

Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского

На правах рукописи

Крашенинникова Ольга Владимировна

**ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ СЛОИСТЫЕ ПЕРОВСКИТЫ. ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ И
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание
ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Князев А.В.

Нижегород

2017

Содержание

Введение. Актуальность исследования. Цель работы, научная новизна полученных результатов, практическая ценность выполненной работы, перспективы дальнейшей разработки темы, апробация работы, публикации, объем и структура диссертации, благодарности.....	4
<u>Глава I. Общая характеристика слоистых перовскитоподобных соединений, их свойств и применения (литературный обзор).....</u>	10
I.1. Структурный тип перовскита.....	10
I.2. Структурные особенности слоистых кристаллов	11
I.2.1. Фазы Раддлесдена-Поппера	13
I.2.2. Фазы Диона-Якобсона.....	15
I.2.3. Фазы Ауривиллиуса.....	16
I.3. Сегнетоэлектрические свойства слоистых перовскитов.....	17
I.4. Структурные особенности слоистых фаз Ауривиллиуса	22
Глава II. Методика проведения эксперимента.....	36
II.1. Методы получения исследуемых соединений	36
II.1.1. Объекты исследования.....	36
II.1.2. Выбор и классификация используемых реактивов	37
II.1.3 Твердофазный метод.....	37
II.1.4. Метод реакций ионного обмена.....	38
II.1.5. Гидротермальный метод.....	40
II.2.Методы исследования.....	41
II.2.1. Рентгенофлуоресцентный анализ	41
II.2.2. Рентгенография.....	42
II.2.3.Метод высокотемпературной и низкотемпературной рентгенографии.....	45
II.2.4. Термический анализ.....	46
II.2.5. Адиабатическая вакуумная калориметрия.....	47

II.2.6. Колебательная спектроскопия.....	49
II.2.6.1. ИК-спектроскопия.....	50
II.2.6.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	50
II.2.7. Электронная растровая микроскопия.....	51
Глава III. Результаты и их обсуждение	52
III.1. Термическая устойчивость и фазовые переходы в фазах Ауривиллиуса	52
III.1.1. Термическая устойчивость фаз Ауривиллиуса с классическим сегнетоэлектрическим поведением	55
III.1.2. Термическая устойчивость фаз Ауривиллиуса с релаксационно-подобным сегнетоэлектрическим поведением	65
III.1.3. Изучение закономерностей теплового расширения	68
III.2. Изоморфные замещения в фазах Ауривиллиуса	78
III.2.1. Изодиморфизм в бинарной системе $\text{BaVi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ - $\text{CaVi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$...	78
III.2.2. Изодиморфизм в бинарной системе $\text{Vi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ - $\text{Vi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	87
III.3. Термодинамические исследования некоторых фаз Ауривиллиуса...	92
III.4. Спектроскопические исследования фаз Ауривиллиуса	101
III.5. Изучение кристаллической структуры соединения $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ при низких температурах	109
Заключение	115
Выводы	122
Список литературы	124

Актуальность темы

Фундаментальной задачей материаловедения является получение ранее неизвестных соединений с заданными свойствами и создание материалов на их основе. Однако решение данной задачи невозможно без проведения комплексного исследования, выявления закономерностей изменения свойств в зависимости от параметров или условий окружающей среды, изучения термической и химической устойчивости веществ. Подробная информация о физико-химических характеристиках материала необходима для прогноза его поведения в реальных условиях эксплуатации.

Внимание исследователей давно привлекают перовскитоподобные соединения, которые могут быть применимы для решения многих практических и прикладных задач, благодаря наличию у них многочисленных физических свойств. Особый интерес представляют висмутсодержащие слоистые сегнетоэлектрики, впервые описанные Ауривиллиусом. Фазы Ауривиллиуса характеризуются низкой диэлектрической проницаемостью, высокими температурами Кюри и низкими скоростями старения, поэтому долгое время остаются основными кандидатами в материалы для создания микросхем энергонезависимой памяти. Приведенные свойства фаз Ауривиллиуса находятся в существенной зависимости от состава и структуры соединений, поэтому выявление зависимости «состав-структура-свойства» дает возможность контролировать свойства материала, варьируя его состав. Выявление закономерностей структурных изменений вблизи полиморфного перехода из сегнетоэлектрической в параэлектрическую модификацию при температуре Кюри необходимо для установления его механизма.

Получение ранее неизвестных представителей фаз Ауривиллиуса, а также модификация известных методик синтеза, необходимы для поиска новых перспективных материалов, превосходящих по свойствам существующие аналоги. Литературные данные содержат в основном

сведения о сегнетоэлектрических характеристиках соединений, а также твердых растворов на их основе, в то время как термодинамические исследования почти не проводились, однако они также необходимы для производства материала в промышленных масштабах.

В связи с вышеизложенным, совершенствование известных методов синтеза, установление зависимости между строением, структурой и свойствами материала, термодинамическое и всестороннее физико-химическое исследование является актуальной задачей.

Цель работы

Целью диссертационной работы являются синтез и физико-химическое исследование фаз Ауривиллиуса различного состава, установление зависимости между составом, структурой и температурой фазовых переходов полученных соединений.

Для реализации поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- совершенствование имеющихся и разработка новых методик синтеза фаз Ауривиллиуса различного состава, а также оптимизация способа получения некоторых фаз Ауривиллиуса в наноразмерном состоянии;
- исследование термической устойчивости и фазовых переходов методами дифференциальной сканирующей калориметрии и высокотемпературной и низкотемпературной рентгенографии;
- изучение кристаллической структуры методами полнопрофильного рентгеноструктурного анализа и колебательной спектроскопии;
- изучение изоморфизма в некоторых бинарных системах исследуемых соединений;
- измерение температурной зависимости изобарной теплоёмкости и расчет термодинамических функций некоторых фаз Ауривиллиуса.

Научная новизна полученных результатов

1. Впервые получены фазы Ауривиллиуса состава $\text{PbBiNdNb}_2\text{O}_9$, $\text{PbBiLa}_2\text{Nb}_2\text{TiO}_{12}$ и $\text{Bi}_7\text{Cr}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$.
2. Методом терморентгенографии для 11 соединений впервые изучены температурные зависимости параметров элементарной ячейки от 298 до 1198 К, а также рассчитаны коэффициенты теплового расширения.
3. Исследована термическая устойчивость всех полученных соединений. Впервые предложен механизм термических деформаций в фазах Ауривиллиуса на примере соединения $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.
4. Методом вакуумной адиабатической калориметрии впервые была измерена изобарная теплоемкость и рассчитаны стандартные термодинамические функции для двух фаз Ауривиллиуса состава $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$.

Практическая ценность выполненной работы

Работа представляет комплексное исследование перовскитоподобных соединений со структурой фаз Ауривиллиуса. Полученные в ходе проведенного диссертационного исследования результаты о температурах фазовых переходов, химической и термической стабильности фаз Ауривиллиуса являются основой при создании новых материалов с заданными свойствами. Сформулированы основные закономерности взаимосвязи «состав-структура-свойства». Сведения о физико-химических и термодинамических характеристиках также могут быть использованы при рассмотрении и моделировании различных химических процессов с участием фаз Ауривиллиуса и включены в соответствующие базы данных и справочные издания по неорганической химии и химической термодинамике.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Фазы Ауривиллиуса являются перспективным материалом для создания новых микросхем энергонезависимой памяти (FRAM). Соединения данного семейства обладают рядом преимуществ перед существующими аналогами: высокие значения остаточной поляризации, контролируемый рабочий интервал температур и низкие скорости старения. Необходимо отметить, что наночастицы некоторых соединений данного семейства способны к формированию шарообразных суперструктур, что увеличивает удельную поверхность частицы и повышает фотокаталитическую способность. Отдельные представители фаз Ауривиллиуса известны как катализаторы, способные к разложению различных загрязнителей под действием видимого света. Кроме того, существует ряд публикаций, в которых описано использование фаз Ауривиллиуса в качестве мембран для разделения газов. В данных направлениях начаты совместные исследования с ведущими научными группами России и зарубежья.

На защиту выносятся:

1. Условия образования и сведения о методах получения фаз Ауривиллиуса состава $A_{m-1}Bi_2V_mO_{3m+3}$ ($A = Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Bi^{3+}, B = Ti^{4+}, Cr^{3+}, Nb^{5+}, W^{6+}, Mo^{6+}$).
2. Высокотемпературные исследования полученных фаз Ауривиллиуса методами терморентгенографии и дифференциальной сканирующей калориметрии, классификация обнаруженных фазовых переходов.
3. Изучение кристаллической структуры фаз Ауривиллиуса методами Ритвельда и колебательной спектроскопии, механизм термических деформаций.
4. Исследование изоморфной смесимости в бинарных системах с участием фаз Ауривиллиуса.
5. Результаты по определению стандартных термодинамических функций, полученные методом вакуумной адиабатической калориметрии.

Апробация работы и публикации

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях, школах и семинарах: на научном семинаре, посвященном научной деятельности профессора, доктора химических наук Игоря Львовича Ходаковского (Дубна, 2013), XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2013) (Moscow, 2013), Physical Chemistry (Serbia, Belgrade, 2014), Physics Days 2015 (Finland, Helsinki, 2015), XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015) (Nizhni Novgorod, 2015), XV Russian and International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (RTAC-2016) (St. Petersburg, 2016), Международной научной конференции-школе “Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение” (Саранск, 2016), а также на различных региональных конференциях.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 3 статьи в журналах «Неорганическая химия», «Журнал общей химии» и «Journal of Thermal Analysis and Calorimetry» и тезисы 8 докладов на всероссийских и международных конференциях.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена 136 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 122 ссылки на работы отечественных и зарубежных авторов. В работе содержится 46 рисунков и 25 таблиц.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. А.В. Князеву, д.х.н. Н.Н. Смирновой, ст. преп. Е.Н. Буланову, а также аспирантам кафедры химии твердого тела химического факультета за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов.

Работа выполнена в сотрудничестве с Институтом низкотемпературных и структурных исследований Польской Академии Наук (г. Вроцлав, Польша) при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований и фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (программа У.М.Н.И.К).

Глава I. Общая характеристика слоистых перовскитоподобных соединений, их свойств и применения (литературный обзор)

I.1. Структурный тип перовскита

В 1839 году в Уральских горах Густавом Розе был впервые обнаружен минерал состава CaTiO_3 , который позднее назвали перовскитом в честь



Рис. I.1. Минерал перовскит

русского минеролога Льва Алексеевича Перовского[1]. Минерал перовскит обладает структурой, которая является прототипом структур многих соединений состава ABX_3 . Данный класс соединений имеет большое значение, несмотря на простоту исходной структуры. Это связано с рядом

интересных для практического применения свойств, которыми обладают перовскиты благодаря особенностям структуры. Идеальная структура перовскита – кубическая, состоящая из октаэдров BX_6 , соприкасающихся вершинами, и катионов А с координационным числом 12, занимающих позицию в центре кубооктаэдра. Кубооктаэдр располагается в центре куба, составленного 8 октаэдрами BX_6 . Довольно редко в соединениях реализуется идеальная кубическая структура, и сам минерал – перовскит имеет слегка искаженную структуру. Атомы титана в перовските расположены в узлах моноклинной решётки, очень близкой к кубической, так как угол в вершине ромба всего на $40'$ отличается от 90° . В центрах кубооктаэдров располагаются атомы кальция. Атомы кислорода образуют практически правильные октаэдры вокруг атомов титана. Искажённые перовскиты имеют более низкую симметрию, что является причиной возникновения у них магнитных и электрических свойств. Семейство перовскитов – возможно, наиболееизученное семейство оксидных соединений. Интерес к данным соединениям постоянно возрастает, и со временем исследователями обнаруживаются все более и более неожиданные свойства полученных

соединений ввиду большой гибкости встраивания различных атомов в структуру.

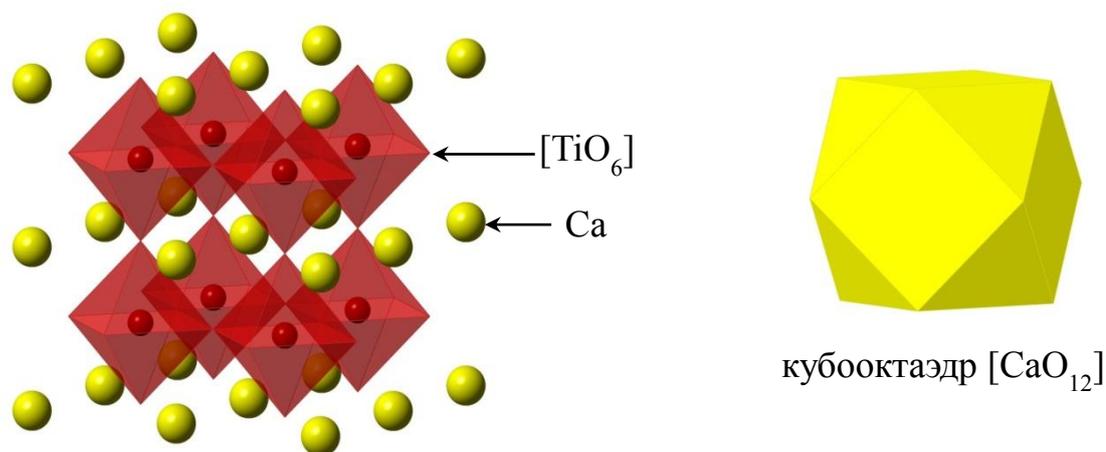


Рис. 1.2. Кристаллическая структура CaTiO_3

Первые исследования структуры были проведены Гольдшмидтом в 1920е годы – эти исследования сформировали базис для будущих исследований семейства.

1.2. Структурные особенности слоистых кристаллов

Большинство перовскитов близки к идеальной кубической структуре, однако часто они слегка искажены, в результате чего имеют более низкую симметрию элементарной ячейки (ромбическую или тетрагональную). Как правило, именно искаженные структуры проявляют интересные физические свойства (пьезоэлектрические, сегнетоэлектрические и др.) К перовскитоподобным принято относить, прежде всего, такие соединения, в структурах которых сохраняется важная черта перовскита ABX_3 : каркасы, слои или квадратные сетки из связанных вершинами октаэдров [2]. Это свойство сохраняется, например, в альпасолитах $\text{A}_2\text{B}'\text{X}_6$ (часто называемых упорядоченными перовскитами), где имеются чередующиеся во всех трех измерениях октаэдры BX_6 и $\text{B}'\text{X}_6$ (обычно слегка отличающиеся по размерам), а также в криолитах A_3BX_3 , где катион А занимает две позиции с

координационными числами $Z = 12$ и $Z' = 6$, и каркас построен из октаэдров $A'X_6$ и BX_6 .

Отдельно следует выделить слоистые перовскитоподобные соединения (СЛПС). В связи с разнообразием перовскитоподобных соединений, в работах [3-6] проведена подробная классификация, в основу которой положено несколько терминов, отражающих особенности структуры. Для перовскитоподобных структур *исходной фазой* или *прафазой* называется соответствующая ей симметричная структура, из которой с помощью небольших смещений атомов может быть получена данная структура кристалла [3].

В литературе последних десятилетий СЛПС описывают как последовательность слоев, отличающихся по структуре, которые названы «пакетами» и «блоками соответственно».

Пакет – это элемент слоистой структуры, состоящий из m слоёв анионных октаэдров BX_6 , и при $m \rightarrow \infty$ подобен классическому кубическому перовскиту. Пакет также может состоять из слоёв пирамид BX_5 , квадратных сеток BX_4 и даже «гантелей» BX_2 (обозначаются А, В, С, D соответственно).

Блок – это структурный слой между пакетами. Его можно рассматривать как элемент других структурных типов. Отметим лишь некоторые из них, наиболее характерные для основных представителей СЛПС. Блок R1 является фрагментом структуры NaCl, блок F3 можно

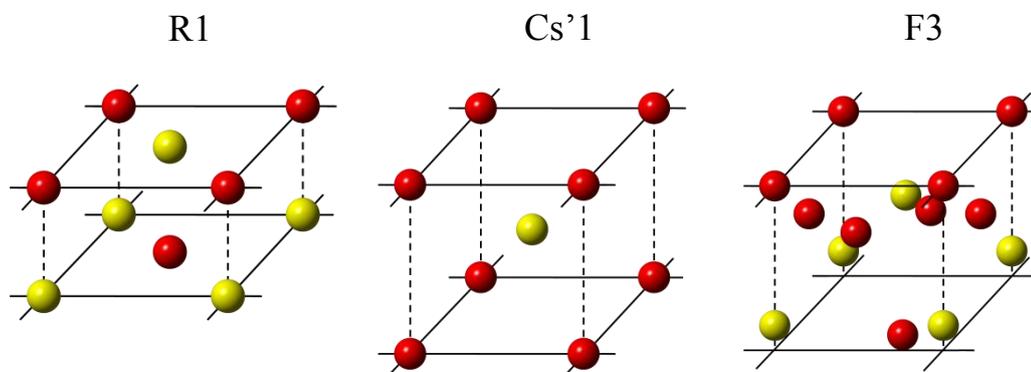


Рис. 1.3. Некоторые типы блоков СЛПС

рассматривать как фрагмент структуры кубического фторида висмута BiF_3 и блок $\text{Cs}'1$ подобен структуре CsCl с катионом в центре куба [6,7] (рис. I.3).

Среди СЛПС в зависимости от природы блока можно выделить три больших семейства: фазы Раддлесдена-Поппера, фазы Ауривиллиуса и фазы Диона-Якобсона.

I.2.1. Фазы Раддлесдена-Поппера

В 1957 году Р.С. Раддлесден и П.Поппер получили комплексный оксид Sr_2TiO_4 [8] со структурой типа K_2NiF_4 , а затем $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, назвав их новыми типами структур. Эти соединения сформировали новый класс комплексных оксидов, которые были названы фазами Раддлесдена-Поппера. Структура указанных соединений образована срастанием пакетов BX_6 и блоков R1 (Рис. I.4). Общую формулу можно записать в виде $\text{A}_{m+1}\text{B}_m\text{X}_{3m+1}$ или $\text{AX}(\text{A}'\text{BX}_3)$, где А, А' – катионы щелочных, щелочноземельных или редкоземельных элементов, В – катионы переходного металла, формирующие анионные октаэдры. Структура таких веществ представляет

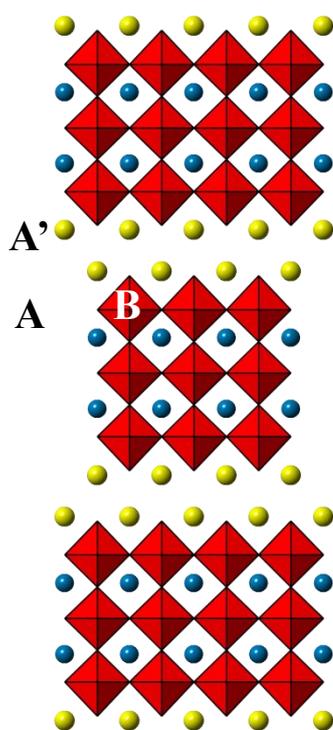


Рис. I.4. Элементарная ячейка фазы Раддлесдена-Поппера с $m = 3$

собой чередование последовательности октаэдров, в пустотах между которыми расположены атомы А' ($\text{КЧ}_A = 12$), и слоев каменной соли, образованных атомами А ($\text{КЧ}_A = 9$). Промежуточный блок в подобных соединениях можно представить так: восемь анионов образуют половину кубоктаэдра, к которому присоединяется девятый анион, общий с апикальным анионом октаэдра. Часть этого девятивершинника в виде четырехгранной пирамиды можно считать производной от структуры

типа NaCl. В многослойных структурах девятивершинники имеют общую грань с анионным кубookтаэдром пакета. Полиэдр, образованный катионом A' , несколько деформирован, но его объем больше, чем должен быть для $KЧ = 9$. В изученных структурах связь между катионом A' и апикальным анионом октаэдра всегда сильно сжата, поэтому катион A' в анионном девятивершиннике немного смещен в сторону перовскитоподобного пакета. Его анионное окружение наследует половину своей конструкции от кубookтаэдра из структуры типа перовскита, а другую половину – от структуры NaCl [3]. В строении двуслойных структур есть некоторые особенности, отличающие их от монослойных. В A_2BX_4 у катиона A $KЧ_A = 9$ (одна позиция для всех катионов A). В $A_3B_2X_7$ у катионов A в элементарной ячейке две позиции: одна с $KЧ_A = 9$, как и в однослойных структурах, для катионов, расположенных на границе пакета и блока; другая позиция с $KЧ_A = 12$ – в перовскитоподобном пакете. Поэтому при образовании таких структур для заполнения с $KЧ_A = 12$ нужны более крупные катионы или два разных катиона A . Тогда формулу двухслойного соединения следует записать следующим образом: $AA'_2B_2X_7 = [A^{XII}A_2^{IX}B_2^{VI}X_7]$. При $m = 3$ у катиона A тоже две позиции с $KЧ = 12$ и $KЧ = 9$ (см. рис. 1.4.). Координационная формула принимает вид: $[A_2^{XII}A_2^{IX}B_3^{VI}X_{10}]$.

В 1986 году открыта высокотемпературная сверхпроводимость для окислов со структурой типа K_2NiF_4 [9], что привело к многочисленным исследованиям слоистых перовскитов, в состав которых входят редкоземельные элементы $LnAMo_4$ (Ln - лантаноиды или Y ; A – Ca, Sr; M - Al или 3d-катионы) [10-12]. Затем были получены соединения $Ln_2SrAl_2O_7$ (Ln - La, Nd, Gd) со структурой типа $Sr_3Ti_2O_7$ [13]. Открытие явления колоссального магнетосопротивления привело к изучению свойств марганецсодержащих фаз Раддлесдена-Поппера $Sr_2LnMn_2O_7$ [14] и $Sr_3Fe_2O_7$ [15].

I.2.2. Фазы Диона-Якобсона

Фазы Диона-Якобсона схожи с фазами Раддлесдена-Поппера (рис. I.5). Впервые они были синтезированы М. Дионом [16] в 1980 году, до исследований А. Якобсона [17,18]. Общая формула фаз Диона-Якобсона

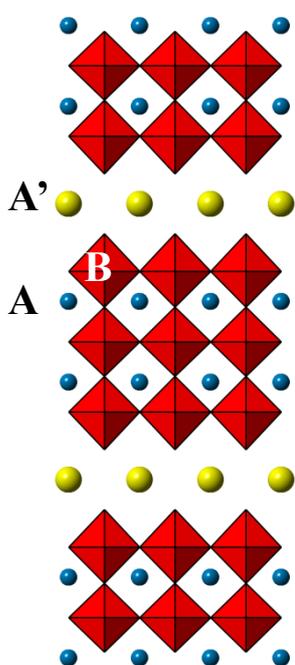


Рис. I.5. Элементарная ячейка фазы Диона-Якобсона с $m=3$

$A'A_{m-1}B_mO_{3m+1}$, где A' , как правило, ион щелочного металла, A – ион щелочно-земельного или редко-земельного элемента, B – ион переходного металла, например, $KCa_2Nb_3O_{10}$ или $MLa_2Ti_2TaO_{10}$. Простейшим представителем семейства являются соединения с общей формулой $A'BX_4$ типа $TlAlF_4$. Структура соединений данного семейства срастанием пакетов BX_6 и блоков Cs' . В центре блока расположен катион, имеющий анионное окружение. Катион B должен иметь валентность не более трех. Анионное окружение катиона A близко к кубическому, и во второй координационной

сфере вокруг него расположено еще восемь анионов, объединяющих октаэдры в слое. Подобную анионную конструкцию A и B удерживают совместно.

Фазы Диона-Якобсона обладают как высокой каталитической активностью, так и высокой ионной проводимостью, что делает их очень популярными объектами для исследования в последние годы. Кроме того, они были первыми примерами слоистых перовскитов, которые подвержены реакциям ионного обмена. В результате ионного обмена различные виды слоистых перовскитов легко переходят друг в друга, что позволяет синтезировать большое количество ранее неизвестных соединений с перспективными для практического применения свойствами.

I.2.3. Фазы Ауривиллиуса

Висмутсодержащие слоистые соединения впервые открыты Ауривиллиусом в 1949 году [19]. Общую формулу подобных соединений

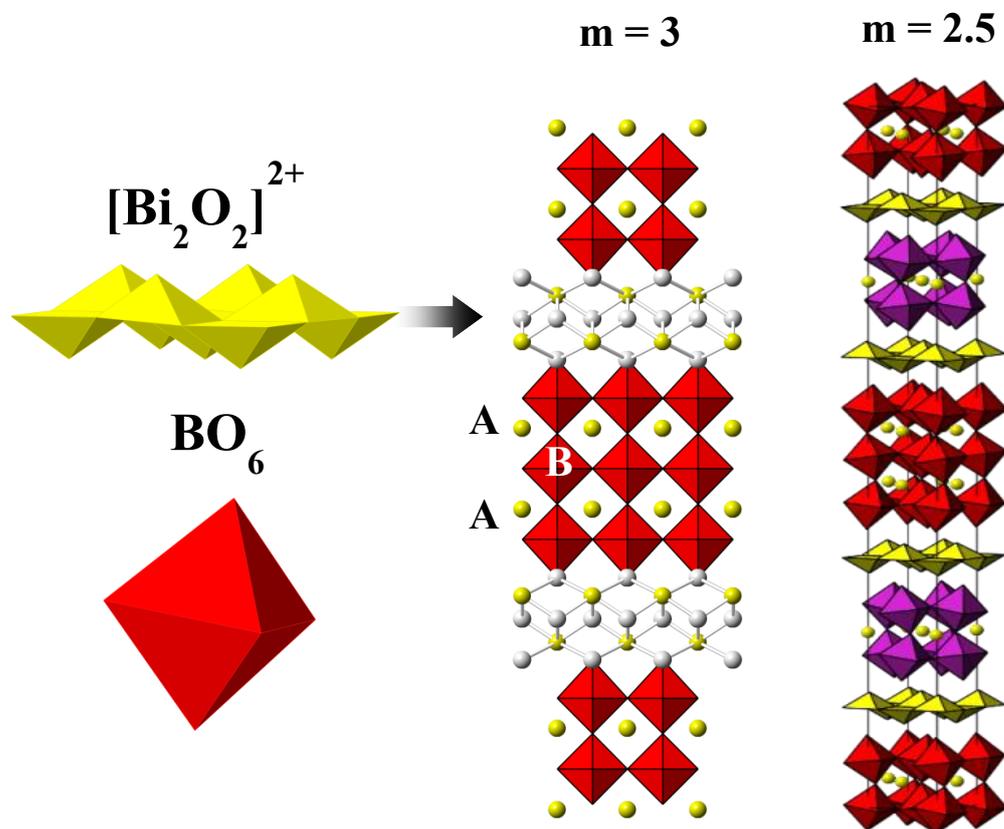
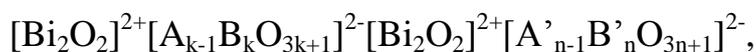


Рис. I.6. Элементарная ячейка фаз Ауривиллиуса $m=3$ и $m=2.5$ соответственно

можно записать в виде $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$, где m может принимать значения от 1 до 9. В качестве A чаще всего выступают одно-, двух- и трехвалентные катионы (или их комбинации с координационным числом больше 6), а в качестве B обычно выступают переходные элементы с октаэдрической координацией. Структуры данных стехиометрических соединений построены из пакетов BX_6 и блоков $F3$ (рис. I.6). Фактически, структуру можно представить как чередование перовскитоподобных и флюоритоподобных слоев. Слои $[Bi_2O_2]^{2+}$ состоят из квадратной плоской сетки анионов кислорода, образующих квадратные пирамиды с катионами Bi^{3+} в вершинах, расположенные выше и ниже плоскости.

Кроме того, известны слоистые соединения с различным числом перовскитных слоев в соседних блоках, последовательно чередующихся в структуре. Тогда общая формула принимает следующий вид:



где k и n – число октаэдрических слоев в соседних блоках; $m = (k+n)/2$ [3]. Если m – полуцелое число, то в решетке наблюдается чередование перовскитных слоев с m , отличающимся на единицу (рис. 1.6).

1.3. Сегнетоэлектрические свойства слоистых перовскитов

Ранее было отмечено, что перовскитоподобные соединения благодаря искажениям структуры обладают рядом физических свойств, применимых для решения многих практических задач. Особое значение имеют сегнетоэлектрические свойства. Сегнетоэлектриками называются вещества, у которых в отсутствие внешнего электрического поля в определенном интервале температур и давлений существует спонтанная электрическая поляризация. Направление вектора поляризации можно изменять переключением внешнего электрического поля [20]. Впервые сегнетоэлектрические свойства были открыты у сегнетовой соли $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, откуда и возникло название «сегнетоэлектричество».

Для того, чтобы в материале наблюдалась спонтанная поляризация, он должен иметь нецентросимметричное расположение составляющих ионов и связанных с ними электронов. Нецентросимметричная структура получается путем смещения катионов А или В относительно анионов кислорода, а спонтанная поляризация в значительной степени связана с дипольными моментами, возникающими при таком смещении. Лишь немногие перовскиты существуют в идеальной кубической структуре. В действительности даже те из них, которые не являются сегнетоэлектриками, испытывают искажения идеальной структуры, приводящие к понижению симметрии. Искажение идеальной структуры перовскита возможно по

нескольким причинам: размерный эффект, отклонение от идеального состава и эффект Яна – Теллера, «глезеровские повороты». Довольно редко искажение структуры обусловлено лишь одним эффектом, в большинстве случаев на неё действуют сразу несколько факторов:

1. Эффект Яна – Теллера

Если бы химическая связь в идеальном кубическом перовските была чисто ионной, а ионные радиусы были такого размера, чтобы обеспечивалась идеальная упаковка, то структура оставалась бы centrosymmetric. Хотя дальнедействующие кулоновские силы благоприятствуют переходу в сегнетоэлектрическое состояние, короткодействующее отталкивание между электронными облаками соседних атомов минимально для centrosymmetric структуры. Возникновение или отсутствие сегнетоэлектричества определяется балансом между этим короткодействующим отталкиванием и дополнительными взаимодействиями на уровне химических связей, которые стабилизируют искажения, необходимые для сегнетоэлектрической фазы. Эти изменения химической связи, которые стабилизируют искаженные структуры, называются ян-теллеровскими эффектами. Данный эффект приводит к двум общим и мало различимым типам сегнетоэлектрических искажений. Первый состоит в стабилизации катиона переходного металла в узле В в поле лигандов окружающих анионов. В этом случае состояние d^0 centrosymmetric переходного элемента перемешивается с p -состояниями кислорода при смещении иона в направлении к иону или группе ионов кислорода, что приводит к гибридизации и понижению энергии. Второй эффект связан со стереохимической активностью «неподеленной пары» электронов ns^2 , которая примешивается к p -состояниям некоторых катионов и анионов и, таким образом, приводит к потере центра симметрии.

2. Размерные эффекты

В случае идеальной кубической решетки параметр элементарной ячейки a геометрически зависит от ионных радиусов (r_A, r_B, r_O)

в соответствии с уравнением:

$$a = \sqrt{2}(r_A + r_O) = 2(r_B + r_O).$$

Соотношение двух выражений параметра элементарной ячейки называется фактором толерантности Гольдшмидта и позволяет предсказать степень искаженности:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

В связи с тем, что отношение основано на ионных радиусах, принято допущение о чисто ионной связи в данных соединениях.

В идеальном кубическом перовските SrTiO_3 $t=1.00$, $r_A=1.44 \text{ \AA}$, $r_B=0.605 \text{ \AA}$, и $r_O=1.40$. Если радиус иона А меньше, чем идеальное значение, то t становится меньше 1. В результате октаэдры $[\text{BX}_6]$ будут наклоняться, чтобы освободить место в ячейке. Было доказано, что кубическая структура сохраняется при $0.89 \leq t \leq 1$. Меньшие значения t ведут к уменьшению симметрии кристалла. Например, GdFeO_3 ($t=0.81$) имеет ромбическую сингонию. Также и сам минерал перовскит CaTiO_3 имеет эту структуру. При значениях $t < 0.8$ более стабильной становится структура ильменита FeTiO_3 . С другой стороны, если $t > 1$ (большой радиус иона А или малый радиус иона В), то стабильны гексагональные варианты перовскитной структуры, например тип BaNiO_3 ($t=1.13$). Тогда, в отличии от кубического перовскита, в такой структуре октаэдры $[\text{NiO}_6]$ связаны и вершинами, и гранями.

Так как перовскиты – не истинно ионные соединения, и так как значение t также зависит от выбора системы ионных радиусов, фактор толерантности – лишь грубая оценка степени искажения структуры.

3. Отклонение от идеального состава

Пример – семейство соединений SrFeO_x ($2.5 \leq x \leq 3$). Степень окисления ионов Fe может меняться в зависимости от температуры и окислительно-восстановительного потенциала среды. В результате содержание кислорода варьируется от 2.5 до 3. Например, в соединении $\text{SrFeO}_{2.875}$ одни ионы железа

могут быть отнесены к степени окисления +3, а другие – к +4. Кислородные вакансии упорядочены таким образом, что формируются пирамиды FeO_5 . Этот пример дефектного перовскита относится к общей формуле $A_mB_mO_{3m-1}$, $m = 2 - \infty$. Известны также несколько других типов упорядочения вакансий, например структуры $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$, $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ с $n=2$.

4. Геометрически обусловленные сегнетоэлектрики

Особый интерес представляют повороты кислородных октаэдров, часто называемые «глезеровскими поворотами», при которых октаэдры остаются практически неискаженными и сохраняют связанность своими вершинами. В кубических перовскитах такие повороты не приводят к появлению сегнетоэлектрического состояния, т.к. поворот одного октаэдра в одном направлении заставляет соседа поворачиваться в противоположном направлении, что сохраняет центр симметрии. Однако, когда такие повороты происходят в материалах с другой структурой и симметрией решетки, они могут в принципе приводить к появлению сегнетоэлектрического состояния.

В 1961 году Смоленский Г.А. и Суббарао Е.С. независимо друг от друга обнаружили наличие сегнетоэлектрических свойств для соединения $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ [21-23]. После этого началось интенсивное исследование других соединений данного семейства, в результате которого был обнаружен новый класс сегнетоэлектриков. Фазы Ауривиллиуса характеризуются низкой диэлектрической проницаемостью, высокими температурами Кюри, низкими температурными коэффициентами резонансной частоты, сильно анизотропными электромеханическими коэффициентами связи и низкими скоростями старения, что обуславливает их перспективность использования в качестве материала для микросхем памяти. Изменяя состав соединений можно варьировать эти характеристики, в том числе, температуру фазового перехода из полярной фазы в неполярную.

Фазы Ауривиллиуса долгое время остаются основными кандидатами в материалы для микросхем энергонезависимой памяти (FRAM). В современной электронике применяется несколько видов полупроводниковой

памяти, различающихся по емкости (объему), рассеиваемой мощности, уровню питания, внутренней организации, типу интерфейса, быстродействию, габаритам и другим характеристикам. В настоящее время производятся тысячи разновидностей таких микросхем с различными параметрами, но одним из главных их отличий между собой является отношение памяти к наличию питания. Одни типы (FLASH, EEPROM, OTP EPROM) способны сохранять записанные данные при выключенном питании, другие - нет. Есть и еще одно важное различие: одни виды допускают обращение по любому адресу, то есть к произвольной ячейке, а другие, в силу технологических или иных особенностей, имеют ограничения

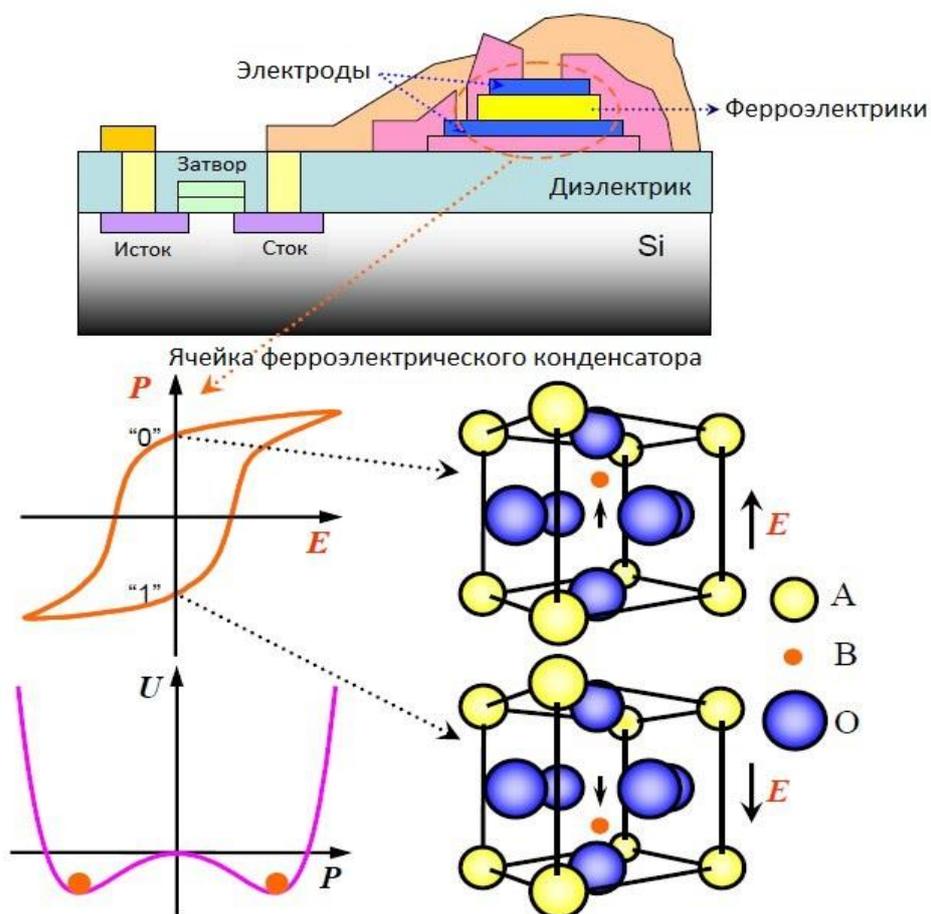


Рис. I.7. Схематическая диаграмма работы микросхемы памяти FRAM, петля гистерезиса и элементарная ячейка структуры перовскита

по адресации данных. Попытки создать универсальную память обладающую достоинствами всех видов, - энергонезависимостью, малым временем доступа и произвольной адресацией, ведутся непрерывно. Одним из решений проблемы стала ферроэлектрическая память FRAM (Ferroelectric Random Access Memory).

Разработка FRAM ведется несколько последних десятилетий [24-27]. Принцип работы этих микросхем основан на переключении поляризации внешним электрическим полем между двумя фазами: полярной и неполярной, при этом ячейка памяти соответственно хранит 0 и 1. Запись/чтение информации осуществляется за счет переключения поляризации сегнетоэлектрических доменов внешним электрическим полем. Так, FRAM имеет высокую скорость записи/чтения и низкое энергопотребление, что не идет в сравнение с современной FLASH памятью. Основным элементом микросхемы является тонкая пленка сегнетоэлектрика. Для практической реализации микросхем FRAM сегнетоэлектрическая пленка материала должна соответствовать следующим требованиям:

- 1) совместимость с существующими технологиями DRAM,
- 2) обладать высокой остаточной поляризацией $2P_r$ (т.е. сохранять поляризацию после прекращения внешних воздействий на сегнетоэлектрик),
- 3) обладать воспроизводимыми сегнетоэлектрическими свойствами.

Однако большинство соединений утрачивают сегнетоэлектрические свойства при многократном переключении поляризации. Поиск оптимального материала для микросхем FRAM ведется до сих пор, в том числе среди фаз Ауривиллиуса.

I.4. Структурные особенности слоистых фаз Ауривиллиуса

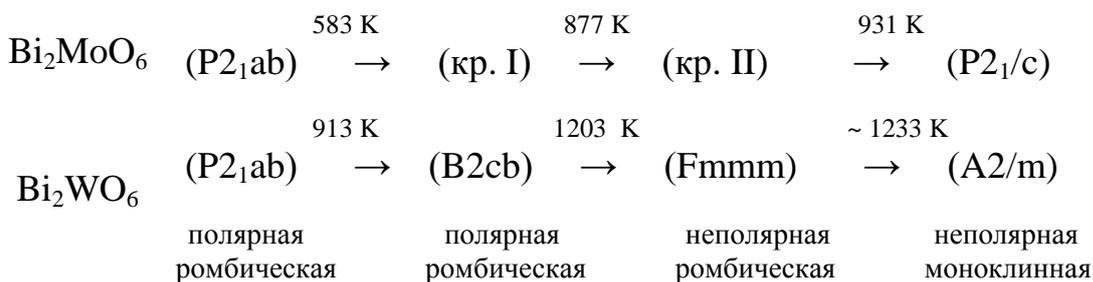
В данном разделе рассмотрим структуру фаз Ауривиллиуса, отличающихся количеством октаэдров в пакете. Структурные исследования необходимы для установления механизмов фазовых переходов, а также выявления закономерностей в ряду «состав – строение – свойства».

После открытия сегнетоэлектрических свойств для фаз Ауривиллиуса, большое количество соединений было получено Е.С. Суббарао в 1973 году [29]. А.Д. Рэй, Дж. Г. Томпсон и Р.Л. Вивес расшифровали структуру основных представителей ряда: Bi_2WO_6 и $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [30]. Сравнительный анализ этих трех структур показал, что октаэдры перовскитоподобного пакета очень схожи, поэтому данные соединения могут быть использованы для описания основных структурных искажений. Был сделан вывод о том, что при увеличении количества октаэдров в пакете стабильность фаз Ауривиллиуса уменьшается. На данный момент в литературе известны фазы Ауривиллиуса, в которых m варьируется от 1 до 9.

