

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»
(ННГУ)

На правах рукописи



Сыров Егор Владимирович

**Синтез, строение и физико-химические свойства ниобатов со
структурой слоистого перовскита**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание
ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Князев Александр Владимирович

Нижний Новгород
2021

Оглавление

Введение.....	5
Актуальность темы	5
Цель работы	6
Научная новизна полученных результатов	7
Практическая значимость выполненной работы	7
Перспективы дальнейшей разработки темы	8
Апробация работы.....	9
Публикации.....	9
Объем и структура диссертации.....	10
Благодарности.....	10
Глава I. Общая характеристика слоистых перовскитоподобных соединений, их свойств и применения (литературный обзор)	11
I.1 Минерал перовскит.....	11
I.2 Особенности кристаллической структуры перовскитов	12
I.3 Искажения кристаллической структуры перовскитов.....	14
I.3.1 Эффект Яна – Теллера.....	14
I.3.2 Наклоны октаэдров	17
I.4 Методы синтеза перовскитных материалов.....	20
I.5 Классификация слоистых перовскитов	24
I.5.1 Фазы Ауривиллиуса.....	24
I.5.2 Фазы Руддлесдена – Поппера	25
I.5.3 Фазы Диона – Якобсона	26
I.6 Ионообменные реакции слоистых перовскитов.....	28
I.7 Сегнетоэлектрические свойства слоистых перовскитов	34

I.8 Фотокаталитические свойства слоистых перовскитов	37
Глава II. Методика проведения эксперимента	41
II.1 Методы получения исследуемых соединений	41
II.1.1 Объекты исследования.....	41
II.1.2 Выбор и квалификация используемых реактивов	42
II.1.3 Твердофазный метод	43
II.1.4 Метод реакций ионного обмена.....	44
II.2 Методы исследования	46
II.2.1 Рентгенофлуоресцентный анализ	46
II.2.2 Рентгенография.....	48
II.2.3 Метод высокотемпературной рентгенографии	51
II.2.4 Термический анализ	52
II.2.5 Адиабатическая вакуумная калориметрия.....	53
II.2.6 Электронная микроскопия.....	54
II.2.7 Инфракрасная спектроскопия	55
II.2.8 Спектроскопия диффузного отражения	56
II.2.9 Генерация второй гармоники	57
Глава III. Результаты и их обсуждение	59
III. 1 Идентификация полученных образцов	59
III.2 Особенности кристаллической структуры фаз Диона – Якобсона.....	64
III.2.1 Уточнение структур фаз Диона – Якобсона методом Ритвельда. 64	
III.2.2 Изучение фазового перехода в соединении $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$	77
III.3 Термодинамические исследования фазы Диона – Якобсона $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$	80

III.4 Исследования продуктов ионообменных реакций фаз Диона – Якобсона	87
III.4.1 Изучение протонированных форм фаз Диона – Якобсона	87
III.4.2 Изучение фаз Ауривиллиуса, полученных реакцией ионного обмена	91
III.5 Высокотемпературные исследования ниобатов со структурой слоистого перовскита	100
III.5.1 Высокотемпературные исследования фаз Ауривиллиуса, полученных по реакции ионного обмена	100
III.5.2 Высокотемпературные исследования фаз Диона – Якобсона	105
III.6 Спектроскопические исследования ниобатов со структурой слоистого перовскита	110
Заключение	118
Выводы	121
Список литературы	123

Введение

Актуальность темы

Развитие новых видов энергетики, в том числе методов получения энергии из возобновляемых источников (солнечный свет, ветер, водные ресурсы и т.д.), ставит новые задачи перед химическим материаловедением. Одним из наиболее перспективных видов альтернативной энергетики является водородная энергетика. Существующие способы разложения воды на водород и кислород требуют больших затрат энергии и поэтому экономически невыгодны. С 1980-х годов активно развивалась идея о применении фотокатализатора для разложения воды на водород и кислород под действием солнечного света. Получение подобного материала с подходящей электронной структурой и эффективностью всё ещё является актуальным. В связи с этим, для получения новых соединений с заданными свойствами, важнейшей задачей становится выявление закономерностей «состав – структура – свойство». Для решения этой задачи необходим комплексный физико-химический анализ множества соединений.

Фазы Диона – Якобсона, впервые описанные М. Дионом в 1981 г., характеризуются диэлектрическими, сегнето- и пьезоэлектрическими, ферроэластическими свойствами, могут быть использованы в качестве диэлектриков и фотокатализаторов разложения воды под действием видимого света. Особый интерес представляет высокая реакционная способность фаз Диона – Якобсона в реакциях ионного обмена для создания новых метастабильных слоистых перовскитов. Вышеперечисленные свойства фаз Диона – Якобсона в большой степени зависят от состава соединений, поэтому выявление зависимости свойств материалов от меняющегося состава, при сохранении общего мотива структуры, позволит с достаточной точностью предсказать свойства ещё не изученных соединений.

В связи с вышесказанным, большой интерес представляет синтез и подробное физико-химическое исследование гомологических рядов слоистых перовскитов, и изучение зависимости свойств в этих рядах как от количества октаэдрических

слоев, так и от природы атома, занимающего каждую из позиций. Литературные данные содержат в основном информацию о фотокаталитических и диэлектрических свойствах данных соединений, тогда как оптимальные условия синтеза (также находящиеся в зависимости от химического состава) и термодинамические свойства веществ практически не изучены, в то время как эти сведения необходимы для эффективного использования материалов в широком диапазоне внешних условий.

Таким образом, оптимизация синтеза, установление зависимостей между составом, структурой и свойствами соединений, а также подробное физико-химическое исследование фаз Диона – Якобсона являются актуальными задачами.

Цель работы

Целью диссертационной работы является синтез и физико-химическое исследование ниобатов со структурой слоистого перовскита различного состава; установление зависимости между составом, структурой и свойствами этих фаз, такими как ширина запрещенной зоны и температуры фазовых переходов.

Для реализации этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Получение как уже известных, так и новых соединений ниобатов со структурой слоистого перовскита различного состава методами твердофазной реакции и ионного обмена. Изучение продуктов реакций ионного обмена фаз Диона – Якобсона.
2. Изучение кристаллической структуры методом полнопрофильного рентгеновского анализа (метод Ритвельда) для полученных веществ с неизвестной структурой.
3. Исследование термической устойчивости и фазовых переходов полученных веществ методами высокотемпературной рентгенографии и дифференциальной сканирующей калориметрии.
4. Измерение температурной зависимости изобарной теплоёмкости и расчёт термодинамических функций некоторых фаз Диона – Якобсона.

5. Измерение ширины запрещенной зоны методом спектроскопии диффузного отражения для всех полученных соединений.

Научная новизна полученных результатов

1. Впервые были получены 7 соединений – слоистых перовскитов. Твердофазным методом получены новые соединения состава $\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{RbPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{CsPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, а методом ионного обмена получены новые фазы состава $\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$, $\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$.

2. Впервые методом Ритвельда уточнены структуры соединений $\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{RbLaNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$, $\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{RbPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{CsPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ и $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$.

3. Методом терморентгенографии для 6 соединений были впервые изучены температурные зависимости параметров элементарных ячеек от 298 до 1473 К и рассчитаны коэффициенты теплового расширения в данном интервале температур. Впервые предложен механизм фазового перехода в ряду соединений $\text{KCa}_2\text{Na}_{3-n}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$. Исследована термическая устойчивость всех полученных соединений.

4. Методом вакуумной адиабатической калориметрии впервые была измерена изобарная теплоемкость и рассчитаны стандартные термодинамические функции соединения $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$.

5. Впервые была определена ширина запрещенной зоны, рассчитаны потенциалы валентной зоны и зоны проводимости для 12 из 14 полученных соединений.

Практическая значимость выполненной работы

Работа представляет комплексное исследование ниобатов со структурой слоистых перовскитов. Полученные в ходе проведенного диссертационного исследования результаты о температурах и механизмах фазовых переходов, термической стабильности и реакционной способности фаз являются основой для создания фотокаталитических и сегнетоэлектрических материалов. Данные ширины запрещенной зоны и потенциалов валентной зоны и зоны проводимости

материалов позволят прогнозировать спектр излучений и виды реакций, для которых полученные вещества могут выступать в роли фотокатализаторов. Сформулированы основные закономерности взаимосвязи «состав-структура-свойство». Сведения о физико-химических и термодинамических характеристиках также могут быть использованы при моделировании процесса фотокатализа с участием полученных фаз и включены в соответствующие базы данных и справочные издания по неорганической химии и химической термодинамике.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Фазы Диона – Якобсона являются перспективным материалом для получения водородного топлива методом фотокаталитического разложения воды под действием солнечного света. Соединения данного семейства обладают рядом преимуществ по сравнению с существующими аналогами: возможность использования без со-катализатора, большой интервал рабочих температур и давлений и низкие скорости старения материала. Также, большую практическую важность предоставляет возможность расслоения фаз Диона – Якобсона с образованием коллоидных растворов перовскитоподобных частиц. Такие коллоидные частицы могут служить как для создания тонких пленок заданного состава, так и для синтеза новых метастабильных материалов методом сборки «слой за слоем». При синтезе подобным методом контролируемые свойства, такие как ширина запрещенной зоны, могут быть настроены наиболее точно, что чрезвычайно важно для фотокатализа под действием солнечного света. Также, перспективными являются исследования сегнетоэлектрических свойств материалов на базе слоистых перовскитов. Использование сегнетоэлектрических перовскитов в микроэлектронике может привести к созданию деталей микросхем (конденсаторов, ячеек энергонезависимой памяти) с улучшенными эксплуатационными свойствами (высокие значения остаточной поляризации, низкие скорости старения), работающих в широком диапазоне внешних условий.

На защиту выносятся:

1. Условия образования и синтез слоистых перовскитов состава $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ ($A' = \text{Rb, Cs, (PbBiO}_2\text{), H}$; $A = \text{Ca, La, Nd, Pr, Bi}$; $B = \text{Nb, Ti}$).
2. Изучение кристаллической структуры полученных фаз с неизвестной структурой методом полнопрофильного рентгеновского анализа (метод Ритвельда).
3. Высокотемпературные исследования полученных фаз методами терморентгенографии и дифференциальной сканирующей калориметрии, описание механизмов фазовых переходов.
4. Результаты определения стандартных термодинамических функций, полученных методом вакуумной адиабатической калориметрии.
5. Результаты определения оптической ширины запрещенной зоны полученных фаз и расчёта границ валентной зоны и зоны проводимости материалов.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях, школах и семинарах: International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry (Belgrade, Serbia, 2018), Materials science of the future (Russia, Nizhni Novgorod, 2019), Russian and International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (Russia, Moscow, 2020), IV Conference and School for Young Scientists Non-Ambient Diffraction and Nanomaterials (NADM-4) (Russia, St.-Petersburg, 2020), а также на различных региональных конференциях.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 4 статьи в журналах «Materials Chemistry and Physics», «The Journal of Chemical Thermodynamics», «Journal of Solid State Chemistry» и «Journal of Physics and Chemistry of Solids» и тезисы 7 докладов на всероссийских и международных конференциях.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 138 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 172 ссылки на работы отечественных и зарубежных авторов. В работе содержится 52 рисунка и 22 таблицы.

Благодарности

Ряд исследований проведён при финансовой поддержке Министерства Науки и Образования Российской Федерации (госзадание 0729-2020-0039). Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. А.В. Князеву, к.х.н. О.В. Крашенинниковой, к.х.н. Е.Н. Буланову, д.х.н. В.М. Кяшкину, а также аспирантам кафедры химии твердого тела химического факультета за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов.

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

I.1 Минерал перовскит



Рисунок I. 1 Фотография минерала перовскита

Структурный тип перовскита назван по минералу перовскиту CaTiO_3 (Рисунок I. 1), который впервые был описан в 1839 году немецким минералогом и геологом Густавом Розе [1]. Минерал был найден в силикатных метаморфических породах Урала, на территории России. Минерал назван в честь министра Императорского Суда и увлеченного коллекционера минералов Л.А. Перовского.

Натуральный перовскит практически не имеет примесей и достаточно редок. Расшифровка структуры этого минерала была затруднена присутствующим во всех образцах двойникованием.

Первоначально минерал описывался как ромбический, кубический, или моноклинный. Ясность в этом вопросе появилась только когда в 1957 г. была расшифрована структура синтетического CaTiO_3 . Кристалл оказался принадлежащим к ромбической сингонии и пространственной группе Pbnm [2], и его природный аналог стал считаться обладающим той же симметрией. Правильность выбора симметрии подтвердилась, когда были найдены природные кристаллы перовскита с малым количеством двойников. Кристаллическая структура минерала перовскита является искаженной и чаще всего описывается именно в пространственной группе Pbnm и относится к псевдо-перовскитному типу GdFeO_3 .

I.2 Особенности кристаллической структуры перовскитов

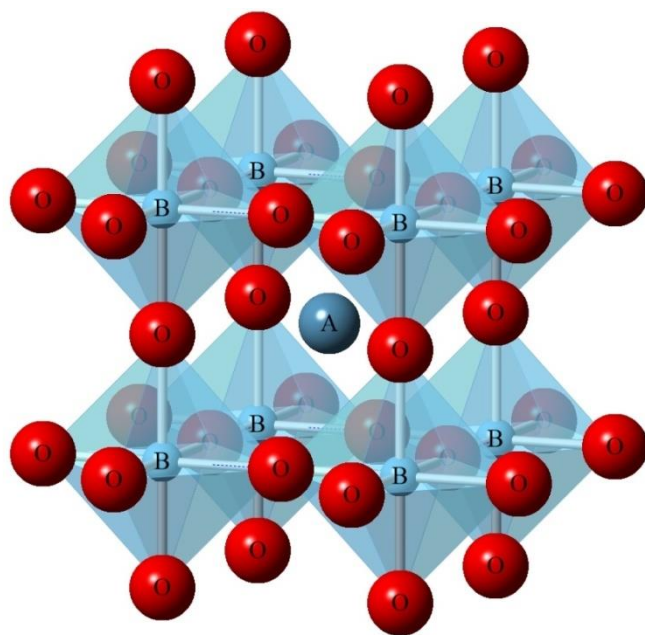


Рисунок I. 2 Кристаллическая структура минерала перовскита

Соединения со структурой перовскита могут быть описаны общей формулой ABO_3 , где А и В – катионы, О – анион кислорода. Идеальная кристаллическая структура подобных соединений (Рисунок I. 2) – кубическая, состоящая из соприкасающихся вершинами октаэдров BO_6 и катионов А, занимающих позицию в центре кубооктаэдра, составленного 8 октаэдрами BO_6 [3]. В качестве катиона А могут выступать лантаноиды, щелочные или щелочноземельные металлы, в качестве катиона В –

металлы с 3d, 4d или 5d электронной конфигурацией.

Стабильность подобной структуры напрямую зависит от геометрических ограничений октаэдров и кубооктаэдров. Для образования стабильных октаэдров BO_6 , радиус иона B^{x+} должен быть больше 0.051 нм. В зависимости от радиуса катиона А-позиции в кубооктаэдре, октаэдры претерпевают искажения различного рода (наклон, вытягивание вдоль одной из осей), что приводит к образованию более стабильных ромбических и ромбоэдрических структур. Структура будет стабильна, если фактор толерантности, приведенный в уравнении (I. 1), лежит в пределах от 0.8 до 1 [3].

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (I.1)$$

Идеальная кубическая структура характеризуется фактором толерантности 1, однако она может быть сохранена и при $0.75 < t < 1$ [4]. Если значение t падает ниже 0.75, то вещество кристаллизуется в гексагональной структуре минерала ильменита ($FeTiO_3$). В связи с большой ролью октаэдров в формировании элементарной

ячейки, также был введен октаэдрический фактор (r_B/r_O) [5], играющий не менее важную роль, чем фактор толерантности.

Кроме ограничений по радиусам атомов должна соблюдаться электронейтральность, то есть сумма зарядов А и В должна быть равна сумме зарядов кислорода. Таким образом, различные распределения степеней окисления возможны для подобных соединений, например, $A^I B^V O_3$ ($NaWO_3$), $A^{II} B^{IV} O_3$ ($CaTiO_3$, $BaTiO_3$), $A^{III} B^{III} O_3$ ($LaFeO_3$). Более 90% металлов Периодической системы может быть встроено в структуру перовскита. Вытекающим из этого преимуществом перовскитов как системы для дизайна новых материалов является возможность образования богатого множества твердых растворов с элементами в разных степенях окисления, общую формулу которых можно представить как $A_{1-x} A'_x B_{1-y} B'_y O_{3\pm\delta}$. Однако, часто встречаются как дефицит катионов А и В, так и кислородные вакансии, что приводит к образованию дефектных перовскитов [6].

Кислородные (анионные) вакансии более распространены, чем катионные. Самыми известными примерами перовскитов с упорядоченными анионными вакансиями являются $Ca_2Fe_2O_5$ [6] и $La_2Ni_2O_5$ [7]. Их состав может быть описан как анион-дефицитный перовскит, в котором одна шестая часть кислородных позиций вакантна. Кислородные вакансии упорядочены в структуре так, что в плоскости (110) ряд атомов кислорода отсутствует. Упорядочение вакансий в $La_2Ni_2O_5$, вероятно, сложнее. Так как тетраэдрическое окружение Ni^{2+} маловероятно, было предположено, что упорядочение связано с разупорядоченными сращениями октаэдров и плоско-квадратных слоев. До сих пор известны лишь несколько представителей перовскитов с избытком кислорода. Этого можно достичь только большим недостатком катионов А или В [8].

Многие кислород-дефицитные перовскиты можно описать как систему перовскитоподобных сверхструктур с общей формулой $A_n B_n O_{3n-1}$, в которой порядок укладки октаэдров зависит от радиуса, электронной конфигурации и координационного окружения катионов А и В [9]. Несмотря на то, что большинство 3d элементов образуют эти фазы $A_n B_n O_{3n-1}$, семейство никелевых фаз наименее изучено в связи с трудностями стабилизации данного элемента в двух степенях

окисления. В работе [10] показано, что фаза $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$, где никель формально имеет степень окисления $2+$, кристаллизуется в моноклинной сингонии со структурой браунмиллерита, то есть с одним слоем октаэдров, чередующимся со слоем тетраэдров вдоль оси b . Однако, в работе [11] описана структура данного вещества с тетрагональной ячейкой; кислородные вакансии приводят к образованию плоско-квадратной и октаэдрической координаций никеля, чередующихся друг с другом. Наиболее вероятной структурной моделью является та, в которой октаэдрические слои чередуются с плоско-квадратными вдоль плоскости (100).

Перовскит $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ стабилен в широком интервале стехиометрии кислорода: $0.0 \leq \delta \leq 0.5$ [12]. Стабилизация строго стехиометричной ромбоэдрической структуры LaCuO_3 возможна только при очень высоком давлении кислорода в 6.5 ГПа и температуре 1670 К [13]. Такой стехиометричный перовскит, содержащий 100% Cu^{3+} , теряет кислород при нагревании при нормальном давлении, приводя к образованию смеси кислород-дефицитных фаз $\text{LaCuO}_{3-\delta}$. Так, тетрагональная, моноклинная и ромбическая фазы $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ кристаллизуются при разных температурах, и могут быть изолированы нагреванием в инертной среде [14].

I.3 Искажения кристаллической структуры перовскитов

I.3.1 Эффект Яна – Теллера

Наиболее известным примером искажений октаэдров в перовскитах являются искажения Яна – Теллера. Они происходят из эффекта Яна – Теллера первого порядка [15], который, в широком смысле, действует на нелинейные молекулы. Теорема Яна – Теллера [15] гласит, что молекула с симметричной атомной конфигурацией и вырожденным основным электронным состоянием нестабильна и вынуждена будет исказиться для снятия этого вырождения.

Применительно к перовскитным структурам, теорема Яна – Теллера работает для октаэдрически координированных катионов переходных металлов в В-позиции [16]. Это подразумевает, что перовскит, содержащий ионы с особой конфигурацией d -электронов (так называемые ионы Яна – Теллера), будет более стабилен с искаженными октаэдрами BX_6 , нежели с неискаженными [17]. Это искажение

может принимать форму вытягивания каждого октаэдра вдоль оси четвертого порядка с образованием полиэдра с двумя более длинными связями В – Х и четырьмя более короткими В – Х связями (удлинённый октаэдр), либо, наоборот, сжатия с четырьмя удлинёнными и двумя укороченными связями (сжатый октаэдр).

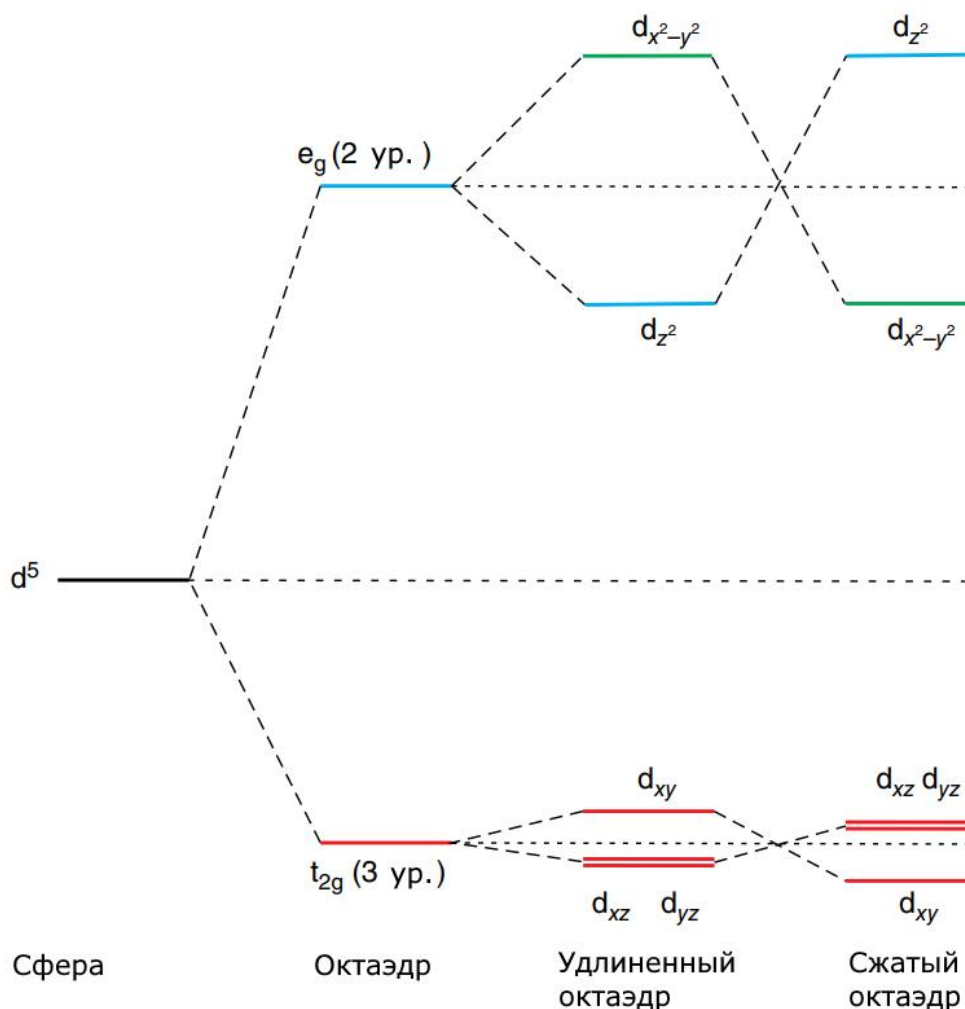


Рисунок I. 3 Схема расщепления электронных уровней d-элемента в октаэдре перовскита (эффект Яна – Теллера)

В идеально симметричном октаэдре уровни энергий d-электронов расщепляются на две группы: низкоэнергетическая трижды вырожденная пара, обозначаемая t_{2g}, состоящая из d_{xy}, d_{yz} и d_{xz} орбиталей, и высокоэнергетическая дважды вырожденная пара, обозначаемая e_g, состоящая из орбиталей d_{x²-y²} и d_{z²} (Рисунок I. 3) [18]. Ионы переходного металла с нечетным количеством электронов в верхней (e_g) паре d-орбиталей, такие как Cr²⁺, Mn³⁺ (d⁴, t_{2g}³e_g¹); Co²⁺, Ni³⁺ (d⁷, t_{2g}⁶e_g¹), и Cu²⁺ (d⁹, t_{2g}⁶e_g³) будут иметь вырожденное основное состояние, так как

возможны два эквивалентных распределения электронов. Например, в случае Mn^{3+} , один электрон может быть либо на $d_{x^2-y^2}$, либо на d_{z^2} орбитали, что приводит к вырожденным основным состояниям ($t_{2g}^3, d_{x^2-y^2}^1 d_{z^2}^0$) или ($t_{2g}^3, d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^0$) [18]. Подобное вырождение характерно для всех перечисленных выше элементов.

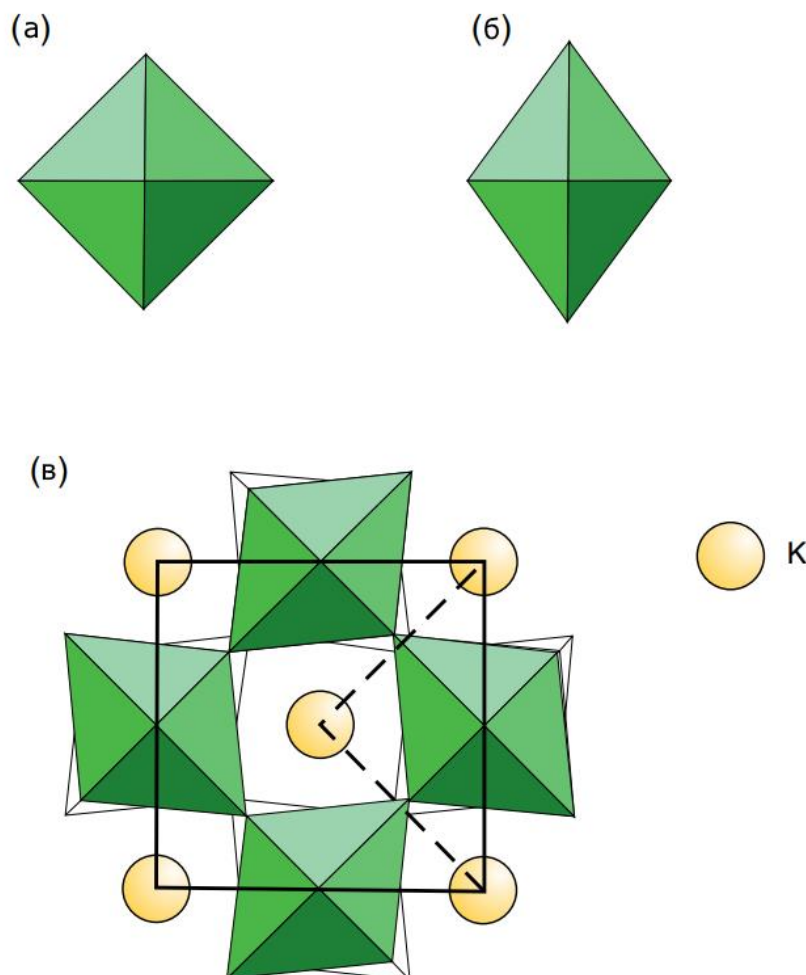


Рисунок I. 4 Структура KCuF_3 : а) неискаженный октаэдр CuF_6 , б) удлинённый октаэдр CuF_6 , в) кристаллическая структура KCuF_3 в проекции [001]

Удлиненные или сжатые октаэдры способствуют снятию вырождения дальнейшим расщеплением как t_{2g} , так и e_g групп (Рисунок I. 3). Изменения в группе t_{2g} относительно малы и не играют большой роли для перовскитов. Расщепления в группе e_g , однако, значительны и приводят к искажениям октаэдров. Из подобных качественных представлений невозможно вычислить, какое искажение наиболее предпочтительно – удлинение или сжатие, однако в большинстве случаев реализуется удлинение, вплоть до крайних случаев образования квадратно-пирамидальной или квадратно-планарной координации.

В общем случае, катионы А и В остаются в центре координационного полиэдра в случае искажения, но симметрия элементарной ячейки падает с кубической до тетрагональной или ромбической [2]. Искращения зависят как от температуры, так и от давления, и перовскиты, имеющие искажения Яна – Теллера в нормальных условиях, возвращаются в кубическую модификацию при высоких температурах и давлениях.

Ярким примером искажений Яна – Теллера в перовскитах служит соединение KCuF_3 , содержащее ион Яна – Теллера Cu^{2+} [19]. В этом случае, вырождение в идеальном октаэдре отвечает электронному распределению $d^2_{x^2-y^2}d^1_{z^2}$ или $d^1_{x^2-y^2}d^2_{z^2}$. Искражение наблюдается в виде удлинения октаэдров CuF_6 (Рисунок I. 4). Это искажение изменяется с повышением температуры и давления схожим образом [20]. Когда давление повышается до 8 ГПа, четыре коротких связи становятся равными по длине друг с другом, а две длинных связи заметно укорачиваются, образуя, таким образом, практически идеальное октаэдрическое окружение.

I.3.2 Наклоны октаэдров

Идеально жесткие октаэдры BX_6 , соединенные вершинами, могут быть представлены с как бы прикрепленными к ним шарнирами, осуществляющими вращение и наклон. Во многих случаях, небольшой наклон октаэдров, увеличивающий стабильность структуры, связан с катионами А-позиции, которые слишком малы для формирования идеальной симметричной структуры, как, например, непосредственно перовскит CaTiO_3 [2], обладающий ромбической симметрией, в отличие от кубического SrTiO_3 . Наклон октаэдров компенсирует размер полости А-позиции, и это способствует выравниваю длин связей А – X/В – X. Наклон может происходить относительно осей второго, третьего и четвертого порядка (Рисунок I. 5). Соединение октаэдров BX_6 вершинами подразумевает, что наклон одного октаэдра полностью определяет наклоны в плоскости, перпендикулярной оси наклона. Вдобавок, наклон в соседней плоскости октаэдров должен повторять тот же паттерн наклона, но в противофазе.

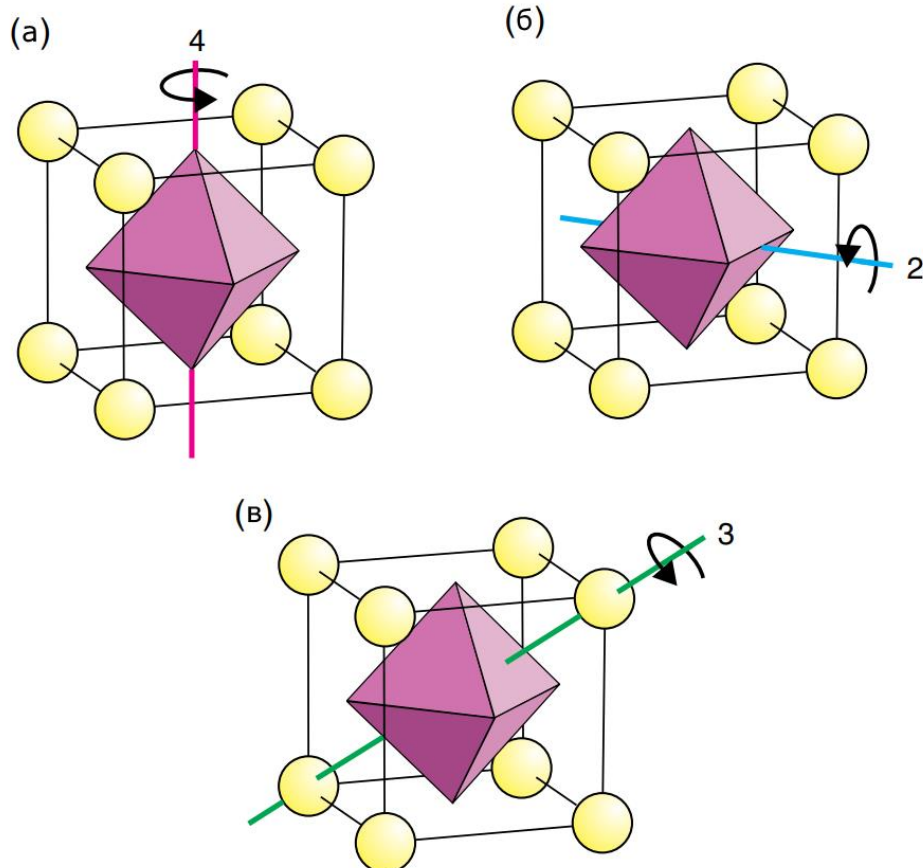


Рисунок I. 5 Оси наклона в октаэдре: а) четвертого порядка, б) второго порядка, в) третьего порядка

Наклон октаэдров также можно рассматривать в терминах вращения, разделенного на три компоненты вдоль осей x , y , z родительской неискаженной перовскитной структуры. Чаще всего для этого используют систему обозначений, введенную Глейзером [21]. Вращение описывается символами a , b и c , соответствующим наклонам вдоль осей x , y и z . Если наклона нет, добавляется индекс 0, и, если наклон одинаков для двух осей, буквенный символ повторяется. Таким образом, идеальная перовскитная структура описывается символом $a^0a^0a^0$ (Рисунок I. 6 а). Вращение вокруг оси z дает два слоя октаэдров с одинаковой относительной ориентацией, $a^0a^0c^+$ (Рисунок I. 6 б), или с противоположной относительной ориентацией $a^0a^0c^-$ (Рисунок I. 6 в). Схожим образом, три равных наклона $a^-a^-a^-$ приводят к одинаковой относительной ориентации слоев (Рисунок I. 6 г), тогда как противоположная относительная ориентация двух слоев достигается при наклонах группы $a^-a^-c^+$ (Рисунок I. 6 д).

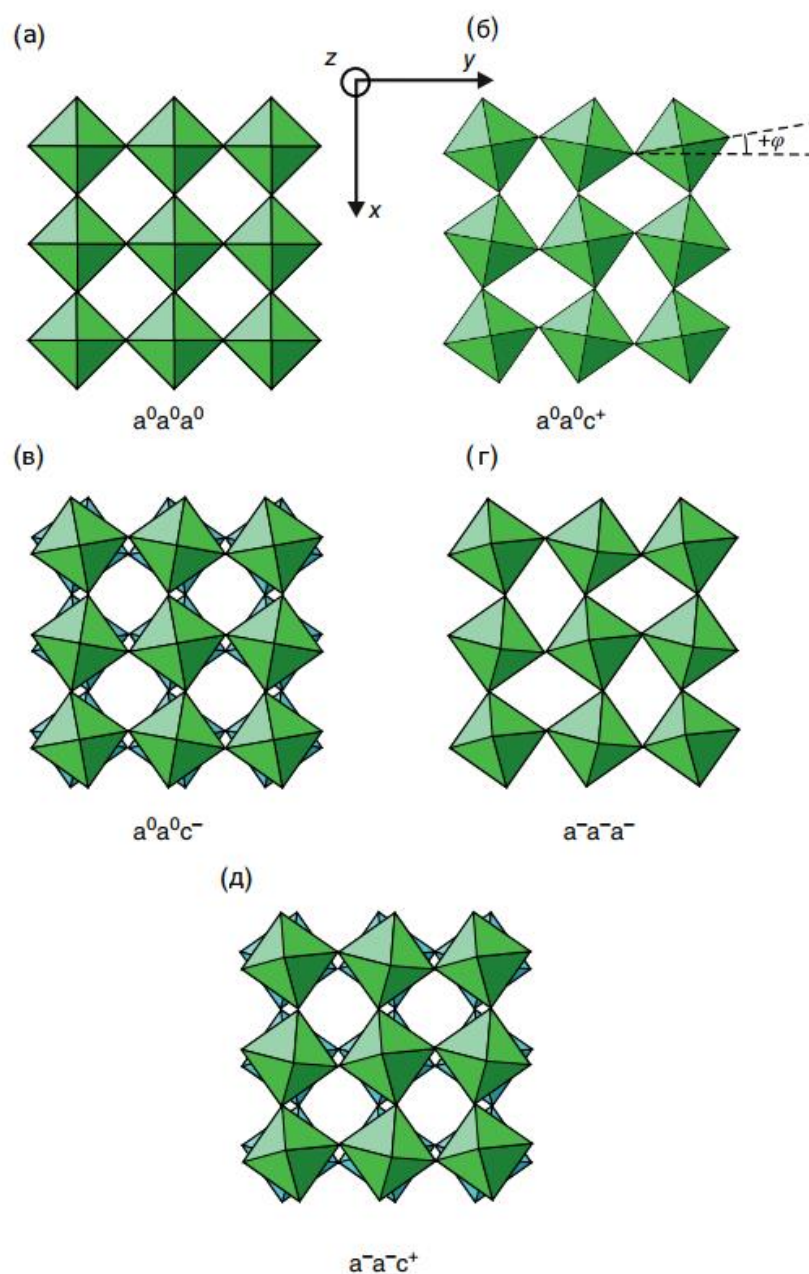


Рисунок I. 6 Система обозначений наклонов Глейзера: а) $a^0a^0a^0$, б) $a^0a^0c^+$, в) $a^0a^0c^-$, г) $a^-a^-a^-$, д) $a^-a^-c^+$

Подобные вращения и наклоны крайне чувствительны к внешним условиям, таким как температура, давление и напряжение [22]. Последний аспект особенно важен при создании тонких пленок, выращиваемых эпитаксиально на субстрате [23]. Заметные растягивающие или сжимающие напряжения возникают при расхождении параметров элементарных ячеек субстрата и пленки. Такие явления могут привести к значительным изменениям физических свойств полученного материала. Также, химическое замещение А и В – позиций структуры может значительно влиять на наклон октаэдров, в зависимости от радиуса катионов [24].

