78}\text{Nb}_{1,55}\text{O}_7$) и в разбавленных твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$. Температурные зависимости магнитной восприимчивости подчиняются закону Кюри-Вейсса с константой Вейсса (-80 К) для $\text{Bi}_2\text{CuNb}_2\text{O}_9$. На рис. 6.19 представлены зависимости магнитной восприимчивости медьсодержащих ниобатов висмута структурного типа пирохлоров от содержания меди и зависимость эффективного магнитного момента меди от температуры в медьсодержащем ниобате висмута и в бесконечно разбавленных по меди цинк- и магнийсодержащих твердых растворах.

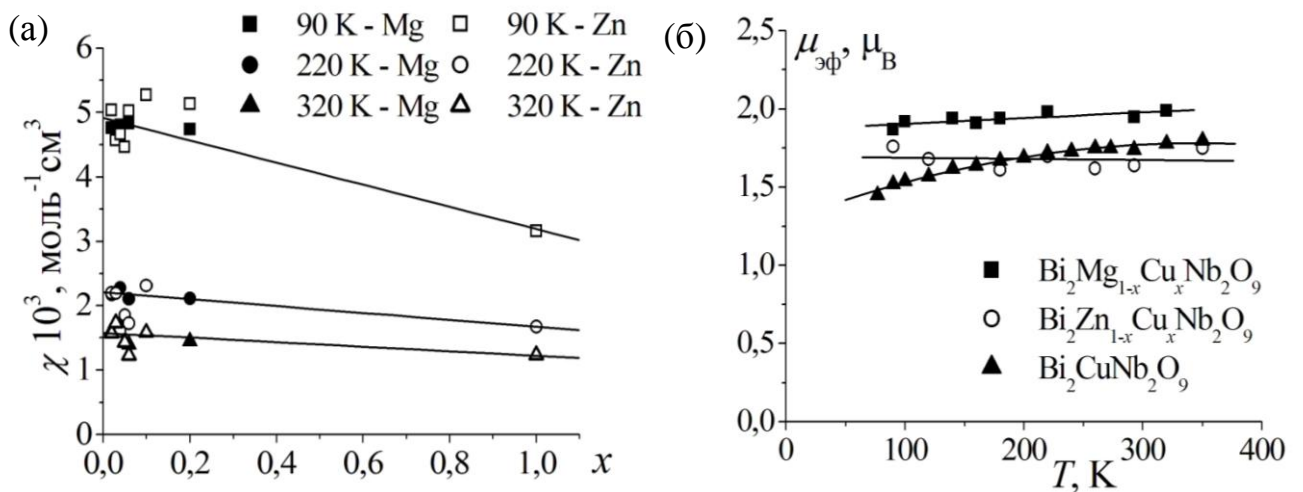


Рис. 6.19. Концентрационные и температурные зависимости магнитной восприимчивости (а) и эффективного магнитного момента меди (б) для

$\text{Bi}_2\text{CuNb}_2\text{O}_9$ ($\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,8}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7-\delta}$) и экстраполированных на предельное разбавление $\mu_{\text{эф}}(x \rightarrow 0)$ $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Bi}_{1,6}\text{Mg}_{0,8-0,8x}\text{Cu}_{0,8x}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7-\delta}$) и $\text{Bi}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Bi}_{1,6}\text{Zn}_{0,8-0,8x}\text{Cu}_{0,8x}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7-\delta}$).

Для разбавленных твердых растворов с $x \leq 0,2$ парамагнитная составляющая магнитной восприимчивости не зависит от содержания меди в обоих типах пироклоров на основе ниобата висмута: и цинк- и магнийсодержащих. Эффективный магнитный момент этих твердых растворов близок к значению для одиночных Cu^{2+} во всем исследуемом интервале температур. Для $\text{Bi}_2\text{CuNb}_2\text{O}_9$ наблюдается заметное уменьшение $\mu_{\text{эф}}$ (до 1,45 μ_{B}) при понижении температуры, что логично может быть связано с антиферромагнитным взаимодействием между атомами меди, которые замещают не менее 20 % позиций ниобия в *B*-подрешетке пироклора. В разбавленных (цинк- и магнийсодержащих системах) медь может находиться в виде одиночных атомов в *A*-позициях (висмута). Только для концентрированного по меди $\text{Bi}_2\text{CuNb}_2\text{O}_9$ ($\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,8}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7-\delta}$) проявляются слабые обменные взаимодействия антиферромагнитного типа.

В разбавленных медьсодержащих ниобатах висмута со структурой типа пироклора на бесконечном разбавлении $\mu_{\text{эф}}(\text{Cu})$ не зависит от температуры, близко к чистоспиновому значению одиночных атомов Cu^{2+} . Обменные взаимодействия в медь-цинк- и медь-магнийсодержащих ниобатах висмута, также выражены слабо, заметный антиферромагнетизм проявляется только в концентрированном по меди соединении $\text{Bi}_2\text{CuNb}_2\text{O}_9(\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,8}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7-\delta})$.

6.4.3 Магнитные свойства медьсодержащих титанатов и ниобатов висмута, относящихся к структурному типу слоистого перовскита

Магнитные свойства медьсодержащих соединений структурного типа слоистого перовскита были изучены в системах $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($x = 0,01-0,05$) и $\text{Bi}_2\text{BaNb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9-\delta}$ ($x = 0,01-0,3$). На рис. 6.20 представлены концентрационная зависимость магнитной восприимчивости и температурная зависимость $\mu_{\text{эф}}(\text{Cu})$ для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_{12-\delta}$.

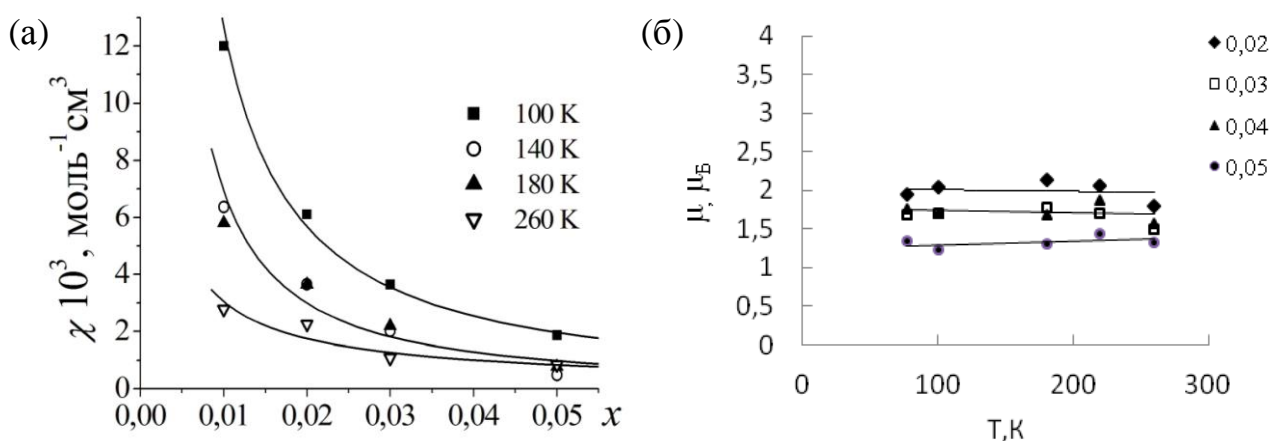


Рис. 6.20. Парамагнитная составляющая магнитной восприимчивости в зависимости от содержания меди (x) (а) и зависимость магнитного момента от температуры (б) для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_{12-\delta}$.

В ходе этих зависимостей (рис. 6.20) в области низких концентраций меди и, очевидно, при бесконечном разбавлении проявляется заметное превышение величины магнитного момента по сравнению с теоретическим ($1,73 \mu_B$) для $\text{Cu}^{2+}(d^9)$. Как уже упоминалось выше, экспериментальные значения магнитного момента меди в соединениях часто превышают чистоспиновое значение для $\mu_{\text{эф}}(\text{Cu}^{2+})$ и на практике находятся в диапазоне $1,9-2,2 \mu_B$ [175]. Величина $\mu_{\text{эф}}(\text{Cu}^{2+})$ в разбавленных (с $x \leq 0,04$) твердых растворах $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_{12-\delta}$ практически не меняется при увеличении температуры и, очевидно, атомы меди находятся в одиночном виде. С увеличением содержания меди все более выраженными становятся антиферромагнитные взаимодействия между атомами меди внутри перовскитовых блоков, проявляющиеся в понижении величины магнитного момента. Магнитный момент меди с ростом

её содержания в твердом растворе уменьшается почти до $1 \mu_B$ (при $x = 0,05$) и практически не меняется при увеличении температуры.

Для слоистого медьсодержащего ниобата висмута $\text{Bi}_2\text{BaCu}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_9$ концентрационные и температурные зависимости магнитной восприимчивости представлены на рис. 6.21.

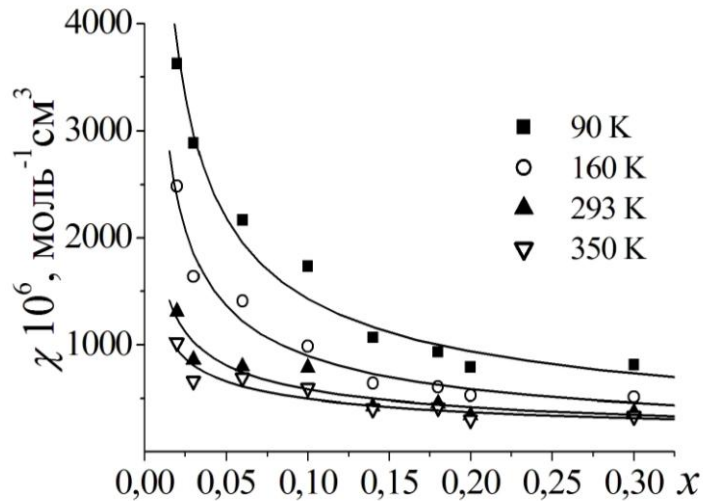


Рис. 6.21. Зависимость магнитной восприимчивости $\text{Bi}_2\text{BaNb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9-\delta}$ от концентрации.

Величина эффективного магнитного момента меди уменьшается с ростом концентрации меди и слабо растет по мере увеличения температуры, что свидетельствует об антиферромагнитном обменном взаимодействии. На бесконечном разбавлении величина $\mu_{\text{эф}}$ не зависит от температуры и соответствует магнитному моменту одиночного атома меди (Cu^{2+}).

Подобное магнитное поведение твердых растворов соответствует проявлению антиферромагнитного взаимодействия между атомами меди. С ростом содержания меди в твердых растворах магнитный момент понижается вследствие антиферромагнитного обмена.

В качестве вывода следует подчеркнуть, в разбавленных медьсодержащих ниобатах и титанатах висмута структурного типа слоистого перовскита атомы меди находятся в одиночном состоянии, при $x \geq 0,05$ появляются заметные обменные взаимодействия антиферромагнитного типа.

6.4.4 Анализ результатов магнетохимического исследования допированных титанатов и ниобатов висмута

На основании магнетохимического исследования допированных титанатов и замещенных ниобатов висмута, содержащих $3d$ -элементы, выявлены следующие тенденции.

Для всех изученных титанатов висмута структурного типа слоистого перовскита $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ (M – Cr, Mn, Fe, Cu), а также, хром – и медь содержащих ниобатов висмута, с атомами висмута или бария в A -позициях перовскитоподобного блока в $\text{Bi}_2\text{BaNb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{15-\delta}$ [181] и $\text{Bi}_5\text{Nb}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{15-\delta}$ [180] в разбавленных твердых растворах парамагнитные атомы присутствуют в виде одиночных атомов, а при значительном содержании парамагнетика ($x > 0,03$) характерны антиферромагнитные обменные взаимодействия между парамагнитными атомами, которые распределены в октаэдрических (B) позициях в перовскитоподобных слоях. В этих слоях между соседними атомами парамагнетика осуществляется косвенный обмен по каналам $d_{xz} // p_x // d_{xz}$ и $d_{yz} // p_y // d_{yz}$ ($d\pi-p\pi$) взаимодействие под углом 180° . В хромсодержащих титанатах висмута взаимодействие столь сильное, что даже в бесконечно разбавленных твердых растворах сохраняются обменно-связанные димеры ($a_{\text{дим}}(x \rightarrow 0) \sim 0,3$), тогда как в случае допирования остальными парамагнитными $3d$ -элементами, агрегация атомов парамагнетика может проявляться при $x > 0,1$. В марганецсодержащих титанатах со слоистой перовскитоподобной структурой реализуются два типа обменного взаимодействия между атомами марганца – ферромагнитный и антиферромагнитный косвенный обмен, что обусловлено присутствием марганца в разновалентном состоянии Mn(IV) и Mn(III) . Различие в магнитном поведении разбавленных твердых растворов слоистого титаната висмута, по-видимому, свидетельствует о различных тенденциях в распределении атомов хрома и железа в подрешетке титана: склонность к агрегации для атомов хрома и предпочтительное состояние в виде одиночных атомов для железа (меди и марганца).

В твердых растворах ниобатов висмута со структурой типа слоистого перовскита атомы $3d$ -элемента присутствуют в виде одиночных атомов со слабым антиферромагнитным обменом при $x > 0,05$ в $\text{Bi}_2\text{BaNb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{15-\delta}$, $\text{Bi}_2\text{BaNb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{15-\delta}$ [181] и в $\text{Bi}_5\text{Nb}_{3-3x}\text{Cr}_{3x}\text{O}_{15-\delta}$ [180], агрегации атомов парамагнетика не происходит.

Магнитное поведение твердых растворов на основе титаната и ниобата висмута $\text{Bi}_{1,6(2)}M_x\text{Ti}(\text{Nb})_2\text{O}_{7-\delta}$ со структурой типа пирохлора определяется распределением парамагнитных атомов по катионным позициям структуры. В разбавленных системах состава $\text{Bi}_{1,6}M_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x < 0,4$) атомы парамагнитных элементов распределяются преимущественно в позиции висмута, расстояние между атомами находящимися в A -позициях – увеличивается. Пространственное расположение $3d$ -элементов в A -позициях геометрически не способствует благоприятному для косвенного обменного взаимодействия (под углом 180° или 90°) перекрыванию орбиталей. Поэтому, в хромсодержащих твердых растворах $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, характеризующихся малой концентрационной (по хрому) областью существования однофазных стабильных соединений со структурой типа пирохлора и замещением хромом преимущественно позиций висмута, между атомами хрома обменные взаимодействия отсутствуют. В железосодержащих титанатах $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, только при $x > 0,3$, когда ощутимо распределение атомов железа в позиции титана с вероятным косвенным обменом под углом 180° , начинают проявляться обменные взаимодействия антиферромагнитного типа. Доля димеров в $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ растет с увеличением содержания железа, так же, как и в $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}M_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr}, \text{Fe}$), то есть имеется непосредственная зависимость проявления антиферромагнитного обмена от содержания парамагнитного атома в подрешетке TiO_6 , обеспечивающей необходимые условия спин-спинового взаимодействия.

В марганец- и медьсодержащих титанатах висмута структурного типа пирохлора, характеризующихся большой концентрационной областью замещения катионных позиций пирохлора парамагнитными атомами

$\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Mn}$ с $0,016 \leq x \leq 1,23$), где парамагнитные атомы могут в существенных количествах распределяться в обе (A - и B -) позиции структуры пирохлора, выявлено сосуществование двух эффектов: ферромагнитного взаимодействия и антиферромагнитного обмена. Показано, что в марганецсодержащих титанатах висмута структурного типа пирохлора причиной завышения по сравнению с чистоспиновым значением магнитного момента магнитноразбавленных твердых растворах ($x_{\text{Mn}} < 0,02$) могут быть ферромагнитно-связанные димеры ($J = 30 \text{ см}^1$; $a_2 \approx 0,2$), в некотором количестве возникающие между соседними атомами, расположенными в позициях висмута и титана или дальний порядок в упорядочении спинов парамагнитных атомов в подрешетке висмута.

С ростом содержания марганца магнитная восприимчивость уменьшается вследствие проявления антиферромагнитного обменного взаимодействия и при большом содержании марганца в подрешетке титана ($x \geq 0,16$), в марганецсодержащих титанатах висмута структурного типа пирохлора появляются обменно-связанные агрегаты ($J = -40 \text{ см}^{-1}$) и кооперативное взаимодействие.

В замещенных ниобатах висмута структурного типа пирохлора содержащих $3d$ -элементы, парамагнитные атомы не проявляют заметной склонности к агрегации и существуют в виде одиночных, а в случае марганца - и в виде разновалентных атомов. Обменные взаимодействия в ниобатах выражены слабо, заметный антиферромагнетизм проявляется только в концентрированных по $3d$ -элементу в B -позициях соединениях $\text{Bi}_{1,58}\text{Fe}_{0,81}\text{Nb}_{1,40}\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Bi}_{1,66}\text{Mn}_{1,2}\text{Nb}_{1,2}\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Bi}_{1,66}\text{CuNb}_2\text{O}_{9-\delta}$.

Таким образом, в допированных $3d$ -элемента титанатах висмута с обоими типами кристаллической структуры межатомные и обменные (спин-спиновые) взаимодействия выражены значительно сильнее по сравнению с аналогичными соединениями на основе ниобатов висмута и, наряду с природой и состоянием парамагнитного атома, определяются распределением этих атомов по B -позициям структурных типов пирохлора и слоистого перовскита.

ГЛАВА 7 ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННЫХ ТИТАНАТОВ И НИОБАТОВ ВИСМУТА СТРУКТУРНОГО ТИПА ПИРОХЛОРА

Сложные оксиды как с каркасными, так и со слоистыми структурами, активно изучаются в последние десятилетия с целью обнаружения у них ферроэлектрических свойств, ионной проводимости [210-212, 217, 234]. Замещенные ниобаты висмута со структурой типа пирохлора $\text{Bi}_2\text{M}_1\text{Nb}_2\text{O}_{9+\delta}$ ($M - \text{Mg, Zn}$) с высокими диэлектрическими константами ($\epsilon_0 = 110-150$ [63-67, 81-84, 152, 202]), а также титанат висмута $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\epsilon_0 = 118$), исследовались как диэлектрики с перспективой практического применения [79, 218]. В работе [218] представлены исследования и подробный анализ диэлектрических свойств $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в зависимости от температуры и частоты. Сравнение между диэлектрическим откликом замещенного ниобата и титаната висмута структурного типа пирохлора ($\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,92}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{6,92}$ (BZN) [234] и полученного в виде спеченного керамического образца $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [218]), выявили существенные различия между этими соединениями. Эти различия указывают на то, что именно химическое разупорядочение, а не атомные смещения, является главной причиной диэлектрической релаксации в висмутсодержащих пирохлорах. Так, диэлектрическая релаксация в $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ наблюдается при низких частотах (< 10 кГц) и при сравнительно высокой температуре (~ 125 К). Измеренная при 100 кГц и 298К относительная диэлектрическая проницаемость была равна 115, в то время как $\text{tg}\delta$ (диэлектрические потери) равен 0,0064. Полученные величины диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь находятся в согласии с аналогичными величинами у цинксодержащих ниобатов висмута (пирохлоров), таких как BZN, для которого получены значения диэлектрической проницаемости 150 и $\text{tg}\delta < 0,008$. Диэлектрическое поведение BZN является характерным для большого числа висмутсодержащих пирохлоров [88, 90, 219-224], то есть для них наблюдается низкотемпературная частотная дисперсия диэлектрической проницаемости, когда температура максимального значения (T_m) ее мнимой части (ϵ'')

определенного частотного диапазона смещается в область высоких температур с увеличением частоты измерения. Также, величина потерь при T_m , ширина и величина пика потерь увеличиваются с ростом частоты, а при $T > T_m$, диэлектрическая проницаемость BZN при разных частотах сходятся до одинакового значения при повышении температуры (рис. 7.1а).

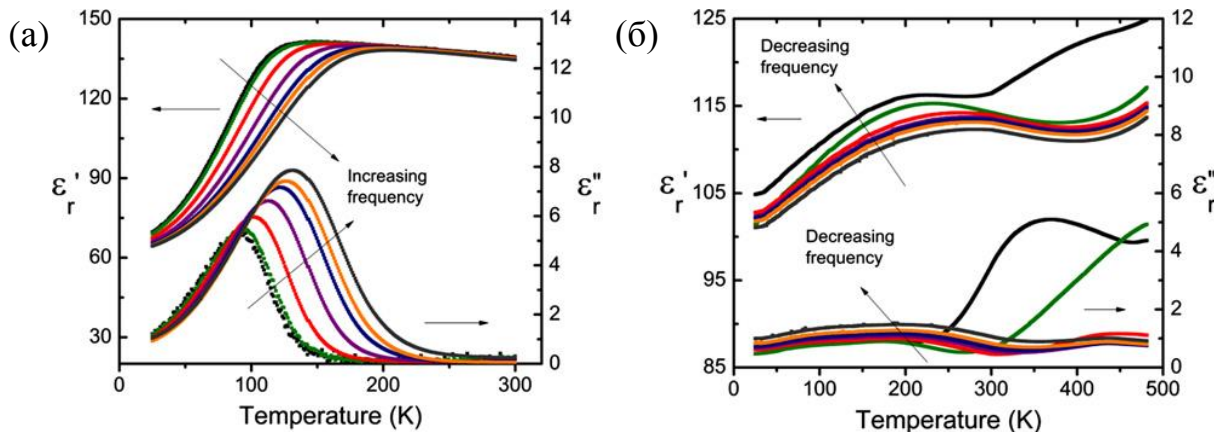


Рис. 7.1. Мнимая и реальная компоненты диэлектрической постоянной в зависимости от температуры при частотах от 10 кГц до 2 МГц для BZN (а) и $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (б) [218].

Иное поведение наблюдается для $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. На рис. 7.1б видно, что диэлектрическая проницаемость $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ при разных частотах не сходится, как в BZN, к одному значению. При 10 кГц наблюдается появление пика мнимой компоненты диэлектрической постоянной (рис. 7.2а), который сдвигается в область низких частот с уменьшением температуры и не совпадает (как в случае BZN) по форме и по температурному диапазону с пиком диэлектрических потерь (рис. 7.1б). Это дает авторам основание считать природу диэлектрической релаксации в $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ отличной от той, что проявляется в замещенных висмутсодержащих ниобатах – пироклорах, и соотнести ее с поляризацией пространственного заряда. На это же указывают результаты выполненного моделирования поведения релаксации в $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ – получены энергия активации 0,162 эВ и резонансная частота ~ 1 МГц [218]. Данные характеристики в большей мере согласуются с представлением о

поляризации пространственного заряда, а не являются результатом дипольного или ионного разупорядочения, как в BZN.

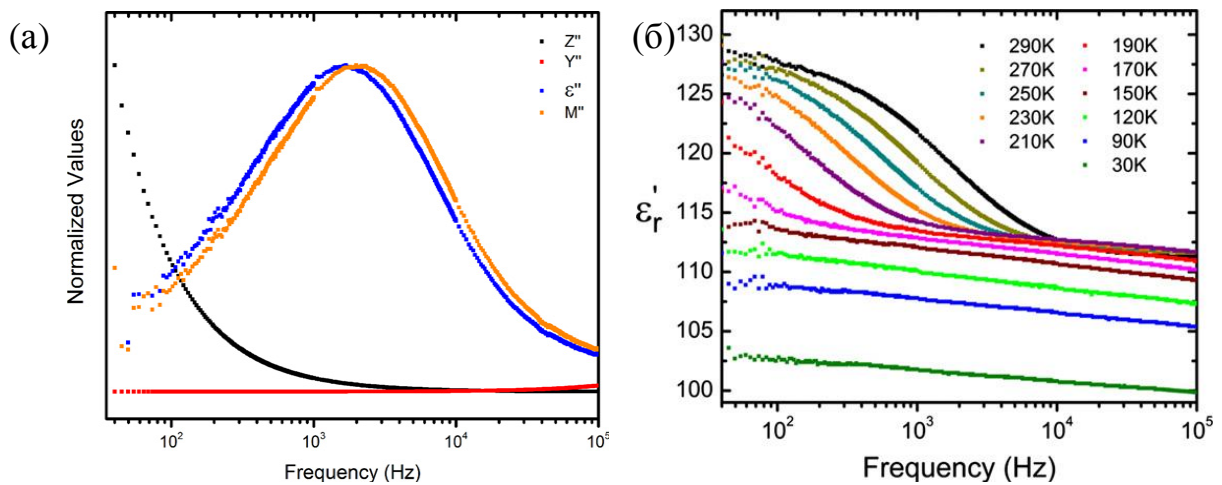


Рис. 7.2. Частотные зависимости (а) ϵ'' , M'' , Y'' , Z'' и (б) ϵ' $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ при разных температурах [218].

В высокотемпературном интервале свойства цинксодержащего ниобата висмута со структурой типа пирохлора подробно изучены методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур от 25-850 °С и диапазоне частот 5 Гц – 13 МГц Таном с коллегами [219]. Кубический пирохлор $\text{Bi}_3\text{Zn}_{1,84}\text{Nb}_3\text{O}_{13,84}$ (или в нормированном к формульной единице пирохлора виде $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,92}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{6,92}$, $Fd\bar{3}m$, $a = 10,5579 \text{ \AA}$) демонстрирует типичное для диэлектрика поведение в зависимости от частоты. Для него характерны: высокая дисперсия диэлектрической проницаемости, высокие диэлектрические потери на низких частотах, частотно-независимые и, значительно более низкие, диэлектрические потери и диэлектрическая проницаемость на высоких (> 100 кГц) частотах. Это объясняется поведением диэлектрического материала, в котором реализуется ионная проводимость с механизмом проводимости прыжкового типа. В целом, это образец отрицательным температурным коэффициентом емкости (-396 ppm/°C при 100 кГц при комнатной температуре) и низкими диэлектрическими потерями (0,002). Все это делает $\text{Bi}_3\text{Zn}_{1,84}\text{Nb}_3\text{O}_{13,84}$ (BZN) потенциальным материалом для многослойных керамических

конденсаторов. Результаты исследования $\text{Bi}_3\text{Zn}_{1,84}\text{Nb}_3\text{O}_{13,84}$ ($\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,92}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{6,92}$) методом импедансной спектроскопии представлены на рисунке 7.3 [219].

Правильные дуги полуокружности наблюдаются в диаграмме годографа импеданса для кубического пирохлора $\text{Bi}_3\text{Zn}_{1,84}\text{Nb}_3\text{O}_{13,84}$ ($\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,92}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{6,92}$) только при температуре выше $550\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 7.3а). Емкость, определенная при $549\text{ }^\circ\text{C}$ (C_{max}) составляет $1,19 \cdot 10^{-11}\text{ Ф}\cdot\text{см}^{-1}$, а объемное сопротивление (R_b) соответствует $8,3 \cdot 10^5\text{-}2 \cdot 10^3\text{ Ом}\cdot\text{см}$ в диапазоне $550\text{-}850\text{ }^\circ\text{C}$.

Высокая энергия активации цинксодержащего ниобата висмута ($1,59\text{ эВ}$) необходима для осуществления механизма проводимости прыжкового типа, связанного с наличием дефектов в виде кислородных вакансий в структуре пирохлора [220-223]. Оксидные соединения чувствительны к потере кислорода с образованием анионных вакансий и, сопутствующему восстановлению $3d$ -элемента при высокой температуре при уменьшении парциального давления кислорода, вследствие осуществления процесса $2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^-$ [212-214]. В атмосфере азота $\text{Bi}_3\text{Zn}_{1,84}\text{Nb}_3\text{O}_{13,84}$ ($\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,92}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{6,92}$) проявляет n -тип проводимости с энергией активации $1,70\text{ эВ}$, что рассматривается авторами как доказательство высокой вероятности появления межузельного кислорода ($48f \rightarrow 8b$) в катион-неупорядоченных пирохлорах с обменом катионов $A \leftrightarrow B$. Было высказано предположение [224], что в пирохлоре $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ происходит изменение типа проводимости (от n - к p -типу) в зависимости от парциального давления кислорода и температуры. Дырочная проводимость доминирует при высоком давлении кислорода, при условиях окисления, а n -тип проводимости доминирует при низком $p(\text{O}_2)$ со значительным ионным вкладом в проводимость, на что указывает небольшой минимум на зависимости проводимости от парциального давления кислорода.

Результаты определения относительной диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь в $\text{Bi}_3\text{Zn}_{1,84}\text{Nb}_3\text{O}_{14}$ ($\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,92}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{6,92}$), как было упомянуто выше, указывают на высокую дисперсию диэлектрических характеристик на частотах ниже 1 кГц . Это может быть обусловлено поведением материала (диэлектрика) с прыжковым скачкообразным

механизмом проводимости, возможным за счет дефектов (кислородных вакансий) в атомных позициях структуры типа пирохлора.