Широкие возможности варьирования состава обуславливают многообразие фаз Ауривиллиуса. Рассмотрим варианты замещения атомов в фазах Ауривиллиуса ($A_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$).

1) замещение иона Bi^{3+} в блоке.

В большинстве составов фаз Ауривиллиуса в положении атома А присутствует висмут. Считается, что структура стабильна благодаря неподеленной электронной паре иона Bi^{3+} . Аналогичное строение электронного уровня имеют катионы Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} или Te^{4+} , следовательно, могут замещать висмут в блоке. В работах[31, 32] были получены фазы Ауривиллиуса Sb_2MoO_6 , Sb_2WO_6 , Sb_2VO_6 , а также ряд соединений Ln_2WO_6 [33]. Представленные соединения являются простейшими представителями фаз Ауривиллиуса с $m = 1$. Впервые структура была расшифрована Земанном в 1956 году на монокристаллическом соединении Bi_2MoO_6 [34]. Однако им было неверно предположено, что структура содержит центр инверсии, что не объясняет наличие сегнетоэлектрических свойств. Более прецизионное



уточнение структуры было проведено в работе [35]: установлено, что кислородные октаэдры пакета достаточно упорядочены, но повернуты вокруг полярной оси c таким образом, что атомы кислорода, расположенные в вершинах октаэдров, связаны с висмутом. Атом висмута при этом ассиметрично связан с пятью соседями: четыре – в оксидном слое и один в слое перовскита. Оксидные соединения Bi_2MoO_6 и Bi_2WO_6 изоструктурны, и в зависимости от температуры могут существовать в трёх модификациях [36].

Интерес к этим соединениям также обусловлен возможностью использования их в качестве фотокатализатора разложения таких загрязнителей, как ацетальдегид и хлороформ, под действием видимого света [37]. Bi_2WO_6 демонстрирует множество преимуществ в качестве фотокатализатора: высокая активность, стабильные свойства, которые обусловлены структурными особенностями фазы: октаэдрами WO_6 ,

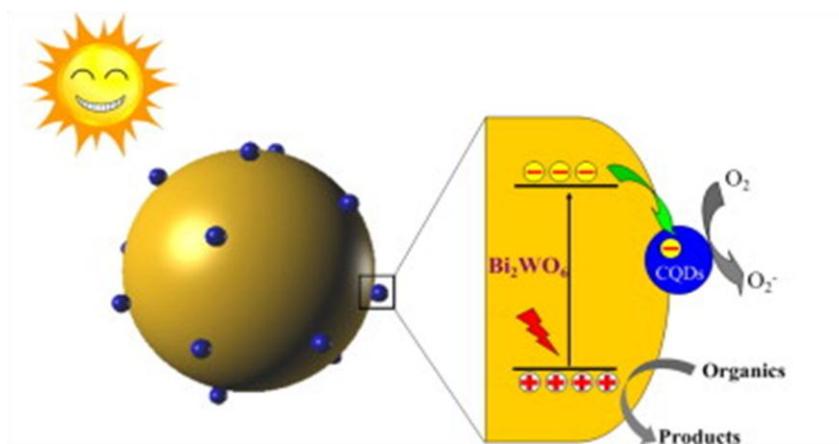


Рис. 1.8. Схема работы фотокатализатора на основе соединения Bi_2WO_6

заключенными между слоями $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$. Эта особенность приводит к быстрому разделению электронов и дырок, сгенерированных излучением, что препятствует их рекомбинации. Предположительный механизм разделения зарядов и фотокаталитического процесса таков: под воздействием

солнечных лучей или их искусственной симуляции, частицы Bi_2WO_6 могут поглощать видимый свет с образованием дырки, которая переходит в валентную зону подложки. В то же время частица подложки может поглощать ультрафиолет с образованием электронов, переходящих в свою очередь в зону проводимости Bi_2WO_6 . Взаимодействие вещества и подложки не только расширяет спектр поглощенного излучения, но также увеличивает эффективность разделения электронов и дырок, что улучшает фотокаталитическую способность. Дырки, сгенерированные излучением, могут как напрямую разлагать органические вещества, так и взаимодействовать с водой, образуя гидроксил – радикал $\cdot\text{OH}$, также разлагающий органические молекулы.

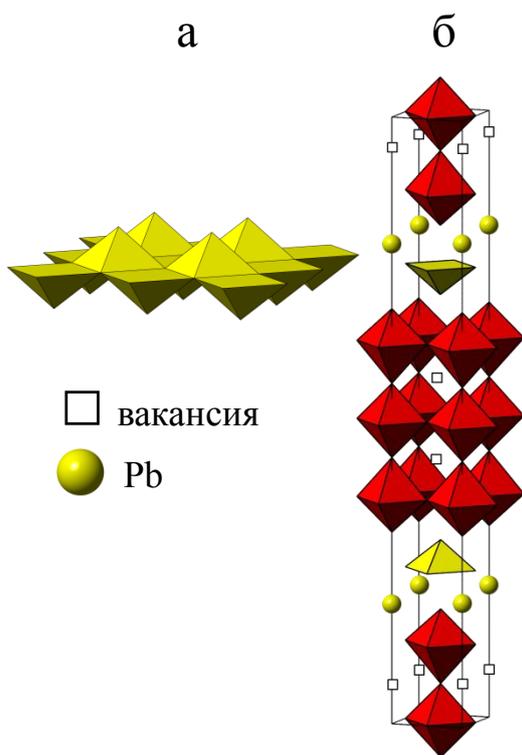


Рис. 1.9. Кристаллические структуры PbO (а) и $\square_2\text{Pb}_2\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}_5$

В структуре $\square_2\text{Pb}_2\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}_5$ (где \square – вакансия) перовскитоподобный пакет содержит три слоя октаэдров. Кубооктаэдрические анионные позиции не заняты катионами. Такой пакет обозначается как $A^*[3]$. По этому признаку структура родственна типу ReO_3 . Такие особенности в строении обеспечивают высокими валентностями вольфрама и ниобия. В последнем примере анионы частично упорядочены. Фтор и свинец формируют блок. Таким образом, двухвалентный свинец в составах с высокозарядными катионами в оксифторидах способствует образова-

нию слоистых структур. В пользу этого говорит и тот факт, что в тетрагональной фазе PbO ($P4/bmm$) образуются пирамиды PbO_4 (рис. 1.9 (а)), как в висмутовых блоках фаз Ауривиллиуса.

Если исходить из подобия электронных оболочек крупных катионов, то ассортимент их в позициях А фаз Ауривиллиуса можно расширить, считая прототипами соединения с висмутом и барием, но при этом нужно согласовать размеры катионов B^{n+} с величиной нового катиона А. СЛПС с висмутом образуются в пределах $(R_B/R_A) = 0,44 \div 0,47$; с барием – при $(R_B/R_A) = 0,43 \div 0,52$. Для $\square_2Pb_2Nb_3O_7F_5$ $(R_B/R_A) = 0,43$. Если ограничиться этими соотношениями (R_B/R_A) , то геометрические пределы образования структур будут следующими.

Таблица I.1. Предельные радиусы катионов В (R_B) в предполагаемых составах $A_{m+1}B_mX_{3m+3}$

Катион А	R_A^{XII} (Å)	$R_B^{\min} \div R_B^{\max}$ (Å)
Bi^{3+} ($6s^2$)	(1.38)*	0.59 ÷ 0.64
Ba^{2+} ($5p^6$)	1.61	0.69 ÷ 0.83
Sr^{2+} ($4p^6$)	1.44	0.62 ÷ 0.74
Ca^{2+} ($3p^6$)	1.34	0.57 ÷ 0.69
Pb^{2+} ($6s^2$)	1.49	0.64 ÷ 0.77
Sn^{2+} ($5s^2$)	(1.42)*	0.60 ÷ 0.73
La^{3+} ($5p^6$)	1.36	0.59 ÷ 0.64
Ce^{3+} ($6s^1$)	1.34	0.58 ÷ 0.64

*В скобках указаны радиусы катионов, рассчитанные для КЧ = 12.

Соблюдая условия электронейтральности и используя системы ионных радиусов (по Шеннону)[38], можно представить формулы химических соединений, в которых возможны СЛПС с участием свинца (табл. I.2) [3].

Таблица I.2. Прогноз свинецсодержащих СЛПС

$m = 1(A_2BX_6)$	$m = 2(A_3B_2X_6)$	$m = 3(A_4B_3X_{12})$
$Pb_2B^{6+}O_4F_2$	$\square Pb_2B^{2+}B^{3+}F_9$	$\square_2Pb_2B_3^{3+}OF_{11}$
$Pb_2B^{5+}O_3F_3$	$\square Pb_2B_2^{3+}OF_8$	$\square_2Pb_2B_3^{4+}O_4F_8$
$Pb_2B^{4+}O_2F_4$	$\square Pb_2B^{3+}B^{4+}O_2F_7$	$\square_2Pb_2B_3^{5+}O_7F_5$
$Pb_2B^{3+}OF_5$	$\square Pb_2B_2^{4+}O_3F_6$	$\square_2Pb_2B_3^{6+}O_{10}F_2$

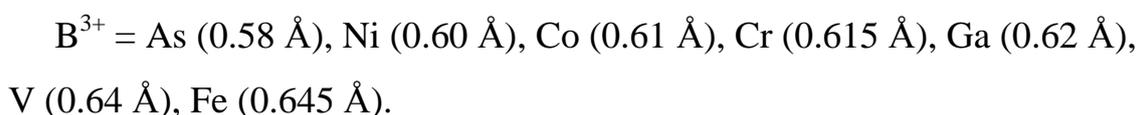
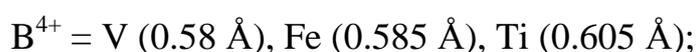
Перечень соединений можно продолжить замещением Pb^{2+} на Sn^{2+} , но набор катионов В будет существенно меньше из-за небольшого радиуса олова.

Ряд известных фторидов A_2MF_6 можно продолжить за счет Ca^{2+} , Sr^{2+} . Ассортимент составов тоже уменьшится, а с участием кальция возможно получение только одного соединения Ca_2NiF_6 .

Соединения, в которых ион замещён на катионы Sn^{2+} , Sb^{3+} , Te^{4+} , неизвестны. Ион Pb^{2+} может частично замещать Bi^{3+} в блоке, что позволяет получить ранее неизвестные фазы Ауривиллиуса. Наиболее подробно этот вариант замещения будет рассмотрен во второй главе.

2) замещение ионов А и В в пакете.

Известно, что фазы Ауривиллиуса для соединений с $A = Bi^{3+}$ в оксидах могут существовать при значениях $R_B = (0,58 \div 0,65) \text{ \AA}$. Этим условиями удовлетворяют катионы (в скобках даны значения радиусов для КЧ = 6):



В качестве катионов А, с обязательным наличием в составах Bi^{3+} , могут выступать крупные двух- и трёхвалентные катионы:



Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что состав соединений может быть очень разнообразным. Набор возможных индивидуальных соединений может быть существенно увеличен за счёт усложнения составов и введения в позиции А и В комбинаций катионов [3]. Наиболее вероятные составы фаз Ауривиллиуса представлены в табл. I.3.

Таблица I.3. Комбинации катионов в вероятных составах $A_{m+1}B_mX_{3m+3}$ слоистых структур с одно- и двухвалентными анионами (обозначение: * - слоистые структуры в данном составе известны. Рассматриваются комбинации, не превышающие трех катионов для одной позиции).

A_{m+1}	B_m	X_{3m+3}	A_{m+1}	B_m	X_{3m+3}
$m = 1$	(A_2BX_6)		$m = 4$	$(A_5B_4X_{15})$	
A^{2+} A^+A^{2+} * A_2^{2+} * A_2^{3+}	B^{4+} B^{3+} B^{2+} B^{6+}	X_6^- X_6^- X_6^- X_6^{2-}	$A^{4+}A^{2+}$ A_5^{2+} $A^+A_3^{2+}A^{3+}$ $A^{2+}A^{2+}A_2^{3+}$ * $A^{2+}A_4^{3+}$ $A^{2+}A_4^{3+}$ * A_5^{3+} A_5^{3+}	B_4^{2+} B_4^{5+} B_4^{5+} B_4^{5+} B_4^{4+} $B^{3+}B_2^{4+}B^{5+}$ $B^{3+}B_3^{4+}$ $B_2^{3+}B^{4+}B^{5+}$	X_{15}^- X_{15}^{2-} X_{15}^{2-} X_{15}^{2-} X_{15}^{2-} X_{15}^{2-} X_{15}^{2-} X_{15}^{2-}
$m = 2$	$(A_3B_2X_9)$				
A^{3+} $A^+A_2^{2+}$ * $A^{2+}A_2^{3+}$ * A_3^{3+}	B_2^{3+} B_2^{2+} B_2^{5+} $B^{4+}B^{5+}$	X_9^- X_9^- X_9^{2-} X_9^{2-}			
A_{m+1}	B_m	X_{3m+3}	A_{m+1}	B_m	X_{3m+3}
$m = 3$	$(A_4B_{13}X_{12})$		$m = 5$	$(A_6B_5X_{18})$	
$A^{2+}A_2^{2+}$ * $A_3^{2+}A^{3+}$ $A^+A^{2+}A_2^{3+}$ $A_3^{2+}A^{3+}$ * A_4^{3+} A_4^{3+} A_4^{2+}	B_2^{2+} B_3^{5+} B_3^{5+} $B^{4+}B^{5+}B^{6+}$ B_3^{4+} $B^{3+}B^{4+}B^{5+}$ $B_2^{5+}B^{6+}$	X_{12}^- X_{12}^{2-} X_{12}^{2-} X_{12}^{2-} X_{12}^{2-} X_{12}^{2-} X_{12}^{2-}	$A^{4+}A_2^{2+}$ A^{6+} $A^+A_5^{2+}$ $A^{2+}A_3^{2+}A^{3+}$ $A^{3+}A^{2+}A_3^{3+}$ * $A_2^{2+}A_4^{3+}$ A_6^{2+} A_6^{2+} A_6^{3+} * A_6^{3+} * $A^{2+}A_5^{3+}$	B_5^{2+} B_5^{6+} B_5^{5+} B_5^{5+} B_5^{5+} B_5^{4+} $B_5^{4+}B_4^{5+}$ $B^{4+}B_2^{5+}B^{6+}$ $B_3^{3+}B^{4+}B^{5+}$ $B_2^{3+}B_3^{4+}$ $B^{3+}B_4^{4+}$	X_{18}^- X_{18}^{2-} X_{18}^{2-} X_{18}^{2-} X_{18}^{2-} X_{18}^{2-} X_{18}^{2-} X_{18}^{2-} X_{18}^{2-} X_{18}^{2-} X_{18}^{2-}

Свойства фаз Ауривиллиуса в большей мере будут зависеть от атома, находящегося в кубооктаэдрической позиции. Так, большинство фаз Ауривиллиуса, в которых в положении атома А находится Ва, имеют релаксационно-подобное ферроэлектрическое поведение, отличающиеся от аналогов $A = Sr, Ca, Pb$. Например, в соединениях $BaBi_2Ta_2O_9$ ($m = 2$) и $BaBi_2Nb_2O_9$ ($m = 2$) часть ионов бария входит в блок $[Bi_2O_2]^{2+}$, замещая ионы Bi, а часть ионов Bi замещает ионы в перовскитоподобных пакетах. Если бы большие ионы Ва (1.38 Å) были расположены в пакете, а все ионы Bi (1.20 Å)

– в флюорито-подобном блоке, в решетке возникли бы большие деформации: растяжение висмута-кислородных и сжатие перовскитоподобных слоев перпендикулярно оси c . Частичное замещение Ва ионами Вi уменьшает эти деформации слоев. Беспорядочное распределение ионов Ва в узлах Вi и ионов Вi в узлах Ва приводит к размытию фазового перехода и релаксационному характеру диэлектрической поляризации [20].

Более подробно структурные особенности обсуждаются в работе [39] для соединений с $m = 4$: $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ и $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. Указанные соединения представляют интерес, т.к. атомы в положении А существенно отличаются по величине радиуса. Атом Са много меньше атома Ва, поэтому в структуре $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ наблюдаются значительные деформации октаэдров. Смешанные позиции Са/Вi существуют в пределах перовскитоподобного пакета. Однако в работе отмечена необходимость учитывать существование различных положений для катионов Ва и Вi. Такое разупорядочение положений атомов, связанное с флуктуациями состава, должно приводить к релаксационно-подобному поведению через формирование микродоменов с различными структурными уровнями искажений. Аналогичные рассуждения приводятся для фаз Ауривиллиуса с $m = 5$ в работе [41]. Более детальное исследование зависимости температуры фазового перехода от величины радиусов и электроотрицательности ионов А и В, а также от параметров ячейки, рассматривается в работе [42].

Наиболее изученным соединением является $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с $m = 3$. Повышенный интерес к данному соединению обусловлен возможностью использования его в качестве материала для создания ячейки энергонезависимой памяти. Для этого соединения характерны высокие значения остаточной ($2P_r$) и спонтанной поляризации ($P_s = 50 \text{ мкКл/см}^2$) [43]. Однако тонкие пленки соединения $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ показали «усталость», т.е. потерю сегнетоэлектрических свойств при многократном переключении поляризации [44]. Для снижения «усталости» в структуру были введены атомы лантана [45]. Наибольшая устойчивость к усталости была обнаружена

для образца $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, однако замещение Bi^{3+} катионом La^{3+} снижает структурное искажение октаэдров в пакете, что приводит к уменьшению спонтанной поляризации. Введение в структуру атомов лантаноидов, ионный радиус которых меньше лантана, должно приводить к росту P_s , что было экспериментально доказано рядом работ [45, 46]. Необходимо отметить, что свойства тонких пленок материала зависят не только от состава соединения, но и от способа их получения, поэтому все еще ведутся многочисленные разработки методик напыления пленок при различных условиях.

Таблица I.4. Структурные характеристики фаз Ауривиллиуса с m от 1 до 5 при комнатной температуре

Соединение	Пр. гр.	Параметры решетки				Литература
		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	
$m = 1$						
Bi_2MoO_6	$Pca2_1$	5.49	5.50	16.24	-	[35]
Bi_2WO_6	$Pca2_1$	5.436	5.457	16.427	-	[47]
$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	$A2$	5.5316	5.6106	15.2707	$\gamma = 90.26$	[18]
$\text{Bi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$	$I4/mmm$	3.805	3.805	16.35	-	[50]
$m = 2$						
$\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	$A2_1am$	5.4909	5.4998	25.5313	-	[51]
$\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$		5.567	5.56701	25.6340	-	[52]
$\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$		5.5179	5.5135	25.1339	-	[52]
$\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$		5.442	5.4825	24.92	-	[53]
$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$		5.4937	5.4571	24.9169	-	[54]
$\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$		5.5005	5.4958	24.2524	-	[54]
$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$		5.4398	5.3941	25.099	-	[30]
$\text{PbBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$		5.496	5.496	25.40	-	[55]
$\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$		5.4659	5.4318	24.9619	-	[56]
$\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	$I4/mmm$	3.9355	-	25.5686	-	[56]
$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	$A2_1am$	5.5272	5.5218	25.0275	-	[56]
$\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$	$A2_1am$	5.402	5.436	25.15	-	[57]

Таблица I.4. продолжение

m = 3						
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	<i>B2cb</i>	5.4444	5.408	32.8425	-	[58]
$\text{SrBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$	<i>I4/mmm</i>	3.850	-	33.21	-	[59]
$\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$	<i>I4/mmm</i>	3.865	-	33.52	-	[59]
$\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{ZrO}_{12}$	<i>B2cb</i>	5.4845	5.4549	24.9195	-	[60]
m = 4						
$\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	<i>A2₁am</i>	5.447	5.456	41.78	-	[39]
$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$		5.420	5.428	41.070	-	[40]
$\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$		5.405	5.420	40.900	-	[39]
$\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$		5.440	5.550	41.360	-	[40]
$\text{Bi}_5\text{GaTi}_4\text{O}_{15}$		5.408	5.441	41.05	-	[61]
$\text{Bi}_5\text{FeTi}_4\text{O}_{15}$		5.445	5.455	41.31	-	[62]
$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$		5.427	5.460	40.65	-	[63]
$\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$		5.440	5.462	41.15	-	[64]
$\text{Bi}_5\text{CrTi}_4\text{O}_{15}$		5.45422	5.4357	40.7017	-	[65]
m = 5						
$\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	<i>B2cb</i>	3.88	3.88	50.3	-	[41]
$\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$		5.461	5.461	48.80	-	[41]
$\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$		5.461	5.461	49.70	-	[41]
$\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$	<i>F2mm</i>	5.490	5.500	50.185	-	[67]
$\text{CaBi}_5\text{FeTi}_4\text{O}_{18}$	<i>B2cb</i>	5.415	5.424	49.680	-	[41]
$\text{PbBi}_5\text{FeTi}_4\text{O}_{18}$		5.450	5.460	50.110	-	[41]
m = 6						
$\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$	<i>F2mm</i>	5,479	5,483	57,5051	-	[73]
$\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$	-	5.4805	5.4805	58.2905	-	[74]
m = 7						
$\text{Bi}_8\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$	-	-	-	-	-	[68]
m = 8						
$\text{Bi}_9\text{Fe}_5\text{Ti}_3\text{O}_{27}$	-	5,602	5,536	75,16	-	[75]
m = 9						
$\text{Bi}_{10}\text{Fe}_6\text{Ti}_3\text{O}_{30}$	<i>B2cb</i>	5.866	5.793	83.9	-	[68]

Предельная толщина пакета изучалась в работе [66]. Согласно [66], в гомологическом ряду $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$, предельное значение соответствует $m = 12-13$. Данный вывод сделан на основании толщины перовскитного пакета элементарной ячейки для соединения BiFeO_3 . Однако, экспериментальные исследования показывают, что в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не удастся получить соединения с $m > 9$. Устойчивость фаз Ауривиллиуса при наращивании октаэдров в пакете при определенных составах соединений различна: она зависит не только от размера атома, находящегося в кубоктаэдрической позиции, но и от его электроотрицательности. От электроотрицательности ионов будет зависеть величина эффективного заряда, которая в свою очередь отвечает за статическое распределение этих ионов между внешними и внутренними слоями перовскитоподобного пакета. Поэтому с ростом электроотрицательности будет происходить ослабление связи между флюоритоподобными и перовскитоподобными слоями.

В литературе содержатся немногочисленные сведения о фазах Ауривиллиуса с $m > 5$. В основном это соединения ряда $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$, в которых октаэдры образованы ионами железа и титана, а в кубоктаэдрических позициях расположены ионы висмута. Следует отметить существование фазы $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ с $m = 6$, отличающейся расположением ионами свинца в кубоктаэдрических позициях пакета [67]. Интерес к железо-содержащим соединениям обусловлен совокупностью сегнетоэлектрических и магнитных свойств. Впервые мультиферроики со структурой фаз Ауривиллиуса были изучены в работе [68]. Однако лишь для некоторых из них проведены детальные структурные исследования. В представленном ряду присутствуют как «классические» фазы Ауривиллиуса, так и фазы с нецелочисленным значением m . Особенностью фаз с $m \geq 6$ является наличие двух фазовых переходов.

Таблица I.5. Структурные характеристики фаз Ауривиллиуса с полуцелочисленным значением m при комнатной температуре

Соединение	m	Пр. гр.	Параметры решетки, Å			Литература
			a	b	c	
$\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$	1.5	$I2cm$	5.4231	5.4027	41.744	[69]
$\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$		$Pnc2$	5.473	5.463	21.011	[70]
$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$	2.5	$I2cm$	5.442	5.404	57.990	[71]
$\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$	3.5	$Ibam$	5.465	5.439	36.78	[72]
$\text{Bi}_{11}\text{Fe}_3\text{Ti}_6\text{O}_{33}$	4.5	-	5.40	5.47	45.4	[73]

Наиболее детально аномалия двух фазовых переходов изучена для соединения $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ [76]. Исследования монокристалла показали, что $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ ($m=2.5$) представляет собой срастание фаз $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($m=2$) и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m=3$). При комнатной температуре это соединение кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой $I2cm$. При увеличении температуры (до 550°C) наблюдается не только подавление полярных

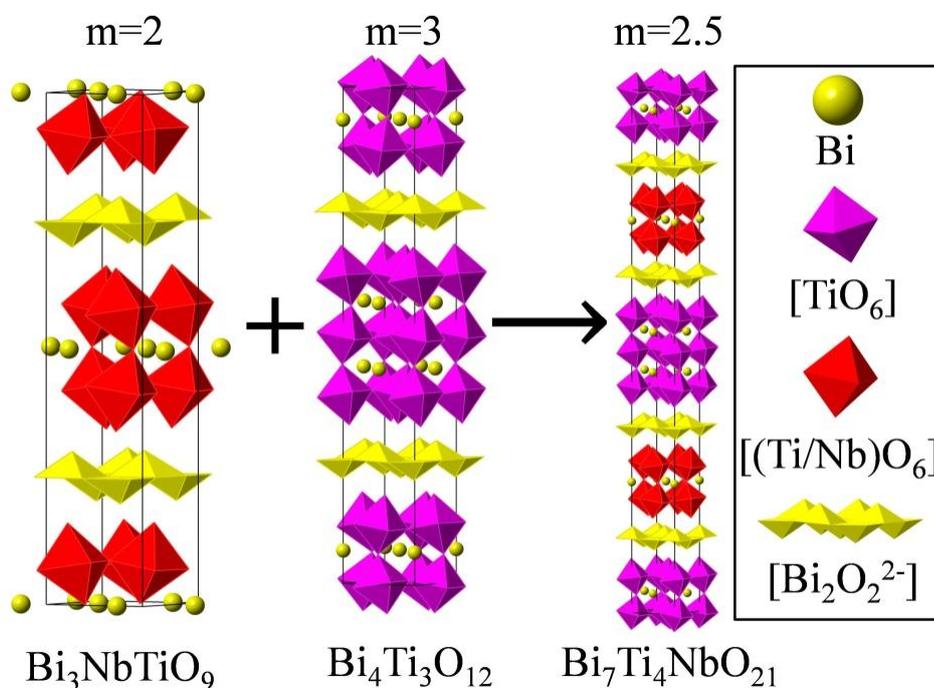


Рис. I.10. Образование фазы $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ с полуцелочисленным значением $m = 2.5$

смещений вдоль оси a , но и изменения в наклоне октаэдров, что может служить признаком изменения симметрии. Результаты исследований методом Ритвельда показали, что в перовскитоподобном блоке с $m=3$ с повышением температуры искажения октаэдров постепенно исчезают, а катионная подрешетка (V_i и T_i) становится более правильной в плоскости (a,b) . Можно заключить, что соединение претерпевает два фазовых перехода, в результате которых последовательно перестраивается в неполярную фазу.

Таким образом, фазы Ауривиллиуса представляют особый интерес благодаря особенностям структуры и ряду физических свойств (сегнетоэлектрических, фотокаталитических и др), поэтому они могут найти применение в различных областях науки и техники. Некоторые представители фаз Ауривиллиуса отличаются также высокой ионной проводимостью. Поэтому исследователей привлекает изучение свойств материалов на основе данных соединений. Тем не менее, разработка оптимальных методик синтеза материала с заданными свойствами также является важной задачей.

Следует отметить, что при рассмотрении литературных данных, можно сделать вывод о том, что большинство существующих на данный момент публикаций посвящено в значительной мере изучению сегнетоэлектрических свойств. Но, несмотря на это, механизм фазового перехода для соединений семейства до настоящего момента окончательно не установлен, что указывает на необходимость проведения дополнительных исследований.

Температура перехода и сегнетоэлектрические свойства находятся в существенной зависимости от состава и структуры фаз Ауривиллиуса, поэтому установление данной взаимосвязи предоставит возможность контролировать свойства материала, варьируя его состав. Кроме того, сведения о некоторых физико-химических характеристиках данных соединений носят фрагментарный характер, что не позволяет создать общую модель описания поведения материала в определенных условиях.

В связи с вышеизложенным для достижения цели диссертационного исследования поставлены задачи по оптимизации методик синтеза фаз Ауривиллиуса различного состава, фазовых переходов термическими методами анализа, исследование кристаллической структуры методами колебательной спектроскопии и полнопрофильного рентгеновского анализа. Решение данных задач позволило установить основные закономерности в ряду «состав – строение – свойства».

Глава II. Методика проведения эксперимента

II.1. Методы получения исследуемых соединений

Фазы Ауривиллиуса могут быть получены как высокотемпературными твердофазными реакциями, так и гидротермальным методом синтеза. Другой подход к получению данных соединений, известен как «chimie douce» или «мягкая химия», заключающийся в модификации существующей структуры для образования новой фазы, сохраняющей многие структурные особенности прекурсора [77]. Используя принципы «мягкой химии», можно синтезировать множество метастабильных продуктов со структурами, которые не формируются с помощью классических твердофазных реакций.

II.1.1. Объекты исследования

Объектами исследования данной диссертационной работы являлись фазы Ауривиллиуса $\text{Bi}_3\text{A}_{2m-1}\text{B}_{2m}\text{O}_{6m+6}$ ($\text{A} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$, $\text{B} = \text{Ti}^{4+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Nb}^{5+}, \text{W}^{6+}, \text{Mo}^{6+}$, m – количество октаэдров в пакете). Всего было получено 17 соединений, из них 3 синтезированы впервые.

Таблица II.1. Объекты исследования

Соединение	m	Соединение	m	Соединение	m
Bi_2MoO_6	1	$\text{PbBiNdNb}_2\text{O}_9$	2	$\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$	3.5
Bi_2WO_6		$\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$		$\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	4
$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$		$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$	2.5	$\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	4
Sb_2WO_6		$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	3	$\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	5
$\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$		$\text{PbBiLa}_2\text{Nb}_2\text{TiO}_{12}$		$\text{Bi}_7\text{Cr}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$	6
$\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$	1.5	$\text{CaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$	3.5		

- соединения, полученные впервые, выделены жирным шрифтом

II.1. 2. Выбор и классификация используемых реактивов

При выполнении диссертационной работы использовались стандартные реактивы квалификаций ЧДА и ХЧ (табл. II.2). Выбор марки реактивов определялся имеющимися возможностями и удовлетворял поставленным в работе задачам.

Таблица II.2. Квалификация используемых реактивов

Название	Химическая формула	Квалификация
Нитрат висмута	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ЧДА
Карбонаты стронция, бария, кальция	$\text{SrCO}_3, \text{BaCO}_3, \text{CaCO}_3,$	ХЧ
Оксиды (III) хрома, сурьмы, неодима, лантана	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Nd}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3$	ХЧ
Оксид титана (IV)	TiO_2	ХЧ
Оксиды (V) ванадия, ниобия	$\text{Nb}_2\text{O}_5, \text{V}_2\text{O}_5$	ХЧ
Оксиды (VI) вольфрама, молибдена	$\text{MoO}_3, \text{WO}_3,$	ХЧ
Оксид свинца (II)	PbO	ХЧ

II.1.3. Твердофазный метод

Основным методом получения исследуемых соединений были твердофазные реакции между нитратом висмута, карбонатами щелочноземельных элементов и оксидами соответствующих металлов. Взвешивание реактивов проводили на аналитических весах марки Shimadzu AUX-220 (точность $\pm 0,0001$ г). Реакционную смесь в необходимом

стехиометрическом соотношении помещали в фарфоровый тигель и прокаливали для отжига карбонатов и нитратов при температуре 773 К. Для получения однородной смеси навески реагентов тщательно перетирали в агатовой ступке в течение 10 минут. Использование в качестве исходных реактивов нитратов данных элементов обусловлено тем, что образующиеся по реакции между ними оксиды более реакционноспособны, чем оксиды металлов как исходные реактивы. Затем синтез проводили в интервале температур 1173 – 1373 К в течение 12 часов с промежуточным диспергированием в агатовой ступке, что способствует более полному протеканию реакции.

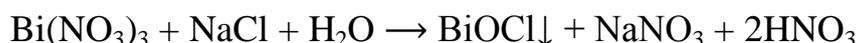
II.1.4. Метод реакций ионного обмена

В последние годы проявляется все больший интерес к использованию подходов «мягкой химии» для разработки новых материалов на базе структуры перовскита. «Мягкая» химическая реакция должна сохранять большинство химических связей твердого прекурсора, так что все химические реакции происходят в определенных реакционных центрах кристалла, поэтому структура конечного продукта оказывается быть близка к структуре стартового материала. Таким образом, ионный обмен, дегидратация и окислительно-восстановительная химия являются самыми распространенными методами.

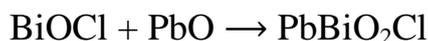
Фазы Ауривиллиуса $\text{PbBiNdNb}_2\text{O}_9$ и $\text{PbBiLa}_2\text{Nb}_2\text{TiO}_{12}$ были получены с помощью реакций ионного обмена из соответствующих фаз Диона-Якобсона. Фазы Диона-Якобсона состава KNdNb_2O_7 и $\text{KLa}_2\text{Nb}_2\text{TiO}_{10}$ получали методом твердофазных реакций. Реакционную смесь карбоната калия K_2CO_3 (в избытке), оксидов ниобия Nb_2O_5 и неодима Nd_2O_3 в стехиометрическом соотношении помещали в фарфоровый тигель и нагревали до 1173 К в течении 6 часов. Избыток K_2CO_3 необходим для компенсации его потерь вследствие летучести. Синтез продолжали в течении 48 часов при

температуре 1373 К с промежуточным диспергированием. По аналогичной методике получено соединение $\text{KLa}_2\text{Nb}_2\text{TiO}_{10}$.

Затем путем введения висмутирующего агента PbBiO_2Cl из фаз Диона-Яacobсона получали фазы Ауривиллиуса. Синтез PbBiO_2Cl проводили следующим образом. Оксид-хлорид висмута BiOCl был получен действием трехкратного молярного избытка NaCl на растворенную в концентрированной азотной кислоте навеску $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с добавлением избытка воды:



Диоксид-хлорид свинца-висмута был получен спеканием BiOCl со стехиометрическим количеством оксида свинца (II) при температуре 943 К:



Ионообменную реакцию между $\text{KNdNb}_2\text{O}_7/\text{KLa}_2\text{Nb}_2\text{TiO}_{10}$ и висмутирующим агентом PbBiO_2Cl проводили в стехиометрическом соотношении в интервале температур 1073-1273 К около 12 часов. В

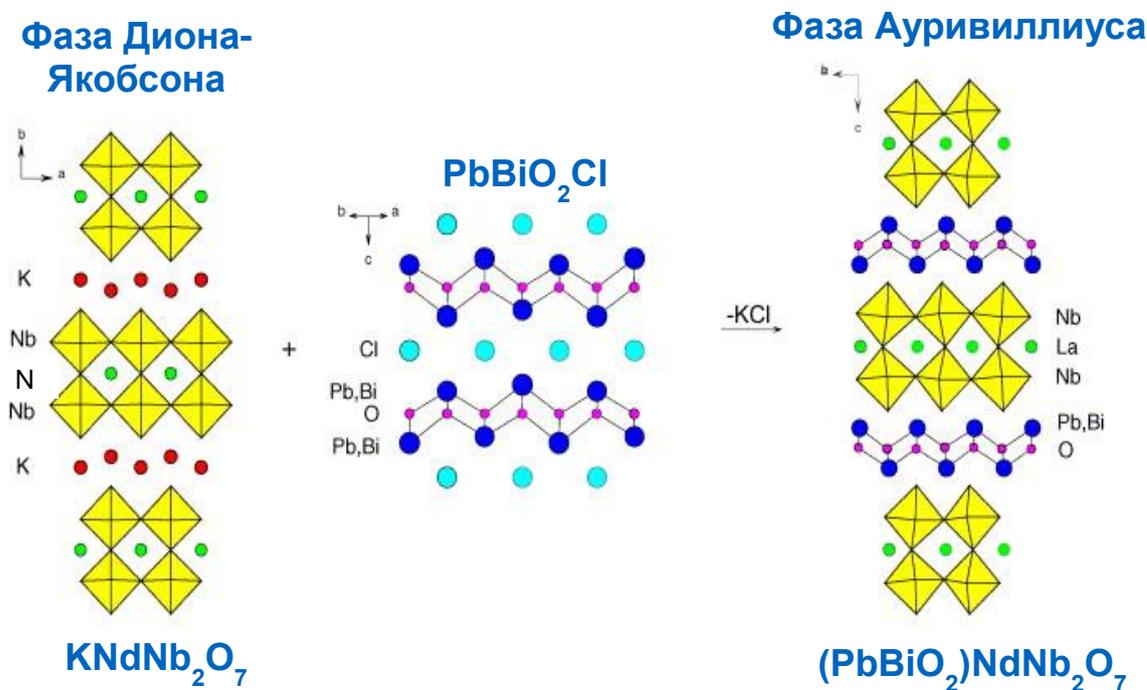
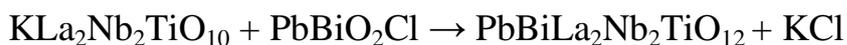


Рис. II.1. Схема трансформации фазы Диона-Яacobсона в фазу Ауривиллиуса методом реакций ионного обмена

результате реакции получены фазы Ауривиллиуса с $m = 2$ и $m = 3$.



Ионообменные реакции позволяют проводить частичное замещение иона Bi^{3+} в блоке $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$. Более наглядно этот вариант замещения изображен на рис. П.1.

П.1.5. Гидротермальный метод

В 1999 году для синтеза фотокатализатора Bi_2WO_6 использовали твердофазный метод синтеза [78]. Малая поверхность получаемых частиц данного соединения ограничивает его применение в качестве фотокатализатора. Для получения частиц с более развитой поверхностью использовали гидротермальный метод синтеза. Процедура гидротермального синтеза была следующей. 0.1 г нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворили в 10 мл 0.1 М азотной кислоты; полученный раствор (раствор А) перемешивали на магнитной мешалке в течение часа. Затем 0.35 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворили в 20 мл дистиллированной воды (раствор Б). Далее раствор Б медленно по каплям добавляли к раствору А. 0.2 М раствором гидроксида натрия NaOH доводили рН полученной суспензии до 7. Значение рН контролировали с помощью рН-метра рН 410 аквилон и стеклянного электрода марки ЭКС-10601/7. После интенсивного перемешивания полученный раствор переносили в тефлоновый стакан и помещали в реактор из нержавеющей стали. Реактор нагревали до 433 К в течении 12 часов. Затем образовавшийся осадок Bi_2WO_6 отделяли от раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре.

II.2. Методы исследования

II.2.1. Рентгенофлуоресцентный анализ

Элементный анализ образцов полученных соединений проводили с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-900HS (от ^{11}Na до ^{92}U) фирмы Shimadzu с высокоточным детектором без жидкого азота. Основная часть прибора состоит из рентгеновской трубки и детектора, расположенных под углом 45° к образцу. Коллиматоры и фильтры необходимы для ограничения возбуждающего и флуоресцентного пучков в области образца.



Рис. II.2. Рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX-900HS

Рентгеновская флуоресценция позволяет проводить качественный и количественный элементный анализ твердых и жидких образцов. Анализ соединений основан на детектировании испускаемых характеристических рентгеновских лучей возбужденными атомами, входящими в состав образца, при попадании на соединение рентгеновского излучения. Различия в энергиях генерируемого характеристического излучения для каждого элемента составляет основу качественного анализа. Частота фотонов характеристического излучения пропорциональна концентрации элемента, содержащегося в анализируемом образце, что позволяет оценить количественные соотношения обнаруженных элементов. Модель фундаментальных параметров использовалась для установления связи между интенсивностью характеристических линий и концентрациями элементов в исследуемом веществе. Данная модель предоставляет возможность определять элементный состав без калибровочных графиков. Точность определения состава образцов составляла 2 атомных процента.

II.2.2. Рентгенография

Рентгенография - это совокупность методов определения кристаллографических характеристик структуры веществ, основанных на отражении ими рентгеновских лучей. Среди рентгеновских методов исследования можно выделить два основных направления:

- рентгеноструктурный анализ, позволяющий детально изучить кристаллическую структуру (определить координаты всех атомов в кристалле, длины связей, валентные углы);
- рентгенофазовый анализ, применяемый для идентификации веществ, входящих в состав анализируемого материала, определения их относительных концентраций, а также для косвенного определения и оценки размера частиц. Для фазовой идентификации полученных веществ, а также для проведения структурных исследований, использовали метод порошковой рентгенографии, являющийся основным методом фазового анализа [79].