I.4 Методы синтеза перовскитных материалов

Методы синтеза перовскитных материалов стремительно развивались со времен получения керамик простым спеканием [25], [26]. Главным стимулом этого прогресса было стремление к улучшению поверхностных свойств перовскитов для применения в катализе, где свойства поверхности материала играют определяющую роль [27]. Основные усилия были сосредоточены на увеличении удельной поверхности твердого вещества, что привело к более эффективным методам синтеза, таким как соосаждение [28], [29], комплексообразование [30], [31], лиофилизация [32], [33], золь-гель синтез [34] и механическая активация в шаровой мельнице [35].

Твердофазный метод (метод керамики) основан на реакции между исходными оксидными порошками в результате диффузии. Диффузия в твердом веществе – медленный процесс, и для получения чистого вещества необходимы высокие температуры (обычно > 1273 K) и длительные времена выдержки при этой температуре [25]. Данные условия благоприятствуют росту зёрен и уменьшению удельной площади поверхности материала. Несколько последовательных циклов нагревания и диспергирования необходимы для получения гомогенного и чистого материала перовскита с типичными размерами кристаллитов 10-100 мкм и удельной площадью поверхности 1-2 м²/г [26]. Высокая летучесть компонентов, например, оксида свинца, также является ограничивающим фактором для высокотемпературного синтеза [36].

Позднее были разработаны методы, основанные на растворении исходных веществ в жидкой среде с последующим высушиванием и отжигом, такие как соосаждение, комплексообразование, золь-гель и лиофилизация [34]. Использование жидкого растворителя позволяет качественно гомогенизировать исходные вещества, снижая тем самым температуры кристаллизации на несколько сотен градусов, что подавляет рост зёрен кристаллов и увеличивает удельную площадь поверхности [37]. В работе [37] серия веществ LaBO₃ (B = Co, Mn, Fe, Cu, Ni, Cr) была синтезирована разложением нитратных или ацетатных реагентов. При

этом для большинства образцов отжиг до 1123 К позволил получить чистую фазу. В связи с этим, удельная площадь поверхности образцов достигает 3-5 м²/г.

Таблица I.1 Примеры зависимости удельной площади поверхности перовскита от используемого метода синтеза

Метод	Полученные вещества и условия синтеза	Удельная площадь поверхности м ² /г	Ссылка
Метод керамики	20 различных веществ серии LaBO ₃ (где В = Cr, Mn, Co, Fe, Mn) из оксидов соответствующих элементов; конечная температура 1373 – 1673 К	<2.5, в основном меньше 0.5	[25]
	13 различных веществ серии La _{1-x} A' _x BO ₃ (где А' = Sr, Ca, Bi, К, Rb, Na) из нитратов и ацетатов; конечная температура 1123 К	3-7	[26]
Соосаждение	La _{1-x} A' _x MnO ₃ (где А' = Pb, Sr) с различными исходными веществами (нитраты, хлориды, ацетаты) и разными основаниями (KOH, NH ₄ OH, (NH ₄) ₂ CO ₃ ...); конечная температура 873-1073 К	5.5-20	[27]

Продолжение Таблицы I. 1

Метод	Полученные вещества и условия синтеза	Удельная площадь поверхности м ² /г	Ссылка
	LaBO ₃ (где B = Fe, Co, Ni, Cr) и La _{0.85} A' _{0.15} CoO ₃ (где A' = Ca, Ba, Ce); конечная температура 1073-1173 К	4.5-11.3	[28]
Комплексообразование	AMnO ₃ (где A = La, Sr) и La _{1-x} Sr _x MnO ₃ с использованием нитратов и лимонной кислоты); конечная температура 873 К	18.8 до 973 К, до 6 при 1273 К	[29]
	LaCoO ₃ с использованием нитратов и лимонной кислоты; конечная температура 873-1173 К	14.1-17.6	[30]
Лиофилизация	La _{0.7} Pb _{0.3} MnO ₃ + Pt; конечная температура 893-973 К	3.4-6.5	[31]
	LaBO ₃ (где B = Fe, Co, Ni, Cr) и La _{0.85} A' _{0.15} CoO ₃ (где A' = Ca, Ba, Ce) методом лиофилизации; конечная температура 873-973 К	21.7-39.4	[29]

Продолжение Таблицы I. 1

Метод	Полученные вещества и условия синтеза	Удельная площадь поверхности м ² /г	Ссылка
	$A_{1-x}A'_xMnO_3$ (где $A = La, Nd$ и $A' = Sr, K$)	14-30	[33]

Метод соосаждения используется для уменьшения количества остаточных карбонатов с целью уменьшения температуры конечного отжига. Скорость испарения растворителя увеличивается при применении метода лиофилизации, позволяя получить материалы с довольно высокой удельной площадью [38]. Другим популярным растворным методом является золь-гель синтез, основанный на гидролизе исходных реагентов, таких как алкоголяты, нитраты, карбоксилаты, хлориды для формирования гомогенного раствора и превращения его в гель в процессе выпаривания.

В Таблице I. 1 представлены примеры использования различных методов синтеза перовскитов, демонстрирующих, что растворные методы позволяют получить вещества с большей удельной площадью поверхности при меньших конечных температурах. Типичная площадь для этих методов составляет 0.5-20 м²/г, и гомогенность продуктов намного превосходит достижимую методом твердофазного синтеза. Исходные реагенты сложного состава хоть и приводят к лучшей однородности, но требуют более высоких температур отжига из-за остаточных карбонатов, средняя удельная площадь поверхности для них составляет около 10 м²/г [34].

I.5 Классификация слоистых перовскитов

I.5.1 Фазы Ауривиллиуса

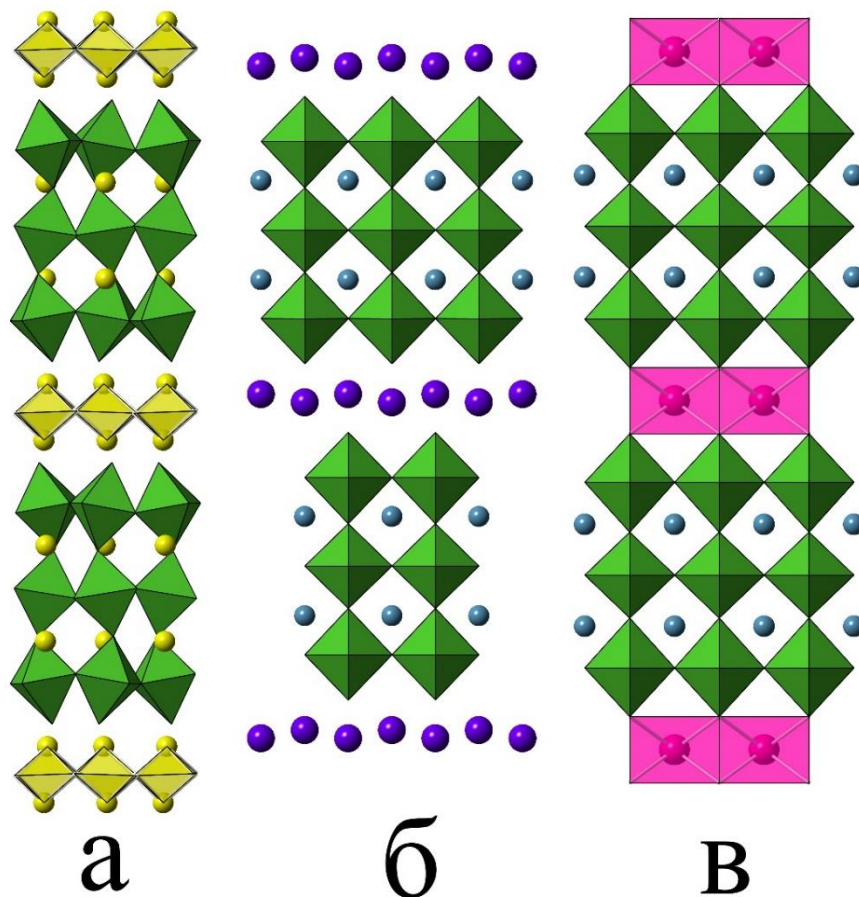


Рисунок I. 7 Кристаллические структуры слоистых перовскитов – фаз а) Ауривиллиуса, б) Руддлесдена – Поппера, в) Диона – Якобсона

Висмутсодержащие слоистые соединения были впервые открыты Ауривиллиусом в 1949 году [39]. Общую формулу подобных соединений можно записать в виде $A_{n-1}Bi_2B_nO_{3n+3}$, где n 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 и блоков (Рисунок I. 7 а). Фактически, структуру можно представить как чередование перовскитоподобных и флюоритоподобных слоев. Слои $[Bi_2O_2]^{2+}$ состоят из

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: $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}[\text{A}_{k-1}\text{B}_k\text{O}_{3k+1}]^{2-}[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}[\text{A}'_{m-1}\text{B}'_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$, где k и m – число октаэдрических слоев в соседних блоках; $n = (k+m)/2$ [3].

I.5.2 Фазы Руддлсдена – Поппера

В 1957 году Р. Руддлсен и П. Поппер получили комплексный оксид Sr_2TiO_4 [40] 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 перовскитных структур. Эти соединения сформировали новый класс комплексных оксидов, которые были названы фазами Руддлсдена-Поппера. Структура указанных соединений отражена на Рисунке I. 7 б. Общую формулу можно записать в виде $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ или $\text{A}_x(\text{A}'\text{BX}_3)$, где A , A' – катионы щелочных, щелочноземельных или редкоземельных элементов, B – катионы переходного металла, формирующие анионные октаэдры.

Структура таких веществ представляет собой чередование последовательности октаэдров, в пустотах между которыми расположены атомы A' (КЧА = 12), и слоев, подобных каменной соли, образованных атомами A (КЧА = 9). Промежуточный блок в подобных соединениях можно представить так: восемь анионов образуют половину кубооктаэдра, к которому присоединяется девятый анион, общий с апикальным анионом октаэдра. Часть этого девятивершинника в виде четырехгранной пирамиды можно считать производной от структуры. В многослойных структурах девятивершинники имеют общую грань с анионным кубооктаэдром пакета. Полиэдр, образованный катионом A' , несколько деформирован, но его объем больше, чем должен быть для КЧ = 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 кубооктаэдра из структуры типа перовскита, а другую половину – от структуры NaCl [3].

В строении двуслойных соединений есть некоторые особенности, отличающие их от однослойных. В A_2BX_4 у катиона А-позиции КЧА = 9. В $A_3B_2X_7$ у катионов А в элементарной ячейке две позиции: одна с КЧА = 9, как и в однослойных структурах, для катионов, расположенных на границе пакета и блока; другая позиция с КЧА = 12 – в перовскитоподобном пакете. Поэтому при образовании таких структур для заполнения с КЧА = 12 нужны более крупные катионы или два разных катиона А. Тогда формулу двухслойного соединения следует записать следующим образом: $AA'_2B_2X_7 = [A^{[12]}A_2^{[9]}B_2^{[6]}X_7]$. При $m = 3$ у катиона А тоже две позиции с КЧ = 12 и КЧ = 9. Координационная формула принимает вид: $[A_2^{[12]}A_2^{[9]}B_3^{[6]}X_{10}]$. В 1986 году открыта высокотемпературная сверхпроводимость оксидов со структурой типа K_2NiF_4 [41], что привело к многочисленным исследованиям слоистых перовскитов, в состав которых входят редкоземельные элементы $LnAMoO_4$ (Ln – лантаноиды или Y; А – Ca, Sr; М – Al или 3d-катионы) [42-44].

Затем были получены соединения $Ln_2SrAl_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Gd$) со структурой типа $Sr_3Ti_2O_7$ [45]. Открытие явления колоссального магнетосопротивления привело к изучению свойств марганецсодержащих фаз Руддлсдена – Поппера $Sr_2LnMn_2O_7$ [46] и $Sr_3Fe_2O_7$ [47].

1.5.3 Фазы Диона – Якобсона

Фазы Диона – Якобсона схожи с фазами Руддлсдена – Поппера (Рисунок 1.7 в). Впервые они были синтезированы М. Дионом [48] в 1981 году, впоследствии его исследования были продолжены А. Якобсоном [49], [50]. Общая химическая формула фаз Диона – Якобсона может быть описана как $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$, где А', как правило, ион щелочного металла, А – ион щелочноземельного или редкоземельного элемента, В – ион переходного металла, например, $KCa_2Nb_3O_{10}$ [49] или $MLa_2Ti_2TaO_{10}$ [51]. Число n определяет количество октаэдров в слое, и для фаз Диона – Якобсона варьируется от 2 до 6.

Так как структура перовскита чрезвычайно гибка [4], множество элементов может встраиваться в кристаллическую решетку с сохранением общего мотива структуры. Для фаз Диона – Яковсона такими элементами являются: $A' = (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, H^+, Ag^+, NH_4^+, CuCl^+, FeCl^+)$, $A = (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Bi^{3+}, Na^+, Ln^{3+})$ и $B = (Nb^{5+}, Ta^{5+}, Ti^{4+}, Mn^{4+})$ [52]. Чаще всего встречаются комбинации ионов A' и A с зарядами $(+1/+3)$, например, в таких соединениях, как $n = 2$ $KLaNb_2O_7$ [53], или $(+1/+2)$, в таких соединениях как $RbCa_2Ta_3O_{10}$ [54].

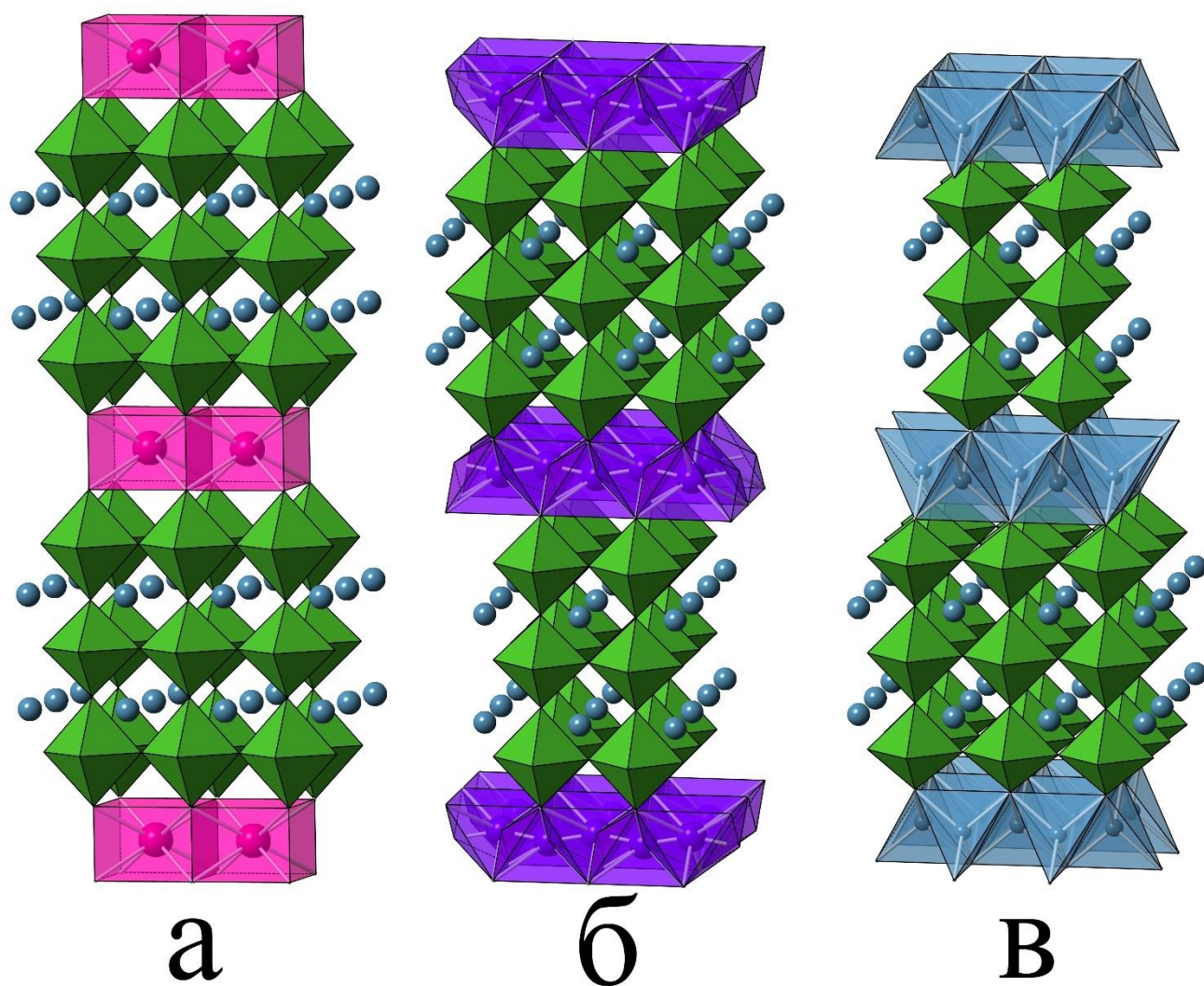


Рисунок I. 8 Три структурных типа фаз Диона – Яковсона: а) тип I ($RbCa_2Ta_3O_{10}$), б) тип II ($KCa_2Ta_3O_{10}$), в) тип III ($LiCa_2Ta_3O_{10}$)

В стехиометрии $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ могут кристаллизоваться три различных типа структур. Структуры типа I (Рисунок I. 8 а) характеризуются отсутствием смещений между перовскитными слоями, в этом случае они выровнены друг относительно друга. Такая структура формируется с ионами A' наибольшего

диаметра, обычно Rb^+ или Cs^+ . Структуры типа I представлены такими фазами, как $\text{RbCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ [54] и $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ [55]. Подобные соединения обладают тетрагональной структурой, $a=b \approx a_p$, и ось c направлена перпендикулярно перовскитным слоям. Межслоевой катион A' обладает кубической координацией.

В структурах типа II (Рисунок I. 8 б) наблюдается смещение перовскитных слоев на $a_p/2$, или половину элементарной ячейки вдоль осей a или b . Подобная структура характерна для катионов с достаточно большим радиусом, таких как K^+ , примером является фаза $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ [56]. Кристаллическая структура подобных соединений характеризуется ромбической симметрией, $a \approx a_p$, $b \approx 2a_p$, ось c перпендикулярна перовскитным слоям, координация катиона A' – тригонально-призматическая.

Структуры типа III (Рисунок I. 8 в) обладают сложным смещением слоев по диагонали $(a_p+b_p)/2$, характерное также для фаз Руддлесдена – Поппера. Структура этого типа характерна для фаз с катионами A' наименьшего радиуса, такими как Li^+ , Na^+ , Ag^+ . Примерами могут выступать фазы $\text{LiCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ [54] или $\text{NaCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ [57]. Кристаллическая структура подобных соединений характеризуется тетрагональной симметрией $a=b \approx a_p$, ось c перпендикулярна перовскитным слоям, окружение катиона A' – тетраэдр.

I.6 Ионнообменные реакции слоистых перовскитов

Ионный обмен – наиболее распространенная низкотемпературная реакция слоистых перовскитов, которая используется для получения большого разнообразия новых слоистых соединений. Рисунок I. 9 объединяет различные ионнообменные реакции слоистых перовскитов в единую систему. Из схемы понятно, что различные типы слоистых перовскитов легко переходят друг в друга, и что возможно синтезировать большое количество новых соединений с интересной структурой и свойствами, используя концепцию ионного обмена.

Фазы Диона – Якобсона [48] (Рисунок I. 9 ж) были первыми примерами слоистых перовскитов, которые подвержены реакциям ионного обмена. Первые реакции включали замещение больших катионов, таких как Cs^+ , Rb^+ и K^+ ,

меньшими катионами, такими как Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , Tl^+ (Рисунок I. 9 з) с использованием расплава нитратных солей ($T_{\text{пл}} \sim 573 \text{ K}$) в качестве ионообменного посредника [48], [58], [59]. Фазы Диона – Якобсона, содержащие катионы с меньшим радиусом (Li^+ или Na^+), зачастую сложно получить традиционной высокотемпературной реакцией ($> 1273 \text{ K}$), когда более стабильными являются перовскиты с трехмерным каркасом.

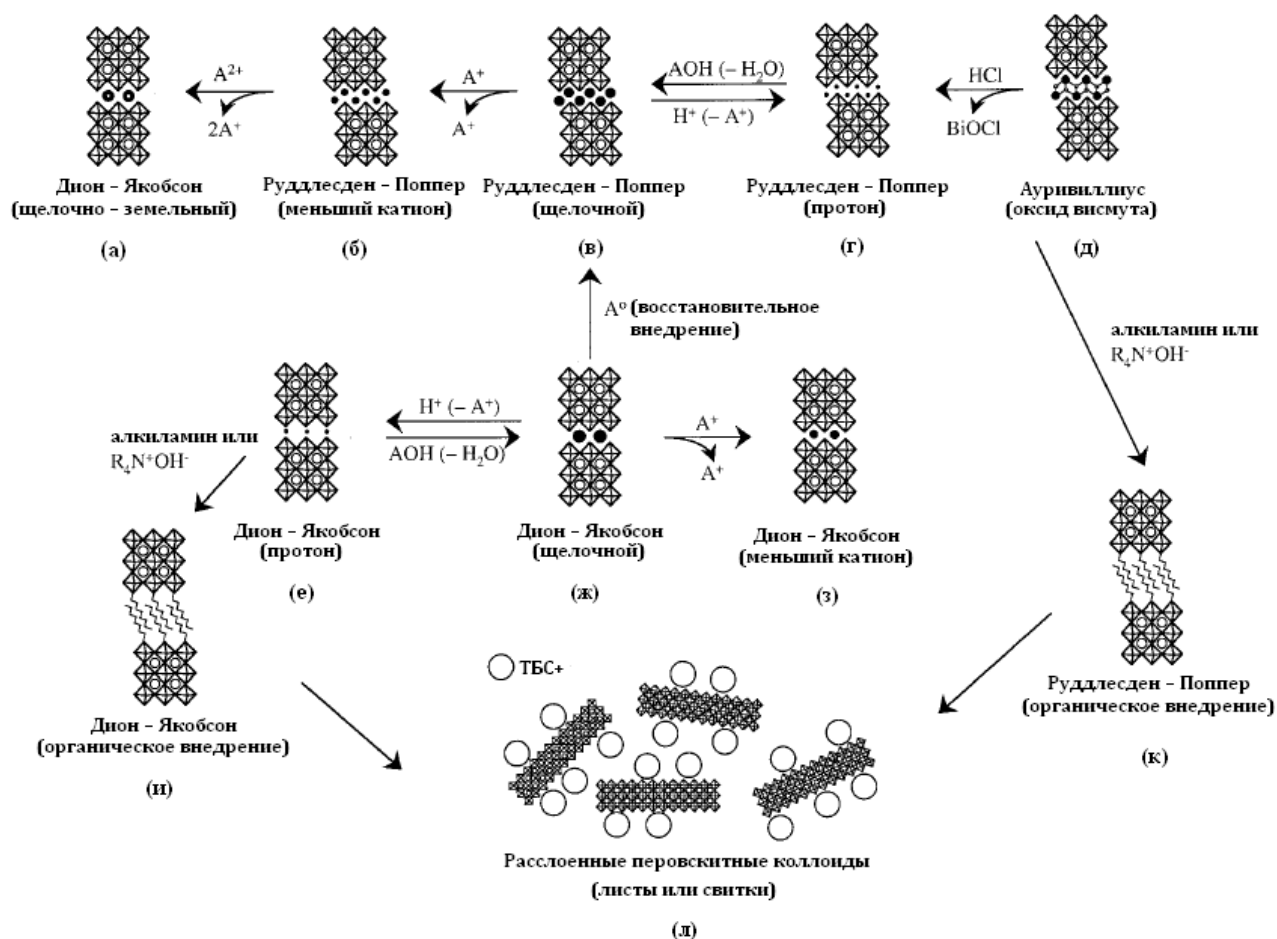


Рисунок I. 9 Реакции ионного обмена и внедрения слоистых перовскитов (адаптировано из [60])

Фазы с большими катионами, такими как Cs^+ , имеют тенденцию формировать слоистые перовскиты, так как Cs^+ больше подходит в большие межслоевые A' – позиции, чем в малые A – позиции трехмерного перовскита [61]. Однако, фазы с малыми катионами обладают интересными свойствами, например, ионной проводимостью [62-64], и размер катиона является ключевым параметром при низкотемпературных реакциях замещения [65]. Ионный обмен позволяет

получить такие структуры. Двухвалентный ионный обмен в фазах Диона – Якобсона (на Рисунке I. 9 не показан) также возможен [66], хотя это приводит к фазам, в которых заняты менее половины межслойных позиций. Также эффективность такого обмена ниже, чем в случае моновалентного замещения.

Межслойные щелочные катионы в фазах Диона – Якобсона также могут быть заменены протонами по реакции обмена с кислотой (Рисунок I. 9 е) [67], [68]. Как и в другие слоистые твердые кислоты, в протонированные формы большинства фаз Диона – Якобсона можно внедрить различные органические основания (Рисунок I. 9 и) [67], [69] и спирты. Обычно, алкиламины с длинной цепью, такие как *n*-октиламин, образуют алканоподобные двойные слои в межслойном пространстве [67]. В зависимости от кислотности протона, связанного с крайним атомом кислорода в перовскитном блоке, внедряться могут органические основания с различными pK_b . Например, алкиламины, имеющие pK_b около 3.4, легко встраиваются в фазы Диона – Якобсона, такие как $HCaLaNb_2TiO_{10}$ [59]. Было обнаружено, что подобной активности не обнаружено в соединении $HLa_2Ti_2NbO_{10}$ (полученного из $KLa_2Ti_2NbO_{10}$), в котором большинство протонов связано с октаэдрами TiO_6 . Они не настолько кислотны, как протоны октаэдров NbO_6 . Интересно, что исследования структуры $CsLa_2Ti_2NbO_{10}$ и схожих фаз выявили уникальное упорядочение катионов В – позиции в последовательности $(Ti_{0.5}Nb_{0.5})O_{6/2}-TiO_{6/2}-(Ti_{0.5}Nb_{0.5})-O_{6/2}$ [70]. Соответственно, в фазе $HLa_2Ti_2NbO_{10}$, полученной из $CsLa_2Ti_2NbO_{10}$, было обнаружено внедрение алкиламинов, так как значительное число протонов связано с октаэдрами NbO_6 , что увеличивает межслойную активность [69].

Фазы Руддследена – Поппера [40] (Рисунок I. 9 в) также могут участвовать в реакциях ионного обмена. Подобно фазам Диона – Якобсона, межслойные щелочные катионы фаз Руддследена – Поппера (обычно Na^+ , K^+ , иногда Rb^+) могут быть замещены катионами с меньшим радиусом, такими как Na^+ , Li^+ , NH_4^+ и Ag^+ , используя ионообменную реакцию в расплаве соли (Рисунок I. 9 б) [64], [70], [71].

Для фаз Руддследена – Поппера особенно предпочтителен дивалентный ионный обмен, так как два одновалентных межслойных катиона могут быть

заменены одним двухвалентным катионом. При этом образуется фаза Диона – Якобсона (Рисунок I. 9 а). Фазы $M^{II}La_2Ti_3O_{10}$ ($M = Co, Cu, Zn$) были получены обменом $2Na^+$ на M^{2+} , используя расплав солей нитратов, хлоридов, или эвтектических смесей [72]. Ионный обмен в водной среде был использован чтобы получить $A^{II}Eu_2Ti_3O_{10}$ ($A = Ca, Sr$) и $M^{II}Eu_2Ti_3O_{10}$ ($M = Ni, Cu, Zn$) [72], а высокотемпературную реакцию метатезиса использовали, чтобы получить $A^{II}La_2Ti_3O_{10}$ ($A = Sr, Ba, Pb$) [73]. Протоны также могут замещаться межслойными катионами (Рисунок I. 9 в-г) [74-76], что открывает путь к последующим кислотно-щелочным реакциям.

Была обнаружена реакция, переводящая протонированную форму фазы Руддлсдена – Поппера в его щелочную форму (Рисунок I. 9 г, в). Используя эту реакцию, возможно получить новые фазы Руддлсдена – Поппера, в которых межслойные катионы больше, чем в стабильных фазах. В отличие от фаз Диона – Якобсона, которые зачастую требуют больших межслойных катионов для образования, межслойные катионы фаз Руддлсдена – Поппера связаны с крайними атомами кислорода октаэдров и формируют структуру флюорита; большие катионы зачастую нестабильны в таком окружении. Примечательно, что в фазу Диона – Якобсона $HCa_2Nb_3O_{10}$ также внедряются щелочные катионы по реакции с АОН, однако равновесный продукт нестехиометричен (если только межслойное пространство не было занято до внедрения алкиламином), и эффективность обмена зависит от размера катиона [70].

Несмотря на то, что в протонированные формы большинства фаз Диона – Якобсона встраиваются органические основания [73], было обнаружено, что органические основания не могут встраиваться в межслойное пространство фаз титанатов Руддлсдена – Поппера, таких как $H_2La_2Ti_3O_{10}$ [77]. Предположительно, слои связаны друг с другом сильнее, чем в фазах Диона – Якобсона, в которых плотность межслойного заряда вполтину меньше. С тех пор, был получен ниобат Руддлсдена – Поппера с общей формулой $H_2SrNaNb_3O_{10}$, и обнаружено, что в эту структуру встраиваются н-бутиламин и н-октиламин [78]. Также, было обнаружено, что в танталаты Руддлсдена – Поппера, такие как $H_2CaNaTa_3O_{10}$ и

$\text{H}_2\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{TiO}_{10}$, встраиваются алкиламины (Рисунок I. 9 к). Таким образом, изменяя кислотность межслойных протонов путем комбинирования катионов Ta^{5+} и Nb^{5+} в В-позиции слоистого перовскита, становится возможным получить интересные органические/неорганические гибридные материалы как из фаз Руддлсдена – Поппера, так и из фаз Диона – Якобсона.

В целом, внедрение органических оснований с длинной цепью в слоистые перовскиты (и другие слоистые твердые кислоты) приводит к получению органических/неорганических гибридов. Это связано с увеличением сил Ван-дер-Ваальса в алканоподобном окружении органических цепей, стабилизированных структурой перовскита. Внедрение аминов с короткой цепью, таких как пропиламин, или стерически объемных органических оснований, таких как тетра-(н-бутил)аммоний гидроксид, не приводит к образованию стабильной твердой фазы, так как органические молекулы не могут быть плотно упакованы. Вместо этого, межслойное пространство расширяется сольвентом до тех пор, пока связи, удерживающие слои вместе, не разрываются, и твердое тело расслаивается, образуя расслоенные коллоиды (Рисунок I. 9 л) [79], [80]. Другой подход к расслоению был продемонстрирован в работе [81], где было показано, что трехслойная фаза Диона – Якобсона $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ реагирует с 6-аминоундекановой кислотой (AUA) в её катионной форме (при низких значениях pH, где амин протонирован), образуя стабильную фазу $(\text{AUA})\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$. С увеличением pH карбоксильные группы депротонируются и отталкивают отрицательно заряженные перовскитные пакеты, приводя к расслоению перовскита. Вне зависимости от метода расслоения, эти коллоидные перовскитные листы представляют собой наноразмерные монокристаллы перовскитов, которые могут быть использованы в качестве «кирпичиков» для сборки наноразмерных объектов.

Другая важная реакция внедрения была описана в работе [82]. Авторы продемонстрировали, что фаза Диона – Якобсон $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ может быть превращена в фазу Руддлсдена – Поппера $\text{Rb}_2\text{LaNb}_2\text{O}_7$ восстановительным внедрением металла Rb^0 (Рисунок I. 9 ж-в). В этой реакции, пары рубидия внедряются в межслойное пространство, и присоединяются к уже находящемуся

там рубидию. В процессе, Nb^{5+} восстанавливается до Nb^{4+} , а Rb^0 окисляется до Rb^+ . Фаза $\text{Li}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ была получена реакцией трехслойной фазы Ауривиллиуса с н-бутиллитием, что говорит о том, что фазы Ауривиллиуса также способны к восстановительному внедрению [83].

Кислотное вымывание – аналог ионного обмена, так как оно заменяет катионы или другие структурные единицы на протоны. Была открыта реакция, которая превращает фазы Ауривиллиуса в протонированные фазы Руддлесдена – Поппера путем избирательного растворения межслойного оксида висмута в кислоте, которая не растворяет перовскитный блок [77]. После реакции с HCl , межслойные структурные единицы $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ фаз Ауривиллиуса, таких как $\text{Bi}_2\text{O}_2[\text{SrNaNb}_3\text{O}_{10}]$ вымываются, и заменяются двумя протонами с образованием трехслойной фазы Руддлесдена – Поппера $\text{H}_2\text{SrNaNb}_3\text{O}_{10}$, в которую могут внедряться органические основания.

При комбинации ионообменных реакций (Рисунок I. 9) можно «разработать» новый слоистый перовскит пошаговым методом. Используя последовательность реакций с Рисунка I. 9, можно получить фазу Ауривиллиуса (Рисунок I. 9 д), с такими катионами В – позиции, как W^{6+} или V^{5+} (которые зачастую присутствуют в фазах Ауривиллиуса, но до сих пор не были прямо встроены на В – позицию фаз Руддлесдена – Поппера или Диона – Якобсона). Затем можно превратить их в протонированную форму фазы Руддлесдена – Поппера кислотным вымыванием (Рисунок I. 9 г), которая поддается замещению по типу «кислота – основание». Так, например, новая фаза Руддлесдена – Поппера может быть расслоена с образованием наноразмерных коллоидных листов (Рисунок I. 9 л), или она может реагировать с основанием с образованием фазы Руддлесдена – Поппера с щелочными межслойными катионами (Рисунок I. 9 в). Двухвалентный ионный обмен может быть использован для образования новой фазы Диона – Якобсона (Рисунок I. 9 д). Таким образом, используя эти методы, становится возможным получить новые фазы Руддлесдена – Поппера и Диона – Якобсона с различными катионами в межслойном пространстве и В – позиции, которые обычно не являются стабильными и не могут быть получены по твердофазной реакции.

I.7 Сегнетоэлектрические свойства слоистых перовскитов

Многие перовскиты являются диэлектриками, то есть веществами с высокой диэлектрической проницаемостью [84]. Такие перовскиты, как BaTiO_3 [85] и $(\text{Pb}, \text{Zr})\text{TiO}_3$ [86] находят своё применение в микроэлектронике в качестве изоляторов многослойных конденсаторов (MLCC [87]).

Сегнетоэлектрические перовскиты, в отличие от обычных диэлектриков, обладают постоянной спонтанной поляризацией P_s [88], которая может менять направление в зависимости от прилагаемого внешнего электрического поля. Все сегнетоэлектрики также являются пьезоэлектриками и множество промышленно значимых пьезоэлектрических материалов – перовскиты-сегнетоэлектрики.

Первоначально, фундаментальная причина сегнетоэлектричества в перовскитах приписывалась к смещению малого катиона В-позиции внутри октаэдра BO_6 , и общему понижению стабильности такой структуры [89]. Смещенный катион создает электрический диполь в каждом октаэдре. Направление диполя, или, что эквивалентно, положение катиона, может быть изменено приложением внешнего электрического поля.