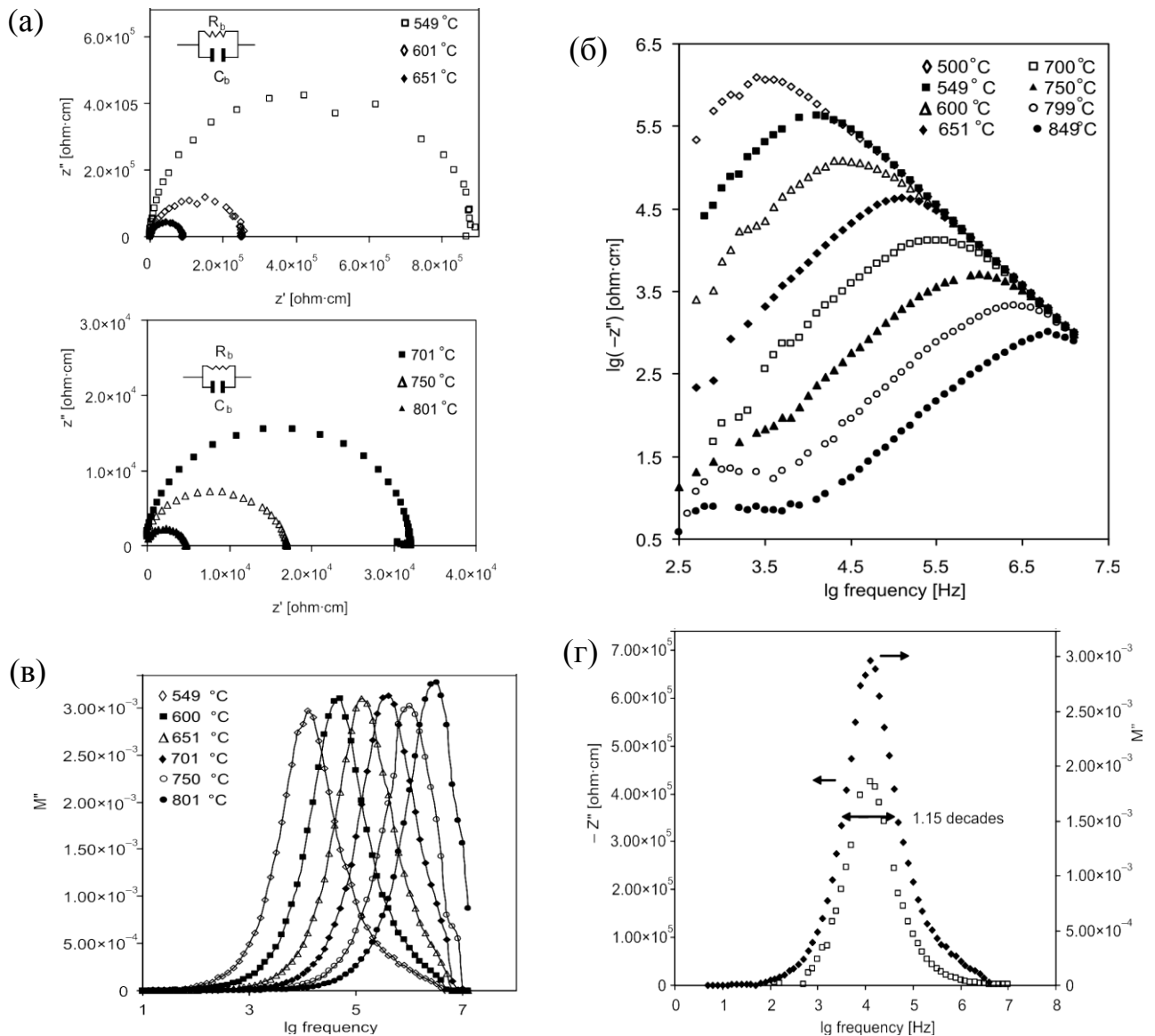


Рис. 7.3. Годографы импеданса $\text{Bi}_3\text{Zn}_{1.84}\text{Nb}_3\text{O}_{13.84}$ ($\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$) (а), частотные зависимости мнимой части импеданса Z'' (б), мнимой части электрического модуля M'' (в), объединенные графики Z'' и M'' 549 °С (г). Интервал температур 445-850 °С, диапазон частот 5 Гц – 13 МГц [219].

С другой стороны, диэлектрическая проницаемость зависит от концентрации дефектов и от степени, в которой внутреннее поле превышает приложенное поле. Отмечается, что из-за высокой концентрации дефектов и (или) высокой вероятности перескоков возникает непрерывное течение тока, а не происходят ограниченные колебания атомов в соседних позициях. Этот

вклад в диэлектрическую проницаемость мал, хотя сопротивление остается достаточно высоким для практического использования диэлектрика. Дисперсия действительной части проницаемости уменьшается с увеличением частоты. В частотном диапазоне $10\text{-}10^3$ кГц, частотно-независимый отклик наблюдается во всем исследуемом диапазоне температур (рис. 7.4). Это является характеристикой, присущей диэлектрическим материалам, как колебательным системам.

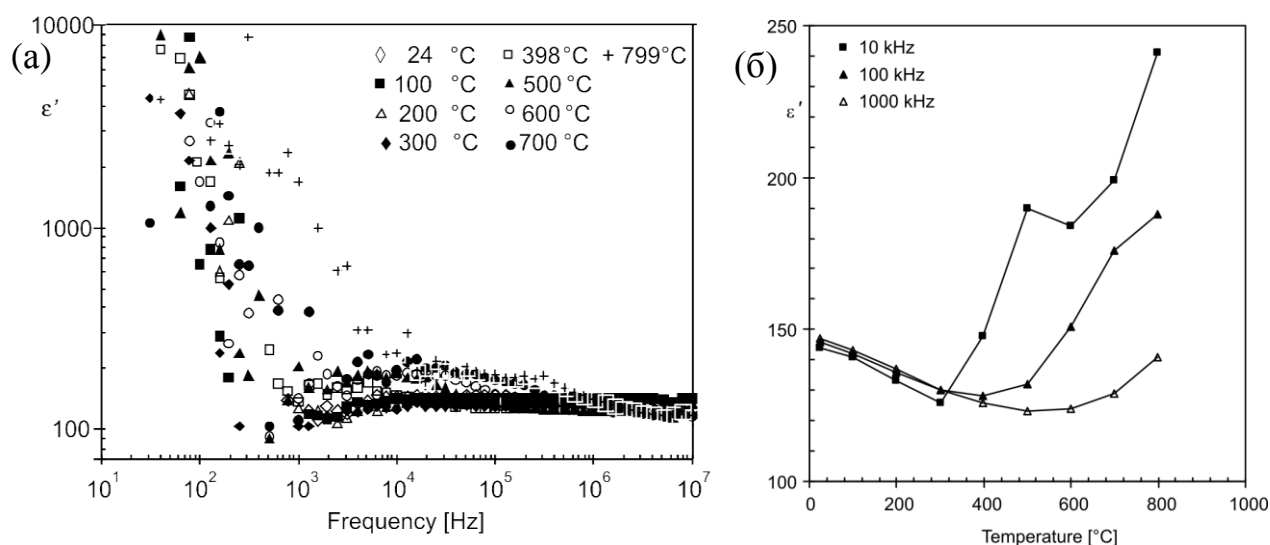


Рис. 7.4. Частотные (а) и температурные (б) зависимости действительной части (ϵ') диэлектрической проницаемости $\text{Bi}_3\text{Zn}_{1,84}\text{Nb}_3\text{O}_{13,84}$ ($\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,92}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{6,92}$).

В железосодержащих ниобатах висмута структурного типа пироклора в системе Bi-Fe-Nb-O(O') диэлектрические характеристики в виде функций от температуры и частоты и выявленная диэлектрическая релаксация в них похожи на те, что получены для системы Bi-Zn-Nb-O(O') [88], в отличие от более проводящих соединений системы Bi-Mn-Nb-O(O') [89]. Увеличение диэлектрической проницаемости и потерь при температуре выше 350 К указывают на то, что при более высоких температурах соединение перестает быть изолятором и становится проводящим. Аналогичные эффекты проявлялись и в других, содержащих $3d$ -элементы ниобатах висмута структурного типа пироклора [90]. Природа проводимости в замещенных ниобатах висмута со структурой типа пироклора к настоящему времени

остаётся невыясненной. В проводимость может быть вовлечен поляризационный процесс на границе раздела электрод-керамика. Были испытаны различные электродные материалы и методы их нанесения и, при этом, были получены идентичные результаты [219].

Основываясь на выводах авторов [218] о решающем влиянии на диэлектрическое поведение висмутсодержащих пироксидов химического разупорядочения, а именно – распределения катионов разной природы в *A*- и *B*-позициях структуры пироксидов, наряду с исследованием проводимости полезно рассмотреть диэлектрические характеристики допированных титанатов висмута.

Отдельные допированные титанаты висмута со структурного типа пироксидов, представленные в литературе с целью определения их электрических свойств и ионного транспорта не изучались. Исследования кислородной проводимости в последние годы довольно интенсивно проводились среди соединений редкоземельных титанатов висмута со структурного типа пироксидов. Результаты таких исследований, представленные в работах [68, 69, 223-228], показывают возможность транспорта кислорода в данной группе соединений и зависимость его от допирования и антиструктурного разупорядочения в структуре пироксидов. В пироксидовых $A_2B_2O_7$ незанятые позиции (катионные (*A*) и анионные (*O'*)), а также междоузельные (8b) обеспечивают пути транспорта кислорода. Наиболее высокий уровень кислород-ионной проводимости, близкий к верхнему пределу для твердых электролитов в соединениях со структурой типа пироксидов, достигнут для стехиометрических составов ($Gd_2Ti_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$) при температурах выше 1000 °C и в $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-\delta}$ с $x \approx 0,20$ [229, 230]. Температуры синтеза титанатов, цирконатов и гафнатов редкоземельных элементов, как правило, превышает 1500 °C.

В нашем исследовании измерения электрических свойств синтезированных соединений выполнялись двухконтактным мостовым методом и методом импедансной спектроскопии на воздухе. Наблюдалась

хорошее соответствие результатов измерений, выполненных разными методами (рис. 7.5) и с использованием разных контактных материалов (платина, серебро до 750 °С). Контактное покрытие из платины разрушается значительно быстрее при $t > 700$ °С, чем из серебра. Для измерений образцов, имеющих достаточно большие величины проводимости, использовали также четырехконтактный метод с платиновыми электродами.

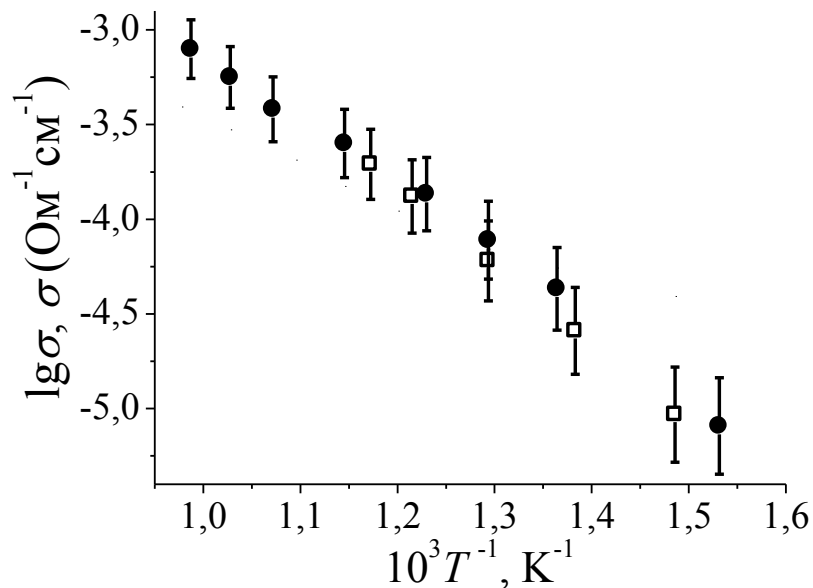


Рис. 7.5. Проводимость $Bi_{1,6}Fe_{0,3}Ti_2O_{7-\delta}$ (указана погрешность 5 %), измеренная двухзондовым методом при 1 кГц (закрашенные кружки) и методом импедансной спектроскопии (квадраты) при $\omega \rightarrow 0$.

Для ряда образцов выполнены измерения сопротивления в зависимости в атмосфере аргона и влажного воздуха и от парциального давления кислорода, определены числа ионного переноса с целью выявления ионной проводимости в допированных титанатах висмута со структурного типа пироклора. Обсуждение полученных результатов выполнено в данной главе. В приложении Г представлены примеры результатов измерений, не вошедшие в основной текст.

7.1 Электрические свойства ниобатов висмута $\text{Bi}_2M_x\text{Nb}_2\text{O}_{9-\delta}$ (M – Cr, Fe, Mn, Cu, Mg)

Исследована проводимость синтезированных замещенных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора $\text{Bi}_2M\text{Nb}_2\text{O}_{9-\delta}$ (ф.е. – $\text{Bi}_{1,6}M_{0,8}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7-\delta}$, M – Cr, Fe, Mn, Mg при условии равного распределения M в A - и B -позициях) и $\text{Bi}_2\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{Bi}_{1,33}\text{Mn}_{1,33}\text{Nb}_{1,33}\text{O}_{7+\delta}$) в интервале температур 100-750 °С. Замещенные ниобаты висмута со структурой типа пирохлора в зависимости от природы допирующего элемента характеризуются большим разнообразием величин, а также, температурных и частотных зависимостей проводимости и диэлектрических характеристик. Цинк- и магнийсодержащие ниобаты висмута, как упоминалось ранее, являются хорошими диэлектриками. На рис. 7.6 представлены температурные зависимости синтезированных замещенных ниобатов висмута. Самой низкой проводимостью характеризуются ниобаты висмута, содержащие замещающие элементы с заполненной d -оболочкой – цинк и магний. В области температур выше 500 °С проводимость таких соединений почти на четыре порядка ниже, чем для марганец- и медьсодержащих соединений.

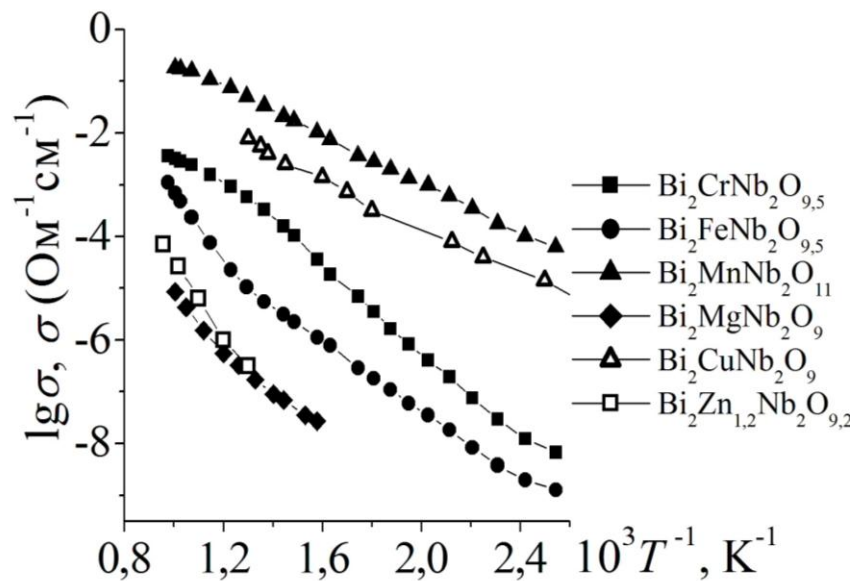


Рис. 7.6. Зависимость общей проводимости ниобатов висмута $\text{Bi}_2M\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($\text{Bi}_{1,6}M_{0,8}\text{Nb}_{1,6}\text{O}_{7+\delta}$), где M – Cr, Fe, Mg, Mn, Cu, (Zn [219]) от температуры.

Соединения структурного типа пироклора на основе ниобатов висмута, содержащие марганец, медь характеризуются значительно большей проводимостью, чем соединения, содержащие хром и железо. Температурная зависимость проводимости соединений $\text{Bi}_2\text{Mn}(\text{Cu})\text{Nb}_2\text{O}_{9-\delta}$ практически во всем диапазоне температур подчиняется закону Аррениуса, зависит от концентрации замещающего элемента и, очевидно, определяется электронной проводимостью, обусловленной распределением атомов допирующего элемента в подрешетке ниобия. Об электронной проводимости в марганецсодержащем ниобате висмута свидетельствует отсутствие фазового сдвига и дисперсии модуля импеданса при температурах выше 250 °С на протяжении пяти частотных декад (рис.7.7). Годографы импеданса соединения имеют вид незавершенных дуг полуокружностей и приведены в приложении Г (рис. Г.1.)

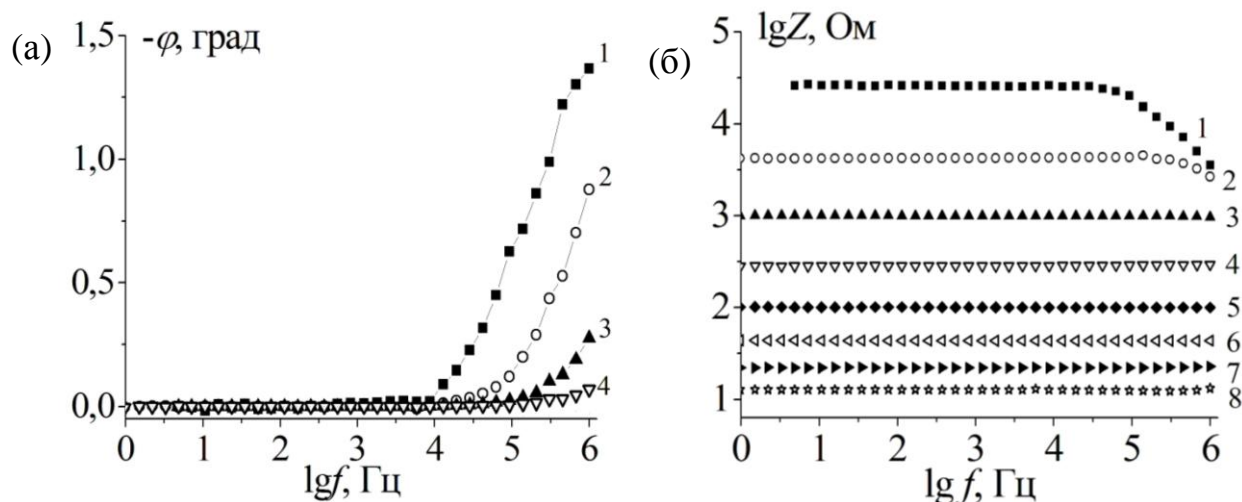


Рис. 7.7. Частотные зависимости фазового угла (а) и модуля импеданса (б) $\text{Bi}_{1,33}\text{Mn}_{1,33}\text{Nb}_{1,33}\text{O}_{6,65}$, измеренные при температурах (°С) 100(1), 150(2), 200(3), 250(4), 300(5), 350(6), 400(7), 450(8).

Измеренное в интервале температур 120-240 °С значение коэффициента Зеебека соответствует -0,18 мВ/К и указывает на *n*-тип проводимости.

Зависимость удельной проводимости от температуры, полученная в результате экстраполяции действительной части комплексных сопротивлений образца при разных температурах на постоянный ток, хорошо

аппроксимируется уравнением Аррениуса (рис. 7.8). Энергия активации $E_a = 0,51 \pm 0,03$ эВ.

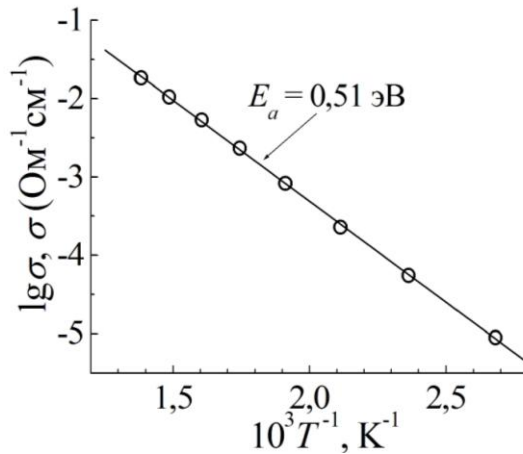


Рис. 7.8. Зависимость удельной проводимости $\text{Bi}_{1,33}\text{Mn}_{1,33}\text{Nb}_{1,33}\text{O}_{6,65}$ (ф.е.- $\text{Bi}_2\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{9-\delta}$) от температуры.

Для соединения $\text{Bi}_{1,66}\text{CuNb}_2\text{O}_{9-\delta}$ годографы импеданса получены в частотном интервале 0,1 Гц – 1 МГц при температуре 300 °С и 400 °С и представлены на рис. 7.9. В области температур $t \leq 200$ °С при низких частотах (< 10 кГц) наблюдается дисперсия модуля импеданса и фазового угла (рис. 7.10). По-видимому, в низкочастотной области при $t \leq 200$ °С имеет место релаксационный процесс (возможно, происходящий на границе раздела электрод-образец), затухающий по мере увеличения температуры. При температуре выше 300 °С процесс в первом приближении можно описать эквивалентной схемой со сквозным сопротивлением (R) и одним звеном (R_1 и C_1). С увеличением температуры оба сопротивления уменьшаются.

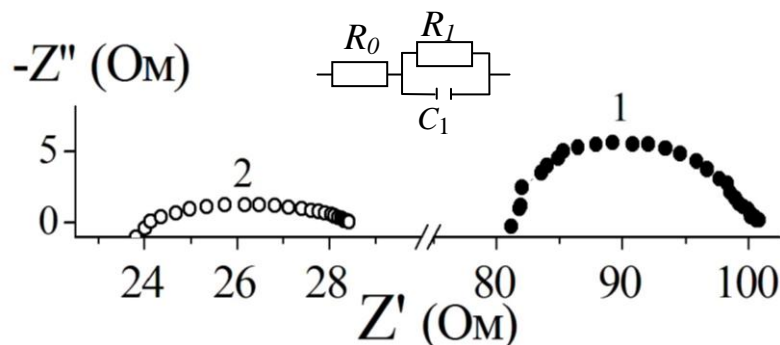


Рис. 7.9. Годографы импеданса $\text{Bi}_{1,6}\text{CuNb}_2\text{O}_{8+\delta}$ при 300 °С (1) и 400 °С (2).

На диаграммах Бode при $t \geq 300$ °C отсутствует дисперсия фазового угла и модуля импеданса (рис. 7.10). Таким образом, следует полагать, что в медьсодержащем ниобате висмута доминирует электронная проводимость (коэффициент Зеебека $-0,2$ мВ/К).

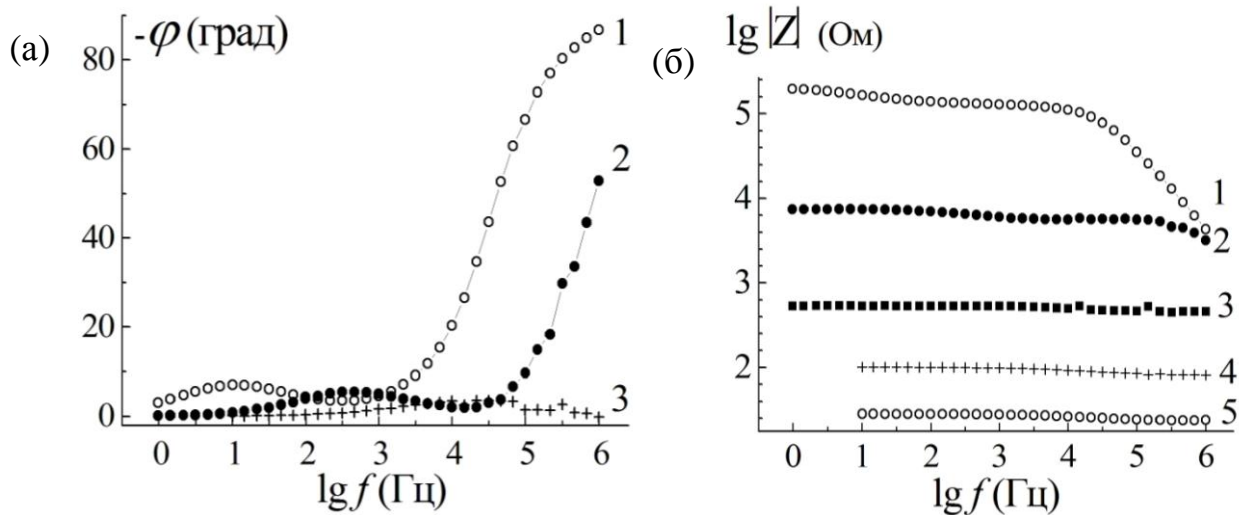


Рис. 7.10. Зависимости фазы (φ) от частоты $\text{Bi}_{1,66}\text{CuNb}_2\text{O}_8$, измеренные при температурах (°C): 25 (1); 100 (2); 300 (3) и 400 (4) (а) и зависимости модуля импеданса $|Z|$ этого соединения от частоты в логарифмическом масштабе при температурах (°C): 25 (1); 100 (2); 200 (3); 300 (4) и 500 (5) (б).

Энергия активации проводимости определена по линейной зависимости $\lg \sigma$ от обратной температуры, полученной в результате экстраполяции действительной части комплексного сопротивления образца на нулевую частоту. Величина энергии активации ($E_a(\text{Bi}_{1,66}\text{CuNb}_2\text{O}_{9,8}) = 0,41 \pm 0,02$ эВ) соответствуют электронному типу проводимости.

Таким образом, в марганец и медьсодержащих ниобатах висмута со структурой типа пирохлора доминирует электронная проводимость. Эти соединения, содержащие переходный элемент с незавершенной d -оболочкой, который распределяется в A - и B -катионных позициях (висмута и ниобия), причем, содержащие значительное его количество в B -позициях, проявляют полупроводниковые свойства с $E_a(\text{Mn}) = 0,51 \pm 0,03$ эВ и $E_a(\text{Cu}) = 0,41 \pm 0,02$ эВ.

7.2 Электрические свойства допированных титанатов висмута структурного типа пирохлора

Были исследованы допированные титанаты висмута структурного типа пирохлора $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cu}$) с $x(\text{Cr}) = 0,091; 0,16; 0,20$; $x(\text{Fe}) = 0,08; 0,16; 0,23; 0,30; 0,35; 0,42$; $x(\text{Mn}) = 0,4; 0,8; 1,2$; $x(\text{Cu}) = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$; $\text{Bi}_2\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Mn}, \text{Cu}$) с $x(\text{Mn}) = 0,5; 1,0; 1,5$; $x(\text{Cu}) = 0,67; 0,27$.

7.2.1 Электрические свойства марганецсодержащих титанатов висмута

В марганецсодержащих титанатах висмута при $x \geq 0,4$, также, как и в ниобатах висмута атомы марганца распределяются и в A - и B -позиции структуры. На рис. 7.11 и 7.12 представлены температурные и концентрационные зависимости общей проводимости марганецсодержащих титанатов висмута для двух вариантов мольных соотношений висмута к титану – 1:1 и 0,8:1 при изменяющемся содержании марганца, то есть в виде $\text{Bi}_2\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_{0,8x}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_{7-\delta}$) и $\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (при $x \geq 0,4$ формульная единица при равном распределении марганца в A - и B -позициях $\text{Bi}_{3,2/(2+0,5x)}\text{Mn}_{x/(2+0,5x)}\text{Ti}_{4/(2+0,5x)}\text{O}_{7-\delta}$).

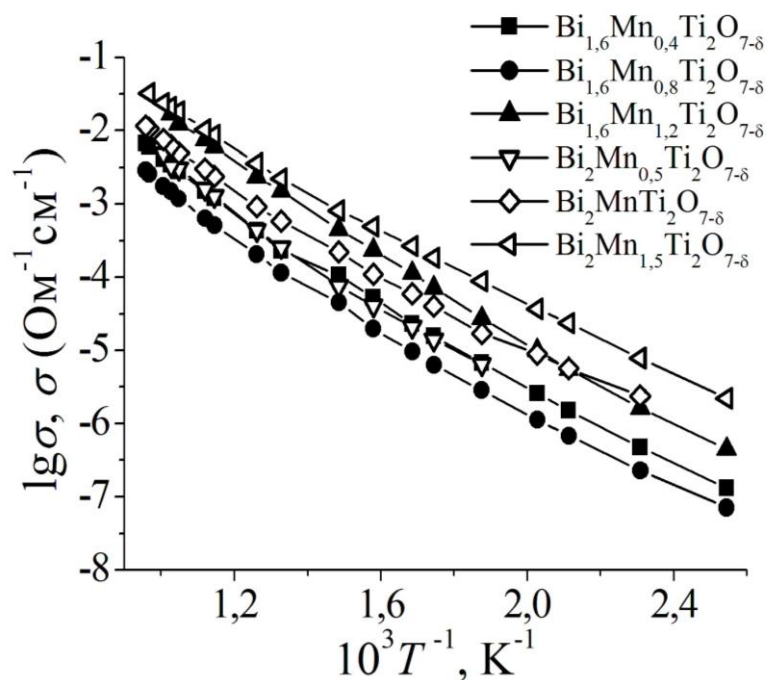


Рис. 7.11. Зависимость удельной проводимости $\text{Bi}_{2(1,6)}\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ от обратной температуры.