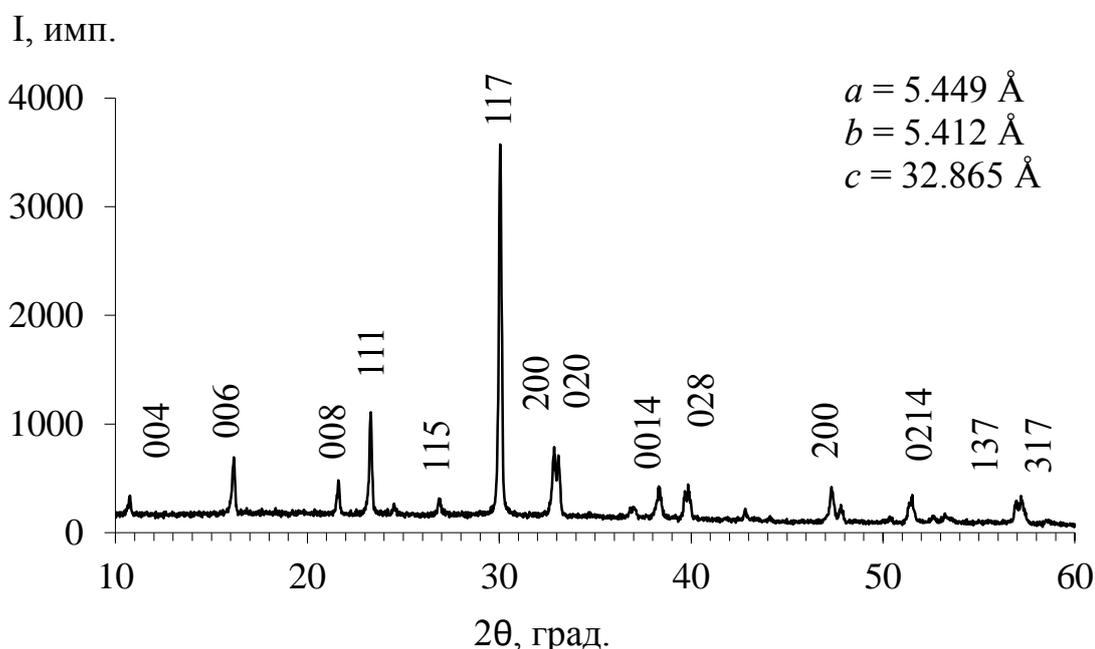


Рис. II.3. Рентгенограмма соединения $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с указанными индексами Миллера дифракционных отражений и рассчитанными параметрами элементарной ячейки

Используя метод порошка, также можно определить линейные или угловые параметры кристаллической решетки. Брэгговская дифракция кристаллов описывается как отражение пучка рентгеновского излучения кристаллографическими плоскостями, определяемыми индексами hkl . Определение индексов Миллера hkl и присваивание их максимумам отражений на рентгенограмме называется аналитическим индицированием. Аналитическое индицирование позволяет определить параметры элементарной ячейки с использованием различных математических моделей.

Схема порошкового дифрактометра XRD-6000 фирмы Shimadzu (CuK α -излучение, геометрия съемки на отражение) приведена на рисунке П.4. Рентгенограммы поликристаллических образцов записывали на данном дифрактометре с шагом сканирования 0.02° в интервале 2θ от 10 до 120° . Для юстировки прибора использовали монодисперсный поликристаллический высокочистый кремний.

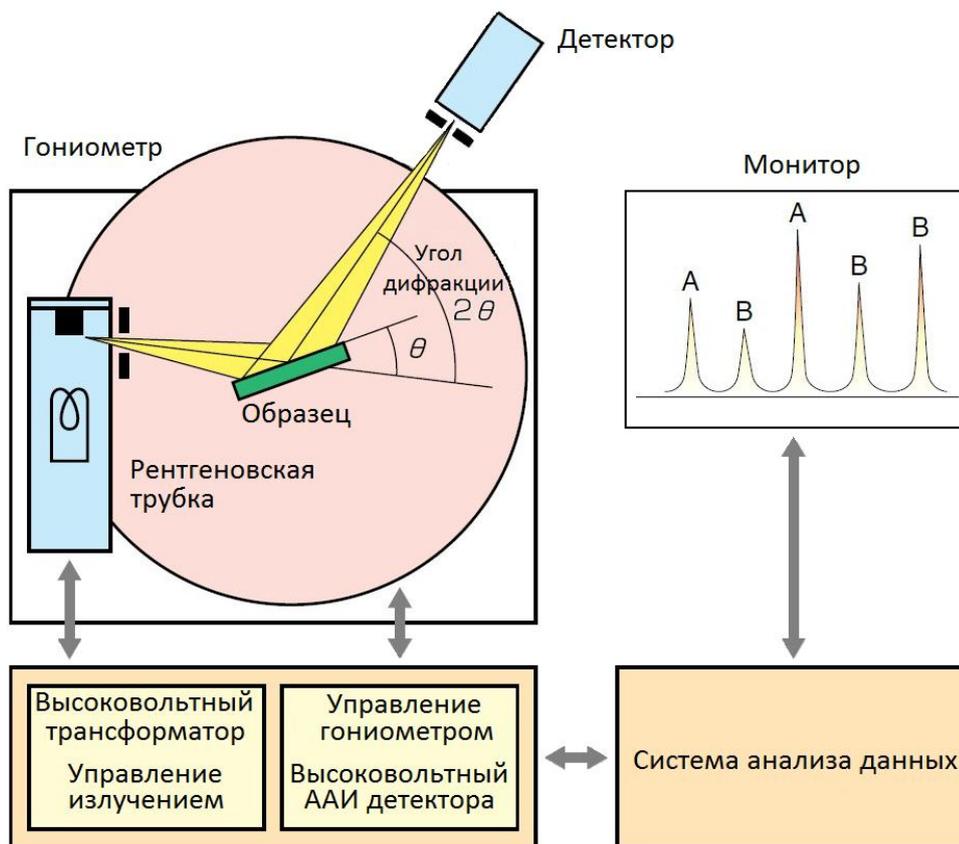


Рис. П.4. Схема порошкового дифрактометра SHIMADZU XRD-6000

Используя программное обеспечение RIETAN-97 [80], проводили уточнение структуры изучаемых поликристаллических соединений методом полнопрофильного рентгеновского анализа (метод Ритвельда) [81]. Основной целью при уточнении структуры является на установление максимального соответствия между экспериментальной и теоретической рентгенограммами. На основе модели предполагаемой структуры рассчитывается теоретическая рентгенограмма. Вычисление (уточнение) параметров кристаллической решетки, а именно - межплоскостных расстояний и углов между атомными плоскостями, изучаемого кристаллического соединения осуществляется с применением статистических моделей.

Метод Ритвельда проводится в два шага: 1) описание профиля рентгенограммы; 2) уточнение структурных параметров по интегральным интенсивностям. Для описания профиля пиков используют аналитические функции, такие как, функция Войта, функция Пирсона и др. Уточнение параметров кристаллической структуры и параметров формы дифракционных максимумов для конкретной рентгенограммы можно проводить, применяя эти функции.

Для описания профиля пиков в работе оперировали функцией псевдо-Войта, представляющей собой линейную комбинацию функций Коши-Лоренца и Гаусса. Данная функция хорошо описывает форму пика, а также удобна с программной точки зрения. В ходе проведения процедуры уточнения структуры был произведен расчет параметров, характеризующих асимметрию пика, координат атомов, их заселенности, а также индивидуальных тепловых параметров. Используя известные структурные данные подобных соединений, были заданы начальные координаты атомов. Кристаллическую структуру образцов уточняли увеличением числа определяемых параметров до момента стабилизации значений R-факторов при неизменном графическом моделировании фона.

II.2.3. Метод высокотемпературной и низкотемпературной рентгенографии

Проведение съемки рентгенограммы при разных температурах является одним из важных методов экспериментального исследования, изучающим зависимость «состав – строение – свойство». Данный метод позволяет изучать качественный и количественный анализ поликристаллических образцов соединений, а также их поведение при нагреве и охлаждении (высокотемпературная и низкотемпературная рентгенография соответственно). Данный метод исследования обычно используют в совокупности с традиционными методами термического анализа для регистрации полиморфных переходов, процессов упорядочения-разупорядочения, окисления, восстановления, распада, а также изучения диаграмм состояния систем. Возможности термического анализа в изучении фазовых превращений вещества в твердом состоянии сопоставимы с возможностями данного метода, однако при расшифровке фазовых превращений и идентификации фаз рентгенография имеет неоспоримое преимущество. Кроме того, данный метод позволяет наблюдать изменения параметров элементарной ячейки вблизи фазового перехода.

Рентгенография в широком интервале температур позволяет оценить тепловое расширение вещества вдоль различных кристаллографических направлений. Параметры тензора термических деформаций, в том числе интегрированная термодинамическая функция, т.е. коэффициент объемного теплового расширения соединения [82] позволяют оценить термические деформации кристаллической решетки. Расчет коэффициентов теплового расширения проводили с использованием программного обеспечения DTS. Построение фигур теплового расширения проводили в программе KTR-B2 [83].

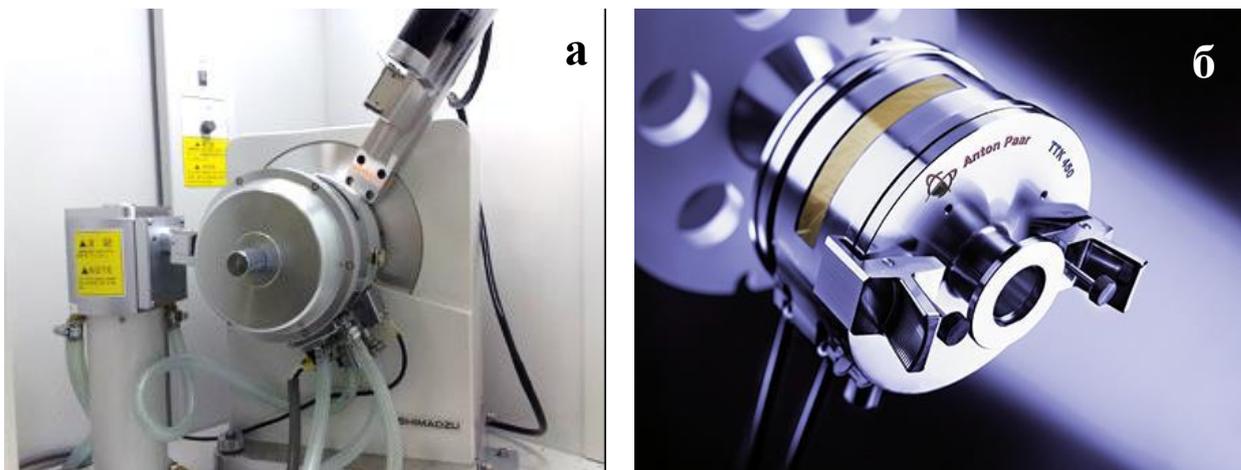


Рис. 11.5. Высокотемпературная рентгеновская приставка HA-1001 Shimadzu (а) и низкотемпературная приставка ТТК-450 Anton Paar (б)

Высокотемпературные рентгеновские исследования в данной диссертационной работе проводили для изучения фазовых переходов и теплового расширения исследуемых веществ в широком диапазоне температур. Запись рентгенограмм осуществляли на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, съемка на отражение $\theta - 2\theta$) с шагом сканирования 0.02° в интервале 2θ $10-60^\circ$ с использованием высокотемпературной приставки HA-1001 фирмы Shimadzu (интервал температур 298 – 1173 К).

На этом же дифрактометре также проводили низкотемпературные рентгеновские исследования с шагом сканирования 0.02° в интервале 2θ $10-60^\circ$ с использованием приставки ТТК-450 фирмы Anton Paar (интервал температур 153 – 373 К).

11.2.4. Термический анализ

К термическому анализу относят методы исследования, основанные на непрерывном измерении определенного физико-химического параметра образца в зависимости от температуры [84]. Данный метод находит широкое применение для построения фазовых диаграмм, установления механизма химических превращений в твердом теле, регистрации фазовых переходов и изучения термической устойчивости различных веществ. Одним из наиболее

распространенных и надежных методов термического анализа является дифференциальная сканирующая калориметрия. Метод предоставляет возможность определять характер протекающих процессов при нагревании и оценить свойства изучаемого материала. Термическую устойчивость и фазовые переходы полученных соединения изучали с помощью дифференциального сканирующего калориметра LABSYS фирмы SETARAM в интервале температур от 298 до 1600 К при скорости нагрева и охлаждения 10 град/мин в атмосфере аргона. Прибор состоит из печи с инертным газом (аргоном), термоэлементов, работающих в дифференциальном режиме и измеряющих абсолютную температуру печи. Печь также оснащена весами, регистрирующими возможное изменение массы. При проведении эксперимента образцы изучаемых соединений помещали в платиновые и алундовые тигли. Для некоторых образцов измерения проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия).



Рис. П.6. Дифференциальный сканирующий калориметр LABSYS фирмы SETARAM

П.2.5. Адиабатическая вакуумная калориметрия

Калориметрические методы являются самыми надежными в определении термодинамических функций (энтальпия, энтропия, функция Гиббса) соединений и процессов с их участием. Основным методом измерения тепловых эффектов, сопровождающих физические, химические или биологические процессы, является калориметрия. Необходимость калориметрических исследований обусловлена использованием результатов

измерения для решения практических и теоретических задач. Например, определение экономической целесообразности использования определенных материалов при конструировании оборудования в различных технологических процессах производится с учетом их теплоемкости. Теоретическое значение калориметрических измерений теплоемкости веществ и теплоты реакций заключается в возможности использования полученных данных для определения химической стабильности, реакционной способности материалов и для выявления особенностей их строения.

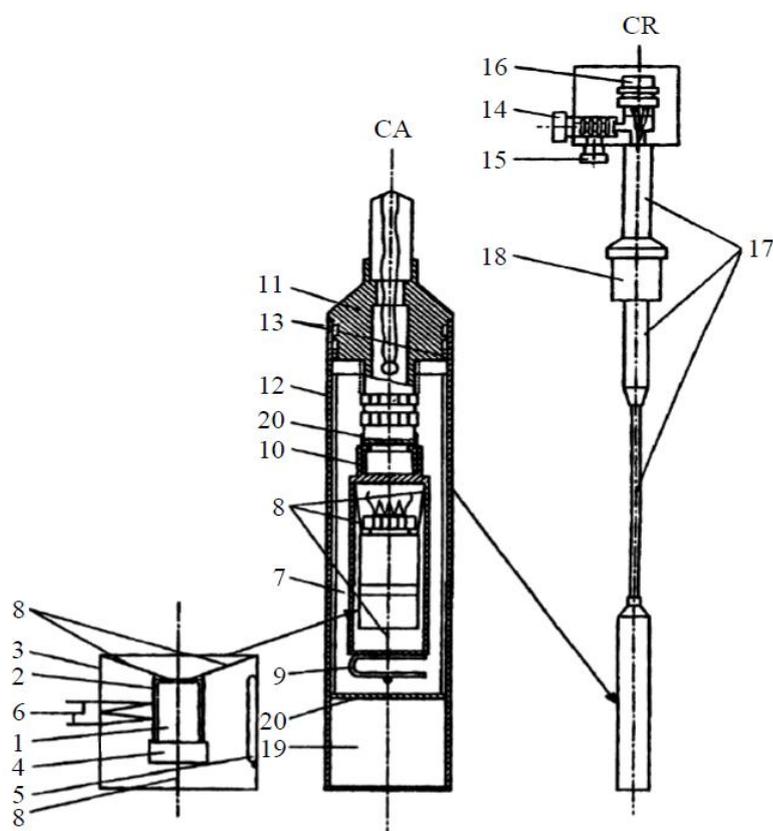


Рис. II.7. Калориметрическое устройство (СА) и криостат (СR) БКТ-3: 1 – титановая калориметрическая ампула; 2 – медный экран; 3 – медный адиабатический экран; 4 – бронзовая крышка; 5 – железо-родиевый термометр сопротивления; 6 – железо-медная термопара; 7 – экран, покрытый лавсановой пленкой и полированным алюминием; 8 – нейлоновая нить; 9 – стальная пружина; 10 – текстолитовая трубка; 11 – втулка; 12 – вакуумный стакан; 13 – канавки на втулке; 14 – вентиль; 15 – патрубок для соединения с системой предварительного вакуумирования; 16 – разъем-колодка соединительных проводов; 17 – стальная трубка; 18 – гайка; 19 – угольный адсорбер; 20 – алюминиевые диски

Измерение температурной зависимости теплоёмкости для изучаемых соединений проводили на автоматизированной теплофизической установке БКТ-3 (АОЗТ "Термис") в интервале температур от 6 до 350 К. Установка работает как адиабатический вакуумный калориметр с дискретным нагревом. Описание конструкции установки и методики измерений опубликовано в работах [85, 86]. Для проверки надежности работы калориметрической установки измерена теплоемкость высокочистой меди и эталонной бензойной кислоты. Анализ полученных данных показал, что используемая нами калориметрическая установка и методика измерений позволяют получить величину теплоемкости веществ с погрешностью приблизительно $\pm 1.5\%$ в интервале 5–40 К и $\pm(0.5-0.2)\%$ в области 40–350 К.

II.2.6. Колебательная спектроскопия

Основу современного структурного и функционального анализа, а также микроанализа и анализа поверхности составляют методы колебательной спектроскопии. По способу генерации сигнала выделяют ИК- и КР-спектроскопию. КР-спектроскопия (ее также называют Рамановской спектроскопией) базируется на способности изучаемых веществ к рассеянию излучения. ИК-спектры, напротив, получают в режиме поглощения. Для получения наиболее полной информации о структуре многоатомных систем применяют оба метода, т.к. данные ИК- и КР-спектров обычно дополняют друг друга. Комбинация нескольких мод, каждой из которых соответствуют разные типы смещений атомов, составляет колебательный спектр вещества. Изучение твердых тел данными методами необходимо для оценки моделей силовых связей, обнаружения структуре сильно связанных атомных групп с характерными частотами колебаний и фазового анализа (т.к. для конкретной фазы характерен индивидуален колебательный спектр).

II.2.6. 1. ИК-спектроскопия

ИК-спектры были записаны в диапазонах волновых чисел $1500-400\text{ см}^{-1}$ и $500-100\text{ см}^{-1}$. Образцы изучаемых соединений готовили в виде таблеток с бромидом калия и тонкодисперсной суспензии исследуемого объекта в вазелиновом масле соответственно. Запись ИК-спектров полученных соединений проводили на ИК-фурье-спектрометре 575C FTIR фирмы Bio-rad. Разрешение ИК-спектров 2 см^{-1} .

II.2.6.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния были получены на спектрометре RFS 100/S фирмы Bruker в диапазоне волновых чисел $1200-50\text{ см}^{-1}$. Возбуждение проводилось лазером YAG:Nd³⁺, испускающим интенсивное излучение в области 1064 нм. Порошкообразные образцы помещали внутрь маленьких кювет из алюминия или нержавеющей стали, при этом отверстие кюветы заполнялось полностью, а поверхность порошка выравнивалась. Дополнительные низкочастотные спектры комбинационного рассеяния были записаны с помощью Renishaw Invia КР-спектрометра, оснащенного конфокальным оптическим микроскопом DM 2500 Leica, термоэлектрическим охлаждением CCD в качестве детектора и диодного лазера, работающего при 830 нм. КР-спектры были записаны с разрешением 2 см^{-1} .



Рис. II.9. ИК-фурье- спектрометр 575C FTIR фирмы Bio-rad (а) и КР-спектрометр RFS 100/S фирмы Bruker (б)

II.2.7. Электронная растровая микроскопия

Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе Auriga фирмы Carl Zeiss SEM column GEMINI (разрешающая способность 1 нм). Изучаемое соединение в виде порошка наносили на углеродную проводящую клейкую ленту, установленную на держателе образцов. Образец помещали в рабочую вакуумную камеру (10^{-6} мбар), задавая значение ускоряющего напряжения от 3 до 7 кВ. Регулированием положения апертуры, стигматизма, фокуса и рабочего расстояния получали изображения изучаемых наночастиц и определяли их размеры.

Глава III. Результаты и их обсуждение

III.1. Термическая устойчивость и фазовые переходы в фазах Ауривиллиуса

Основу научного и практического интереса фаз Ауривиллиуса составляет фазовый переход из сегнетоэлектрического состояния с несколькими симметрично-эквивалентными вариантами структуры в неполярную параэлектрическую фазу с единственным вариантом структуры. Данный переход для изучаемых соединений соответствует температуре Кюри (T_C) и является фазовым переходом II рода. Его также можно условно назвать переходом I рода, т.к. имеет место скачок в поляризации и структурных параметрах и имеется скрытая теплота перехода [87]. При перестройке структуры в более симметричную происходит разворот октаэдров (рис. III.1), для этого необходимо затратить энергию, поэтому энтальпия процесса ненулевая.

Как было отмечено ранее, прафазой для фаз Ауривиллиуса является

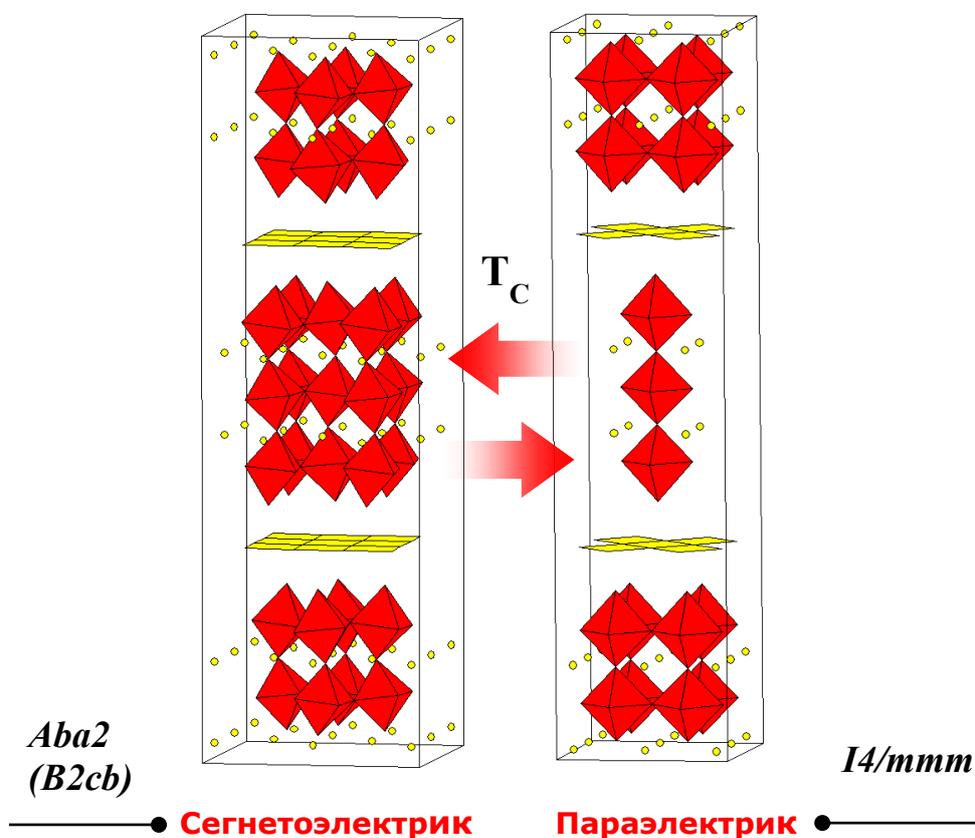


Рис. III.1. Фазовый переход для соединения $Vi_4Ti_3O_{12}$ ($m = 3$) из сегнетоэлектрической модификации в неполярную тетрагональную фазу

структура с пространственной группой $I4/mmm$. Элементарная ячейка прафазы вдвое меньше искаженной модификации и получается путем поворота последней на 45° вокруг кристаллографической оси c . Это приводит к уменьшению в $\sqrt{2}$ раза слоевого параметра элементарной ячейки a , равного в таких структурах параметру ячейки b . В сегнетоэлектрической фазе решетка этих соединений становится ромбической.

Генетическая связь между возможными полиморфными модификациями может осуществляться различным путем (рис. III.2). Для получения данной схемы были рассмотрены отношения пространственных групп между прафазой и ромбической сегнетоэлектрической модификацией фаз Ауривиллиуса с использованием программы "Subgroupgraph", доступной на кристаллографическом сервере Bilbao [88]. При четном значении m сегнетоэлектрической фазе соответствует пространственная группа $A2_1am$, при нечетном m – $Aba2$, а для фаз с $m > 5$ – $F2mm$.

Фазовые переходы в фазах Ауривиллиуса можно разделить на две группы:

- 1) Обратимые переходы II рода, характеризующиеся скачкообразным изменением свойств симметрии вещества при температуре Кюри соответствующие классическому сегнетоэлектрическому поведению.
- 2) Медленно-обратимые переходы II рода, также характеризующиеся температурой Кюри, относящиеся к релаксационно-подобному сегнетоэлектрическому поведению.

Температуры фазовых переходов и температуры плавления изучаемых соединений определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Однако многие соединения данного семейства характеризуются низкой энтальпией фазового перехода вследствие незначительных структурных изменений и релаксационно-подобного сегнетоэлектрического поведения, поэтому в работе также был использован метод высокотемпературной рентгенографии.

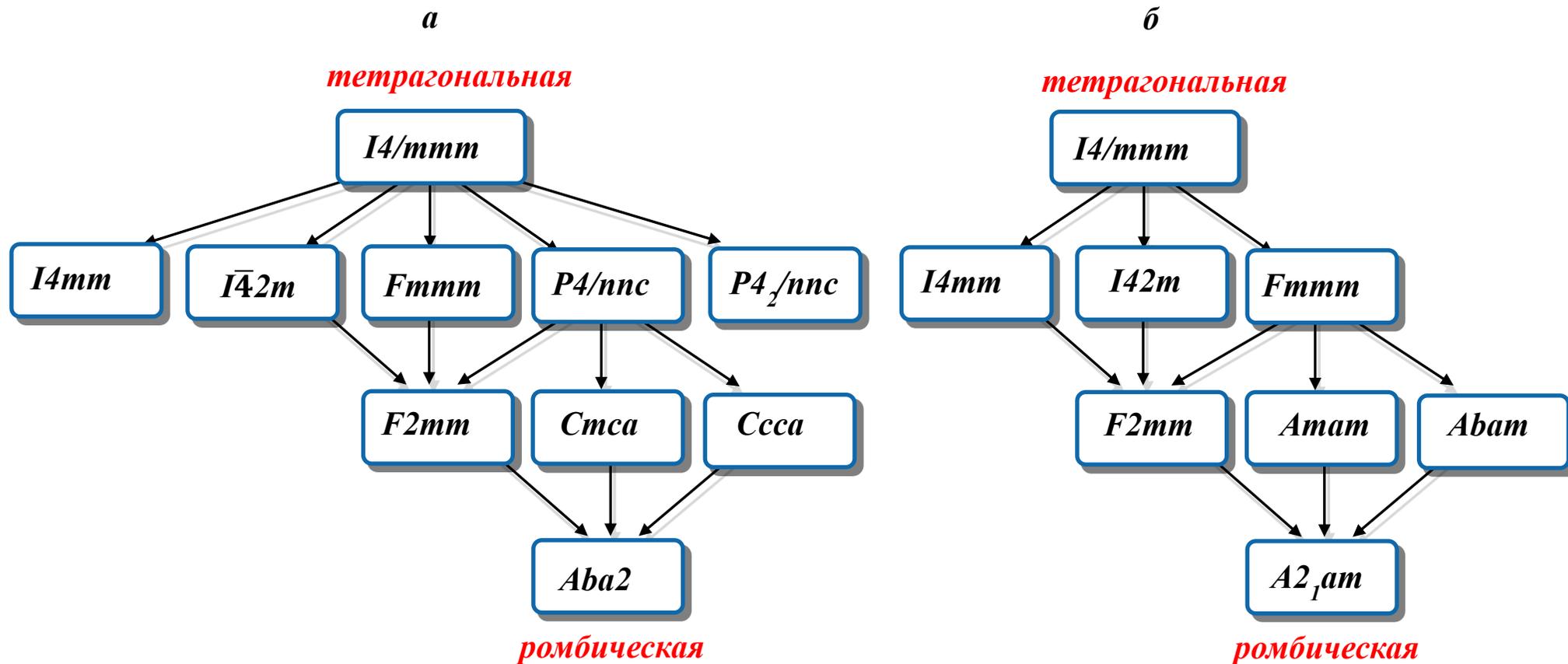


Рис. III.2. Генетическая связь между возможными полиморфными модификациями: а – для фаз с четным m , б - с нечетным m

III.1.1. Термическая устойчивость фаз Ауривиллиуса с классическим сегнетоэлектрическим поведением

Для большинства фаз Ауривиллиуса характерен один фазовый переход с сохранением кристаллического состояния, соответствующий температуре Кюри. В качестве примера на рис. III.3. приведена ДТА кривая для соединения $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ ($m = 2$). При температуре 1174 К обнаружен слабо выраженный эндоэффект. В работе [89] проведено измерение диэлектрических свойств для данного соединения и установлено, что температура Кюри составляет 1184 К. В связи с этим, можем утверждать, что наблюдаемый эндоэффект соответствует переходу из сегнетоэлектрической фазы ($A2_1am$) в неполярную тетрагональную модификацию ($Fmmm$) (рис.III.3.).

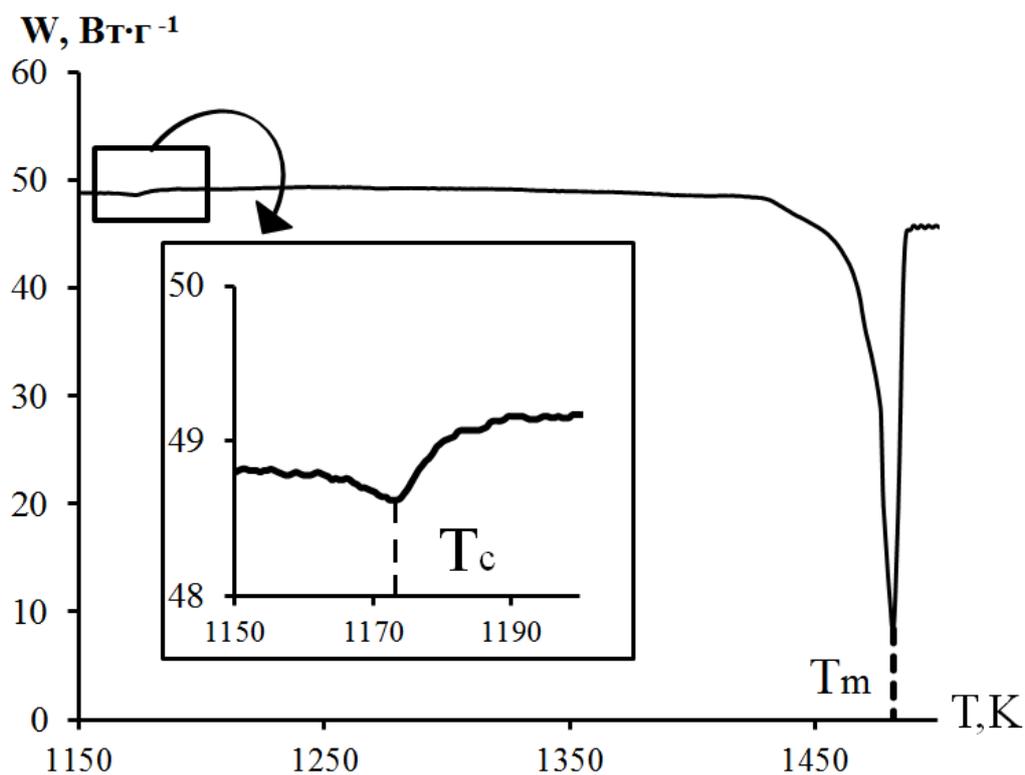


Рис. III.3. Кривая ДТА для соединения $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ ($m = 2$), T_m – температура плавления

Для соединения $\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ с $m = 3$ фазовый переход обнаружен при 934 К, что хорошо согласуется с изучением сегнетоэлектрических свойств этой фазы [90]. В работе [91] высокотемпературными структурными

исследованиями подтверждено изменение структурного типа при фазовом переходе. Методом высокотемпературной рентгенографии в интервале от 298 до 1173 К впервые изучены 11 полученных соединений для наблюдения изменений параметров элементарной ячейки при нагревании и регистрации низкоэнталийных фазовых переходов. На рисунке III.4. приведены температурные зависимости параметров элементарной ячейки для соединений V_3NbTiO_9 с $m = 2$ и $\text{V}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с $m = 3$. В низкотемпературной ромбической модификации соединения $\text{V}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ при приближении к

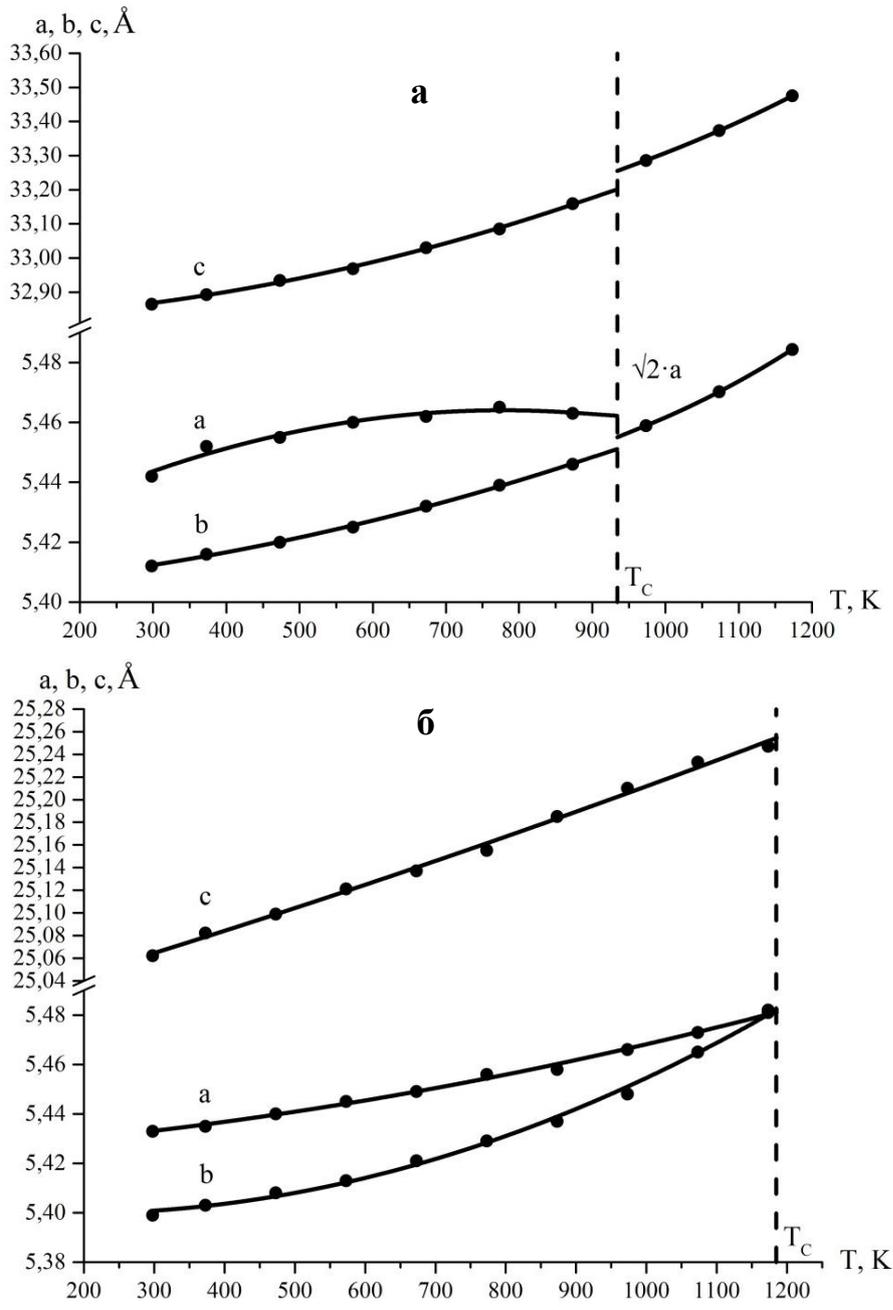


Рис. III.4. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для $\text{V}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (а) и V_3NbTiO_9 (б)

температуре Кюри происходит выравнивание a и b (слоевых) параметров элементарной ячейки (рис. III.4.a), что при $T > T_C$ приводит к образованию более симметричной тетрагональной модификации [92]. Аналогично ведет себя соединение $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ (рис. III.4.б).

Различие в составе оказывает существенное влияние на температуру фазового перехода. Установлено, что температура Кюри зависит от размера атома, находящегося в кубооктаэдрической позиции перовскитоподобного пакета: чем больше атом, тем ниже температура Кюри. Вероятно, меньшая температура Кюри в соединении $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ связана с большим количеством небольших по размеру атомов висмута в кубооктаэдрических позициях перовскитоподобного пакета, что приводит к существенной подвижности октаэдров друг относительно друга. В соединении $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ атомы висмута в кубооктаэдрической позиции частично замещены меньшими по размеру атомами кальция. При этом октаэдры пакета еще больше искажены, и фазовый переход наблюдается при температуре 1063 К (рис. III.5).

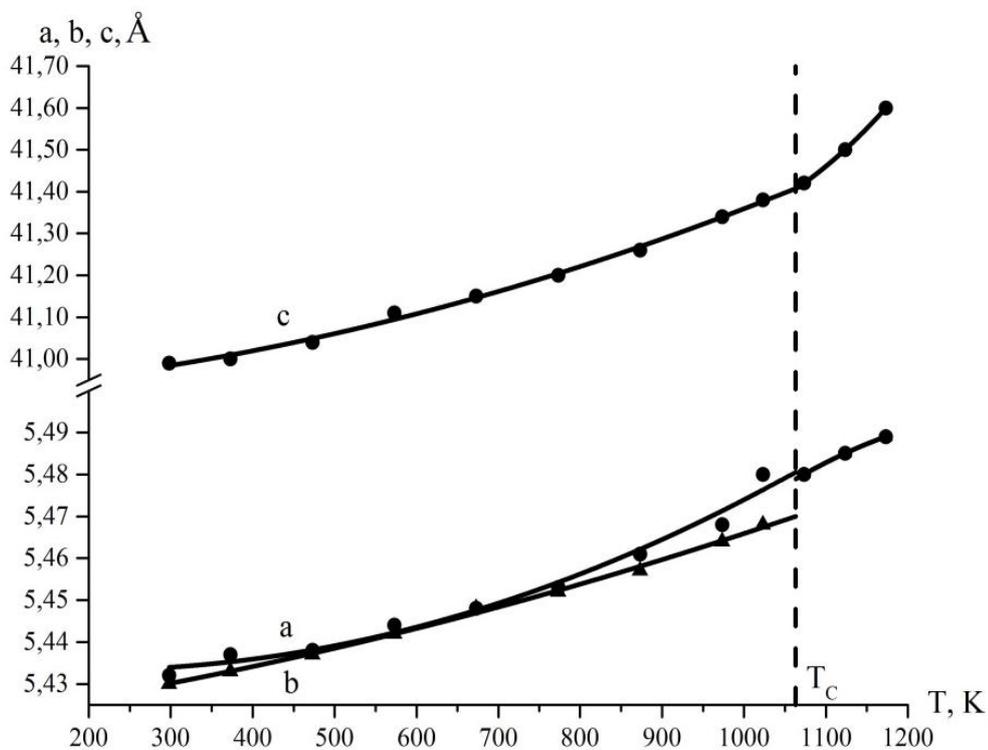


Рис. III.5. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($m = 4$)

Для некоторых монослойных фаз Ауривиллиуса характерен богатый полиморфизм. Так, анион-дефицитное соединение $\text{V}_4\text{V}_2\text{O}_{11} = (\text{V}_2\text{O}_2)_2(\text{VO}_{3.5\Box_{0.5}})_2$ в зависимости от температуры может существовать в трех модификациях: моноклинной (α), ромбической (β) и тетрагональной (γ) [93]. α -модификация стабильна от комнатной температуры до 723 К, β – существует в интервале температур между 723 К и 790 К, и наконец γ – устойчива до температуры плавления около 1140 К. Благодаря вакансии по аниону данное соединение обладает высокой ионной проводимостью [94]. Нами впервые для $\text{V}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ определены энтальпии фазовых переходов (табл. Ш.1).