Примером может служить традиционный сегнетоэлектрик BaTiO_3 , идеальная кубическая структура для которого характерна для температур выше 398 К [90]. В таком случае, катионы Ti^{4+} расположены в центре октаэдров, образованных ионами кислорода. В интервале температур от 398 до 278 К элементарная ячейка титаната тетрагональна. Переход из кубической фазы в тетрагональную сопровождается движением иона Ti^{4+} вдоль оси c и небольшим изменением конфигурации октаэдра. Связи $\text{O}^{2-} - \text{Ti}^{4+}$, параллельные оси c , становятся равными 0.22 и 0.18 нм, тогда как экваториальные связи остаются равными 0.2 нм. Это приводит к возникновению диполя в каждом октаэдре структуры с дипольным моментом $26 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$, каждый из них направлен вдоль оси c [91]. Эта ось, таким образом, является осью поляризации. Позиция иона Ti^{4+} в октаэдре может быть изменена приложением внешнего поля, таким образом, BaTiO_3 является сегнетоэлектриком.

В интервале температур от 278 до 183 К тетрагональная элементарная ячейка титаната претерпевает дальнейшие изменения, становясь ромбической. Теперь в

ней присутствуют 12 эквивалентных направлений диполя. Ниже 183 К структура становится ромбоэдрической с 8 эквивалентными позициями диполя. Деформации этих структур относительно высокотемпературной кубической невелики, и поэтому упрощенно данные структуры относят к псевдокубическим. В такой псевдокубической ячейке направления поляризации P_s : $[001]_p$ для тетрагональной фазы, $[011]_p$ для ромбической фазы и $[111]_p$ для ромбоэдрической [91].

Бесспорно, идея о возникновении спонтанной поляризации исключительно за счёт движения В-катиона в октаэдре слишком проста для объяснения поведения большинства сегнетоэлектриков. Другие особенности перовскитной структуры должны быть учтены при построении модели формирования диполей, такие как смещение катионов А-позиции (особенно для катионов с неподеленной электронной парой, таких как Pb^{2+} или Bi^{3+}), наклоны октаэдров и кислородное разупорядочение [92]. Исходя из соображений симметрии, в слоистых перовскитах – сегнетоэлектриках, таких как фазы Руддлесдена – Поппера, Диона – Якобсона или Ауривилиуса, имеющих четное количество октаэдров в слое, вектор спонтанной поляризации направлен параллельно слоям. В фазах с нечетным количеством слоев, спонтанная поляризация направлена перпендикулярно слоям. Таким образом, например, в фазе Диона – Якобсона $RbBiNb_2O_7$ вектор спонтанной поляризации проходит параллельно перовскитным слоям [93]. Поляризация в этом соединении возникает за счёт наклона октаэдров NbO_6 , и, что более важно, неподеленной электронной пары иона Bi^{3+} , расположенной между слоями.

С увеличением температуры тепловое движение атомов усиливается и, в конце концов, одно это может преодолеть энергетический барьер, разделяющий различные направления вектора спонтанной поляризации. При достаточно большой температуре распределение атомов усредняется и кристалл становится нормальным (кубическим) диэлектриком. Также такое состояние называется параэлектрическим. Температура такого перехода называется температурой Кюри или точкой Кюри (T_C) [94]. Путь изменения спонтанной поляризации кристалла при приближении к точке Кюри зависит от того, является ли эта трансформация переходом первого или второго рода [95]. При переходе первого рода происходит

резкое изменение (скачок) в электрических свойствах материала, тогда как при переходе второго рода изменения происходят плавно и непрерывно [96]. В обоих случаях относительная проницаемость растет с пиком в области точки Кюри.

Температурная зависимость относительной проницаемости для многих сегнетоэлектрических кристаллов в параэлектрическом состоянии может быть довольно точно описана законом Кюри – Вайса [97]:

$$\varepsilon_r = \frac{C}{(T - T_C)} \quad (I.2)$$

Где C – константа, T_C – температура Кюри, T – температура (К). Константа C определяется по графику зависимости $1/\varepsilon_r$ от T :

$$\frac{1}{\varepsilon_r} = \frac{T}{C} - \frac{T_C}{C} \quad (I.3)$$

В идеальном случае график линейный, с наклоном $1/C$ и пересечением оси T в точке T_C . Зачастую, точка пересечения T_0 слегка отличается от измеренной температуры Кюри, в таком случае, закон Кюри – Вайса записывают в форме [97]:

$$\varepsilon_r = \frac{C}{(T - T_0)} \quad (I.4)$$

Где T_0 – экстраполированная температура Кюри. В отличие от истинной температуры Кюри, экстраполированная температура (также зачастую называемая точкой Кюри) напрямую не связана со структурными изменениями в кристалле.

Сегнетоэлектрические релаксоры во многих отношениях отличаются от других сегнетоэлектрических материалов [98]. Фундаментальным отличием является размытый пик относительной проницаемости при приблизительно такой же интенсивности. Широкий пик относительно нечувствителен к температуре, однако переход зависит от частоты излучения, с максимальным значением T_m . Регион площади функции под таким широким пиком называют эргодическим релаксором [99].

Соотношение между частотой и T_m часто определяют по эмпирическому закону Вогеля – Фулчера – Тамманна [100]:

$$f = \left[\frac{1}{(2\pi\tau_0)} \right] \exp \left[\frac{-E_a}{(T_m - T_{VF})} \right] \quad (I.5)$$

Где τ_0 , E_a и T_{VF} – эмпирические параметры.

Поведение Кюри – Вайса возникает не непосредственно после температуры T_m , а только при значительном повышении температуры, при температуре Бёрнеса T_d . Между температурами T_m и T_d зависимость относительной проницаемости от температуры обычно записывается квадратичным уравнением:

$$\varepsilon_r = \frac{C'}{(T - T_0')^2} \quad (I.6)$$

Кристаллическая структура релаксоров не меняется значительно в точке T_m , тогда как в нормальном сегнетоэлектрике происходит изменение симметрии, легко детектируемое рентгенографией.

При охлаждении, сегнетоэлектрики-релаксоры делятся на две группы. В одной группе, называемой классическими релаксорами, эргодическое состояние переходит в «замороженное» неэргодическое состояние ниже «температуры замерзания» T_f , которая, как правило, на несколько сотен градусов меньше T_m . В этом состоянии нет спонтанной поляризации, и структура соединения остается кубической. Нагрев низкотемпературной параэлектрической фазы выше T_f снова приведет к образованию эргодической фазы.

Во второй группе, размытый пик относительной проницаемости гораздо круче на своей низкотемпературной стороне, и при температуре ниже T_C , почти всегда совпадающей с T_f классического релаксора, материал превращается в сегнетоэлектрик. Нагрев низкотемпературной сегнетоэлектрической фазы выше температуры Кюри вновь приводит фазу в эргодическое состояние [99].

I.8 Фотокаталитические свойства слоистых перовскитов

Фотокатализом называется изменение скорости химической реакции или её инициирование под действием электромагнитного излучения в диапазоне длин волн от УФ до ИК в присутствии вещества-фотокатализатора, поглощающего излучение и вступающего во взаимодействие с участниками реакции, восстанавливая своё исходное состояние после каждого цикла [100]. При гетерогенном фотокатализе катализатор, как правило, представляет собой твердое

тело, а реагенты находятся в жидком или газообразном состоянии [101]. Химические превращения происходят на границе раздела фаз. Для гетерогенного фотокатализа обычно используются полупроводниковые соединения.

При поглощении кванта света, энергия которого превышает ширину запрещенной зоны полупроводника, электрон переходит из валентной зоны в зону проводимости, при этом в валентной зоне образуется дырка. Электроны и дырки мигрируют к поверхности раздела фаз и принимают участие в реакциях с веществами, адсорбированными на поверхности [102]. Возможность протекания той или иной реакции определяется взаимным расположением соответствующих восстановительных потенциалов и границ запрещенной зоны [103]. Полный фотокаталитический процесс, состоящий минимум из двух полуреакций (окисления и восстановления), возможен, только если оба потенциала на энергетической шкале находятся в пределах запрещенной зоны.

Для эффективного протекания процесса желательно выполнение и других условий: эффективное поглощение света фотокатализатором; процесс разделения зарядов должен доминировать над процессом рекомбинации; процесс поверхностной рекомбинации должен быть сведен к минимуму; необходимы условия для протекания термодинамически необратимой реакции; материал фотокатализатора должен быть стабилен в условиях реакции [104].

Фотокаталитическая активность в реакциях получения водорода и кислорода в растворах метилового спирта и нитрата серебра была впервые изучена для фаз Диона – Якобсона составов $A'LaNb_2O_7$ и $A'Ca_2Nb_3O_{10}$ ($A' = Cs, Rb, K, H$) [105]. Эти ниобаты неспособны разлагать воду без модификаций [106]. Среди двухслойных ниобатов максимальную активность проявляет рубидиевая фаза, а среди трехслойных – калиевая.

Резкое увеличение скорости реакции наблюдается после замещения катионов межслойного пространства на протоны. Это может быть объяснено тем, что протонированные фазы способны к внедрению молекул воды и метилового спирта в межслойное пространство, где непосредственно и происходит реакция окисления. С увеличением длины углеводородной цепи спирта осложняется его

внедрение в межслойное пространство, что приводит к уменьшению фотокаталитической активности. При использовании диоксида титана (вещества без слоистой структуры) подобного снижения активности не наблюдается. Зависимость скорости реакции от степени замещения калия на протон также подтверждает протекание процесса в межслойном пространстве: резкое увеличение наблюдается при замещении на 70-80%, то есть, когда появляется возможность внедрения воды и метилового спирта в межслойное пространство [107].

Замена кальция на свинец для соединения $\text{RbCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ [108] приводит к сдвигу края поглощения в область видимого света, и, как следствие, к появлению фотокаталитической активности в этом диапазоне. После протонирования свинцовой фазы возрастает её фотокаталитическая активность. Замещение А-позиции структуры на свинец представляется перспективным методом получения катализаторов, активных в видимой части спектра. Большой интерес представляет дальнейшее расслоение и пересборка соединений, содержащих свинец, с $n = 2$ и 3.

Частичное замещение катионов кальция на лантан приводит к повышению фотокаталитической активности в реакции разложения метилового спирта [109]. Это может быть объяснено снижением плотности заряда в межслойном пространстве, что делает более легким внедрение молекул воды в структуру. Можно предположить, что полная замена Ca^{2+} на смешанные катионы $\text{Ln}^{3+}/\text{Na}^{+}$ приведет как к увеличению фотокаталитической активности, так и к смещению края поглощения в сторону видимого света.

Не только протонированные фазы способны к внедрению воды в межслойное пространство. Среди ионообменных продуктов фаз Диона – Якобсона также можно выделить фазы с $\text{A}' = \text{Na}$, содержащих около 2 молекул воды на формульную единицу. Высокую активность также показывает частично замещенная фаза $\text{Li}_{0.23}\text{Na}_{0.77}\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ [110], в которой становится возможным внедрение воды в межслойное пространство (для не модифицированной литиевой фазы его не происходит). Также возможна модификация межслойного пространства оксидом

никеля. Композиты $\text{LiCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}/\text{NiO}_x$ становятся способными к внедрению молекул воды (до 0.64 молекул на формульную единицу) [111].

Одним из возможных путей уменьшения ширины запрещенной зоны является введение в их состав элементов с электронной конфигурацией s^2 , которые вместе с атомами кислорода будут вносить вклад в формирование валентной зоны [112]. Это справедливо для фаз Ауривиллиуса, так как они содержат катионы Bi^{3+} с электронной конфигурацией s^2 . В случае Bi_2WO_6 ($E_g = 2.7\text{--}2.8$ эВ) расчёты показали [113], что поглощение видимого света связано с переходом электрона из валентной зоны, образованной орбиталями $\text{Bi}6s$ и $\text{O}2p$, в зону проводимости, образованную орбиталями $\text{W}5d$.

Электронное строение ниобатов $\text{ABi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) – валентная зона сформирована орбиталями $\text{O}2p$, $\text{Nb}4d$, $\text{Bi}6s$, а зона проводимости – $\text{Bi}6p$, $\text{Nb}4d$, $\text{O}2p$ [114]. Значимого уменьшения ширины запрещенной зоны удастся добиться при введении в структуру, помимо висмута, двухзарядного свинца, также обладающего s^2 конфигурацией. Это видно на примере двухблочного соединения $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, валентная зона которого сформирована из орбиталей $\text{O}2p$, взаимодействующих одновременно с $\text{Bi}6s$ и $\text{Pb}6s$ орбиталями. Данный эффект вызывает подъем потолка валентной зоны и снижение ширины запрещенной зоны в сравнении с ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) аналогами. Допирование соединения $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ вольфрамом повышает фотокаталитическую активность фазы, что связано с более эффективным разделением электронов и дырок [115].

Таким образом, модификация исходных фаз, полученных методом твердофазных реакций, возможна по нескольким направлениям – это и активация, и увеличение фотокаталитической активности веществ путем полного или частичного замещения ионов межслойного пространства; и замещение некоторых ионов на такие элементы с s^2 конфигурацией, как Bi^{3+} или Pb^{2+} с целью смещения края поглощения в сторону видимого света; и допирование В-позиции структуры для тонкого манипулирования электронными свойствами вещества.

Глава II. Методика проведения эксперимента

II.1 Методы получения исследуемых соединений

Ниобаты со структурой слоистого перовскита могут быть получены как методом твердофазных реакций, так и методом ионного обмена. Для соединений с ионами Na^+ , Li^+ , H^+ в межслойном пространстве ионообменная реакция является единственным возможным способом синтеза ввиду метастабильности продукта. В данной работе ниобаты со структурой слоистого перовскита были получены как методом твердофазного синтеза, так и по реакциям ионного обмена.

II.1.1 Объекты исследования

Объектами исследования данной диссертационной работы являлись фазы Диона – Якобсона $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$, семейства фаз $\text{RbLaNa}_{n-2}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 2, 3, 4$) и $\text{A}'\text{LnNaNb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}' = \text{Cs, Rb, H; Ln} = \text{Nd, Pr}$) и фазы Ауривиллиуса $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$, $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$, $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$. Всего было получено 14 соединений, из них 7 синтезированы впервые (Таблица II. 1).

Таблица II. 1 Объекты исследования

№	Вещество	n	Метод получения
1	$\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$	2	Твердофазный
2	$\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	2	Твердофазный
3	$(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$	2	Ионный обмен
4	$\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$	3	Твердофазный
5	$(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}^*$	3	Ионный обмен
6	$\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$	3	Твердофазный
7	$\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}^*$	3	Твердофазный
8	$\text{RbPrNaNb}_3\text{O}_{10}^*$	3	Твердофазный
9	$\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}^*$	3	Твердофазный

Продолжение Таблицы II. 1

№	Вещество	n	Метод получения
10	$\text{CsPrNaNb}_3\text{O}_{10}^*$	3	Твердофазный
11	$\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10}^*$	3	Ионный обмен
12	$\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10}^*$	3	Ионный обмен
13	$\text{RbLaNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$	4	Твердофазный
14	$\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$	4	Твердофазный

- соединения, полученные впервые, выделены *

II.1.2 Выбор и квалификация используемых реактивов

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

Таблица II. 2 Квалификация используемых реактивов

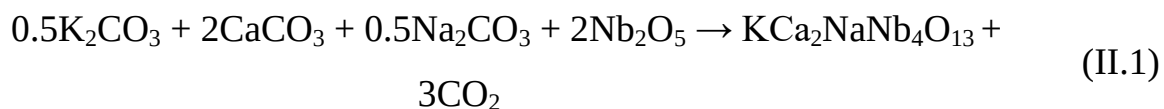
Название	Химическая формула	Квалификация
Рубидия нитрат	RbNO_3	ХЧ
Цезия нитрат	CsNO_3	ХЧ
Натрия нитрат	NaNO_3	ХЧ
Калия карбонат	K_2CO_3	ХЧ
Натрия карбонат	Na_2CO_3	ХЧ
Кальция карбонат	CaCO_3	ХЧ
Лантана (III) оксид	La_2O_3	ОСЧ
Неодима (III) оксид	Nd_2O_3	ХЧ
Празеодима (III) нитрат гексагидрат	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ХЧ
Ниобия (V) оксид	Nb_2O_5	ОСЧ
Свинца (II) оксид	PbO	ХЧ
Висмута (III) оксид	Bi_2O_3	ХЧ

Продолжение Таблицы II. 2

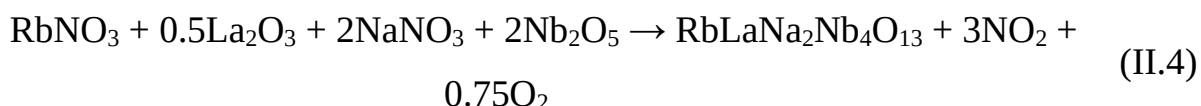
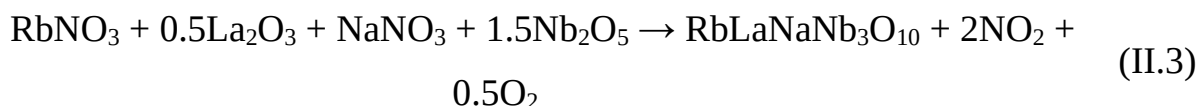
Титана (IV) оксид	TiO ₂	ХЧ
Соляная кислота	HCl	ХЧ

II.1.3 Твердофазный метод

Основным методом получения исследуемых веществ были твердофазные реакции. Соединение KCa₂NaNb₄O₁₃ было синтезировано с использованием твердофазной реакции между стехиометрическими количествами K₂CO₃, CaCO₃, Na₂CO₃ и Nb₂O₅. Избытки K₂CO₃ и Na₂CO₃ (50% мол.) были добавлены из-за летучести щелочных металлов при температурах синтеза. Реакция проходила при 1473 К в течение 12 часов с промежуточным измельчением и прессованием:



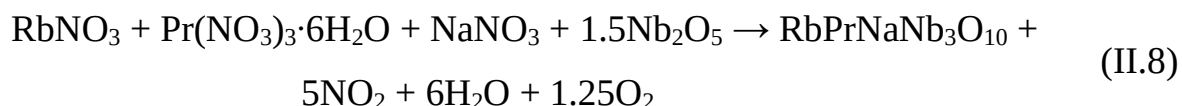
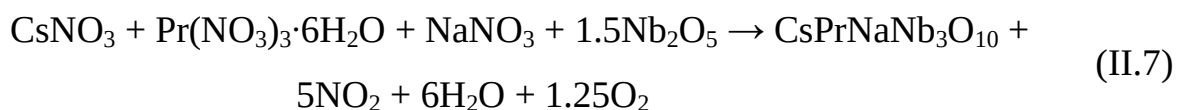
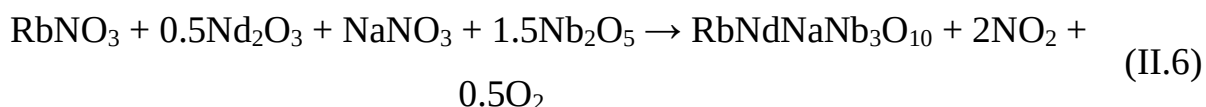
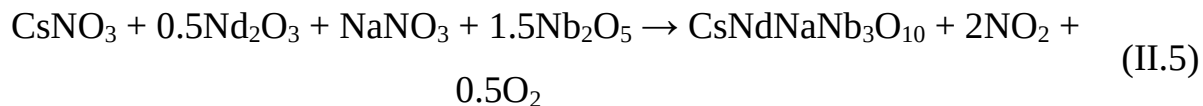
Соединения серии RbLaNa_{n-2}Nb_nO_{3n+1} (n = 2, 3, 4) были синтезированы с использованием твердофазной реакции между стехиометрическими количествами RbNO₃, La₂O₃, NaNO₃ и Nb₂O₅. Избыток RbNO₃ (50% мол.) добавляли из-за летучести щелочных металлов для каждой реакции. La₂O₃ и Nb₂O₅ были предварительно отожжены при 1273 К для удаления следов воды или карбонатов из реактивов. Все реакции проходили в платиновых тиглях в виде прессованных таблеток.



Реакция (II.2) проводилась при 1373 К в течение 2 дней, реакция (II.3) – при 1473 К в течение 4 дней и реакция (II.4) – при 1523 К в течение 7 дней с несколькими промежуточными измельчениями и прессованием таблеток.

Соединения серии A'LnNaNb₃O₁₀ (A' = Cs, Rb; Ln = Nd, Pr) получали по твердофазным реакциям между стехиометрическими количествами

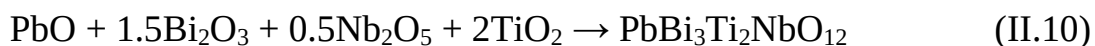
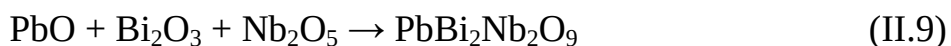
соответствующих нитратов и оксидов металлов. Избыток нитрата щелочного металла (50% мол.) добавляли из-за летучести щелочных металлов для каждой реакции. Все реакции происходили в платиновых тиглях в виде прессованных таблеток.



Реакции (II.5) - (II.8) проводились при 1473 К в течение 5 дней с несколькими промежуточными измельчениями и прессованием таблеток.

После всех твердофазных реакций (II.1) – (II.8) продукты несколько раз промывали горячей деионизированной водой для растворения щелочных солей.

Соединения $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ и $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ были синтезированы с использованием твердофазной реакции между стехиометрическими количествами PbO , Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , and TiO_2 по реакциям:



Реакции проводились при 1023 К в течение 24 часов и при 1273 К в течение 24 часов с несколькими промежуточными измельчениями и прессованием.

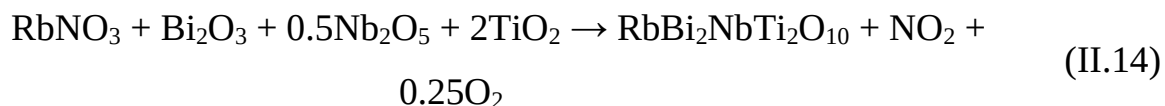
II.1.4 Метод реакций ионного обмена

Протонированные формы фаз Диона – Якобсона были получены методом ионного обмена по реакции рубидиевых форм с кислотой: 1 г вещества был помещен в 50 мл 6М раствора HCl , и реакция протекала при нагревании до 340 К и постоянном перемешивании в течение 8 суток, раствор кислоты обновлялся каждые двое суток.



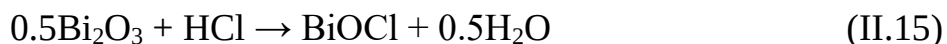
После реакции продукты были отделены центрифугированием, затем промыты деионизированной водой до нейтральной реакции раствора, а затем аккуратно высушены при температуре 320 К.

Метод ионообменных реакций также использовался для замещения висмута на катионы свинца в блоке структуры. Сначала для ионного обмена были подготовлены соответствующие родительские фазы Диона – Якобсона с $n=2$ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ и $n=3$ $\text{RbBi}_2\text{NbTi}_2\text{O}_{10}$ путем реакции стехиометрических количеств RbNO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 и Nb_2O_5 по следующим реакциям:

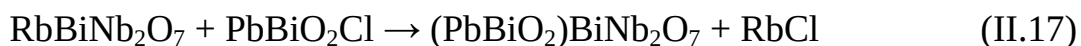


Избыточное количество RbNO_3 (50% мол.) добавлялось в каждой реакции в связи с летучестью щелочных металлов. Реакция проводилась при температуре 1373 К в течение 48 часов. После реакции все продукты несколько раз промывали горячей деионизированной водой для растворения излишков солей.

После этого были проведены ионообменные реакции между $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$, $\text{RbBi}_2\text{NbTi}_2\text{O}_{10}$ и PbBiO_2Cl для получения образцов с таким же составом, как и для твердых продуктов реакции. Для этого сначала PbBiO_2Cl был получен в результате двухступенчатой реакции:



Реакция (II.15) проводилась при 363 К с 38% HCl , реакция (II.16) - при 943 К в течение 12 часов. Затем ранее синтезированные соединения Диона – Якобсона смешивали с PbBiO_2Cl для проведения следующих реакций (Рисунок II. 1):



Реакция проводилась при 1273 К в течение 12 часов. После реакции все продукты несколько раз промывали горячей деионизированной водой для растворения солей.

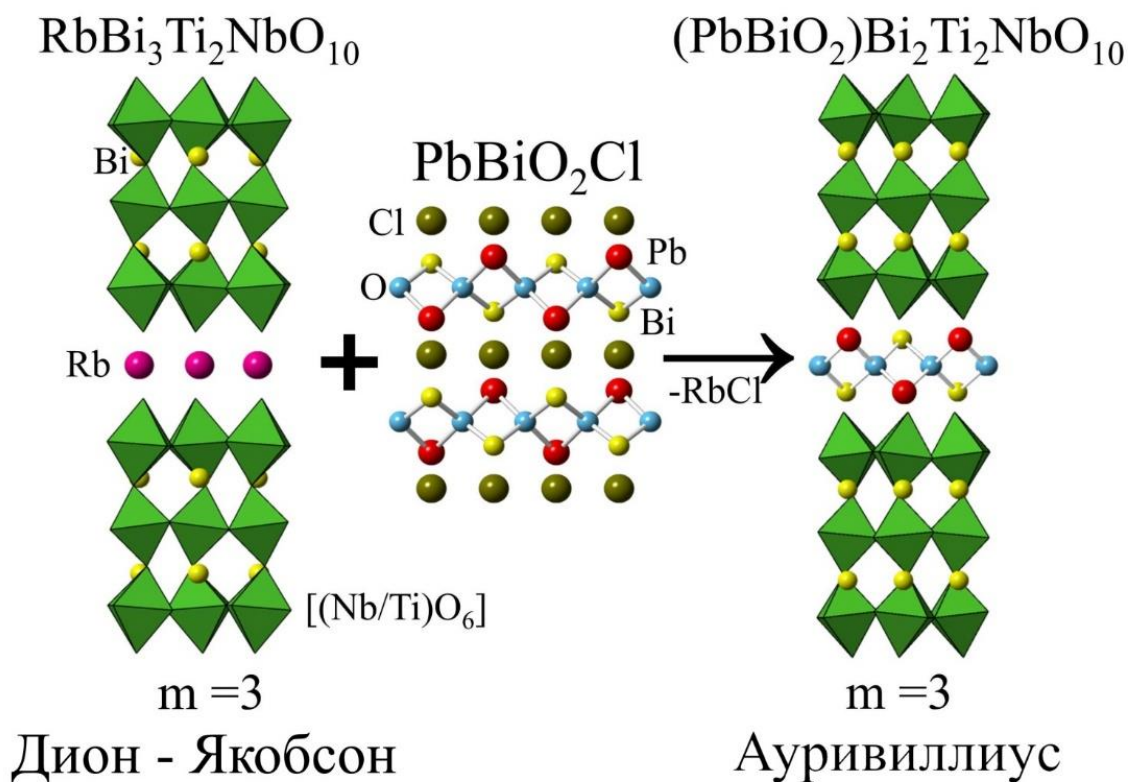


Рисунок II. 1 Схема ионообменной реакции на примере получения соединения $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$

II.2 Методы исследования

II.2.1 Рентгенофлуоресцентный анализ

Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) основан на анализе спектра, генерируемого в процессе взаимодействия исследуемого вещества с рентгеновским излучением. При взаимодействии с высокоэнергетичными фотонами атомы вещества переходят в возбуждённое состояние, что проявляется в виде перехода электронов с нижних орбиталей на более высокие энергетические уровни вплоть до ионизации атома. В возбуждённом состоянии атом пребывает крайне малое время, порядка одной микросекунды, после чего возвращается в спокойное положение (основное состояние). При этом электроны с внешних

оболочек заполняют образовавшиеся вакантные места, а излишек энергии испускается в виде фотона. При этом каждый атом испускает фотон с энергией строго определённого значения, например железо при облучении рентгеновскими лучами испускает фотоны $K\alpha$ с энергией 6.4 кэВ. Далее соответственно по энергии и количеству квантов судят об элементном составе вещества [116].

Различают спектрометры с волновой и энергетической дисперсией. Рентгеновский спектрометр с волновой дисперсией основан на принципе дифракции Брэгга. После выделения с помощью дифракции Брэгга на кристалле - анализаторе рентгеновского излучения со специфической длиной волны, необходимо детектировать это излучение, т.е. определить интенсивность путем счета фотонов в течение определенного периода времени. Это может быть сделано с помощью пропорционального проточного счетчика или с помощью сцинтилляционного счетчика, в зависимости от атомного номера определяемого элемента. В спектрометрах с энергетической дисперсией «дисперсия» - выделение специфической энергии – и счет числа рентгеновских фотонов, обладающих этой специфической энергией, выполняется в один этап. Спектрометры с энергетической дисперсией построены на основе полупроводникового кристалла, охлаждаемого жидким азотом [117].



Рисунок II. 2 Последовательный волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр Shimadzu XRF-1800

Снятие спектров рентгеновской флуоресценции проводились на последовательном волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре

Shimadzu XRF-1800. Съёмки характеристических линий определяемых элементов проводились с использованием излучения Rh трубки, в вакууме при напряжениях 30-50 кВ, силах тока 40-70 мА, на детекторах SC и FPC (в зависимости от характера образца). Для корректировки влияния оксидной матрицы был использован метод фундаментальных параметров (ФП) с использованием одного стандартного образца [118].

Поскольку стандартные образцы соединений Диона – Якобсона коммерчески недоступны, эталонные образцы готовились из тех же реагентов, что и для синтеза. Стохиометрические количества исходных веществ были тщательно взвешены с помощью Shimadzu AUX-220 с точностью ± 0.0001 г. Эти смеси были отождены при 932 К в течение 3 часов, чтобы удостовериться, что в составе нет лишних атомов азота или кислорода. Затем порошки измельчали в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 4 Vario-Planetary Mill при 300 об/мин в течение 30 минут. Полученные измельченные порошки прессовали в таблетки диаметром 25 мм с усилием 12 тонн.

II.2.2 Рентгенография



Рисунок II. 3 Гониометр дифрактометра Shimadzu XRD-6000

Рентгенометрический метод определения кристаллических веществ по рентген-дифракционным спектрам впервые был разработан в 1938 г. независимо друг от друга А. К. Болдыревым и В. П. Михеевым в СССР и Дж. Д. Ханавальтом, Х. В. Ринном и П. К. Фревелем в США. В основе рентгенофазового анализа (РФА) лежат следующие принципы:

1. Порошковая дифракционная картина является индивидуальной характеристикой кристаллического вещества;
2. Каждая кристаллическая фаза дает всегда одинаковый дифракционный спектр, характеризующийся набором межплоскостных расстояний (hkl) d и

соответствующих интенсивностей линий (hkl) I, присущим только данной кристаллической фазе;

3. Рентгендифракционный спектр от смеси индивидуальных фаз является суперпозицией их дифракционных спектров;

4. По дифракционному спектру смеси возможна количественная оценка соотношения кристаллических фаз, присутствующих в изучаемом образце.

Рентгенофазовый анализ по дифракционным спектрам от поликристаллических образцов является эмпирическим методом, включающим количественное сопоставление значений (hkl) d изучаемого образца с соответствующими значениями (hkl) d одного или более эмпирических справочных стандартов при качественном сравнении интенсивностей линий в спектрах образца и стандартов. Из этого следует, что для проведения рентгенофазового анализа неизвестного вещества (идентификации вещества) требуется набор надежных справочных стандартов кристаллических фаз, представленных совокупностью величин (hkl) d и (hkl) I - «рентгендифракционных спектров» Использование термина «рентгендифракционный спектр» впервые было предложено М. М. Уманским. Под этим термином понимается совокупность следующих групп сведений об индивидуальной кристаллической фазе (химическом соединении, минерале, простом веществе и т.п.):

1. Идентификатор кристаллической фазы (название, химическая формула, номер по какому-либо каталогу);
2. Сведения о физико-химических свойствах фазы (внешний облик, цвет, оптические характеристики, твердость, плотность и др.) и химическом составе;
3. Сведения о структуре фазы (параметры элементарной ячейки, число формульных единиц, модель структуры);
4. Сведения об условиях получения и способах обработки рентгендифракционного спектра;
5. Рентгендифракционный спектр либо в сжатом виде (в форме штрих диаграммы), либо в виде таблицы (hkl) d , (hkl) I и результаты его индицирования.

Съемки проведены на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с использованием излучения $\text{CuK}\alpha_{1,2}$, напряжение на трубке 30 кВ, сила тока 30 мА, скорость снятия рентгенограммы $2^\circ/\text{мин}$, диапазон углов $10\text{--}60^\circ$.

Используя программное обеспечение Topas3 [119], проводили уточнение структуры изучаемых поликристаллических соединений методом полнопрофильного рентгеновского анализа (метод Ритвельда). Основной целью при уточнении структуры является 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 Пирсона VII, 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.

Полнопрофильные измерения проводились с помощью Shimadzu XRD-6000 с излучением $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ (1 кВт), диапазон углов 2θ - 4-120° при выдержке 12 сек/точка с шагом 0.02°.

II.2.3 Метод высокотемпературной рентгенографии



Рисунок II. 4
Высокотемпературная
приставка Anton Paar НТК 1200

Проведение съемки рентгенограмм 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 объёмного теплового расширения соединения позволяют оценить термические деформации кристаллической решетки.

Расчёт параметров элементарной ячейки проводился в программе UnitCell [120]. Расчет коэффициентов теплового расширения проводили с использованием программного обеспечения DTS. Построение фигур теплового расширения проводили в программе КТР-В2 [121].

Высокотемпературные рентгеновские дифракционные измерения проводились с помощью дифрактометра PANalytical Empyrean (Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева, Саранск) с приставкой для высокотемпературной камеры Anton Paar НТК 1200. Излучение трубки $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ (1 кВт), диапазон 2θ – 5-60° при скорости сканирования 2°/мин с шагом 0.02°, диапазон температур – 298-1373 К с шагом 100 К.

II.2.4 Термический анализ



Рисунок II. 5 Shimadzu DTG-60H

Дифференциальный термический анализ (ДТА) основан на регистрации разности температур исследуемого вещества и инертного образца сравнения при их одновременном нагревании или охлаждении. При изменении температуры в образце могут протекать процессы с изменением энтальпии, как например, плавление, перестройка кристаллической структуры, испарение, реакции дегидратации, диссоциации или разложения, окисление или восстановление. Такие превращения сопровождаются поглощением или выделением тепла, благодаря чему температура образца и эталона начинают различаться. Этим методом удастся зафиксировать даже малые изменения температуры образца, благодаря конструкции прибора, а именно тому, что регистрирующие термопары от образца и эталона соединены навстречу друг другу [122].

Экспериментальный сигнал от двух ячеек измеряется одновременно. Поскольку ячейки сконструированы максимально симметрично, все, не относящиеся непосредственно к образцу связанные с переносом тепла процессы,

действуют на них одинаково, и могут быть исключены из рассмотрения путем вычитания сигнала от ячейки сравнения из сигнала от ячейки с образцом. Площадь пика кривой ДТА пропорциональна изменению энтальпии при различных процессах в образце и его массе. Таким образом, ДТА может использоваться как полуколичественный или количественный метод определения теплоты реакции или другого процесса в образце [123].

Съемки ДТА были проведены на приборе Shimadzu DTG-60H в интервале температур 298-1373 К в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 10 К /мин.

II.2.5 Адиабатическая вакуумная калориметрия

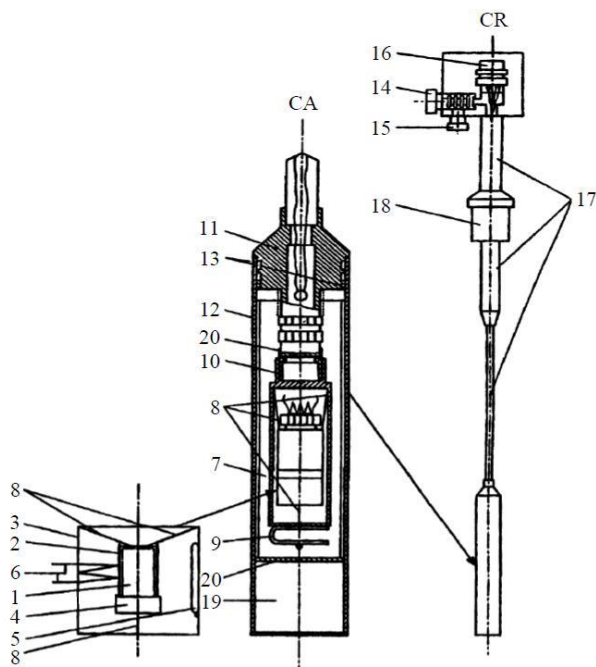


Рисунок II. 6 Калориметрическое устройство (CA) и криостат (CR) БКТ-3

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.