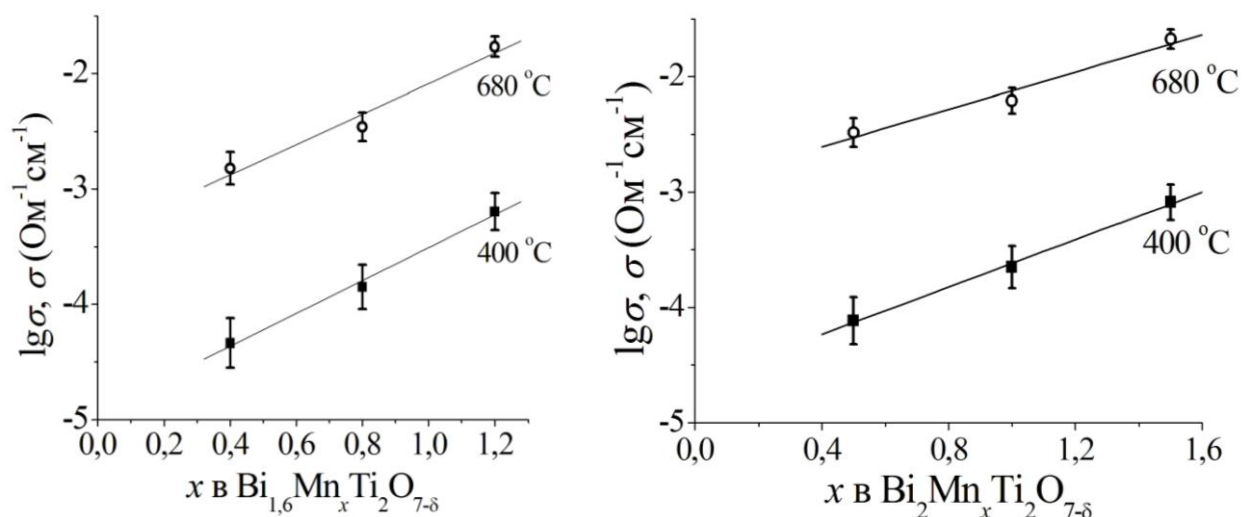


Рис. 7.12. Зависимость проводимости $\text{Bi}_{2(1,6)}\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ от содержания марганца при температурах 400 и 680 °C.

С ростом концентрации марганца происходит заметное увеличение удельной проводимости (до одного порядка) соединений для обоих типов соотношения количества вещества висмута к титану. Проводимость $\text{Bi}_2\text{Mn}_{1,5}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Bi}_{1,45}\text{Mn}_{1,1}\text{Ti}_{1,45}\text{O}_{7-\delta}$) достигает $0,03 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 700 °C и $0,1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 1000 °C. Для $\text{Bi}_2\text{Mn}_{1,8}\text{Ti}_2\text{O}_{9,7}$ ($\text{Bi}_{1,38}\text{Mn}_{1,03}\text{Ti}_{1,38}\text{O}_{7-\delta}$) получено значение коэффициента Зеебека $-0,20 \text{ мВ/К}$, практически такое же, как для марганецсодержащего ниобата висмута.

Проводимость марганецсодержащих титанатов висмута $\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, синтезированных с заданным дефицитом висмута, оказывается немного меньше проводимости соединений с эквимольным (по висмуту и титану) составом (с близкими значениями x). Половина от общего количества марганца, или его большая часть (что возможно при образовании и сохранении некоторой доли вакансий в подрешетке висмута), в $\text{Bi}_2\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ распределяется в позиции титана. Это обстоятельство обуславливает доминирование электронной проводимости. При таком распределении марганца по катионным позициям висмута и титана, которое предполагает образование вакансий в подрешетке висмута (распределение большего, чем половина от введенного количества марганца в позициях титана). Увеличение доли вакансий в подрешетке висмута, так же, как и гетеровалентное замещение атомами с меньшей степени

окисления, сопровождается уменьшением числа подвижных атомов кислорода O' в сопряженной с висмутом кислородной подрешетке. Сравнение величин пикнометрической и рентгенографической плотностей (глава 4) указывает на практически равное по количеству распределение марганца по A - и B -катионным позициям, и, соответственно, малую вакантность в позициях висмута и кислорода O' (в основном, за счет эффекта от гетеровалентного замещения).

Значения энергий активации для марганецсодержащих соединений $Bi_{(2)1,6}Ti_2Mn_xO_{7-\delta}$ представлены в табл. 7.1. При температурах $500 \leq t, ^\circ C \leq 750$ значения E_a для висмутдефицитных составов и для соединений с эквимольным соотношением висмута и титана близки по величине.

Таблица 7.1. Значения энергий активации для марганецсодержащих соединений $Bi_{(2)1,6}Ti_2Mn_xO_{7-\delta}$ в диапазоне температур $500 \leq t, ^\circ C \leq 750$

Состав*	$E_a, \text{эВ}$	Состав*	$E_a, \text{эВ}$
$Bi_{1,6}Mn_{0,4}Ti_2O_{7-\delta}$	$0,77 \pm 0,04$	$Bi_2Mn_{0,5}Ti_2O_{7+\delta}$ ($Bi_{1,78}Mn_{0,44}Ti_{1,78}O_{7-\delta}$)	$0,78 \pm 0,03$
$Bi_{1,6}Mn_{0,8}Ti_2O_{7-\delta}$ ($Bi_{1,33}Mn_{0,67}Ti_{1,67}O_{7-\delta}$)	$0,76 \pm 0,03$	$Bi_2MnTi_2O_{7+\delta}$ ($Bi_{1,6}Mn_{0,8}Ti_{1,6}O_{7-\delta}$)	$0,72 \pm 0,05$
$Bi_{1,6}Mn_{1,2}Ti_2O_{7+\delta}$ ($Bi_{1,23}Mn_{0,62}Ti_{1,54}O_{7-\delta}$)	$0,71 \pm 0,03$	$Bi_2Mn_{1,5}Ti_2O_{7+\delta}$ ($Bi_{1,45}Mn_{1,1}Ti_{1,45}O_{7-\delta}$)	$0,65 \pm 0,04$

* – в круглых скобках приведены выражения для формульных единиц указанных составов.

На рис. 7.13 приведены результаты измерения частотной и температурной зависимостей импеданса для двух образцов титаната висмута с разным, но достаточно большим содержанием марганца: $Bi_{1,6}Mn_{0,8}Ti_{1,6}O_{6,4}$ ($Bi_2MnTi_2O_{9-\delta}$) (a) и $Bi_{1,33}Mn_{1,34}Ti_{1,33}O_{6,0}$ ($Bi_2Mn_{1,5}Ti_2O_{9-\delta}$) (b).

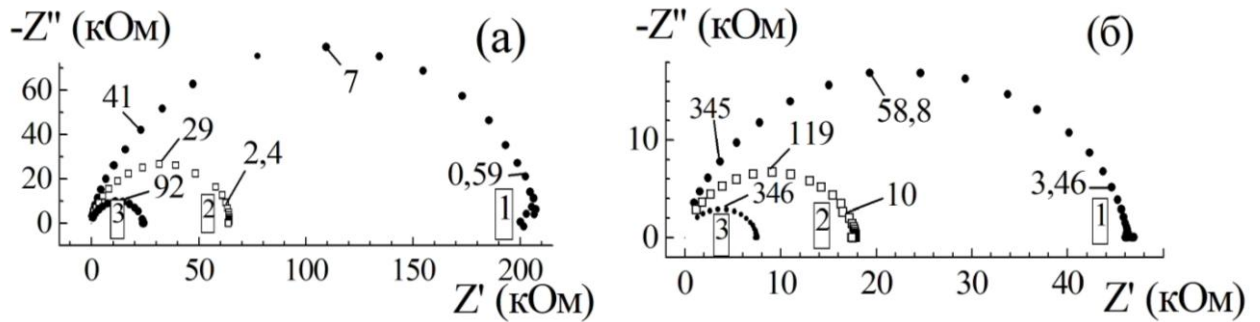


Рис. 7.13. Диаграммы импеданса на комплексной плоскости $\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_{6,4}$ (a) и $\text{Bi}_{1,45}\text{Mn}_{1,1}\text{Ti}_{1,45}\text{O}_{6,18}$ (b), измеренные при t ($^{\circ}\text{C}$): 180 (1); 220 (2) и 260 (3).

Частота в (кГц) указана в виде цифр при выделенных точках.

Годографы импеданса (рис. 7.13), полученные при разных температурах представляют собой полуокружности со смещенным центром и показывают сильную зависимость электрических характеристик и от частоты, и от температуры. Обе составляющих части (Z'' , Z') импеданса уменьшаются с ростом концентрации марганца. Кроме того, наблюдается сдвиг максимума Z'' в направлении высоких частот (рис. 7.13 и рис.7.19). Измерения, проведенные с образцами различной толщины, показывают, что обе компоненты импеданса прямо пропорциональны толщине. Таким образом, влияние электродных процессов на сопротивление образцов исключается.

Первичный анализ дисперсии импеданса на основании зависимостей фазового сдвига между током и напряжением (φ) и модуля импеданса $|Z|$ от частоты (рис. 7.14) показал следующее. Фазовые сдвиги (φ) для обоих образцов монотонно возрастают с увеличением частоты. Частотная дисперсия фазового сдвига в образце $\text{Bi}_{1,45}\text{Mn}_{1,1}\text{Ti}_{1,45}\text{O}_{6,18}$ при низких температурах занимает три частотные декады и площадь дисперсии быстро уменьшается с ростом температуры (рис. 7.14). В образце $\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_{6,4}$ область дисперсии сужается до одной декады при высоких температурах.

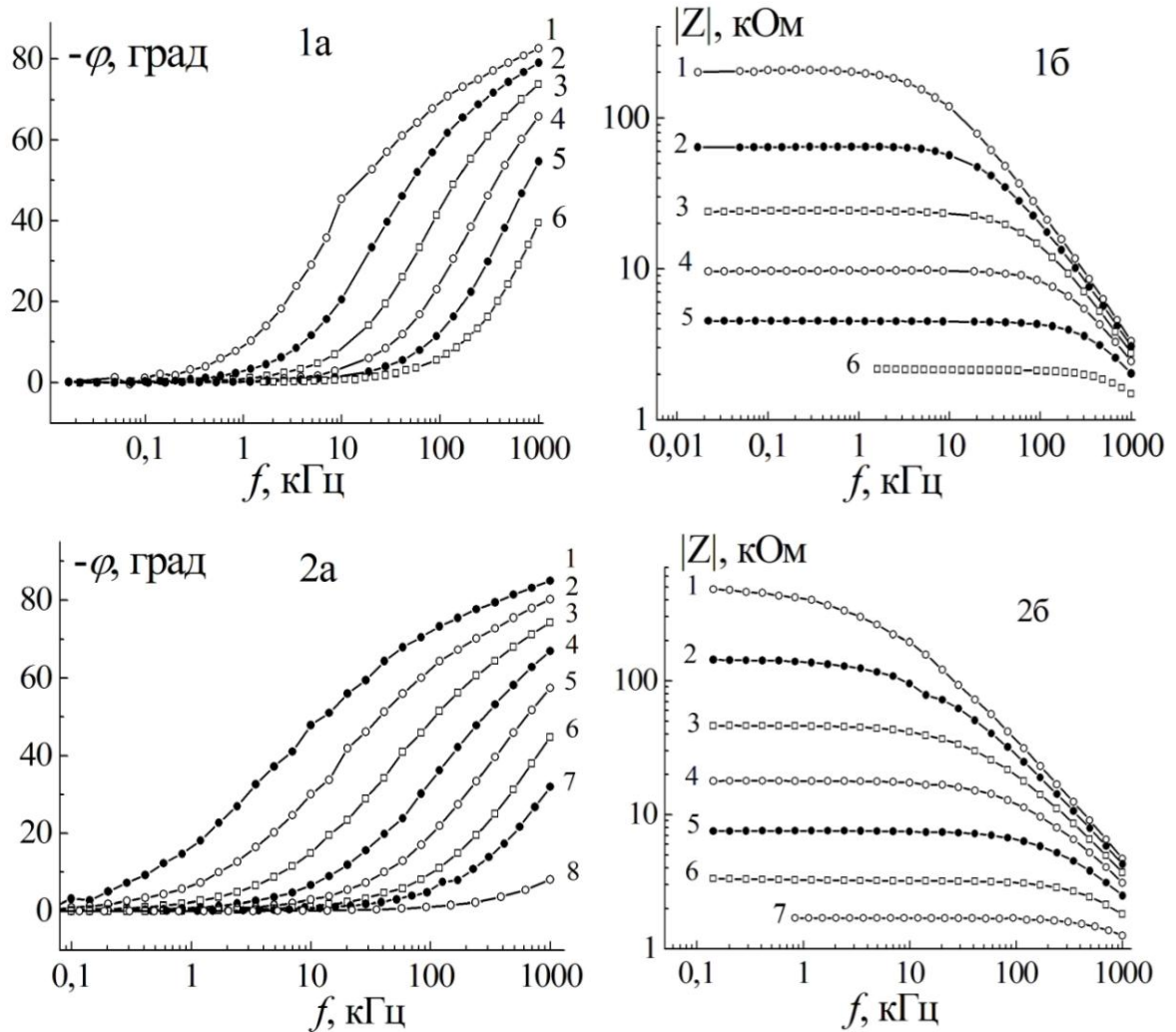


Рис. 7.14. Частотная зависимость (а)- фазового угла и (б) -модуля импеданса для $\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_{6,4}$ (1а и 1б) при t (°C) 180 (1), 220 (2), 260 (3), 300 (4), 340 (5) и 380 (6) и для $\text{Bi}_{1,45}\text{Mn}_{1,1}\text{Ti}_{1,45}\text{O}_{6,18}$ (2а и 2б), при температурах (°C) 100 (1), 140 (2), 180 (3), 220 (4), 260 (5), 300 (6), 340 (7) и 460 (8).

Температурные зависимости объемной проводимости в масштабе Аррениуса для $\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_{6,4}$ (1) и $\text{Bi}_{1,45}\text{Mn}_{1,1}\text{Ti}_{1,45}\text{O}_{6,18}$ (2) представлены на рис 7.15, частотные – на рис. 7.16.

Энергии активации E_a , рассчитанные на основании аппроксимации зависимости проводимости от обратной температуры, соответствуют $0,582 \pm 0,003$ эВ для $\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_{6,4}$ и $0,522 \pm 0,002$ эВ для $\text{Bi}_{1,45}\text{Mn}_{1,1}\text{Ti}_{1,45}\text{O}_{6,18}$. Энергия активации проводимости несколько уменьшается с ростом содержания марганца в соединениях и при $t < 420$ °C соответствует E_a соединений с

электронным типом проводимости. Увеличение E_a в области более высоких температур (табл.7.1) может быть связано с релаксационными процессами в объеме образцов.

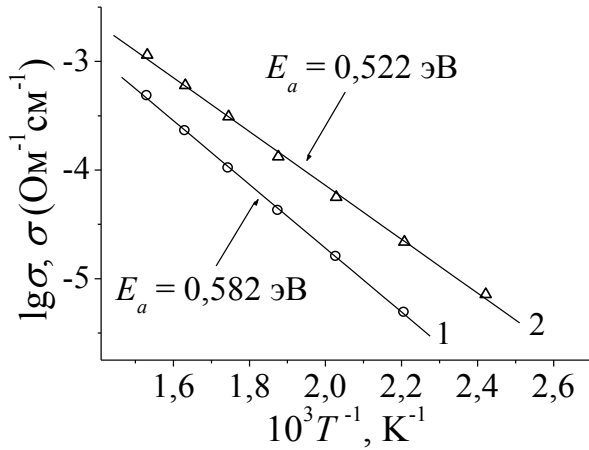


Рис. 7.15. Температурная зависимость проводимости образцов $\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_{6,4}$ (1) и $\text{Bi}_{1,45}\text{Mn}_{1,1}\text{Ti}_{1,45}\text{O}_{6,18}$ (2) при 150-420°C.

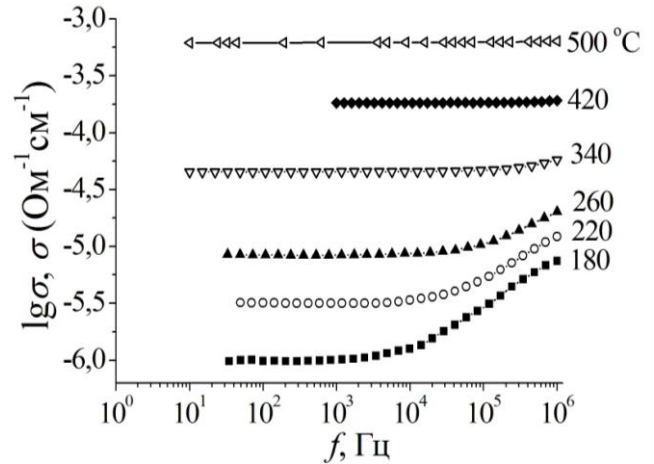


Рис. 7.16. Частотная зависимость проводимости для $\text{Bi}_{1,45}\text{Mn}_{1,1}\text{Ti}_{1,45}\text{O}_{6,18}$ при указанных температурах.

Таким образом, в марганецсодержащих титанатах висмута с высоким содержанием марганца ($x \geq 0,8$), распределенного в A - и B -позициях, проявляется проводимость электронного типа с энергией активации 0,582(6) эВ для $\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_{0,8}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_{6,4}$ и 0,522(8) эВ для $\text{Bi}_{1,45}\text{Mn}_{1,1}\text{Ti}_{1,45}\text{O}_{6,18}$.

Характер изменения действительной компоненты диэлектрической проницаемости с ростом температуры $\varepsilon'(T)$ в $\text{Bi}_{1,45}\text{Mn}_{1,1}\text{Ti}_{1,45}\text{O}_{6,18}$, представленный на рис. 7.17(а), соответствует тенденции изменения $\varepsilon'(T)$ для $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ рис. 7.1(б). Величины действительной части диэлектрической проницаемости $\text{Bi}_{1,45}\text{Mn}_{1,1}\text{Ti}_{1,45}\text{O}_{6,18}$ не сходятся при разных частотах к одному значению с ростом температуры, как в случае замещенных ниобатов висмута [218].

Небольшие максимумы в низкочастотном диапазоне на частотной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(f)$ с увеличением температуры смещаются в сторону высоких частот (рис. 7.18а).

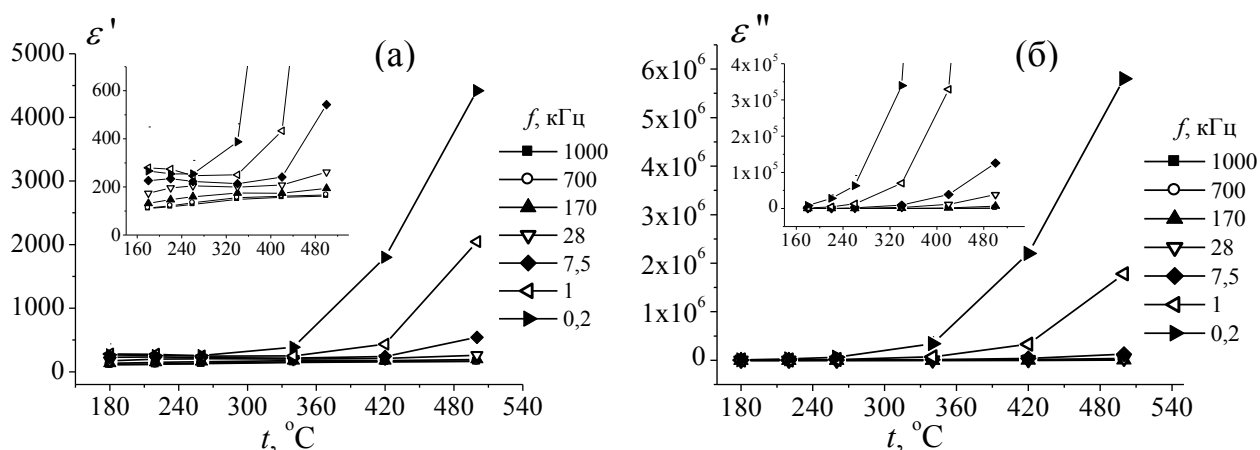


Рис. 7.17. Температурные зависимости действительной ϵ' (а) и мнимой ϵ'' (б) части диэлектрической проницаемости $\text{Bi}_{1,45}\text{Mn}_{1,1}\text{Ti}_{1,45}\text{O}_{6,18}$ при разных частотах.

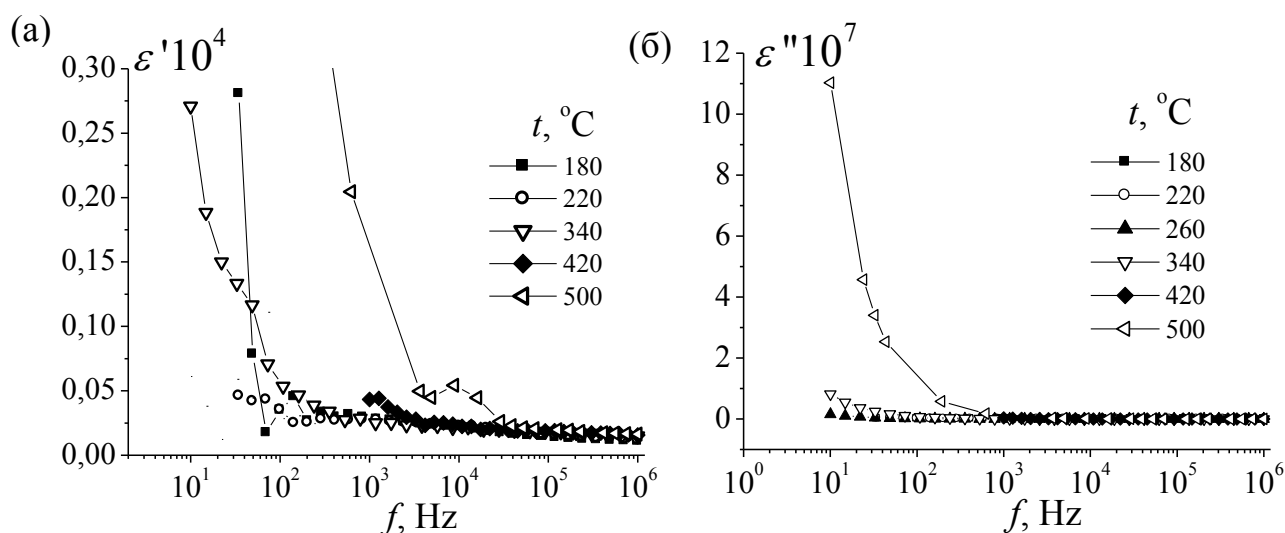


Рис. 7.18. Частотные зависимости действительной ϵ' (а) и мнимой ϵ'' (б) части диэлектрической проницаемости $\text{Bi}_{1,45}\text{Mn}_{1,1}\text{Ti}_{1,45}\text{O}_{6,18}$ при разных температурах.

Частотная зависимость мнимой части импеданса (Z'') $\text{Bi}_{1,45}\text{Mn}_{1,1}\text{Ti}_{1,45}\text{O}_{6,18}$ отличается от таковой для $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (рис.7.2а). На частотной зависимости $-Z''$ с ростом температуры от 180 до 500 °С наблюдается уменьшение интенсивности, уширение пика и смещение его максимума в сторону высоких частот (до 10^6 Гц) (рис. 7.17), так же, как в случае цинксодержащего ниобата висмута (рис. 7.19).

Очевидно, что на диэлектрические свойства образца оказывает влияние заметная проводимость на постоянном токе, подавляя или маскируя релаксационные процессы [232, 233].

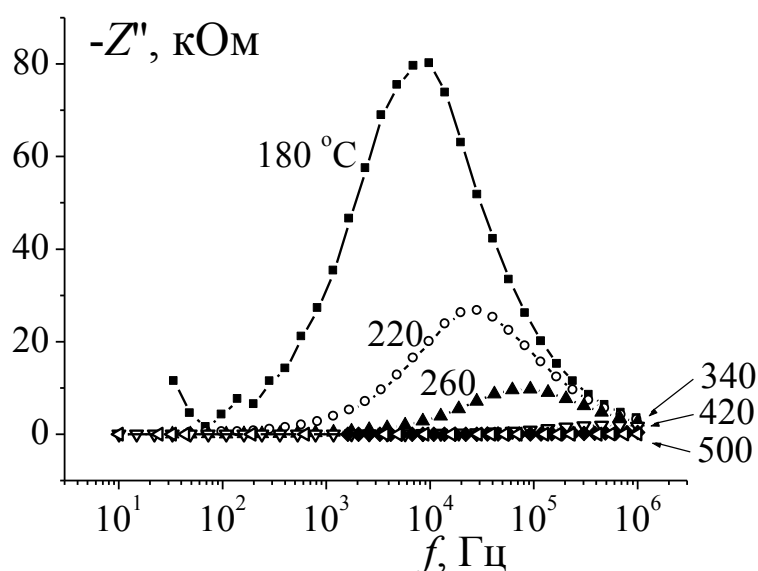


Рис. 7.19. Частотная зависимость мнимой части импеданса Z'' при температурах 180-500 °С для $\text{Bi}_{1,45}\text{Mn}_{1,1}\text{Ti}_{1,45}\text{O}_{6,18}$.

Тем не менее, специфика диэлектрического поведения допированных титанатов висмута проявляется и требует дополнительного и подробного исследования явлений диэлектрической релаксации в зависимости от природы, количества допанта и его катионного распределения.

7.2.2 Электрические свойства хром- и железосодержащих титанатов висмута

На рис. 7.20 представлены зависимости общей проводимости пироксенов $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ от содержания хрома и железа [147, 149, 151]. Температурная зависимость проводимости соединений аппроксимируется уравнением Аррениуса во всем диапазоне исследуемых температур для

хромсодержащих соединений и для железосодержащих соединений при $t \geq 500$ °С. Энергии активации соединений представлены в табл. 7.2.

Проводимость хромсодержащих соединений выше, чем проводимость близких по содержанию допанта железосодержащих титанатов висмута.

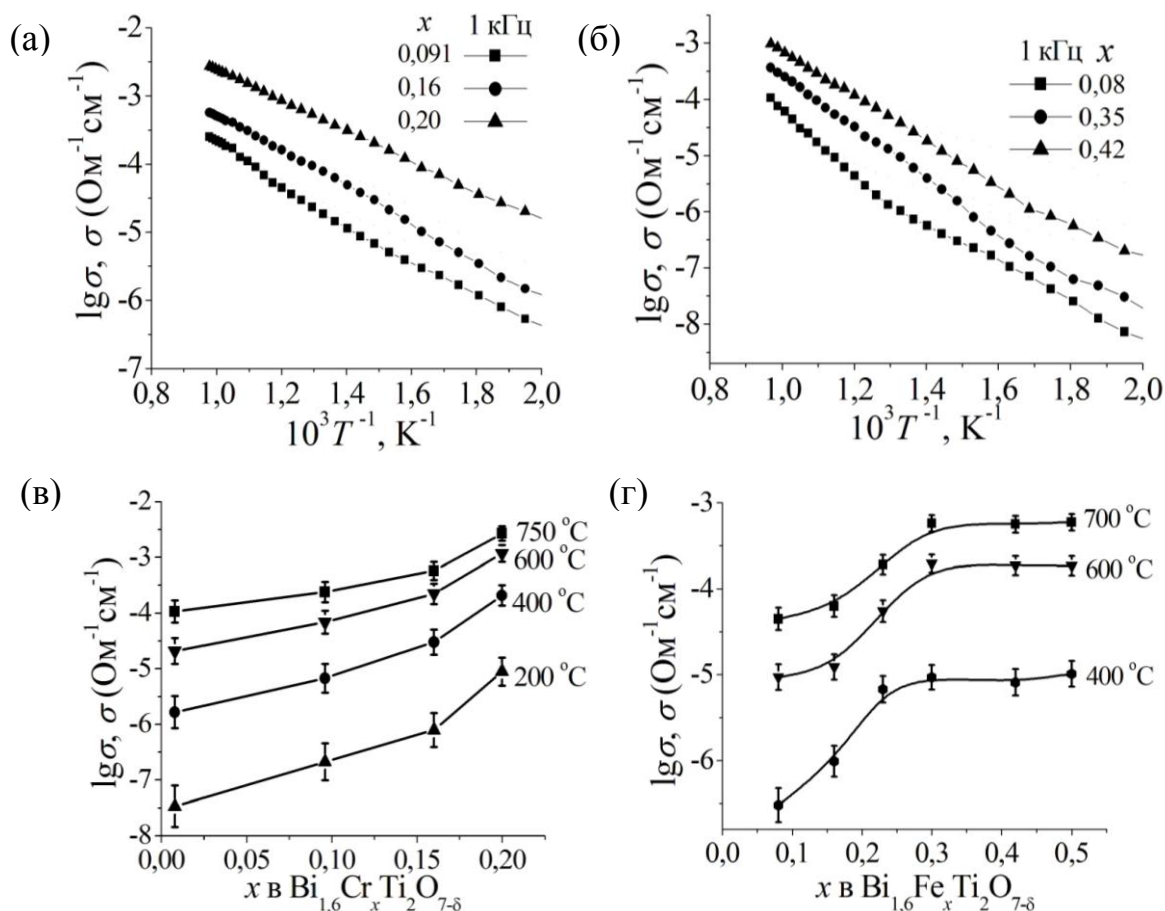


Рис. 7.20. Температурные (а, б) и концентрационные (в, г) зависимости проводимости $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (а, в) и $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (б, г).

Коэффициенты Зеебека в интервале 25-150 °С для ряда соединений $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x < 0,2$) и $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x \leq 0,4$) находятся в интервале от -0,3 до -0,57 мВ/К и указывают на n -тип проводимости в этом температурном интервале. С увеличением содержания хрома в области концентраций $x(\text{Cr}) \leq 0,2$ и железа до $x(\text{Fe}) \leq 0,3$ в $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}(\text{Fe})_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ проводимость увеличивается.