Таблица Ш.1. Температуры фазовых переходов и соответствующие им значения энтальпий для соединения $\text{V}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

T_{tr} , К	723	790
$\Delta_{\text{tr}}H$, кДж/моль	6.793	3.160

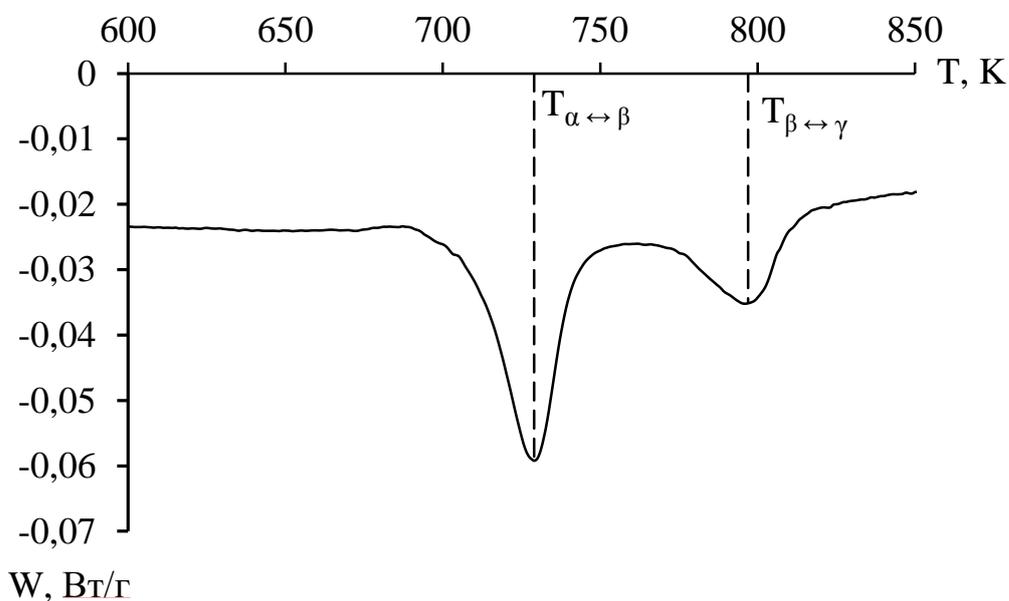


Рис. Ш.6. Кривая ДСК для соединения $\text{V}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

Для соединений Vi_2MoO_6 и Vi_2WO_6 ($m = 1$) обнаружен фазовый переход до температуры Кюри, причем для соединения Vi_2MoO_6 он наблюдается при более низких температурах, чем для соединения Vi_2WO_6 . Скачок параметров элементарной ячейки для соединения Vi_2MoO_6 демонстрирует наличие фазового перехода $T_{\text{tr}2} = 953$ К, для соединения

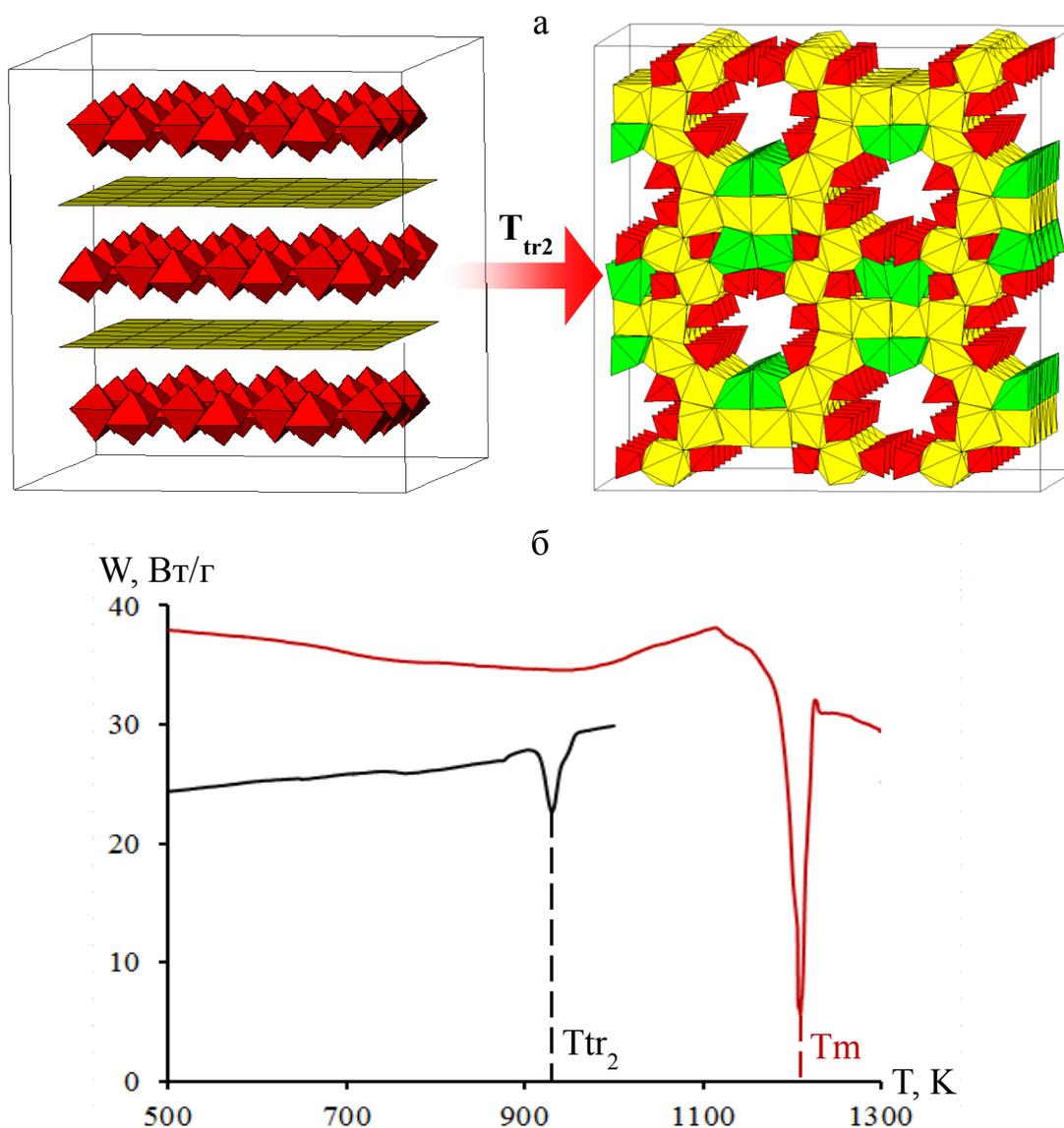


Рис. III.6. Структурная перестройка фазы Vi_2MoO_6 в моноклинную цеолитоподобную структуру(а); кривая ДТА Vi_2MoO_6 (б; кривая красного цвета соответствует плавлению моноклинной модификации)

Vi_2WO_6 - $T_{\text{tr1}} = 913$ К (Рис. III.7). Температура T_{tr2} соответствует переходу в моноклинную структуру. Фазы Vi_2MoO_6 и Vi_2WO_6 имеют одну особенность: после точки Кюри они претерпевают необратимый фазовый переход. Вследствие меньшей жесткости структуры возможны перестройки, приводящие к образованию каркасных структур из слоистых фаз

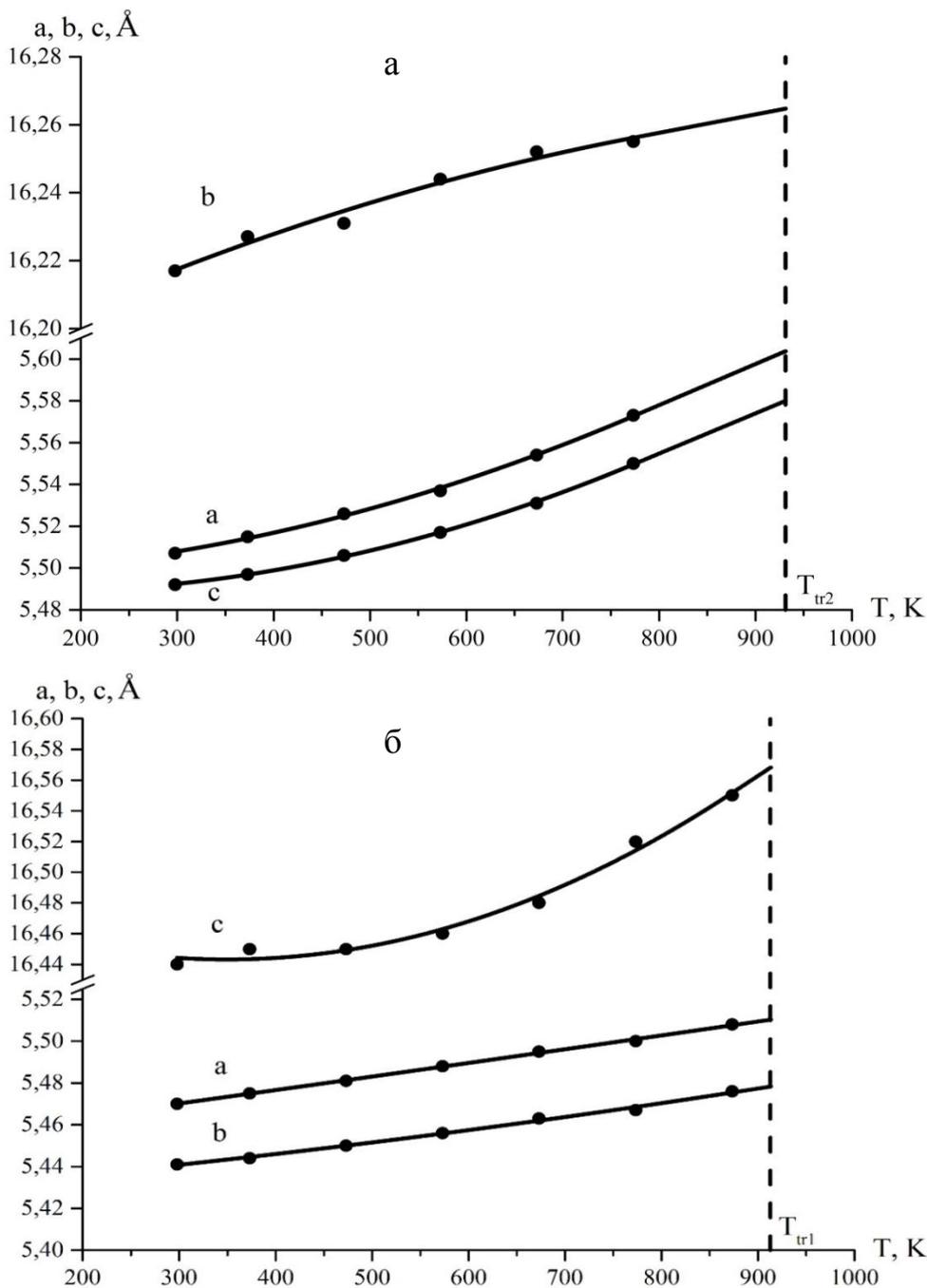


Рис. III.7. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для соединений Bi_2MoO_6 (а) и Bi_2WO_6 (б)

Ауривиллиуса. Установлено, что при температурах 931 К и 1233 К соответственно, происходит необратимая структурная перестройка в цеолито-подобную моноклинную структуру (пр. гр. $P2_1/c$) (рис. III.6.), в результате которой происходит уменьшение координационной ненасыщенности атома висмута и увеличение его координационного числа от 4 до 8 и 9. Согласно данным ДТА данная модификация плавится при 1209 и 1352 К соответственно. Температура T_{tr1} для соединения Bi_2WO_6 соответствует переходу в полярную ромбическую фазу.

Фазовые переходы до температуры Кюри также обнаружены для фаз Ауривиллиуса с полуцелочисленным значением m . Сначала происходит переход между двумя ферроэлектрическими фазами – из ромбической в тетрагональную, а второй переход соответствует температуре Кюри и переходу в тетрагональную параэлектрическую фазу [95].

Для соединений $Bi_7Ti_4NbO_{21}$ ($m = 2.5$) и $CaBi_8Ti_7O_{27}$ ($m = 3.5$) методом высокотемпературной рентгенографии обнаружено два фазовых перехода, последний из которых соответствует температуре Кюри (табл. III.2). Скачок параметров элементарной ячейки показывает наличие второго фазового перехода для соединений $Bi_7Ti_4NbO_{21}$ ($m = 2.5$) и $CaBi_8Ti_7O_{27}$ ($m = 3.5$) при 1103 К и 993 К соответственно (табл. III.2, рис. III.9).

Таблица III.2. Температуры фазовых переходов некоторых фаз Ауривиллиуса

Соединение	m	T_{tr} , К	T_C , К
Bi_3NbTiO_9	2	-	1173
$Bi_7Ti_4NbO_{21}$	2.5	940	1103 [95]
$Bi_4Ti_3O_{12}$	3	-	934
$CaBi_8Ti_7O_{27}$	3.5	940	993 [97]
$SrBi_8Ti_7O_{27}$	3.5	-	936
$CaBi_4Ti_4O_{15}$	4	-	1063

Несмотря на то, что фаза с полуцелочисленным значением m является единым целым, пакеты с различным значением m ведут себя как индивидуальные соединения при фазовом переходе и претерпевают структурные изменения последовательно. Об этом свидетельствует практически полное соответствие температуры первого фазового перехода в фазах с $m = 2.5$ и $m = 3.5$ при 940 К с температурой Кюри для соединения $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m = 3$) при 934 К (табл. III.2, рис. III.9Г) [96].

В случае соединения $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ с $m = 3.5$ наблюдается единственный фазовый переход при температуре 936 К (рис. III.9В), почти совпадающий с температурой Кюри для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Этот переход обнаружен как методом ДТА, так и методом высокотемпературной рентгенографии и соответствует структурным изменениям в блоке с $m = 3$. Радиус атома Sr, находящегося в кубоктаэдрической позиции, превышает ионные радиусы Bi и Ca, вследствие чего последующий переход затруднен. Различия в структуре очень

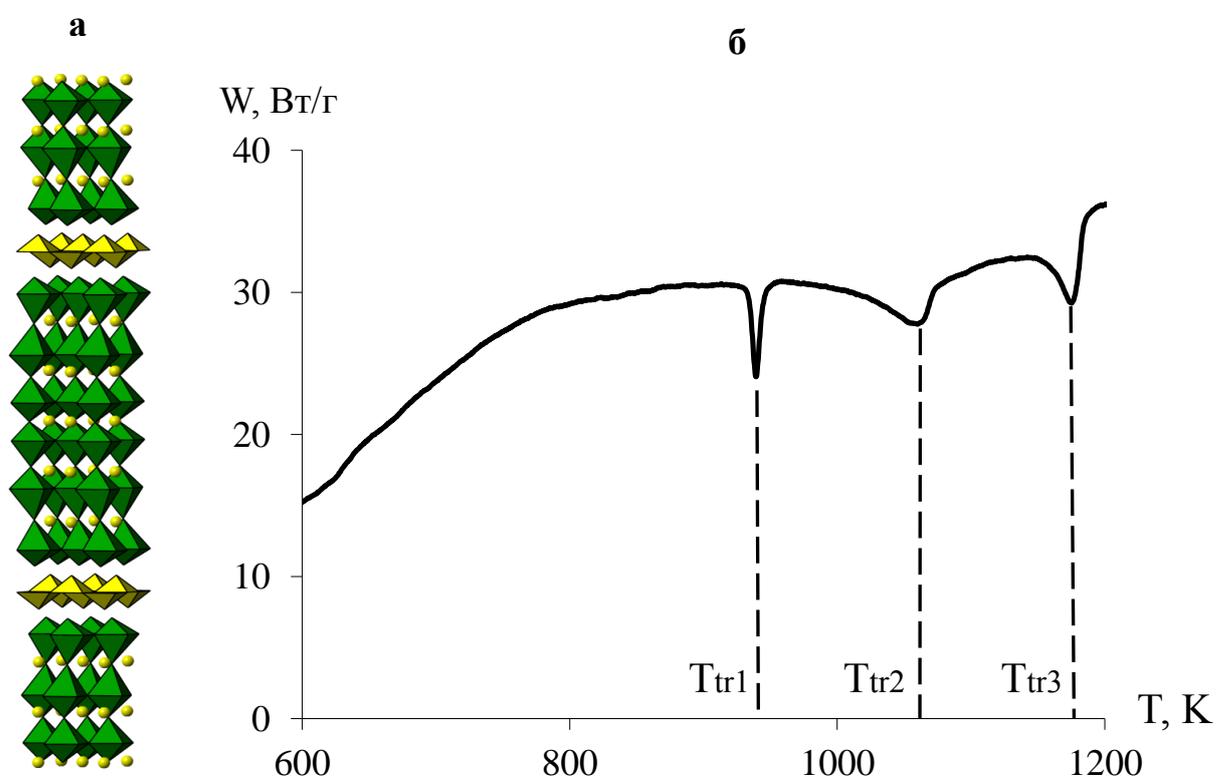


Рис. III.8. Кристаллическая структура (а) и кривая ДТА (б) соединения $\text{Bi}_7\text{Cr}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$

незначительны при дальнейшем нагревании, последующий переход соответствует релаксационно-подобному ферроэлектрическому поведению, о котором более подробно говорится в разделе III.1.2. Вероятно, что большие изменения в структуре происходят при первом фазовом переходе, поэтому энтальпия второго очень мала, и методом ДСК этот переход не может быть обнаружен.

Температура второго фазового перехода (T_C) для фаз с полуцелочисленным значением m практически равна среднему арифметическому между температурами Кюри «классических» фаз Ауривиллиуса. Это связано с тем, что структура уже претерпела частичные изменения и легче подвергается фазовому переходу. Уменьшение температуры плавления соединения с полуцелочисленным m по сравнению с «классическими» обусловлено более сложной трансляционной симметрией и меньшей энергией кристаллической решетки.

Для соединения $\text{V}_7\text{Ti}_3\text{Cr}_3\text{O}_{21}$ с $m = 6$ наблюдается несколько фазовых переходов при температурах 947, 1059 и 1175 К соответственно (рис. III.8). Обнаруженные фазовые переходы также связаны с последовательными изменениями в структуре данного соединения.

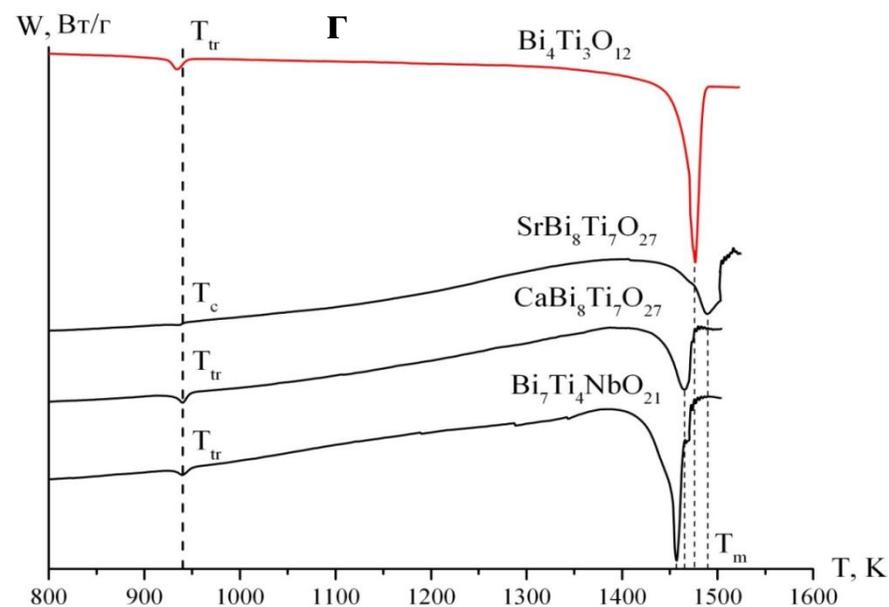
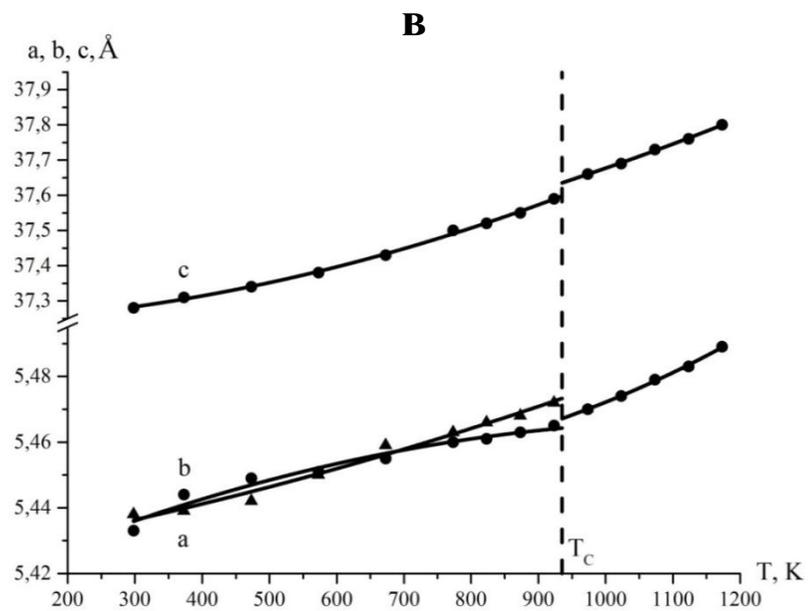
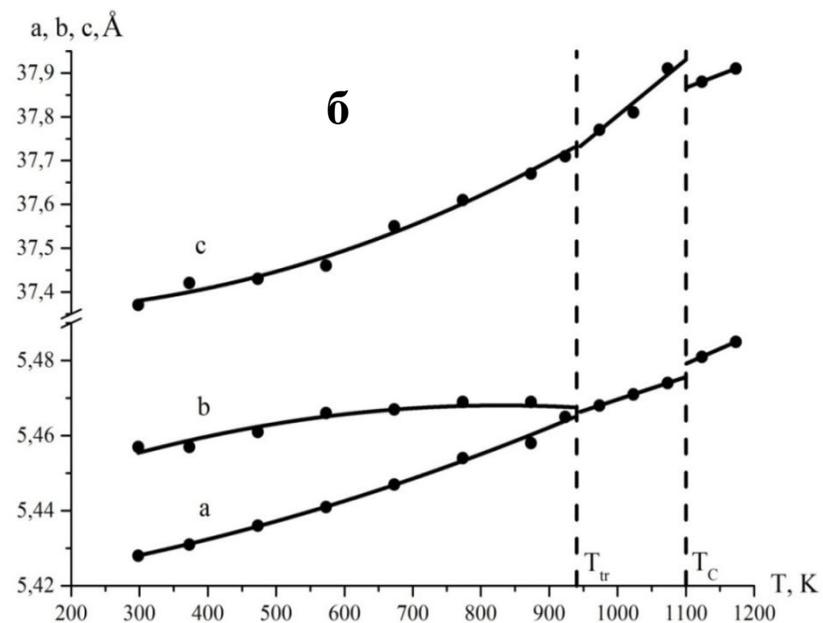
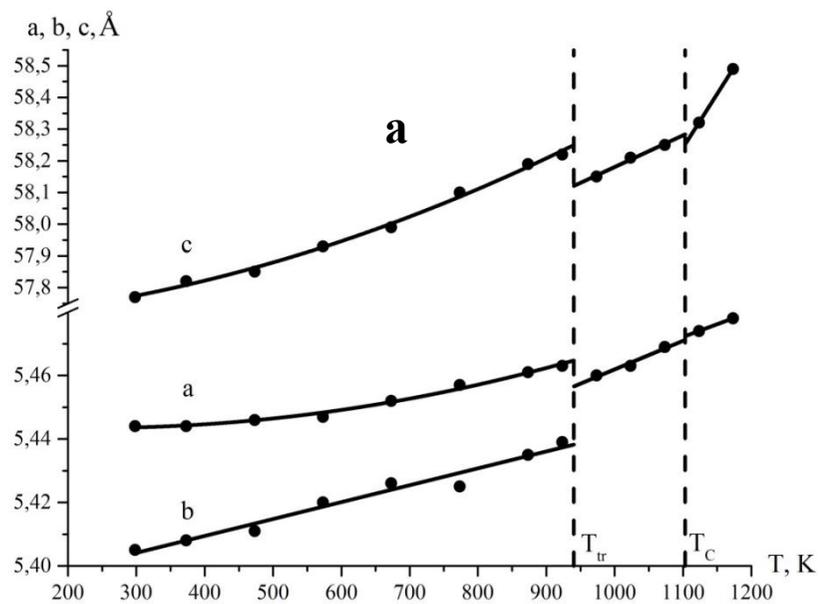


Рис. III.9. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для соединений $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ (а), $\text{CaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ (б), $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ (в) и сравнение их кривых ДТА с $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (г)

III.1.2. Термическая устойчивость фаз Ауривиллиуса с релаксационно-подобным сегнетоэлектрическим поведением

В случае, когда кубооктаэдрическую позицию А занимают такие крупные атомы как Sr и Ba, часть их входит в состав блока $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ [20]. Это приводит к релаксационно-подобному поведению и размытию фазового перехода. Для этих соединений структурные изменения при фазовом переходе очень незначительны, поэтому с ростом температуры параметры элементарной ячейки достаточно монотонно увеличиваются.

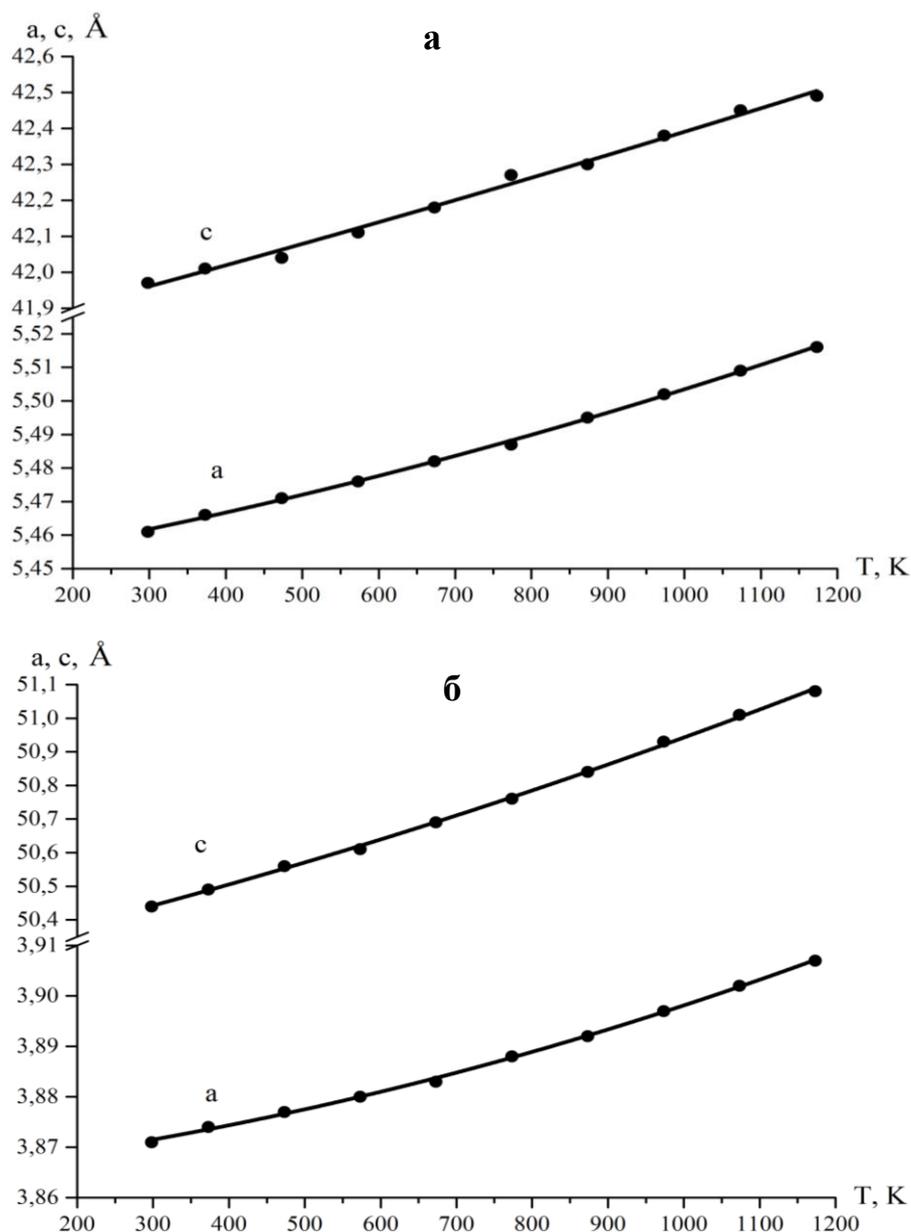


Рис. III.9. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (а) и $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (б)

Переходы такого рода не могут быть обнаружены термическими методами исследования. Сегнетоэлектрическая модификация Ва-содержащих соединений очень близка по симметрии к неполярной фазе, т.к. октаэдры пакета практически не искажены. Данные соединения, как следствие, характеризуются близкими значениями слоевых параметров элементарной ячейки a и b , поэтому их структура описывается псевдотетрагональной сингонией.

На основании проведенных исследований термической устойчивости были выявлены основные виды фазовых превращения для фаз Ауривиллиуса. Анализируя зависимость «состав – строение – свойства» и полученные результаты (таблица III.3), можно сделать вывод, что температура Кюри изучаемых соединений зависит от размера атома, находящегося в кубооктаэдрической позиции перовскитоподобного пакета: чем больше атом, тем ниже температура Кюри. Для соединений, содержащих крупные атомы в кубооктаэдрической позиции, характерно релаксационно-подобное сегнетоэлектрическое поведение. Следует также отметить, что замещение иона Bi^{3+} в блоке на ион свинца приводит к снижению устойчивости вещества при нагревании. Для фаз Ауривиллиуса с $m = 1$, $m = 6$, а также для фаз с полуцелочисленным значением m обнаружено несколько фазовых переходов. В полученных фазах Ауривиллиуса наблюдается тенденция к уменьшению температуры плавления с увеличением числа октаэдров в пакете. Из данной закономерности исключены соединения Bi_2MoO_6 и Bi_2WO_6 , т.к. плавятся их высокотемпературные моноклинные модификации, не являющиеся фазами Ауривиллиуса. Таким образом, с увеличением количества октаэдров в пакете термическая устойчивость фаз Ауривиллиуса снижается.

Таблица III.3. Параметры элементарной ячейки и температуры фазовых переходов для изучаемых соединений

№	Соединение	m	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	T _{tr} , K	T _C , K	T _m , K
1	Bi ₂ MoO ₆	1	5.507(3)	5.492(3)	16.217(8)	-	583, 931	877	1209
2	Bi ₂ WO ₆		5.470(4)	5.441(6)	16.44(3)	-	913, 1233	1143	1352
3	Bi ₄ V ₂ O ₁₁		5.2707(3)[98]	15.6106(1)[98]	16.5949(3)[98]	$\beta = 90.260(2)[98]$	723	790	1140
4	Sb ₂ WO ₆		4.941(1)[99]	5.554 (2)[99]	9.209 (3)[99]	$\alpha = 96.98 (3)$ $\beta = 90.05(2)$ $\gamma = 90.2(2)[99]$	-	1077	-
6	Bi ₅ Nb ₃ O ₁₅	1.5	5.463(1)[70]	5.473(1)[70]	21.011(4)[70]	-	-	748	1443
7	Bi ₃ NbTiO ₉	2	5.433(1)	5.399(1)	25.062(6)	-	-	1173	1482
8	PbBiNdNb₂O₉		5.504 (5)	5.490 (7)	25.357 (3)	-	-	915	-
9	Bi ₇ Ti ₄ NbO ₂₁	2.5	5.444(8)	5.405(7)	57.77(12)	-	940	1103	1457
10	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	3	5.449(2)	5.412(2)	32.865(9)	-	-	934	1476
11	PbBiLa₂Nb₂TiO₁₂		5.493(9)	5.563 (4)	33.373(3)	-	-	571	-
12	CaBi ₈ Ti ₇ O ₂₇	3.5	5.428(7)	5.457(12)	37.37(7)	-	940	993	1465
13	SrBi ₈ Ti ₇ O ₂₇		5.438(8)	5.411(10)	37.28(6)	-	-	936	1548
14	CaBi ₄ Ti ₄ O ₁₅	4	5.432(5)	5.430(4)	40.99(4)	-	-	1063[39]	1543
15	BaBi ₄ Ti ₄ O ₁₅		5.462(1)	-	41.930(9)	-	-	663[39]	1348
16	Ba ₂ Bi ₄ Ti ₅ O ₁₈	5	5.474(5)	-	50.44(2)	-	-	-	1322
17	Bi₇Cr₃Ti₃O₂₁	6	5.427 (5)	5.446 (4)	58.75 (6)	-	941, 1059	1175	-

III.1.3. Изучение закономерностей теплового расширения

Ранее неоднократно отмечалось, что материалы на базе фаз Ауривиллиуса находят применения в различных областях науки и техники. Одним из применений является создание микросхем энергонезависимой памяти. Фазы Ауривиллиуса характеризуются высокими значениями температур Кюри, что обеспечивает большой интервал рабочих температур чипов памяти. Кроме того, работа микросхемы может осуществляться в экстремальных условиях, т.е. при высоких температурах. Устойчивость к воздействию температур позволит использовать данные микросхемы памяти на химических предприятиях для осуществления контроля над промышленными процессами в условиях синтеза, а также в пожароохранных системах, оснащенных системами видеозаписи. В связи с этим, для оценки изменения объема вещества при нагревании нами проведено изучение теплового расширения фаз Ауривиллиуса. Данные сведения являются необходимыми для прогнозирования поведения материала при его эксплуатации в заданных условиях.

Для расчета коэффициентов теплового расширения исследуемых соединений проводили аппроксимацию зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры параболическими или кубическими (в случае некоторых параметров низкотемпературных модификаций) функциями, расчет проводился согласно формуле:

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T},$$

где L – параметр элементарной ячейки, соответствующий середине отрезка ΔT , ΔL – изменение параметра на этом отрезке [83]. Далее по коэффициентам полученных зависимостей $L(T)$ проводили расчет в программе DTC. Полученные значения представлены в таблицах III.4 и III.5. Следует отметить, что изучаемые соединения относятся к классу высокорасширяющихся веществ [82].

Наиболее наглядно анизотропию теплового расширения демонстрируют фигуры теплового расширения (рис. III.11), позволяющие детально описать поведение кристалла в широком интервале температур. Длина радиус-вектора, проведенного из начала координат к границе фигуры равна величине коэффициента теплового расширения в данном направлении. Степень изотропности теплового расширения оценивалась по отношению коэффициентов теплового расширения вдоль кристаллографических осей a и c .

Экстремальное изменение фигуры теплового расширения в области фазового перехода II рода наблюдается у фаз Ауривиллиуса, для которых характерно классическое сегнетоэлектрическое поведение. На рис. III.10 представлены основные виды фигур теплового расширения и их 3D-модели, характерные для изучаемых соединений до и после фазового перехода. Было обнаружено, что в фазах Ауривиллиуса коэффициенты теплового расширения вдоль слоевых параметров больше, чем вдоль межслоевого параметра, и эти различия наиболее значительны в низкотемпературных модификациях. Вероятно, разворот октаэдров, стремящихся выстроиться

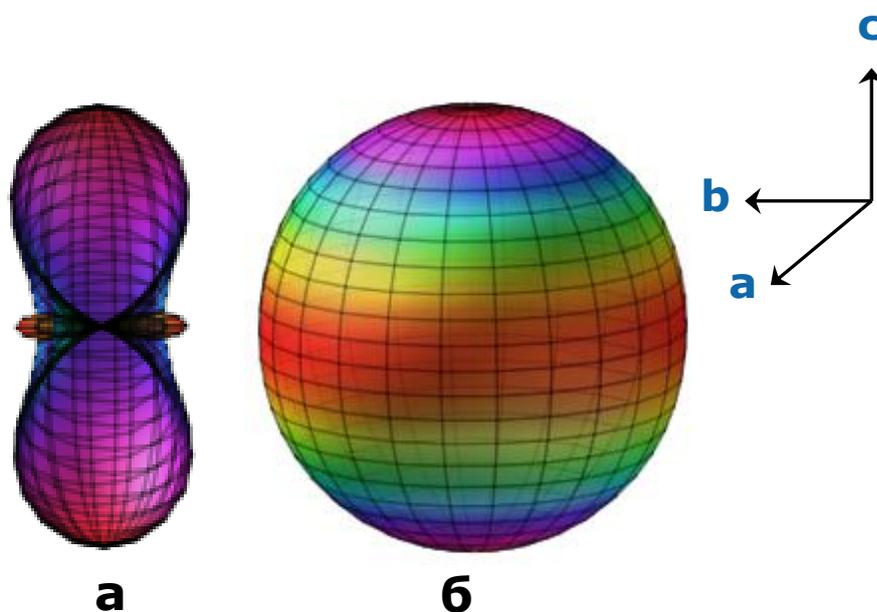


Рис. III.10. Основные виды фигур теплового расширения для изучаемых соединений до (а) и после фазового перехода (б)

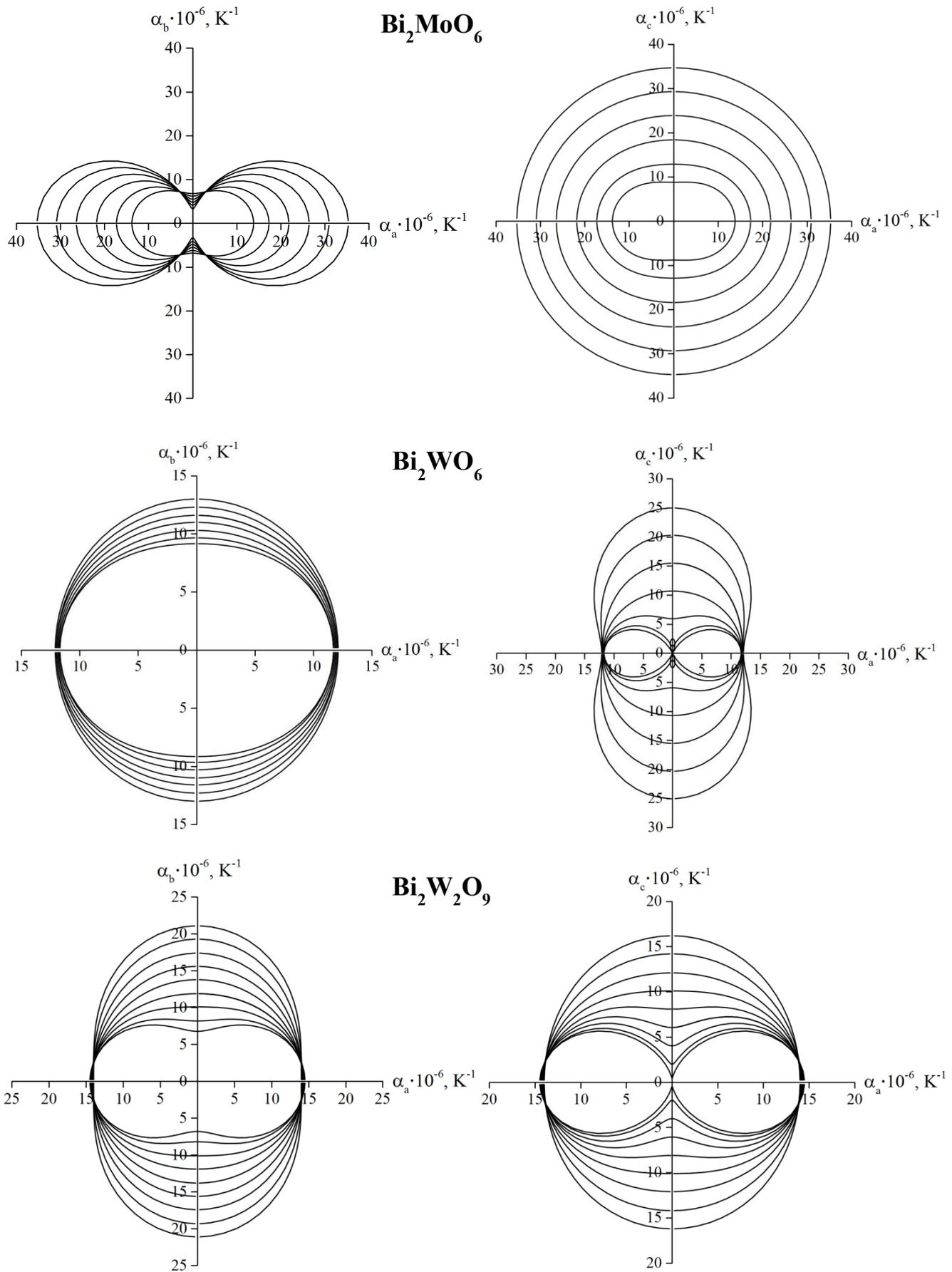


Рис. III.11. Фигуры теплового расширения для изучаемых соединений (сплошная линия – до фазового перехода, прерывистая линия – после фазового перехода)

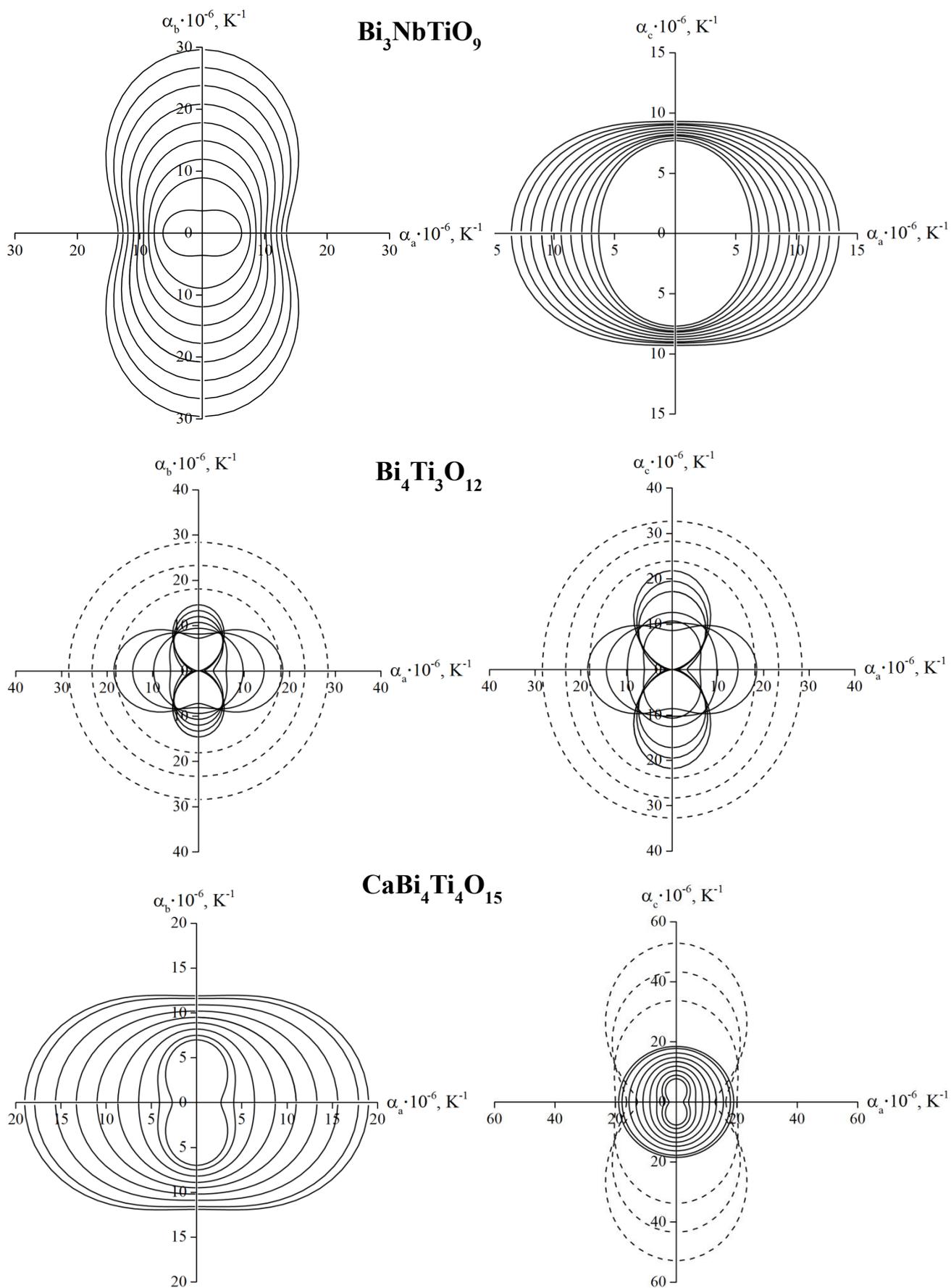


Рис. III.11. продолжение

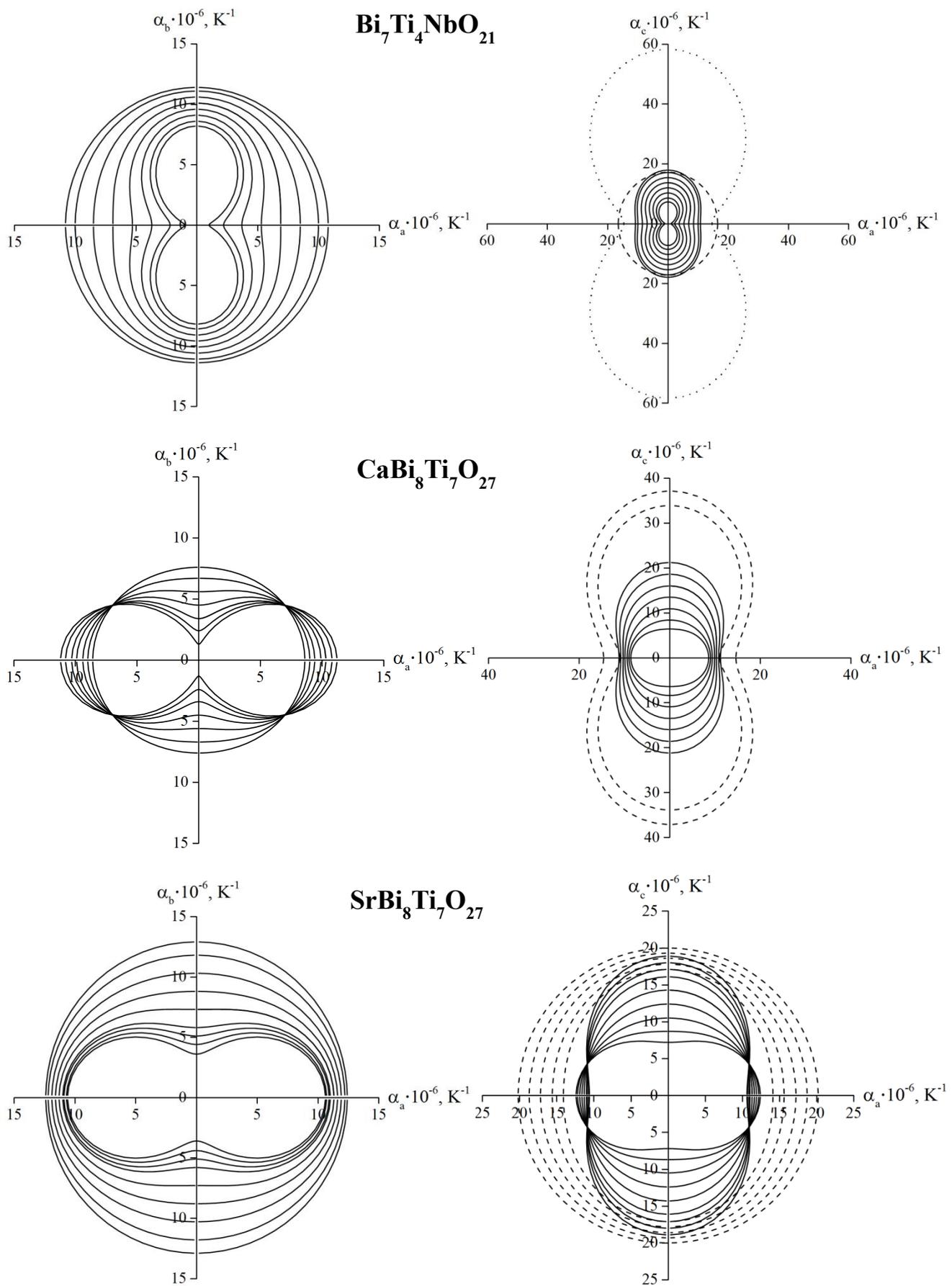


Рис. III.11. продолжение

вдоль кристаллографической оси c , компенсирует температурное воздействие на структуру. В высокотемпературных модификациях, основная причина незначительной анизотропии теплового расширения может быть связана с наличием слоев $\text{Vi}_2\text{O}_2^{2+}$, которые нивелируют тепловые деформации перовскитоподобных пакетов вдоль той же кристаллографической оси c . В противном случае отсутствие подобных слоев привело бы к изотропному расширению кубического перовскита. Необходимо также отметить уменьшение анизотропии теплового расширения для соединений с релаксационно-подобным сегнетоэлектрическим поведением (рис. III.12).