Измерение температурной зависимости теплоёмкости для изучаемых соединений проводили на автоматизированной теплофизической установке БКТ–3 (АОЗТ "Термис") в интервале температур от 6 до 344 К. Установка работает как адиабатический вакуумный калориметр с дискретным нагревом. Описание конструкции установки и методики измерений опубликованы в работах [124], [125]. 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 40–344 К.

II.2.6 Электронная микроскопия



Рисунок II. 7 СЭМ JEOL JSM-IT3000LV

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ), или растровый электронный микроскоп (РЭМ) использует сфокусированный пучок электронов высокой энергии для генерации разнообразных сигналов на поверхности твердых образцов. Сигналы, возникающие при взаимодействии электронов с образцом,

раскрывают информацию об образце, включая внешнюю морфологию (текстуру), химический состав, кристаллическую структуру и ориентацию материалов, из которых состоит образец. В большинстве случаев данные собираются на выбранной области поверхности образца, после чего из них создаются 2-мерные изображения, которые отображают пространственные изменения свойств. Области шириной приблизительно от 1 см до 5 микрон могут быть отображены в режиме сканирования с использованием традиционных методов СЭМ (увеличение в диапазоне от 20X до приблизительно 30000X, пространственное разрешение от 50

до 100 нм). СЭМ также может выполнять анализ выбранных точек на образце; этот подход особенно полезен при качественном или количественном определении химических составов кристаллической структуры и ориентации кристаллов [126].

Микрофотографии и элементные карты частиц были сняты на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-IT3000LV с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) Oxford Instruments Aztec в высоком вакууме с напряжением 20 кВ.

II.2.7 Инфракрасная спектроскопия



Рисунок II. 8 Shimadzu FTIR-8400s

Фурье-ИК-спектроскопия (Фурье-ИКС) – широко известная и проверенная технология анализа для идентификации неизвестных химических веществ. Метод основан на микроскопическом взаимодействии инфракрасного света с химическим веществом посредством процесса поглощения и в результате дает

набор диапазонов, называемый спектром (данный спектр уникален для химического вещества и служит «молекулярным отпечатком»). Помимо того, что Фурье-ИКС – это широко применимый метод, в ней используется анализ присущих свойств химического вещества, благодаря этому Фурье-ИКС подходит для сопоставления со спектральной библиотекой. С помощью обширной базы данных подход сопоставления со спектральной библиотекой дает возможность быстро идентифицировать тысячи химических веществ на основании их уникального «молекулярного отпечатка».

Кроме того, что поглощение характерно для отдельных групп атомов, его интенсивность прямо пропорциональна их концентрации. Таким образом, измерение интенсивности поглощения дает после простых вычислений количество данного компонента в образце.

По своим возможностям метод почти универсален. ИК Фурье-спектроскопия используется для определения содержания различных органических и неорганических веществ и их соединений в твердых, жидких и газообразных образцах (продуктах питания, почвах, металлах и их сплавах, полимерах и т.д.).

ИК-спектры поликристаллических образцов были получены на спектрометре Shimadzu FTIR-8400s с таблеток с KBr диаметром 15 мм. Диапазон волновых чисел – $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$, спектральное разрешение – 2 см^{-1} . В 200-250 мг порошка KBr был добавлен 1% (масс) образца. Прессование осуществлялось гидравлическим прессом с усилием 8 тонн в вакуумируемой пресс-форме.

II.2.8 Спектроскопия диффузного отражения

Метод электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) – это один из методов, широко применяемых при исследовании поверхности твердых веществ и тел без их разрушения. Метод основан на изучении и практическом применении явления диффузного отражения в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях электромагнитного спектра. С точки зрения природы и механизма электронных переходов в молекуле принципиальной разницы между ультрафиолетовой и видимой областью нет. В обоих случаях в энергетических процессах, лежащих в основе метода, принимают участие электроны наружных оболочек атомов. Валентные электроны, тем не менее, достаточно прочно удерживаются ядром, и для их возбуждения требуется больше энергии, а, следовательно, и электромагнитное излучение малых длин волн (120–750 нм). Выделение видимой части спектра в самостоятельную область обусловлено субъективными причинами – границами восприятия электромагнитного излучения человеческим глазом. При получении электронных спектров методом ЭСДО измеряется интенсивность монохроматического света, избирательно диффузно отраженного от поверхности твердого вещества. Отраженный свет – это, в основном, диффузный свет, то есть рассеянный во всех направлениях. Свет не отраженный является поглощенным. Избирательное поглощение светового потока при возбуждении электронной системы поверхности твердого тела снижает его

отражательную способность в соответствующем интервале длин волн электромагнитного спектра. Количественной характеристикой отражающей способности поверхности является коэффициент диффузного отражения R_λ , представляющий соотношение интенсивностей отраженного (I) и падающего (I_0) монохроматического света: $R_\lambda = I/I_0$. Теоретически взаимосвязь концентрации (C) поглощающих частиц и величины R_λ устанавливается уравнением Кубелки-Мунка: $F = (1-R_\lambda)^2/2R_\lambda = \varepsilon_\lambda C/l$, где F – функция Кубелки-Мунка, ε_λ – молярный коэффициент поглощения. Из данного уравнения видно, что функция F_λ линейно связана с концентрацией определяемого вещества, что для количественных измерений делает его аналогом уравнения Бугера-Ламберта-Бера.

Спектры поглощения поликристаллических образцов измерялись с помощью оптической схемы, включающей источник излучения - галогенную лампу (250 - 620 нм), монохроматор, фокусирующую линзу и фотоумножитель (ФЭУ) с блоком АЦП. Образец в виде тонкой прессованной таблетки диаметром 10 мм и толщиной 0.5-0.8 мм располагали перпендикулярно падающему пучку под углом 90° к ФЭУ в интегрирующей сфере.

II.2.9 Генерация второй гармоники

Создание в начале 60-х годов XX века мощных источников когерентного оптического излучения (лазеров или оптических квантовых генераторов (ОКГ)) инициировало развитие совершенно новых направлений исследований, открыло новые физические эффекты, и, как следствие, огромное количество научных и технических возможностей. Среди них особое место занимает целая область современной физики – нелинейная оптика.

В «долазерный» период своего развития оптика имела дело с такими явлениями, как поглощение света веществом, отражение его от границ раздела сред, рассеяние излучения на различных неоднородностях, интерференционные и дифракционные эффекты и т.д. Главными факторами, определяющими характеристики этих процессов, являлись частота и поляризация световой волны. Такой ее параметр как амплитуда в подавляющем большинстве оптических

эффектов не влиял на характер явления. Количественные, а тем более качественные результаты экспериментов, проводимых с нелазерными источниками света, не зависели от интенсивности излучения, какие бы максимально мощные излучатели не использовались.

Лазеры способны обеспечить интенсивности света до $10^8 - 10^{11} \text{ Вт/см}^2$, что в $10^9 - 10^{10}$ раз выше интенсивностей, достигаемых обычными источниками. Эксперименты с такими плотностями потока световых волн привели к открытию новых черт в уже известных оптических явлениях, например в рассеянии света на внутримолекулярных колебаниях (комбинационное рассеяние) и в рассеянии света на акустических волнах (рассеяние Мандельштама – Бриллюэна). Однако самое главное, эти эксперименты обнаружили целый ряд совершенно новых оптических явлений, неизвестных ранее в «долазерной» оптике. Среди них генерация суммарных и разностных частот в оптическом диапазоне (синонимы: параметрическое преобразование частоты вверх или вниз, ап- или даун-конверсия), самофокусировка и самодифракция света, просветление или затемнение оптической среды и др.

Генерация второй гармоники (ГВГ) — нелинейно-оптический процесс, в котором фотоны с одинаковой частотой, взаимодействуя с нелинейным материалом, объединяются для формирования новых фотонов с удвоенной энергией, и, следовательно, с удвоенной частотой и длиной волны в половину меньшей начальной. Это частный случай нелинейного сложения частот излучения.

Интенсивность ГВГ измерялась с помощью схемы отражения с лазером Mira Optima 900-D фирмы «Coherent» и акустико-оптического модулятора с импульсным переключением в диапазоне длин волн 749-902 нм. Образцы порошка размещались на поверхности покровного стекла толщиной 0.17 мм и диаметром 3 мм. Лазерный луч фокусировался на образцах в пятне диаметром 0.5-0.7 мм. Сигнал регистрировался фотоумножителем Hamamatsu H7844 с холодильником Пелетье с использованием предусилителя SR445 и фотонного счетчика SR440 (Stanford Research Systems).

Глава III. Результаты и их обсуждение

III. 1 Идентификация полученных образцов

Рентгенофазовый анализ всех полученных образцов показал, что в результате твердофазной и ионообменных реакций получают однофазные продукты без значительных примесей (≥ 1 масс. %). Рентгеновские спектры полученных образцов показали наличие следовых количеств Fe и Si (суммарно < 0.3 масс. %). Таким образом, была достигнута химическая чистота образцов $> 99.7\%$. Средние атомные доли целевых металлов представлены в Таблице III.1. Элементный состав полученных образцов показывает хорошую корреляцию с теоретическим составом. Предполагая, что все металлы полностью окислены (фазы Диона – Якобсона и Ауривиллиуса характеризуются стехиометрическим количеством кислорода [127], [128]), и нормализуя состав на содержание Nb (как самого стабильного оксида), были рассчитаны итоговые химические формулы полученных соединений (Таблица III.1).

Таблица III. 1 Результаты элементного анализа полученных соединений

1) $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ (РФЛА)							
$\text{Rb}_{0.99 \pm 0.01} \text{La}_{0.99 \pm 0.01} \text{Nb}_{2 \pm 0.01} \text{O}_{6.98 \pm 0.03}$							
Rb / ат. %		La / ат. %		Na / ат. %		Nb / ат. %	
Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.
25.0	25.0	24.9	25.0	-	-	50.1	50.0
2) $\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$ (РФЛА)							
$\text{Rb}_{0.99 \pm 0.02} \text{La}_{0.98 \pm 0.02} \text{Na}_{0.99 \pm 0.04} \text{Nb}_{3 \pm 0.01} \text{O}_{9.96 \pm 0.09}$							
Rb / ат. %		La / ат. %		Na / ат. %		Nb / ат. %	
Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.
16.5	16.6	16.5	16.6	16.6	16.6	50.2	50.0

3) RbLaNa₂Nb₄O₁₃ (РФЛА)

Rb_{0.98±0.02}La_{1.00±0.01}Na_{2.05±0.03}Nb_{4±0.01}O_{13.01±0.07}

Rb / ат. %		La / ат. %		Na / ат. %		Nb / ат. %	
Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.
12.3	12.5	12.5	12.5	25.2	25.0	50.0	50.0

4) KCa₂NaNb₄O₁₃ (РФЛА)

K_{0.97±0.04}Ca_{2.03±0.06}Na_{1.04±0.05}Nb_{4±0.04}O_{13.04±0.21}

K / ат. %		Ca / ат. %		Na / ат. %		Nb / ат. %	
Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.
12.1	12.5	25.2	25.0	13.0	12.5	49.6	50.0

5) RbNdNaNb₃O₁₀ (ЭДС)

Rb_{0.98±0.02}Nd_{0.97±0.03}Na_{0.99±0.03}Nb₃O_{9.94±0.08}

Rb / ат. %		Cs / ат. %		Nd / ат. %		Pr / ат. %		Na / ат. %		Nb / ат. %	
Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.
16.5	16.6	-	-	16.3	16.6	-	-	16.8	16.6	50.4	50.0

6) RbPrNaNb₃O₁₀ (ЭДС)

Rb_{0.99±0.02}Pr_{1.04±0.04}Na_{1.01±0.03}Nb₃O_{10.06±0.09}

Rb / ат. %		Cs / ат. %		Nd / ат. %		Pr / ат. %		Na / ат. %		Nb / ат. %	
Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.
16.4	16.6	-	-	-	-	16.8	16.6	16.7	16.6	50.1	50.0

7) CsNdNaNb₃O₁₀ (ЭДС)

Cs_{0.95±0.04}Nd_{0.96±0.03}Na_{1.03±0.03}Nb₃O_{9.93±0.11}

Rb / ат. %		Cs / ат. %		Nd / ат. %		Pr / ат. %		Na / ат. %		Nb / ат. %	
Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.
-	-	16.0	16.6	16.4	16.6	-	-	17.0	16.6	50.6	50.0

8) CsPrNaNb₃O₁₀ (ЭДС)

Cs_{0.95±0.04}Pr_{1.02±0.04}Na_{0.97±0.03}Nb₃O_{9.99±0.11}

Продолжение Таблицы III. 1

Rb / ат. %		Cs / ат. %		Nd / ат. %		Pr / ат. %		Na / ат. %		Nb / ат. %	
Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.
-	-	16.3	16.6	-	-	16.9	16.6	16.5	16.6	50.3	50.0
9) HNdNaNb ₃ O ₁₀ (ЭДС)											
HNd _{1.00±0.02} Na _{1.03±0.03} Nb ₃ O _{10.02±0.05} 1.1H ₂ O											
Rb / ат. %		Cs / ат. %		Nd / ат. %		Pr / ат. %		Na / ат. %		Nb / ат. %	
Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.
-	-	-	-	19.8	20.0	-	-	20.0	20.0	60.2	60.0
10) HPrNaNb ₃ O ₁₀ (ЭДС)											
HPr _{0.96±0.04} Na _{0.98±0.03} Nb ₃ O _{9.93±0.07} 0.6H ₂ O											
Rb / ат. %		Cs / ат. %		Nd / ат. %		Pr / ат. %		Na / ат. %		Nb / ат. %	
Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.
-	-	-	-	-	-	19.4	20.0	20.1	20.0	60.5	60.0
11) (PbBiO ₂)BiNb ₂ O ₇ (ЭДС)											
(Pb _{0.99±0.01} Bi _{0.98±0.02} O _{2.01±0.12})Bi _{0.98±0.02} Nb _{2.00±0.02} O _{7.04±0.12}											
Pb / ат. %		Bi / ат. %		Ti / ат. %		Nb / ат. %					
Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.				
19.9	20.0	39.9	40.0	-	-	40.2	40.0				
12) PbBi ₂ Nb ₂ O ₉ (ЭДС)											
Pb _{0.99±0.01} Bi _{1.95±0.02} Nb _{2.00±0.02} O _{8.90±0.13} ,											
Pb / ат. %		Bi / ат. %		Ti / ат. %		Nb / ат. %					
Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.				
20.1	20.0	39.7	40.0	-	-	40.2	40.0				
13) (PbBiO ₂)Bi ₂ Ti ₂ NbO ₁₀ (ЭДС)											
(Pb _{0.99±0.01} Bi _{0.99±0.03} O _{1.97±0.13})Bi _{2.01±0.03} Ti _{1.99±0.02} Nb _{1.00±0.01} O _{9.86±0.13}											
Pb / ат. %		Bi / ат. %		Ti / ат. %		Nb / ат. %					
Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.				
14.4	14.3	42.7	42.8	28.6	28.6	14.3	14.3				

Продолжение Таблицы III. 1

14) $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ (ЭДС)							
$\text{Pb}_{0.99\pm0.01}\text{Bi}_{2.91\pm0.03}\text{Ti}_{2.01\pm0.02}\text{Nb}_{1.00\pm0.01}\text{O}_{11.69\pm0.13}$							
Pb / ат. %		Bi / ат. %		Ti / ат. %		Nb / ат. %	
Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.	Экс.	Рас.
14.5	14.3	42.6	42.8	28.5	28.6	14.4	14.3

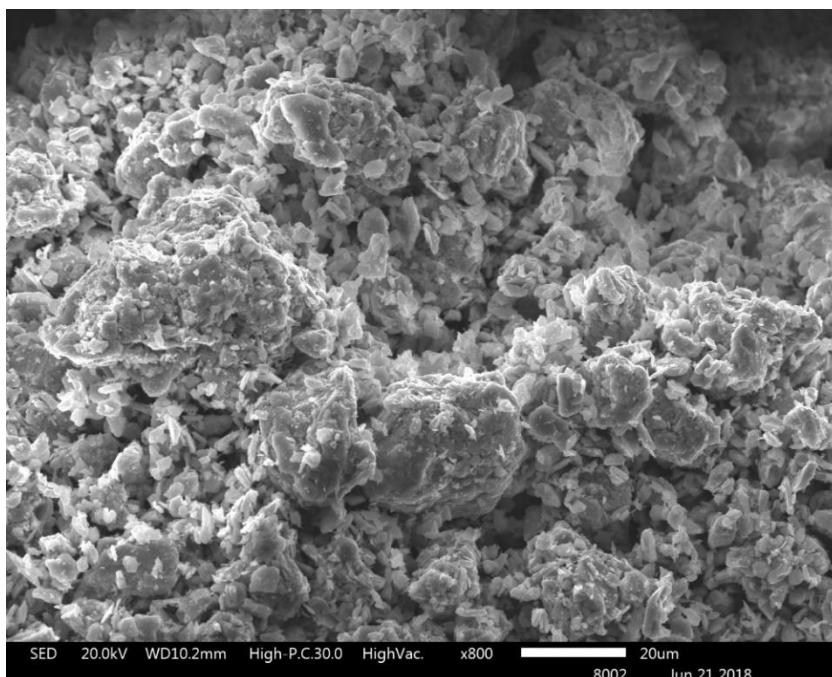


Рисунок III. 1 Микрофотография микроструктуры полученного образца $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$

Рентгенофазовый анализ образцов $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ показал, что только продукт обычной твердофазной реакции из оксидов и солей не имеет вторичных фаз (≥ 1 масс. %). Продукты двух других путей синтеза, описанных в литературе, а именно: твердофазная реакция $n=3$ $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ с NaNbO_3 [129], [130] и метод "раствор в расплаве" (та же самая реакция при 1273 К, но происходящая в большом количестве расплава KCl) [131] имели значительные примеси NaNbO_3 , KNbO_3 и $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$. Поэтому все дальнейшие исследования были проведены на первом образце. Микроструктура полученного образца $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ была исследована с помощью СЭМ. На снимке (Рисунок III. 1) показаны однородные частицы размером менее 10 мкм.

Обзорный XRF спектр $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ (Рисунок III. 2) показал следовые количества Fe (0.04 мас. %) и Sr (0.02 мас. %) металлов в образце. Таким образом, была достигнута химическая чистота 99.9% образца.

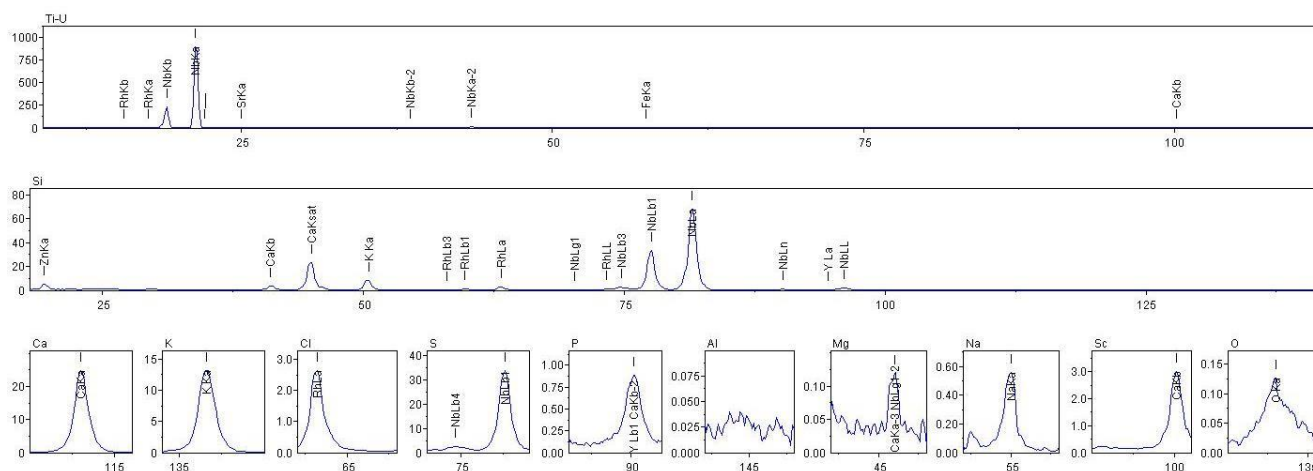


Рисунок III. 2 Обзорный РФЛА спектр $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$

Для образцов $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$, $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$, $\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10}$ полнота ионообменных реакций контролировалась методом ЭДС. Средние атомные доли целевых элементов представлены в Таблице III. 1. Элементный состав полученных образцов показывает хорошую корреляцию с теоретическим составом. Этот факт в сочетании с отсутствием Rb в образцах привел нас к выводу, что замена элементов в межслоевом пространстве структуры произошла полностью. Распределение элементов между частицами является равномерным, что подтверждает однофазность образцов. Также определен элементный состав продуктов твердофазных реакций (Таблица III. 1). Небольшой дефицит висмута в этих образцах, вероятно, вызван летучестью Bi_2O_3 при температуре синтеза.

Морфология частиц ряда фаз $\text{A}'\text{LnNaNb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}' = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{H}$; $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$) изучалась для всех полученных образцов. Снимки СЭМ (Рисунок III. 3 а, б, в, г) показывают, что частицы продуктов твердофазных реакций имеют однородную пластинчатую форму со средним размером 1-5 мкм. С другой стороны, продукты ионного обмена (Рисунок III. 3 д, е) имеют более неупорядоченные формы и распределение по размерам.

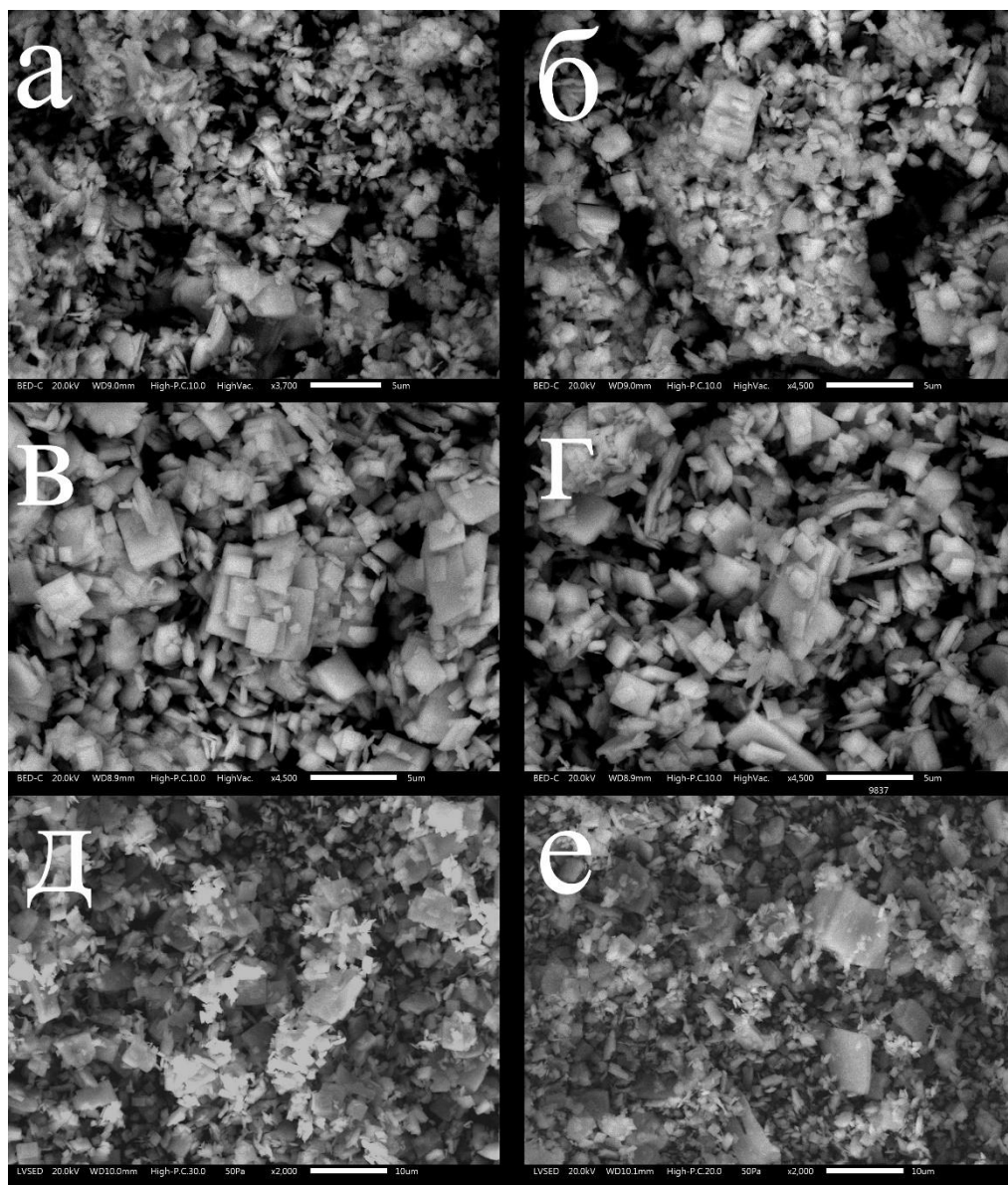


Рисунок III. 3 Микрофотографии: а) $\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, б) $\text{RbPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, в) $\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, г) $\text{CsPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, д) $\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$, е) $\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$

III.2 Особенности кристаллической структуры фаз Диона – Якобсона

III.2.1 Уточнение структур фаз Диона – Якобсона методом Ритвельда

Для уточнения методом Ритвельда были выбраны соединения $\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{RbLaNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$, $\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{RbPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{CsPrNaNb}_3\text{O}_{10}$ с еще неизвестной кристаллической структурой. Уточняемые параметры включали масштаб, сдвиг нуля, фон, параметры элементарной ячейки,

форму пика и положения атомов. Для описания формы пиков использовалась функция Пирсона VII [132]. Для определения предпочтительной ориентации использовался подход Марча-Доллазе [133].

Хотя структура $\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$ была недавно уточнена в работе [134], в данной работе были достигнуты лучший R-фактор ($R_{\text{wp}} = 5.55$ в данной работе и 13.78 в [134]) и менее искаженная структура. В качестве исходной модели для уточнения $\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$ было использовано соединение $\text{RbCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (ICSD № 260289) [135]. Атомы La и Na делят A-позицию структуры 2h вместо Ca с заселенностями 1/2, 1/2. Предпочтительная ориентация Марча – Доллазе наблюдалась для пиков (110) и (020).

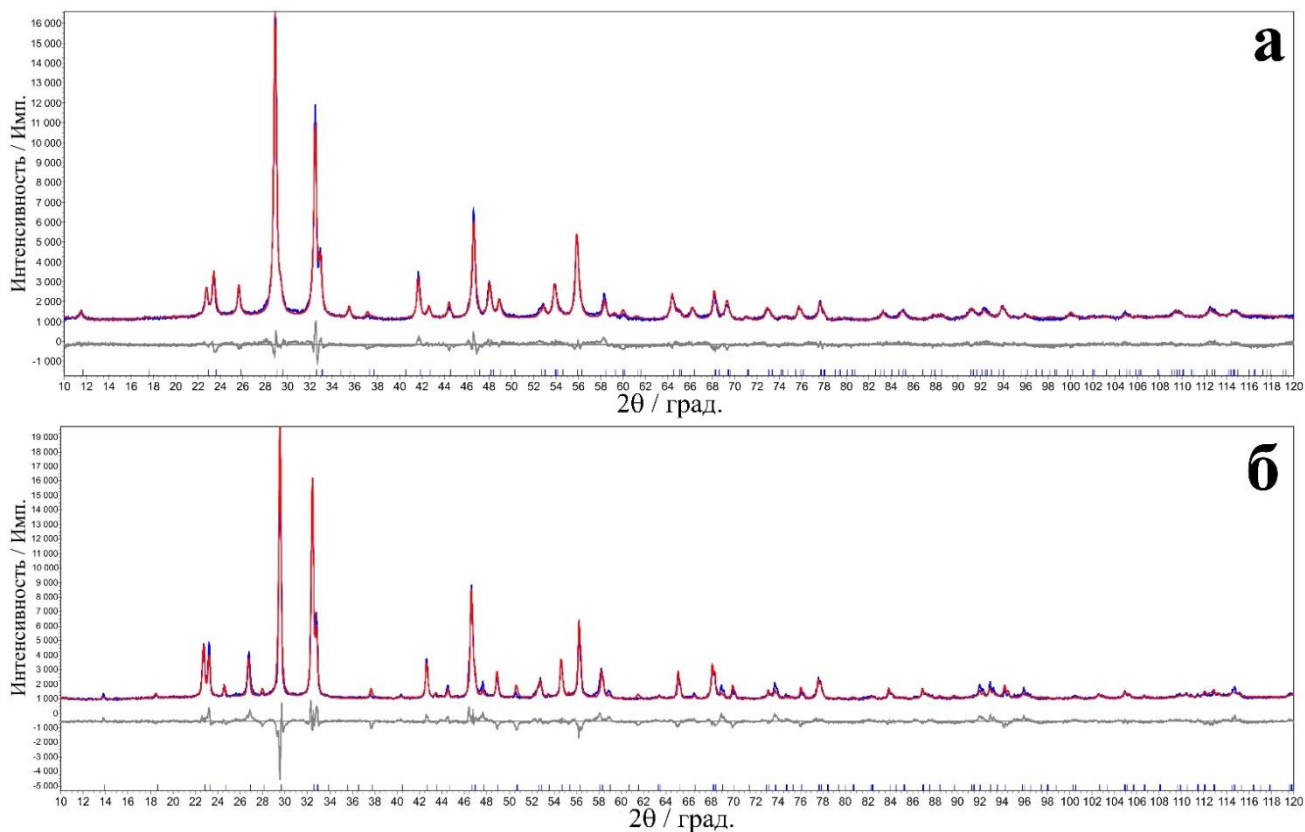


Рисунок III. 4 Наблюдаемая (синяя), теоретическая (красная) и разностная (серая) рентгенограммы а) $\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$ и б) $\text{RbLaNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$

Наблюдаемая, теоретическая и разностная рентгенограммы уточнения $\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$ показаны на Рисунке III. 4 а. Уточненные параметры приведены в Таблице III. 2. Кристаллическая структура соединения $n = 3$ показана на Рисунке III. 5 б.

В качестве исходной модели для уточнения $\text{RbLaNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ (ICSD № 88853) использовалось соединение $\text{RbCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ [130]. В этом соединении атомы Ca и Na делят две А-позиции: 2h и 1c со статистическими распределениями 2/3 и 1/3 в каждой позиции соответственно. Неупорядоченные А-позиции со смешанными катионами типичны для фаз Диона – Якобсона [130], в отличие от упорядочивания В-катионов [136].

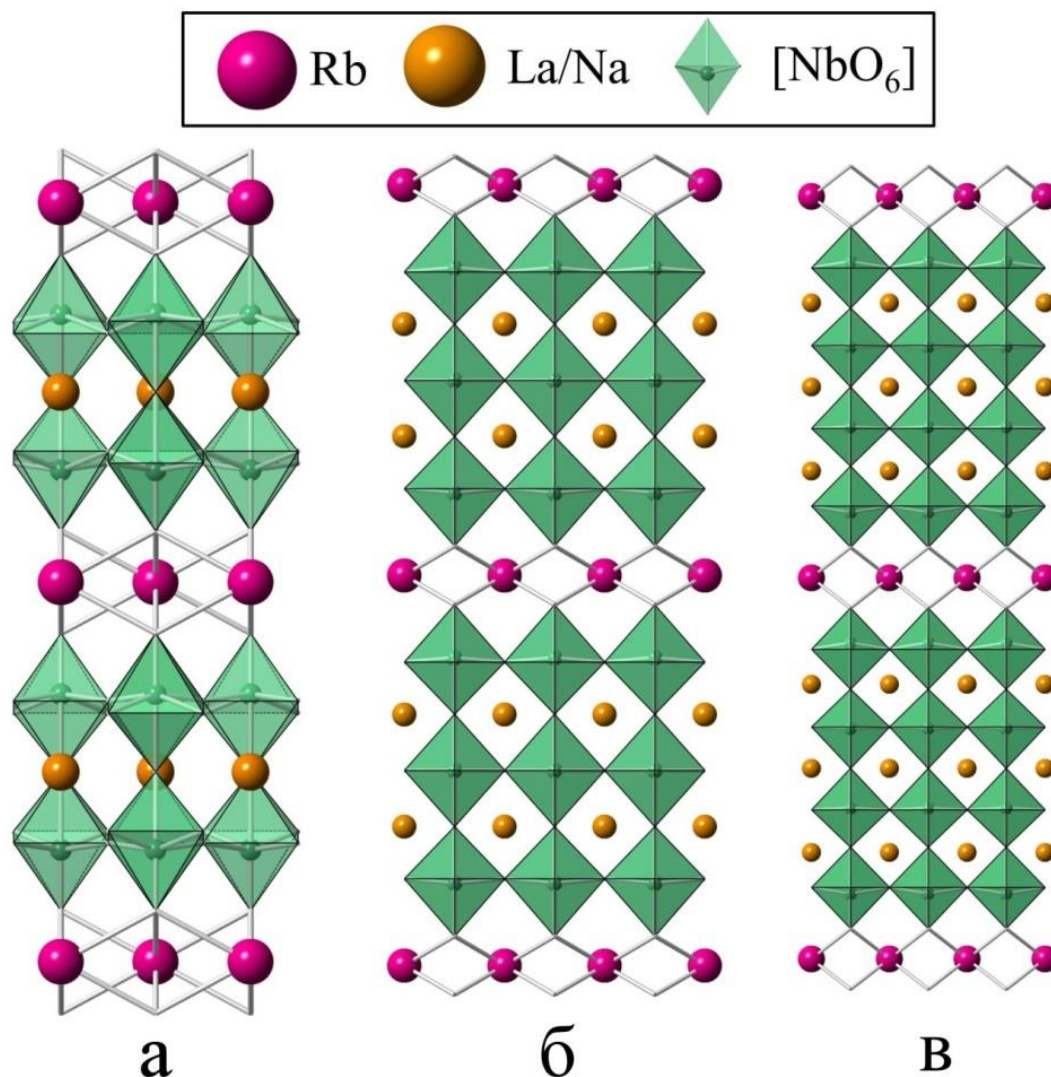


Рисунок III. 5 Кристаллические структуры а) $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$, б) $\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$, в) $\text{RbLaNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$

Наблюдаемая, теоретическая и разностная рентгенограммы уточнения $\text{RbLaNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ показаны на Рисунке III. 4 б. Уточненные параметры приведены в Таблице III. 3. Кристаллическая структура соединения $n = 4$ показана на Рисунке III. 5 в.

Таблица III. 2 Параметры элементарной ячейки и координаты атомов RbLaNaNb₃O₁₀

Образец	Атом	Поз.	g	x	y	z
RbLaNaNb ₃ O ₁₀ <i>P4/mmm</i> a = 0.38821(6) нм c = 1.5106(4) нм V = 0.2276(2) нм ³ Z = 1	Rb1	1d	1.0	0.5	0.5	0.5
	La1	2h	0.5	0.5	0.5	0.1432(2)
	Na1	2h	0.5	0.5	0.5	0.1432(2)
	Nb1	1a	1.0	0	0	0
	Nb2	2g	1.0	0	0	0.2880(1)
	O1	2f	1.0	0	0.5	0
	O2	2g	1.0	0	0	0.1256(7)
	O3	4i	1.0	0	0.5	0.2653(6)

$R_{wp} = 5.55$, $R_p = 4.32$, $GOF = 2.13$

Таблица III. 3 Параметры элементарной ячейки и координаты атомов RbLaNa₂Nb₄O₁₃

Образец	Атом	Поз.	g	x	y	z
RbLaNa ₂ Nb ₄ O ₁₃ <i>P4/mmm</i> a = 0.38858(8) нм c = 1.9028(4) нм V = 0.2873(1) нм ³ Z = 1	Rb1	1d	1.0	0.5	0.5	0.5
	Na1	1c	0.666	0.5	0.5	0
	La1	1c	0.333	0.5	0.5	0
	Na2	2h	0.666	0.5	0.5	0.2203(2)
	La2	2h	0.333	0.5	0.5	0.2203(2)
	Nb1	2g	1.0	0	0	0.1043(1)
	Nb2	2g	1.0	0	0	0.3294(1)
	O1	1a	1.0	0	0	0

Продолжение Таблицы III. 3

Образец	Атом	Поз.	<i>g</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
	O2	4i	1.0	0	0.5	0.1113(7)
	O3	2g	1.0	0	0	0.2102(9)
	O4	4i	1.0	0	0.5	0.3105(6)
	O5	2g	1.0	0	0	0.4183(8)

$$R_{wp} = 6.52, R_p = 4.83, GOF = 2.43$$

В уточняемом соединении атомы La заменяют Na, а атомы Na – Ca. Кристаллическая структура была уточнена в двух моделях – с неупорядоченным распределением атомов по А-позиции и с упорядоченным распределением, со всеми атомами Na в положении 2h и со всеми атомами La в положении 1c. Наилучшее соответствие было достигнуто при использовании первой модели, что подтверждает тенденции к разупорядочению А-позиции в фазах Диона – Якобсона.