Таблица 7.2. Энергия $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}(\text{Fe})_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ при $500 \leq t, ^\circ\text{C} \leq 700$

$x(\text{Cr})$	E_a , эВ	$x(\text{Fe})$	E_a , эВ
0,091	$0,61 \pm 0,04$	0,08	$0,92 \pm 0,03$

0,16	$0,48 \pm 0,02$	0,30	$0,84 \pm 0,02$
0,20	$0,43 \pm 0,01$	0,42	$0,88 \pm 0,03$

При $x(\text{Fe}) > 0,3$ с ростом количества атомов железа, распределяющихся в позициях титана (B), проводимость не меняется. Величина энергии активации в высокотемпературной области близка к величине, характерной для энергии активации кислородной проводимости (≈ 1 эВ) и уменьшается с ростом содержания переходного элемента. По теоретическим расчетам, представленным в работе [108], ширина запрещенной зоны (E_g) для $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ составляет 2,6 эВ, для $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_7$ E_g соответствует величине 1,2 эВ за счет появления акцепторных уровней. Атомы хрома и железа в $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}(\text{Fe})_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ распределяются преимущественно в позициях висмута. Зависимость проводимости $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,3}(\text{Cr}_{0,16})\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ от частоты представлена на рис. 7.21. При аппроксимации частотной зависимости проводимости к нулевой частоте поля можно определить объемную проводимость при постоянном токе.

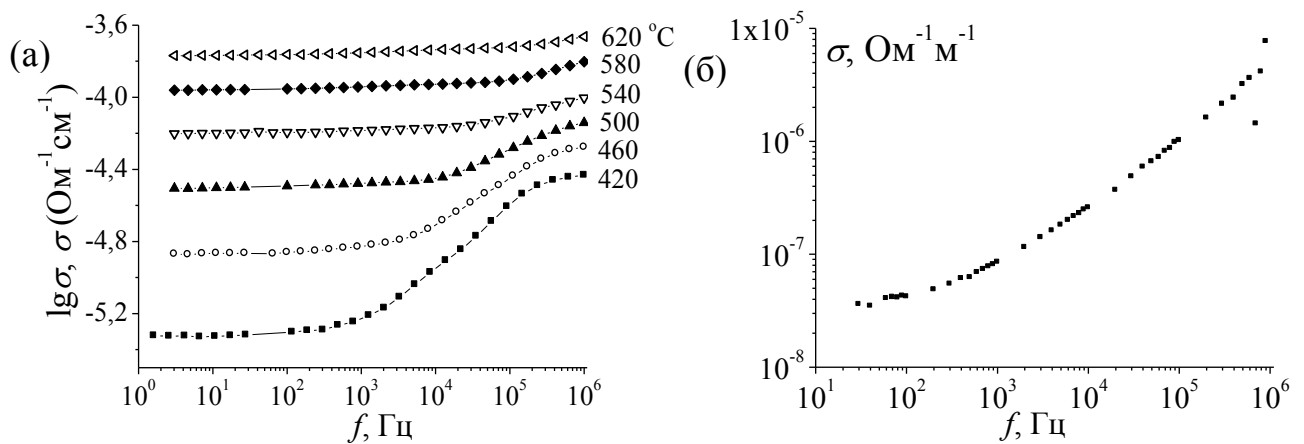


Рис. 7.21. Частотные зависимости проводимости (а) – $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,3}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ при 420–620 °С и (б) – $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,16}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ при 25 °С.

Годографы импеданса допированных железом титанатов висмута структурного типа пирохлора с $x = 0,23$ и $0,30$ при низких температурах представляют собой две дуги неидеальных полуокружностей (Приложение Г, рис. Г1а). Одна дуга практически не зависит от толщины образца, вырождается с увеличением температуры до 460 °С и отражает процессы, которые можно

отнести к электродным явлениям. Вторая дуга полуокружности характеризуется тем, что емкость и проводимость образцов обратно пропорциональны толщине образца, то есть относится к объемным свойствам образца (при $t > 500$ °С в высокочастотном ≥ 10 кГц диапазоне, $\tau \sim 1$ мкс). Для всех исследуемых железосодержащих титанатов висмута на частотных зависимостях проводимости присутствует плато в области низких частот, которое с увеличением температуры распространяется в сторону высоких частот и при $t > 500$ °С занимает более 5 частотных декад (рис.7.21а). Таким образом, в допированных атомами железа титанатах доминирует электронная проводимость. Похожее поведение с доминированием электронной проводимости демонстрирует хромсодержащий титанат висмута (рис. 7.21б и Приложение Г, рис. Г9-Г11). Частотные и температурные зависимости диэлектрических параметров железосодержащего титаната висмута $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,3}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ демонстрируют поведение аналогичное зависимостям, рассмотренным выше на примере $\text{Bi}_{1,45}\text{Mn}_{1,1}\text{Ti}_{1,45}\text{O}_{6,18}$ и представлены в приложении Г (рис. Г4 -Г7).

7.2.3 Электрические свойства медьсодержащих титанатов висмута

Результаты измерений проводимости медьсодержащих титанатов висмута в зависимости от температуры и состава представлены на рис. 7.22-7.23. На основании разного хода кривых температурной зависимости проводимости образцов в режиме нагревания и охлаждения (рис. 7.22) при $t < 500$ °С можно

предполагать чувствительность образцов к сорбции воды и разный механизм проводимости в низкотемпературной и высокотемпературной области.

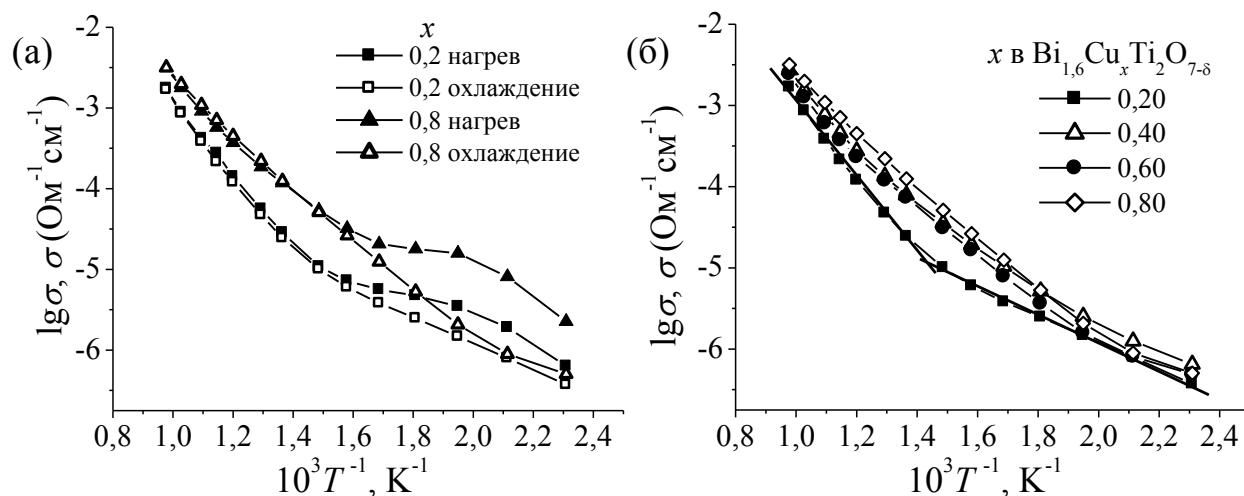


Рис. 7.22. Температурные зависимости проводимости $\text{Bi}_{1,6}\text{Ti}_2\text{Cu}_x\text{O}_{7-\delta}$ (воздух).

Проводимость медьсодержащих титанатов висмута с $x \geq 0,2$ практически не зависит от концентрации меди. При небольших концентрациях меди в $\text{Bi}_{1,6}\text{Ti}_2\text{Cu}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($x < 0,2$) сохраняется возможность заселения вакантных позиций висмута, проводимость твердых растворов ниже (рис. 7.23).

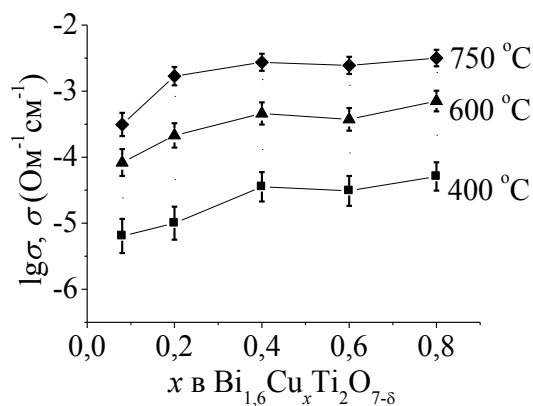


Рис. 7.23. Концентрационная зависимость проводимости $\text{Bi}_{1,6}\text{Ti}_2\text{Cu}_x\text{O}_{7-\delta}$ (воздух, охлаждение, указана погрешность 5 %) при 400 – 750 °С.

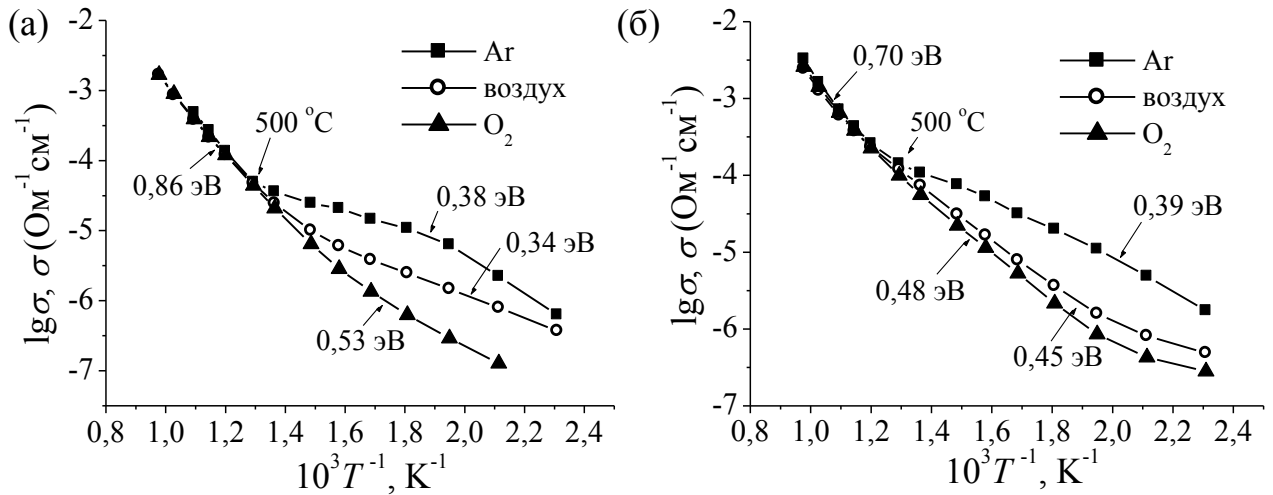


Рис. 7.24. Температурные зависимости проводимости $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (а), $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,6}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (б).

Результаты исследования проводимости соединений в разных газовых атмосферах (рис. 7.24) подтверждают то, что для допированных титанатов висмута структурного типа пирохлора при $t < 500$ °С реализуется электронная проводимость n -типа, а при $t \geq 500$ °С проявляется ионная проводимость [213].

Энергия активации для $\text{Bi}_{1,6}\text{Ti}_2\text{Cu}_x\text{O}_{7-\delta}$ в диапазоне температур 160-300 °С находится в пределах 0,34-0,53 эВ, что характерно для электронной проводимости соединений. Значения энергии активации образцов с разным содержанием меди при $t \geq 500$ °С находятся в интервале 0,7-0,9 эВ (табл. 7.3) и, по-видимому, в большей степени, соответствуют аддитивной величине с учетом энергии активации вероятного кислородного транспорта.

Таблица 7.3. Энергия активации (E_a , эВ) медьсодержащих титанатов висмута

Соединение	160-400 °С	400-750 °С
$\text{Bi}_{1,6}\text{Ti}_2\text{Cu}_{0,20}\text{O}_{7-\delta}$	$0,34 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,05$
$\text{Bi}_{1,6}\text{Ti}_2\text{Cu}_{0,40}\text{O}_{7-\delta}$	$0,42 \pm 0,03$	$0,74 \pm 0,03$
$\text{Bi}_{1,6}\text{Ti}_2\text{Cu}_{0,60}\text{O}_{7-\delta}$	$0,45 \pm 0,04$	$0,72 \pm 0,03$
$\text{Bi}_{1,6}\text{Ti}_2\text{Cu}_{0,80}\text{O}_{7-\delta}$	$0,50 \pm 0,05$	$0,70 \pm 0,02$

Сравнение проводимости твердых растворов на основе титаната висмута со структурой типа пирохлора, содержащих разные $3d$ -элементы представлено на рис. 7.25.

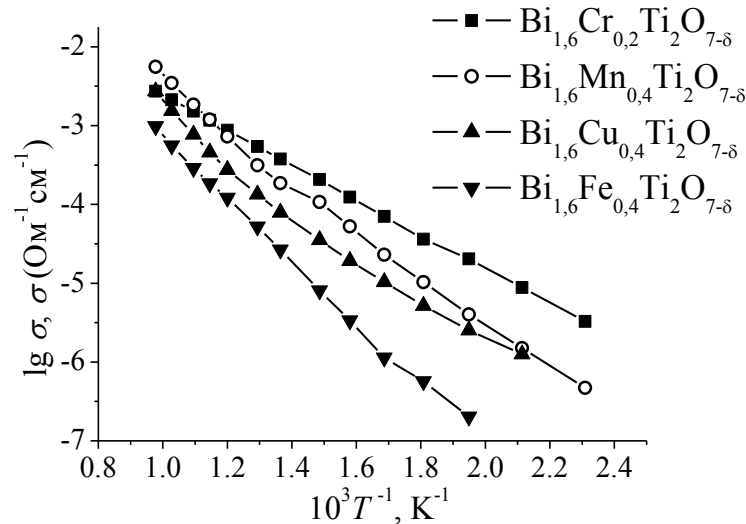


Рис. 7.25. Зависимость проводимости допированных титанатов висмута структурного типа пирохлора от температуры.

Состав сравниваемых твердых растворов на основе титаната висмута с $x(M) < 0,4$ предполагает распределение хрома, железа, марганца и меди преимущественно в позициях висмута. Из рассматриваемых соединений наиболее низкой проводимостью характеризуется железосодержащий титанат висмута (рис. 7.23). Для марганец- и медьсодержащих титанатов висмута с $x(\text{Mn}, \text{Cu}) \geq 0,4$ увеличение содержания $3d$ -элемента и, как следствие, распределение его в позициях титана, приводит к увеличению проводимости соответствующих твердых растворов. В случае гетеровалентного допирования можно ожидать доминирования электронной составляющей проводимости как следствия замещения атомов титана (B -позиций) атомами $3d$ -элементов с незаполненной d -оболочкой, приводящего к появлению дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне. Аномально высокая для малодопированных пирохлоров проводимость хромсодержащего $\text{Bi}_{1,6}\text{Ti}_2\text{Cr}_{0,20}\text{O}_{7-8}$ ($E_a = 0,43 \pm 0,01$ эВ) также обусловлена определяющим вкладом электронной (примесной) проводимости.

7.2.4 Ионный транспорт в допированных титанатах висмута структурного типа пироклора

С целью определения возможности ионного переноса заряда в допированных титанатах висмута со структурой типа пироклора были выполнены измерения проводимости ряда соединений при разных парциальных давлениях кислорода.

На рис. 7.26 представлены результаты измерений проводимости $\text{Bi}_{1,55}\text{Cu}_{0,61}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Bi}_{1,56}\text{Cu}_{0,40}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,42}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода на постоянном токе при $750\text{ }^\circ\text{C}$ [235]. Исследование зависимости проводимости этих твердых растворов от $p(\text{O}_2)$ выявило, что при удалении кислорода из системы, а также при его обратном введении в систему, данные по величине проводимости воспроизводятся во всем интервале давлений кислорода, что свидетельствует о стабильности соединений.

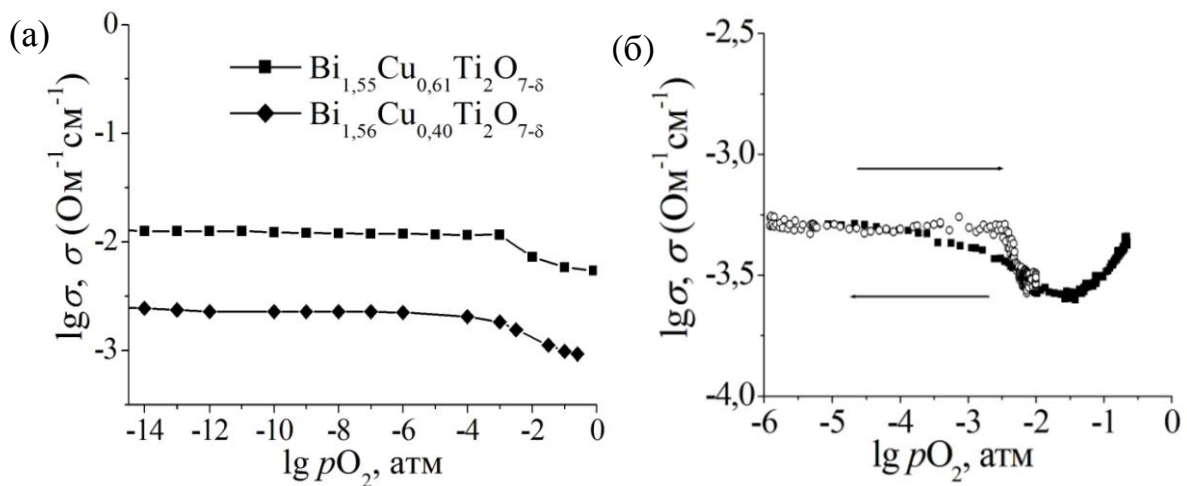
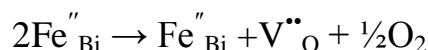
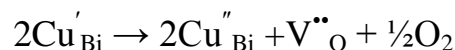


Рис. 7.26. Зависимость проводимости медь- и железосодержащих титанатов висмута $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (а) и $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,42}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (б) от парциального давления кислорода $\lg p(\text{O}_2)$ при $750\text{ }^\circ\text{C}$ (стрелками показаны режимы уменьшения и увеличения давления кислорода).

Об этом же свидетельствует сохранение структуры по данным рентгенографического анализа образцов после эксперимента. В области низких парциальных давлений кислорода при $\lg p(\text{O}_2) < -2,5$ для $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,42}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и

$\lg p(\text{O}_2) < -3$ для $\text{Bi}_{1,55}\text{Cu}_{0,61}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$; $\text{Bi}_{1,56}\text{Cu}_{0,4}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ проводимость соединений не меняется и соответствует $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ в $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,42}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ в $\text{Bi}_{1,55}\text{Cu}_{0,61}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ в $\text{Bi}_{1,56}\text{Cu}_{0,4}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$. Для $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,30}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ зависимость $\lg \sigma - \lg p_{\text{O}_2}$ проходит через минимум при $\lg p_{\text{O}_2} = -1$, при котором $\sigma = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. В диапазоне $-2 < p(\text{O}_2) < 0,2$ вид зависимости типичен для соединений, в которых с уменьшением $p(\text{O}_2)$ происходит переход от p -типа к n -типу электронной проводимости [212-214]. Таким образом, можно полагать, что при высоком парциальном давлении кислорода $\lg p_{\text{O}_2} > -1,5$ железосодержащий титанат висмута проявляет дырочную проводимость, при низкой концентрации кислорода $\lg p_{\text{O}_2} < -2$ реализуется электронная проводимость, а вблизи минимума σ при $\lg p_{\text{O}_2} \approx -1,5$ вероятно проявление ионной проводимости с долей 0,3. Подобное поведение было недавно выявлено для цинксодержащего ниобата висмута со структурой типа пироклора [224]. В медьсодержащих титанатах висмута, по-видимому, ионная проводимость проявляется при парциальном давлении кислорода $\lg p_{\text{O}_2} \geq -2$, то есть, в обогащенной кислородом атмосфере (в области небольшого минимума на графиках $\lg \sigma - \lg p_{\text{O}_2}$) (рис.7.24). По этой зависимости доля ионной проводимости оценена как $\approx 0,3$ для $\text{Bi}_{1,56}\text{Cu}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, где $x = 0,61$ и $0,40$.

При $3 < \lg p_{\text{O}_2} < -2$ в медьсодержащем титанате висмута проявляется n -тип электронной проводимости. Постоянство проводимости в области низких парциальных давлений кислорода $\lg p_{\text{O}_2} \leq -3$ в исследованных пироклорах может быть обусловлено тем, что не изменяется концентрация носителей заряда вследствие процессов восстановления (меди Cu^{2+} до Cu^+ , а железа Fe^{3+} до Fe^{2+}), сопровождающихся образованием кислородных вакансий:



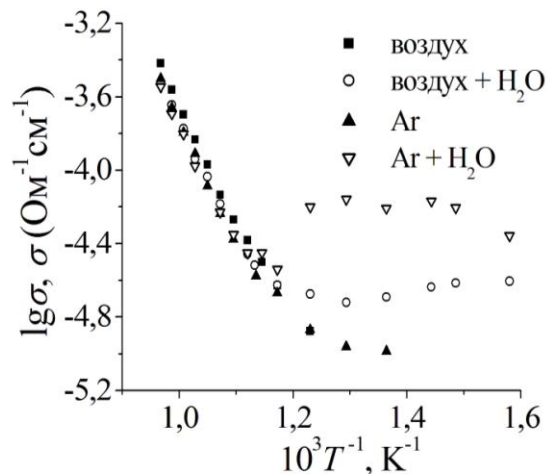
Для титанатов висмута допированных хромом, железом и медью были определены числа ионного переноса для составов с малым содержанием допантов, чтобы минимизировать вклад электронной составляющей проводимости. Результаты измерений представлены в таблице 7.4.

Таблица 7.4. Числа ионного переноса в $\text{Bi}_{1,6}M_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$

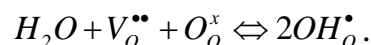
$t, ^\circ\text{C}$	$t_i(\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,16}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta})$	$t_i(\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,15}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta})$	$t_i(\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,16}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta})$
640	$0,16 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,01$
700	$0,18 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,01$
750	$0,19 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,02$

Таким образом, полученные числа ионного переноса для титанатов висмута с разными по природе допантами близки по величине, не противоречат величинам, полученным из зависимости проводимости от парциального давления кислорода и свидетельствуют о реализации ионного транспорта в соединениях данной группы.

В соединениях со структурой типа пирохлора, так же, как в ряде других сложнооксидных соединениях [236-240] вероятна протонная проводимость.

Рис. 7.27. Проводимость $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,30}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ в разных средах.

Источником протонов может быть вода, сорбированная образцом. Квазихимическую реакцию образования двух положительно заряженных протонных дефектов (OH_o^\bullet) в символикe Крёгера-Винка [239] можно представить как:



Протонная проводимость подтверждается изменениями в зависимости $\sigma(T)$ во влажной среде (рис. 7.27) как на воздухе, так и в аргоне.

Примечательно, что в допированных титанатах висмута протонная проводимость проявляется в среднетемпературном интервале, в отличие от низкотемпературного протонного транспорта в пирохлорах на основе гидратированной сурьмяной кислоты [241], что делает актуальными дальнейшие исследования в этом направлении.

В заключение можно выделить основные тенденции, выявленные при исследовании электрических свойств соединений структурного типа пирохлора на основе ниобатов и титанатов висмута, содержащих $3d$ -элементы.

Ниобаты висмута, содержащие элементы с незавершенной d -оболочкой, распределенные в позициях ниобия (B -позициях структуры типа пирохлора $A_2B_2O_7$), проявляют свойства полупроводников с электронным типом проводимости, которая симбатно возрастает с увеличением содержания d -элемента в B -позициях.

Для допированных титанатов висмута структурного типа пирохлора установлена смешанная проводимость сложного характера зависимости от температуры, электронного строения допирующих элементов и катионного распределения.

При замещении атомов титана атомами $3d$ -элементов с незаполненной d -оболочкой (Fe^{3+} , Mn^{2+} и Cu^{2+}) в титанатах висмута при $x(Mn, Cu, Fe) \geq 0,3$; увеличение содержания $3d$ -элемента в позициях титана, приводит к увеличению проводимости соответствующих твердых растворов и доминированию электронной составляющей проводимости.

При распределении атомов допирующего элемента в позициях висмута (A -позиции) в допированных титанатах висмута структурного типа пирохлора вероятна ионная проводимость, при наличии вакансий в подрешетках висмута и подвижного кислорода (O') реализуется протонная проводимость.

Требуется детальное и обстоятельное исследование протонного транспорта, а также релаксационных (поляризационных) явлений в зависимости от природы, количества и способа распределения допантов в допированных титанатах висмута структурного типа пирохлора.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены соединения $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$) структурного типа пирохлора, устойчивые до температур плавления (1200-1225 °C) на воздухе, до 350 °C в водороде. Определены области образования $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0,01 \leq x(\text{Mn}) \leq 1,6$; $0,07 \leq x(\text{Cu}) \leq 0,8$; $0,08 \leq x(\text{Fe}) \leq 0,42$; $(0,016 \leq x(\text{Cr}) \leq 0,20$). Емкость гетеровалентного замещения титана и висмута (Mn^{2+} , Cu^{2+}) кратно превышает емкость изовалентного замещения висмута (Cr^{3+} , Fe^{3+}).
2. Предложены модели распределения атомов хрома, марганца, железа, меди в A - и B -позициях структуры типа пирохлора ($A_2B_2O_6O'$) для допированных титанатов висмута, базирующиеся на структурном анализе и сопоставлении пикнометрической и рентгенографической плотностей соединений. Показано, что атомы допантов в $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$) при $x < 0,3$ преимущественно занимают A -позиции. Атомы хрома распределяются в A -позиции и структура стабильна в узком (до 0,08 % хрома) концентрационном интервале. Атомы марганца и меди распределяются по A - и B -подрешеткам, что стабилизирует структуру с эквивалентным количеством висмута и титана в соединении $\text{Bi}_2\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Bi}_{1,6}\text{M}_{0,8x}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_{7-\delta}$), обеспечивает большую (до 33 %) долю замещения гетеровалентными атомами каждой из катионных позиций и является причиной увеличения емкости гетеровалентного замещения. Предложенные модели катионного распределения допантов согласуются с данными магнитных измерений.
3. Определено состояние атомов $3d$ -элементов в допированных титанатах висмута. По данным NEXAFS спектроскопии основными состояниями меди и марганца являются: в титанатах висмута со структурой типа пирохлора Cu^{2+} , Mn^{2+} , в ниобатах – Cu^{2+} , Mn^{2+} и Mn^{3+} , в слоистом перовските $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ – Mn^{3+} и Mn^{4+} , что коррелирует с данными магнитных измерений. Методом ЯГР установлены два типа октаэдрического кислородного окружения Fe^{3+} в $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и три типа – в $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Ti}_2\text{O}_7$, что доказывает наличие вакансий в подрешетке O' и распределение Fe^{3+} с ростом его содержания в B -позиции согласно результатам структурного исследования.

4. На основании магнетохимического и структурного исследований показано влияние природы и распределения допантов по катионным позициям в ниобатах и титанатах висмута структурного типа пироклора на обменные взаимодействия и агрегацию парамагнитных атомов. Распределение атомов парамагнетика в *A*-позициях не приводит к проявлению обменных взаимодействий вследствие специфики пространственного строения подрешетки A_4O' . Между атомами парамагнетика в *B*-позициях возникают обменные взаимодействия, характер которых определяется валентными состояниями, углами $M-O-M$, а также возможностью обмена между парамагнитными атомами в разных подрешетках. В $Bi_{1,6}Mn_{0,1}Ti_2O_{7-\delta}$ проявляется слабый ферромагнетизм. Антиферромагнитный обмен в марганец-, медь- и железосодержащих ниобатах и титанатах висмута проявляется при распределении допантов в *B*-позициях ($x > 0,3$).

5. В $Bi_4Ti_{3-x}M_xO_{12-\delta}$ ($M - Mn, Cu, Cr, Fe,$) со структурой типа слоистого перовскита наблюдается антиферромагнитное взаимодействие между атомами парамагнетика ($J_{Cr} = -25 \text{ см}^{-1}$ и $J_{Fe} = -30 \text{ см}^{-1}$). Гетеровалентное легирование приводит к значительной агрегации атомов парамагнетика, что способствует стабилизации дефектной структуры. В $Bi_4Ti_{2,95}Mn_{0,05}O_{12-\delta}$ обнаружен слабый ферромагнетизм, обусловленный разновалентными состояниями марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} . В допированных титанатах структурного типа слоистого перовскита антиферромагнитные взаимодействия выражены значительно сильнее, по сравнению со слоистыми соединениями на основе ниобатов висмута и допированными титанатами висмута со структурой типа пироклора, вследствие особенностей локального окружения парамагнитных атомов.

6. Установлено, что ниобаты висмута, содержащие элементы с незавершенной *d*-оболочкой, распределенные в *A*- и *B*-позициях структуры типа пироклора, проявляют свойства полупроводников с электронным типом проводимости, возрастающей с увеличением содержания $3d$ -элемента в *B*-позициях.