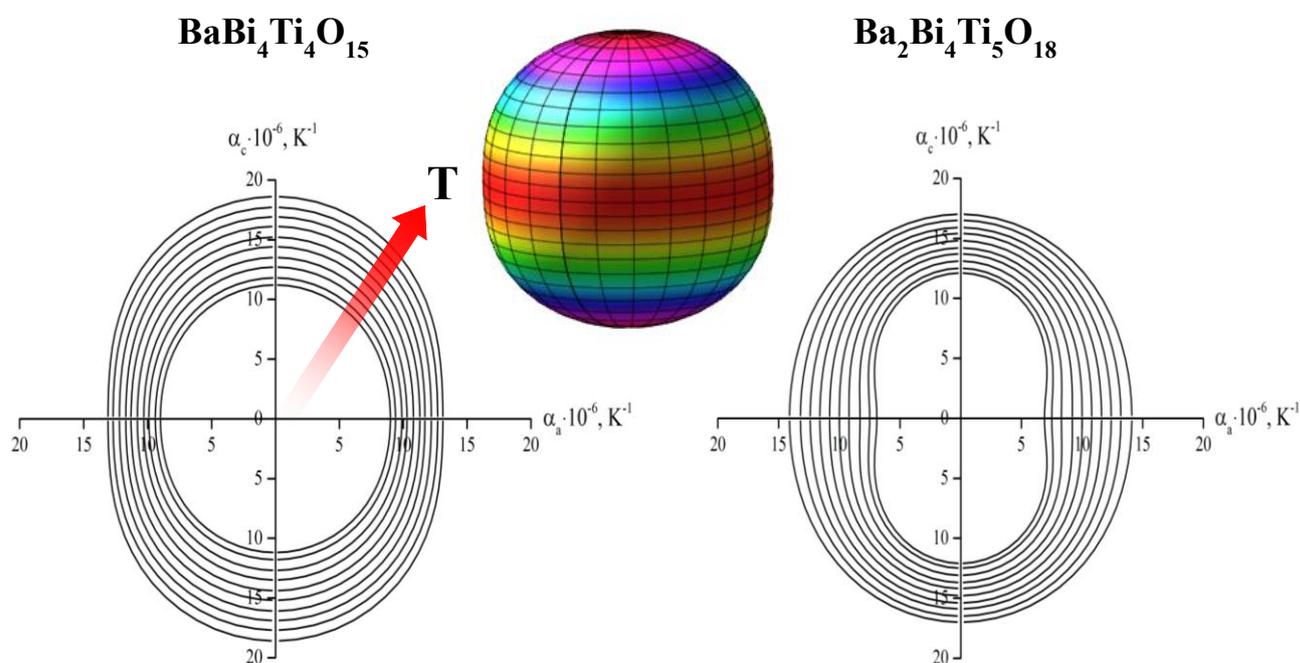


Рис. III.12. Вид 2D и 3D фигур теплового расширения фаз Ауривиллиуса, для которых характерно релаксационно-подобное сегнетоэлектрическое поведение

Таблица III.4. Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры и коэффициентов теплового расширения для фаз Ауривиллиуса с целочисленным значением m

T, K	$a, \text{Å}$	$\alpha_a \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$b, \text{Å}$	$\alpha_b \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$c, \text{Å}$	$\alpha_c \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$
$m = 1$						
Vi_2MoO_6 (ромбическая сингония, пр.гр. $Pca2_1$, кр. I.)						
298	5.507(3)	13.8	16.217(8)	6.8	5.492(3)	8.8
373	5.515(3)	17.3	16.227(9)	6.2	5.497(3)	12.9
473	5.526(3)	21.8	16.231(8)	5.5	5.506(3)	18.4
573	5.537(3)	26.4	16.244(8)	4.8	5.517(3)	23.9
Vi_2MoO_6 (ромбическая сингония, кр. II.)						
673	5.554(3)	30.9	16.252(8)	4.1	5.531(3)	29.3
773	5.573(3)	35.3	16.255(9)	3.3	5.550(3)	34.7
Vi_2WO_6 (ромбическая сингония, пр.гр. $Pca2_1$)						
298	5.470(4)	11.7	5.441(6)	9.2	16.44(3)	-2.5
373	5.475(4)	11.7	5.444(5)	9.7	16.45(3)	1.1
473	5.481(3)	11.8	5.450(4)	10.3	16.45(2)	5.9
573	5.488(3)	11.9	5.456(5)	11.0	16.46(3)	10.7
673	5.495(4)	12.0	5.463(5)	11.6	16.48(3)	15.5
773	5.500(4)	12.0	5.467(6)	12.3	16.52(3)	20.3
873	5.508(5)	12.1	5.476(7)	13.0	16.55(4)	25.0
$m = 2$						
$\text{Vi}_3\text{NbTiO}_9$ (ромбическая сингония, пр.гр. $A2_1am$)						
298	5.433(1)	6.3	5.399(1)	3.6	25.062(6)	7.7
373	5.435(1)	6.9	5.403(1)	5.9	25.082(6)	7.9
473	5.440(1)	7.7	5.408(1)	8.9	25.099(6)	8.1
573	5.445(1)	8.6	5.413(1)	11.9	25.121(6)	8.2
673	5.449(1)	9.4	5.421(1)	14.9	25.137(6)	8.4
773	5.456(1)	10.2	5.429(1)	17.8	25.155(6)	8.6
873	5.458(2)	11.0	5.437(2)	20.8	25.185(8)	8.8
973	5.466(2)	11.9	5.448(2)	23.8	25.210(8)	9.0
1073	5.473(2)	12.7	5.465(2)	26.7	25.233(8)	9.1
1173	5.481(2)	13.5	5.482(2)	29.6	25.247(8)	9.3
$m = 3$						
$\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (ромбическая сингония, пр.гр. $B2cb$)						
298	5.449(2)	4.4	5.412(2)	7.2	32.865(9)	8.6
373	5.452(2)	6.2	5.416(2)	8.1	32.893(9)	10.3
473	5.455(2)	7.0	5.420(2)	9.4	32.934(9)	12.6
573	5.460(2)	6.1	5.425(2)	10.7	32.969(9)	14.9

Таблица III.4. продолжение

T, K	a, Å	$\alpha_a \cdot 10^6, K^{-1}$	b, Å	$\alpha_b \cdot 10^6, K^{-1}$	c, Å	$\alpha_c \cdot 10^6, K^{-1}$
673	5.462(2)	3.5	5.432(2)	12.0	33.030(9)	17.2
773	5.465(2)	-0.9	5.439(2)	13.3	33.085(9)	19.5
873	5.463(2)	-7.1	5.446(2)	14.6	33.159(9)	21.8
Bi₄Ti₃O₁₂ (тетрагональная сингония, пр.гр. I4/mmm)						
973	3.860(1)	18.1	-	-	33.286(9)	23.9
1073	3.868(1)	23.3	-	-	33.373(9)	28.3
1173	3.878(1)	28.4	-	-	33.475(9)	32.7
m = 4						
CaBi₄Ti₄O₁₅ (ромбическая сингония, пр.гр. A2/am)						
298	5.432(5)	2.4	5.430(4)	7.0	40.99(4)	7.7
373	5.437(5)	4.1	5.433(4)	7.5	41.00(4)	8.9
473	5.438(5)	6.4	5.437(4)	8.2	41.04(4)	10.4
573	5.444(7)	8.7	5.442(5)	8.9	41.11(5)	11.9
673	5.448(7)	11.0	5.448(5)	9.5	41.15(5)	13.4
773	5.453(7)	13.3	5.452(5)	10.2	41.20(5)	14.8
873	5.461(9)	15.6	5.457(6)	10.9	41.26(6)	16.3
973	5.468(9)	17.9	5.464(7)	11.6	41.34(6)	17.8
1023	5.480(1)	19.0	5.468(7)	11.9	41.38(7)	18.5
CaBi₄Ti₄O₁₅ (тетрагональная сингония, пр.гр. I4/mmm)						
1073	5.480(4)	20.1	-	-	41.42(6)	33.8
1123	5.485(4)	16.4	-	-	41.50(7)	43.4
1173	5.489(3)	12.8	-	-	41.60(6)	52.9
BaBi₄Ti₄O₁₅ (тетрагональная сингония, пр.гр. I4/mmm)						
298	3.862(1)	9.0	-	-	41.930(9)	11.2
373	3.866(1)	9.4	-	-	41.958(9)	11.8
473	3.870(1)	9.9	-	-	41.996(9)	12.7
573	3.872(1)	10.3	-	-	42.070(9)	13.5
673	3.877(1)	10.8	-	-	42.110(9)	14.4
773	3.881(1)	11.3	-	-	42.213(9)	15.2
873	3.886(1)	11.7	-	-	42.248(9)	16.1
973	3.891(1)	12.2	-	-	42.321(9)	16.9
1073	3.895(1)	12.7	-	-	42.388(9)	17.7
1173	3.900(1)	13.1	-	-	42.475(9)	18.6
m = 5						
Ba₂Bi₄Ti₅O₁₈ (тетрагональная сингония, пр.гр. I4/mmm)						
298	3.871(5)	6.9	-	-	50.44(2)	12.1
373	3.874(5)	7.5	-	-	50.49(2)	12.5
473	3.877(5)	8.3	-	-	50.56(2)	13.1

Таблица III.4. продолжение

Т, К	$a, \text{Å}$	$\alpha_a \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$b, \text{Å}$	$\alpha_b \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$c, \text{Å}$	$\alpha_c \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$
573	3.880(5)	9.2	-	-	50.61(2)	13.7
673	3.883(5)	10.0	-	-	50.69(2)	14.2
773	3.888(5)	10.8	-	-	50.76(2)	14.8
873	3.892(5)	11.6	-	-	50.84(2)	15.4
973	3.897(5)	12.4	-	-	50.93(2)	15.9
1073	3.902(5)	13.2	-	-	51.01(2)	16.5
1173	3.907(5)	14.1	-	-	51.08(2)	17.0

Таблица III.5. Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры и коэффициенты теплового расширения для фаз Ауривиллиуса с полуцелочисленным значением m

Т, К	$a, \text{Å}$	$\alpha_a \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$b, \text{Å}$	$\alpha_b \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$c, \text{Å}$	$\alpha_c \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$
($m = 2.5$) $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ (ромбическая сингония, пр.гр. $I2cm$, кристалл I)						
298	5.444(8)	1.0	5.405(7)	8.2	57.77(12)	7.3
373	5.444(8)	2.2	5.408(7)	8.6	57.82(12)	8.6
473	5.446(8)	3.7	5.411(8)	9.1	57.85(13)	10.3
573	5.447(9)	5.3	5.420(9)	9.6	57.93(14)	12.0
673	5.452(9)	6.9	5.426(9)	10.1	57.99(13)	13.7
773	5.457(7)	8.5	5.425(8)	10.6	58.10(11)	15.4
873	5.461(8)	10.0	5.435(9)	11.1	58.19(12)	17,1
923	5.463(8)	10.8	5.439(9)	11.4	58.22(13)	17.9
$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ (тетрагональная сингония, кристалл II)						
973	5.460(6)	16.5	-	-	58.15(13)	17.2
1023	5.463(6)	16.5	-	-	58.21(14)	17.2
1073	5.469(6)	16.5	-	-	58.25(13)	17.2
$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ (тетрагональная сингония, кристалл III)						
1123	5.474(6)	14.6	-	-	58.32(14)	58.3
1173	5.478(6)	14.6	-	-	58.49(14)	58.1
($m = 3.5$) $\text{CaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ (ромбическая сингония, пр.гр. $Stm2$, кристалл I)						
298	5.428(7)	8.6	5.457(12)	7.6	37.37(7)	6.4
373	5.431(13)	9.0	5.457(13)	6.7	37.42(7)	8.4
473	5.436(7)	9.4	5.461(12)	5.6	37.43(7)	10.9
573	5.441(6)	9.9	5.466(10)	4.5	37.46(6)	13.5

Таблица III.5. продолжение

T, K	a, Å	$\alpha_a \cdot 10^6, K^{-1}$	b, Å	$\alpha_b \cdot 10^6, K^{-1}$	c, Å	$\alpha_c \cdot 10^6, K^{-1}$
673	5.447(8)	10.3	5.467(13)	3.4	37.55(6)	16.0
773	5.454(8)	10.8	5.469(13)	2.4	37.61(7)	18.6
873	5.458(12)	11.2	5.469(16)	1.3	37.67(9)	21.1
SrBi₈Ti₇O₂₇ (тетрагональная сингония, кристалл II)						
923	5.465(7)	11.0	-	-	37.71(8)	33.9
973	5.468(7)	11.0			37.77(8)	33.9
1023	5.471(7)	11.0	-	-	37.81(8)	33.9
1073	5.474(7)	11.0			37.91(11)	33.9
SrBi₈Ti₇O₂₇ (тетрагональная сингония, кристалл III)						
1123	5.481(7)	14.6	-	-	37.88(8)	37.1
1173	5.485(7)	14.6			37.91(8)	37.1
(m = 3.5) SrBi₈Ti₇O₂₇ (ромбическая сингония, пр.гр. <i>Стт2</i>, кристалл I)						
298	5.438(8)	12.4	5.411(10)	12.9	37.28(6)	7.2
373	5.439(10)	12.2	5.444(14)	11.8	37.31(8)	8.7
473	5.442(10)	11.9	5.449(14)	10.3	37.34(8)	10.5
573	5.450(10)	11.6	5.451(14)	8.8	37.38(8)	12.4
673	5.459(10)	11.3	5.455(14)	7.3	37.43(8)	14.3
773	5.463(10)	11.0	5.460(14)	5.8	37.5(8)	16.1
823	5.466(10)	10.9	5.461(13)	5.1	37.52(7)	17.1
873	5.468(10)	10.7	5.463(13)	4.4	37.55(7)	18.0
923	5.472(10)	10.6	5.465(14)	3.6	37.59(8)	18.9
SrBi₈Ti₇O₂₇ (тетрагональная сингония, кристалл II)						
973	5.470(6)	14.1	-	-	37.66(7)	17.1
1023	5.474(6)	15.6			37.79(7)	17.8
1073	5.479(6)	17.2	-	-	37.73(8)	18.6
1123	5.483(5)	18.7			37.76(7)	19.3
1173	5.489(6)	20.2	-	-	37.80(12)	20.0

Таким образом, методом высокотемпературной рентгенографии впервые изучено 11 соединений, для которых впервые рассчитаны коэффициенты теплового расширения. Установлено, что в фазах Ауривиллиуса с увеличением количества октаэдров в пакете анизотропия теплового расширения уменьшается. Для фаз Ауривиллиуса с релаксационно-подобным поведением характерна незначительная анизотропия теплового расширения.

III.2. Изоморфные замещения в фазах Ауривиллиуса

Многие представители фаз Ауривиллиуса, являющиеся химическими аналогами друг друга, имеют существенные различия в структуре. В связи с этим, в данном разделе приводятся результаты исследования изоморфного замещения в некоторых бинарных системах.

III.2.1. Изодиморфизм в бинарной системе $\text{BaVi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ - $\text{CaVi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

Фазы Ауривиллиуса $\text{BaVi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ и $\text{CaVi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ с $m = 4$ являются химическими аналогами и представляют интерес, т.к. атомы в кубооктаэдрической позиции имеют граничные значения радиуса. Как было отмечено ранее, образования ромбической модификации не наблюдается для Ba-содержащих соединений. Элементарная ячейка соединения $\text{BaVi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ описывается пространственной группой $F2mm$, в то время как структура соединения $\text{CaVi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ относится к $A2_1am$ [39]. С целью выявления границ образования ромбической модификации исследован катионный изодиморфизм для представленной системы твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Vi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$). Анализ изменения объема элементарной ячейки, полученного в результате индиферирования, в зависимости от состава

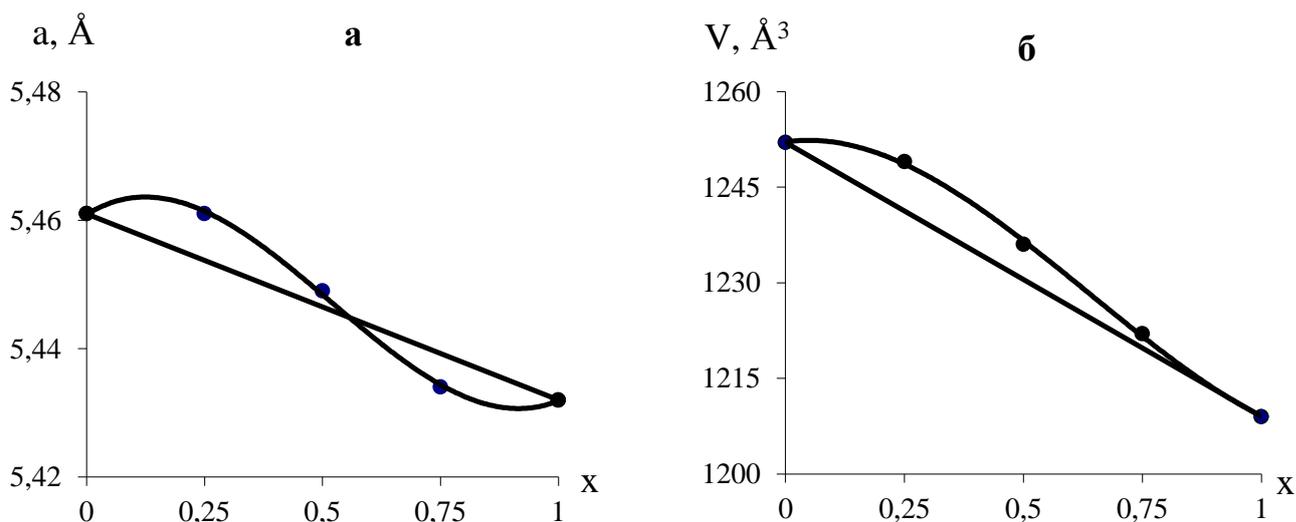


Рис. III.13. Изменение параметра элементарной ячейки (a , Å) (а) и объема (V , Å³) (б) в бинарной системе $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Vi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, где x – мольная доля компонентов

бинарной системы позволяет сделать вывод, что в системе наблюдается положительное отклонение от правила Ретгерса. Для этой же системы зависимости $a=f(x)$ имеет более сложный вид и характеризуется положительным отклонением от правила Вегарда в области составов $0 < x < 0.5$ и отрицательным в области $0.5 < x < 1$.

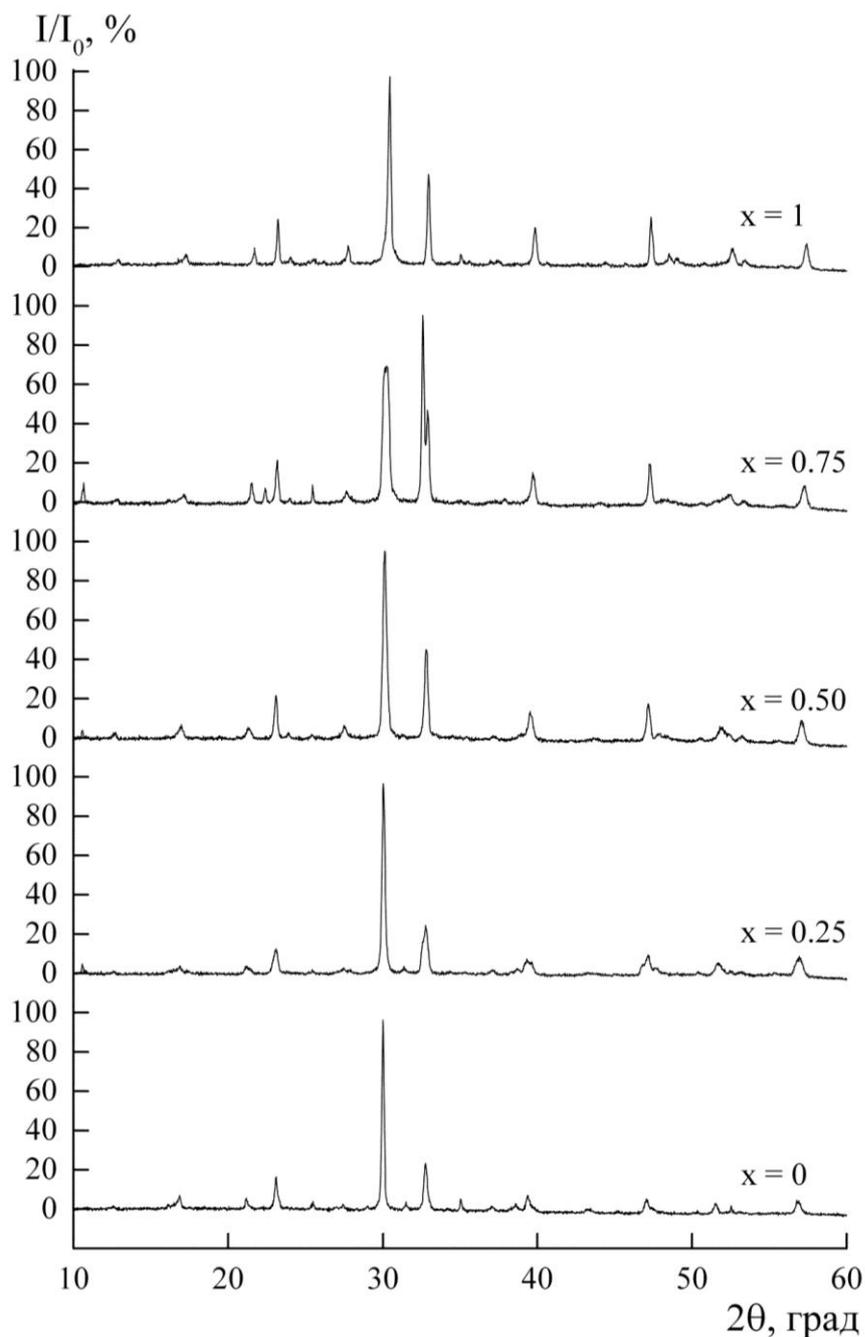


Рис. III.14. Рентгенограммы бинарной системы $Ba_{1-x}Ca_xV_i4Ti_4O_{15}$ (x – мольная доля компонентов)

Согласно структурным исследованиям [39], в структуре $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ соединения барий не только формирует кубооктаэдр пакета, но и частично замещает висмут в блоке. Таким образом, замещение Ca на Ba приводит к образованию структуры, несколько отличающейся от классической висмут-содержащей фазы Ауривиллиуса. Данный факт хорошо согласуется со знакопеременным характером отклонения от правила Вегарда, указывающим на изменение положения замещаемого иона. На рис. III.14. в приведены рентгенограммы изучаемых соединений.

Методом высокотемпературной рентгенографии были впервые определены температурные зависимости параметров элементарной ячейки и коэффициенты теплового расширения для изучаемых составов твердых растворов (табл.III.6). Скачкообразное изменение параметров элементарной ячейки для твердого раствора при $x = 0.75$ указывает на формирование

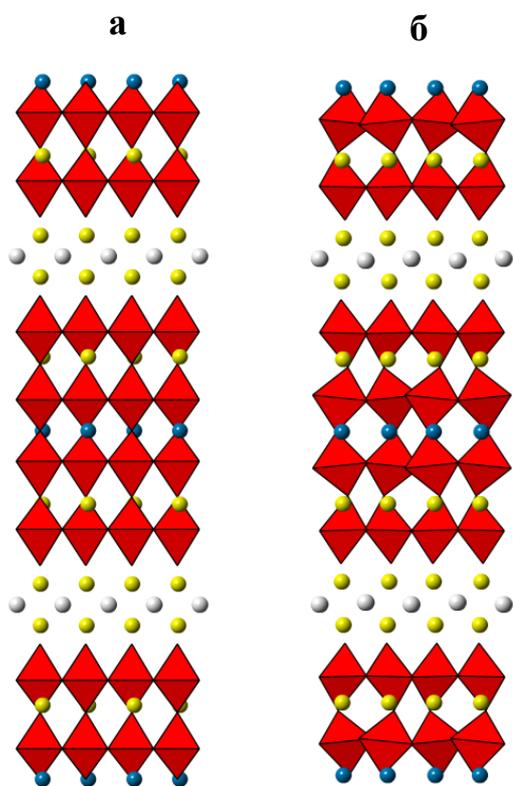


Рис. III.15. Кристаллические структуры соединений $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (а) и $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (б)

ромбической модификации. Для индивидуального соединения $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ фазовый переход обнаружен при 1063 К [39], а для данного твердого раствора в интервале 973-1073 К. Снижение температуры фазового перехода связано с увеличением количества атомов бария в составе твердого раствора. Атомы кальция, находящиеся в кубооктаэдрической позиции соединения $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, имеют существенно меньший размер, чем атомы бария, поэтому октаэдры в пакете сильно искажены. Это объясняет более высокую

термическую устойчивость сегнетоэлектрической фазы по сравнению с барий-содержащим твердым раствором.

В твердых растворах в интервале значений x от 0 до 0.5 увеличение количества атомов бария сопровождается уменьшением углового наклона октаэдров в пакете относительно друг друга (рис. III.15), что приводит к выравниванию и ослаблению связей в структуре. Слоевые параметры элементарной ячейки a и b очень близки по значению из-за отсутствия искажений октаэдров в пакете, поэтому для составов при $x < 0.5$ образование ромбической модификации не обнаружено. Структурные изменения при нагревании полярной фазы незначительны: для данных твердых растворов наблюдается релаксационно-подобное сегнетоэлектрическое поведение. Увеличение количества атомов бария в составе твердого раствора также приводит к увеличению объема элементарной ячейки (рис. III.16.). Для твердых растворов при $x > 0.5$ происходит скачкообразное изменение коэффициентов теплового расширения с увеличением температуры, что свидетельствует о фазовом переходе. Для составов с большим количеством бария наблюдается практически изотропное тепловое расширение (рис. III.17). Полученные результаты хорошо согласуются с предположением, что для фаз с релаксационно-подобным сегнетоэлектрическим поведением характерно уменьшение анизотропии теплового расширения.

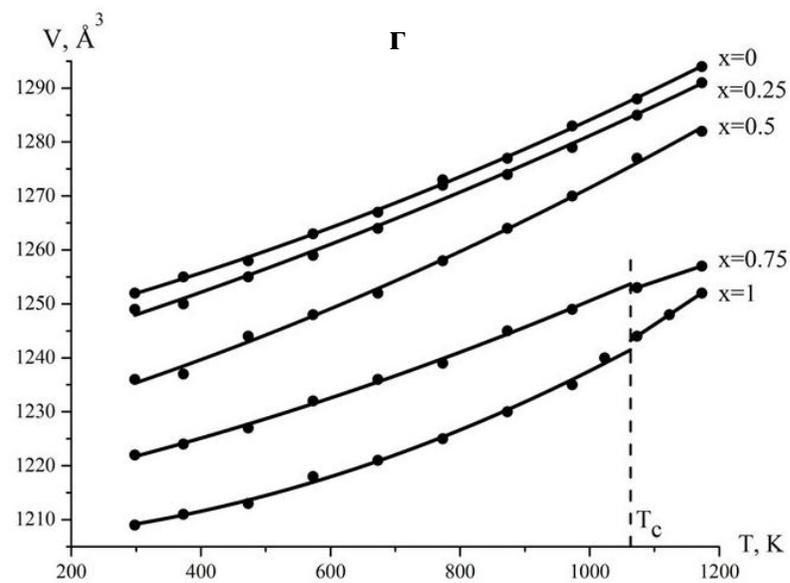
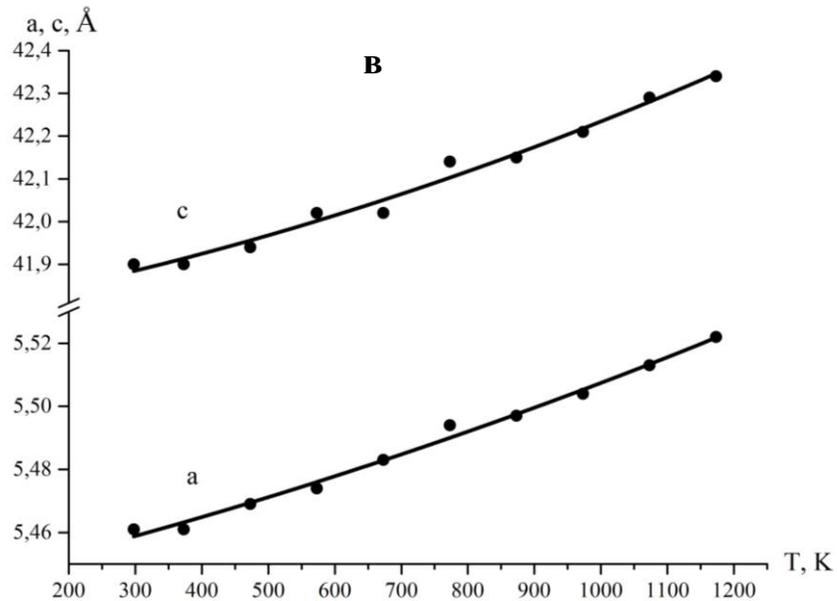
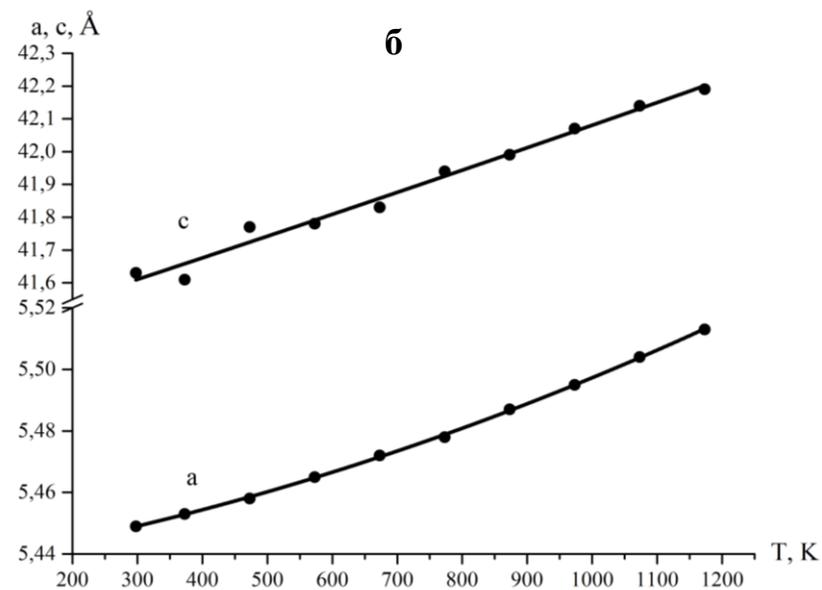
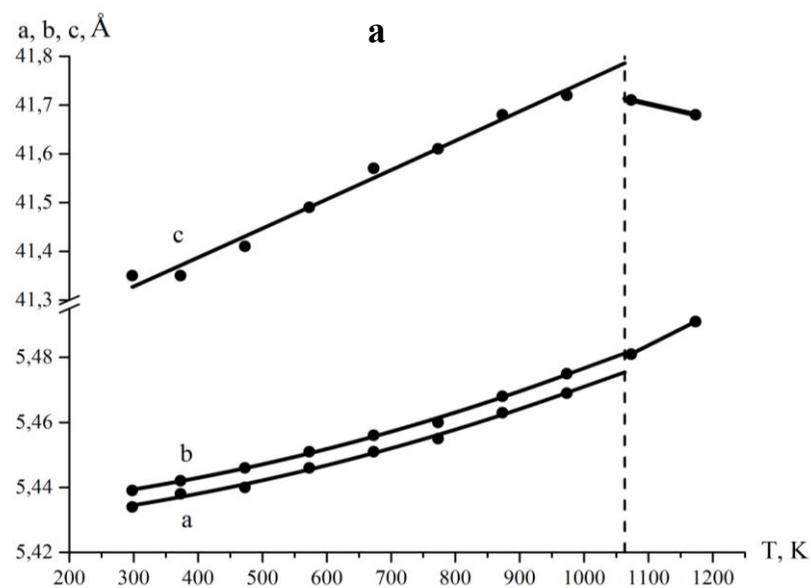


Рис. III.16. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки в бинарной системе $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ при $x = 0.75$ (а), $x = 0.5$ (б), $x = 0.25$ (в) и температурные зависимости объема элементарной ячейки (г)

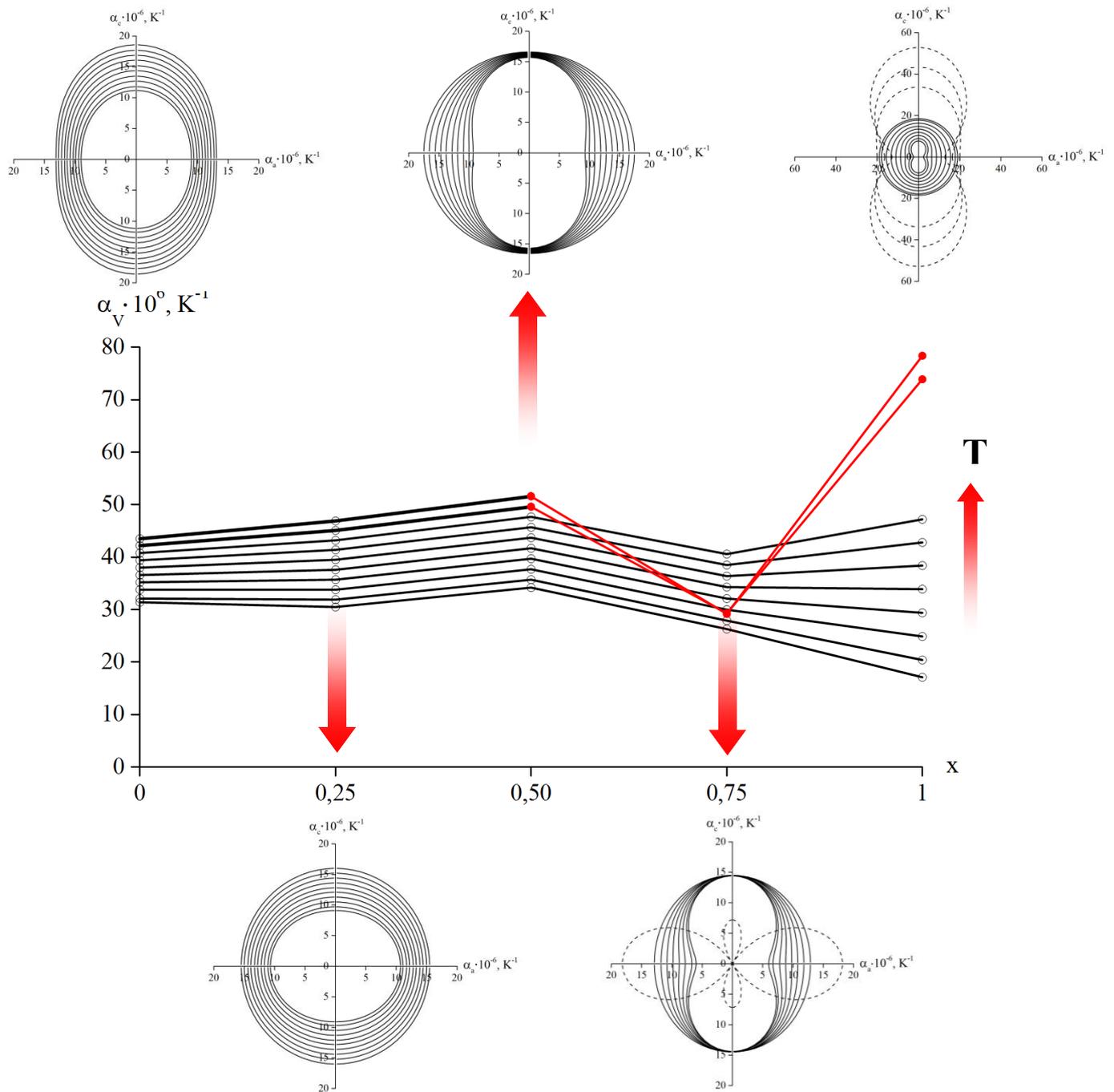


Рис. III.13. Температурные зависимости объемного коэффициента теплового расширения в бинарной системе $Va_{1-x}Ca_xVi_4Ti_4O_{15}$ (x – мольная доля компонента)

Таблица III.6. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки и коэффициентов теплового расширения для бинарной системы твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$.