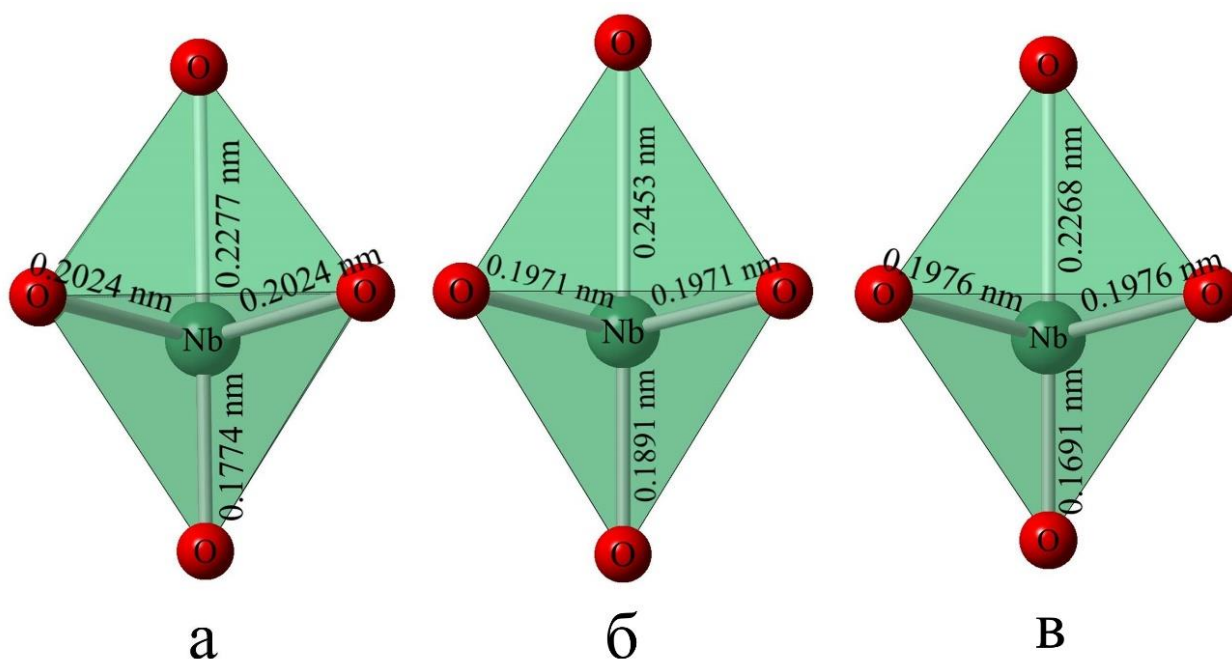


Рисунок III. 6 Связи Nb-O в крайних октаэдрах в слое а) $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$, б) $\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$, в) $\text{RbLaNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$

Предпочтительная ориентация Марча – Доллазе наблюдалась для пиков (110) и (014), однако интенсивность пика (014) все еще демонстрирует большое расхождение с расчетной, вероятно, из-за дислокаций кислорода в плоскости.

Несмотря на различия в кристаллической структуре, все три соединения имеют одинаковые окружения катионов - $KЧ(Rb) = 8$, $KЧ(La/Na) = 12$, $KЧ(Nb) = 6$. Основное различие заключается в искажениях октаэдров – наклонах (типичных для ромбических слоистых перовскитных структур) и неравномерных длинах связей в крайнем октаэдре слоя $[NbO_6]$.

На Рисунке III. 6 представлены длины связей Nb-O в крайнем октаэдре для 3 структур. Показано, что атом Nb находится вне экваториальной плоскости октаэдра и смещен в межслоевое пространство для всех трех соединений. Используя классификацию, описанную в [137], этот сдвиг Nb представляет собой искажение $C_4[001]$, вызванное вторичными искажающими эффектами [138], связанными с межатомными связями и напряжениями решетки. В данном случае такое влияние связей, вероятно, можно охарактеризовать как усиление крайней связи Nb-O в слое за счет большого остаточного заряда (δ^-) на этом атоме кислорода. Этот заряд обусловлен ионной связью Rb-O того же атома кислорода в межслоевом пространстве. Такие искажения могут привести к удлинению крайнего октаэдра (Рисунок III. 6 б) вдоль оси z до 15% по сравнению с неискаженными октаэдрами. Глубже в слое (для $n > 2$) ионно-ковалентные связи Nb-O и La/Na-O распределяют заряд более равномерно, создавая тем самым меньше искажений структуры.

В качестве исходной модели для уточнения структур $RbNdNaNb_3O_{10}$ и $RbPrNaNb_3O_{10}$, как и в случае соединения $RbLaNaNb_3O_{10}$, было использовано соединение $RbCa_2Nb_3O_{10}$ (ICSD № 260289) [135]. Атомы (Pr, Nd) и Na делят А-позицию структуры 2h вместо Ca с заселенностями 1/2, 1/2. Предпочтительная ориентация Марча – Доллазе наблюдалась для пиков (110) и (020). Наблюдаемая, теоретическая и разностная рентгенограммы уточненных веществ представлены на Рисунке III. 7. Параметры элементарной ячейки и координаты атомов $RbNdNaNb_3O_{10}$ представлены в Таблице III. 4, для $RbPrNaNb_3O_{10}$ – в Таблице III. 5.

Кристаллические структуры соединений $\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}$ и $\text{RbPrNaNb}_3\text{O}_{10}$ показаны на Рисунке III. 9 а, б.

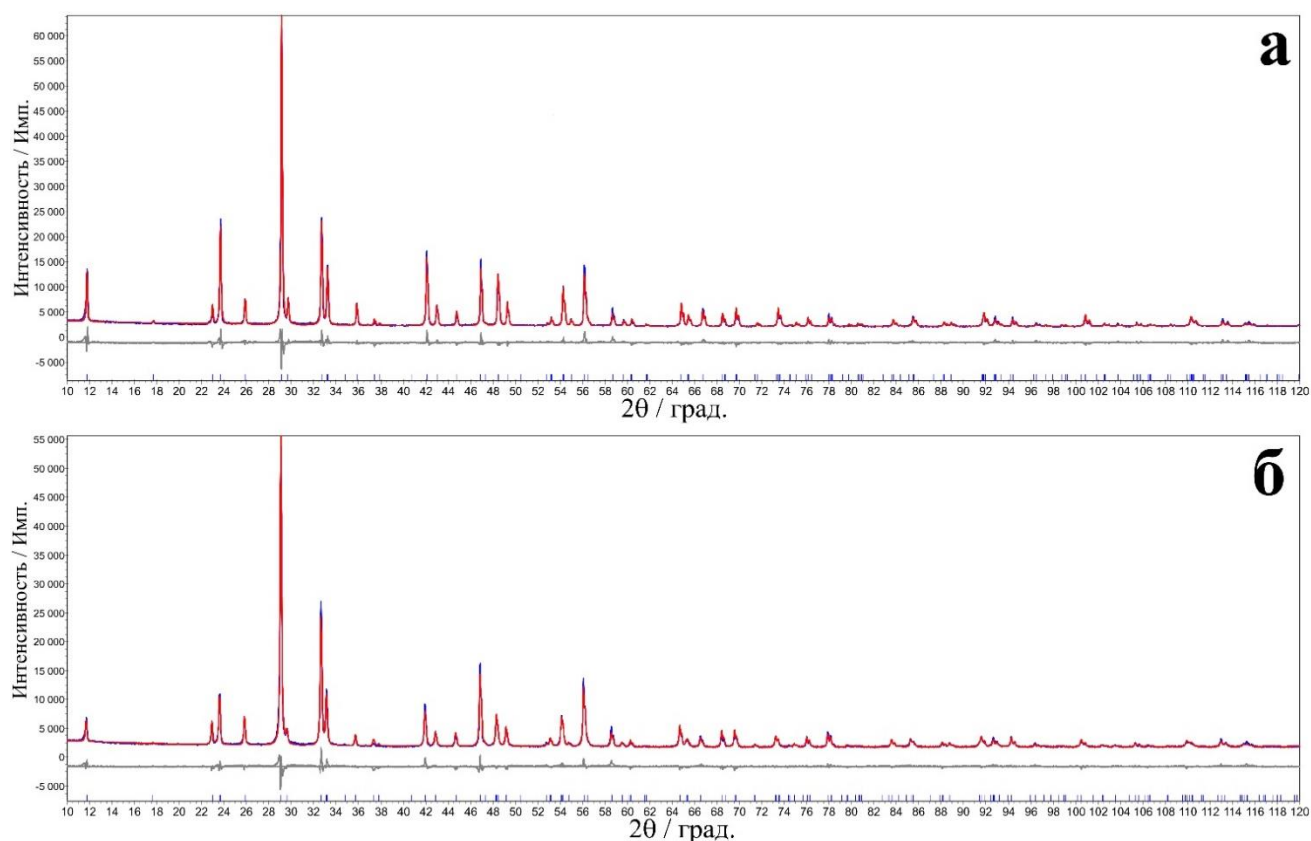


Рисунок III. 7 Наблюдаемая (синяя), теоретическая (красная) и разностная (серая) рентгенограммы а) $\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}$ и б) $\text{RbPrNaNb}_3\text{O}_{10}$

Таблица III. 4 Параметры элементарной ячейки и координаты атомов $\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}$

Образец	Атом	Поз.	g	x	y	z
$\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}$ $P4/mmm$ $a = 0.387210(1) \text{ нм}$ $c = 1.50262(2) \text{ нм}$ $V = 0.22529(1) \text{ нм}^3$ $Z = 1$	Rb1	1d	1.0	0.5	0.5	0.5
	Nd1	2h	0.5	0.5	0.5	0.1461(1)
	Na1	2h	0.5	0.5	0.5	0.1461(1)
	Nb1	1a	1.0	0	0	0
	Nb2	2g	1.0	0	0	0.2859(1)
	O1	2f	1.0	0	0.5	0
	O2	2g	1.0	0	0	0.1323(6)

Продолжение Таблицы III. 4

Образец	Атом	Поз.	g	x	y	z
	O3	4i	1.0	0	0.5	0.2609(4)
	O4	2g	1.0	0	0	0.4099(6)

$$R_{wp} = 5.41 \%, R_p = 3.88 \%, GOF = 2.93$$

Таблица III. 5 Параметры элементарной ячейки и координаты атомов RbPrNaNb₃O₁₀

Образец	Атом	Поз.	g	x	y	z
RbPrNaNb ₃ O ₁₀ P4/mmm a = 0.387462(8) нм c = 1.50663(3) нм V = 0.22618(1) нм ³ Z = 1	Rb1	1d	1.0	0.5	0.5	0.5
	Pr1	2h	0.5	0.5	0.5	0.1453(1)
	Na1	2h	0.5	0.5	0.5	0.1453(1)
	Nb1	1a	1.0	0	0	0
	Nb2	2g	1.0	0	0	0.2860(1)
	O1	2f	1.0	0	0.5	0
	O2	2g	1.0	0	0	0.1337(6)
	O3	4i	1.0	0	0.5	0.2617(4)
	O4	2g	1.0	0	0	0.4095(6)

$$R_{wp} = 5.37 \%, R_p = 3.92 \%, GOF = 2.67$$

В качестве исходной модели для уточнения структур CsNdNaNb₃O₁₀ и CsPrNaNb₃O₁₀ было использовано ромбическое соединение CsCa₂Nb₃O₁₀ (ICSD № 201425) [139]. Уточнение проводилось в двух моделях: когда атомы Nd/Na или Pr/Na разделяют А-позицию структуры неупорядоченно, или когда атомы (Nd, Pr) и Na разделены между слоями и чередуются в структуре в шахматном порядке. Наилучшее уточнение было достигнуто при использовании первой модели, как в случае семейства фаз RbLaNa_{n-2}Nb_nO_{3n+1}. Предпочтительная ориентация Марча – Доллазе наблюдалась для пиков (140) и (800). Наблюдаемая, теоретическая и разностная рентгенограммы уточненных веществ представлены на Рисунке III. 8.

Позиционные параметры для $\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}$ приведены в Таблице III. 6, позиционные параметры для $\text{CsPrNaNb}_3\text{O}_{10}$ – в Таблице III. 7. Кристаллические структуры соединений $\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CsPrNaNb}_3\text{O}_{10}$ показаны на Рисунке III. 9 В, Г.

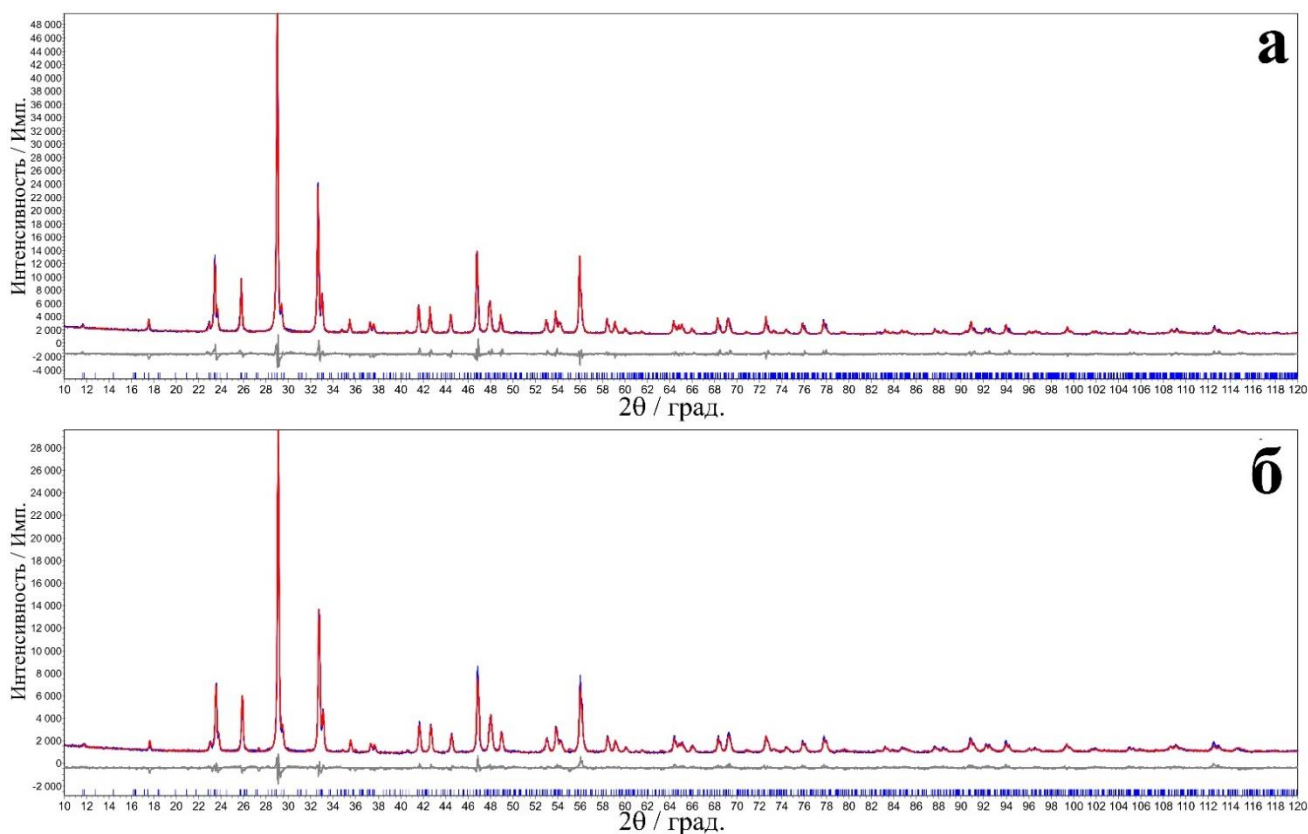


Рисунок III. 8 Наблюдаемая (синяя), теоретическая (красная) и разностная (серая) рентгенограммы а) $\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}$ и б) $\text{CsPrNaNb}_3\text{O}_{10}$

Таблица III. 6 Параметры элементарной ячейки и координаты атомов $\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}$

Образец	Атом	Поз.	g	x	y	z
$\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}$ Pnam a = 3.04095(6) нм b = 0.776666(3) нм c = 0.777142(3) нм V = 1.8354(1) нм ³ Z = 8	Nb1	4a	1.0	0	0	0
	Nb2	4b	1.0	0	0.5	0
	Nb3	8d	1.0	0.1407(1)	0.0016(2)	-0.0002(2)
	Nb4	8d	1.0	0.3594(3)	0.0017(2)	-0.0001(2)
	Nd1	4c	0.5	0.0706(1)	0.2440(4)	0.25
	Na1	4c	0.5	0.0706(1)	0.2440(4)	0.25

Продолжение Таблицы III. 6

Образец	Атом	Поз.	g	x	y	z
	Nd2	4c	0.5	0.0716(1)	0.7536(5)	0.25
	Na2	4c	0.5	0.0716(1)	0.7536(5)	0.25
	Nd3	4c	0.5	0.4249(7)	0.2577(4)	0.25
	Na3	4c	0.5	0.4249(7)	0.2577(4)	0.25
	Nd4	4c	0.5	0.4289(8)	0.7483(4)	0.25
	Na4	4c	0.5	0.4289(8)	0.7483(4)	0.25
	Cs1	4c	1.0	0.2529(6)	0.2640(2)	0.25
	Cs2	4c	1.0	0.2550(4)	0.7685(2)	0.25
	O1	8d	1.0	0.0632(1)	-0.0315(6)	-0.0377(1)
	O2	8d	1.0	0.1992(7)	0.0329(7)	0.0255(5)
	O3	8d	1.0	0.2997(5)	-0.0187(7)	0.0186(6)
	O4	8d	1.0	0.4363(5)	0.0410(5)	-0.0384(2)
	O5	8d	1.0	0.0084(4)	0.2495(5)	-0.0029(3)
	O6	8d	1.0	0.1202(3)	0.2558(4)	-0.002(8)
	O7	8d	1.0	0.3655(8)	0.2538(7)	-0.0141(5)
	O8	4c	1.0	0.0091(3)	-0.0677(7)	0.25
	O9	4c	1.0	0.4850(2)	0.0149(5)	0.25
	O10	4c	1.0	0.1173(7)	0.0107(9)	0.25
	O11	4c	1.0	0.3812(2)	0.0115(4)	0.25
	O12	4c	1.0	0.6345(8)	0.0098(2)	0.25
	O13	4c	1.0	0.8645(4)	-0.0023(8)	0.25

 $R_{wp} = 6.54 \%$, $R_p = 4.79 \%$, $GOF = 2.94$

Таблица III. 7 Параметры элементарной ячейки и координаты атомов CsPrNaNb₃O₁₀

Образец	Атом	Поз.	g	x	y	z
CsPrNaNb ₃ O ₁₀ Pnam a = 3.04483(8) нм b = 0.777645(7) нм c = 0.777628(9) нм V = 1.8412(2) нм ³ Z = 8	Nb1	4a	1.0	0	0	0
	Nb2	4b	1.0	0	0.5	0
	Nb3	8d	1.0	0.1408(1)	0.0011(2)	-0.0004(2)
	Nb4	8d	1.0	0.3592(1)	0.0004(2)	0.0005(2)
	Pr1	4c	0.5	0.0717(1)	0.2504(8)	0.25
	Na1	4c	0.5	0.0717(1)	0.2504(8)	0.25
	Pr2	4c	0.5	0.0725(5)	0.7500(6)	0.25
	Na2	4c	0.5	0.0725(5)	0.7500(6)	0.25
	Pr3	4c	0.5	0.4281(1)	0.2494(8)	0.25
	Na3	4c	0.5	0.4281(1)	0.2494(8)	0.25
	Pr4	4c	0.5	0.4278(5)	0.7505(6)	0.25
	Na4	4c	0.5	0.4278(5)	0.7505(6)	0.25
	Cs1	4c	1.0	0.2509(1)	0.2595(2)	0.25
	Cs2	4c	1.0	0.2560(1)	0.7666(1)	0.25
	O1	8d	1.0	0.0649(5)	-0.0285(2)	-0.0408(2)
	O2	8d	1.0	0.1995(1)	0.0331(9)	0.0258(6)
	O3	8d	1.0	0.2995(7)	-0.0183(7)	0.0188(3)
	O4	8d	1.0	0.4361(5)	0.0400(3)	-0.0391(5)
	O5	8d	1.0	0.0097(6)	0.2514(8)	-0.0015(6)
	O6	8d	1.0	0.1198(3)	0.2539(7)	-0.0041(1)
	O7	8d	1.0	0.3658(4)	0.2553(2)	-0.0116(9)
	O8	4c	1.0	0.0060(5)	-0.0697(8)	0.25
	O9	4c	1.0	0.4873(6)	-0.0439(5)	0.25

Продолжение Таблицы III. 7

Образец	Атом	Поз.	g	x	y	z
	O10	4c	1.0	0.1198(8)	0.0145(6)	0.25
	O11	4c	1.0	0.3816(3)	0.0122(6)	0.25
	O12	4c	1.0	0.6359(5)	0.0072(8)	0.25
	O13	4c	1.0	0.8663(6)	-0.0056(2)	0.25

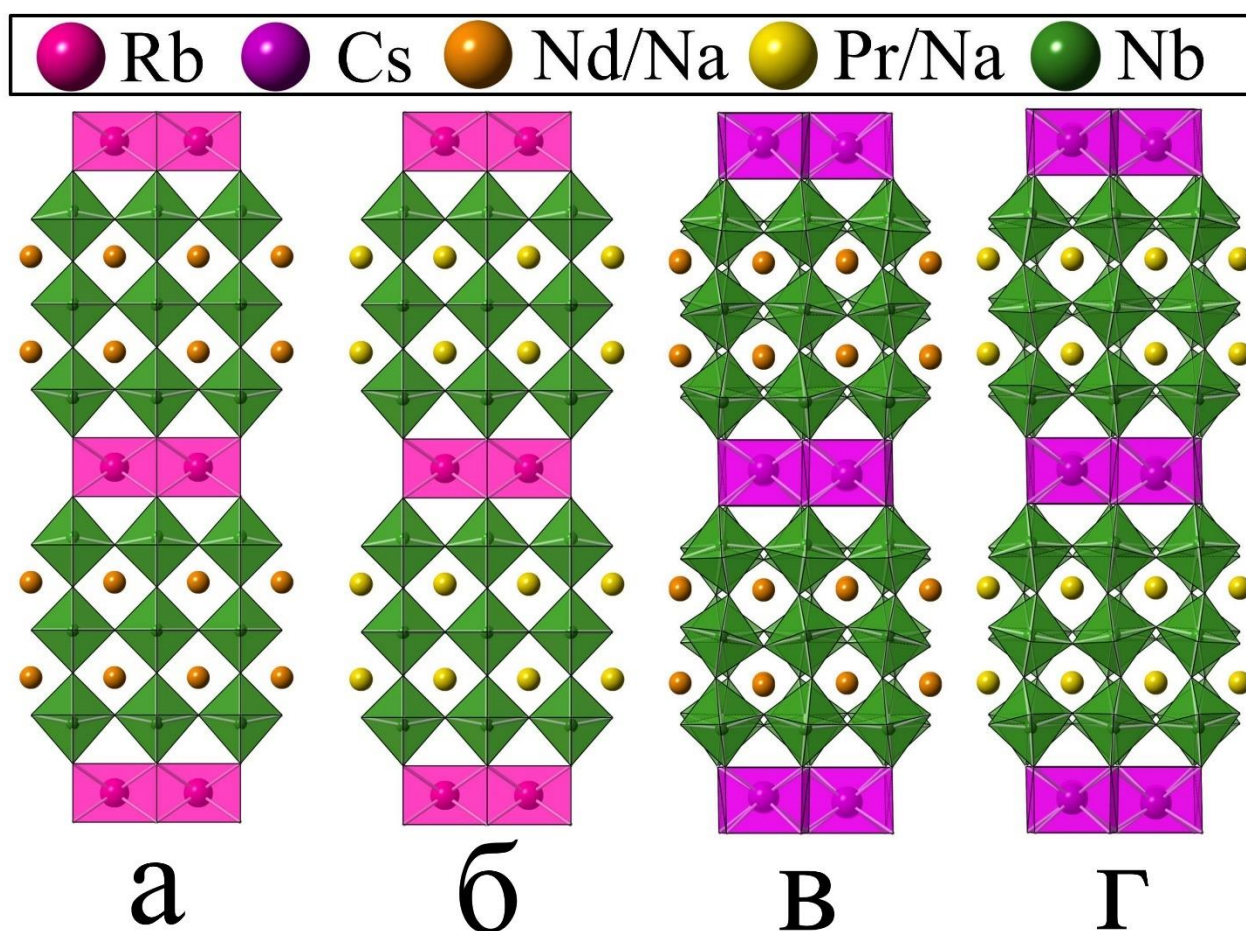
 $R_{wp} = 5.23 \%$, $R_p = 4.03 \%$, $GOF = 1.93$


Рисунок III. 9 Кристаллические структуры а) $\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, б) $\text{RbPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, в) $\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}$ и г) $\text{CsPrNaNb}_3\text{O}_{10}$

Оба соединения $\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}$ и $\text{RbPrNaNb}_3\text{O}_{10}$ кристаллизуются в тетрагональной пространственной группе $P4/mmm$, подобно своему La-производному. В обоих случаях атом Nb2 в положении 2g находится вне

экваториальной плоскости октаэдра, в то время как октаэдр Nb1 почти полностью симметричен (Рисунок III. 9 а, б).

В ромбической пространственной группе Pnam кристаллизуются соединения CsNdNaNb₃O₁₀ и CsPrNaNb₃O₁₀. Снижение симметрии в соединениях цезия вызвано большим радиусом иона Cs ($r(\text{Cs}^{[8]}) = 0.188$ нм, $r(\text{Rb}^{[8]}) = 0.175$ нм [140]). Ромбическая симметрия поддерживает сложные октаэдрические искажения: одновременный диагональный сдвиг Nb из экваториальной плоскости в крайнем октаэдре слоя ($C_3[111]$ согласно классификации [137]) и наклон октаэдров (система наклонов Глейзера $a^-b^+a^-$ [21]). В этих соединениях, как и в других ромбических фазах Диона – Якобсона, может произойти высокотемпературный переход второго рода из искаженной ромбической в высокосимметричную тетрагональную фазу, что требует дальнейшего высокотемпературного порошкового рентгеновского исследования.

Таблица III. 8 Сравнение параметров элементарных ячеек полученных фаз Диона – Якобсона и их аналогов

п	Вещество	Пр. гр.	a / нм	b / нм	c / нм	V / нм ³	Ссылка
2	RbLaNb ₂ O ₇ *	Imma	0.38849	0.38837	1.0995	0.1658	[21]
3	RbCa ₂ Nb ₃ O ₁₀	P4/mmm	0.38586	-	1.4910	0.2219	[135]
3	RbLaNaNb ₃ O ₁₀	P4/mmm	0.38821	-	1.5106	0.2276	Данная работа
3	RbNdNaNb ₃ O ₁₀	P4/mmm	0.38721	0.38721	1.5026	0.22529	Данная работа
3	RbPrNaNb ₃ O ₁₀	P4/mmm	0.38746	0.38746	1.5066	0.22618	Данная работа
3	CsCa ₂ Nb ₃ O ₁₀ **	Pnam	0.38730	0.38700	1.5092	0.22620	[139]

Продолжение Таблицы III. 8

п	Вещество	Пр. гр.	a / нм	b / нм	c / нм	V / нм ³	Ссылка
3	CsNdNaNb ₃ O ₁₀ ^{**}	Pnam	0.38857	0.38833	1.5204	0.22941	Данная работа
3	CsPrNaNb ₃ O ₁₀ ^{**}	Pnam	0.38881	0.38882	1.5224	0.23015	Данная работа
4	RbCa ₂ NaNb ₄ O ₁₃	P4/mmm	0.38727	-	1.8911	0.2836	[130]
4	RbLaNa ₂ Nb ₄ O ₁₃	P4/mmm	0.38858	-	1.9028	0.2873	Данная работа

* - параметры b и c были переставлены местами, и a, b, c были разделены на $\sqrt{2}$, $\sqrt{2}$, 2 соответственно для сравнения из-за сверхструктуры RbLaNb₂O₇

** - параметры a и b были переставлены местами, и все параметры разделены на 2 для сравнения из-за сверхструктуры CsCa₂Nb₃O₁₀

В целом, как видно из Таблицы III. 8, параметр ячейки c и объем элементарной ячейки увеличиваются с увеличением числа n, в то время как a и b в основном остаются неизменными. Увеличение объема элементарной ячейки в соединениях Ln/Na по сравнению с их Ca аналогами объясняется их большими кристаллическими радиусами ($r(\text{La}^{[12]}) = 0.150$ нм, $r(\text{Na}^{[12]}) = 0.153$ нм, $r(\text{Ca}^{[12]}) = 0.148$ нм) [140].

III.2.2 Изучение фазового перехода в соединении KCa₂NaNb₄O₁₃

Высокотемпературный рентгеновский анализ показал, что термическое расширение образца KCa₂NaNb₄O₁₃ стабильно в диапазоне температур 298-1273 К (Рисунок III. 10 а), но после 1273 К происходит изменение структуры рентгеновского излучения (Рисунок III. 10 б) и резкое изменение параметров элементарной ячейки, что свидетельствует о фазовом переходе. Несмотря на то, что

симметрия $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ была идентифицирована как ромбическая [50], ее структура до сих пор не уточнена, а данные о пространственной группе и атомных координатах в литературе отсутствуют. С другой стороны, структура $\text{RbCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ была определена как тетрагональная с пространственной группой $P4/\text{mmm}$ [130], и ее рентгенограмма хорошо согласуется с $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ после фазового перехода (Рисунок III. 10 в). Параметры элементарной ячейки $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$, ($a = 0.7749$ нм, $b = 0.7730$ нм, $c = 3.738$ нм), примерно в два раза больше параметров фазы с Rb ($a = 0.3872$ нм, $b = 0.3872$ нм, $c = 1.891$ нм).

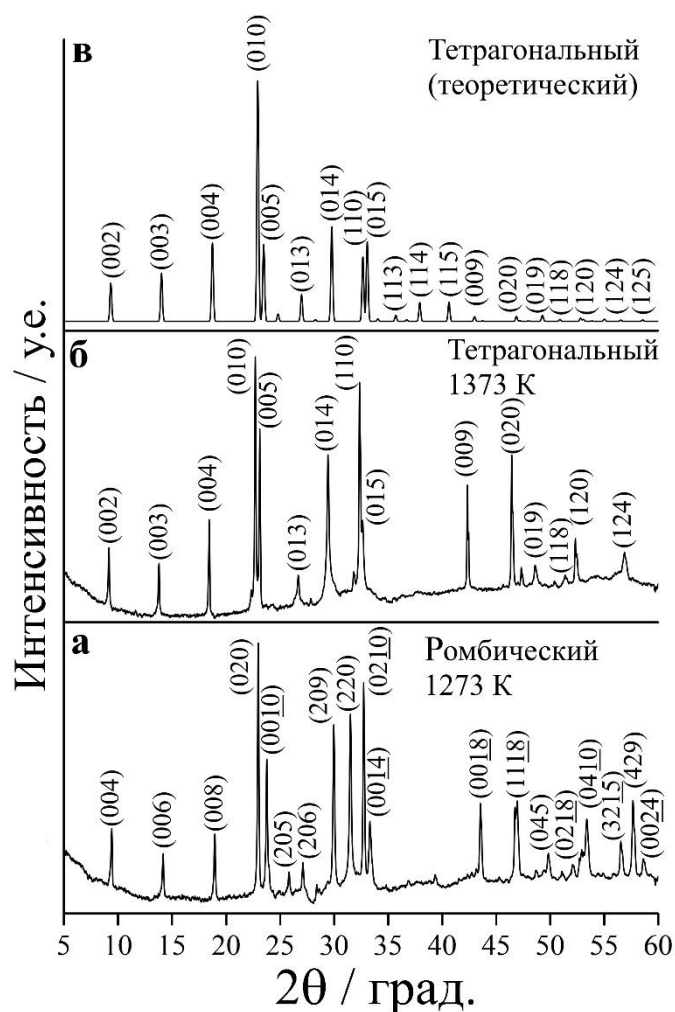


Рисунок III. 10 Рентгенограммы а) ромбического $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ при температуре 1273 К, б) тетрагонального $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ при 1373 К, в) теоретическая рентгенограмма тетрагонального $\text{RbCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ (ICSD № 88853)

Это привело нас к предположению, что природа обнаруженного фазового перехода состоит в переходе из ромбической сверхструктуры типа $2 \times 2 \times 2$ (Рисунок

III. 11 а) в тетрагональную структуру $P4/mmm$ (Рисунок III. 11 б). Причиной отклонения структуры с калием от идеальной является межслойный ион с меньшим радиусом. Ион меньшего радиуса приводит к укорачиванию связи Nb-O, расположенной по направлению к межслойным ионам, и к искажению октаэдров NbO_6 . Более того, укладка слоев для фаз Диона – Якобсона с $A'=K$ смещается на $1/2$ трансляции вдоль оси a , и это приводит к еще большему искажению структуры (Рисунок III. 11 а). Известно, что ионы K^+ во многих оксидах образуют тригональную призматическую координацию [141]. Напротив, Rb в $RbCa_2NaNb_4O_{13}$ формирует симметричную тетрагональную координацию.

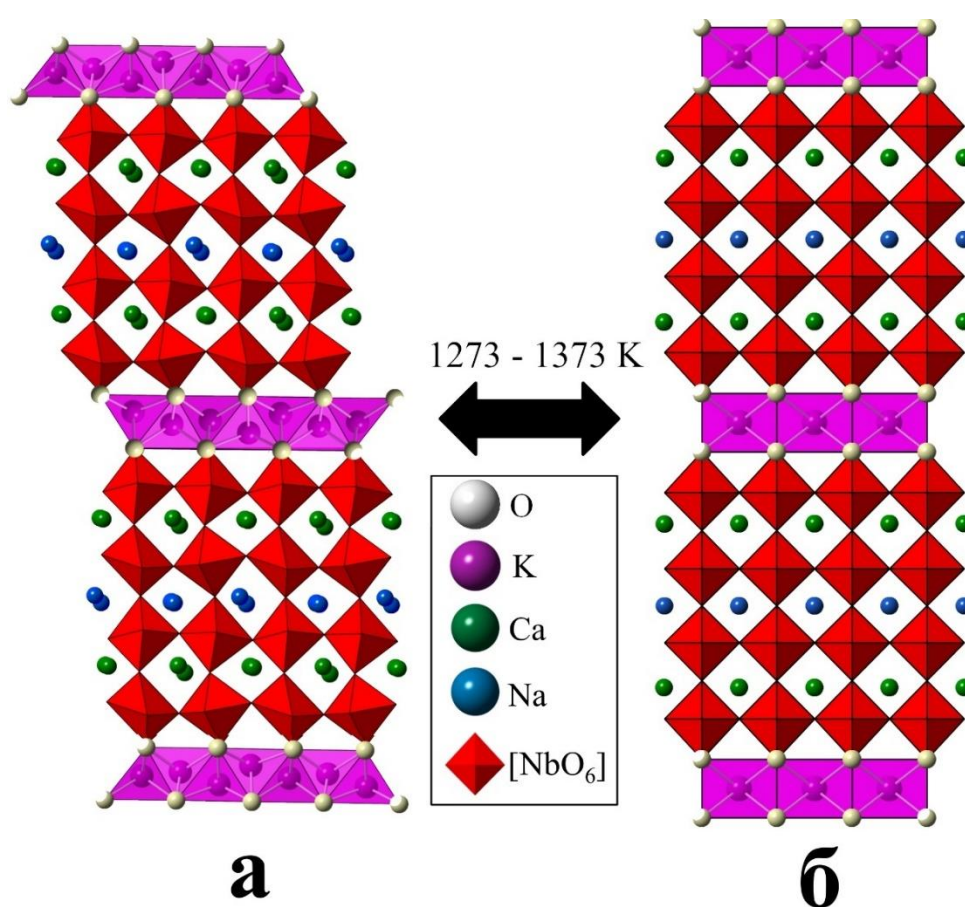


Рисунок III. 11 Фазовый переход между а) предполагаемой ромбической сверхструктурой $KCa_2NaNb_4O_{13}$ и б) тетрагональной $P4/mmm$ структурой

Поэтому для преобразования структуры в процессе фазового перехода все связи Nb-O в октаэдре должны быть выровнены, а укладка слоев возвращена на $1/2$ трансляции в исходное положение. Температура фазового перехода для фазы $n=4$,

как и ожидалось, несколько выше, чем для фазы $n=3$ (1273 К). ДТА исследования $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ не показали никаких отклонений от базовой линии в диапазоне температур 298-1473 К. Это доказывает, что обнаруженное явление является фазовым переходом второго рода.