7. Показано, что $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Mn, Cu, Cr, Fe}$) проявляют смешанную проводимость со сложной зависимостью от температуры, от электронного строения допирующих элементов, их количества и распределения по катионным позициям. При распределении допантов в B -позициях доминирует электронная проводимость, а в A -позициях наряду с электронной проводимостью появляется ионная проводимость. В соединениях с дефицитом атомов в A - и в O' - позициях реализуется протонная проводимость.

8. Полученные данные инициируют дальнейшие исследования допированных титанатов и ниобатов висмута структурного типа пироклора по ряду направлений, как теоретических (исследования свойств новых разбавленных "spin ice" систем – соединений с распределением парамагнитных атомов в A -позициях, влияния природы и распределения допанта на релаксационные процессы), так и имеющих перспективу практического применения (протонной проводимости, фотокаталитической активности).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ФА – фаза Ауривиллиуса

ТГА – термогравиметрический анализ

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия

ISP – атомизатор с индуктивно-связанной плазмой

КЛТР – коэффициент линейного термического расширения

ПЭМ – просвечивающая электронная спектроскопия

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

СЭМ – сканирующая электронная спектроскопия

ф.е. – формульная единица

ЭПР – электронно-парамагнитный резонанс

ЯГР – ядерный γ -резонанс

EELS – спектроскопия энергетических потерь быстрыми электронами

IS – изомерный сдвиг

NEXAFS (XANES) – тонкая структура ближнего края рентгеновского спектра поглощения (околопороговая область полосы поглощения)

QS – квадрупольное расщепление

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roth R.S., Waring J.L. Phase Equilibrium Relations in the Binary System Bismuth Sesquioxide-Niobium Pentoxide // J. of Research of the National Bureau of Standards—A. Physics and Chemistry. 1962. V. 66A. No. 6. P. 451-463.
2. Castro A., Aquado E., Rojo J.M., Herrero P., Enjalbert R., Galy J. The New Oxygen-Deficient Fluorite Bi_3NbO_7 : Synthesis, Electrical Behavior and Structural Approach // Mat. Research Bull. 1998. V. 33. No. 1. P. 31-41.
3. Subramanian M.A., Calabrese J.C. Crystal structure of the low temperature form of bismuth niobium oxide $\alpha\text{-BiNbO}_4$ // Materials Research Bulletin. 1993. V. 28. No. 6. P. 523-529.
4. Яновский В.К., Воронкова В.Н., Водолазская И.В. Структура и свойства кристаллических фаз в системе $\text{Bi}_5\text{WO}_6\text{-Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ // Неорг. Матер. 1990. Т. 26. № 26. С. 1297-1299.
5. Zhou Q., Kennedy Brendan J., Elcomb Margaret M. Synthesis and structural studies of cation-substituted Aurivillius phases $\text{ASrBi}_2\text{Nb}_2\text{TiO}_{12}$ // Journal of Solid State Chemistry. 2006. V. 179. P. 3744–3750.
6. Takenaka T., Komura K. Pjssidility of New Mixed Bismuth Layer- Structured Ferroelectrics // Jpn. J. Appl. Phis. 1996. V. 35. P. 2980-2985.
7. Wachsmuts B., Zshech T., Thomas N. A Family of Ferroelectric Bismuth Compounds // Phis. Status Solidi. 1993. V. 135(1). P. 59-71.
8. Kennedy I.J., Kennedy B.J. Structure of $\text{ABi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (A – Ca, Ba) Refinement of Powder Diffraction Data // J. Solid State Chem. 1996. V. 126. P. 135-141.
9. Патент РФ РФ № 2021207, 15.10.1994. Ненашева Е.А., Картенко Н.Ф. Магний-, цинк-, никельзамещенные ниобаты висмута.
10. Torii Y., Hasegawa K. The formation and structure of $\text{Bi}_{11,34}\text{CrNbO}_6$ // Bulletin of the chem. soc. of Japan. 1977. V. 50(10). P. 2638-2642.

11. Буш А.А., Сироткин В.П. Получение и диэлектрические свойства оксидов $\text{Bi}_{1.5}\text{MnNb}_{1.5}\text{O}_7$ (M – Cu, Mg, Mn, Ni, Zn) со структурой типа пирохлора // Неорганические материалы. 1990. Т. 26. № 6. С. 1297-1299.
12. Piir I.V., Prikhodko D.A., Ignatchenko S.V., Schukariov A.V. Preparation and structural investigations of the mixed bismuth niobates, containing transition metals // Solid State Ionics. 1997. V. 101–103. P. 1141-1146.
13. Cann D.P., Randal C.A., ShROUT T.R. Dielectric properties of bismuth pyrochlores // Solid State Commun. 1996. V. 100. No. 7. P. 529 – 534.
14. Tuller H.L. Mixed Ionics Electronic Conduction in a Number of Fluorite or Pyrochlore Compounds // J. Solid State Ionics. 1992. V. 52. P. 135-146.
15. Belyaev I., Smolyaninov I., Kalnizkij I. // Sov. J. Inorg. Chem. 1963. V. 8. P. 384.
16. Сперанская Е.И., Рез И.С., Козлова Л.В., Скориков В.М., Славов В.И. Система окись висмута двуокись титана // Известия Академии наук. Неорг. матер. 1965. Т. 1, № 2. С. 232-235.
17. Roberto Esquivel-Elizondo J., Hinojosa B.B., Nino J.C. $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: it is not what you have read // Chemistry Mater. 2011. V. 23(22). P. 4965-4974.
18. Kramer S., Spears M., Tuller H.L. Conduction in titanate pyrochlores: role of dopants // Solid State Ionics. 1994. V. 72. P. 59-66.
19. Efendiev Sh.M., Kulieva T.Z., Lomonov V.A., Chiragov M.I., Grandolfo M., Vecchia P. Crystal structure of bismuth titanium oxide $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ // Phys. St. Solidi A: Applied Research. 1981. V. 74. P. 17-21.
20. Bamberger C.E., Begun G.M., Dunn H.W. The System $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ // J. Am. Ceram. Soc. 1986. V. 60. No. 5. P. 93-94.
21. Kahlenberg V., Bohm H. Investigation of the $\alpha\text{-}\beta$ transition in $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 6221-6228.
22. Hector A.L., Wiggin S.B. Synthesis and structural study of stoichiometric $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 139–145.

23. Radaev S.F., Simonov V.I. Structure of sillenites and atomic mechanism of isomorphous displacements in them // *Kristallografiya*. 1992. V. 37(4). P. 914-941.
24. Sarin V.A., Rider E.E., Kanepit V.N., Bydanov N.N., Volkov V.V., Kargin Yu.F., Skorikov V.M. Neutron structural investigation of single crystal of bismuth titanate $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ // *Kristallografiya*. 1989. V. 34(3). P. 628-631.
25. Aurivillius B. Mixed bismuth oxides with layer lattices. Structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // *Arkiv for Kemi*. 1949. V. 1(58). P. 499-512.
26. Petushkova L.V., Dmitrieva S.P., Pobedimskaya E.A., Belov N.B. The crystal structure of $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{TiO}_2)_4 = \text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ // *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1974. V. 216. P. 544-546.
27. Petushkova L.V., Dmitrieva S.P., Pobedimskaya E.A., Belov N.B. Phase transition $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ // *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1992. V. 38. P. 127-220.
28. Bohm H. Mechanisms at structural phase transitions // *J. Eur. Ceramic Society*. 2007. V. 27. P. 887-892.
29. Шуваев А.Т., Власенко В.Г., Дранников Д.С. Порошковая рентгеновская дифракция новых фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_2\text{CaNa}_{m-2}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+3}$ ($m = 3$ и 4) [Электронный ресурс]. Электронный журнал «Исследовано в России». Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2003/087.pdf>.
30. Борисова М.Э., Койков С.Н. Физика диэлектриков // Изд-во Ленинградского университета, 1979. – 239 с.
31. Dorrian J.F., Newnham R.E., Smith D.K. Crystal Structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // *Ferroelectrics*. 1971. V. 3. P. 17-27.
32. Rae A.D., Thompson J.G., Withers R.L., Willis A.C. Structure refinement of commensurately modulated bismuth titanate $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // *Acta Crystallographica*. 1990. B. 39(46). P. 474-487. Phase Transition. 1992. V. 38. P. 127-220.
33. Hervoche C.H., Lightfoot P. A variable-temperature powder neutron diffraction study of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // *Chemistry of Materials* B. 1.

- 1989-1999. V. 11. P. 3359-3364.
34. Cummins S.E., Cross L.E. Electrical and optical properties of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystals // *J. Appl. Phys.* 1968. V. 39(5). P. 2268-2274.
 35. Rae A.D., Thompson J.G., Withers R.L., Willis A.C. Structure refinement of commensurately modulated bismuth titanate, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // *Acta Crystallogr.* 1990. B. 46. P. 474-487.
 36. Jeon M.K., Woo S.I., Kim Y.-I., Nahm S.-H. Structure analysis of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ by using x-ray powder diffraction // *J. Korean Physic. Soc.* 2004. V. 45(5). P. 1240-1243.
 37. Chakraborty K.R., Achary S.N., Patwe S.J., Krichna P.S.R., Shinde A.B., Tyagi A.K. Low temperature neutron diffraction studies on $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // *Ceram. Int.* 2007. V. 33(4). P. 601-604.
 38. Kim Y.I., Jeon M.K. Combined structural refinement of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ using X-ray and neutron powder diffraction data // *Mater. Lett.* 2004. V. 58(40890). P. 1889-1893.
 39. Kan Y.M., Wang P.L., Li Y.B., Cheng Y.B., Yan D.S. Low-temperature sintering of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ derived from a co-precipitation method // *Mater. Lett.* 2002. V. 56(6). P. 910-914.
 40. Liu W.L., Xia H.R., Han X., Wang X.Q. Synthesis and structure of bismuth titanate nanopowders prepared by metalorganic decomposition method // *J. Mater. Sci.* 2005. V. 40. P. 1827-1829.
 41. Lu C.-D., Chang L.-S., Lu Y.-F., Lu F.-H. The growth of interfacial compounds between titanium dioxide and bismuth oxide // *Ceramics International.* 2009. V. 35. P. 2699-2704.
 42. Jardiel T., Caballero A.C., Villegas M. Sintering kinetic of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ based ceramics // *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 2006. V. 45(3). P. 202-206.
 43. Zhang H., Chen G., Li X. Synthesis and visible light photocatalysis water splitting property of chromium-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // *Solid State Ionics.* 2009. V. 180. P. 1599-1603.

44. Giddings A.T., Stennett M.C., Reid D.P., McCabe E.E., Greaves C., Hyatt N.C. Synthesis, structure and characterization of the $n = 4$ Aurivillius phase $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{CrO}_{15}$ // *J. Solid State Chem.* 2011. V. 184. P. 252-263.
45. Ломанова Н.А., Гусаров В.В. О предельной толщине перовскитоподобного блока в фазах Ауривиллиуса в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ // *Наносистемы: физика, химия, математика.* 2011. № 2(3). С. 93-101.
46. Lomanova N.A., Semenov S.G., Panchuk V.V., Gusarov V.V. Structural changes in the homologous series of the Aurivillius phases $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ // *J. Alloys and Comp.* 2012. V. 528. P. 103-108.
47. Ломанова Н.А., Гусаров В.В. Фазовые состояния в разрезе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$ системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // *Журн. неорг. химии.* 2011. Т. 56. № 4. С. 661-665.
48. Ломанова Н.А., Уголков В.Л., Гусаров В.В. Фазы Ауривиллиуса в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$: синтез и свойства // *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы.* 2007. С. 1-4.
49. Ломанова Н.А., Уголков В.Л., Гусаров В.В. Термические свойства фаз Ауривиллиуса в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$ // *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы.* 2008. С. 1-3.
50. Ломанова Н.А., Гусаров В.В. Электрофизические свойства слоистых перовскитоподобных соединений в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ // *Неорг. матер.* 2011. Т. 47. № 4. С. 477-482.
51. Ломанова Н.А., Морозов М.И., Уголков В.Л., Гусаров В.В. Свойства фаз Ауривиллиуса в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$ // *Неорг. матер.* 2006. Т. 42. № 2. С. 189-195.
52. Исупов В.А. Некоторые особенности слоистых сегнетоэлектриков типа $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{M}_m\text{O}_{3m+3}$ // *Физика твердого тела.* Т. 39, № 1. С. 135-136.
53. Ломанова Н.А., Уголков В.Л., Гусаров В.В. Термическое поведение слоистых перовскитоподобных соединений в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$ // *Физика и химия стекла.* 2007. Т. 33. В. 6. Р. 835-841.

54. Морозов М.И., Гусаров В.В. Синтез соединений типа $A_{m-1}Bi_2M_mO_{3m+3}$ в системе $Bi_4Ti_3O_{12}-BiFeO_3$ // Неорг. матер. 2002. Т. 38, № 7. Р. 867–874.
55. Морозов М.И., Ломанова Н.А., Гусаров В.В. Особенности образования $BiFeO_3$ в смеси оксидов висмута и железа (III) // Журн. общей химии. 2003. Т. 73, № 11. Р. 1772–1776.
56. Mao X.V., Wang W., Chen X.B. Electrical and magnetic properties of $Bi_5FeTi_3O_{15}$ compound prepared by inserting $BiFeO_3$ into $Bi_4Ti_3O_{12}$ // Solid State Comm. 2008. V. 147. P. 186-189.
57. Ragavan A.J., Adams Dean V. Estimating Free Energies of Formation of Titanate ($M_2Ti_2O_7$) and Zirconate ($M_2Ti_2O_7$) Pyrochlore Phases of Trivalent Lanthanides and Actinides // Materials Science. V. 2011. Article ID 680785, P. 8.
58. Yao W.F., Wang H., Xu X.H., Zhou J.T., Yang X.N., Zhang Y., Shang S.X. Photocatalytic property of bismuth titanate $Bi_2Ti_2O_7$ // Appl. Catal. A. Gen. 2004. V. 259(1). P. 29-33.
59. Kidchob T., Malfatti L., Maongiu D., Enzo S., Innocenzi P. Sol-gel processing of $Bi_2Ti_2O_7$ and $Bi_2Ti_4O_{11}$ films with photocatalytic activity // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93(9). P. 2897-2902.
60. Zhou H., Park T.-J. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of pyrochlore $Bi_2Ti_2O_7$ nanotubes // J. Mater. Res. 2006. V. 21(11). P. 2941-2947.
61. Subramanian M.A., Toby B.H., Ramirez A.P., Marshall W.J., Sleight A.W. // Colossal magnetoresistance without Mn^{3+}/Mn^{4+} double exchange in the stoichiometric pyrochlore $Tl_2Mn_2O_7$ // Science. 1996. V. 273. P. 81-84.
62. Wang X., Wang H., Yao X. Structure, phase transformation and dielectric properties of pyrochlores containing bismuth // Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. No. 10. P. 2745-2748.
63. Hong Y., Ha, S., Lee, H., Lee, Y., Ko, K., Kim, D., Hong, H., Hong, K. Vtage tunable dielectric properties of rf sputtered $Bi_2O_3-ZnO-Nb_2O_5$ pyrochlore thin films // Thin Solid Films. 2002. V. 419. No 7. P. 188-193.

64. Ren W., Trolien McKinsty S., Randall C., Shrout T. Bismuth zinc niobate pyrochlore dielectric thin films for capacitive applications // Journal of applied physics. 2001. V. 89. No. 1. P. 767-774.
65. David P., Clive, A., Thomas, R. Investigation of the dielectric properties of bismuth pyrochlores // Solid State Communication. 1996. V. 100. N 7. P. 529-534.
66. Kamba S., Porokhonsky V., Pashkin A., Bovtun V., Petzelt J., Nino J.C. et al. Anomalous broad dielectric relaxation in $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ pyrochlore // Physical Review B 66. 2002. P. 054106.
67. Nguyen B., Liu Y., Withers Ray L. The local crystal chemistry and dielectric properties of the cubic pyrochlore phase in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}^{2+}\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{M}^{2+}=\text{Ni}^{2+}$ and Mg^{2+}) systems // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 549-557.
68. Moreno K.J., Fuentes A.F., Garcia-Bariocanal J., Leon C., Santamaria J. Mechanochemical synthesis and ionic conductivity in the $\text{Gd}_2(\text{Sn}_{1-y}\text{Zr}_y)_2\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 1$) solid solution // J. of Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 323-330.
69. Шляхтина А.В., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю., Карягина О.К., Щербакова Л.Г. Новые ионные проводники $\text{Ln}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$ (Ln-Dy-Lu , $x=0,132$) // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. С. 1501-1504.
70. Пятенко Ю.А. О кристаллохимии и некоторых особенностях минералов группы пирохлора. Кристаллография. 1959. Т. 4. Вып. 2. 204 с.
71. Белов Н.В. Кристаллография. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1947. 235 с.
72. Subramanian M.A., Aravamudan G., Rao G.V.S. Oxide pyrochlores – a review // Progress in Solid State Chemistry. 1983. V. 15. No. 2. P. 55-143.
73. McCauley R. A. Structural characteristics of pyrochlore formation // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. No. 1. P. 290-294.
74. Hoekstra H. R., Siegel S. Synthesis of Thallium Platinite at High Pressure // Inorg. chem. 1968. V. 7. No. 1. P. 141-145.
75. Chakoumakos B.C. Systematics of the pyrochlore structure type, ideal

- $A_2B_2X_6Y$ // J. Solid State Chem. 1984. V. 53. P. 120-129.
76. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // Acta Cryst. 1969. B 25. P. 925-946.
77. Ramanan A., Gopalakrishnan J., Rao C.N.R. Relative stabilities of layered perovskite and pyrochlore structures in transition metal oxides containing trivalent bismuth // J. Solid State Chem. 1985. V. 60. P. 376-381.
78. Vanderah T.A., Levin I., Lufaso M.W. An Unexpected Crystal-Chemical Principle for the Pyrochlore Structure // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. V. 14. P. 2895–2901.
79. Yordanov S.P., Ivanov I., Carapanov Ch.P. Dielectric properties of the ferroelectric $Bi_2Ti_2O_7$ ceramics // J. Phys. D: Appl. Phys. 1998. V. 31. P. 800–806.
80. Filoti G.V., Rosenberg M., Kuncser V., Seling B., Fries T., Spies A., Kemmler-Sack S. Magnetic properties and cation distribution in iron containing pyrochlores // J. Alloys Compd. 1998. V. 268. P. 16-21.
81. Valant M., Davies P.K. Crystal Chemistry and Dielectric Properties of Chemically Substituted $(Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5})O_7$ and $Bi_2(Zn_{2/3}Nb_{4/3})O_7$ Pyrochlores // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. No. 1. P. 147–153.
82. Levin I., Amos T.G., Nino J.C., Vanderah T.A., Randall C.A., Lanagan M.T. Structural Study of an Unusual Cubic Pyrochlore $Bi_{1.5}Zn_{0.92}Nb_{1.5}O_{6.92}$ // J. Solid St. Chem. 2002. V. 168. P. 69–75.
83. Tan K.B., Lee C.K., Zainal Z., Miles G.C., West A.R. Stoichiometry and doping mechanism of the cubic pyrochlore phase in the system Bi_2O_3 – ZnO – Nb_2O_5 // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 3501-3506.
84. Sirotinkin V.P., Bush A.A. Preparation and Dielectric Properties of $Bi_{1.5}MNb_{1.5}O_7$ (M = Cu, Mg, Mn, Ni, Zn) Pyrochlore Oxides // Inorg. Material. 2003. V. 39. P. 974–977.
85. Tan K.B., Lee C.D., Zainal Z., Khaw C.C., Tan Y.P., Shaari H. Reaction study and phase formation in Bi_2O_3 - ZnO - Nb_2O_5 ternary system // The Pacific J. Sci. and Tech. 2008. V. 9(2). P. 468-479.

86. Liu Y., Withers R.L., Chen H., Li Q., Tan H. Raman spectra, photoluminescence and dielectric relaxation in $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ pyrochlore // *Curr. Appl. Phys.* 2011. V. 11. P. 171-174.
87. Vanderah T.A., Lufaso M.W., Adler A.U., Levin I., Nino J.C., Provenzano V., Schenck P.K. Subsolidus phase equilibria and properties in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Mn}_2\text{O}_3\pm x:\text{Nb}_2\text{O}_5$ // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. P. 3467-3477.
88. Lufaso M.W., Vanderah T.A., Pazos I.M., Levin I., Roth R.S., Nino J.C., Provenzano V., Schenck P.K. Phase formation, crystal chemistry, and properties in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. P. 3900-3910.
89. Vanderah T.A., Siegrist T., Lufaso M.W., Yeager M.C., Nino J.C., Yates S. Phase formation and properties in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3: 2\text{CoO}_{1+x}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006. P. 4908-4914.
90. Nguyen H.B., Norén L., Liu Y, Withers R. L., Wei X., Elcombe M.M. The disordered structures and low temperature dielectric relaxation properties of two misplaced-displacive cubic pyrochlores found in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--M}^{\text{II}}\text{O--Nb}_2\text{O}_5$ (M = Mg, Ni) systems // *Journal of Solid State Chem.* 2007. V. 80. P. 2558–2565.
91. Valant M., Sivorov D. The $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--NiO}$ phase diagram // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88(9). P. 2540-2543.
92. Withers R.L., Welberry T.R., Larsson A.-K., Liu Y., Norén L., Rundlöf H., Brink F.J. Local crystal chemistry, induced strain and short range order in the cubic pyrochlore $(\text{Bi}_{1.5-\alpha}\text{Zn}_{0.5-\beta})(\text{Zn}_{0.5-\gamma}\text{Nb}_{1.5-\delta})\text{O}_{(7-1.5\alpha-\beta-\gamma-2.5\delta)}$ (BZN) // *Journal of Solid State Chem.* 2004. V. 177. No. 1. P. 231-244.
93. Hector A.L., Wiggin S.B. Synthesis and structural study of stoichiometric $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. P. 139–145.
94. Shoemaker D.P., Seshadri R., Hector A.L., Llobet A., Proffen Th., Fennie C.J. Atomic displacements in the charge ice pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'$ studied by neutron total scattering. 2010. B 81. P. 144113-1-144113-9.
95. Kennedy B.J. Structural trends in Bi containing pyrochlores: the structure of

- $\text{Bi}_2\text{Rh}_2\text{O}_7$ // Mater. Res Bull. 1997. V. 32. P. 479-483.
96. Avdeev M., Haas M.K., Jorgensen J.D., Cava R.J. Static disorder from lone-pair electrons in $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$ ($M = \text{Cu}, \text{Co}; x = 0.4$) pyrochlores // J. Solid St. Chem. 2002. V. 169. P. 24-34.
97. Kennedy B.J., Ismunander, Elcombe M.M. Structure and Bonding in $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ // Materials Science Forum. 1998. V. 278-281. P. 762-767.
98. Ramirez A.P., Hayashi A., Cava R. J., Siddharthan R., Shastry B.S. Zero point entropy in spin ice // Nature. 1999. V. 399. P. 333-335.
99. Morris D.J.P. et al. Dirac strings and magnetic monopoles in the spin ice $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ // Science. 2009. V. 326. No. 5951. P. 411-414.
100. Seshadri R. Lone pairs in insulating pyrochlores: Ice rules and high-T behavior // Solid State Sci. 2006. V. 8. P. 259-266.
101. Hill N.A. Density functional studies of multiferroic magnetoelectrics // Annu. Rev. Mater. Res. 2002. V. 32. P. 1-9.
102. Liu Y., Withers R.L., Nguyen H.B., Elliott K., Ren Q., Chen Z. Displacive disorder and dielectric relaxation in the stoichiometric bismuth-containing pyrochlores $\text{Bi}_2\text{M}^{\text{III}}\text{NbO}_7$ ($M = \text{In}$ and Sc) // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 2748.
103. Sardar K., Walton R.I. Hydrothermal synthesis map of bismuth titanates // J. Solid State Chem. 2012. V. 189. P. 32-37.
104. Kunej S., Suvorov D.J. Dielectric Properties of the $\text{Bi}_{(1.6-0.8x)}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{(6.4+0.3x)}$ ($0.03 \leq x \leq 2$) Pyrochlore Solid Solution // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. P. 959–961.
105. Kunej S., Skapin S.D., Suvorov D.J. Dielectric Properties of the Bismuth Neodymium Titanate Pyrochlore Solid Solution // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. No. 4. P. 1201–1203.
106. Kunej S., Skapin S.D., Suvorov D.J. Phase Relations in the Pyrochlore-Rich Part of the Bi_2O_3 - TiO_2 - Nd_2O_3 System // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. P. 2373–2377.

107. Kunej S., Suvorov D. Subsolidus Phase Equilibria in the Pyrochlore-Rich Part of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ System // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. No. 10. P. 3472–3475.
108. Murugesan S., Huda M.N., Yan Y., Al-Jassim M.M., Subramanian V.(R.) Band-engineering bismuth titanate pyrochlores for visible light photocatalysis // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. P. 10598-10605.
109. Yao W.F., Wang H., Hong Xu X., Na Yang H., Zhang Y., Xia Shang S., Wang M. Preparation and photocatalytic property of La(Fe)-doped bismuth titanate // *Appl. Catal. A: General.* 2003. V. 251. P. 235-239.
110. Allured B., Delacruz S., Darling T., Huda M.N., Subramanian V.(R.) Enhancing the visible light absorbance of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ through Fe-substitution and its effects on photocatalytic hydrogen evolution // *Appl. Catal. A: Environmental.* 2014. V. 144. P. 261-268.
111. Rodriguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // *Physica B: Condensed Matter.* 1993. V. 192. P. 55-60.
112. Stöhr J. NEXAFS Spectroscopy // Berlin.: Springer. 1992. 403 p.
113. Иркаев С.М., Семенов В.Г., Курочкин В.Е., Макаров Н.А., Панчук В.В., Тер-Мартirosян А.Л., Черноцану К.П. Многофункциональный спектрометр для исследования поверхности и объема конденсированных сред. III. Методика проведения измерений и результаты экспериментальных исследований // *Научное приборостроение.* 2007. Вып. 17. № 2. С. 3–19.
114. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В.. Электрохимический импеданс. – М.: Наука. 1991. 336 с.
115. Lasia A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications // Springer, New York. 2014. 367 p.
116. Pikalova E.Yu., Maragou V.I., Demina A.N., Demin A.K., Tsiakaras P.E. The effect of co-dopant addition on the properties of $\text{Ln}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (Ln = Gd, Sm,

- La) solid-state electrolyte // *Journal of Power Sources*. 2008. V. 181. P. 199–206.
117. Haluska M.S., Speakman S., Misture S.T. In-situ XRD to optimize powder synthesis of Aurivillius phases // Copyright (c) JCPDS-International Centre for Diffraction Data. *Advances in X-ray Analysis*. 2002. V. 45. P. 110-116.
118. Navarro-Rojero M.G., Romero J.J., Rubio-Marcos F., Fernandez J.F. Intermediate phases formation during the synthesis of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ by solid state reaction // *Ceramic. Int.* 2010. V. 36. P. 1319-1325.
119. Lazarevic Z.Z., Stojanovic B.D., Varela J.A. Mechanochemical synthesis of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // *Mater. Sci. Forum*. 2006. V. 518. P. 125-130.
120. Stojanovic B.D., Paiva-Santos C.O., Cilense M., Jovalekic C., Lazarevic Z.Z. Structure study of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ produced via mechanochemically assisted synthesis // *Mater. Res. Bull.* 2008. V. 43. P. 1743-1753.
121. Golda R.A., Marikani A., Pathinettam D. Padiyan Mechanical synthesis and characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanopowders // *Ceram. Int.* 2011. V. 37. P. 3731-3735.
122. Macedo Z.S., Ferrari C.R., Hernandez A.C. Self-propagation high-temperature synthesis of bismuth titanate // *Powder Technol.* 2004. V. 139. P. 175-179.
123. Macedo Z.S., Ferrari C.R., Hernandez A.C. Impedance spectroscopy of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramic produced by self-propagating high-temperature synthesis technique // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. V. 24. P. 2567-2574.
124. Kimura T., Kanazawa T., Yamagushi T. Preparation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powders in the presence of molten salt containing LiCl // *J. Am. Ceram. Soc.* 1983. V. 66(8). P. 597-600.
125. Joshi P.C., Mansingh A., Kamalasanan M.N., Chandra S. Structural and optical properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films by sol-gel technique // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 59(19). P. 2389-2390.
126. Gu H., Dong C., Chen P., Bao D., Kuang A., Li X. Growth of layered perovskite $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films by sol-gel process // *J. Crys. Growth*. 1998. V. 186(3). P. 403-408.