T, K	$a, \text{Å}$	$\alpha_a \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$b, \text{Å}$	$\alpha_b \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$c, \text{Å}$	$\alpha_c \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$V, \text{Å}^3$	$\alpha_V \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$
$\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (ромбическая сингония, пр.гр. $A2_1am$)								
298	5.432(5)	2.4	5.43(4)	7	40.99(4)	7.7	1209	17.1
373	5.437(5)	4.1	5.433(4)	7.5	41(4)	8.9	1211	20.4
473	5.438(5)	6.4	5.437(4)	8.2	41.04(4)	10.4	1213	24.9
573	5.444(7)	8.7	5.442(5)	8.9	41.11(5)	11.9	1218	29.4
673	5.448(7)	11.0	5.448(5)	9.5	41.15(5)	13.4	1221	33.9
773	5.453(7)	13.3	5.452(5)	10.2	41.2(5)	14.8	1225	38.4
873	5.461(9)	15.6	5.457(6)	10.9	41.26(6)	16.3	1230	42.8
$\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (тетрагональная сингония, пр.гр. $I4/mmm$)								
973	5.468(10)	17.9	5.464(7)	11.6	41.34(6)	17.8	1235	47.2
1023	5.48(1)	19	5.468(7)	11.9	41.38(7)	18.5	1240	49.4
1073	5.48(4)	20.1	5.48(6)	20.1	41.42(2)	33.8	1244	73.9
1123	5.485(4)	16.4	5.485(7)	16.4	41.5(2)	43.4	1248	76.2
1173	5.489(3)	12.8	5.489(6)	12.8	41.6(2)	52.9	1252	78.4
$\text{Ca}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (ромбическая сингония, пр.гр. $A2_1am$)								
$x = 0.75$								
298	5.434(6)	6	5.439(6)	6	41.35(7)	14.4	1222	26.3
373	5.438(5)	6.7	5.442(6)	6.8	41.35(5)	14.4	1224	27.9
473	5.44(6)	7.8	5.446(6)	7.9	41.41(7)	14.4	1227	30
573	5.446(7)	8.8	5.451(8)	8.9	41.49(7)	14.4	1232	32.1
673	5.451(8)	9.8	5.456(8)	10	41.57(7)	14.5	1236	34.3
773	5.455(8)	10.8	5.46(8)	11.1	41.61(7)	14.5	1239	36.4
873	5.463(7)	11.8	5.468(8)	12.2	41.68(9)	14.5	1245	38.5
973	5.469(8)	12.9	5.475(9)	13.2	41.72(1)	14.5	1249	40.6

Таблица III.6. *продолжение*

Т,К	$a, \text{Å}$	$\alpha_a \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$b, \text{Å}$	$\alpha_b \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$c, \text{Å}$	$\alpha_c \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$V, \text{Å}^3$	$\alpha_V \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$
$\text{Ca}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{V}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (тетрагональная сингония, пр.гр. $I4/mmm$)								
1073	5.481(5)	18.2	-	-	41.71(8)	-7.2	1253	29.3
1173	5.491(3)	18.2	-	-	41.68(6)	-7.2	1257	29.2
$\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{V}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (тетрагональная сингония, пр.гр. $I4/mmm$), $x = 0.5$								
298	5.449(4)	9.3			41.63(7)	15.7	1236	34.2
373	5.453(5)	10	-	-	41.61(7)	15.8	1237	35.7
473	5.458(4)	10.9			41.77(6)	15.9	1244	37.7
573	5.465(4)	11.9	-	-	41.78(7)	16	1248	39.7
673	5.472(4)	12.8			41.83(7)	16.1	1252	41.7
773	5.478(4)	13.8	-	-	41.94(6)	16.2	1258	43.7
873	5.487(4)	14.7			41.99(6)	16.3	1264	45.7
973	5.495(4)	15.6	-	-	42.07(6)	16.4	1270	47.7
1073	5.504(4)	16.6			42.14(6)	16.5	1277	49.6
1173	5.513(4)	17.5			42.14(7)	16.6	1282	51.6
$\text{Ca}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{V}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (тетрагональная сингония, пр.гр. $I4/mmm$) $x = 0.25$								
298	5.461(4)	10.7	-	-	41.9(6)	9.1	1222	26.3
373	5.461(3)	11.1			41.9(5)	9.7	1224	27.9
473	5.469(4)	11.7	-	-	41.94(6)	10.5	1227	30
573	5.474(3)	12.2			42.02(5)	11.3	1232	32.1
673	5.483(5)	12.8	-	-	42.02(8)	12.1	1236	34.3
773	5.494(4)	13.3			42.14(6)	12.8	1239	36.4
873	5.497(4)	13.9	-	-	42.15(6)	13.6	1245	38.5
973	5.504(5)	14.4			42.21(8)	14.4	1249	40.6
1073	5.513(5)	15	-	-	42.29(8)	15.2	1253	29.3
1173	5.522(5)	15.5			42.34(8)	16	1257	29.2

Таблица III.6. *продолжение*

Т,К	$a, \text{Å}$	$\alpha_a \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$b, \text{Å}$	$\alpha_b \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$c, \text{Å}$	$\alpha_c \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$V, \text{Å}^3$	$\alpha_V \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$
$\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (тетрагональная, пр.гр. $I4/mmm$) $x = 0$								
298	5.461(2)	8.8	-	-	41.97(2)	13.8	1252	31.4
373	5.466(2)	9.2	-	-	42.01(2)	14	1255	32.4
473	5.471(2)	9.8	-	-	42.04(3)	14.2	1258	33.8
573	5.476(2)	10.4	-	-	42.11(3)	14.4	1263	35.2
673	5.482(2)	11.0	-	-	42.18(2)	14.6	1267	36.6
773	5.487(2)	11.6	-	-	42.27(3)	14.8	1273	38
873	5.495(2)	12.2	-	-	42.30(3)	15	1277	39.4
973	5.502(2)	12.8	-	-	42.38(3)	15.3	1283	40.8
1073	5.509(2)	13.4	-	-	42.45(3)	15.5	1288	42.2
1173	5.516(2)	13.9	-	-	42.49(3)	15.7	1293	43.5

Таким образом, для бинарной системы $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) впервые изучен изодиморфизм, а также рассчитаны коэффициенты теплового расширения. Установлено, что для твердых растворов в интервале значений x от 0 до 0.5 происходит образование тетрагональной модификации. Для твердых растворов указанного состава характерно релаксационно-подобное сегнетоэлектрическое поведение, что подтверждается уменьшением анизотропии их теплового расширения. При увеличении атомов Ca в составе твердых растворов образуются фазы Ауривиллиуса, описываемые ромбической сингонией. Твердые растворы при x от 0.75 до 1 демонстрируют классическое сегнетоэлектрическое поведение.

III.2.2. Изодиморфизм в бинарной системе $\text{Vi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ - $\text{Vi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Соединение $\text{Vi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ имеет структуру фаз Ауривиллиуса с $m = 2$ и описывается пространственной группой $Pna2_1$ (ромбическая сингония, параметры элементарной ячейки: $a = 5.42 \text{ \AA}$, $b = 6.41 \text{ \AA}$, $c = 23.7 \text{ \AA}$ [100]). Структура $\text{Vi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ построена из последовательности блоков Vi_2O_2 и пакетов состава W_2O_7 . Пакет состоит из двух слоёв искаженных октаэдров WO_6 с вакансией в кубооктаэдрической позиции между ними. Методом высокотемпературной рентгенографии для данного соединения впервые определены температурные зависимости параметров элементарной ячейки и коэффициентов теплового расширения (табл. III.7). С увеличением температуры параметры элементарной ячейки монотонно увеличиваются (рис. III.19.).

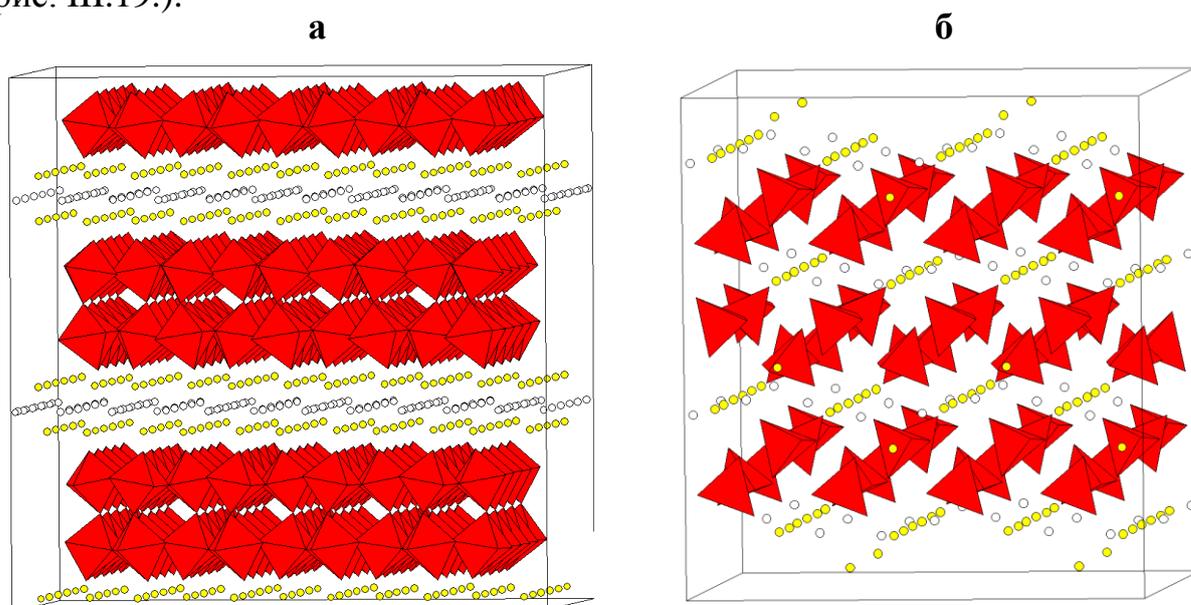


Рис. III.18. Кристаллические структуры фазы Ауривиллиуса $\text{Vi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ с $m = 2$ (а) и соединения $\text{Vi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (б)

$\text{Vi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ является химическим аналогом указанному ранее соединению, однако существенно отличается по структуре. Согласно работе [101] соединение $\text{Vi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ имеет моноклинную сингонию (пр. гр. $P2_1/n$, параметры элементарной ячейки: $a = 11.972 \text{ \AA}$, $b = 10.813 \text{ \AA}$, $c = 11.899 \text{ \AA}$, $\beta = 90.13^\circ$). В структуре данного соединения располагаются цепочки Vi_3O_2 параллельно оси b . Атомы молибдена образуют разупорядоченные тетраэдры MoO_4 ,

связанные с атомами Вi, поэтому формула также может быть записана в виде $\text{Bi}(\text{Bi}_3\text{O}_2)(\text{MoO}_4)_4$.

Таблица III.7. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки и коэффициентов теплового расширения для соединения $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$

Т, К	$a, \text{Å}$	$\alpha_a \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$b, \text{Å}$	$\alpha_b \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$c, \text{Å}$	$\alpha_c \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$V, \text{Å}^3$	$\alpha_V \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$
$\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (ромбическая сингония, пр.гр. $Pna2_1$)								
298	5.441(6)	14.5	5.418(5)	6.79	23.717(1)	0.45	699.2	21.7
373	5.443(5)	14.4	5.424(5)	8.19	23.723(1)	1.98	700.4	24.6
473	5.455(6)	14.4	5.429(5)	10.1	23.729(1)	4.02	702.7	28.4
573	5.461(5)	14.3	5.433(4)	11.9	23.743(1)	6.06	704.4	32.3
673	5.468(5)	14.2	5.441(5)	13.8	23.765(1)	8.09	707.1	36.1
773	5.476(5)	14.2	5.45 (4)	15.6	23.782(1)	10.1	709.8	39.9
873	5.488(5)	14.1	5.456(4)	17.4	23.797(1)	12.1	712.5	43.7
973	5.491(5)	14.1	5.465(4)	19.3	23.828(1)	14.2	715.1	47.5
1073	5.5(6)	14	5.481(5)	21.1	23.883(1)	16.2	719.9	51.2

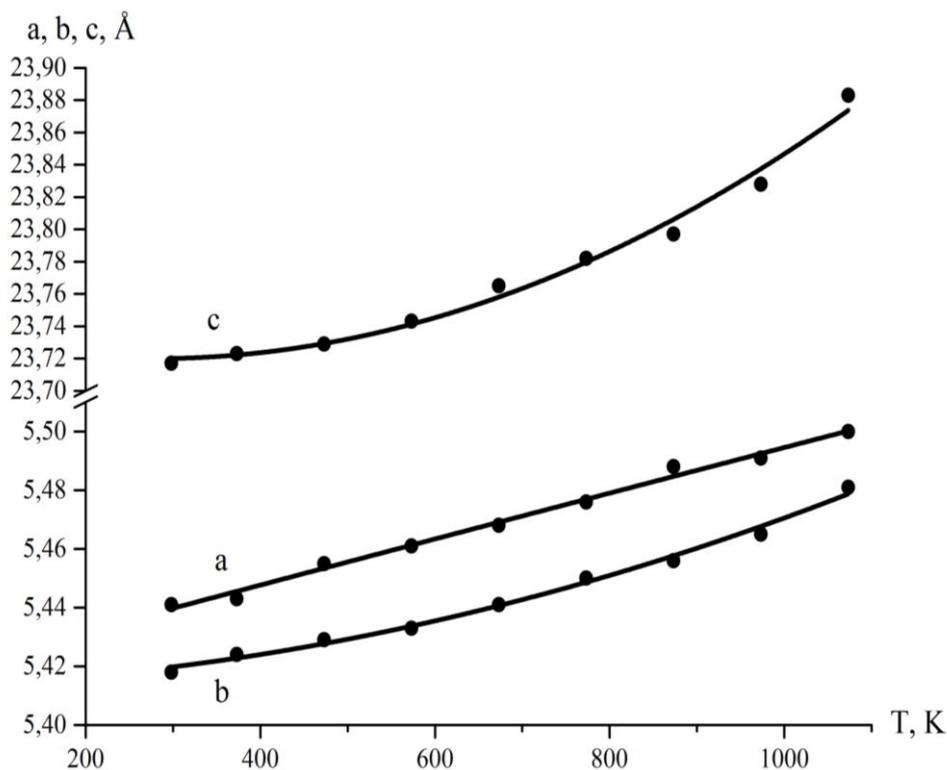


Рис. III.19. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$

С целью выявления границ образования структурного типа фаз Ауривиллиуса методом высокотемпературного твердофазного синтеза были впервые получены твердые растворы состава $\text{Bi}_2\text{W}_{2x}\text{Mo}_{2-2x}\text{O}_9$ (где x – мольная доля компонента $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$, $x = 0.25, 0.5$). Для указанной системы изучен катионный изодиморфизм. Сравнивая рентгенограммы полученных твердых растворов, можно сделать вывод о том, что при $x > 0.25$ происходит образование моноклинной структуры (рис. III.20).

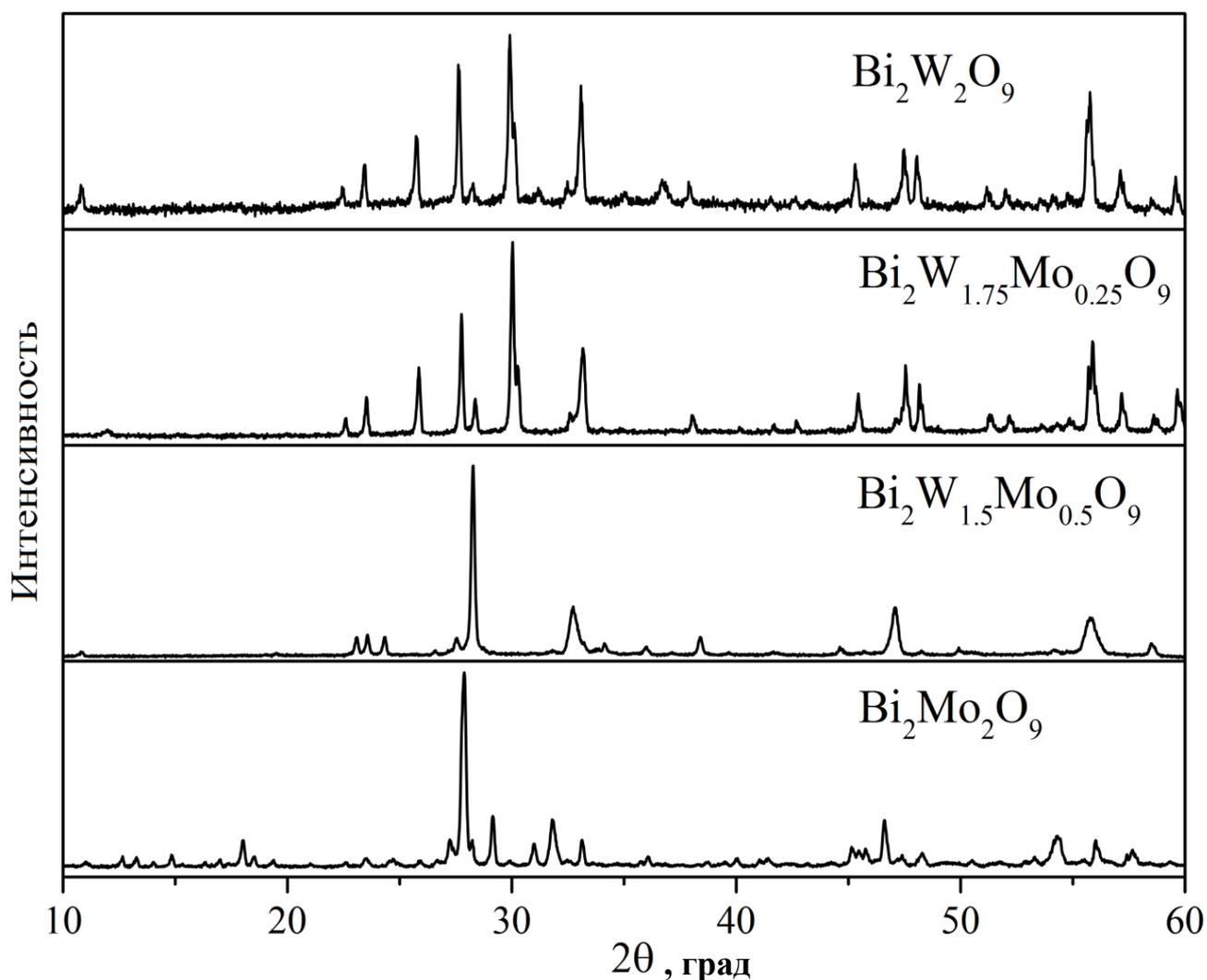


Рис. III.20. Рентгенограммы бинарной системы $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучена термическая устойчивость всех четырех полученных соединений (рис. III.21). Для фазы Ауривиллиуса $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ на кривой наблюдается единственный эндотермический эффект при 1174 К, соответствующий плавлению, что хорошо согласуется с литературными данными [102]. Измерение диэлектрических свойств в работе [103] показало, что для данного соединения не свойственно сегнетоэлектрическое поведение. Соединение $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ при нагревании до плавления претерпевает фазовый переход при температуре 932 К. В работе [104] подтверждено, что данный эффект соответствует образованию вторичной фазы $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ при нагревании свыше 923 К. На кривых ДТА для всех молибденсодержащих твердых растворов этот эффект воспроизводится в узком интервале температур. Для

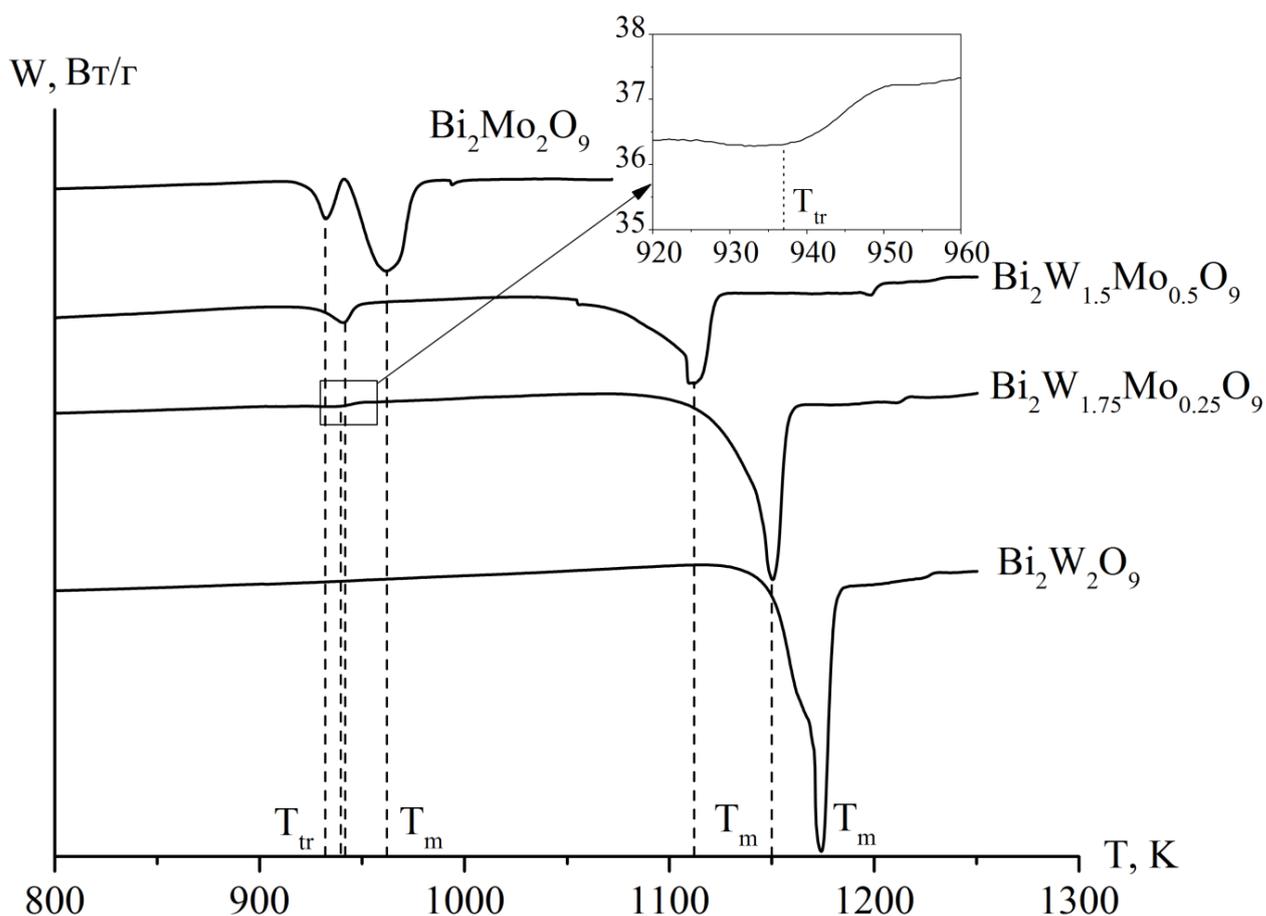


Рис. III.21. Кривые ДТА для бинарной системы $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

соединения $\text{Bi}_2\text{W}_{1.75}\text{Mo}_{0.75}\text{O}_9$ эндоэффект слабо выражен, что подтверждает присутствие атомов молибдена в структуре.

Таблица III.8. Фазовые превращения в системе $\text{Bi}_2\text{W}_{2x}\text{Mo}_{2-2x}\text{O}_9$

Соединение	T_{tr} , К	T_m , К
$\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$	-	1174
$\text{Bi}_2\text{W}_{1.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_9$	939	1150
$\text{Bi}_2\text{W}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_9$	941	1112
$\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	932	900

Таким образом, для системы твердых растворов $\text{Bi}_2\text{W}_{2x}\text{Mo}_{2-2x}\text{O}_9$ (где x – мольная доля компонента $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$, $x = 0.25, 0.5$) изучен изодиморфизм. Для соединения $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ впервые изучены температурные зависимости параметров элементарной ячейки, а также рассчитаны коэффициенты теплового расширения. Обнаруженные эндоэффекты на кривых ДТА полученных твердых растворов соответствуют образованию примесной фазы $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Установлено, что твердые растворы при $x > 0.25$ имеют строение, отличающееся от структуры фаз Ауривиллиуса. При увеличении мольных долей молибдена наблюдается тенденция к уменьшению температур плавления в ряду полученных соединений.

III.3. Термодинамические исследования некоторых фаз Ауривиллиуса

Многочисленные исследования слоистых перовскитоподобных соединений, в том числе фаз Ауривиллиуса, в большей мере посвящены изучению их сегнетоэлектрических свойств. Однако сведения о стандартных термодинамических характеристиках фаз Ауривиллиуса в литературе практически отсутствуют на момент проведения диссертационного исследования.

Изучение термодинамических свойств необходимо для количественного описания процессов, происходящих с участием фаз Ауривиллиуса, а также прогнозирования условий синтеза в промышленных масштабах. В связи с этим, в работе впервые изучены температурные зависимости изобарной теплоемкости, рассчитаны термодинамические функции, также проведен анализ полученных результатов для двух фаз Ауривиллиуса $\text{Vi}_3\text{NbTiO}_9$ ($m = 2$) и $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m = 3$). По полученным данным были рассчитаны стандартные термодинамические функций: теплоемкость $C_p^\circ(T)$, энтальпия $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, энтропия $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ и функция Гиббса $G^\circ(T) - G^\circ(0)$ в температурном интервале $0 - 340$ К, а также стандартные энтропии образования для изучаемых веществ.

Экспериментальные значения C_p° были установлены с помощью уравнений (1),(2) и (3) методом наименьших квадратов и полиномами. Соответствующие коэффициенты (А, В, С и т.д.) подбирались с помощью специальных компьютерных программ.

$$C_p^\circ = A_1 + B_1 \cdot (T/30) + C_1 \cdot (T/30)^2 + D_1 \cdot (T/30)^3 + E_1 \cdot (T/30)^4 + F_1 \cdot (T/30)^5 + G_1 \cdot (T/30)^6 + H_1 \cdot (T/30)^7 + I_1 \cdot (T/30)^8 + J_1 \cdot (T/30)^9 + K_1 \cdot (T/30)^{10} \quad (1)$$

$$C_p^\circ = A_2 + B_2 \cdot \ln(T/30) + C_2 \cdot \ln^2(T/30) + D_2 \cdot \ln^3(T/30) + E_2 \cdot \ln^4(T/30) + F_2 \cdot \ln^5(T/30) + G_2 \cdot \ln^6(T/30) + H_2 \cdot \ln^7(T/30) + I_2 \cdot \ln^8(T/30) + J_2 \cdot \ln^9(T/30) + K_2 \cdot \ln^{10}(T/30) + L_2 \cdot \ln^{11}(T/30) + M_2 \cdot \ln^{12}(T/30) + N_2 \cdot \ln^{13}(T/30) \quad (2)$$

$$\ln C_p^\circ = A_2 + B_2 \cdot \ln(T/30) + C_2 \cdot \ln^2(T/30) + D_2 \cdot \ln^3(T/30) + E_2 \cdot \ln^4(T/30) + F_2 \cdot \ln^5(T/30) + G_2 \cdot \ln^6(T/30) + H_2 \cdot \ln^7(T/30) + I_2 \cdot \ln^8(T/30) + J_2 \cdot \ln^9(T/30) + K_2 \cdot \ln^{10}(T/30) + L_2 \cdot \ln^{11}(T/30) + M_2 \cdot \ln^{12}(T/30) + N_2 \cdot \ln^{13}(T/30) \quad (3)$$

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек C_p° от сглаженной кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало $\pm 0.15\%$ в интервале $T = (6-30)K$, $\pm 0.075\%$ при $T = (25-150)K$, $\pm 0.15\%$ в области $T = (130-350)K$ и $\pm 0.5\%$ в интервале $T = (370-650)K$.

Методика расчета стандартных термодинамических функций подробно описана в работе [106]. Расчет $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ проводился с помощью численного интегрирования кривых $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно. Функция Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ оценивалась исходя из значений энтальпии и энтропии исследуемого вещества при соответствующей температуре.

Измерения проводили методом прецизионной адиабатической вакуумной калориметрией на установке БКТ-3.0 в интервале температур от 0 до 346 К. Полученные значения теплоемкости, а также рассчитанные термодинамические величины образцов Vi_3NbTiO_9 и $Vi_4Ti_3O_{12}$, приведены в таблицах III.9 и III.11. Для расчета стандартных энтропий образования Vi_3NbTiO_9 и $Vi_4Ti_3O_{12}$ использовали значения абсолютных энтропий соответствующих простых веществ (табл. III.13).

Из экспериментальных значений C_p° в интервале температур 25-50 К оценивали значение величины фрактальной размерности D для изучаемого соединения. Согласно фрактальной теории теплоемкости [107], D – наиболее важный параметр, определяющий гетеродинамический характер структуры вещества. Для твердых веществ цепочечной структуры отношение C_p° к T при более низких значениях температуры пропорционально T^1 , для слоистой структуры – T^2 , для пространственной структуры – T^3 . Во фрактальной теории теплоёмкости экспонента значения T обозначается D и соответственно принимает значения 1, 2 и 3. Величину D называют фрактальной размерностью. Нами определена D из уравнения (4):

$$C_v = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\theta_{\max})^D, \quad (4)$$

где N – количество атомов на формульную единицу, k – константа Больцмана, $\gamma(D+1)$ – γ -функция, $\zeta(D+1)$ – ζ -функция Рейманна и θ_{max} – характеристическая температура.

Для конкретного вещества уравнение (4) можно записать в виде:

$$C_v = A \cdot (T/\theta_{max})^D \quad (5),$$

тогда $\ln C_v = A + D \cdot \ln T$.

Согласно работе [106], D можно оценить из экспериментальных значений температурной зависимости теплоёмкости в интервале 20-50 К. Т.к. $C_v \approx C_p^\circ$ при $T < 50$ К, то значения D определяют по наклону соответствующих прямолинейных участков графика $\ln C_v = f(\ln T)$.

Было установлено, что в диапазоне 25-50 К для соединения $Vi_4Ti_3O_{12}$ $D=1.6$, $\theta_{max} = 237.0$ К. С полученными значениями D и θ_{max} уравнение (4) воспроизводит экспериментальные значения в диапазоне температур с упомянутой выше погрешностью $\pm 0.36\%$. Значение величины D указывает на цепно-слоистую структуру соединения $Vi_4Ti_3O_{12}$. Для фазы Vi_3NbTiO_9 величина фрактальной размерности несколько меньше и составляет 1.5 ($\theta_{max} = 269.0$ К), что указывает на менее выраженный характер слоистой структуры.

Температурные зависимости теплоёмкости и сглаженные кривые $C_p^\circ = f(T)$ изучаемых соединений представлены на рисунках III.22 и III.23. В изучаемом температурном интервале теплоёмкость вещества $Vi_4Ti_3O_{12}$ постепенно увеличивается с ростом температуры и не проявляет каких-либо эффектов. Для соединения Vi_3NbTiO_9 на температурной зависимости теплоёмкости при температуре 227 К наблюдается эндотермический эффект, соответствующий фазовому переходу. Теплоёмкость данного соединения до фазового перехода монотонно увеличивается и не проявляет каких-либо аномалий, однако в интервале температур от 210 до 223 К демонстрирует аномальное поведение. Температура данного перехода для изучаемого соединения определена по максимальному значению

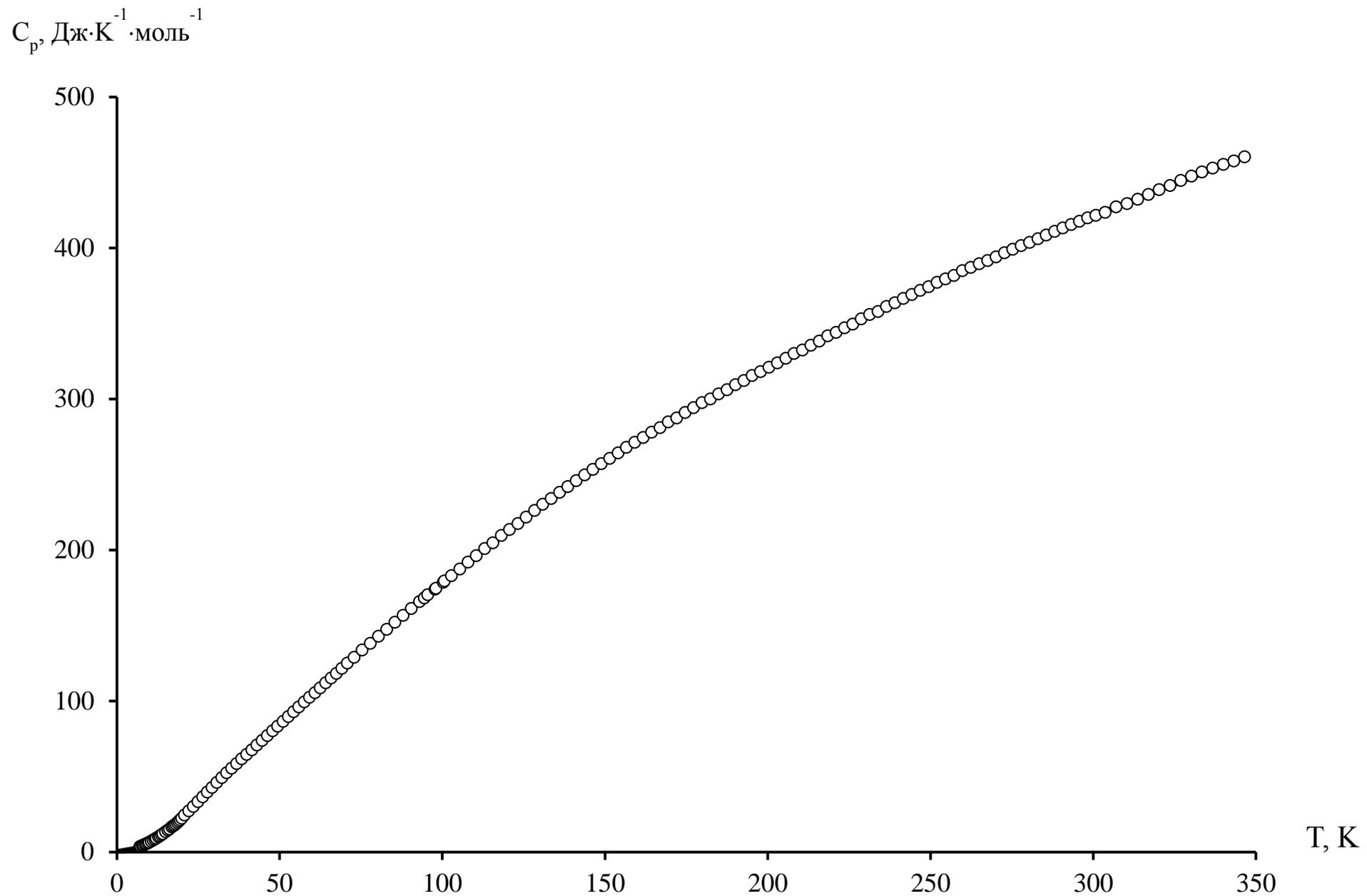


Рис. III.22. Температурная зависимость теплоемкости для соединения $\text{V}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

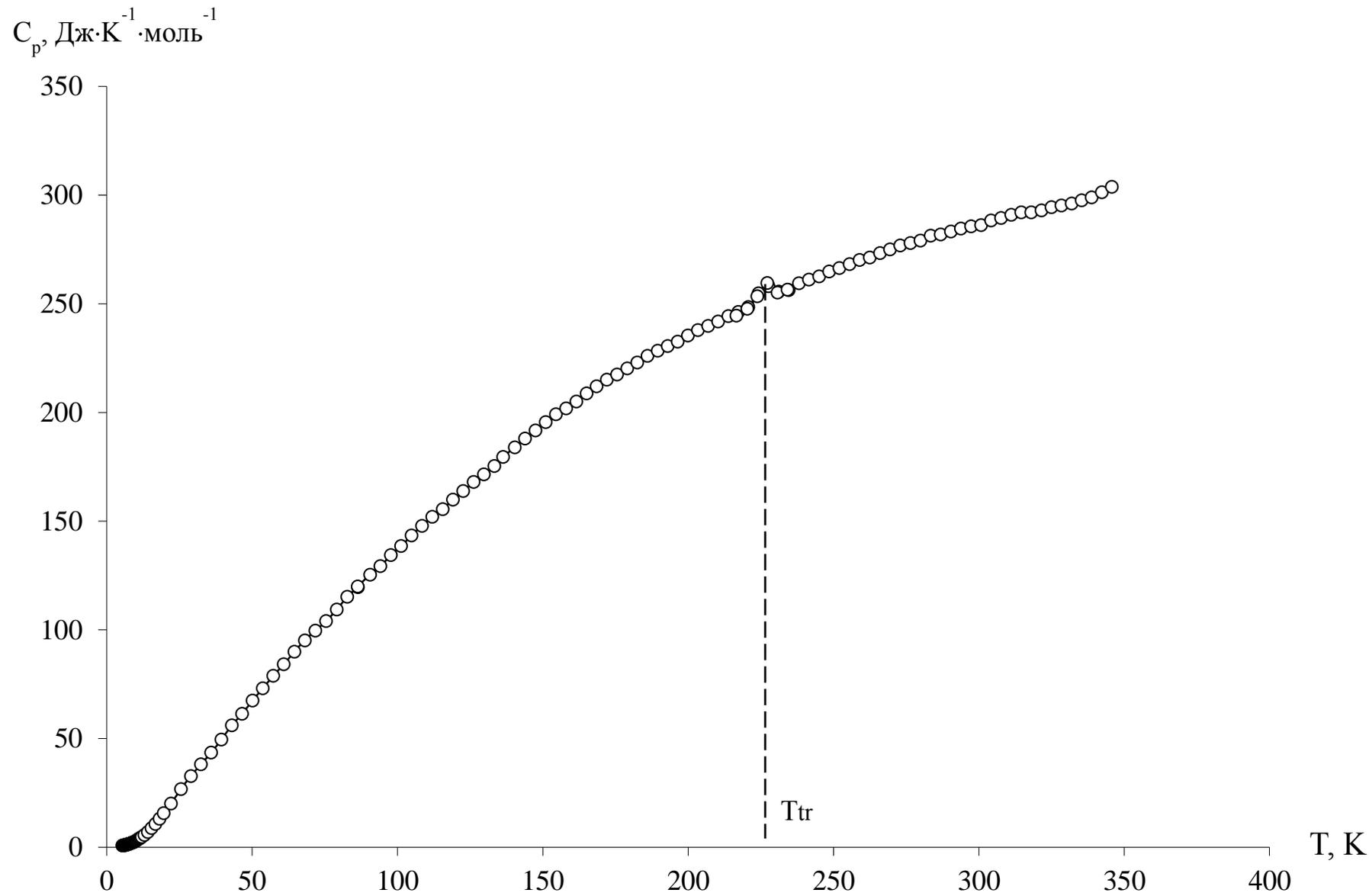


Рис. III.23. Температурная зависимость теплоемкости для соединения $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$

теплоёмкости в области перехода. Природа обнаруженного перехода окончательно не выяснена, однако для многих сегнетоэлектриков характерны фазовые переходы в низкотемпературной области. Энтальпия фазового перехода была рассчитана как разность интегралов по кривым кажущейся и интерполяционной теплоёмкостей вещества $C_p^\circ = f(T)$ в интервале аномалии. Энтропию вычисляли аналогичным способом по кривым $C_p^\circ = f(\ln T)$ [105]. Температура, энтальпия и энтропия фазового перехода приведены в таблице III.13.