III.3 Термодинамические исследования фазы Диона – Якобсона $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$

Измерения C_p° проводились в интервале температур от 6 К до 344 К. Масса образца, загруженного в калориметрическую ампулу прибора БКТ-3.0, составляла 1.4752 г ($u(m) = 0.0001$ г). Всего в 3-х сериях экспериментов было получено 148 экспериментальных значений C_p° . Теплоемкость образца варьировалась от 15% до 18% от общей теплоемкости калориметрической ампулы + вещества в диапазоне от 6 К до 344 К. Экспериментальные точки C_p° в интервалах температур между $T = (6.80 \text{ и } 21.34) \text{ К}$, $(19.20 \text{ и } 168) \text{ К}$ и $(165 \text{ и } 344) \text{ К}$ были аппроксимированы методом наименьших квадратов и получены полиномиальные уравнения (уравнения (III.1) - (III.3)) C_p° по отношению к температуре. Соответствующие коэффициенты (А, В, С и др.) приведены в Таблице III. 9.

$$C_p^\circ = A + B \times ((T/K)/30) + C \times ((T/K)/30)^2 + D \times ((T/K)/30)^3 + E \times ((T/K)/30)^4 + F \times ((T/K)/30)^5 + G \times ((T/K)/30)^6 + H \times ((T/K)/30)^7 \quad (\text{III.1})$$

$$C_p^\circ = A + B \times \ln((T/K)/30) + C \times \ln^2((T/K)/30) + D \times \ln^3((T/K)/30) + E \times \ln^4((T/K)/30) + F \times \ln^5((T/K)/30) + G \times \ln^6((T/K)/30) + H \times \ln^7((T/K)/30) \quad (\text{III.2})$$

$$\ln C_p^\circ = A + B \times \ln((T/K)/30) + C \times \ln^2((T/K)/30) + D \times \ln^3((T/K)/30) + E \times \ln^4((T/K)/30) + F \times \ln^5((T/K)/30) + G \times \ln^6((T/K)/30) + H \times \ln^7((T/K)/30) \quad (\text{III.3})$$

Таблица III. 9 Коэффициенты полиномов C_p для $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$

T / К	6.8-9.45	9.67-21.34	19.2-62	59-168	165-344
Тип полинома	3	3	2	2	1
A	-939.304383	2.02351840	22.6797256	1074.94371	3707.24067
B	-4154.32799	-15.3988834	56.5698131	-7473.34158	-3365.55512

Продолжение Таблицы III. 9

Т / К	6.8-9.45	9.67-21.34	19.2-62	59-168	165-344
Тип полинома	3	3	2	2	1
C	-7098.32587	-107.570242	55.1021992	22779.0504	1334.95730
D	-5906.63897	-335.376946	-29.1219421	-37415.5699	-284.051241
E	-2410.75348	-622.570009	-66.9321955	36241.7185	35.5678185
F	-387.824212	-685.931805	275.973008	-20568.3688	-2.63057252
G		-411.107612	151.888859	6319.75618	0.10657427
H		-101.616741	-412.107893	-810.962868	-0.00182692

Их среднее квадратическое отклонение от усредненной кривой $C_p^\circ = f(T)$ составило $\pm 0.2 \%$ в диапазоне $T = (19-168) \text{ К}$, и $\pm 0.15 \%$ между $T = (165 \text{ и } 344) \text{ К}$. Экспериментальные значения мольной теплоемкости $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ в диапазоне от 6 К до 344 К приведены в Таблице III. 10 и усредненный график $C_p^\circ = f(T)$ приведен на Рисунке III. 12.

Таблица III. 10 Экспериментальные значения изобарной теплоёмкости $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$; $M = 721.861 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $p^\circ = 0.1 \text{ МПа}$

Т / К	$C_p^\circ /$ (Дж·К ⁻¹ · моль ⁻¹)	Т / К	$C_p^\circ /$ (Дж·К ⁻¹ · моль ⁻¹)	Т / К	$C_p^\circ /$ (Дж·К ⁻¹ · моль ⁻¹)	Т / К	$C_p^\circ /$ (Дж·К ⁻¹ · моль ⁻¹)
Серия 1							
6.81	0.0288	10.40	0.226	19.80	7.046	68.00	112.7
6.96	0.0292	10.83	0.340	21.35	9.197	71.00	120.5
7.12	0.0295	11.37	0.530	23.77	12.76	74.25	128.8
7.29	0.0301	11.92	0.790	26.80	17.03	77.76	136.4
7.46	0.0308	12.47	1.090	29.39	21.50	81.28	145.2
7.64	0.0316	13.02	1.400	32.04	26.61	84.80	155.4
7.82	0.0325	13.59	1.740	34.75	32.03	88.34	164.5
8.00	0.0340	14.17	2.080	37.50	37.86	91.89	172.5
8.20	0.0354	14.75	2.451	40.29	43.66	95.44	180.6
8.39	0.0375	15.32	2.808	43.12	49.53	99.01	188.3
8.59	0.0399	15.90	3.231	45.97	55.92	102.83	196.0

Продолжение Таблицы III. 10

Т / К	$C_p^\circ /$ (Дж·К ⁻¹ · моль ⁻¹)	Т / К	$C_p^\circ /$ (Дж·К ⁻¹ · моль ⁻¹)	Т / К	$C_p^\circ /$ (Дж·К ⁻¹ · моль ⁻¹)	Т / К	$C_p^\circ /$ (Дж·К ⁻¹ · моль ⁻¹)
8.80	0.0451	16.48	3.717	48.85	63.32	106.89	204.4
9.01	0.0522	17.06	4.131	51.75	70.56	111.01	212.8
9.24	0.0637	17.64	4.684	55.73	81.74	115.08	221.0
9.46	0.0801	18.23	5.176	59.07	89.87	-	-
9.69	0.116	18.82	5.843	62.03	97.33	-	-
9.93	0.142	19.20	6.301	65.01	104.9	-	-
Серия 2							
115.13	221.1	131.02	247.4	148.65	275.7	166.21	301.8
117.29	223.1	134.51	252.8	152.21	280.8	169.84	306.0
120.78	230.2	138.21	258.6	155.42	285.7	173.12	309.6
124.25	236.6	141.71	264.5	159.02	291.2	176.71	313.6
127.98	242.6	145.01	269.7	162.54	296.6	180.21	316.8
Серия 3							
127.62	240.9	185.61	325.5	235.98	376.8	284.11	412.5
131.66	248.2	188.95	329.9	239.13	379.5	287.27	414.5
135.65	255.1	192.21	333.4	242.16	382.1	290.25	416.1
139.55	260.8	195.45	336.7	245.17	383.9	293.22	417.6
143.39	267.1	198.66	340.1	248.19	386.1	296.19	420.1
147.16	273.2	201.85	343.6	251.20	388.4	299.15	422.2
150.87	279.0	205.02	346.9	254.21	390.7	303.48	424.3
154.53	284.4	208.18	349.9	257.22	393.5	308.78	427.0
158.14	289.8	211.32	352.9	260.22	395.8	314.04	429.7
161.71	295.0	214.45	355.8	263.21	398.2	319.26	432.2
165.23	300.0	217.56	358.8	266.21	400.3	324.44	434.7
168.71	304.6	220.66	361.9	269.20	402.6	329.58	436.8
172.16	309.2	223.76	364.6	272.18	404.3	334.65	439.1
175.57	313.7	226.83	367.9	275.17	407.1	339.66	441.0
178.95	317.7	229.80	370.1	278.15	408.5	344.59	442.5
182.29	321.8	232.94	373.5	281.13	410.8	-	-

$u_r(C_p^\circ(T)) = \pm 2\%$ ($5 < T < 20$ K); $\pm 0.5\%$ ($20 < T < 40$ K); $\pm 0.2\%$ ($T > 40$ K), $u(T) = 0.01$ K, $u_r(p) = \pm 1\%$

Теплоемкость данного вещества в интервале от 6 К до 344 К постепенно увеличивается с ростом температуры и не проявляет никаких особенностей. Из

экспериментальных значений C_p° в интервале (20-50) К оценивалось значение фрактальной размерности D . Согласно фрактальной модели теплоемкости [142], D является важнейшим параметром, определяющим характер структуры вещества.

Для твердых тел цепочечной структуры зависимость C_p° от T при более низких температурах пропорциональна T^1 , слоевой структуры - T^2 , а объемной - T^3 . В фрактальной модели теплоемкости степень при T обозначается D и называется фрактальной размерностью. Это явно видно из уравнения (III.4) [142]:

$$C_v = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)\left(\frac{T}{\theta_{\max}}\right)^D \quad (\text{III.4})$$

где N – число формульных единиц, k – константа Больцмана, $\gamma(D+1)$ – функция γ , $\xi(D+1)$ – ξ – функция Римана, и $\theta_{\max}$ – характеристическая температура.

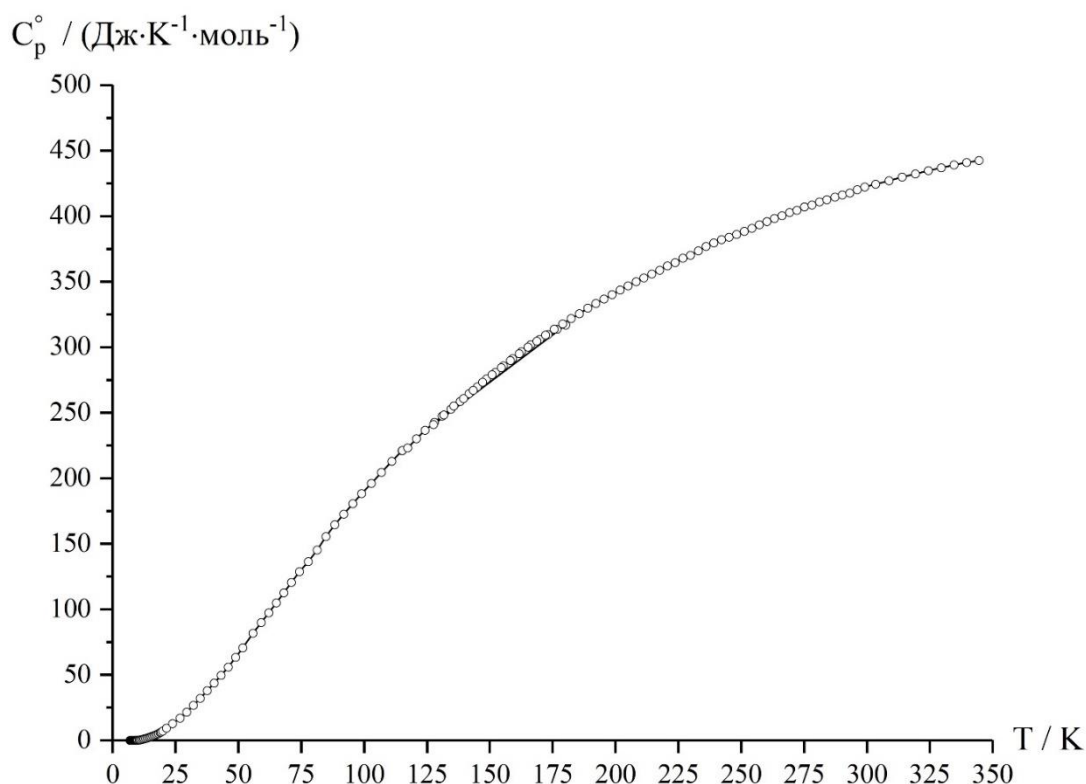


Рисунок III. 12 Температурная зависимость изобарной теплоёмкости для вещества $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$

Как следует из [142], D может быть оценена по экспериментальным данным о температурных зависимостях теплоемкости по наклону соответствующих прямолинейных участков графика $\ln(C_v) - \ln(T)$. Без существенной погрешности можно предположить, что при $T < 50$ К $C_p^\circ = C_v$. Из графика $\ln(C_v) - \ln(T)$ и уравнения (III.4) было определено, что в диапазоне (20-50) К, $D=2.69$, $\theta_{\max} = 265.0$ К. При этих значениях D и $\theta_{\max}$ уравнение (III.4) воспроизводит экспериментальные значения C_p° с погрешностью $\pm 0.48\%$. Значение D указывает на объемно-слоистую структуру полученного соединения. В предыдущей работе [143] D для $n=3$ фазы Ауривиллиуса $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ было равно 1.6. Увеличение этого значения для $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$, вероятно, вызвано увеличением количества слоев и тем, что ионы щелочных металлов в межслоевом пространстве меньше, чем $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$.

Для расчета стандартных термодинамических функций (Таблица III. 11) $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$, значения C_p° были экстраполированы от начальной температуры измерения (около 6 К) до 0 К графическим методом. Расчеты функций $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ производились путем численного интегрирования кривых $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln(T))$, соответственно, а функция Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ оценивалась из энтальпий и энтропий при соответствующих температурах [144]. Относительная стандартная неопределенность значений функций составляет 2% при $T < 40$ К, 0.5% между 40 К и 80 К и 0.2% в диапазоне от 80 К до 344 К.

Таблица III. 11 Термодинамические функции $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$; $M = 721.861$ г·моль⁻¹, $p^\circ = 0.1$ 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	0.0171	0.0000341	0.0113	0.00002240
7	0.0291	0.0000793	0.0188	0.00005230
10	0.1522	0.0002513	0.0382	0.0001307

Продолжение Таблицы III. 11

T / K	$C_p^\circ(T) /$ (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)
15	2.615	0.006208	0.4839	0.001050
20	7.279	0.02953	1.796	0.006390
25	14.25	0.08344	4.172	0.02086
30	22.68	0.1748	7.482	0.04966
35	32.59	0.3127	11.71	0.09715
40	42.92	0.5013	16.74	0.1683
45	53.88	0.7430	22.41	0.2655
50	66.07	1.042	28.71	0.3935
60	92.54	1.836	43.11	0.7506
70	117.8	2.885	59.22	1.260
80	143.3	4.191	76.62	1.939
90	167.9	5.748	94.94	2.797
100	190.5	7.542	113.8	3.838
110	210.7	9.550	133.0	5.080
120	228.8	11.75	152.0	6.490
130	245.6	14.12	171.0	8.110
140	261.7	16.66	189.8	9.912
150	277.5	19.36	208.4	11.90
160	292.7	22.21	226.8	14.08
170	306.1	25.20	245.0	16.45
180	318.8	28.33	262.9	18.99
190	330.5	31.58	280.4	21.70
200	341.5	34.94	297.7	24.60
210	351.8	38.40	314.6	27.67
220	361.5	41.97	331.2	30.89

Продолжение Таблицы III. 11

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)
230	370.7	45.63	347.4	34.27
240	379.5	49.38	363.4	37.83
250	387.8	53.22	379.1	41.55
260	395.7	57.14	394.4	45.40
270	403.0	61.13	409.5	49.44
280	409.9	65.20	424.2	53.58
290	416.3	69.33	438.8	57.92
298.15	421.1	72.74	450.4	61.54
300	422.1	73.52	453.0	62.38
310	427.6	77.77	466.9	66.97
320	432.6	82.07	480.6	71.72
330	437.1	86.42	494.0	76.60
340	441.0	90.81	507.0	81.57
344	442.6	93.02	513.5	84.13

$u_r(C_p^\circ(T)) = \pm 2\%$ ($5 < T < 20$ К); $\pm 0.5\%$ ($20 < T < 40$ К); $\pm 0.2\%$ ($T > 40$ К),
 $u_r(\text{функции}) = \pm 2\%$ ($T < 40$ К); $\pm 0.5\%$ ($40 < T < 80$ К); $\pm 0.2\%$ ($80 < T < 344$ К), $u_r(p) = \pm 1\%$

Для расчета стандартной энтропии образования исследуемого соединения при 298.15 К, $\Delta_f S^\circ(298.15, \text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}, \text{кр}) = -(1227.9 \pm 0.8)$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹ использованы абсолютные энтропии тетраниобата натрия дикальция калия (Таблица III. 11) и соответствующих простых веществ К (кр), Са (кр), Na (кр), Nb (кр) и O₂ (г) [145], [146].

III.4 Исследования продуктов ионообменных реакций фаз Диона – Якобсона

III.4.1 Изучение протонированных форм фаз Диона – Якобсона

В системе $A'LnNaNb_3O_{10}$ ($A' = Cs, Rb, H$; $Ln = Nd, Pr$) для Rb- и Cs-содержащих фаз до 1073 К видимых эффектов ДТА не наблюдается. Однако на каждой кривой ДТА для $HNdNaNb_3O_{10}$ и $HPrNaNb_3O_{10}$ наблюдалось по два эндотермических эффекта (Рисунок III. 13). Согласно литературным данным [49], первым эффектом при 359 и 371 К для $HNdNaNb_3O_{10}$ и $HPrNaNb_3O_{10}$, соответственно, является потеря кристаллизационной воды. Поэтому эти количества кристаллизационной воды были рассчитаны по потерям массы в данных ТГА (Рисунок III. 13). Формулы гидратов были рассчитаны как $HNdNaNb_3O_{10} \cdot 1.1H_2O$ и $HPrNaNb_3O_{10} \cdot 0.6H_2O$, в то время как модельная фаза $HCa_2Nb_3O_{10}$ имеет 1.3 молекулы воды на формульную единицу [147]. Удаление кристаллизационной воды приводит лишь к незначительному изменению дифракционной картины и уменьшению межслоевого расстояния [147]. Можно сделать вывод, что процесс обезвоживания соединений протекает в одну стадию, при этом безводные фазы сохраняют общий мотив слоистой структуры.

ИК-спектры полученных соединений, записанные с таблеток с KBr, показаны на Рисунке III. 14. Из рисунка видно, что спектры протонированных форм отличаются от спектров Rb- и Cs-содержащих соединений. Полосы деформационных колебаний молекулы воды $\delta(H_2O)$ (1632 см^{-1}) и асимметричный участок $\nu(OH)$ (3420 см^{-1}) в этих спектрах указывают на присутствие молекулярной воды в протонированных соединениях. Для протонированных фаз наблюдается сдвиг волн в полосе $\nu(NbO_{ax})$ от 919 до 948 см^{-1} (Рисунок III. 14). Этот сдвиг можно объяснить дополнительными октаэдрическими искажениями в структурах этих соединений.

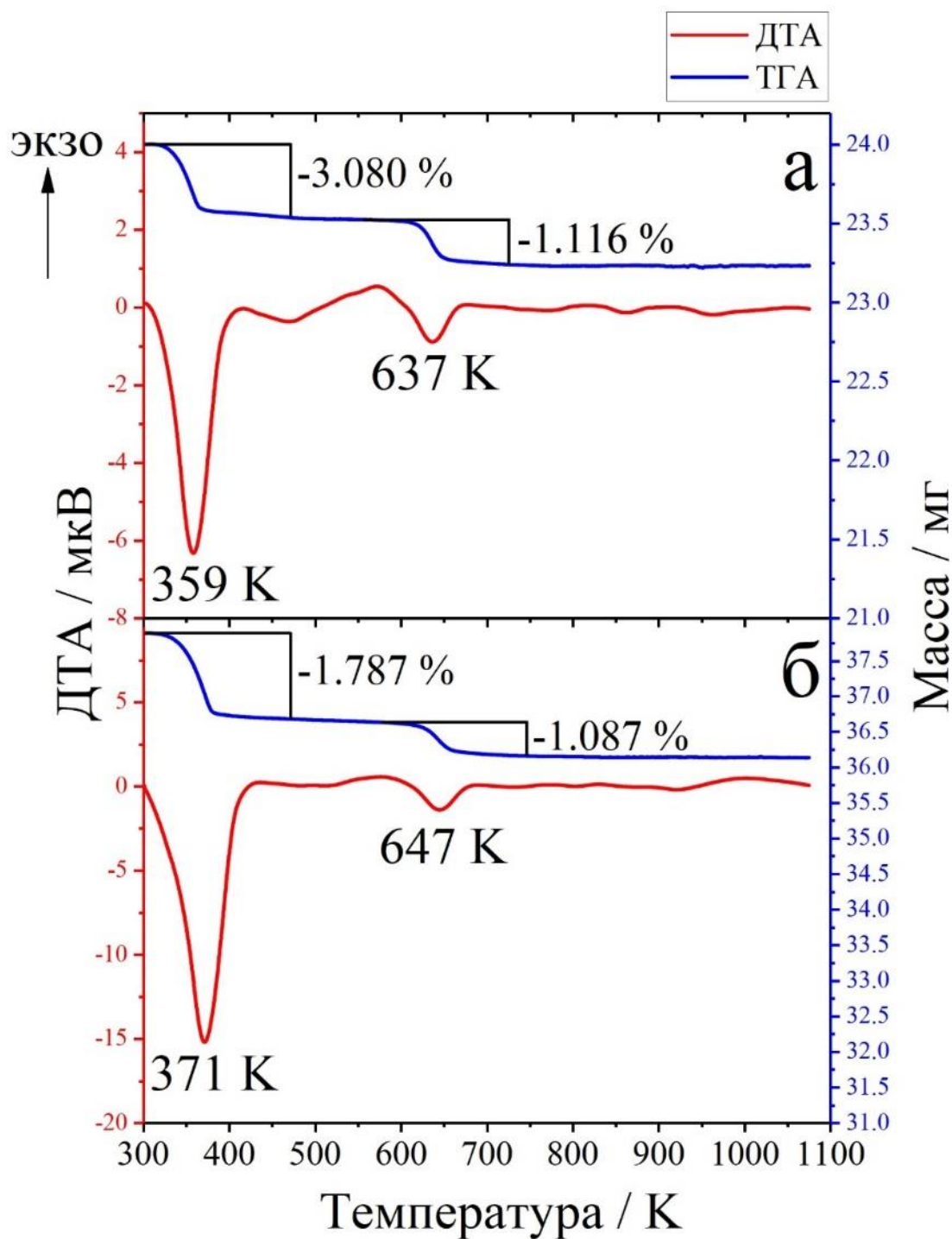


Рисунок III. 13 Кривые ДТА и ТГА для а) $\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ и б) $\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$

Вторым ДТА эффектом при 637 или 647 К для $\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10}$ и $\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, соответственно, является разложение слоистой структуры перовскита за счет обезвоживания и удаления протона из межслоевого пространства [147]. Эта реакция разложения, вероятно, двухступенчатая.

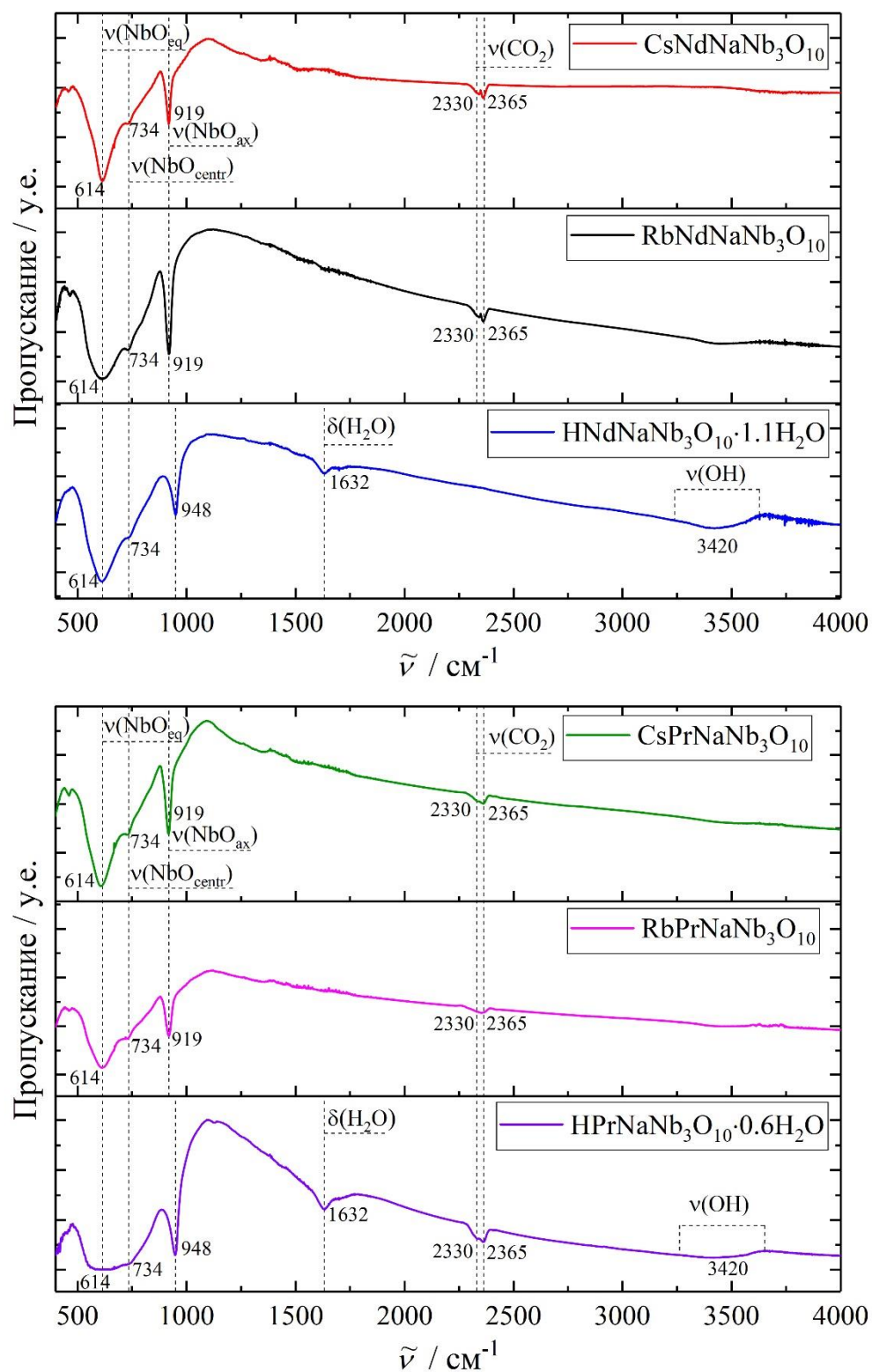


Рисунок III. 14 ИК-спектры веществ серии $A'\text{LnNaNb}_3\text{O}_{10}$ ($A' = \text{Cs, Rb, H; Ln} = \text{Nd, Pr}$)

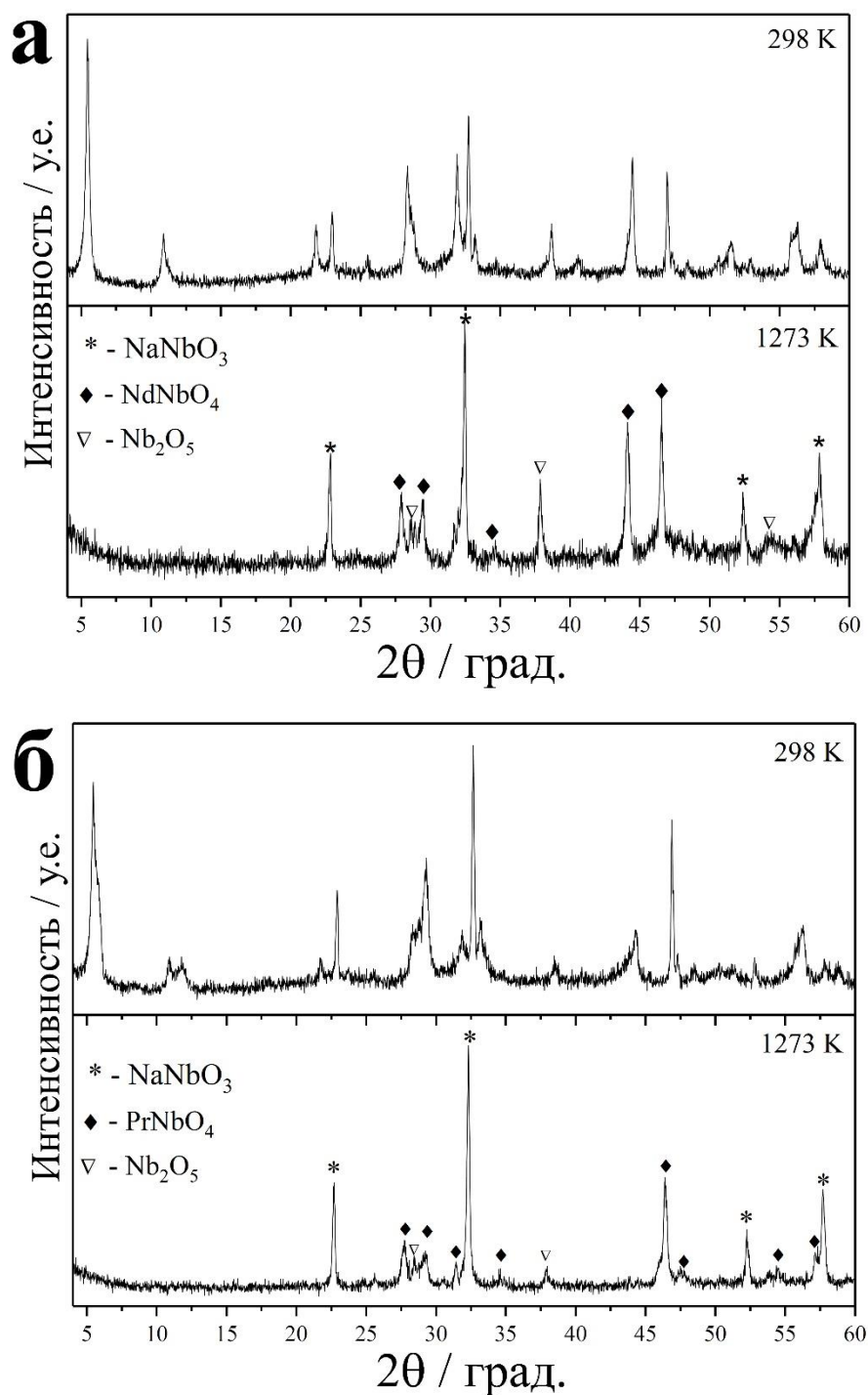


Рисунок III. 15 Рентгенограммы веществ а) $\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ и б) $\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ до и после разложения

Для протонированных фаз был проведен рентгенофазовый анализ продуктов нагрева (Рисунок III. 15). Он показывает, что продуктами окончательного разложения являются NaNbO_3 , $(\text{Nd}, \text{Pr})\text{NbO}_4$ и Nb_2O_5 , тогда как промежуточным продуктом, вероятно, будет $(\text{Nd}, \text{Pr})\text{NaNb}_3\text{O}_{9.5}$ ($(\text{Nd}, \text{Pr})_2\text{Na}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}$), как

предполагалось ранее [134]. Подробные данные ДТА и предполагаемые реакции представлены в Таблице III. 12. Примечательно, что соединение Pr более стабильно как в реакциях дегидратации, так и в реакциях разложения примерно на 10 К, в то время как оба соединения Nd и Pr более стабильны, чем модельная фаза $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$; их температуры разложения выше на 20-30 К [147].

Таблица III. 12 Разложение протонированных форм фаз Диона – Якобсона

Вещество	Эффект ДТА, процесс	T / К	Реакция
$\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$	Эндотермический, дегидратация	359	$\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.1\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10} + 1.1\text{H}_2\text{O}$
	Эндотермический, разложение	637	$\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10} \rightarrow \text{NdNaNb}_3\text{O}_{9.5} + 0.5 \text{H}_2\text{O}$
	Атермический, разложение	637 - 1273	$\text{NdNaNb}_3\text{O}_{9.5} \rightarrow \text{NdNbO}_4 + \text{NaNbO}_3 + 0.5\text{Nb}_2\text{O}_5$
$\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$	Эндотермический, дегидратация	371	$\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10} + 0.6\text{H}_2\text{O}$
	Эндотермический, разложение	647	$\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10} \rightarrow \text{PrNaNb}_3\text{O}_{9.5} + 0.5 \text{H}_2\text{O}$
	Атермический, разложение	647 - 1273	$\text{PrNaNb}_3\text{O}_{9.5} \rightarrow \text{PrNbO}_4 + \text{NaNbO}_3 + 0.5\text{Nb}_2\text{O}_5$

III.4.2 Изучение фаз Ауривиллиуса, полученных реакцией ионного обмена

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что образцы, полученные обоими методами, являются индивидуальными соединениями и не содержат вторичных фаз. На Рисунке III. 16, Рисунке III. 17 приведены рентгенограммы исходных фаз Диона – Якобсона и фаз Ауривиллиуса, полученных в результате проведения ионообменной реакции и твердофазным методом синтеза. Соединение $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ имеет ромбическую сингонию и кристаллизуется в пространственной группе $A2_{1am}$ [148], в то время как для соединения $\text{PbBi}_3\text{NbTi}_2\text{O}_{12}$ наблюдается образование псевдотетрагональной модификации

[149]. Следует отметить, что рентгенограммы образцов, полученных твердофазным синтезом и методом ионообменных реакций практически идентичны. Это указывает на то, что соединения $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$ и $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ имеют аналогичное строение, хотя точное распределение Pb/Bi может быть другим.

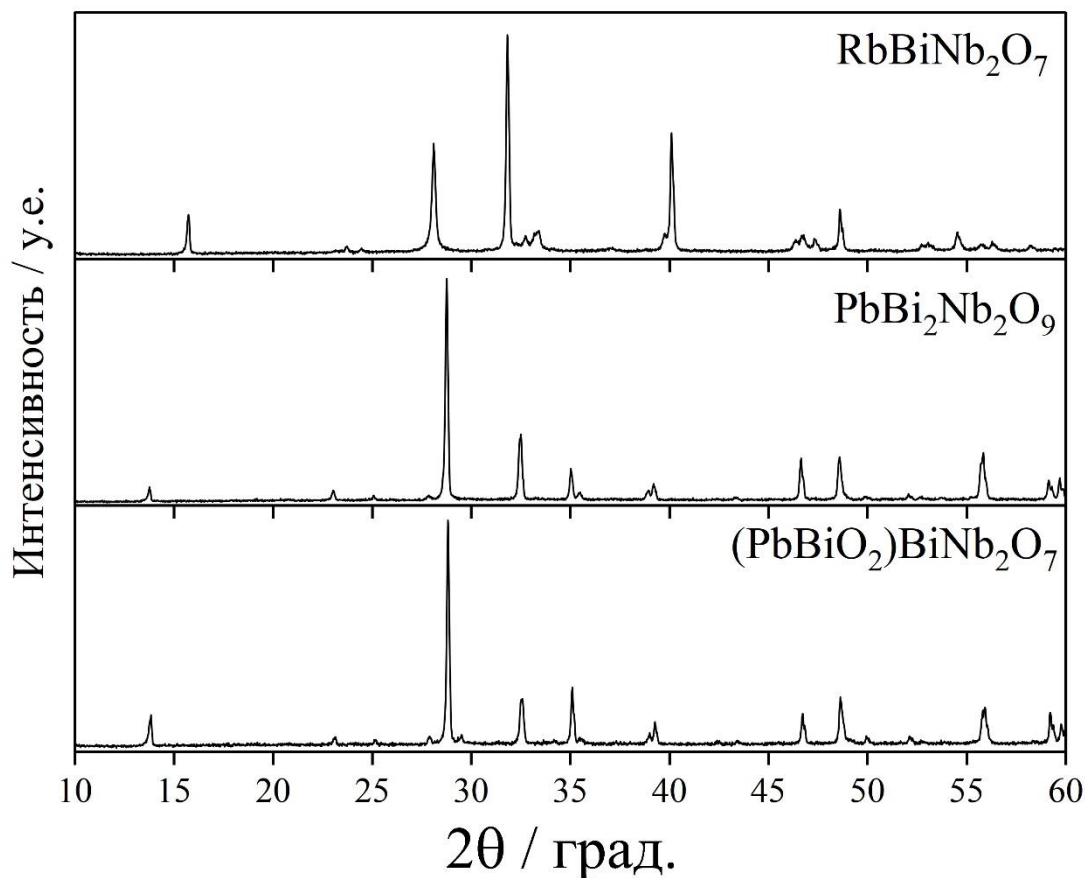


Рисунок III. 16 Рентгенограммы исходной фазы Диона – Якобсона, продукта твердофазной и ионообменной реакции для соединения $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$

Для всех полученных соединений была исследована генерация второй гармоники. Эффективность ГВГ, измеренная относительно LiNbO_3 , представлена в Таблице III. 13. Эксперимент по измерению ГВГ показал наличие нелинейных оптических свойств для всех исследуемых соединений (Рисунок III. 18). Это подтверждает, что все полученные соединения обладают нецентросимметричной структурой. Наличие сигнала ГВГ для $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ и $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ указывает на то, что данные соединения также характеризуется ромбической сингонией. Однако, эффективность их сигнала ГВГ заметно меньше, чем для

$\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ и $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$, что указывает на понижение симметрии ячейки. Кроме того, метод синтеза сильно влияет на сигнал интенсивности ГВГ: эффективность ГВГ $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$ выше, чем у $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. С другой стороны, образцы $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ и $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ имеют практически одинаковую эффективность ГВГ. Следует отметить, что интенсивность сигнала ГВГ также может зависеть от размера частиц. Вероятно, увеличение интенсивности сигнала ГВГ для $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$ связано с уменьшением размера частиц.