127. Yoleva A., Djambazov S., Ivanova Y., Kashchieva E. Sol-gel synthesis of titanate phases from Aurivillius and sillenite type ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) // J. University of Chemical Technology and Metallurgy. 2011. V. 46(3). P. 255-260.
128. Dhage S.R., Kholam Y.B., Dhespande S.B., Potdar H.S., Ravi V. Synthesis of bismuth titanate by citrate method // Mater. Res. Bull. 2004. V. 39(13). P. 1993-1998.
129. Anilkumar M., Dhage S.R., Ravi V. Synthesis of bismuth titanate by the urea method // Mater. Lett. 2005. V. 59(4). P. 514-516.
130. Villegas M., Moure C., Fernandez J.F., Duran P. Low temperature sintering of submicronic randomly oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ materials // Ceram. Int. 1996. V. 22. P. 15-22.
131. Thongtem T., Thongtem S. Characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powder prepared by the citrate and oxalate co-precipitation processes // Ceram. Int. 2004. V. 30. P. 1463-1470.
132. Liu W.L., Xia H.R., Han H., Wang X.Q. Structural and dielectric properties of bismuth titanate nanoparticles prepared by metalorganic decomposition method // J. Cryst. Growth. 2004. V. 269(2-4). P. 499-504.
133. Kan Y.M., Zhang G.J., Wang P.L., Cheng Y.B. Preparation and properties of neodymium-modified bismuth titanate ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 1641-1647.
134. Simoes A.Z., Aguiar E.C., Ries A., Longo E., Varela J.A. Niobium doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics obtained by the polymeric precursor method // Mater. Lett. 2007. V. 61. P. 588-591.
135. Oliveira R.C., Cavalcante L.S., Sczancoski J.C., Aguiar E.C., Espinosa J.W.M., Varela J.A., Pizani P.S., Longo E. Synthesis and photoluminescence behavior of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powders obtained by the complex polymerization method // J. Alloys and Comp. 2009. V. 478(1-2). P. 661-670.
136. Chen Z., Yu Y., Hu J., Shui A., He X. Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powders // J. Ceram. Soc. 2009. V. 117(3). P.

- 264-267.
137. Pookmanee P., Uriwilast P., Phanichpant S. Hydrothermal synthesis of fine bismuth titanate powders // *Ceram. Int.* 2004. V. 30(7). P. 1913-1915.
 138. Shi Y., Cao C., Feng S. Hydrothermal Synthesis and characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // *Mater. Lett.* 2000. V. 45(5). P. 270-273.
 139. Gu H., Hu Zh., Hu Y., Yuan Y., You J., Zou W. The structure and photoluminescence of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanoplates synthesized by hydrothermal method // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2008. V. 315. P. 294-298.
 140. Ren J., Liu G., Wang Y., Shi Q. A novel method for the preparation of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore // *Materials Letters.* 2012. V. 76. P. 184-186.
 141. Sardar K., Walton R.I. Hydrothermal synthesis map of bismuth titanates // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 189. P. 32-37.
 142. Hou J., Jiao Sh., Zhu H., Kumar R.V. Bismuth titanate pyrochlore microspheres: Directed synthesis and their visible light photocatalytic activity // *J. Solid State Chem.* 2011. V. 184. P. 154-158.
 143. Lewandowski J.T, Pickering I.J, Jakobson A.J. Hydrothermal synthesis of calcium – niobium and tantalum oxides with pyrochlore structure // *Materials research bulletin.* 1992. V. 27. P. 981–988.
 144. Bian Zh., Huo Y., Zhang Y., Zhu J., Lu Y., Li H. Aerosol-spray assisted assembly of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ crystals in uniform porous microspheres with enhanced photocatalytic activity // *Applied Catalysis B: Environmental.* 2009. V. 91. P. 247-253.
 145. Su W.F., Lu Y.T. Synthesis, phase transformation and dielectric properties of sol-gel derived $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics // *Mater. Chem. Phys.* 2003. V. 80. P. 632-637.
 146. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. – 360 с.
 147. Королева М.С., Пийр И.В., Рябков Ю.И., Королев Д.А., Чежина Н.В. Синтез и свойства хромсодержащих титанатов висмута со структурой

- типа пирохлора // Известия Академии наук. Серия химическая. 2013. № 2. С. 410-413.
148. Пийр И.В., Королева М.С., Грасс В.Э., Белый В.А., Королев Д.А., Чежина Н.В. Синтез и свойства хромсодержащих твердых растворов титаната висмута со структурой типа слоистого перовскита // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 1(9). С. 24-28.
149. Piir I.V., Koroleva M.S., Korolev D.A., Chezhina N.V., Semenov V.G., Panchuk V.V. Bismuth iron titanate pyrochlores: thermostability, structure, properties // Journal of Solid State Chemistry. 2013. V. 204. P. 245-250.
150. Piir I.V., Sekushin N.A., Grass V.E., Ryabkov Y.I., Chezhina N.V., Nekipelov S.V., Sivkov V.N., Vyalikh D.V. Bismuth manganese titanate: Crystal structure and properties // Solid State Ionics. 2012. V. 225. P. 464–470.
151. Королева М.С. Структура и физико-химические свойства допированных титанатов висмута $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($M - \text{Cr, Fe}$): дисс. ... канд. хим. наук:02.00.04 / Королева Мария Сергеевна. – Сыктывкар, 2014. – 163 с.
152. Dong H., Li L., Yu Sh., Jin Y., Xu D. Effects of substrate on the crystalline structure and microwave dielectric properties of $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ sol-gel thin films // Journal of Alloys and Compounds. 2015. V. 622. P. 79–85.
153. Gilbert B., Frazer B.H., Belz A., Conrad P.G., Neilson K.H., Haskel D., Lang J.C., Srajer G. et al. Multiple Scattering Calculations of Bonding and X-ray Absorption Spectroscopy of Manganese Oxides // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 2839–2847.
154. Efremov D.V., Van den Brink J., Khomskii D.I. Bond-versus site-centred ordering and possible ferroelectricity in manganites // Nat. Mater. 2004. V. 3. P. 853-858.
155. Shimizu K., Maeshima H., Yoshida H., Satsuma A., Hattori T. Ligand field effect on the chemical shift in XANES spectra of Cu(II)compounds // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 862-866.

156. Tjeng L.H., Chen C.T., Cheong S.W. Comparative soft-x-ray resonant-photoemission study on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, CuO , and Cu_2O // *Phys. Rev. B*. 1992. V. 45. P. 8205-8208.
157. Grioni M., Goedkoop J.B., Schoorl R., de Groot F.M.F., Fuggle J.C., Schafers F., Koch E.E., Rossi G., Esteva J.-M., Karnatak E.C. Studies of copper valence states with Cu L_3 x-ray-absorption spectroscopy // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 39. P. 1541-1545.
158. Kucheyev O., van Buuren T., Baumann T.F., Satcher J.H., Jr., Willey T.M., Meulenberg R.W., Felter T.E, Poco J.F., Gammon S.A., Terminello L. Electronic Structure of Titania Aerogels from Soft X-ray Absorption Spectroscopy // *J. Phys. Rev. B* 69. 2004. P. 245102.
159. Jovalekic C., Pavlovic M., Osmokrovic P., Atanasoska Lj. X-ray photoelectron spectroscopy study of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric ceramics // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 72. P. 1051-1053.
160. Zhang Z.H., Liao Z.H., Wang F., Wang J.B., Zhou Y.C. Composition depth profiles of $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films studied by X-ray photoelectron // *Applied Surface Science*. 2011. V. 257. P. 7461–7465.
161. Matsuda C.K., Barco R., Sharma P., Biondo V., Paesano A., da Cunha J.B.M., Hallouche B. Iron-containing pyrochlores: structural and magnetic characterization // *Hyperfine Interaction*. 2007. V. 175. P. 55-61.
162. Filoti G., Rosenberg M., Kuncser V., Seling B., Fries T., Spies A., Kemmler-Sack S. Magnetic properties and cation distribution in iron containing pyrochlores // *Journal of Alloys and Compounds*. 1998. V. 268. P. 16–21.
163. Martin L., in: Ebsworth E.A.V., Maddock A.C., Sharpe A.G. (Eds.), *New Pathways in Inorganic Chemistry* // Cambridge University Press, New York. 1968. P. 176-230.
164. De La Fontaine C., Heath S.L., Livens F., Stennett M.C., Reid D.P., Hyatt N.C. Synthesis and characterization of a new pyrochlore solid solution for actinide immobilization: $\text{Y}_2\text{Ti}_{2-2x}\text{Fe}_x\text{Nb}_x\text{O}_7$ // *New materials. Project 3.4.1 DIAMOND`10 conference*. P. 1-4.

165. Некипелов С.В., О.В. Петрова, И.В. Пийр, В.Н. Сивков. Рентгеновские исследования допированных марганцем титанатов висмута «Нанозифика и нанозлектроника», Труды 19 Международного симпозиума, Нижний Новгород, 2015, т.1, с.353-354
166. Baker M.L., Rancan M., Tuna F., Timco G.A., Collison D., Hannu Mitka D. C., Güdel H.-U., Pritchard R.J., Winpenny R. E.P., McInnes E.J.L. Synthesis and Structural, Magnetic and EPR Characterization of Discrete Finite Antiferromagnetic Chains // Appl. Magn. Reson. 2010. V. 37. P. 685–692.
167. Краткий справочник физико химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
168. Коршунов А.В., Ильин А.П. Особенности окисления нанопорошков меди при нагревании в воздухе // Известия Томского политехнического университета. 2008. Т. 313. № 3.
169. Korzhavii P.A., Johansson B. Thermodynamic properties of copper compounds with oxygen and hydrogen from first principles // Technical Report TR-10-30, Applied Materials Physics, Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm. 2010. 26 p.
170. Пийр И.В., Секушин Н.А., Белый В.А. Распределение атомов меди и магния по катионным позициям в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_9-\delta$ со структурой пироклора // Известия Коми ИЦ УрО РАН. 2011. № 4 С. 19-23.
171. Секушин Н.А., Пийр И.В. Синтез, структура и релаксационные процессы в ионнопроводящей керамике $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ // Электрохимия. 2011. Т. 47, № 6. С. 757–765.
172. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Соколов А.И., Юшин Н.К. Физика сегнетоэлектрических явлений. – Л.: Наука, 1985. – 396 с.
173. Чежина Н.В., Бобрышева Н.П., Зверева И.А. Возможности метода магнитного разбавления для изучения поликристаллических соединений

- переходных металлов. В сб. «Пробл. совр. химии коорд. соедин.» - СПб.: Изво СПбГУ, 1992. С. 175-184.
174. Чежина Н.В. Магнетохимия // «Физические методы исследования в неорганической химии» под ред. А.Б. Никольского». – М.: Академия, 2006. С. 212-236.
175. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. – М.: Наука, 1980. – 302 с.
176. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Современная магнетохимия. – М.: Наука, 1994. – 272 с.
177. Мартин Р.Л. Взаимодействие металл-металл в парамагнитных кластерах // «Физические методы исследования и свойства неорганических соединений» под ред. М.Е. Дяткиной. – М.: Мир, 1970. С. 293-345.
178. Брач Б.Я., Бобрышева Н.П., Резницкий Л.А., Чежина Н.В. Об энергии взаимодействий Me-Me в полутораокисях Ti и V // Вестник ЛГУ, 1979. № 22. С. 109-111.
179. Зверева И.А., Скоробогатов Г.А. Синтетические перовскитоподобные слоистые оксиды: структура, синтез, свойства, применение. – СПб.: ВВМ, 2009. – 224 с.
180. Жук Н.А., Пийр И.В., Пименов А.Л., Чежина Н.В. Структура, магнитные и электрические свойства ниобатов висмута, допированных d-элементами // Ж. общей химии. 2007. Т. 77. Вып. 6. С. 898-904.
181. Чежина Н.В., Пийр И.В., Жук Н.А. Состояние хрома в твердых растворах сложных ниобатах висмута $Vi_2VaNb_{2-x}Cr_xO_{9-\delta}$ ($0,01 < x < 0,3$) // Ж. общей химии. 2005. Т. 75. Вып. 1. С. 24-28.
182. Рябков Ю.И. Влияние особенностей структуры на состояние атомов 3d-элементов и магнитные свойства перовскитоподобных оксидов: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Рябков Юрий Иванович. – Ленинград, ЛГУ, 1986. – 152 с.

183. Чежина Н.В., Королев Д.А.. Влияние природы диамагнитного заместителя на динамику кластерообразования в галлате лантана, легированном стронцием, хромом и магнием // ЖОХ. 2012. Т. 84. Вып. 3. – С. 353-359.
184. Королева М.С., Пийр И.В., Рябков Ю.И., Королев Д.А., Чежина Н.В. Синтез и свойства хромсодержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора // Известия Академии Наук. Серия химическая. 2013. № 2. С. 239-243.
185. Пийр И.В., Чежина Н.В. Состояние хрома в твердых растворах сложных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора // Ж общей химии. 2004. Т. 74. Вып. 7. С. 1063-1065.
186. Брач Б.Я., Рябков Ю.И., Чежина Н.В. Магнитная восприимчивость твердых растворов $\text{LaSrFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_4$ // Вестник ЛГУ, 1985, Сер.4, Вып. 11. С. 100-103.
187. Чежина Н.В., Пийр И.В., Стафеева Е.А. Состояние марганца в твердых растворах сложных ниобатов висмута со структурой типа слоистого перовскита // ЖНХ. 2001. Т. 71. № 7. С. 1223-1224.
188. Subramanian M.A., Torardi C.C., Johnson D.C., Panneteier J., Sleight A.W. Ferromagnetic $\text{R}_2\text{Mn}_2\text{O}$ (R – dysprosium-lutetium, yttrium) // Journal of Solid State Chemistry. 1988. V. 72(1). P. 24-30.
189. Subramanian M.A., Clearfield A., Umarji A.M., Shenoy G.K., Subba Rao G.V. Synthesis and solid state studies on manganese antimonate ($\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$) and manganese cadmium antimonate ($\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x)_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$) pyrochlore // Journal of Solid State Chemistry. 1984. V. 52(2). P. 124-129.
190. Raju N.P., Greedan J.E., Pedersen J.S., Simon Ch., Majnani A., Niraimathi A.M., Gmelin E. Subramanian M.A. Magnetic ordering in pyrochlore $\text{Ho}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ // Journal of Applied Physics. 1996. V. 79(8, Pt.2B). P. 6173-5.
191. Raju N.P., Greedan J.E., Subramanian M.A. Magnetic, electrical and small angle neutron scattering studies of possible long-range order in the pyrochlore

- $Tl_2Mn_2O_7$ and $In_2Mn_2O_7$ // Physical review. B, Condensed matter. 1993. V. 49(2). P. 1086-1091.
192. Rosenfeld H.D., Subramanian M.A. X ray absorbtion spetroscopic evidence for the Mn^{3+}/Mn^{4+} double exchange in the CMR pyrochlore $Tl_2Mn_2O_7$ // Journal of Solid State Chemistry. 1996. V. 125(2). P. 278-280.
193. Subramanian M.A., Clearfield A., Umarji A.M., Shenoy G.K., Rao G.V.S. Synthesis and solid-state studies on $MB_2Sb_2O_7$ and $(Mn_{1-x}Cd_x)_2Sb_2O_7$ pyrochlores // Journal of Solid State Chemistry. 1984. V. 52. P. 124.
194. Брач Б.Я., Дудкин Б.Н., Чежина Н.В. Магнитные свойства твердых растворов со структурой перовскита содержащих 3-d элементы в трехвалентном состоянии // ЖНХ. 1979. Т. 24. № 8. С. 2064-2067.
195. Singh R.S., Bhimasankaram T., Kumar G.S., Suryanarayana S.V. Dielectric and magnetoelectric properties of $Bi_5FeTi_3O_{15}$ // Solid State Comm. 1994. V. 91(7). P. 567-569.
196. Mao X.V., Wang W., Chen X.B. Electrical and magnetic properties of $Bi_5FeTi_3O_{15}$ compound prepared by inserting $BiFeO_3$ into $Bi_4Ti_3O_{12}$ // Solid State Comm. 2008. V. 147. P. 186-189.
197. Wu M., Tian Zh., Yuan S., Huang Zh. Magnetic and optical properties of the Aurivillius phase $Bi_5Ti_3FeO_{15}$ // Mater. Lett. 2012. V. 68. P. 190-192.
198. Yang J., Yin L.H., Liu Z., Zhu X.B., Song W.H., Dai J.M., Yang Z.R. Magnetic and dielectric properties of Aurivillius phase $Bi_6Fe_2Ti_3O_{18}$ and the doped compounds // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 012402-1-012402-4.
199. Suryanarayana S.V., Srinivas A., Singh R.S. Magnetoelectric materials: some recent results and possible applications // 1999. Proc. SPIE. 3903. P. 232-65. DOI:10.1117/12.369465.
200. Lu J., Qiao L.J., Ma X.Q., Chu W.Y. Magnetodielectric effect of $Bi_6Fe_2Ti_3O_{18}$ film under an ultra-low magnetic field // J. Phys. Cond. Matt. 2006. DOI:10.1088/0953-8984/18/20/004.
201. Srinivas A., Kumar M.M., Suryanarayana S.V., Bhimasankaram T.

- Investigation of dielectric and magnetic nature of $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ // *Materials Research Bulletin*. 1999. V. 34(6). P. 989–996.
202. Srinivas A., Suryanarayana S.V., Kumar G.S., Kumar M.M. Magnetoelectric measurements of $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ and $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ // *J. Phys. Condens. Matter*. 1999. V. 11. P. 3335-3340.
203. Bai W., Xu W.F., Wu J., Zhu J.Y., Chen G., Yang J., Lin T., Meng X.J., Tang X.D., Chu J.H. Investigations on electrical, magnetic and optical behaviors of five-layered Aurivillius $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ polycrystalline films // *Thin Solid Films*. 2012. V. 525. P. 195-199.
204. Patwe S.J., Achary S.N., Manjanna J., Tyagi A.K., Deshpande S.K., Mishra S.K., Krishna P.S.R., Shinde A.B. Observation of a new cryogenic temperature dielectric relaxation in multiferroic $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. P. 122901-1-122901-4.
205. Bramwell S.T.; Gingras M.J.P. Spin Ice State in Frustrated Magnetic Pyrochlore Materials // *Science*. 2001. V. 294(5546). P. 1495–1501.
206. Harris M.J., Bramwell S.T., McMorro D.F., Zeiske T., Godfrey K.W. Geometrical Frustration in the Ferromagnetic Pyrochlore $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 79. P. 2554.
207. Lhotel E., Giblin S.R., Lees M.R., Balakrishnan G., Chang L.J., Yasui Y. First-order magnetic transition in $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ // *Physical review B* 89. 2014. P. 224419.
208. Craig J. Fennie, Ram Seshadri, Karin M. Rabe Lattice instabilities in cubic pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ // *Materials Science*. arXiv.org > cond-mat > arXiv:0712.1846v1
209. Greedan John E. Frustrated rare earth magnetism: Spin glasses, spin liquids and spin ices in pyrochlore oxides (Rev) // *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. P. 408–412.
210. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела: В 2 т. Том 1. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. Ун-та, 2000. – 616 с.

211. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела: В 2 т. Том 2. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. Ун-та, 2010. – 1000 с.
212. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
213. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. – М.: Мир, 1975.– 396 с.
214. Жуковский В.М., Нейман А.Я., Петров А.Н. Вводный курс в электрохимию дефектных кристаллов. – Свердловск: Уральский государственный университет, 1979. – 104 с.
215. Секушин Н.А. Способ представления экспериментальных данных по импеданс спектроскопии // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 11. С. 1403-1408.
216. Секушин Н.А. Электронно-ионные процессы в поликристаллических и аморфных оксидных материалах: дисс. ... д-ра физ.-мат. Наук: 01.04.07 / Секушин Николай Александрович. – СПб., СПбГУ, 2012. – 303 с.
217. Kharton V.V., Naumovich E.N., Yaremchenko A.A., Marques F.M.B. 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.
218. Christopher G. Turner, Roberto Esquivel-Elizondo J., Nino Juan C. Dielectric Properties and Relaxation of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ // Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. P. 1763–1768.
219. Tan K.B., Khaw C.C., Lee C.K., Zainal Z., Tan Y.P., Shaari H. High temperature impedance spectroscopy study of non-stoichiometric bismuth zinc niobate pyrochlore // Materials Science-Poland. 2009. V. 27. No. 3. P. 825-837.
220. Nobre M.A.L., Lanfredi S. //Dielectric properties of $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ ceramics at high temperature // Materials Letters. 2001. V. 47 (6). P. 362-366.

221. Nobre M.A.L., Lanfredi S. The effect of temperature on the electric conductivity property of $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ pyrochlore type phase // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2002. V. 13 (4). P. 235-238.
222. Nobre M.A.L., Lanfredi S. Dielectric dispersion in $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ ceramic: a pyrochlore type phase // *Mat. Res.* 2003.V. 6. No. 2. P. 157-161.
223. Nobre M.A.L., Lanfredi S. Thermistor ceramic with negative temperature coefficient based on $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$: An inverse spinel-type phase // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. P. 451-453.
224. Clayton J., Takamura H., Metz R., Tuller H.L., Wuensch B.J. The Electrical and Defect Properties of $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ Pyrochlore: A Grain-Boundary Phase in ZnO-Based Varistors // *Journal of Electroceramics*. 2001. V. 7(2). P. 113-120.
225. Шляхтина А.В., Укше А.Е., Щербакова Л.Г. Ионная проводимость высокотемпературной модификации $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ // *Электрохимия*. 2005. Т. 41. С. 298-303.
226. Шляхтина А.В., Кнотько А.В., Богуславский М.В., Стефанович С.Ю., Колбанев И.В., Перышков Д.В., Щербакова Л.Г. Влияние дефектов структуры на электропроводность $(\text{YBi}_x\text{Sc}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.09, 0.3$) // *Неорганические материалы*. 2005. Т. 41. С. 479-484.
227. Shlyakhtina A.V., Abrantes J.C.C., Larina L.L., Shcherbakova L.G. Synthesis and conductivity of $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanoceramics // *Solid State Ionics*. 2005. V. 176. P. 1653-1656.
228. Abrantes J.C.C., Levchenko A., Shlyakhtina A.V., Shcherbakova L.G., Horovistiz A.L., Fagg D.P., Frade J.R. Ionic and electronic conductivity of $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ materials // *Solid State Ionics*. 2006. V. 177. P. 1785–1788.
229. Шляхтина А.В., Колбанев И.В., Кнотько А.В., Карягина О.К., Щербакова Л.Г. Влияние гетеровалентного замещения на электропроводность $(\text{Y}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($M - \text{Ca, Ba}$; $x = 0, 0.05, 0.1$) // *Неорганические материалы*. 2006. Т. 42(5). С. 587-590.
230. Kramer S.A., Tuller H.L. Novel titanate-based oxygen ion conductor: $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ // *Solid State Ionics*. 1995. V. 82. P. 15-23.

231. Kramer S., Tuller H.L. Conduction in titanate pyrochlores: role of dopants // *Solid State Ionics*. 1994. V. 72. P. 59-66.
232. Jonscher A.K. Universal relaxation law // London. 1996. 415 p.
233. Шашков М.С., Малышкина О.В., Пийр И.В., Королева М.С. Диэлектрические свойства железосодержащих твердых растворов титаната висмута со структурой слоистого перовскита // *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57, В. 3. С. 506-509.
234. Osman R.A.M., A.R. West Electrical characterization and equivalent circuit analysis of $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{1.5})\text{O}_7$ Pyrochlore, a relaxor ceramic. // *Journal of Applied Physics*. 2013. V. 109. P. 074106.
235. Piir I.V., Koroleva M.S., Ryabkov Y.I., Pikalova E.Yu., Nekipelov S.V., Sivkov V.N., Vyalikh D.V. Chemistry, structure and properties of bismuth copper titanate pyrochlores // *Solid State Ionics*. 2014. V. 262. P. 630–635.
236. Ярославцев А.Б., Котов В.Ю. Протонная подвижность в гидратах неорганических кислот и кислых солей // *Изв. АН. Серия химическая*, 2002. № 4. С. 515-528.
237. Norby.T. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects // *Solid State Ionics*. 1999. V. 125. № 1. P. 111.
238. Анимица И.Е., Кочетова Н.А., Нейман А.Я. Высокотемпературные протонные проводники со структурным разупорядочением кислородной подрешетки // *Электрохимия*. 2009. Т. 45, № 6. С. 712-721.
239. Кочетова Н.А., Анимица И.Е., Нейман А.Я. Электрические свойства твердых растворов на основе танталата стронция с перовскитоподобной структурой. Протонная проводимость // *Электрохимия*. 2010. Т. 46, № 2. С. 177-182.
240. Kreuer K.D. Proton-conducting oxides // *Annu. Rev. Mater. Res*. 2003. V. 33. P. 333–359.
241. Полевой Б.Г. Влияние среды на протонную проводимость кристаллической полисурьмяной кислоты: Дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 : Челябинск, 2004, 100 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1. Рассчитанные составы $\text{Bi}_{2-y}\text{Cu}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и составы определенные методом АЭС после синтеза

Рассчитанный состав	Состав образцов после синтеза
$\text{Bi}_{1,71}\text{Cu}_{0,29}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1,73}\text{Cu}_{0,28}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
$\text{Bi}_2\text{Cu}_{0,67}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{2,11}\text{Cu}_{0,68}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
* $\text{Bi}_{1,54}\text{Cu}_{0,08}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1,54}\text{Cu}_{0,08}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
$\text{Bi}_{1,27}\text{Cu}_{0,21}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1,34}\text{Cu}_{0,21}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
$\text{Bi}_{1,27}\text{Cu}_{0,36}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1,33}\text{Cu}_{0,37}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
$\text{Bi}_{1,74}\text{Cu}_{0,82}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1,72}\text{Cu}_{0,78}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
$\text{Bi}_{1,28}\text{Cu}_{0,72}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1,3}\text{Cu}_{0,72}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
* $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,80}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1,59}\text{Cu}_{0,76}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
$\text{Bi}_{1,74}\text{Cu}_{0,61}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1,42}\text{Cu}_{0,62}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$
$\text{Bi}_{1,93}\text{Cu}_{0,61}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_2\text{Cu}_{0,61}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$

* – образец синтезирован методом Печини

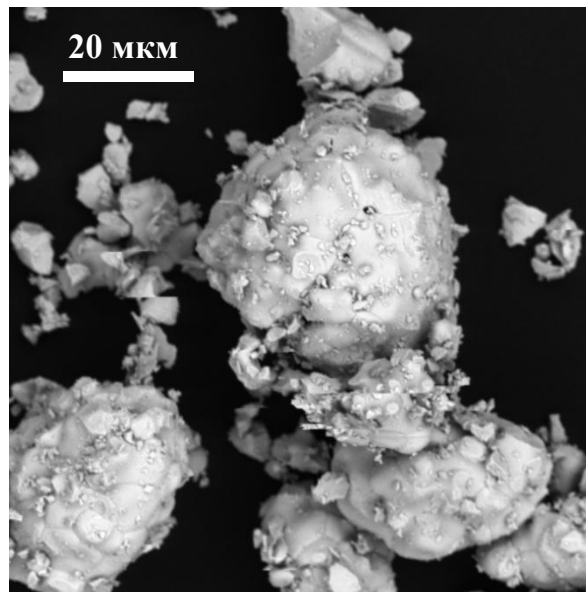


Рисунок А.1. СЭМ $\text{Bi}_{1,61}\text{Cu}_{0,08}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$.