Таблица III.9. Термодинамические функции кристаллического $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$;

$$M = 911.7722 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}, p^\circ = 0.1 \text{ МПа}$$

T (К)	$C_p^\circ(T)$ (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (кДж·моль ⁻¹)	$S^\circ(T)$ (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ (кДж·моль ⁻¹)
0	0	0	0	0
5	0.520	0.0007	0.1754	0.0002
10	2.561	0.007	1.041	0.0027
15	8.207	0.035	3.279	0.0139
20	16.42	0.096	6.696	0.0382
25	25.77	0.201	11.38	0.0830
30	34.25	0.352	16.83	0.1532
35	42.35	0.543	22.72	0.2519
40	50.59	0.776	28.91	0.3808
45	58.93	1.049	35.35	0.5414
50	67.20	1.365	41.99	0.7348
60	83.04	2.117	55.66	1.223
70	97.41	3.020	69.56	1.849
80	109.3	4.056	83.38	2.614
90	124.3	5.215	97.00	3.515
100	137.3	6.525	110.8	4.555
110	149.4	7.959	124.5	5.731
120	160.9	9.511	138.0	7.043
130	172.2	11.18	151.3	8.490
140	183.5	12.95	164.4	10.07
150	194.3	14.84	177.5	11.78
160	204.2	16.84	190.3	13.62
170	213.1	18.92	203.0	15.58
180	221.1	21.10	215.4	17.68

Таблица III.9. *продолжение*

T (К)	$C_p^\circ(T)$ (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (кДж·моль ⁻¹)	$S^\circ(T)$ (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ (кДж·моль ⁻¹)
190	228.6	23.35	227.6	19.89
200	235.5	25.67	239.5	22.23
210	241.8	28.05	251.1	24.68
220	248.1	30.50	262.5	27.25
230	257.1	33.04	273.8	29.93
240	259.9	35.62	284.7	32.72
250	265.6	38.24	295.5	35.62
260	270.6	40.93	306.0	38.63
270	275.1	43.66	316.3	41.74
273.15	276.5	44.52	319.5	42.74
280	279.3	46.43	326.4	44.96
290	283.2	49.24	336.2	48.27
298.15	286.2	51.56	344.1	51.04
300	286.9	52.09	345.9	51.68
310	290.1	54.98	355.4	55.19
320	292.9	57.89	364.6	58.79
330	295.7	60.84	373.7	62.48
340	299.8	63.81	382.6	66.26

Таблица III.10. Коэффициенты в сглаживающих полиномах для V_3NbTiO_9

T (К)	5-86	83-220	234-340
Тип полинома	3	1	1
A / J	3.533570166 / -1.161016406	10330.71686	83843.31808
B / K	1.426476311 / 6.240977380	-17952.15993	-54870.94048
C / L	-0.479463180 / 0.532675646	13458.18236	14932.70695
D / M	1.256719249 / -3.185048533	-5645.113725	-2158.287384
E / N	-1.177229260 / -0.515351429	1453.001096	174.8270075
F / O	-2.494271868 / 0.730321531	-235.1727747	-7.526560693
G / P	4.277394126 / 0.223055433	23.39343814	0.134555664
H / Q	2.418166634	-1.308885991	
I	-6.918517759	0.031571212	

Таблица III.11. Термодинамические функции кристаллического $\text{V}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; $M = 1171.515 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, $p^0 = 0.1 \text{ МПа}$

$T \text{ (К)}$	$C_p^\circ(T)$ (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (кДж·моль ⁻¹)	$S^\circ(T)$ (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ (кДж·моль ⁻¹)
0	0	0	0	0
5	1.832	0.0032	0.9619	0.00157
10	6.372	0.0228	3.488	0.01208
15	13.27	0.0709	7.297	0.0386
20	22.43	0.1587	12.28	0.0870
25	33.29	0.2979	18.45	0.1634
30	44.29	0.4920	25.50	0.2730
35	54.80	0.7400	33.13	0.4194
40	64.78	0.1039	41.10	0.6049
45	74.51	1.387	49.29	0.8308
50	84.23	1.784	57.64	1.098
60	103.8	2.724	74.73	1.760
70	123.2	3.860	92.20	2.594
80	142.0	5.186	109.9	3.604
90	160.2	6.697	127.7	4.792
100	178.0	8.389	145.5	6.158
110	195.5	10.26	163.2	7.701
120	212.4	12.30	181.0	9.422
130	228.6	14.50	198.6	11.32
140	244.0	16.87	216.1	13.39
150	258.5	19.38	233.5	15.64
160	272.1	22.03	250.6	18.06
170	285.0	24.82	267.5	20.65
180	297.3	27.73	284.1	23.41
190	309.2	30.76	300.5	26.34
200	320.7	33.91	316.7	29.42
210	332.0	37.18	332.6	32.67
220	343.1	40.55	348.3	36.07
230	353.9	44.04	363.8	39.63
240	364.5	47.63	379.1	43.35
250	374.8	51.33	394.2	47.21
260	384.6	55.12	409.1	51.23
270	394.2	59.02	423.8	55.39
273.15	397.1	60.26	428.3	56.74

Таблица III.11. *продолжение*

T (К)	$C_p^\circ(T)$ (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (кДж·моль ⁻¹)	$S^\circ(T)$ (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ (кДж·моль ⁻¹)
280	403.4	63.01	438.3	59.71
290	412.3	67.08	452.6	64.16
298.15	419.4	70.47	464.1	67.89
300	421.0	71.25	466.7	68.76
310	429.6	75.50	480.6	73.49
320	438.2	79.84	494.4	78.37
330	446.7	84.27	508.0	83.38
340	455.2	88.78	521.5	88.53
346	460.2	91.52	529.5	91.68

Таблица III.12. Коэффициенты в сглаживающих полиномах для $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

T (К)	10-30	21-346
Тип полинома	1	2
A / H	-3077.55301 / -578940.180	3.79077379 / -8.17451683
B / I	46061.6914 / 1403198.10	1.46366760 / 17.1864846
C / J	-294418.904 / -825311.032	-0.558354072 / -16.8129445
D / K	1042994.11 / 174507.130	0.059611395 / 9.31312689
E / L	-2200119.15	0.441530165 / -3.00663053
F / M	2686842.37	0.804927908 / 0.529217814
G / N	-1451692.55	-0.022092694 / -0.039360306

Таблица III.13. Термодинамические величины изучаемых соединений

Соединение	T_{tr} , К	$\Delta_{tr}H^\circ$, Дж/моль	$\Delta_{tr}S^\circ$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta_f S^\circ$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
$\text{Vi}_3\text{NbTiO}_9$	227±1	31.66±0.04	0.146±0.005	- 817.0± 0.8
$\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	—	—	—	- 1086.6 ± 0.8

Таким образом, в работе впервые изучены температурные зависимости изобарной теплоемкости, рассчитаны термодинамические функции, также проведен анализ полученных результатов для двух фаз Ауривиллиуса $\text{Vi}_3\text{NbTiO}_9$ ($m = 2$) и $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m = 3$). Для соединения $\text{Vi}_3\text{NbTiO}_9$ обнаружен низкотемпературный фазовый переход при 227 К.

III.4. Спектроскопические исследования фаз Ауривиллиуса

Возникновение сегнетоэлектрических свойств и спонтанной поляризации для фаз Ауривиллиуса связано с наличием в их структуре нескольких взаимосвязанных типов смещения атомов. Методами ИК- и КР-спектроскопии были изучены 6 соединений при комнатной температуре для выявления возможных структурных изменений, приводящих к фазовому переходу. Для решения этой задачи, а также сравнительного анализа колебательных свойств, объектами исследования были выбраны полученные соединения различного состава с последовательным увеличением количества октаэдров в пакете от 1 до 4.

Полученные КР- и ИК-спектры изучаемых соединений представлены на рисунках III.24а и III.24б. В таблицах III.14 и III.15 приведены волновые числа наблюдаемых мод вместе с отнесением полос. Близкие по положению и относительной интенсивности наблюдаемые полосы указывают на функциональное и структурное подобие фаз Ауривиллиуса. В спектрах изучаемых соединений можно выделить три характерные области:

- 1) $820-740\text{ см}^{-1}$ – область, где наблюдаются две или три интенсивные полосы характерные для октаэдров (соответствуют симметричным и ассиметричным колебаниям апикальных и экваториальных атомов кислорода в октаэдрах MO_6);
- 2) $600 - 200\text{ см}^{-1}$ – область полос средней интенсивности и деформационных колебаний октаэдров пакета MO_6 и блоков $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$;
- 3) $200 - 10\text{ см}^{-1}$ – область частот, соответствующих трансляционным движениям атомов, находящихся в кубооктаэдрических позициях, а также атомов, формирующих октаэдры, т.к. структура данных соединений имеет слоистый характер, трансляционные движения могут рассматриваться, как движения пакетов и блоков. Для фаз Ауривиллиуса расчеты показывают наличие неустойчивой моды низкой интенсивности E_u , включающей главным образом движения в плоскости блоков относительно пакетов. Эта

особенность свойственна всем фазам Ауривиллиуса. Мода была названа модой «жесткого слоя» [108], т.к. в слоистых кристаллах, содержащих более одного слоя в элементарной ячейке, из-за возникновения низкочастотных оптических фононов слои движутся целиком.

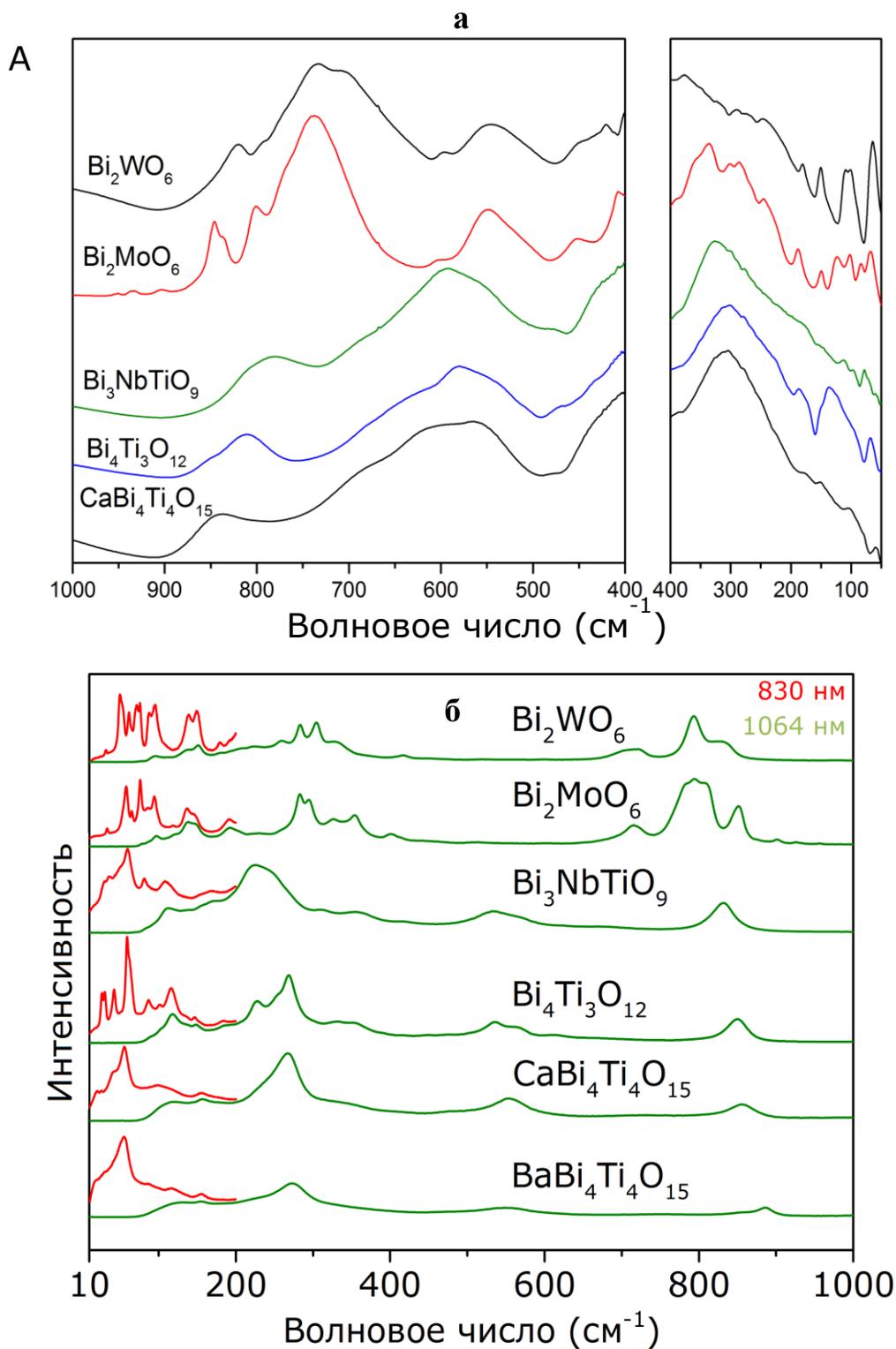


Рис. III.24. ИК-спектры средней (левая панель) и дальней (правая панель) ИК-областей (а) и КР-спектры (б) изучаемых соединений

Как упоминалось ранее, соединения Bi_2MoO_6 и Bi_2WO_6 с $m = 1$ имеют одинаковую структуру, которая описывается пространственной группой $Rca2_1$. Согласно колебательным правилам отбора можно предсказать число мод $26A_1+27A_2+26B_1+26B_2$ [109-112]. Моды A_1 , B_1 и B_2 активны как в ИК-, так и в КР-, и только мода активна A_2 в КР-спектре. В работе проведены измерения поляризованного ИК- и КР-спектров для монокристаллов соединения Bi_2WO_6 [109], поэтому его колебательные свойства хорошо известны. Более того, на основе этих исследований был проведен расчет динамики кристаллической решетки, а также исходя из теоретических расчетов, было предложено отнесение полос [109,110]. Наши результаты показывают, что ИК- и КР-спектры изучаемых соединений очень схожи с теми, что упомянуты в литературе. Полосы при частотах 819-825 и выше 704-766 см^{-1} относим к асимметричным валентным модам октаэдров WO_6 , включающих колебания апикальных и экваториальных атомов кислорода, соответственно [109,110]. При частоте 793 см^{-1} усиление полосы в КР- и ослабление в ИК-областях обусловлено симметричными валентными колебаниями. Полосы в области 209-599 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям октаэдров WO_6 пакета, вызванными колебаниями слоёв $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ блока. Эти моды сильно связаны между собой. Согласно расчетам, для мод в диапазоне 339-455 см^{-1} большой вклад имеют деформационные колебания Bi-O , в то время как моды 221-325 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям MoO_6 . Остальные полосы ниже 200 см^{-1} могут быть отнесены главным образом к трансляционным колебаниям ионов вольфрама и висмута. Стоит добавить, что изучение Bi_2WO_6 под высоким давлением показало, что полоса при 60 см^{-1} соответствует мягкой моде [113]. КР- и ИК-спектры Bi_2MoO_6 этого соединения очень похожи на спектры Bi_2WO_6 . С учетом данного подобия была рассчитана динамика решетки и выполнено присвоение мод в работах [112, 113]. Это отнесение приводится в таблице III.14. Необходимо отметить, что расчеты динамики кристаллической решетки показали, что трансляционные моды ниже 85 см^{-1}

могут быть описаны как движение целых слоев, т.е. они могут быть отнесены к так называемым модам «неподвижного слоя» [114]. Нами также обнаружена мода в КР-области при 33 см^{-1} , о чем не сообщалось ранее, т.к. экспериментальный предел составлял 40 см^{-1} [114].

Элементарная ячейка структуры $\text{V}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ описывается пространственной группой $B2cb$ ($Aba2$) и содержит 4 формульных единицы. Правила отбора предсказывают, что атомы титана, висмута и кислорода должны способствовать следующим модам $4A_1+4A_2+5B_1+5B_2$, $6A_1+6A_2+6B_1+6B_2$ и $18A_1+18A_2+18B_1+18B_2$, соответственно. КР-спектр данного образца хорошо согласуется с литературными данными [115-118]. В соответствии с имеющимися в литературе данными КР-спектров чистого и допированного соединения $\text{V}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, полосы выше 530 см^{-1} могут быть отнесены к валентным модам октаэдров группы TiO_6 [115-117]. Полосы в области $200\text{-}500 \text{ см}^{-1}$ обычно присваиваются деформационным колебаниям TiO_6 [115-117], но на основе ранее упомянутых расчетов динамики решетки соединений V_2WO_6 и V_2MoO_6 , очевидно, что некоторые из них должны вносить значительный вклад в деформационные колебания слоев V_2O_2 . Остальные полосы ниже 200 см^{-1} соответствуют трансляционному движению ионов титана и висмута [115-118]. Стоит отметить, что мода при самом низком волновом числе представляет собой мягкую моду, которая исчезает при фазовом переходе [118]. Также показано, что полоса около 60 см^{-1} соответствует моде «жесткого слоя» [116].

Фаза Ауривиллиуса $\text{CaV}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ с $m = 4$ кристаллизуется в пространственной группе $A2_1am$. Элементарная ячейка также содержит 4 формульных единицы. Правила отбора предсказывают, что атомы титана, атомы висмута в блоке V_2O_2 , V/Ca расположенные в кубоктаэдрических позициях пакета и атомы кислорода должны вносить вклад в следующие моды $6A_1+6A_2+6B_1+6B_2$, $3A_1+3A_2+3B_1+3B_2$, $5A_1+4A_2+4B_1+5B_2$ и $23A_1+22A_2+22B_1+23B_2$, соответственно. Данный КР-спектр представлен в работах [116,119] и спектр средней области ИК опубликован в работе [120].

В литературе нет сведений о дальнем ИК-спектре. Полученные нами ИК- и КР-спектры средней области волновых чисел очень похожи на те, что описаны в литературе [116,119,120]. Следовательно, что соотнесение полос проводим аналогично представленным в литературе сведениям (см. таблицу Ш.15).

Соединение $\text{Vi}_3\text{NbTiO}_9$ с $m = 2$ кристаллизуется в пространственной группе $A2_1am$. Пространственная группа содержит 4 формульных единицы; согласно правилам отбора Ti/Nb , Vi в блоке Vi_2O_2 , Vi в кубооктаэдрических позициях и атомы кислорода должны соответствовать следующим модам: $3A_1+3A_2+3B_1+3B_2$, $3A_1+3A_2+3B_1+3B_2$, $2A_1+1A_2+1B_1+2B_2$ и $14A_1+13A_2+13B_1+14B_2$. Полученный нами КР-спектр данного соединения схож со спектром, представленным в работах [121] и [122]. Отнесение полос КР-спектра проводим аналогичным образом. Однако, так же, как в случае соединения $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, предполагаем, что моды в интервале частот $200\text{-}500\text{ см}^{-1}$ обусловлены деформационными колебаниями Vi_2O_2 групп. Хотя данные ИК-спектроскопии для указанного соединения отсутствуют в литературе, отнесение полос этих групп проводили в сравнении с данными ИК для Vi_2WO_6 , Vi_2MoO_6 и $\text{CaVi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$.

КР- и ИК-спектры изучаемых соединений демонстрируют несколько особенностей. Во-первых, следуя правилам отбора, число КР- и ИК-активных мод должно увеличиваться с ростом m (числом октаэдров в пакете). Однако полученные нами данные КР- и ИК- показывают, что спектры соединений Vi_2WO_6 и Vi_2MoO_6 содержат больше полос, чем спектры соединений $\text{Vi}_3\text{NbTiO}_9$, $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{CaVi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. Эта разница может быть связана с уширением полос для последних соединений из-за разупорядочения и/или присутствия катионов Vi^{3+} в перовскитоподобных пакетах. В результате такого уширения, многие полосы со схожими волновыми числами не разрешаются в спектре поликристаллического образца. Во-вторых, КР-спектры соединений Vi_2WO_6 и Vi_2MoO_6 в области

500-600 cm^{-1} показывают полосы слабой интенсивности, а в ИК области - полосы средней интенсивности. Эти полосы очень слабые в КР-спектре, т.к. они соответствуют неактивным модам тетрагональной фазы, что делает их слабо-активными в ромбической фазе при комнатной температуре [122]. В противоположность этому поведению, полосы средней интенсивности КР-спектра наблюдаются в этом же диапазоне волновых чисел для соединений $\text{Vi}_3\text{NbTiO}_9$, $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{CaVi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. Значительная интенсивность этих полос в КР-спектре может быть связана с разупорядоченно-индуцированным ослаблением правил отбора, вызванным разупорядочением, и с тем фактом, что эти моды также КР-активны в тетрагональной фазе. В-третьих, КР-полосы, обнаруженные ниже 150 cm^{-1} , существенно уже тех, что наблюдаются при больших значениях волновых чисел (рис. III.24б). Подобное поведение указывает на небольшой ангармонизм этих мод. Это также доказывает, что эти моды менее чувствительны к существующему в пакетах. Скорее всего, это связано с тем, что многие из этих мод оказывают существенный вклад в смещение блоков относительно пакетов.

Существенное влияние на вид полос ниже 150 cm^{-1} оказывает радиус атома, находящегося в кубооктаэдрической позиции пакета. Для последних двух соединений наблюдается уширение всех полос, т.к. ионы Са и Ва входят как в состав блока, так и пакета. Присутствие крупного атома в структуре снижает подвижность полиэдров, что приводит к уширению полос и снижению их относительной интенсивности. С ростом радиуса атома в положении кубооктаэдрической позиции пакета наблюдается некоторое смещение полос в сторону больших значений волновых чисел.

Таблица III.14. Отнесение полос в КР и ИК спектрах для соединений Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6

Bi_2WO_6		Bi_2MoO_6		отнесение
КР	ИК	КР	ИК	
825ср	819сл	851с	846ср,	$\nu_{\text{as}}(\text{MO}_6)$
793с	794оч.сл	808с, 794с	801сл	$\nu_{\text{s}}(\text{MO}_6)$
		783с	770пл	
	766пл			$\nu_{\text{as}}(\text{MO}_6)$
722ср	731с	715ср	739с	
706ср	704с			
599оч.сл	597сл	603оч.сл	597сл	$\delta(\text{MO}_6)$
520оч.сл	544ср	514сл	548ср,	
448оч.сл	449сл		452ср	$\delta(\text{Bi}_2\text{O}_2)$
416сл	420ср			$\delta(\text{MO}_6)$
		400сл	408ср	$\delta(\text{Bi}_2\text{O}_2)$
370оч.сл	378ср	354ср	358пл	
328ср	320сл	327ср	334с	
305с	290ср	294с	300ср	$\delta(\text{MO}_6)$
284с	274ср	282с	285ср	
259ср	243ср	258оч.сл	245сл	
223сл, 209сл		230сл		
193пл, 179сл	181сл	201пл, 193ср	188сл	$\Gamma'(\text{Bi})$
151ср, 138ср	150сл	146ср, 137ср	150сл	$\Gamma'(\text{Bi}), \Gamma'(\text{M})$
	108ср	118оч.сл	123ср	
95ср, 89ср	102ср	95ср, 86сл	101ср	
76ср, 71ср		76с	83ср	
62ср	64ср	66сл	68ср	мода «жесткого слоя»
53пл, 50ср		53пл, 58с		
32сл		33сл		мягкая мода

Таблица III.15. Отнесение полос в КР и ИК спектрах для соединений $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

$\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$		$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$		$\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$		отнесение
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	
832ср		851ср	844пл	859ср	839ср	$\nu_s(\text{MO}_6)$
	780ср		811ср			$\nu_{as}(\text{MO}_6)$
680сл	686ср			732сл	679пл	
		613сл	618пл		617с	
565ср	595с	558ср	582с	553ср	564с	
532ср	560пл	537ср	543пл			
	480оч.с		470оч.сл	480сл	478оч.сл	
416сл						
356сл		356сл				
306оч.с	306с	332сл	303с	337сл	328с	
245пл		270с		267с		
		253пл		237пл		
225с		227ср				
168сл	177сл	187сл	185сл		177пл	$\Gamma'(\text{Bi}), \Gamma'(\text{M})$ и $\Gamma'(\text{Ca})$
153пл	150сл	147сл	149пл	155сл		
		134сл	137ср			
109ср	102сл	117ср		100ср	112оч.сл	
		10сл	97пл		95оч.сл	
81пл		87сл				
		62пл	67сл		77сл	
60с	58сл	59с		55с		мода «жесткого слоя»
50пл		42ср		42ср		$\Gamma'(\text{Bi})$
36сл				26сл		
30оч.сл		27ср		21сл		мягкая мода

III.5. Изучение кристаллической структуры соединения $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ при низких температурах

На момент проведения диссертационного исследования уже в литературе присутствовали публикации, посвященные изучению структуры данного соединения. В настоящей работе впервые проведено уточнение структуры методом Ритвельда при низких температурах (173 и 273 К) и при нагревании (373, 473 К). Как уже было отмечено, несмотря на многочисленные исследования в этой области, механизм фазового перехода окончательно не установлен. Целью данного исследования являлось выявление основных структурных изменений в сегнетоэлектрической модификации, которые в дальнейшем приводят к фазовому переходу.

Структуру соединения $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с $m = 3$ (Рис. III.25) уточняли в пр. гр. $Fm\bar{3}m$ методом полнопрофильного рентгеновского анализа. В качестве

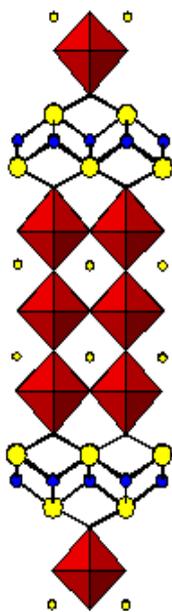


Рис. III.25. Структура соединения $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с $m = 3$

исходной модели использовали координаты атомов структуры этого же соединения, впервые расшифрованного Ауривиллиусом. Условия съемки и основные данные по уточнению структуры приведены в табл. III.16.

Перовскитоподобный пакет структуры $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ состоит из трёх слоев октаэдров TiO_6 , в пустотах между которыми находятся ионы Vi^{3+} (Vi1). Блоки $[\text{Vi}_2\text{O}_2]^{2+}$ представляют собой квадратные пирамиды, в вершинах которых расположены атомы Vi2. В таблице III.18.

приведены межатомные расстояния в кристаллической структуре $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Длины связей в октаэдрах Ti-O варьируются в диапазоне от 1.66 до 2.27 Å. Необходимо отметить, что октаэдры, образованные атомами Ti2, наиболее искажены. Совместное использование рентгеновских методов в зависимости от температуры и дифференциального термического анализа

позволяют выявить некоторые особенности поведения структуры, происходящие в соединении при нагревании. Исследование показало, что наиболее «подвижными» атомами являются атомы кислорода O3, O4, O5 в пакетах и Bi2 в блоках. Смещения этих атомов показаны стрелками на рис. Ш.26. Наиболее значительные смещения атомов обнаружены для атомов кислорода во внешнем октаэдре пакетов. Атомы висмута в блоках

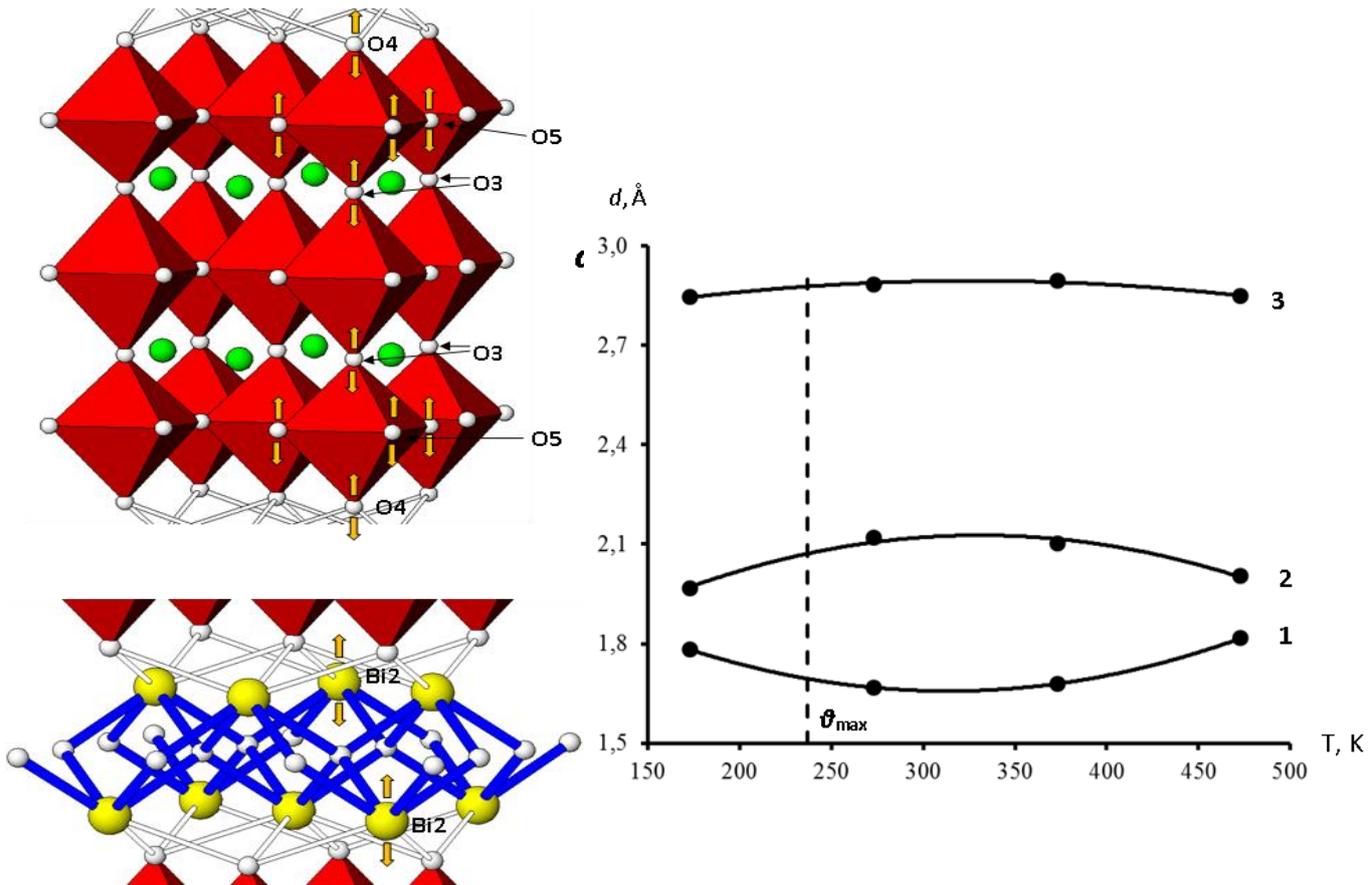


Рис. Ш.26. Слева направо: направления атомных смещений и температурные зависимости длин связей в кристаллической структуре $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (1—Ti2–O4; 2—Ti2–O3; 3—Bi2–O4)

смещаются существенно меньше. Все движения атомов происходят вдоль кристаллографической оси c . Следует отметить, что направление атомных смещений существенно зависит от температуры. Искажения октаэдров в пакете наблюдаются при приближении к характеристической температуре Дебая. В противоположность этому, при более высоких температурах

происходит выравнивание длин связей в октаэдрах. Этот процесс ведет к повышению симметрии структуры и фазовому переходу.

Таблица III.16. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры $\text{V}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Температура, К	173	273	373	473
Пр. гр.	Fmmm	Fmmm	Fmmm	Fmmm
Z	4	4	4	4
Интервал углов 2θ , °	10-120	10-120	10-120	10-120
a, Å	5.40255 (11)	5.40256 (15)	5.41098 (10)	5.41620 (10)
b, Å	5.44174 (11)	5.44065 (15)	5.44785 (10)	5.45167 (10)
c, Å	32.7837 (7)	32.7929 (9)	32.8501 (7)	32.8820 (7)
V, Å ³	963.82 (3)	963.90 (5)	968.36 (3)	970.92 (3)
Число отражений	556	550	544	546
Число уточняемых параметров:	33	33	33	33
Структурные	13	13	13	13
Другие	20	20	20	20
Факторы R_{wp} ; R_p , %	5.59; 4.01	5.19; 3.76	5.71; 4.17	5.85; 4.25
$R_{wp} = \{(\sum w_i [y_{i\text{эксп}} - y_{i\text{расч}}]^2 / (\sum w_i [y_{i\text{эксп}}]^2))\}^{1/2}; R_p = (\sum y_{i\text{эксп}} - y_{i\text{расч}}) / (\sum y_{i\text{эксп}}).$				

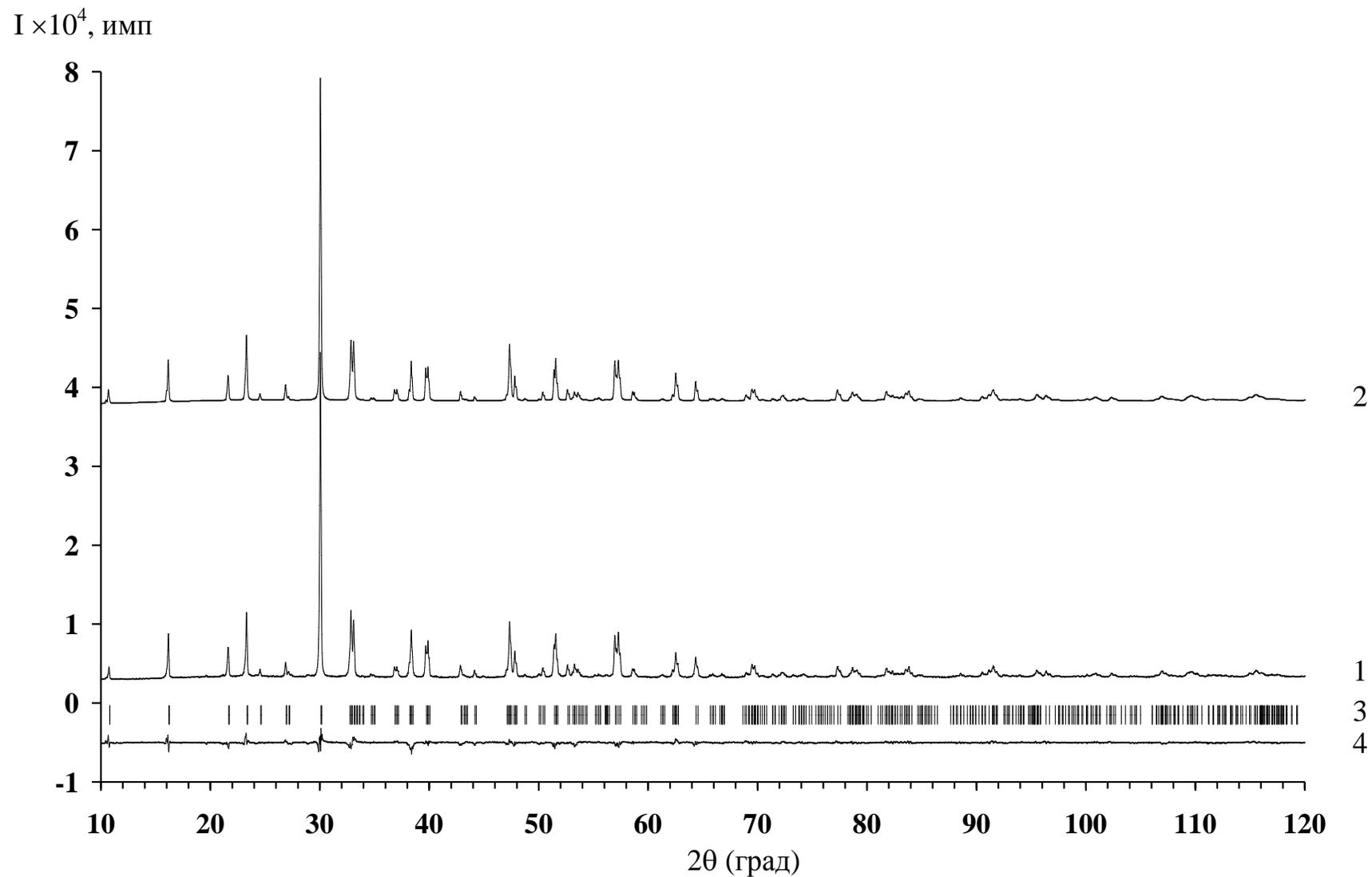


Рис. III.27. Экспериментальные (1), вычисленные (2), разностные (4), дифрактограммы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Положения брэгговских рефлексов (3)

Таблица III.17. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре соединения $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Температура, К		173				273		373		473	
Атом	Позиция	x	y	z	B (\AA^2)						
Bi1	8i	0	0	0.06698(5)	0.05(3)	0.06703(5)	0.05(3)	0.06707(5)	0.31(3)	0.06706(5)	0.56(3)
Bi2	8i	0	0	0.21106(5)	0.05(3)	0.21083(5)	0.05(3)	0.21100(5)	0.31(3)	0.21098(5)	0.56(3)
Ti1	4b	0	0	0.5	1.6(3)	0.5	2.0(4)	0.5	1.7(3)	0.5	2.0(3)
Ti2	8i	0	0	0.3697(3)	3.5(2)	0.3701(3)	2.2(2)	0.3708(2)	2.2(2)	0.3703(2)	2.2(2)
O1	8e	0.25	0.25	0	3.3(3)	0	3.0(3)	0	3.5(2)	0	3.6(2)
O2	8f	0.25	0.25	0.25	3.3(3)	0.25	3.0(3)	0.25	3.5(2)	0.25	3.6(2)
O3	8i	0	0	0.4297(9)	3.3(3)	0.4347(8)	3.0(3)	0.4348(7)	3.5(2)	0.4312(8)	3.6(2)
O4	8i	0	0	0.3154(8)	3.3(3)	0.3192(8)	3.0(3)	0.3197(7)	3.5(2)	0.3150(8)	3.6(2)
O5	16j	0.25	0.25	0.1230(5)	3.3(3)	0.1222(5)	3.0(3)	0.1192(5)	3.5(2)	0.1190(5)	3.6(2)

Таблица III.18. Межатомные расстояния в структуре соединения $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Связь	d (Å)	Связь	d (Å)
T=173K			
Bi1 – O5 (×4)	2.656 (11)	Ti1 – O1 (×4)	1.9170 (1)
Bi1 – O3 (×2)	2.7035 (12)	Ti1 – O3 (×2)	2.305 (30)
Bi1 – O3 (×2)	2.7230 (12)	Ti2 – O4 (×1)	1.782 (27)
Bi1 – O1 (×4)	2.915 (1)	Ti2 – O5 (×4)	1.932 (3)
Bi2 – O2 (×4)	2.303 (1)	Ti2 – O3 (×1)	1.967 (29)
Bi2 – O4 (×2)	2.837 (8)		
Bi2 – O4 (×2)	2.856 (8)		
T=273K			
Bi1 – O5 (×4)	2.635 (11)	Ti1 – O1 (×4)	1.9168 (1)
Bi1 – O3 (×2)	2.7019 (5)	Ti1 – O3 (×2)	2.142 (25)
Bi1 – O3 (×2)	2.7209 (5)	Ti2 – O4 (×1)	1.668 (26)
Bi1 – O1 (×4)	2.916 (1)	Ti2 – O5 (×4)	1.934 (3)
Bi2 – O2 (×4)	2.307 (1)	Ti2 – O3 (×1)	2.119 (25)
Bi2 – O4 (×2)	2.875 (9)		
Bi2 – O4 (×2)	2.893 (9)		
T=373K			
Bi1 – O5 (×4)	2.572 (11)	Ti1 – O1 (×4)	1.9196 (1)
Bi1 – O3 (×2)	2.7062 (5)	Ti1 – O3 (×2)	2.142 (23)
Bi1 – O3 (×2)	2.7246 (5)	Ti2 – O4 (×1)	1.679 (25)
Bi1 – O1 (×4)	2.922 (1)	Ti2 – O5 (×4)	1.948 (3)
Bi2 – O2 (×4)	2.308 (1)	Ti2 – O3 (×1)	2.103 (23)
Bi2 – O4 (×2)	2.887 (9)		
Bi2 – O4 (×2)	2.904 (9)		
T=473K			
Bi1 – O5 (×4)	2.570 (11)	Ti1 – O1 (×4)	1.9212 (1)
Bi1 – O3 (×2)	2.7087 (5)	Ti1 – O3 (×2)	2.261 (26)
Bi1 – O3 (×2)	2.7264 (5)	Ti2 – O4 (×1)	1.817 (25)
Bi1 – O1 (×4)	2.925 (1)	Ti2 – O5 (×4)	1.954 (4)
Bi2 – O2 (×4)	2.310 (1)	Ti2 – O3 (×1)	2.005 (25)
Bi2 – O4 (×2)	2.840 (8)		
Bi2 – O4 (×2)	2.857 (8)		

Таким образом, предложена модель термических деформаций. Исходя из вышесказанного, можно заключить, что симметризация октаэдров в пакетах изучаемых соединений является главной причиной фазового перехода из сегнетоэлектрической модификации в параэлектрическую фазу.

Заключение

Фазы Ауривиллиуса – это висмутсодержащие слоистые пероскитоподобные соединения, впервые описанные К. Ауривиллиусом. Химический состав данных соединений описывается общей формулой $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$, где m может принимать значения от 1 до 9. Позицию А обычно занимают атомы в степенях окисления +1, +2, +3, а в качестве В обычно выступают переходные элементы с октаэдрической координацией ($KЧ_B = 6$). Структура фаз Ауривиллиуса построена последовательно чередующихся из пакетов и блоков. Пакет состоит из m слоев анионных октаэдров и при $m \rightarrow \infty$ подобен классическому кубическому перовскиту. Блок можно рассматривать как фрагмент структуры кубического BiF_3 .

В данной диссертационной работе была проведена модификация методик синтеза фаз Ауривиллиуса состава $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$ ($A = Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Bi^{3+}, B = Ti^{4+}, Cr^{3+}, Nb^{5+}, W^{6+}, Mo^{6+}$). Кроме того, получены фазы Ауривиллиуса с различным числом перовскитных слоев в соседних блоках, последовательно чередующихся в структуре (далее фазы Ауривиллиуса с полуцелочисленным значением m). Тогда общая формула принимает следующий вид – $[Bi_2O_2]^{2+}[A_{k-1}B_kO_{3k+1}]^{2-}[Bi_2O_2]^{2+}[A'_{n-1}B'_nO_{3n+1}]^{2-}$, где k и n – число октаэдрических слоев в соседних блоках; $m = (k+n)/2$. Всего синтезировано 17 соединений, 3 из них получены впервые.

Фазы указанного состава получали, используя три метода синтеза. В качестве основного метода получения применяли высокотемпературный твердофазный синтез. Реакционную смесь в необходимом стехиометрическом соотношении помещали в фарфоровый тигель и прокаливали для отжига карбонатов и нитратов при температуре 773 К. Для получения однородной смеси навески тщательно перетирали в агатовой ступке в течение 10 минут. Далее синтез проводили следующим образом: образцы соединений с m от 1 до 4 получали в интервале температур от 973 К до 1173 К, фазы с m , большим 5, получали при 1273-1373 К.