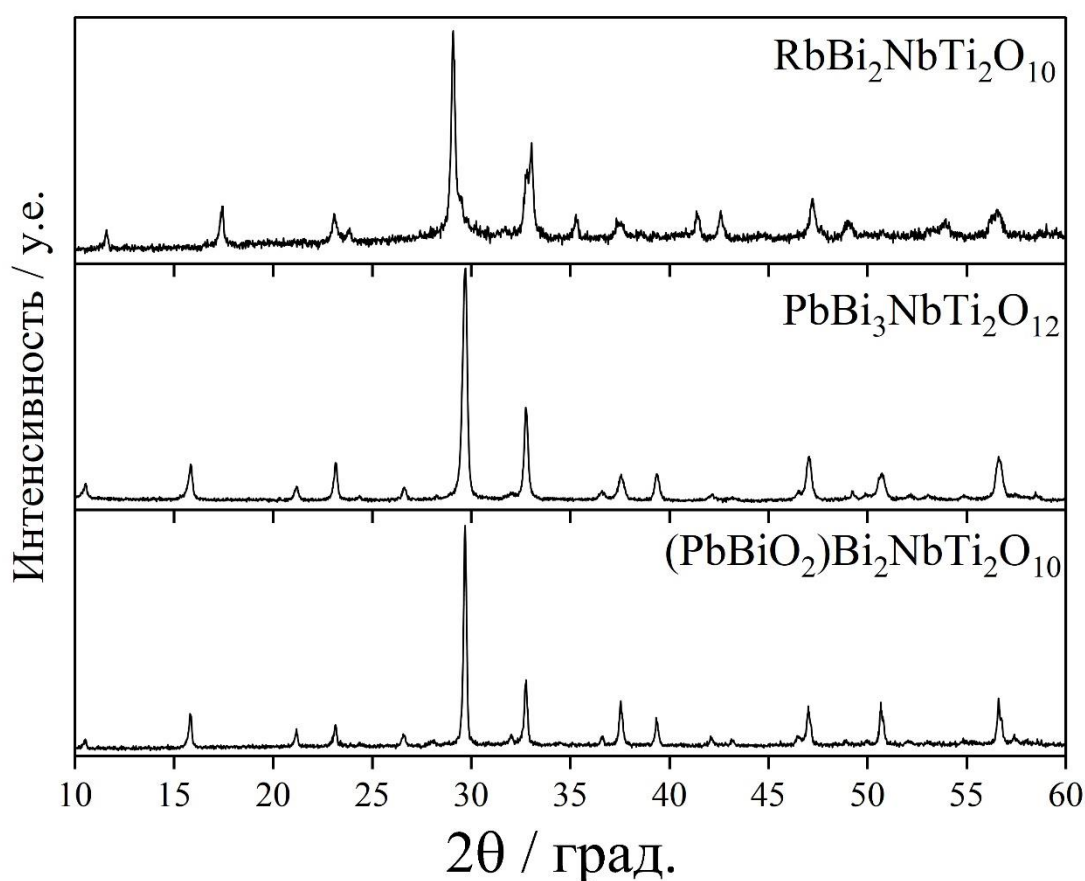


Рисунок III. 17 Рентгенограммы исходной фазы Диона – Якобсона, продукта твердофазной и ионообменной реакции для соединения $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$

Для уточнения распределения Bi/Pb по позициям структуры было проведено уточнение соединений $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ и $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ методом Ритвельда. Уточненные параметры включали масштабный фактор, сдвиг нулевой точки, фон, параметры элементарной ячейки, форму пика и положение атомов. Для описания формы пиков использовалась функция Пирсона VII [132]. Для определения предпочтительной ориентации использовался подход Марча – Доллазе [133].

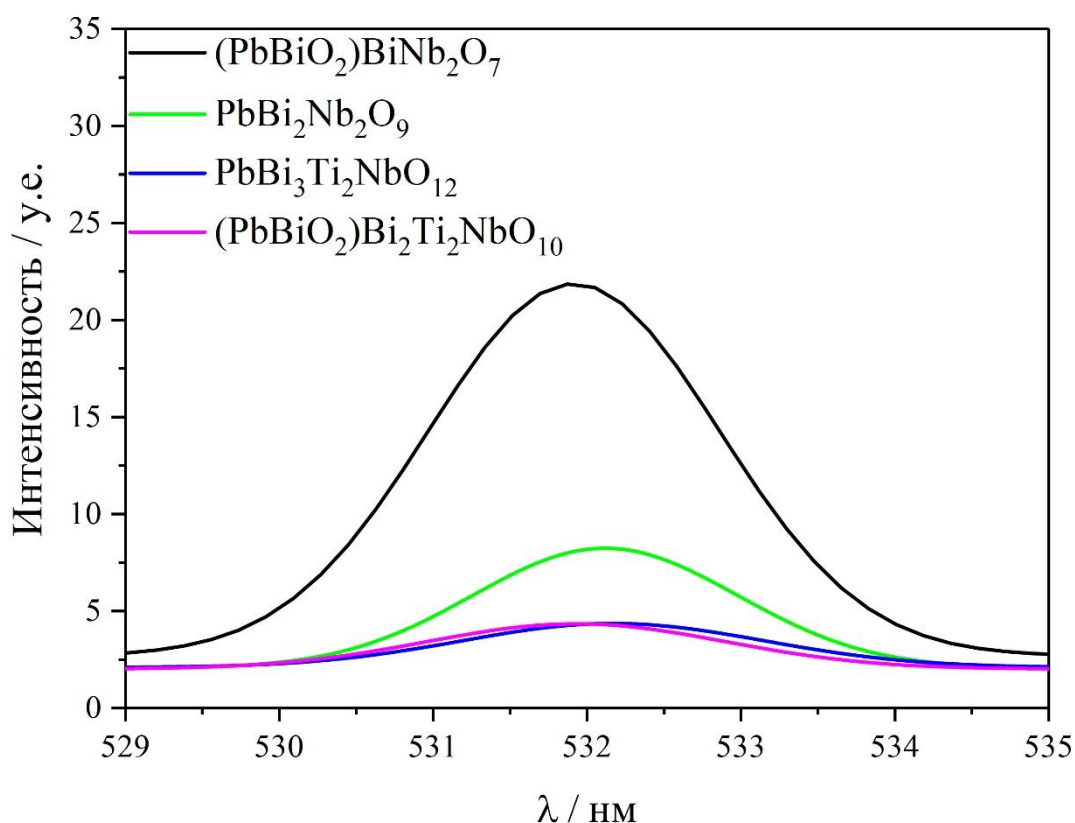


Рисунок III. 18 Спектры генерации второй гармоники для полученных веществ

Таблица III. 13 Эффективность генерации второй гармоники относительно LiNbO_3

Вещество	Эффективность ГВГ
$\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	$(0.11 \pm 0.03) \times \text{LiNbO}_3$
$(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$	$(0.19 \pm 0.01) \times \text{LiNbO}_3$
$\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$	$(0.07 \pm 0.03) \times \text{LiNbO}_3$
$(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$	$(0.06 \pm 0.02) \times \text{LiNbO}_3$

Вещества $\text{SrCaBi}_2\text{TiNb}_2\text{O}_{12}$ (B2cb) и $\text{SrBaBi}_2\text{TiNb}_2\text{O}_{12}$ (I4/mmm) [150] были использованы в качестве исходных моделей для обоих уточнений с предположением о замещении Sr атомом Bi, а Ca/Ba – Pb. Как и ожидалось, с моделью I4/mmm были получены бóльшие R-факторы ($R_{\text{wp}} = 12\%$) и худшие структуры. Это согласуется с нашими измерениями ГВГ.

В отличие от других многослойных перовскитов с типичным упорядочением В-позиций [136], атомы В-позиции Ti/Nb статистически распределены как в исходной модели, так и в уточненных структурах. Как и ожидалось, уточнение заселенности атомов Pb и Bi в позиции А не оказало влияния на R-фактор и кристаллическую структуру обоих соединений. Поэтому уточнение проводилось со статистически распределенными атомами Bi/Pb во всех позициях.

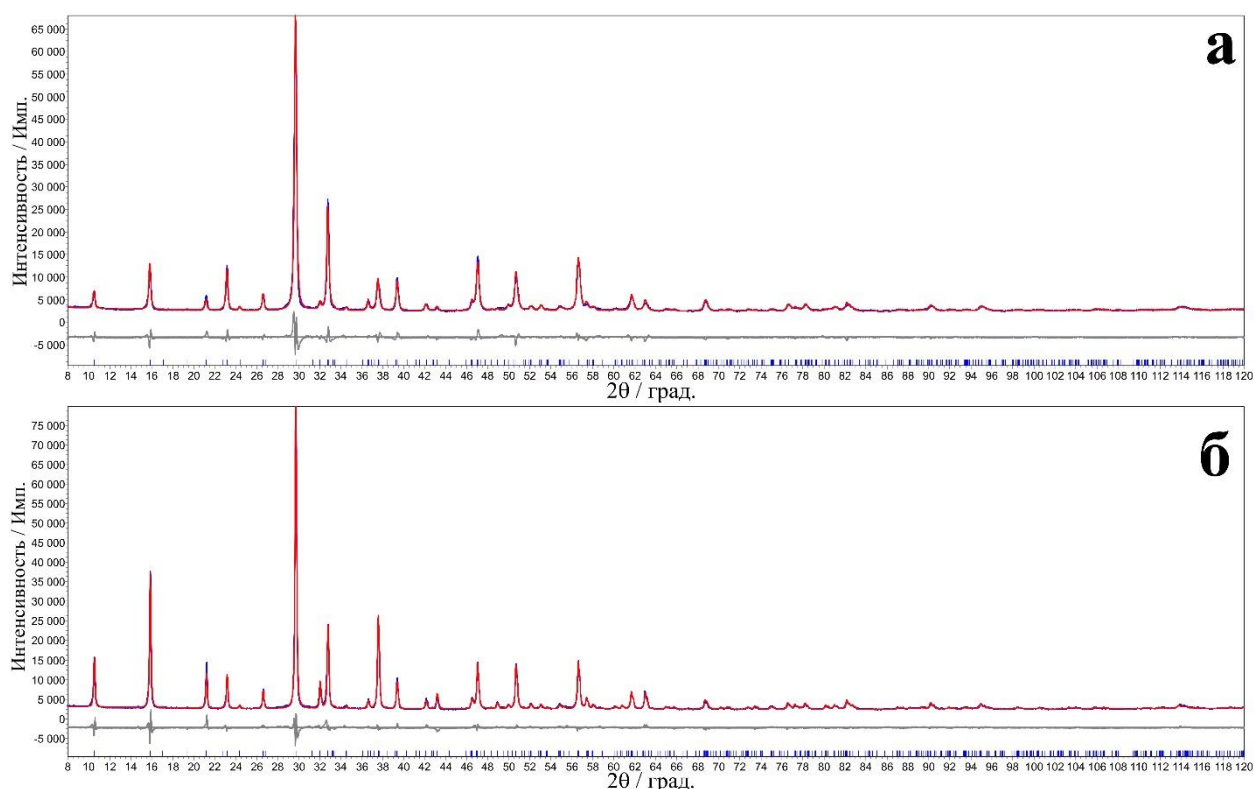


Рисунок III. 19 Наблюдаемая (синяя), теоретическая (красная) и разностная (серая) рентгенограммы а) $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ и б) $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$

Таблица III. 14 Параметры элементарной ячейки и координаты атомов $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$

Образец	Атом	Поз.	g	x	y	z
$\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ B2cb $a = 0.54535(7)$ нм $b = 0.54586(6)$ нм $c = 3.3485(2)$ нм $V = 0.9968(1)$ нм ³ $Z = 4$	Bi1	8b	0.7500	1.0132(7)	1.0057(2)	0.2123(3)
	Pb1	8b	0.2500	1.0132(7)	1.0057(2)	0.2123(3)
	Bi2	8b	0.7500	-0.0094(6)	0.9825(2)	0.0659(2)
	Pb2	8b	0.2500	-0.0094(6)	0.9825(2)	0.0659(2)
	Ti1	8b	0.6667	-0.0029(9)	0.9933(5)	0.3700(2)
	Nb1	8b	0.3333	-0.0029(9)	0.9933(5)	0.3700(2)

Продолжение Таблицы III. 14

Образец	Атом	Поз.	g	x	y	z
	Ti2	4a	0.6667	0.0060(6)	0	0.5
	Nb2	4a	0.3333	0.0060(6)	0	0.5
	O1	8b	1.0	0.7101(9)	0.2929(3)	0.0027(3)
	O2	8b	1.0	0.2548(5)	0.2408(2)	0.2538(2)
	O3	8b	1.0	0.0132(6)	0.0402(5)	0.4417(1)
	O4	8b	1.0	0.0073(6)	0.0295(3)	0.3178(4)
	O5	8b	1.0	0.2677(3)	0.2598(4)	0.1116(2)
	O6	8b	1.0	0.2318(9)	0.2357(2)	0.8799(2)

 $R_{wp} = 6.06 \%$, $R_p = 4.36 \%$, $GOF = 3.52$
Таблица III. 15 Параметры элементарной ячейки и координаты атомов (PbBiO₂)Bi₂Ti₂NbO₁₀

Образец	Атом	Поз.	g	x	y	z
(PbBiO ₂)Bi ₂ Ti ₂ NbO ₁₀ B2cb a = 0.54572(2) нм b = 0.54658(2) нм c = 3.35060(8) нм V = 0.99942(6) нм ³ Z = 4	Bi1	8b	0.7500	0.9778(8)	1.0052(1)	0.2119(1)
	Pb1	8b	0.2500	0.9778(7)	1.0052(1)	0.2119(1)
	Bi2	8b	0.7500	0.0062(8)	0.9814(2)	0.0655(4)
	Pb2	8b	0.2500	0.0062(6)	0.9814(1)	0.0655(4)
	Ti1	8b	0.6667	-0.0170(1)	0.9924(4)	0.3698(1)
	Nb1	8b	0.3333	-0.0170(1)	0.9924(4)	0.3698(1)
	Ti2	4a	0.6667	-0.0070(1)	0	0.5
	Nb2	4a	0.3333	-0.0070(1)	0	0.5
	O1	8b	1.0	0.7094(3)	0.2911(2)	0.0034(4)
	O2	8b	1.0	0.2543(2)	0.2429(2)	0.2511(5)
	O3	8b	1.0	0.0113 (6)	0.0436(3)	0.4413(1)
	O4	8b	1.0	0.0063(4)	0.0257(4)	0.3202(2)
	O5	8b	1.0	0.2689(9)	0.2575(2)	0.1130(2)
	O6	8b	1.0	0.2326(5)	0.2348(3)	0.8793(3)

 $R_{wp} = 6.59 \%$, $R_p = 4.78 \%$, $GOF = 3.81$

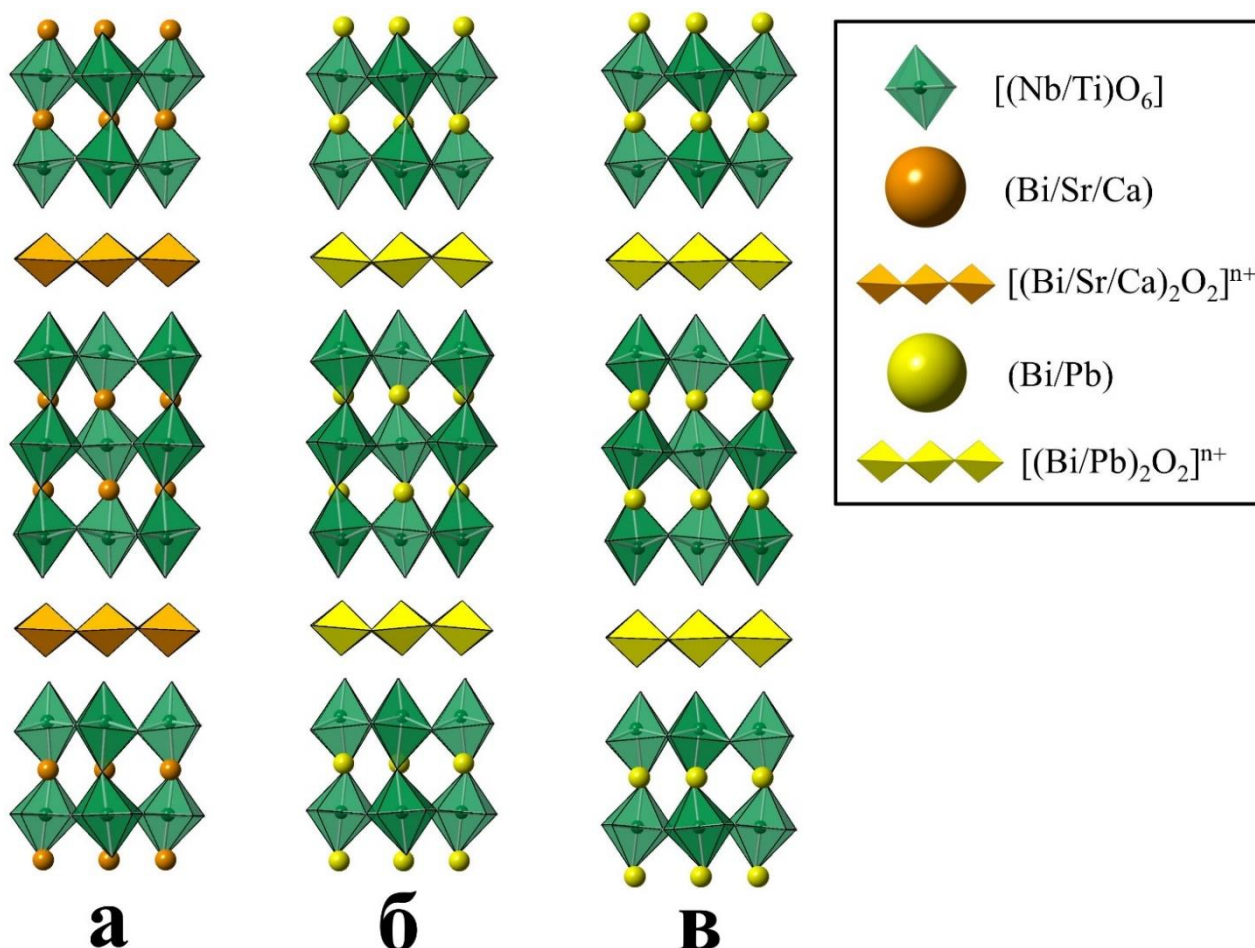


Рисунок III. 20 Кристаллические структуры а) $\text{SrCaBi}_2\text{TiNb}_2\text{O}_{12}$ [150] б) $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ и в) $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$

Примечательно, что для ионообменного продукта наблюдалось текстурирование. Наблюдаемая (синяя), теоретическая (красная) и разностная (серая) рентгенограммы $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ показаны на Рисунке III. 19 а. Позиционные параметры для $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ приведены в Таблице III. 14. Наблюдаемая (синяя), теоретическая (красная) и разностная (серая) рентгенограммы $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ приведены на Рисунке III. 19 б. Позиционные параметры для уточнения $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ приведены в Таблице III. 15.

В целом, уточненные кристаллические структуры как для твердофазного, так и для ионообменного продуктов находятся в хорошей корреляции с исходной моделью (Рисунок III. 20). В то время как октаэдрическая часть структуры практически одинакова для модели и уточненных структур, искажения в блоке $[\text{M}_2\text{O}_2]^{n+}$ в каждом случае различны (Рисунок III. 20). Твердофазный продукт (Рисунок III. 20 б) имеет больше искажений, чем модель, в то время как

ионообменный продукт (Рисунок III. 20 в) имеет меньше искажений. Эти небольшие различия в реакционной части кристаллической структуры могут быть признаком различий распределения Bi/Pb для твердофазных и ионообменных продуктов.

Для твердофазных продуктов и продуктов ионного обмена проводились измерения среднего размера частиц (Рисунок III. 21, Рисунок III. 22).

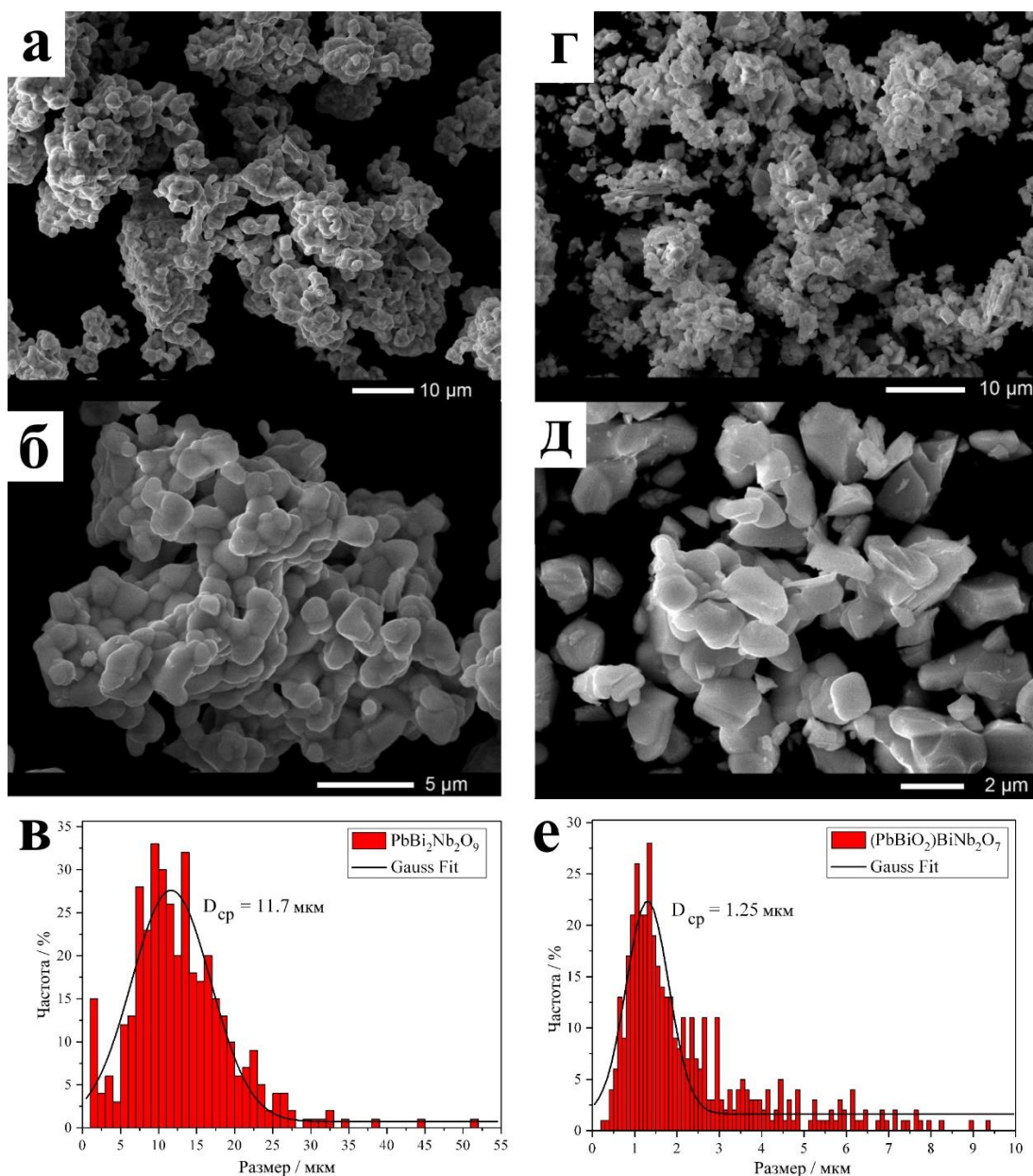


Рисунок III. 21 СЭМ-микрофотографии и распределение диаметров продуктов твердофазной реакции $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (а, б, в) и продуктов ионного обмена $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$ (г, д, е)

Распределение по размерам $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ имеет четкий максимум на 11.7 мкм, который соответствует агрегатам. Кроме того, повышение распределения наблюдается около 970 нм, что объясняется сферическими отдельными частицами, которые образуют агрегаты. Порошок $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$, полученный методом ионного обмена, преимущественно представлен частицами со средним размером 1.25 мкм, что немного больше, чем у твердофазного $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (970 нм). Однако частицы почти не образуют крупных агрегатов, поэтому распределение по размерам едва выражено, максимум около 3.5 мкм.

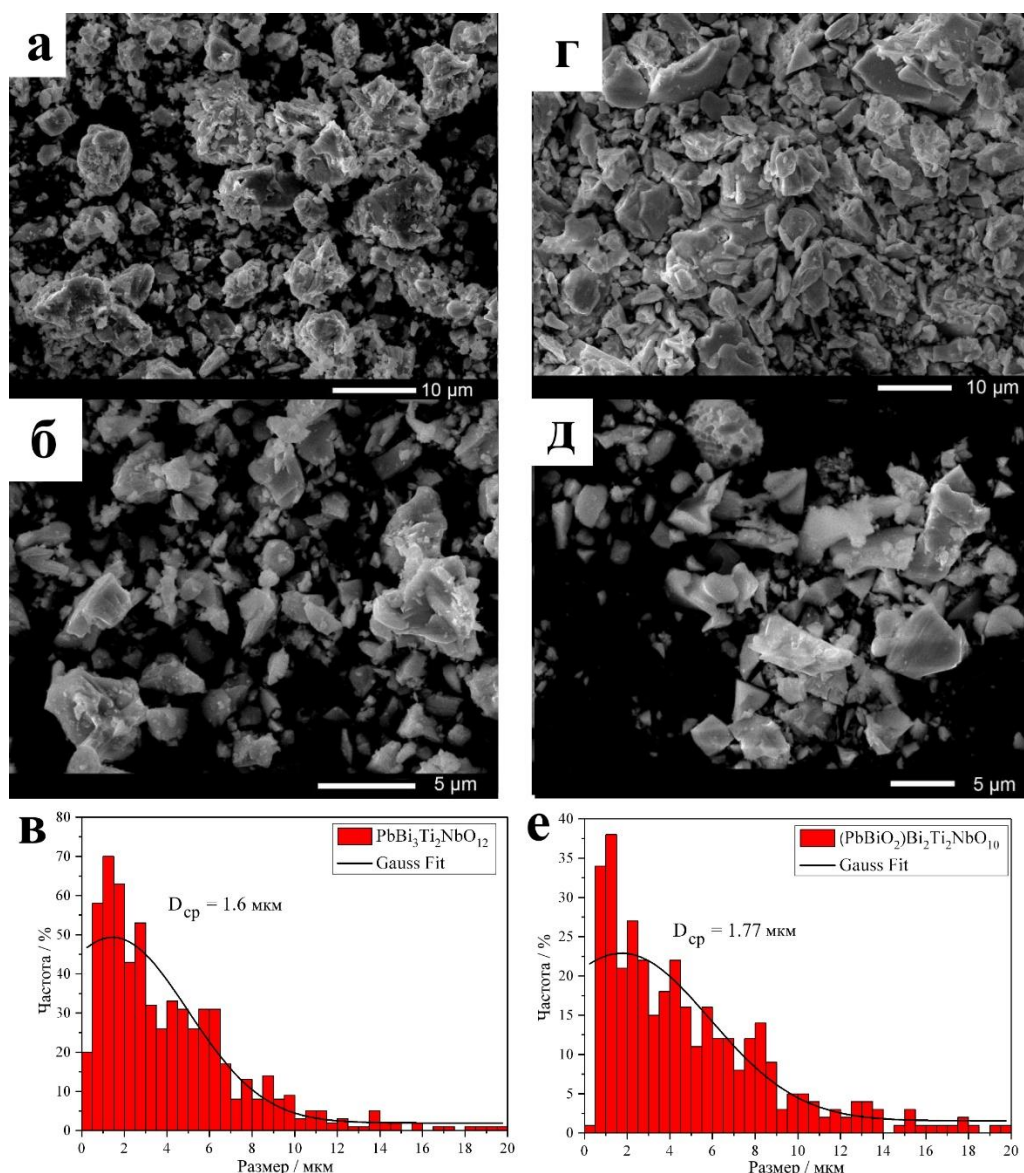


Рисунок III. 22 СЭМ-микрофотографии и распределение диаметров продуктов твердофазной реакции $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ (а, б, в) и ионного обмена $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (г, д, е)

$\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ имеет сложную морфологию с отдельными частицами и агрегатами. Несмотря на наличие агрегатов, они составляют относительно небольшую часть всего количества частиц, что хорошо видно на диаграмме распределения по размерам. Средний размер отдельных частиц составляет около 1.6 мкм, почти такой же, как для порошка $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$, полученного реакцией ионного обмена (1.77 мкм).

III.5 Высокотемпературные исследования ниобатов со структурой слоистого перовскита

III.5.1 Высокотемпературные исследования фаз Ауривиллиуса, полученных по реакции ионного обмена

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 [151].

Для обнаружения фазовых переходов использовали метод термического анализа. Однако на кривых ДТА эффектов не было обнаружено. Известно, что многие представители данного семейства характеризуются низкой энтальпией фазового перехода вследствие незначительных структурных изменений и релаксационно-подобного сегнетоэлектрического поведения.

Для наблюдения структурных изменений при нагревании и регистрации низкоэнтальпийных фазовых переходов соединения, полученные методом ионного обмена, впервые изучены методом высокотемпературной рентгенографии в интервале температур от 298 до 1273 К. На Рисунке III. 23 приведены температурные зависимости параметров элементарной ячейки для соединений $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$ с $n = 2$ и $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ с $n = 3$. Аналитическое

индифференцирование рентгенограмм позволило выявить температурные зависимости параметров элементарной ячейки.

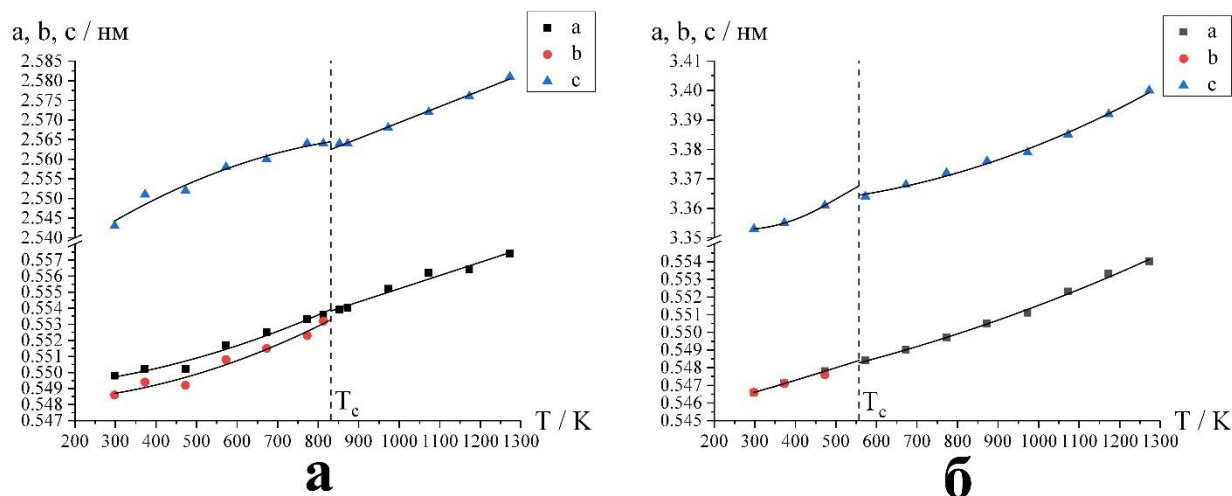


Рисунок III. 23 Зависимость параметров элементарных ячеек а) $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$ и б) $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ от температуры

Как было отмечено ранее, при комнатной температуре структура $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$ является ромбической и описывается пространственной группой $A2_{1am}$. Слойные параметры a и b почти равны друг другу, по мере увеличения температуры постепенно сближаются и выравниваются при 853 K, что приводит к образованию тетрагональной ячейки. Межслоевой параметр c с ростом температуры монотонно возрастает. Скорость роста c уменьшается в области температур между 773 и 883 K, а затем параметр c снова увеличивается почти линейно, но со скоростью, большей, чем при более низких температурах. Изменение градиента в данном температурном диапазоне совпадает с температурой Кюри для твердофазного образца $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($T_c = 833$ K) [152].

Структура соединения $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ характеризуется равенством параметров a и b . Однако наличие нелинейных оптических свойств указывает на то, что $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ обладает ромбической симметрией. Для данного соединения в области 473-573 K происходит изменение градиента, что соответствует фазовому переходу из ромбической модификации в тетрагональную параэлектрическую фазу. Для соединения, полученного твердофазным методом, фазовый переход обнаружен при температуре 570 K [153]. В работе [154] также

проводились измерения диэлектрической проницаемости для данного соединения. Диэлектрический максимум довольно сильно размыт, что указывает на релаксационно-подобное сегнетоэлектрическое поведение для данного соединения. В связи с этим обнаруженный переход выражен слабо и сопровождается очень незначительными структурными изменениями.

На основании вышесказанного, можно сделать вывод, что обнаруженные фазовые переходы соответствуют температурам Кюри. Значения температур фазовых переходов несколько отличаются от литературных данных. Вероятно, это связано с различным распределением катионов свинца и висмута по позициям в блоке и пакете структуры. Понижение симметрии ячейки $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ приводит к уменьшению температуры Кюри по сравнению с $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$.

Для оценки изменения объема вещества при нагревании нами проведено изучение теплового расширения полученных фаз $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$ и $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$. Данные сведения являются необходимыми для прогнозирования поведения материала при его эксплуатации в заданных условиях. Для решения этой задачи проводили аппроксимацию зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры параболическими и линейными функциями, расчет коэффициентов теплового расширения проводили согласно формуле [121]:

$$\alpha_l = \frac{\varepsilon_l}{dT} = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT} \quad (\text{III.5})$$

где α_l - коэффициент теплового расширения для параметра l , ε_l - деформация вдоль параметра l , а T - температура.

Теоретические плотности полученных соединений рассчитывались по данным XRD при каждой температуре согласно уравнению [155]:

$$\rho = \frac{zM}{V_C N_A} \quad (\text{III.6})$$

где z – число единиц формулы в элементарной ячейке, M – молярная масса, V_C - объем ячейки, а N_A – число Авогадро.

Все вышеперечисленные данные, включая параметры элементарной ячейки, объем элементарной ячейки, коэффициенты теплового расширения и

теоретические плотности при каждой температуре для обоих соединений представлены в Таблице III. 16.