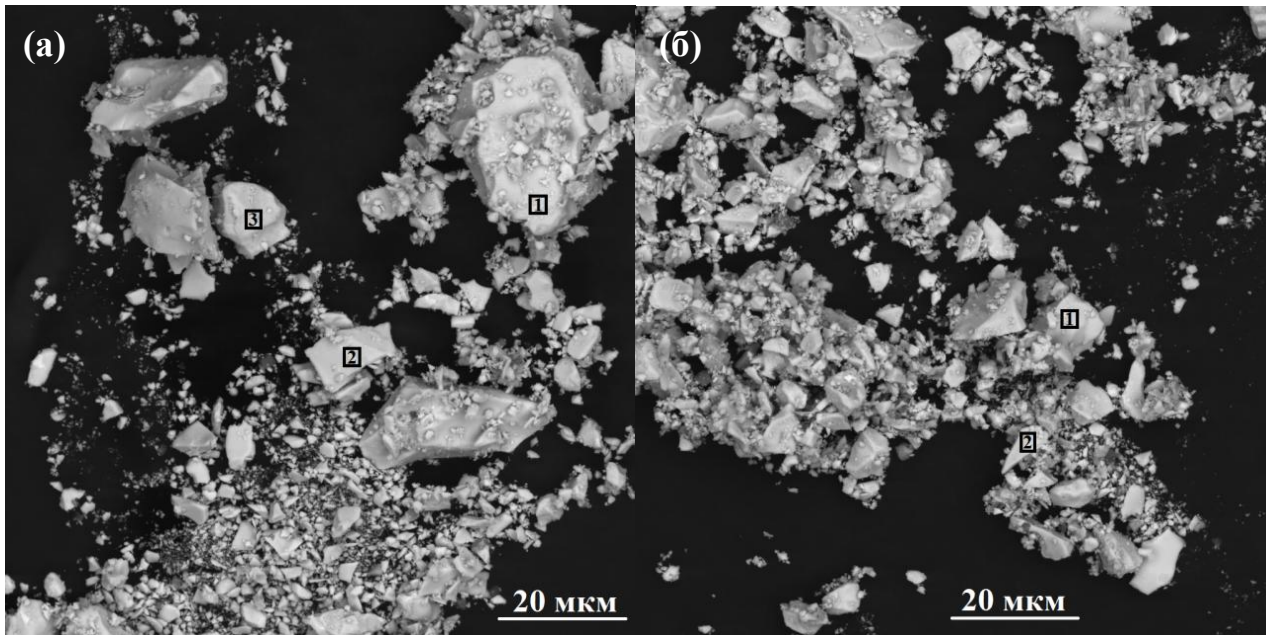
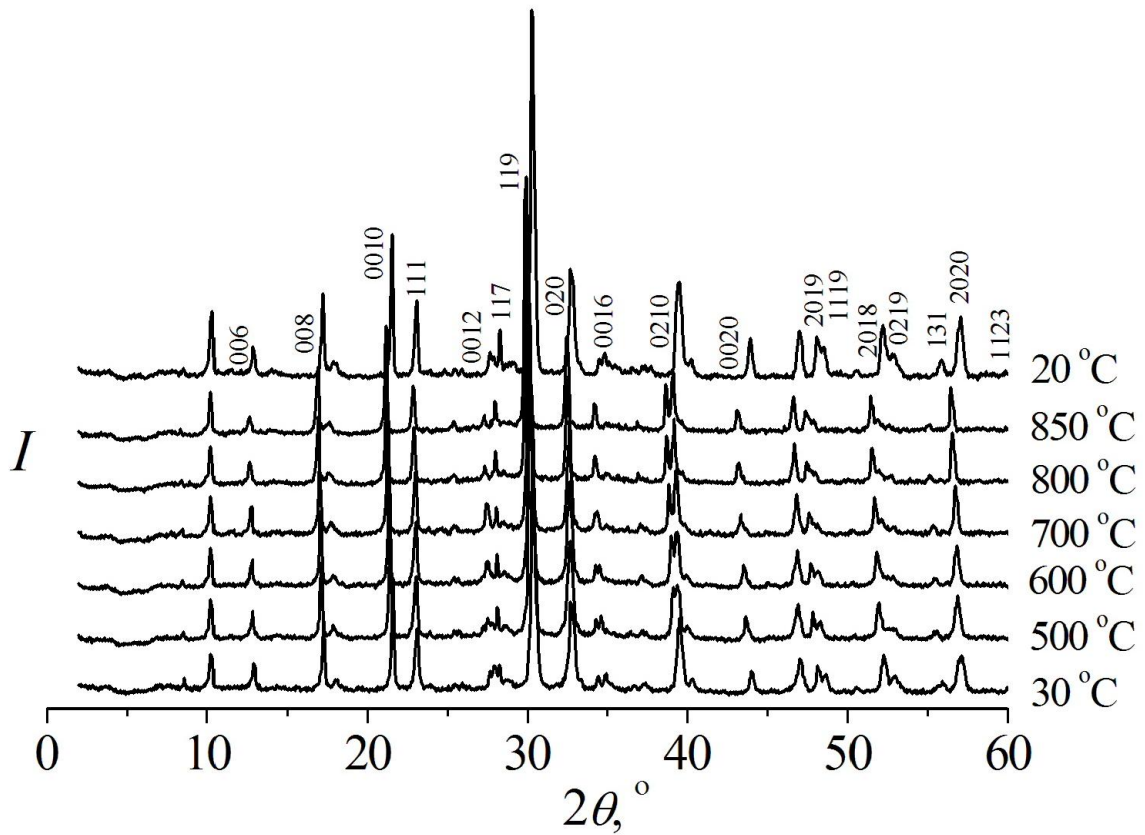
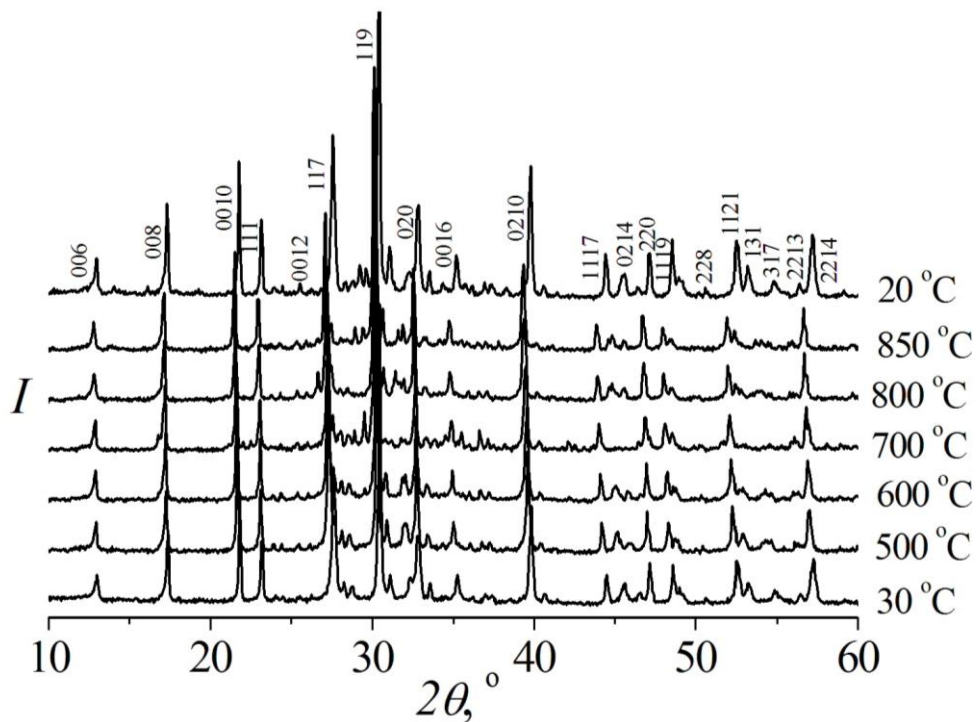


Рисунок А.2. СЭМ (а) $\text{Bi}_{1,60}\text{Cu}_{0,20}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (локальный энергодисперсионный анализ 1 – $\text{Bi}_{1,69}\text{Cu}_{0,18}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, 2 – $\text{Bi}_{1,70}\text{Cu}_{0,20}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, 3 – $\text{Bi}_{1,69}\text{Cu}_{0,19}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$) и (б) $\text{Bi}_{1,60}\text{Cu}_{0,40}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (1 – $\text{Bi}_{1,74}\text{Cu}_{0,39}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, 2 – $\text{Bi}_{1,72}\text{Cu}_{0,30}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$).

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Рис. Б.1. Дифрактограммы $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.6}\text{Fe}_{0.88}\text{O}_{11.8}$ ($Fmm2$).Рис. Б.2. Дифрактограммы $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_{11.25}$ ($Fmm2$).

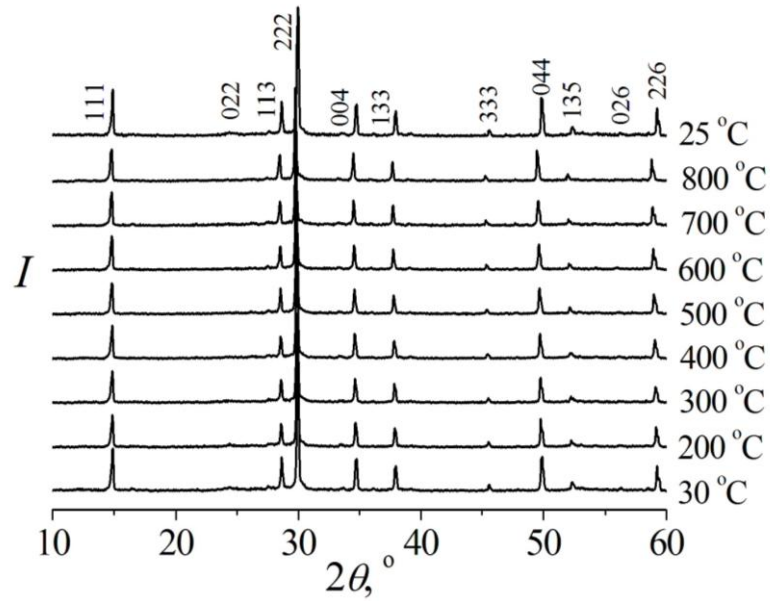


Рис. Б.3. Дифрактограммы $\text{Bi}_{1.6}\text{Cr}_{0.20}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($Fd\bar{3}m$).

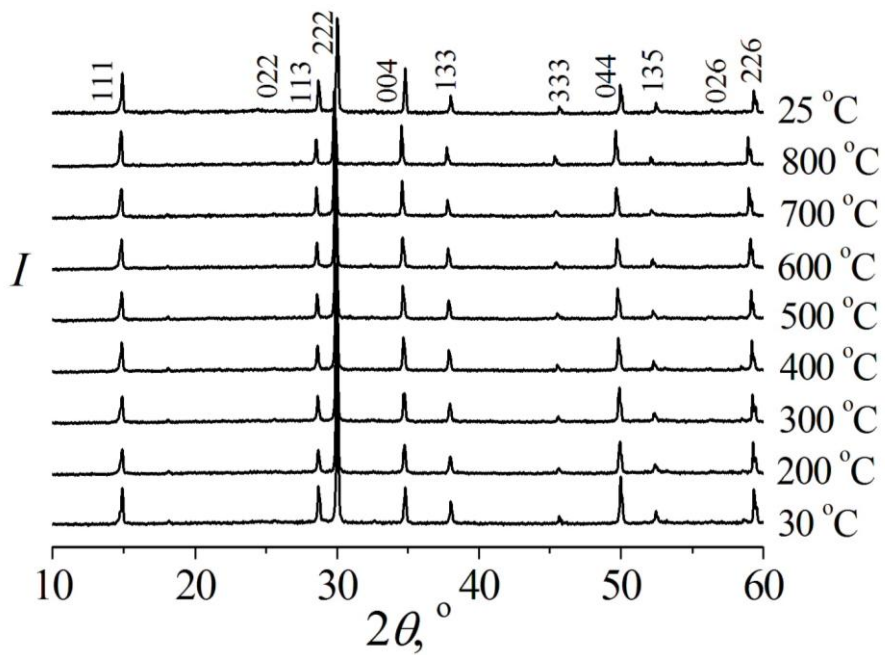


Рис. Б.4. Дифрактограммы $\text{Bi}_{1.60}\text{Fe}_{0.42}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($Fd\bar{3}m$).

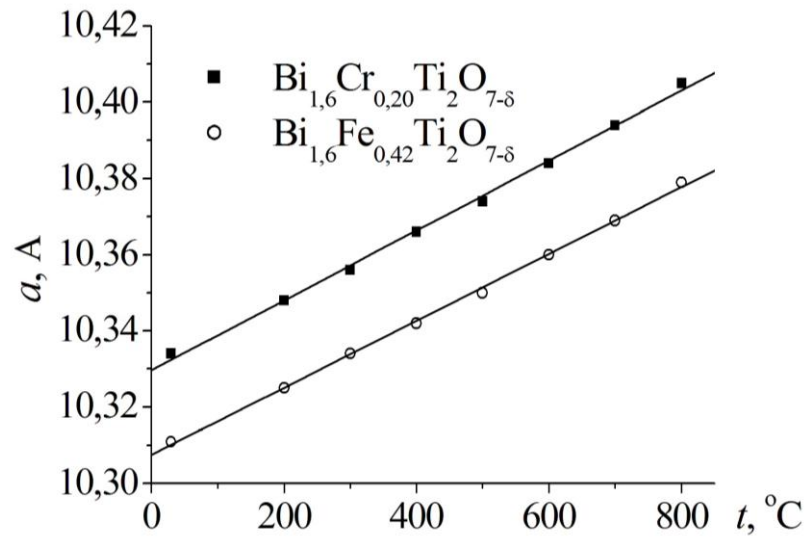


Рис. Б.5. Температурная зависимость параметров ячейки для $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,42}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,20}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($Fd\bar{3}m$).

ПРИЛОЖЕНИЕ В

В.1 Магнитные характеристики для хромсодержащих титанатов висмута структурного типа пирохлора

Таблица В.1. Магнитная восприимчивость ($\chi 10^3$, моль⁻¹см³) $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ структурного типа пирохлора в зависимости от температуры

$T, \text{K} \setminus x$	$\chi 10^3$, моль ⁻¹ см ³					
	0,016	0,031	0,039	0,060	0,080	0,091
77	23,4	24,0	23,5	23,6	24,3	24,1
90	21,1	21,4	20,0	20,1	20,6	20,1
100	-	18,1	17,9	18,2	18,7	18,1
120	15,9	15,2	15,0	15,1	15,3	15,1
140	-	13,4	12,9	12,9	13,3	13,2
160	12,0	11,3	11,4	11,3	11,5	11,4
180	-	10,6	10,2	10,2	10,3	10,2
200	9,6	9,26	9,36	9,01	9,19	8,99
220	-	8,52	8,29	8,21	8,33	8,19
240	8,13	7,91	7,65	7,76	7,76	7,53
260	-	7,23	-	7,11	7,08	6,90
273	7,23	7,10	6,78	6,80	6,81	6,72
293	-	6,56	6,20	6,36	6,36	6,22
320	6,07	5,80	5,85	5,81	5,78	5,57
350	-	-	5,31	5,32	5,27	5,07
400	4,91	4,83	4,70	4,77	4,70	4,48

Таблица В.2. Значения обратной величины парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости (χ^{-1} , моль см⁻³) в зависимости от температуры для $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ структурного типа пирохлора

$T, \text{K} \setminus x$	χ^{-1} , моль см ⁻³					
	0,016	0,031	0,039	0,060	0,080	0,091
77	42,8	41,6	42,6	42,4	41,1	41,5
90	47,3	46,8	50,0	49,9	48,4	49,6
100	-	55,2	55,6	54,9	53,6	55,3
120	62,6	65,9	66,6	66,4	65,5	66,3
140	-	74,6	77,1	77,1	75,2	75,9
160	83,3	88,2	87,9	88,6	87,2	88,0
180	-	94,2	97,8	98,4	97,6	97,8
200	104	108	107	111	109	111
220	-	117	121	122	120	122
240	123	126	131	129	129	133
260	-	138	-	141	141	145
273	138	141	148	147	147	149
293	-	152	161	157	157	161
320	165	172	171	172	173	179
350	-	-	188	188	190	197
400	20	207	213	210	213	223

Таблица В.3. Значения магнитного момента ($\mu_{\text{эф}}$, $\mu_{\text{В}}$) в зависимости от температуры для хромсодержащих твердых растворов титанатов висмута $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ структурного типа пироклора

$T, \text{K} \setminus x$	$\mu_{\text{эф}}, \mu_{\text{В}}$					
	0,016	0,031	0,039	0,060	0,080	0,091
90	3,92	3,94	3,81	3,82	3,87	3,82
100	-	3,82	3,81	3,83	3,88	3,82
120	3,93	3,83	3,81	3,82	3,85	3,82
140	-	3,89	3,83	3,83	3,88	3,86
160	3,94	3,82	3,83	3,82	3,85	3,83
180	-	3,93	3,85	3,84	3,86	3,85
200	3,94	3,86	3,89	3,81	3,85	3,81
220	-	3,89	3,84	3,82	3,85	3,81
240	3,97	3,91	3,85	3,88	3,88	3,82
260	-	3,89	-	3,86	3,85	3,80
273	3,99	3,95	3,86	3,87	3,87	3,85
293	-	3,94	3,83	3,88	3,88	3,83
320	3,96	3,87	3,88	3,87	3,86	3,79
350	-	-	3,87	3,87	3,86	3,78
400	3,98	3,95	3,89	3,92	3,89	3,80

В.2 Магнитные характеристики железосодержащих титанатов висмута структурного типа пирохлора $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$

Таблица В.4. Магнитная восприимчивость $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\chi 10^3$, моль⁻¹см³) в зависимости от температуры

T, K\ x	$\chi 10^3$, моль ⁻¹ ·см ³			χ^{-1} , моль·см ⁻³			$\mu_{\text{эф}}$, $\mu\text{В}$		
	0,095	0,35	0,42	0,095	0,35	0,42	0,095	0,35	0,42
77	48,6	33,9	32,5	20,6	29,4	30,7	5,49	4,59	4,50
90	42,2	30,2	29,4	23,7	33,2	34,0	5,54	4,68	4,62
100	37,6	27,3	26,8	26,6	36,6	37,3	5,51	4,69	4,65
120	31,8	23,9	23,6	31,4	41,9	42,3	5,55	4,81	4,78
140	28,0	20,9	20,4	35,7	47,8	49,0	5,62	4,86	4,80
160	24,8	18,9	18,8	40,3	52,6	53,1	5,66	4,95	4,93
180	22,3	17,1	17,0	44,8	58,6	58,7	5,69	4,98	4,97
200	20,0	16,0	15,6	49,9	62,5	64,2	5,69	5,08	5,01
220	18,4	14,9	14,5	54,4	67,2	69,2	5,71	5,14	5,06
240	16,9	13,8	13,7	58,9	72,4	73,2	5,73	5,17	5,14
260	15,8	12,9	12,2	63,3	77,4	81,7	5,75	5,20	5,07
273	15,2	12,6	11,8	65,5	79,3	84,9	5,80	5,27	5,09
293	14,3	11,8	11,2	69,8	84,4	89,7	5,82	5,29	5,13
320	12,9	10,9	10,5	77,1	91,2	95,5	5,79	5,32	5,20
350	12,0	10,3	9,66	83,2	97,1	104	5,82	5,39	5,22
400	10,6	9,16	8,56	94,6	109	117	5,84	5,44	5,26

В.3 Магнитные характеристики титанатов висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ структурного типа слоистого перовскита

Таблица В.5. Магнитная восприимчивость $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($\chi 10^3$, моль⁻¹см³) в зависимости от температуры

$T, \text{K} \setminus x$	$\chi 10^3$, моль ⁻¹ см ³					
	0,02	0,03	0,04	0,08	0,10	0,20
77	16,9	14,8	15,1	14,3	14,1	14,09
90	14,5	12,9	13,3	12,8	12,5	12,66
100	13,3	11,9	12,3	11,9	11,5	11,52
120	11,2	10,3	10,5	10,3	10,0	10,15
140	9,99	9,29	9,13	9,27	8,99	9,12
160	9,17	8,42	8,11	8,47	8,22	8,30
180	8,27	7,76	7,43	7,65	7,50	7,58
200	7,80	7,19	6,79	7,08	6,89	7,03
220	7,13	6,57	6,26	6,61	6,51	6,47
240	6,72	6,14	5,86	6,22	5,95	6,01
260	6,35	5,71	5,46	5,88	5,71	5,67
273	6,08	5,42	5,21	5,62	5,46	5,46
293	5,82	5,06	4,96	5,39	5,20	5,15
320	5,31	4,64	4,54	5,06	4,86	4,80
350	4,90	4,30	4,15	4,67	4,49	4,52
400	4,38	3,78	3,71	4,17	3,98	3,97

Таблица В.6. Значения обратной величины парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости $\text{V}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12-\delta}$ (χ^{-1} , моль см^{-3}) в зависимости от температуры

$T, \text{K} \setminus x$	χ^{-1} , моль см^{-3}					
	0,02	0,03	0,04	0,08	0,10	0,20
77	59,0	67,8	66,0	69,8	71,0	71,0
90	69,0	77,5	75,3	78,1	80,2	79,0
100	74,9	83,9	81,2	84,2	86,9	86,8
120	89,6	97,0	95,3	96,8	99,8	98,5
140	100	108	110	108	111	110
160	109	119	123	118	122	121
180	121	129	135	131	133	132
200	128	139	147	141	145	142
220	140	152	160	151	154	155
240	149	163	171	161	168	167
260	157	175	183	170	175	176
273	164	185	192	178	183	183
293	172	198	202	186	192	194
320	188	216	220	198	206	209
350	204	232	241	214	223	221
400	229	265	270	240	251	252

В.4 Магнитные характеристики для железосодержащих титанатов висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ структурного типа слоистого перовскита

Таблица В.7. Магнитная восприимчивость $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($\chi 10^3$, моль⁻¹см³) в зависимости от температуры

$T, \text{K} \setminus x$	$\chi 10^3$, моль ⁻¹ см ³					
	0,048	0,07	0,08	0,50	0,88	1,33
77	52,9	47,6	47,8	27,9	20,9	13,9
90	45,6	41,5	42,4	24,1	18,4	12,6
100	41,3	37,9	39,0	22,1	17,0	12,2
120	34,8	33,1	33,4	19,0	14,6	10,9
140	30,2	29,3	28,9	16,6	13,2	9,76
160	26,7	26,0	25,8	15,1	12,0	9,30
180	24,0	23,4	23,3	14,0	11,1	8,53
200	21,7	21,6	21,0	13,0	10,4	8,05
220	19,9	19,7	19,2	12,0	9,68	7,58
240	18,3	18,3	17,7	11,5	9,18	7,24
260	17,0	17,0	16,4	10,9	8,73	6,84
273	16,2	16,3	15,8	10,6	8,46	6,76
293	15,1	15,2	14,7	10,0	8,16	6,39
320	13,9	13,9	13,5	9,56	7,70	6,06
350	12,6	12,9	12,3	8,88	7,29	5,75
400	10,9	-	10,8	8,09	6,67	5,32

Таблица В.8. Значения обратной величины парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ (χ^{-1} , моль см^{-3}) в зависимости от температуры

$T, \text{K} \setminus x$	χ^{-1} , моль см^{-3}					
	0,048	0,07	0,08	0,50	0,88	1,33
77	18,9	21,0	20,9	35,9	47,8	72,0
90	21,9	24,1	23,6	41,4	54,3	79,1
100	24,2	26,4	25,7	45,3	58,9	82,2
120	28,7	30,2	29,9	52,6	68,3	91,8
140	33,1	34,1	34,6	60,1	76,0	103
160	37,4	38,4	38,8	66,4	83,2	108
180	41,7	42,6	43,0	71,5	90,0	117
200	46,0	46,3	47,7	77,2	96,3	124
220	50,3	50,7	52,1	83,4	103	132
240	54,7	54,5	56,4	87,2	109	138
260	58,7	58,7	60,9	91,9	115	146
273	61,7	61,5	63,2	94,6	118	148
293	66,3	65,8	67,9	99,8	123	156
320	72,0	71,8	74,2	105	130	165
350	79,2	77,6	81,0	113	137	174
400	91,4	-	92,5	124	150	188

В.5 Магнитные характеристики для марганецсодержащих титанатов висмута структурного типа слоистого перовскита $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$

Таблица В.9. Магнитная восприимчивость $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($\chi 10^3$, моль⁻¹см³)
для $x = 0,02-0,10$ в зависимости от температуры

$T, \text{K} \setminus x$	$\chi 10^3$, моль ⁻¹ см ³			
	0,02	0,03	0,05	0,10
77	37,9	34,2	29,5	27,0
90	31,3	28,8	25,0	23,5
100	28,9	26,3	23,0	21,1
120	26,7	22,2	19,9	18,1
140	22,5	19,4	17,4	15,8
160	20,8	17,8	15,6	14,1
180	20,2	16,4	13,9	12,7
200	18,0	15,0	13,0	
240	15,9	13,0	11,3	10,3
293	13,9	11,7	10,1	8,17
320	13,2	11,1	9,27	7,57
350	11,9	10,6	8,43	6,91
400	10,0	9,21	7,79	6,15

В.6 Магнитные характеристики для марганецсодержащих титанатов висмута структурного типа пирохлора $\text{Bi}_2\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7+\delta}$

Таблица В.10. Магнитная восприимчивость $\text{Bi}_2\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7+\delta}$
(ф.е. – $\text{Bi}_{1,6}\text{Mn}_{0,8x}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_{7+\delta}$) в зависимости от температуры

$T, \text{K} / x$	$\chi 10^3, \text{ моль}^{-1}\text{см}^3$					
	0,016	0,024	0,064	0,16	0,8	1,23
77	65,5	62,3	67,2	43,3	20,9	19,9
90	56,1	51,8	56,7	37,4	18,2	17,1
100	49,6	47,3	47,5	32,7	16,3	16,0
120	40,8	39,6	43,1	28,0	13,7	13,3
140	35,0	33,6	36,9	22,9	12,0	11,8
160	31,0	27,3	31,20	20,9	10,6	10,8
180	28,2	26,6	28,9	19,4	9,78	10,4
200	24,8	23,4	25,8	17,2	8,89	9,43
220	22,3	21,0	26,1	15,7	8,14	9,02
240	21,1	19,8	21,2	14,5	7,437	8,36
260	18,9	17,9	19,3	13,4	6,83	7,56
273	18,9	17,5	20,2	12,9	6,61	7,43
293	17,3	16,4	17,1	12,0	6,18	7,09
320	15,4	14,6	14,8	10,8	5,74	6,68

В.7 Магнитные характеристики для медьсодержащих титанатов висмута структурного типа пирохлора $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$

Таблица В.11. Магнитная восприимчивость $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ в зависимости от температуры

$T, \text{K} / x$	$\chi 10^3, \text{ моль}^{-1} \text{ см}^3$						
	0,12	0,16	0,32	0,08	0,21	0,28	0,49
77	7,75	7,07	4,04	6,85	8,58	3,25	3,44
90	6,97	6,10	3,60	5,63	7,50	3,18	3,49
100	6,26	5,51	3,27	4,98	6,79	2,61	2,92
120	5,33	4,69	2,81	4,12	6,05	1,95	2,14
140	4,79	4,11	2,502	3,47	5,05	1,66	1,90
160	4,34	3,70	2,30	3,05	4,48	1,42	1,63
180	4,04	3,397	2,11	2,79	4,07	1,28	1,52
200	3,70	3,08	1,95	2,48	3,76	1,11	1,32
220	3,42	2,86	1,78	2,32	3,48	1,01	1,25
240	3,21	2,62	1,70	2,07	3,22	0,885	1,14
260	2,94	2,41	1,55	1,90	2,92	0,825	1,06
273	2,87	2,34	1,51	1,85	2,97	0,767	1,02
293	2,66	2,16	1,39	1,69	2,69	0,746	0,974
320	2,37	1,97	1,25	1,53	2,45	0,651	0,899

В.8 Магнитные характеристики для медьсодержащих титанатов висмута структурного типа слоистого перовскита $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_{12-\delta}$

Таблица В.12. Магнитная восприимчивость $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_{12-\delta}$ в зависимости от температуры

$T, \text{K} / x$	$\chi 10^3, \text{моль}^{-1}\text{см}^3$				
	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
77	13,5	6,13	4,59	5,01	2,11
100	12,0	6,11	3,64	3,86	1,87
140	6,37	3,65	2,01	2,35	0,485
180	5,81	3,65	2,20	1,97	0,791
220	5,80	2,43	1,65	1,99	0,871,
260	2,78	2,26	1,08	1,30	0,846
293	1,55	0,951	0,753	0,508	

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Годографы импеданса $\text{Bi}_2\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{Bi}_{1,33}\text{Mn}_{1,33}\text{Nb}_{1,33}\text{O}_{6,65}$)

На рис. Г.1 представлены годографы импеданса соединения $\text{Bi}_2\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{9-\delta}$ (в виде, соответствующем формульной единице структуры пирохлора $\text{Bi}_{1,33}\text{Mn}_{1,33}\text{Nb}_{1,33}\text{O}_{6,65}$) при температурах 150, 200, 250 °С.

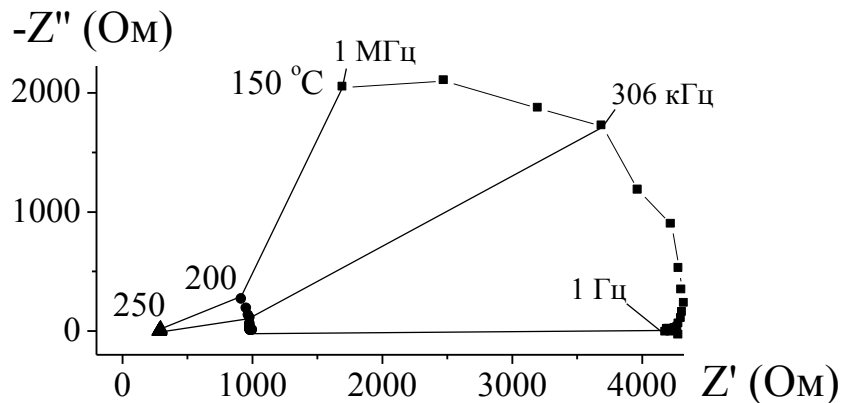


Рис. Г.1. Годографы импеданса $\text{Bi}_2\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{Bi}_{1,33}\text{Mn}_{1,33}\text{Nb}_{1,33}\text{O}_{6,65}$) при температурах 150, 200, 250 °С.

Годографы импеданса $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$

Импеданс-спектры железосодержащих титанатов висмута структурного типа пирохлора получены для $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ с $x = 0,23$; 0,30 и 0,42 [149, 232]. Для образцов с $x = 0,23$; 0,30 и 0,42 годографы импеданса, а для $x = 0,30$ и диаграммы Боде в интервале температур 420-620 °С представлены на рис. Г2-Г.6

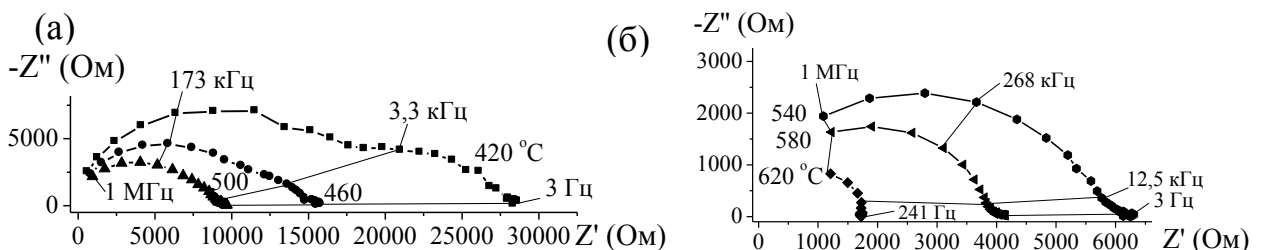


Рис. Г.2. Диаграммы импеданса на комплексной плоскости (а, б) для

$\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,23}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, при t (°С): 420; 460; 500; 540; 580; 620.