Некоторые представители фаз Ауривиллиуса являются фотокатализаторами реакций разложения различных вредных загрязнителей, таких как формальдегид. Известно, что наночастицы данных соединений способны формировать структуры с большой удельной площадью поверхности, за счет которой повышается их адсорбционная способность. В связи с этим в работе был адаптирован гидротермальный метод получения наночастиц соединения Bi_2WO_6 . Получение наноразмерных структур было косвенно установлено по уширению пиков рентгенограммы, а затем подтверждено с помощью электронного растрового микроскопа. Установлено, что в кислой среде формируются нанопластинки, в нейтральной среде – наночастицы формируют шарообразные структуры, а в щелочной же среде образование наночастиц не обнаружено.

Для получения ранее неизвестных соединений использовали высокотемпературные твердофазные ионообменные реакции. Данный метод известен как «мягкая химия», представляющий собой модификацию существующей структуры для образования новой фазы, сохраняющей многие структурные особенности прекурсора. Используя принципы «мягкой химии», можно синтезировать множество метастабильных продуктов со структурами, которые не формируются с помощью классических твердофазных реакций. Методом ионообменных реакций из фаз Диона-Якобсона, путем введения висмутирующего агента, получены ранее неизвестные фазы Ауривиллиуса состава $\text{PbBiNdNb}_2\text{O}_9$ и $\text{PbBiLa}_2\text{Nb}_2\text{TiO}_{12}$. В большинстве составов фаз Ауривиллиуса присутствует висмут. Считается, что структура стабильна благодаря неподеленной электронной паре иона Bi^{3+} . Аналогичное строение электронного уровня имеют катионы Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} или Te^{4+} , следовательно, они могут замещать висмут в блоке. Метод «мягкой химии» позволяет проводить замещение висмута на ион свинца в блоке, что невозможно осуществить классическими методами синтеза.

Для определения состава, строения, физико-химических и термодинамических свойств использовали следующие методы исследования:

1. Рентгенографические методы: высокотемпературная и низкотемпературная рентгенография, порошковая рентгенография и полнопрофильный рентгеновский анализ;
2. Калориметрические методы: дифференциальная сканирующая калориметрия и адиабатическая вакуумная калориметрия.
3. Спектроскопические: ИК- и КР-спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ;
4. Микроскопические методы: электронная растровая микроскопия.

Элементный состав кристаллических соединений определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа. Фазовую индивидуальность и уточнение структуры полученных соединений осуществляли методом порошковой рентгенографии.

Основу научного и практического интереса фаз Ауривиллиуса составляет фазовый переход из сегнетоэлектрического состояния неполярную параэлектрическую фазу. Данный переход для изучаемых соединений соответствует температуре Кюри и является фазовым переходом II рода. Его так же можно назвать переходом условно I рода, т.к. имеет место скачок в поляризации и структурных параметрах и имеется скрытая теплота перехода.

Для большинства фаз Ауривиллиуса неполярная фаза имеет тетрагональную сингонию и относится к пространственной группе $I4/mmm$. В сегнетоэлектрической фазе решетка этих соединений становится ромбической.

Изучение термической устойчивости и фазовых переходов для 17 полученных соединений проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Однако данный метод применим не для всех представителей данного семейства, т.к. энтальпия фазового перехода очень незначительна, поэтому в данной работе также использовался метод высокотемпературной рентгенографии. По полученным результатам

исследований, можно заключить, что фазовые переходы в фазах Ауривиллиуса можно разделить на две группы:

- 1) обратимые переходы II рода, т.е. “классическое” сегнетоэлектрическое поведение;
- 2) медленно обратимые переходы II рода, которым соответствует релаксационно-подобное поведение.

Для большинства соединений характерно классическое сегнетоэлектрическое поведение. Для монослойных фаз Ауривиллиуса характерен богатый полиморфизм. Соединение $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11} = (\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{VO}_{3.5}\square_{0.5})$ в зависимости от температуры может существовать в трех модификациях: моноклинной (α), ромбической (β) и тетрагональной (γ). Фазы Bi_2MoO_6 и Bi_2WO_6 имеют одну особенность: после точки Кюри они претерпевают необратимый фазовый переход. Установлено, вследствие меньшей жесткости структуры, происходит необратимая перестройка в цеолитоподобную моноклинную структуру. Фазовые переходы до температуры Кюри также обнаружены для фаз с полуцелочисленным значением m . Методом высокотемпературной рентгенографии для соединений $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ с $m = 2.5$ и $\text{CaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ с $m = 3.5$ обнаружено два фазовых перехода. Сначала происходит переход между двумя сегнетоэлектрическими фазами – ромбической в тетрагональную, а второй соответствует температуре Кюри. Необходимо отметить, что в структуре данных соединений пакеты с различным значением m при нагревании ведут себя как индивидуальные фазы: сначала фазовый переход претерпевает пакет с $m = 3$, затем пакет с $m = 2$. Об этом свидетельствует практически полное соответствие температуры первого фазового перехода для фаз с полуцелочисленным значением m с температурой Кюри для соединения $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m = 3$).

В изучаемых соединениях температура Кюри существенно зависит от размера атома, находящегося кубоктаэдрических позициях: чем больше атом, тем ниже температура Кюри. Из данной закономерности исключены соединения, содержащие свинец в блоке, т.к. различия атомов в блоке

снижает устойчивость полярной фазы при нагревании. В случае, если кубооктаэдрическую позицию занимают такие крупные атомы как Ва, часть их входит в состав блока $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$. Это приводит к релаксационно-подобному поведению и размытию фазового перехода, что затрудняет возможность его регистрации. Ва-содержащие фазы характеризуются близкими значениями слоевых параметров элементарной ячейки, поэтому их структура описывается псевдотетрагональной сингонией. Для изучаемых нами соединений наблюдается тенденция уменьшения температур плавления с увеличением количества октаэдров в пакете. В работе выявлена закономерность уменьшения термической устойчивости с ростом m . Катион-дефицитное соединение $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ с $m = 2$ имеет структуру фаз Ауривиллиуса, в то время как структура его аналога $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ состоит из слоев пирамид, образованных атомами Мо. Для системы твердых растворов $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ также изучен изодиморфизм для определения границ образования структурного типа фаз Ауривиллиуса. Для индивидуальных соединений фазовые превращения не обнаружены. Исследование показано, что при $x > 0.25$ в системе твердых растворов $\text{Bi}_2\text{W}_{2x}\text{Mo}_{2-2x}\text{O}_9$ (x – мольная доля компонента $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) образование фаз Ауривиллиуса не происходит. Установлено, что температура плавления полученных соединений уменьшается с увеличением мольных долей Мо.

Совместно с лабораторией термохимии НИИ химии впервые изучены температурные зависимости изобарной теплоемкости для двух фаз Ауривиллиуса с $m = 2$ ($\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$) и $m = 3$ ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$). Для фазы с $m = 3$ не обнаружены фазовые переходы в низкотемпературной области. На кривой теплоёмкости соединения с $m = 2$ при температуре 227 К наблюдается фазовый переход неизвестной природы. По полученным величинам абсолютных энтропий веществ определили стандартную энтропию образования изученных соединений, а также стандартные термодинамические функции. Следует отметить, что величина фрактальной

размерности для соединения с $m = 2$ меньше, чем при m равном 3, что указывает на более выраженный характер слоистой структуры.

Совместно с Институтом низких температур в г. Вроцлав (Польша) проведены спектроскопические исследования. Методами ИК- и КР-спектроскопии изучено 6 соединений при комнатной температуре с целью получения более глубокого представления о колебательных свойствах. Кроме того, проведен фактор-групповой анализ всех колебаний. В качестве объектов исследования были выбраны фазы с последовательным увеличением количества октаэдров в пакете от 1 до 4 и различными атомами в кубооктаэдрических позициях пакета. КР- и ИК-спектры изучаемых соединений демонстрируют несколько особенностей. Во-первых, следуя правилам отбора, число КР- и ИК- активных мод должно расти с увеличением количества октаэдров в пакете. Однако полученные нами данные показывают, что спектры соединений с $m = 1$ содержат больше полос, чем спектры фаз с большим значением m . Эта разница может быть связана с уширением полос для последних соединений из-за разупорядочения и присутствия катионов висмута в перовскитоподобных пакетах. В результате этого уширения многие полосы со схожими волновыми числами не разрешаются в спектре поликристаллического образца. КР-полосы, обнаруженные ниже 150 см^{-1} , существенно уже тех, что наблюдаются при более высоких волновых числах. Подобное поведение указывает на незначительный ангармонизм этих мод. Это также доказывает, что эти они менее чувствительны к искажениям, существующим в пакетах. Установлено, что многие из этих мод оказывают существенный вклад в движения блоков относительно пакетов. При увеличении атома в кубооктаэдрической позиции положение полос смещается в сторону более высоких волновых чисел, уширение полос ниже 150 см^{-1} связано с присутствием Ва в составе блока.

Для соединения $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ было проведено уточнение структуры методом Ритвельда в интервале температур 173-473К. Для установления механизма атомных смещений в полярной фазе при нагревании предложена

модель термических деформаций. Исследование показало, что наиболее «подвижными» являются атомы кислорода во внешнем октаэдре пакета. Атомы висмута в блоках смещаются существенно меньше. Все движения происходят вдоль кристаллографической оси c . Следует отметить, что направление смещений существенно зависит от температуры. При приближении к температуре Дебая наблюдаются искажения октаэдров в пакете, а при более высоких температурах происходит выравнивание длин связей в октаэдрах. Определено, что данный процесс ведет к повышению симметрии структуры и фазовому переходу.

Выводы

1. Методом твердофазного синтеза синтезировано 17 фаз Ауривиллиуса различного состава, три из которых получены и идентифицированы впервые. С помощью ионообменных реакций впервые получены соединения состава $\text{PbBiNdNb}_2\text{O}_9$, $\text{PbBiLa}_2\text{Nb}_2\text{TiO}_{12}$, а с помощью твердофазной реакции синтезирована ранее неизвестная хромсодержащая фаза Ауривиллиуса $\text{Bi}_7\text{Cr}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$. Элементный и фазовый состав полученных соединений установлен на основании рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа. Для получения наночастиц соединения Bi_2WO_6 использовали гидротермальный синтез.

2. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и терморентгенографии были изучены термическая устойчивость и фазовые переходы для всех полученных соединений. Для 11 соединений впервые получены температурные зависимости параметров элементарной ячейки и определены коэффициенты теплового расширения. Установлена зависимость температур Кюри от состава соединений: чем меньше атом в кубооктаэдрической позиции пакета, тем выше температура Кюри.

3. Методом полнопрофильного рентгеновского анализа изучена кристаллическая структура соединения $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ при различных температурах, на основании которой составлена модель термических деформаций.

4. Изучена изоморфная совместимость двух бинарных систем. Для системы твердых растворов $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ - $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ впервые проведено высокотемпературное исследование: определены границы существования ромбической модификации фаз Ауривиллиуса. В системе твердых растворов $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ изучен изодиморфизм, выявлены концентрационные границы образования слоистых соединений со структурой перовскита.

5. Методом адиабатической вакуумной калориметрии впервые для соединений $\text{V}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и V_3NbTiO_9 была измерена зависимость теплоемкости от температуры в интервале 0 – 346 К. Вычислены стандартные термодинамические функции: теплоемкость $C_p^\circ(T)$, энтальпия $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, энтропия $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ и функция Гиббса $G^\circ(T) - G^\circ(0)$, в температурном интервале 0 – 350 К, в том числе рассчитаны стандартные энтропии образования при 298.15 К изучаемых соединений.

Список использованной литературы

1. Davidson, M. W. Photomicrography in the geological sciences / M. Davidson, G. F. Lofgren // *Journal of Geological Education*. – 1991. – V. 39. – P.403-422.
2. Александров, К.С. Фазовые переходы в кристаллах галлоидных соединений ABX_3 / К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева// Новосибирск: Наука. – Сиб. отд-ние. – 1981. – с.264.
3. Александров, К. С. Перовскиты. Настоящее и будущее. (Многообразие прафаз, фазовые превращения, возможности синтеза новых соединений)/ К. С. Александров, Б. В. Безносиков . – Новосибирск: Издательство СО РАН. – 2004. – с.231.
4. Mitchel, R.H. Perovskites. Modern and ancient / R.H. Mitchel// Inc. Ontario, Canada, Almaz Press. –2002. – p. 318.
5. Александров, К. С. Иерархия перовскитоподобных кристаллов (Обзор) / К. С. Александров, Б. В. Безносиков // *Физика твердого тела*. – 1997. – Т.39, №5. – С.785-808.
6. Александров, К. С. Перовскитоподобные кристаллы / К. С. Александров, Б. В. Безносиков. – Новосибирск: Наука, Сиб. Предприятие РАН. – 1997. – с. 216.
7. Tokura, Y. New Classification Method for Layered Copper Oxide Compounds and Its Application to Design of New High- T_C Superconductors / Y. Tokura, T. Arima // *Japanese Journal Applied Physics*. – 1990. – V. 29. – №11 – P. 2388-2402.
8. Ruddlesden, S.N. New compounds of the K_2NiF_4 type / S.N. Ruddlesden, P. Popper // *Acta Crystallogr.* –1957. – V.10. – № 7. – P.538-539.
9. Bednorz, J.G. Possible high- T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system / J.G. Bednorz , K.A. Muller / *J. Phys. B. Condensed Matter*. – 1986. – V.64. – № 2. – P.189-193.
10. Le Flem, G. Relations between Structure and Physical properties in K_2NiF_4 -type Oxides / G. Le Flem, G. Demazeau, P. Hagenmuller // *J. Solid State Chem.* – 1982. – V.44. – № 1. – P.82-88.

11. Ganguly, P. Crystal chemistry and magnetic properties of layered metaloxides possessing the K_2NiF_4 or related structure / P. Ganguly, C.N.R. Rao // *J. Solid State Chem.* –1984. –V.53. – № 2. – P.193-216.
12. Buttrey, D. Magnetic properties quasi-two-dimensional La_2NiO_4 / D. Buttrey, J.M. Honig, C.N.R. Rao // *J. Solid State Chem.* – 1986. – V.64. – № 3. – P.287-295.
13. Fava, J. Les phases $SrLa_2Al_2O_7$ et. $SrGd_2Al_2O_7$ / J. Fava, G. Le Flem, // *Mat. Res. Bull.* – 1975. – V.10. – № 1. – P.75-80.
14. Battle, P.D. Layered Ruddlesden-Popper Manganese oxides: Synthesis and Cationic Ordering / P.D. Battle, M.A. Green, N.S. Laskey, J.E. Millburn, L. Murphy, M.J. Rosseinsky, S.P. Sullivan, J.F. Vente // *Chem. Mater.* 1997. – V. 9. – № 2. – P.552-559.
15. Battle, P.D. Synthesis, structure, and magnetic properties of $n = 2$ Ruddlesden-Popper manganites / P.D. Battle, M.J. Rosseinsky // *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* – 1999. –V.4. – P.163-170.
16. Dion, M. Nouvelles familles de phases $M^I M^{II}_2 Nb_3 O_{10}$ a feuillets «perovskites» / M. Dion, M. Ganne , M.Tournoux // *Materials Research Bulletin.* – 1981. – V.16. – № 11. – P.1429-1435.
17. Jacobson, A.J. Ion exchange of the layered perovskite $KCa_2Nb_3O_{10}$ by protons / A.J. Jacobson, J.T. Lewandowski, J.W. Johnson // *Journal of the Less-Common Metals.* –1986. – V.116. – № 1. – P.137-145.
18. Jacobson, A.J. Interlayer chemistry between thick transition-metal oxide layers: synthesis and intercalation reactions of $K[Ca_2Na_{n-3}Nb_nO_{3n+1}]$ / A.J. Jacobson, J.W. Johnson, J.T. Lewandowski, *Inorg. Chem.* –1985. – V.24. – № 2. – P. 3727-3729.
19. Aurivillius, B. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices: I. Structure Type of $CaBi_2B_2O_9$ / B. Aurivillius // *Arkiv. Kemi.* – 1949. – V.1. – № 54. – P. 463-480.
20. Смоленский, Г. А. Физика сегнетоэлектрических явлений/ В. А. Боков, В. А. Исупов, Н. Н. Крайник, Р. Е. Пасынков, Т. Д. Джафаров, М. Я Азбель, О. Б. , Н. М. Плакида и др. // *АН СССР, ФТИ им. А.Ф. Иоффе Л.:* – Наука. Ленинградское отделение – 1985. – с.395.

21. Смоленский, Г.А. К вопросу возникновения сегнетоэлектричества / Г.А. Смоленский, Н.В. Кожевников // ДАН СССР –1951. – Т. 76. – № 4. – С. 519-522.
22. Subbarao, E.C. A family of ferroelectric compounds / E.C. Subbarao // J.Phys.Chem.Solids. – 1962. – V.23. – P.665-676.
23. Subbarao, E.C. Crystal Chemistry of Mixed Bismuth Oxides with Layer-Type Structure / E.C. Subbarao // J. Am. Ceram. Soc. – 1962. – V.45. – № 4. – P.166-169.
24. Auciello, O. The physics of ferroelectric memories / O. Auciello, J. F. Scott, R. Ramesh // Phys. Today. – 1998. –V. 51. – № 7. – P.22-27.
25. Scott, J. F. Ferroelectric memories / J. F. Scott, C. A. P. de Araujo // Science. – 1989. V. 246. – № 49367. – P.1400-1405.
26. P. de Araujo, C. A. Fatigue-free ferroelectrics capacitors with platinum-electrides / C. A. P. de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott, J. F. Scott // Nature. – 1995. – V. 374. – №6523. – 627-629.
27. Ahn, C. H. Local, nonvolatile electronic writing of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}^{-3}$ / SrRuO_3 heterostructures / C. H. Ahn, T. Tybell, L. Antognazza, K. Char, R. H. Hammond, M. R. Beasley, O. Fisher, J. M. Triscone // Science. – 199. – V.276. – №5313. – P.1100-1103.
28. Фесенко, Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество / Е.Г.Фесенко // М. Атомиздат. – 1972. – с. 248.
29. Subbarao, E.C. Ferroelectric and antiferroelectric materials / E.C. Subbarao // Ferroelectrics. – 1973. – V.5. – №3-4. – P.267-280.
30. Thompson, J.G. Revised structure of $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ / J.G. Thompson, A.D. Rae, R.L. Withers, D.C. Craig // Acta Crystallographica B. – 1991. – V.47. – P.174-180.
31. Castro, A. An original oxide of antimony and tungsten related to Aurivillius phases / A. Castro, P. Millan // Materials Research Bulletin. – 1994. – V. 29. – №. 8. – p.871-879.

32. Ramirez, A. New Aurivillius-Related Phases in the Sb–(W, V)–O System: Structural Study and Properties / A. Ramirez, R. Enjalbert, J. M. Rojo, A. Castro // *Journal of solid state chemistry*. – 1997. – V.128. – №1. – P. 30-37.
33. Brixner, L.N. Refined Cell Parameters of the Ln_2WO_6 -Type Rare Earth Tungstates / L.N. Brixner, A.W. Sleight, C.M. Foris // *Journal of Solid state chemistry*. – 1973. – V.7. – №4. – P. 418-421.
34. Zemann, J. Die Kristallstruktur von Koechlinite, Bi_2MoO_6 / J. Zemann // *Heidelb. Beitr.Miner. Petrogr.* –1956. – V.5. – P.139-145.
35. Van den Elzen, A.F. Redetermination of the Structure of Bi_2MoO_6 , Koechlinite / A.F. van den Elzen, G.D. Rieck // *Acta Crystallographica section B-structural science*. – 1973. – V. 29. – №11. – P.2436-2438.
36. Voronkova, V.I. Refinement of Bi_2WO_6 and Bi_2MoO_6 polymorphism / V.I. Voronkova, E.P. Kharitonova, O.G. Rudnitskaya // *Journal of Alloys and Compounds*. –2009. – V.487. – №1-2. – P.274–279.
37. Zhang, L. Bi_2WO_6 micro/nano-structures: Synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications / L. Zhang, H. Wang, Zh. Chen, P. K. Wong, J. Liu // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – V. 106. – №.6 – P.1–13.
38. Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Cryst.* – 1976. – V. A.32. – № 5. – P.751-767.
39. Tellier, J. A comparative study of the Aurivillius phase ferroelectrics $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ and $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ / J.Tellier, Ph. Boullay, M. Manier, D. Mercurio // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2004. – V.177. — №.6 – P.1829–1837.
40. Nalini, G. Structure determination at room temperature and phase transition studies above T_c in $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (A=Ba, Sr or Pb) / G. Nalini, T. N. Guru Row // *Bul. Mater. Sci.* – 2002. – V.25. – №4. – P.275.
41. Ismunandar, Structural studies of five layer Aurivillius oxides: $\text{A}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (A=Ca, Sr, Ba and Pb) / Ismunandar, T. Kamiyama, A. Hoshikawa, Q. Zhou, B.J.

- Kennedy, Y. Kubota, K. Kato // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2004. – V.177. – P.4188–4196.
42. Резниченко, Л.А. О связи температуры Кюри с кристаллохимическими характеристиками ионов, входящих в Вi-содержащие соединения / Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Н.В. Дергунова // *Неорганические материалы*. – 1996. – Т.32. – №4. – С.474-481.
43. Takei, W.J. Preparation and properties of epitaxial films of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ / W.J. Takei, N.P. Formigoni, M.N. Francombe // *J. Appl. Phys.* – 1969. – V.15. – №5. – P.256-258.
44. Kijima, T. New low-temperature processing of metalorganic chemical vapor deposition- $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films using BiO_x buffer layer / T. Kijima, M. Ushikubo, H. Matsunaga // *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*. – 1999. – V.38. – №1A. – P.127-130 (1999).
45. Park, B.H. Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories / B.H. Park, B.S. Kang, S.D. Bu, T.W. Noh, J. Lee, W. Jo // *Nature*. – 1999. – V.401. – № 6754. – P. 682-684.
45. Chon, U. Layered perovskites with giant spontaneous polarizations for nonvolatile memories / U. Chon, H. M. Jang, M. G. Kim, C. H. Chang // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – V.89. – № 8. – P.08760.
46. Chon, U. Ferroelectric properties and crystal structure of praseodymium-modified bismuth titanate / U. Chon, J. S. Shim, and H. M. Jang // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V.93. – № 8. – P. 4769-4775
47. Knight, K.S. The Crystal Structure of Russellite; a Re-Determination Using Neutron Powder Diffraction of Synthetic Bi_2WO_6 / K.S. Knight // *Mineralogical Magazine*. – 1992. – V.56. – № 384. – P. 399-409.
48. Wolfe, R.W. Crystal structure of Bi_2WO_6 / R.W. Wolfe, R.E. Newnham, M.I. Kay // *Solid State Communications*. – 1969. – V.7. – № 24. – P. 1797-1801.
49. Mairesse, G. Crystal structure determination of α -, β - and γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ polymorphs. Part II: crystal structure of α - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ / G. Mairesse, P. Roussel, R.N.

Vannier, M. Anne, G. Nowogrocki // *Solid State Sciences*. – 2003. – V.5. – № 6. – P. 861–869.

50. Ismailzade, I. H. $\text{Bi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$ - A new one-layer perovskite-like ferroelectric / I. Ismailzade, H. J. Ravez // *Ferroelectrics*. – 1978. – V.21. – № 1-4. – P. 423-434.

51. Ismunandar. Cation disorder in the ferroelectric Aurivillius phase $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$: an anomalous dispersion X-ray diffraction study / Ismunandar, Brett A. Hunter, Brendan J. Kennedy // *Solid State Ionics*. – 1998. – V.112. – № 3-4. – P. 281–289.

52. Ismunandar. Structure of $\text{ABi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (A = Sr, Ba): refinement of powder neutron diffraction data / Ismunandar, Kennedy B.J., Gunawan, Marsongkohadi // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1996. – V.126. – № 1. – P. 135-141.

53. Ismailzade, I.G., The X-ray analysis of structure of some new segnettoelectrics with a layered structure. / I.G. Ismailzade // *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya*. – 1960. – V.24. – № 3. – P. 1198-1202.

54. Borg, S. Crystal structure of $\text{Bi}_{2.5}\text{Me}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (Me = Na, K): a powder neutron diffraction study / S. Borg, G. Svensson // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2001. – V.157. – № 1. – P. 160-165.

55. Adachi, M. Y. *Ferroelectrics and Related Substances: Oxides Part 1: Perovskite-type Oxides and LiNbO_3 Family*/ M. Y. Adachi, T. Akishige, K. Asahi, K. Gesi Deguchi, K. Hasebe, T. Hikita (auth.), Y. Shiozaki, E. Nakamura, T. Mitsui (eds.). – 2002. – p.1-2.

56. Marquart, R. Cation disorder in the ferroelectric oxides $\text{ABi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, A = Ca, Sr, Ba / R. Marquart, B.J. Kennedy, Y. Shimakawa // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2001. – V.160. – № 12. – P. 174-177.

57. Aurivillius, B. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices / B. Aurivillius, // *II. Ark. Kemi*. – 1949. – V. 1. – № 2. – P. 499–512.

58. Hervoche, C.H. A variable-temperature powder neutron diffraction study of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ / C.H. Hervoche, P. Lightfoot // *Chemistry of Materials*. – 1999. – V. 11. – № 11. – P. 3359-3364.

59. Трифонов, И.А. Синтез и сегнетоэлектрические свойства слоистых перовскитоподобных оксидов $\text{A}^{\text{II}}\text{Bi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$, ($\text{A}^{\text{II}}=\text{Sr}, \text{Pb}$) / И.А.Трифонов,

- Г.А. Гегузина, А.С. Комаров, Гагарина, В.Д. Комаров, А.В. Лейдерман, Е.Т. Шуваева, А.Т. Шуваев, Е.Г. Фесенко // Неорган. мат. – 2000. – №2. – С. 237-242.
60. Mandal, T.K. Heterovalent cation-substituted Aurivillius phases, $\text{Bi}_2\text{SrNaNb}_2\text{TaO}_{12}$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Nb}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Fe}, \text{Zn}$) / T.K. Mandal, T. Sivakumar, S. Augustine, J. Gopalakrishnan // Mater. Sci. and Eng. B. – 2005. – V.121. – № 1-2. P.112–119.
61. Subbarao, E.C. Crystal Chemistry of Mixed Bismuth Oxides with Layer-Type Structure / E.C. Subbarao // J. Am. Ceram. – 1962. – V. 45 – №4. – P. 166-169.
62. Hervoche, C.H. Structural behavior of the four-layer Aurivillius-phase ferroelectrics $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ and $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ / C.H. Hervoche, A. Snedden, R. Riggs, S.H. Kilcoyne, P. Manuel, P. Lightfoot // Journal of Solid State Chemistry. – 2002. – V.164. – № 2. – P.280-291.
63. Newnham, R.E. Cation ordering in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ / R.E. Newnham // Materials Research Bulletin. – 1967. – V.2. – № 3. – P.1041-1044.
64. Noguchi, Y. Ferroelectric polarization and piezoelectric properties of layer-structured $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ single crystals / Y. Noguchi, M. Suzuki, Y. Kitanaka, Sh. Teranishi // Appl. Phys. Lett. – 2008. V. 93. – № 3. – P. 032904
65. Giddings, A.T. Synthesis, structure and characterization of the Aurivillius phase $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{CrO}_{15}$ / A.T. Giddings, M.C. Stennett, D.P. Reid, E.E. McCabe, C. Greaves, N.C. Hyatt // Journal of Solid State Chemistry. – 2011. – V. 184. – № 2. – P. 252–263
66. Garcia-Guaderrama, M. Structural characterization of $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ obtained by molten salt synthesis / M. Garcia-Guaderrama, L. Fuentes-Montero, A. Rodriguez, L. Fuentes // Integrated ferroelectrics. – 2006. – V. 83. – P.41-47.
67. Ломанова, Н.А. О предельной толщине перовскитоподобного блока в фазах Ауривиллиуса в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ / Н. А. Ломанова, В. В. Гусаров // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2011. – Т. 2. – № 3. – С. 93–101.

68. Исмаилзаде, И.Г. Рентгенографические и электрические исследования системы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$ / И.Г. Исмаилзаде, В.И. Нестеренко, Ф.А. Миришли, П.Г. Рустамов // Кристаллография. – 1967. – Т.12. – С.468-473.
69. Snedden, A. Crystal structure of the "mixed-layer" Aurivillius phase $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ / A. Snedden, D.O. Charkin, V.A. Dolgikh, P. Lightfoot // Journal of Solid State Chemistry. – 2005. – V.178. – № 1. P.180-184.
70. Tahara, S. Characterization of $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ by refinement of neutron diffraction pattern, acid treatment and reaction of the acid-treated product with n-alkylamines / S.Tahara, A. Shimada, N. Kumada, Y. Suguhara // Journal of Solid State Chemistry. – 2007. – V.180. – № 9. – P. 2517-2524.
71. Boullay, P. Toward a unified approach to the crystal chemistry of Aurivillius-type compounds / P. Boullay, G. Trolliard, D. Mercurio, J.M. Perez-Mato, L. Elcoro // Journal of Solid State Chemistry. – 2002. – V.164. – № 2. – P.261-271.
72. Maalal, R. Dielectric Properties of the Mixed Aurivillius Phases $\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr, Ba and Pb}$) / R. Maalal, M. Manier, J. P. Mercurio // Journal of the European Ceramic Society. – 1995. – V.15. – № 11. – P.1135-1140.
73. Morozov, M. I. Synthesis of $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{M}_m\text{O}_{3m+3}$ compounds in the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$ system / M. I. Morozov, V. V. Gusarov // Inorganic Materials. – 2002. – V. 38. – № 7. – p.723–729.
74. Tellier, J. Crystal structure of the Aurivillius phases in the system $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-PbTiO}_3$ / J. Tellier, Ph. Boullay, D. Mercurio // Z. Kristallogr. – 2007. – V.222. – № 5. – P.234–243.
75. Patri, S.K. Studies of structural, dielectric and impedance properties of $\text{Bi}_9\text{Ti}_3\text{Fe}_5\text{O}_{27}$ ceramics / S.K. Patri, R.N.P. Choudhary, B.K. Samantaray // J. Electroceram. — 2008. — V. 20. — № 1-2. — P. 119-126.
76. Boullay, Ph. Structural Behaviour of the Mixed-Layer Aurivillius-Phase $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ / Ph. Boullay, D. Mercurio // Integrated Ferroelectrics. – 2004. – V.62. – P.149–154.

77. Rao, C. N. R. In *New Directions in Solid State Chemistry*, 2nd ed. / C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan // Cambridge University Press: Cambridge. – 1997. – P.568.
78. Kudo, A. H₂ or O₂ Evolution from Aqueous Solutions on Layered Oxide Photocatalysts Consisting of Bi³⁺ with 6s² Configuration and d⁰ Transition Metal Ions / A. Kudo, S. Hiji // *Chem Lett.* – 1999. – № 10. – P.1103-1104.
79. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ. / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М.: Изд-во МГУ. – 1976. – с. 184.
80. Rietveld, H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement / H.M. Rietveld // *Acta Crystallographica C.* – 1967. – V. 22. – P. 151-152.
81. Izumi, F. The Rietveld method. / F. Izumi, R.A, Young // Oxford university press. Ch. 13. – 1993.
82. Бубнова, Р.С. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. / Р.С. Бубнова, С.К. Филатов – СПб.: «Наука». – 2008. – с. 760.
83. Белоусов, Р.И. Алгоритм расчета тензора и построения фигур коэффициентов теплового расширения в кристаллах / Р.И. Белоусов, С.К. Филатов // *Физика и химия стекла.* – 2007. – Т. 33. – №3. – С. 377-382.
84. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии. Методы химического анализа: учеб. для вузов. / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. под ред. Ю.А. Золотова. – М.:Высш. шк. – 2002. – с. 494.
85. Лебедев, Б.В. Установка для измерения теплоемкости веществ в области 5 – 330 К. / Б.В. Лебедев, В.Я. Литягов – *Термодинамика органических соединений: Межвуз. сб.* / Горький гос. ун-т. – 1976. – Вып. 5. – С. 89-105.
86. Малышев, В.М. Автоматический низкотемпературный калориметр. / В.М. Малышев, Г.А. Мильнер, Е.Л. Сорокин, В.Ф. Шibaкин // *Приборы и техника эксперимента.* – 1985. – Т. 6. – С. 185-197.

87. Рабе, К.М. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд / К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.М. Трискон: пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2014. – с.249-331.
88. Ivantchev, S. SUPERGROUPS: a computer program for the determination of the supergroups of the space groups / S. Ivantchev, E. Kroumova, G. Madariaga, J. Perez-Mato, M. Aroyo // J.Appl. Crystallogr. – 2000. – V.33. – № 4. – P.1190-1191.
89. Zhang, Zh. Preparation and electrical properties of bismuth layer-structured ceramic $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ solid solution / Zh. Zhang, H. Yan, X. Dong, Y. Wang. // Materials Research Bulletin. – 2003. – V. 38. – № 6. – P. 241-248.
90. Subbarao, E.C. Ferroelectricity in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and its solid solutions / E.C Subbarao // Phys Rev. – 1961. – V.122 – № 3. – P.804–811.
91. Hervoches, C. H. A Variable-Temperature Powder Neutron Diffraction Study of Ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ / C. H. Hervoches, Ph. Lightfoot // – Chem. Mater. – 1999. –V.11. – № 11. – P.3359-3364.
92. Князев, А.В., Крашенинникова О.В., Корокин В.Ж. Высокотемпературные исследования некоторых фаз Ауривиллиуса / А.В. Князев, О.В. Крашенинникова, В.Ж. Корокин // Неорганические материалы. – 2014. – Т.50. – №2. – С.188-196.
93. Vannier, R.N. $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ polymorph crystal structures related to their electrical properties / R.N. Vannier , E. Pernot , M. Anne, O. Isnard, G. Nowogrocki, G. Mairesse // Solid State Ionics. – 2003. – V.157. – №1-4. – P.147– 153
94. Политов, Е.Д. Сегнетоэлектрические фазовые переходы в ионных проводниках на основе ванадата висмута / Е.Д. Политов, Е.А. Фортальнова, Г.М. Калева, А.В. Мосунов, Л.И. Андропова, С.А. Андропова, М.Г. Сафроненко, Н.У. Венсковский // Физика твердого тела. – 2009. – Т.51. – № 7. – с.1364-1368
95. Maalal, R. Crystal structure and dielectric properties of mixed Aurivillius phase $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ / R. Maalal, D. Mercurio, G. Trolliard, J.P. Mercurio. // Ann. Chim. Sci. Mat. – 1998. – V.22. – № 1-2. – P. 247-250.

96. Князев А.В., Крашенинникова О.В., Сыров Е.В. Изучение фазовых переходов в смешанно-слоистых фазах Ауривиллиуса / А.В. Князев, О.В. Крашенинникова, Е.В. Сыров // Журнал общей химии. –2017. – Т.87. – №2. – С.194-202.
97. Zeng, J. Ferroelectric and piezoelectric properties of vanadium-doped $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics / Y. Li, Q. Yang, Q. Yin // Materials Science and Engineering: B. – 2005. – V. 117. – №7. – P. 241–245.
98. Mairesse, G. Crystal structure determination of α -, β - and γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ polymorphs. Part II: crystal structure of α - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ / G. Mairesse, P. Roussel, R.N. Vannier, M. Anne, G. Nowogrocki // Solid State Sciences. – 2003. – V.5. – № 6. – P. 861–869.
99. Castro, A. An original oxide of antimony and tungsten related to Aurivillius phases / A. Castro, P. Millan, R. Enjalbert, E. Snoeck, J. Galy // Materials Research Bulletin. – 1994. – V. 29. – № 8. – P.871-879.
100. Champarnaud-Mesjard, J.C. Crystal structure of $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$, the $n=2$ member of the homologous series $(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{B}^{(\text{VI})}_n\text{O}_{3n+1}$ of cation-deficient Aurivillius phases / J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, A. Watanabe // Journal of Materials Chemistry. – 1999. – V.9. – № 6. – P.1319-1322.
101. Chen, H. Y. Crystal structure of $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$: A selective oxidation catalyst / H. Y. Chen, A.W. Sleight // Journal of Solid State Chemistry. –1986. – V. 63. – № 1. – P.70-75
102. Hoda, S. N. Phase Relations in the System Bi_2O_3 - WO_3 / S. N. Hoda, L. L. Y. Chang // Journal of the American Ceramic Society. – 1974. – V. 57. – № 7. – P. 323-326.
103. Watanabe, A. Characterization of $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ having a unique layered structure / A. Watanabe, M. Goto // Journal of the Less-Common Metals. –1978. – V. 61. – № 2. – P. 265 – 272.
104. Zhou, D. Microwave Dielectric Properties of Low Temperature firing $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ceramic / D.Zhou, H. Wang, W.X. Yao, L.-X. Pang // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – V. 91. – № 10. – P. 3419–3422.

105. Knyazev A. V., Krashennnikova O.V., Smirnova N. N., Shushunov A. N., Syrov E. V., Blokhina A. G. Thermodynamic properties and X-ray diffraction of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ / A.V. Knyazev, O.V. Krashennnikova, N. N. Smirnova, A. N. Shushunov, E. V. Syrov, A.G. Blokhina // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2015. – V. 122. – № 2. – P. 747-754.
106. Lebedev, B.V. Application of precise calorimetry in study of polymers and polymerization processes / B.V. Lebedev // *Thermochim. Acta*. – 1997. – V.297. – № 1-2. – P.143-149.
107. Yakubov TS. On the specific heat of solids that exhibit fractal character. *Dokl. Acad. Sci.* –1990. – V. 310. – P.145–149.
108. Machado, R. First-principles determination of ferroelectric instabilities in Aurivillius compounds / R. Machado, M. G. Stachiotti, R. L. Migoni // *Physical review: B*. – 2004. – V.70. – № 21. – P.214112.
109. Maczka, M. Phonons in ferroelectric Bi_2WO_6 : Raman and infrared spectra and lattice dynamics / M. Maczka, J. Hanuza, W. Paraguassu, A. G. S. Filho, P. T. C. Freire, J. M. Filho // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92. – № 11. – P.112911.
110. Maczka, M. Phonon properties of nanosized bismuth layered ferroelectric material - Bi_2WO_6 / M. Maczka, L. Macalik, K. Hermanowicz, L. Kepiński, P. Tomaszewski // *J. Raman Spectrosc.* – 2010. – V. 41. – № 9. – P.1059-1066.
111. Maczka, M. Synthesis and phonon properties of nanosized Aurivillius phase of Bi_2MoO_6 / M. Maczka, L. Macalik, K. Hermanowicz, L. Kepiński, J. Hanuza // *J. Raman Spectrosc.* – 2010. – V.41. – № 10. – P.1289-1296.
112. Maczka, M. Temperature-dependent Raman scattering study of cation-deficient Aurivillius phases: Bi_2WO_6 and $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ / M. Maczka, L. Macalik, S. Kojima // *J. Phys. Condens. Matter*. – 2011. – V.23. – № 40. – P. 405902.
113. Maczka, M. Phonon-instability-driven phase transitions in ferroelectric $\text{Bi}_2\text{WO}_6 : \text{Eu}^{3+}$: High-pressure Raman and photoluminescence studies / M. Maczka, W. Paraguassu, A. G. S.Filho, P. T. C. Freire, J. M.Filho, J. Hanuza // *Phys. Rev. B*. – 2008. – V. 77. – № 9. – P.094137.

114. Maczka, M. A Raman scattering study of pressure-induced phase transitions in nanocrystalline Bi_2MoO_6 / M. Maczka, W. Paraguassu, L. Macalik, P. T. C. Freire, J. Hanuza, J. M. Filho // *Journal of physics-condensed matter*. – 2011. – V. 23. – № 4. – P. 045401.
115. Graves, P. R. The Raman Modes of the Aurivillius Phases: Temperature and Polarization Dependence / P.R. Graves, G. Hua, S. Myhra, J. G. Thompson // *J. Solid State Chem.* – 1995. – V.114 –№ 1. – P. 112-122.
116. Kojima, S. Raman Scattering Study of Bismuth Layer-Structure Ferroelectrics / S. Kojima, R. Imaizumi, S. Hamazaki, M. Takashige // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1994. – V. 33. – № 9. – P. 5559-5564.
117. Yeon, M. K. Crystal structure of $\text{Bi}_{4-x}\text{Ce}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.25, 0.5$ and 0.75) studied by Raman spectroscopy and neutron powder diffraction / M. K. Yeon, Y. I. Kim, S. H. Nahm, S. I. Woo // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2006. – V. 39. – № 23. – P.5980-5985.
118. Kojima, S. Soft mode spectroscopy of bismuth titanate single crystal / S. Kojima, S. Shimada // *Physica: B.* – 1996. – V. 219-220. – P. 617-619.
119. Kojima, S. Raman study of ferroelectric bismuth layer-oxides $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ / S. Kojima, R. Imaizumi, S. Hamazaki, M. Takashige // *J. Mol. Struct.* – 1995. – V. 348. – P. 37-40.
120. Tanwar, A. A-site substitution effect of Strontium on bismuth layered $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics on electrical and piezoelectric properties / A. Tanwar, M. Verma, V. Gupta, K. Sreenivas // *Mat. Chem. Phys.* – 2011. – V.130. – № 7. – P. 95-103.
121. Maczka, M. High-temperature phase transition in a layered caesium-bismuth double molybdate: Raman study of lattice modes / M. Maczka, S. Kojima, J. Hanuza // *J. Phys. Condens. Matter.* – 1998. – V. 36. – №.10. – P. 8093-8101.
122. Zhou, Z.Y. Lanthanum distribution and dielectric properties of $\text{Bi}_{3-x}\text{La}_x\text{TiNbO}_9$ bismuth layer-structured ceramics / Z.Y. Zhou, X.-L. Dong, H.-X. Yan // *Scripta Materialia.* – 2006. – V. 55. – № 9. – P. 791-794.