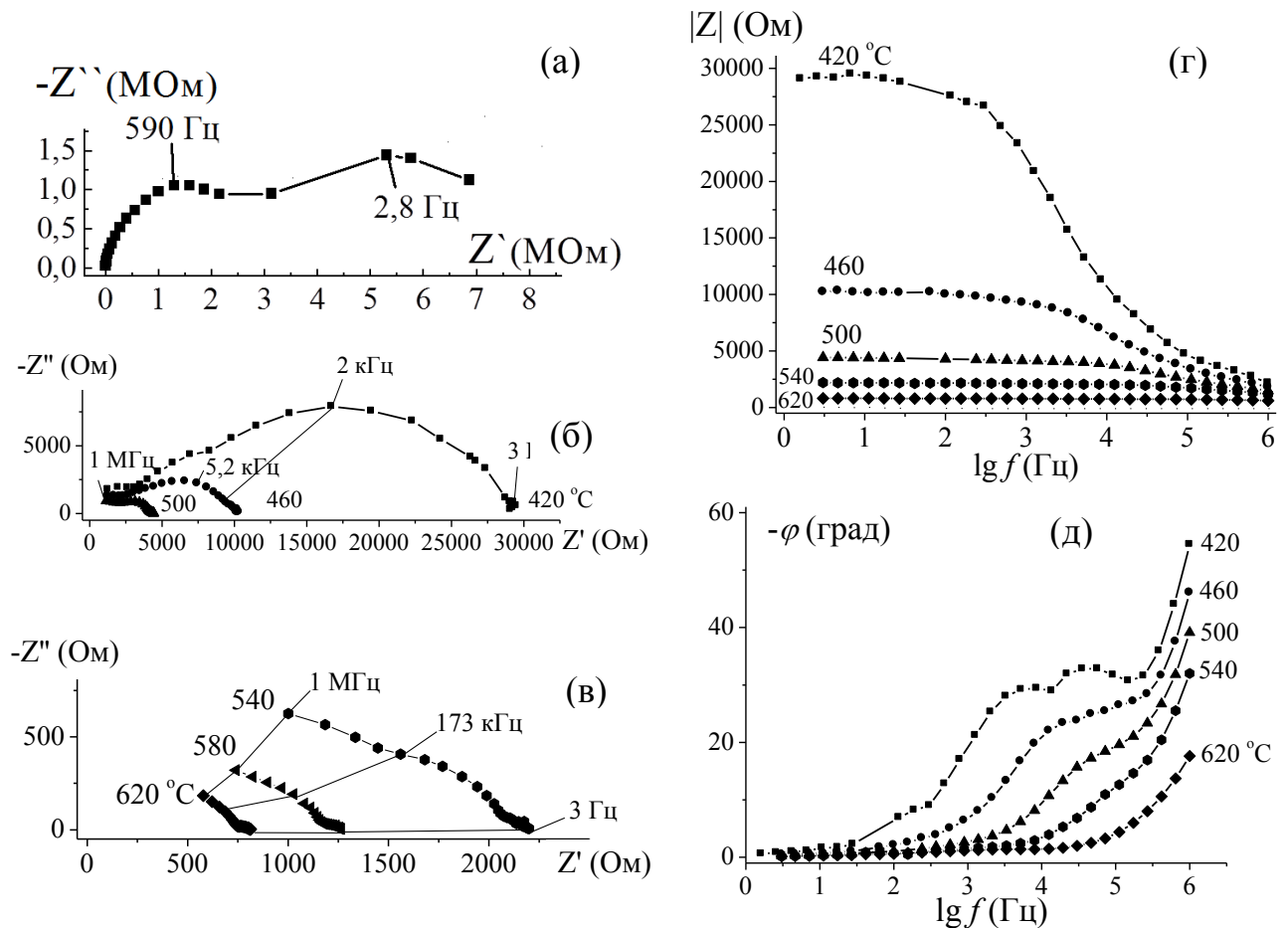


Рис. Г.3. Диаграммы импеданса на комплексной плоскости (а, б, в) и диаграммы Боде (г, д) для $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,30}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ при t (°C): 23 (а); 420; 460; 500; 540; 620.

На кривых Боде для образца с $x = 0,30$ (рис. Г.3) видно, что частотная дисперсия фазового угла и модуля импеданса, сохраняется до 460 °C. Оценка времени релаксации τ для $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,3}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ показала, что $\tau = 2$ мс при частоте < 10 кГц, а при частоте > 10 кГц поляризационный процесс характеризуется постоянной времени ≈ 1 мкс. Аналогичное поведение в области температур $t \geq 420$ °C наблюдается у образца $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,42}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$. Одна дуга полуокружности годографа (Z'' , Z'), входящая в общую (суммарную) дугу при 420 °C, полностью вырождается по мере увеличения температуры. Емкость в высокочастотной области для железосодержащих образцов соответствует 50-60 пФ.

На рис. Г.4-Г.6 представлены частотные и температурные зависимости характеристик, полученных в результате обработки спектров импеданса для образца $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,30}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, полезных для представления о релаксационных

процессах, протекающих в образце. Для расчета характеристик были использованы следующие формулы Г.1-Г.6.

$$\varepsilon' = \frac{Z''}{\omega C_o [(Z')^2 + (Z'')^2]} = \frac{C_u}{C_o}; \quad (\text{Г.1}) \quad \varepsilon'' = \frac{Z'}{\omega C_o [(Z')^2 + (Z'')^2]} = \frac{\sigma_u}{\omega C_o}; \quad (\text{Г.2})$$

$$C_u = \frac{Z''}{\omega [(Z')^2 + (Z'')^2]}; \quad (\text{Г.3}) \quad \sigma_u = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2}; \quad (\text{Г.4}) \quad \omega = 2\pi f; \quad (\text{Г.5})$$

$$C_o = \frac{\varepsilon_o \left[\frac{Kl^2}{Hcm^2} \right] \pi r [cm]^2}{h [cm]}; \quad (\text{Г.6}) \quad \varepsilon_o = 8,854 \cdot 10^{-14} \left[\frac{Kl^2}{Hcm^2} \right];$$

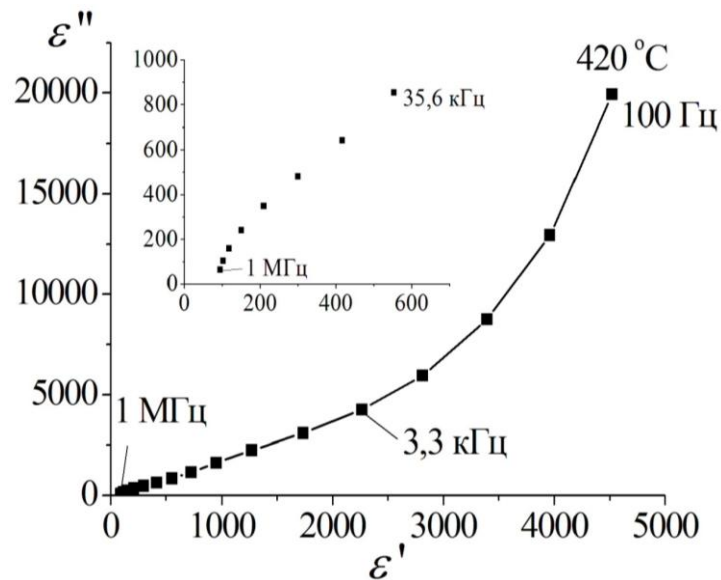


Рис. Г.4. Зависимости $\varepsilon''(\varepsilon')$ $\text{Bi}_{1.6}\text{Fe}_{0.30}\text{Ti}_2\text{O}_{7.8}$ при 420°C .

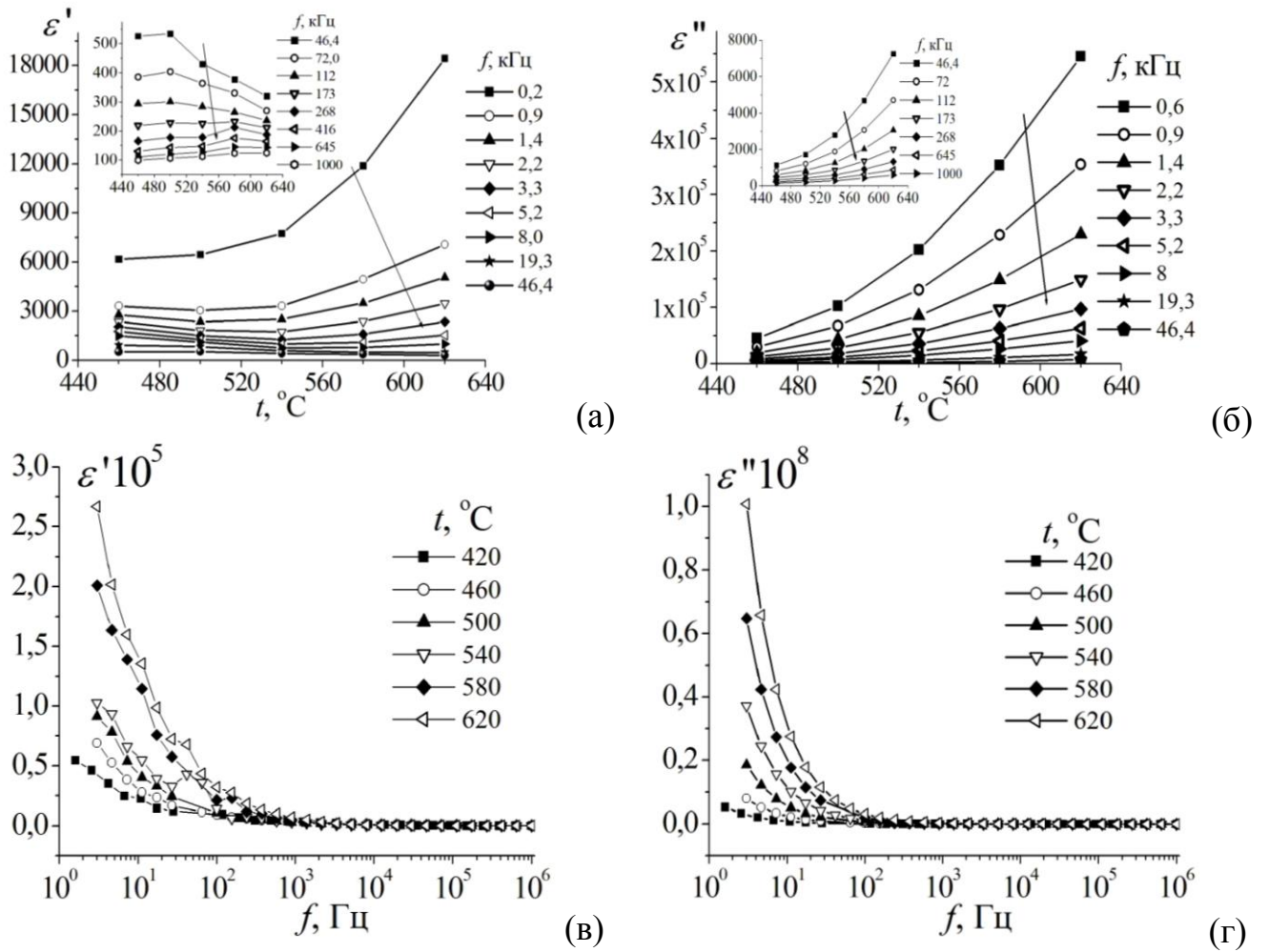


Рис. Г.5. Температурная (а, б) и частотная (в, г) зависимости действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей диэлектрической проницаемости $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,3}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$.

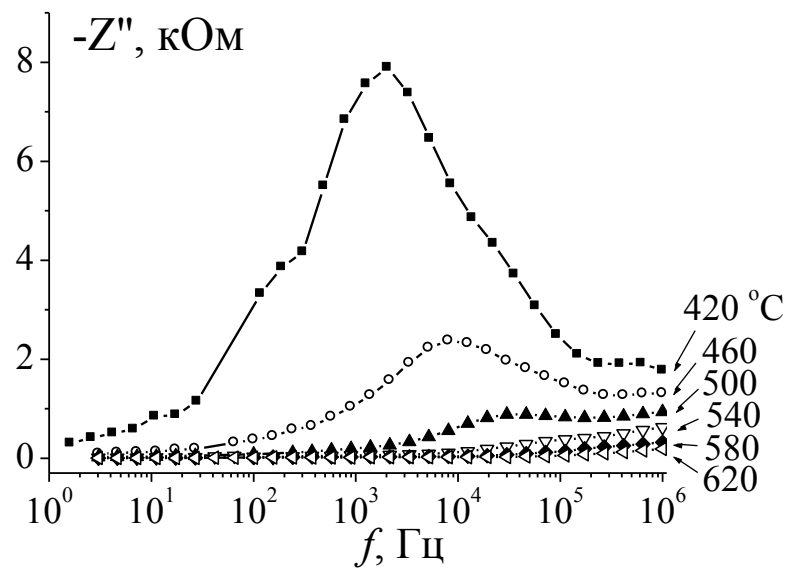


Рис. Г.6. Частотная зависимость мнимой части импеданса $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,30}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$.

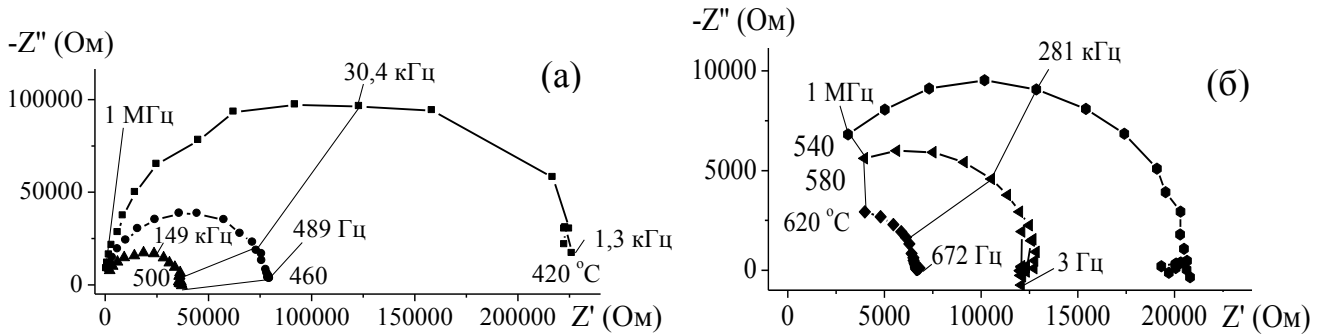


Рис. Г.7. Диаграммы импеданса (а, б) для $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_{0,42}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, t (°C): 420; 460; 500; 540; 620.

Импеданс-спектроскопия $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$

Исследование выполнено для пирохлора $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,16}\text{Ti}_2\text{O}_7$ с невысоким ($x=0,16$) содержанием хрома в позициях висмута и, как следствие, вакансиями в подрешетках висмута ($\approx 10\%$) и O' ($\approx 36\%$). Годографы импеданса не удалось прописать из-за больших шумов. Однако, определенную информацию можно получить в результате анализа кривых Боде, представленных на рис. Г.9 и Г.10. При температурах $t \leq 200$ °C в низкочастотной области наблюдается смещение фазового угла и модуля импеданса (кривые 1, 2). При 400 °C смещение фазового угла и дисперсия модуля импеданса отсутствуют (кривая 3), а при более высоких температурах (кривая 5-500 °C, кривая 6 – 600 °C) снова появляется дисперсия фазового угла. По характеру зависимости $\varepsilon''(\varepsilon')$ и плато в низкочастотной области зависимости $\sigma(\omega)$ $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,16}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ при 290 К можно говорить о вкладе проводимости на постоянном токе[232].

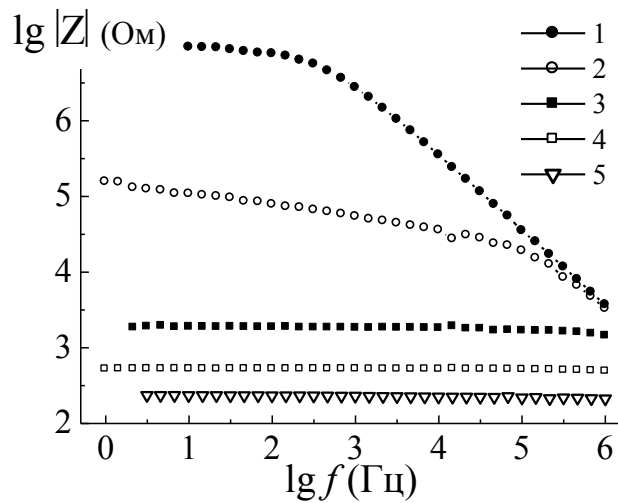


Рис. Г.8. Зависимости модуля импеданса $|Z|$ $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,16}\text{Ti}_2\text{O}_7$ от частоты в логарифмическом масштабе, измеренные t ($^{\circ}\text{C}$): 25 (1); 200 (2); 400 (3); 500 (4); 600 (5).

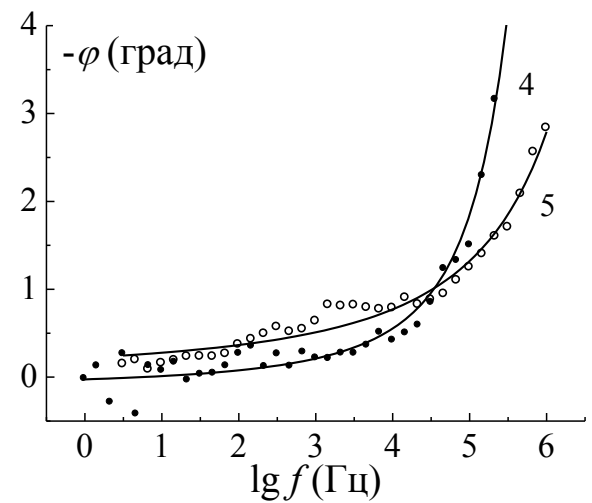
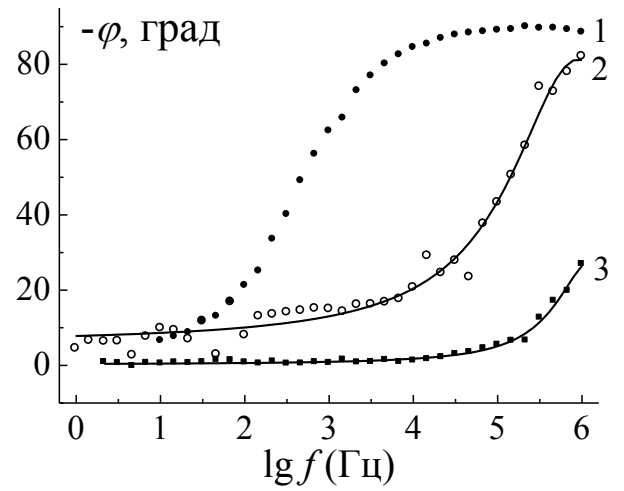


Рис. Г.9. Зависимости фазы (φ) от частоты $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,16}\text{Ti}_2\text{O}_7$, измеренные при t ($^{\circ}\text{C}$): 25 (1); 200 (2); 400 (3); 500 (4) и 600 (5).

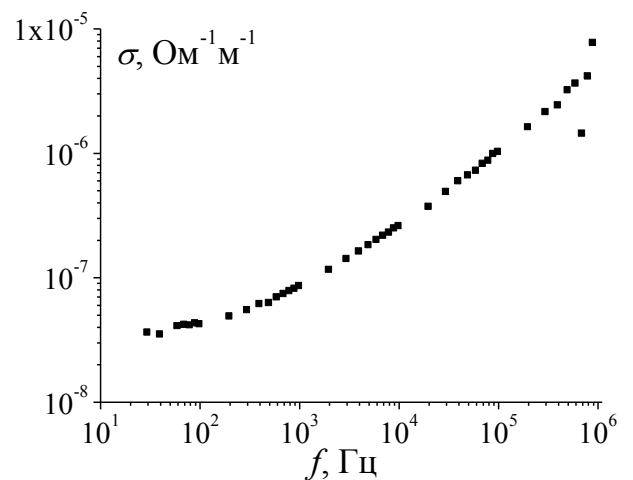
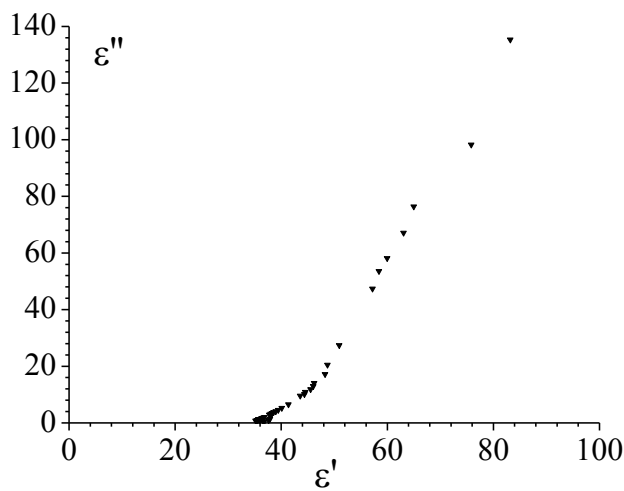


Рис. Г.10. Зависимости $\epsilon''(\epsilon')$ и $\sigma(\omega)$ $\text{Bi}_{1,6}\text{Cr}_{0,16}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ при 290 К.

Импеданс-спектроскопия $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$

Для обоих образцов $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,8}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ годографы импеданса четко прописываются только при повышенных температурах ($t > 300^\circ\text{C}$), состоят из двух областей (рис. Г.11).

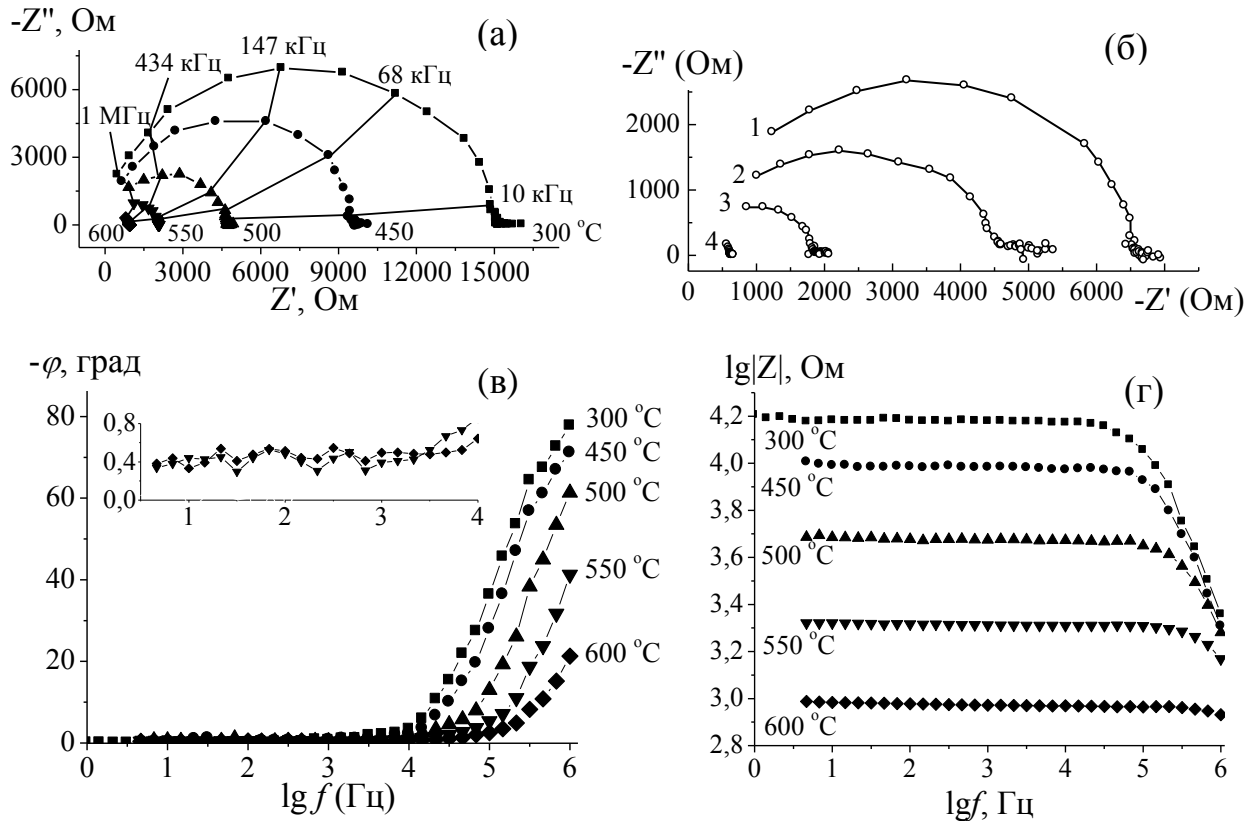


Рис. Г.11. Диаграммы импеданса на комплексной плоскости: $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (а) и $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,8}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (б, 1 – 300°C ; 2 – 400°C ; 3 – 500°C ; 4 – 600°C) и диаграммы Боде для $\text{Bi}_{1,6}\text{Cu}_{0,2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (в, г).

С ростом температуры уменьшаются обе (действительная и мнимая) компоненты импеданса. На рис. Г.11 (в, г) представлены, также, частотные зависимости модуля импеданса и фазового угла. На частотных зависимостях $|Z|$ и φ проявляется неоднозначное поведение образца в разных температурных интервалах. Так, до 200°C наблюдается нестабильность измеряемых характеристик в высокочастотной области, что выражается в их разбросе и не позволяет прописать годографы импеданса. В интервале температур $200\text{--}450^\circ\text{C}$ в низкочастотной области вплоть до 10 кГц отсутствует смещение фазового угла и до 300°C нет заметной дисперсии модуля

импеданса. Начиная с 350 °С появляется дисперсия модуля импеданса и постоянное (на малый угол 1-2°), уменьшающееся с ростом температуры смещение фазы при частоте < 10 кГц, а также, существенное увеличение смещения фазового угла (до 60°) в высокочастотной области. При частотах менее 1 кГц смещение фазового угла около -1° и практически не зависит от частоты. Подобные эффекты могут быть обусловлены электронной проводимостью и проявлением поляризационных явлений (возможно ионного переноса) при высоких температурах. На присутствие в образце проводимости на постоянном токе указывает плато в низкочастотной области на частотной зависимости проводимости и вид зависимости $\varepsilon''(\varepsilon')$ (рис. Г.12) [237, 238]. Об ионном транспорте при $t > 500$ °С свидетельствуют установленные числа ионного переноса ≈ 10 %.

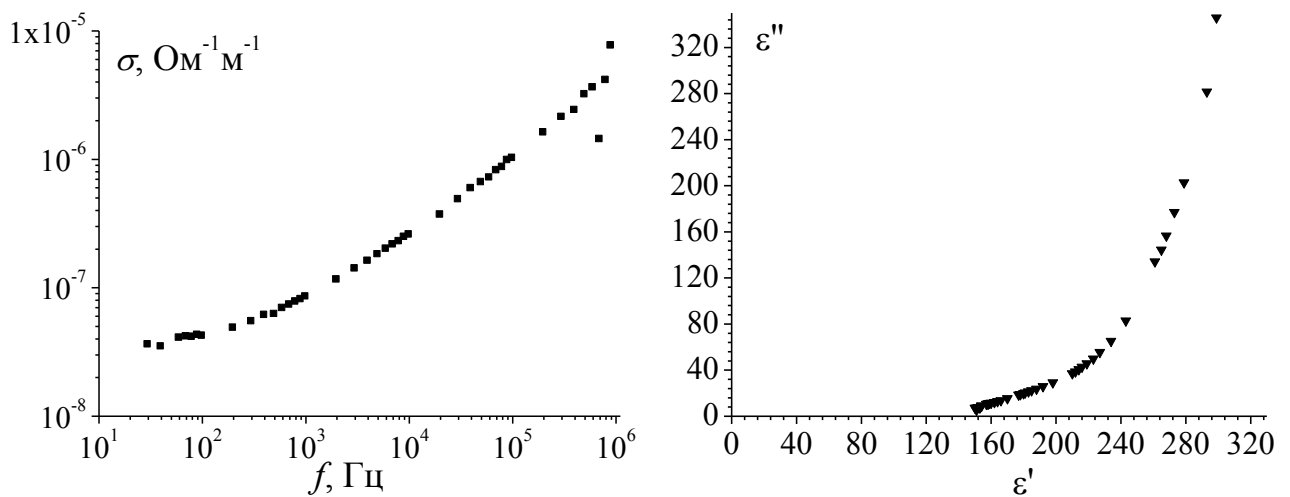


Рис. Г.12. Зависимости $\sigma(f)$ и $\varepsilon''(\varepsilon')$ для $\text{Bi}_{1.6}\text{Cu}_{0.8}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ при 290 К.