Таблица III. 16 Параметры элементарных ячеек, коэффициенты теплового расширения и теоретические плотности фаз $(\text{PbBiO}_2)\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ в зависимости от температуры

T / K	a / нм	$\alpha_a \cdot 10^6 / \text{K}^{-1}$	b / нм	$\alpha_b \cdot 10^6 / \text{K}^{-1}$	c / нм	$\alpha_c \cdot 10^6 / \text{K}^{-1}$	V / нм ³	$\rho / \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$
(PbBiO ₂)BiNb ₂ O ₇ (ромбический, пр. гр. A2 ₁ am)								
298	0.5498	8.3	0.5486	7.8	2.543	23.2	0.7670	8.269
373	0.5502	10.0	0.5494	10.0	2.551	20.9	0.7711	8.225
473	0.5502	12.2	0.5492	13.0	2.552	17.7	0.7711	8.225
573	0.5517	14.5	0.5508	15.9	2.558	14.5	0.7773	8.160
673	0.5525	16.7	0.5515	18.8	2.560	11.4	0.7800	8.131
773	0.5533	19.0	0.5523	21.6	2.564	8.3	0.7835	8.095
813	0.5536	19.0	0.5532	22.8	2.564	7.0	0.7852	8.077
(PbBiO ₂)BiNb ₂ O ₇ (тетрагональный, пр. гр. I4/mmm)								
853	0.5539	14.4	-	-	2.564	15.6	0.7866	8.063
873	0.5540	14.4	-	-	2.564	15.6	0.7869	8.060
973	0.5552	14.4	-	-	2.568	15.6	0.7915	8.013
1073	0.5562	14.4	-	-	2.572	15.6	0.7956	7.971
1173	0.5564	14.4	-	-	2.576	15.5	0.7974	7.953
1273	0.5574	14.4	-	-	2.581	15.5	0.8019	7.909
(PbBiO ₂)Bi ₂ Ti ₂ NbO ₁₀ (псевдотетрагональный)								
298	0.5466	12.5	0.5466	10.3	3.353	3.7	1.0017	8.054
373	0.5471	12.5	0.5471	10.3	3.355	12.2	1.0042	8.035
473	0.5478	12.5	0.5476	10.3	3.361	23.5	1.0082	8.003
(PbBiO ₂)Bi ₂ Ti ₂ NbO ₁₀ (тетрагональный)								
573	0.5484	11.1	-	-	3.364	7.0	1.0116	7.975
673	0.5490	12.2	-	-	3.368	9.2	1.0151	7.949
773	0.5497	13.3	-	-	3.372	11.3	1.0189	7.919
873	0.5505	14.4	-	-	3.376	13.5	1.0230	7.887
973	0.5511	15.5	-	-	3.379	15.7	1.0262	7.862
1073	0.5523	16.5	-	-	3.385	17.8	1.0325	7.814
1173	0.5533	17.6	-	-	3.392	20.0	1.0384	7.770
1273	0.5540	18.7	-	-	3.400	22.1	1.0435	7.732

$u(T) = 1 \text{ K}$, $u(a) = 0.0003 \text{ нм}$, $u(b) = 0.0005 \text{ нм}$, $u(c) = 0.0009 \text{ нм}$, $u(V) = 0.06 \text{ нм}^3$, $u(\rho) = 0.003 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $u_r(\rho) = \pm 1\%$

Наиболее наглядно анизотропию теплового расширения демонстрируют фигуры теплового расширения, позволяющие детально описать поведение

кристалла в широком интервале температур (Рисунок III. 24). Длина радиус-вектора, проведенного из начала координат к границе фигуры равна величине коэффициента теплового расширения в данном направлении. В области фазовых переходов наблюдается изменение фигур теплового расширения. Однако коэффициенты теплового расширения в температурных интервалах между переходами меняются незначительно.

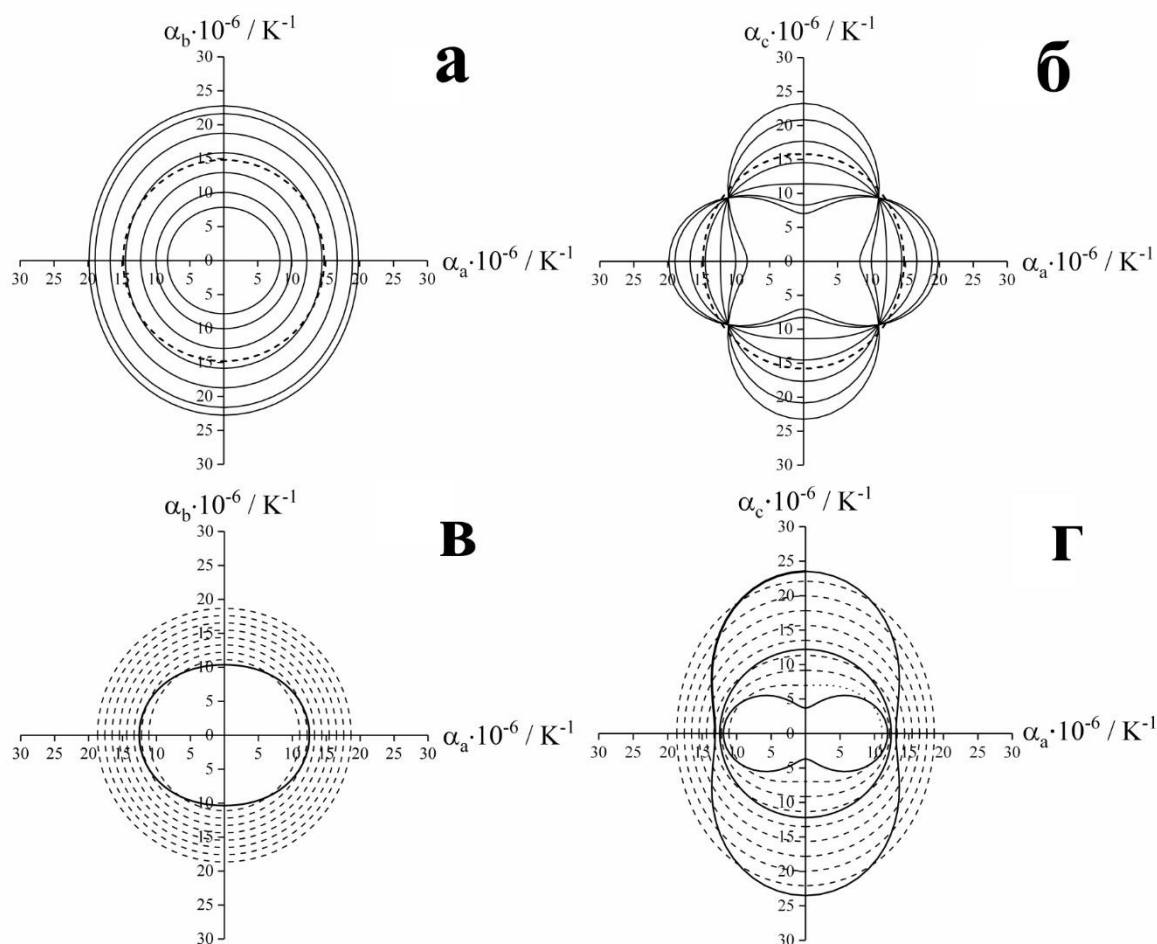


Рисунок III. 24 Двумерные фигуры теплового расширения для а) a - b , б) a - c осей $(\text{PbBiO}_2)\text{Nb}_2\text{O}_7$ и в) a - b , г) a - c осей $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ (сплошная и пунктирная линия до и после температур Кюри, соответственно)

На Рисунке III. 24 представлены 2D-модели фигур теплового расширения до и после фазового перехода для изучаемого соединения. В работе обнаружено, что для обоих соединений до фазового перехода тепловое расширение больше преимущественно вдоль слоевых параметров a и b . Наиболее существенное изменение характера теплового расширения наблюдается в области фазового

перехода при температуре Кюри. Это указывает на то, что при фазовом переходе происходят структурные изменения. Для соединения $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$ после фазового перехода наблюдается уменьшение коэффициентов теплового расширения, в то время как $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ расширяется практически изотропно.

III.5.2 Высокотемпературные исследования фаз Диона – Якобсона

Температурная зависимость параметров элементарной ячейки для $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ представлена на Рисунке III. 25.

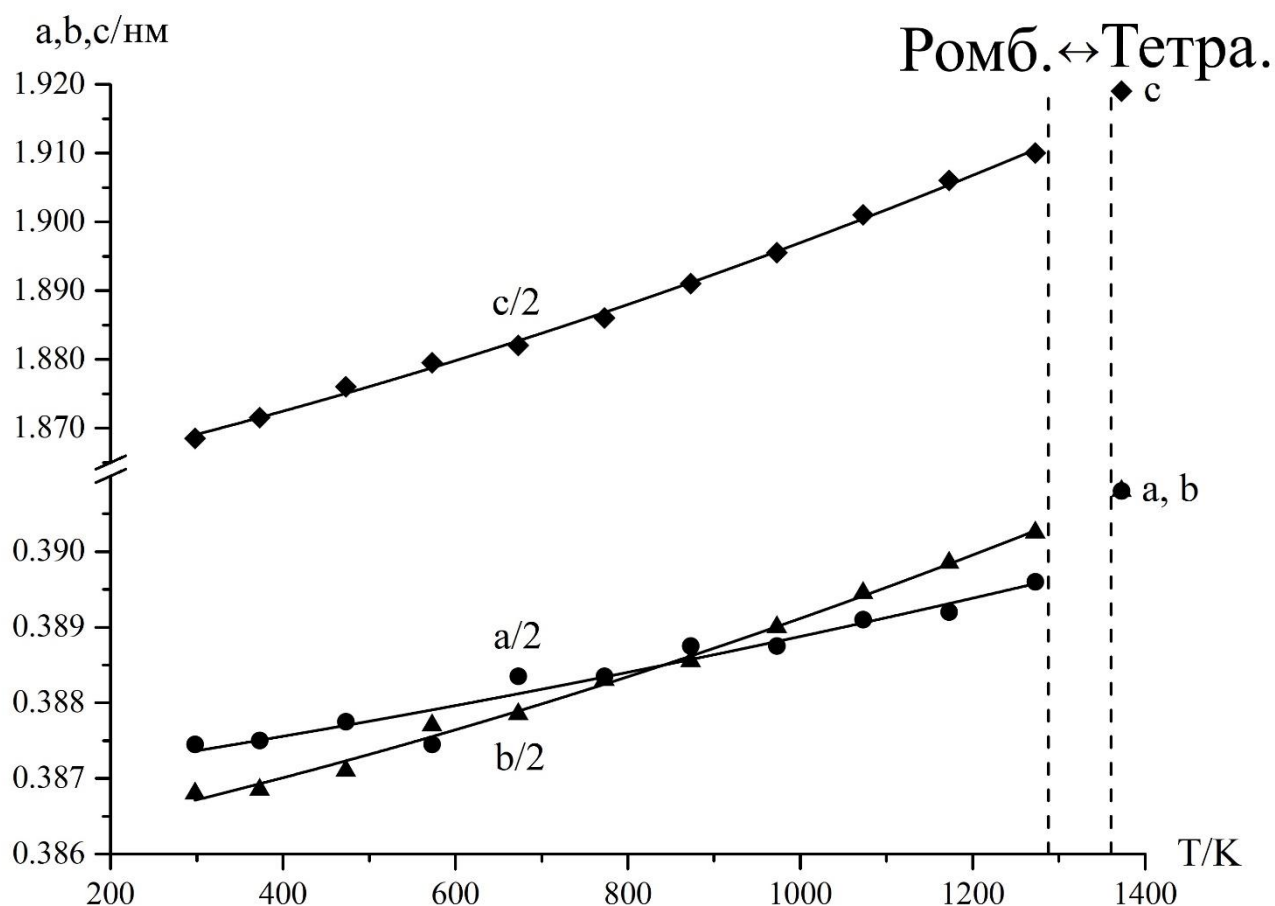


Рисунок III. 25 Зависимость параметров элементарной ячейки $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ от температуры

Таблица III. 17 Параметры элементарных ячеек, коэффициенты теплового расширения и теоретические плотности фазы $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ в зависимости от температуры

T / K	a / нм	$\alpha_a \cdot 10^6 / \text{K}^{-1}$	b / нм	$\alpha_b \cdot 10^6 / \text{K}^{-1}$	c / нм	$\alpha_c \cdot 10^6 / \text{K}^{-1}$	V / нм ³	$\rho / \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$
$\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ (ромбическая сверхячейка 2x2x2)								
298	0.7749	4.81	0.7736	7.30	3.737	17.4	2.2402	4.281
373	0.7750	4.97	0.7737	7.62	3.743	18.2	2.2444	4.273
473	0.7755	5.18	0.7742	8.06	3.752	19.3	2.2527	4.257
573	0.7749	5.39	0.7754	8.49	3.759	20.3	2.2586	4.246
673	0.7767	5.61	0.7757	8.93	3.764	21.4	2.2678	4.228
773	0.7767	5.82	0.7766	9.36	3.772	22.4	2.2752	4.215
873	0.7775	6.03	0.7771	9.79	3.782	23.5	2.2851	4.196
973	0.7775	6.24	0.7780	10.2	3.791	24.5	2.2932	4.182
1073	0.7782	6.45	0.7789	10.6	3.802	25.5	2.3045	4.161
1173	0.7784	6.66	0.7797	11.1	3.812	26.5	2.3136	4.145
1273	0.7792	6.87	0.7805	11.5	3.820	27.5	2.3232	4.128
$\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ (тетрагональный, пр. гр. P4/mmm)								
1373	0.3908	-	0.3908	-	1.919	-	0.2931	4.090

$u(T) = 1 \text{ K}$, $u(a) = 0.0005 \text{ нм}$, $u(b) = 0.0003 \text{ нм}$, $u(c) = 0.012 \text{ нм}$, $u(V) = 0.0019 \text{ нм}^3$, $u(\rho) = 0.003 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $u_r(p) = \pm 1\%$

Параметры элементарной ячейки, объем элементарной ячейки, коэффициенты термического расширения и теоретические плотности при каждой температуре для соединения $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ представлены в Таблице III. 17. Двухмерные фигуры теплового расширения приведены на Рисунке III. 26 а для осей a - b и Рисунке III. 26 б для осей a - c , соответственно. Коэффициенты термического расширения значительно больше по оси c за счет слоистой структуры соединения.

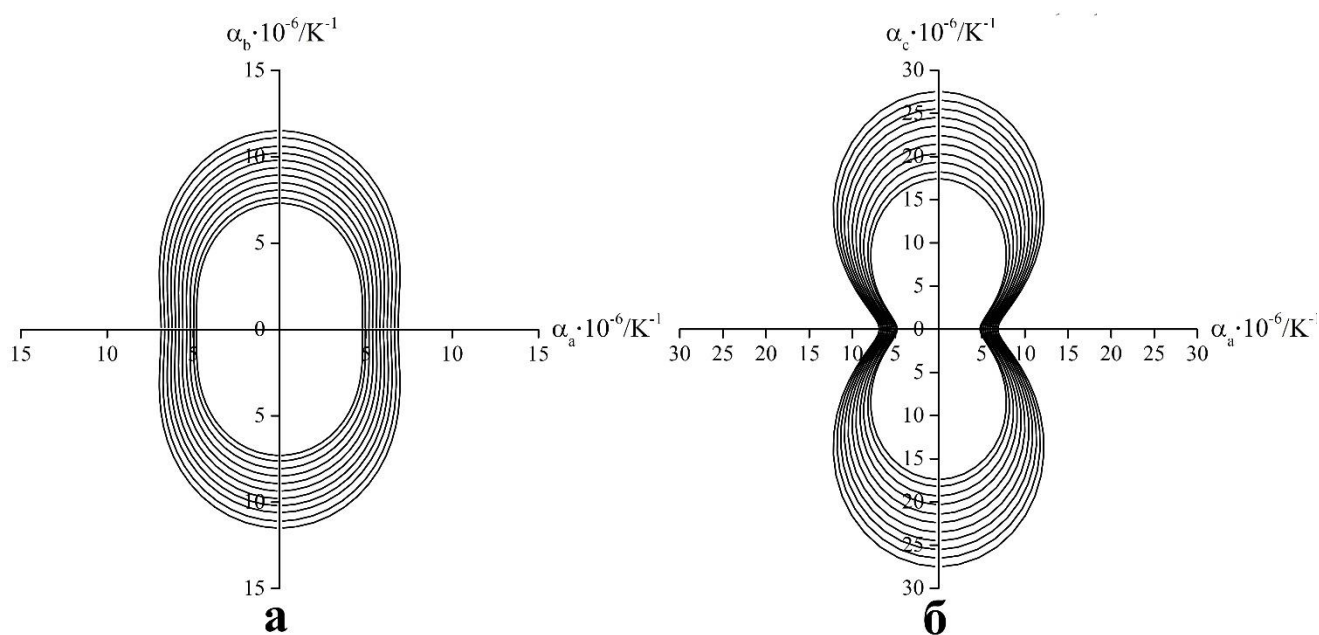


Рисунок III. 26 Двумерные фигуры теплового расширения для а) a - b , б) a - c осей $KCa_2NaNb_4O_{13}$

Примечательно, что полиномиальные функции $RbLaNb_2O_7$ и $RbLaNaNb_3O_{10}$ являются квадратичными (Рисунок III. 27 а, б), а для $RbLaNa_2Nb_4O_{13}$ – линейными (Рисунок III. 27 в). Это можно объяснить увеличением числа октаэдров в слое – по мере утолщения слоя термическое расширение соединения становится все более линейным, как у классического кубического перовскита [156]. Таким образом, КТР для $RbLaNa_2Nb_4O_{13}$ остается постоянной во всем диапазоне температур (Таблица III. 18).

На Рисунке III. 28 приведены графики $\alpha_a - \alpha_b$ и $\alpha_a - \alpha_c$ для $RbLaNb_2O_7$ и $\alpha_a - \alpha_c$ для $RbLaNaNb_3O_{10}$ и $RbLaNa_2Nb_4O_{13}$. Высоко анизотропное расширение характерно для соединения $n = 3$ строгой тетрагональной структуры (Рисунок III. 28 в), где ось c является предпочтительным направлением расширения из-за слоистой структуры. С другой стороны, тепловое расширение $RbLaNb_2O_7$ более изотропно (Рисунок III. 28 а, б), так как в искаженно-октаэдрической ромбической структуре имеется больше степеней свободы для расширения. Наконец, для тетрагональной фазы $n = 4$ расширение имеет тенденцию быть более изотропным по указанным выше причинам – увеличение количества октаэдров в слое приводит к классическому кубическому перовскитоподобному поведению.

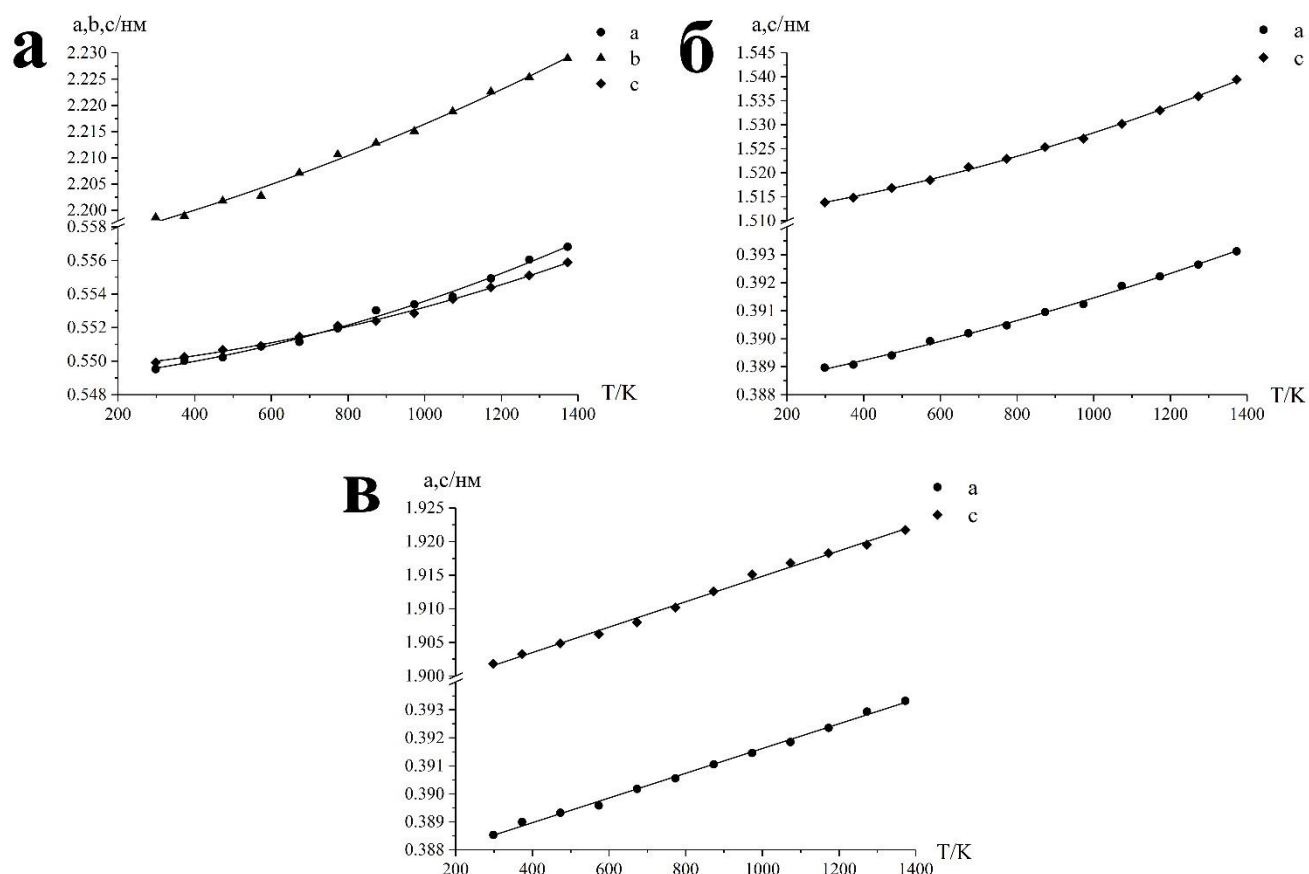


Рисунок III. 27 Зависимость параметров элементарных ячеек а) $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$, б) $\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$, в) $\text{RbLaNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ от температуры

Таблица III. 18 Параметры элементарных ячеек, коэффициенты теплового расширения и теоретические плотности фаз $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$, $\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{RbLaNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$

T / K	a / нм	$\alpha_a \cdot 10^6 / \text{K}^{-1}$	b / нм	$\alpha_b \cdot 10^6 / \text{K}^{-1}$	c / нм	$\alpha_c \cdot 10^6 / \text{K}^{-1}$	V / нм ³	$\rho / \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$
RbLaNb ₂ O ₇ (ромбический, пр.гр. Imma)								
298	0.54952	6.6	2.1986	9.8	0.54992	5.3	0.66603	5.207
373	0.55001	7.4	2.1988	10.3	0.55024	5.9	0.66684	5.201
473	0.55022	8.4	2.2017	10.9	0.55067	6.8	0.66840	5.189
573	0.55087	9.5	2.2027	11.5	0.55090	7.6	0.66973	5.179
673	0.55115	10.5	2.2071	12.2	0.55145	8.5	0.67175	5.163
773	0.55195	11.5	2.2106	12.8	0.55211	9.3	0.67478	5.140
873	0.55302	12.5	2.2128	13.4	0.55238	10.1	0.67668	5.125
973	0.55338	13.6	2.2150	14.0	0.55284	11.0	0.67735	5.120
1073	0.55383	14.6	2.2188	14.6	0.55370	11.8	0.68159	5.089
1173	0.55492	15.6	2.2225	15.2	0.55438	12.6	0.68348	5.075
1273	0.55604	16.6	2.2253	15.8	0.55509	13.4	0.68617	5.055
1373	0.55680	17.6	2.2289	16.4	0.55587	14.3	0.68937	5.031

Продолжение Таблицы III. 18

T / K	a / нм	$\alpha_a \cdot 10^6 / K^{-1}$	b / нм	$\alpha_b \cdot 10^6 / K^{-1}$	c / нм	$\alpha_c \cdot 10^6 / K^{-1}$	V / нм ³	$\rho / г \cdot см^{-3}$
RbLaNaNb ₃ O ₁₀ (тетрагональный, пр.гр. P4/mmm)								
298	0.38897	7.8	-	-	1.5138	10.1	0.22903	4.974
373	0.38907	8.1	-	-	1.5148	10.8	0.22931	4.968
473	0.38940	8.5	-	-	1.5168	11.8	0.23000	4.953
573	0.38991	8.9	-	-	1.5185	12.8	0.23086	4.935
673	0.39019	9.4	-	-	1.5211	13.8	0.23160	4.919
773	0.39048	9.8	-	-	1.5228	14.8	0.23220	4.906
873	0.39095	10.2	-	-	1.5253	15.8	0.23314	4.886
973	0.39123	10.6	-	-	1.5271	16.8	0.23375	4.874
1073	0.39189	11.0	-	-	1.5301	17.7	0.23500	4.848
1173	0.39222	11.4	-	-	1.5329	18.7	0.23583	4.831
1273	0.39265	11.8	-	-	1.5359	19.7	0.23680	4.811
1373	0.39312	12.2	-	-	1.5394	20.6	0.23791	4.788
RbLaNa ₂ Nb ₄ O ₁₃ (тетрагональный, пр.гр. P4/mmm)								
298	0.38853	11.3	-	-	1.9018	9.9	0.28710	4.916
373	0.38900	11.3	-	-	1.9033	9.9	0.28800	4.900
473	0.38933	11.3	-	-	1.9049	9.9	0.28873	4.888
573	0.38959	11.3	-	-	1.9062	9.9	0.28932	4.878
673	0.39018	11.3	-	-	1.9079	9.9	0.29046	4.859
773	0.39056	11.3	-	-	1.9102	9.9	0.29136	4.844
873	0.39106	11.3	-	-	1.9126	9.9	0.29248	4.825
973	0.39146	11.3	-	-	1.9151	9.9	0.29347	4.809
1073	0.39185	11.3	-	-	1.9168	9.9	0.29432	4.795
1173	0.39236	11.3	-	-	1.9183	9.9	0.29531	4.779
1273	0.39294	11.3	-	-	1.9195	9.9	0.29637	4.762
1373	0.39332	11.3	-	-	1.9217	9.9	0.29729	4.747

$u(T) = 1$ K, $u(a) = 0.00004$ нм, $u(b) = 0.00010$ нм, $u(c) = 0.00003$ нм, $u(V) = 0.00046$ нм³, $u(\rho) = 0.003$ г·см⁻³, $u_r(\rho) = \pm 1\%$

Исследования ДТА в интервале температур 298-1473 К не выявили отклонений от базовой линии для всех трех соединений. Это доказывает, что система RbLaNa_{n-2}Nb_nO_{3n+1} (n = 2, 3, 4) стабильна в широком диапазоне температур.

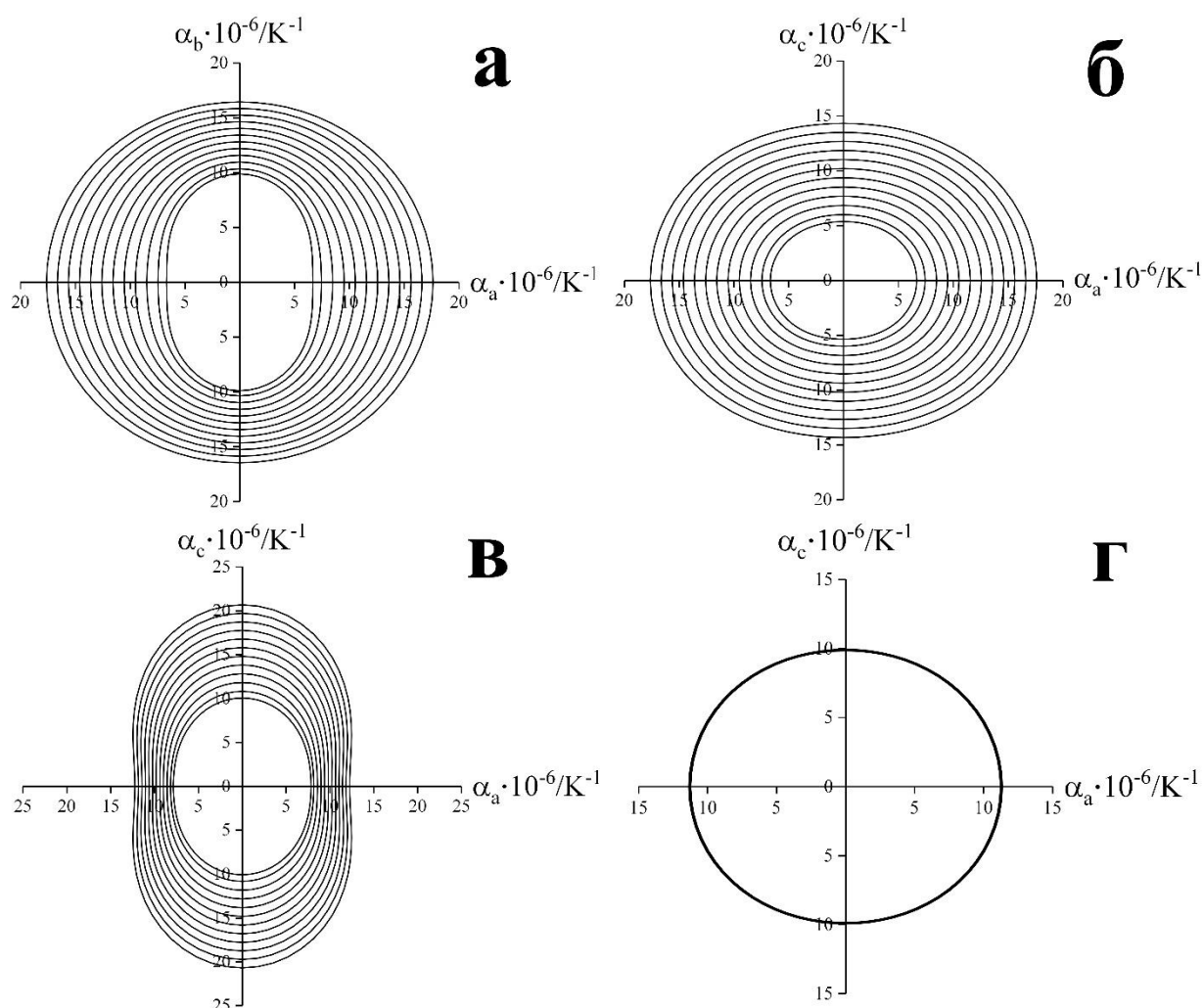


Рисунок III. 28 Двумерные фигуры теплового расширения для а) a - b , б) a - c осей $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$, в) a - c оси $\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$, г) a - c оси $\text{RbLaNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$

III.6 Спектроскопические исследования ниобатов со структурой слоистого перовскита

Ширина запрещенной зоны рассчитывалась из спектров оптического поглощения по методу Тауца [157]:

$$(\alpha h\nu)^n = C' (h\nu - E_g) \quad (\text{III.7})$$

где α – коэффициент абсорбции материала, λ – длина волны, h – постоянная Планка, C' – коэффициент пропорциональности (константа), ν – частота падающего света, E_g – ширина запрещенной зоны.

Коэффициент абсорбции может быть рассчитан из спектра диффузного отражения по формуле Кубелки – Мунка для образца бесконечной толщины [158]:

$$F(R) = \frac{\alpha}{s} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (\text{III.8})$$

где $F(R)$ – функция Кубелки – Мунка, α – коэффициент поглощения, s – коэффициент рассеяния волны.

График функции $(\alpha h\nu)^n = f(h\nu)$, известный как график Тауца, был использован для расчета ширины запрещенной зоны. Фазы Ауривиллиуса и фазы Диона – Якобсона считаются прямозонными полупроводниками [159], [160], поэтому для них $n = 2$. Прямой отрезок на функции $(\alpha h\nu)^n$ указывает на наличие запрещенной зоны. Величина E_g рассчитывалась путем экстраполяции такого линейного отрезка на ось x и нахождения точки пересечения.

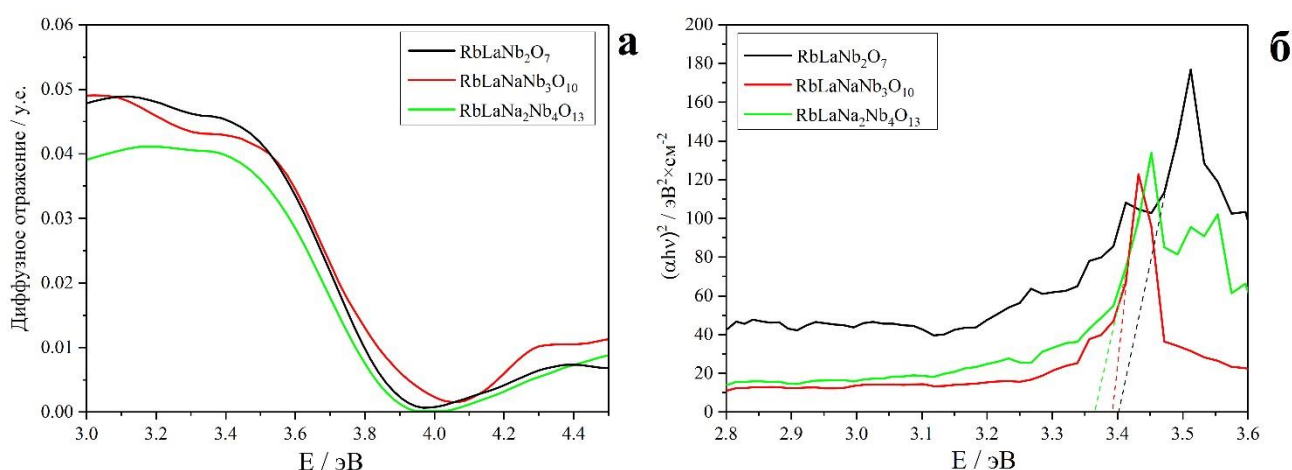


Рисунок III. 29 а) Спектры диффузного отражения и б) графики Тауца для фаз Диона – Якобсона семейства $\text{RbLaNa}_{n-2}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 2, 3, 4$)

Спектры диффузного отражения и графики Тауца для полученных веществ представлены на Рисунках III. 29 - III. 32.

Границы валентной зоны и зоны проводимости были рассчитаны по эмпирическим формулам [161-168]:

$$E_{ВЗ} = \chi - E_e + 0.5E_g^{\text{Оптич.}} \quad (\text{III.9})$$

$$E_{ЗП} = E_{ВЗ} - E_g^{\text{Оптич.}} \quad (\text{III.10})$$

где E_e – свободная энергия электрона по водородной шкале (примерно 4.50 эВ) и χ – электроотрицательность полупроводника, которая является средним геометрическим электроотрицательностей отдельных атомов вещества [169]:

$$\chi \approx \left(\prod_{k=1}^p \chi_k \right)^{\frac{1}{p}} \quad (\text{III.11})$$

где P – количество атомов в полупроводнике и $k = 1, 2, 3, \dots, P$. Значения электроотрицательности были рассчитаны по экспериментальным значениям электроотрицательности Пирсона [170].

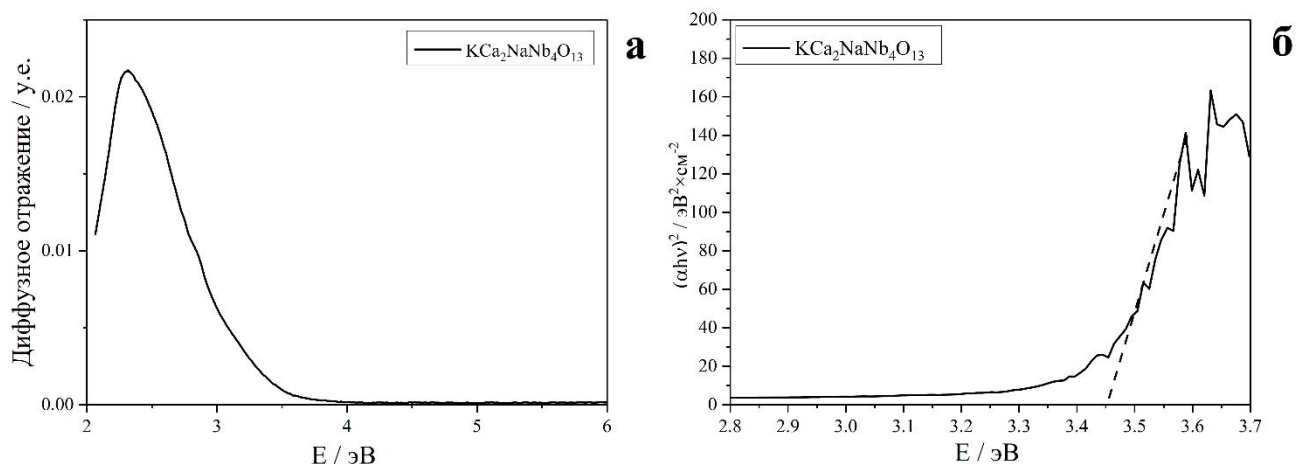


Рисунок III. 30 а) Спектры диффузного отражения и б) графики Тауца для фазы Диона – Якобсона $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$

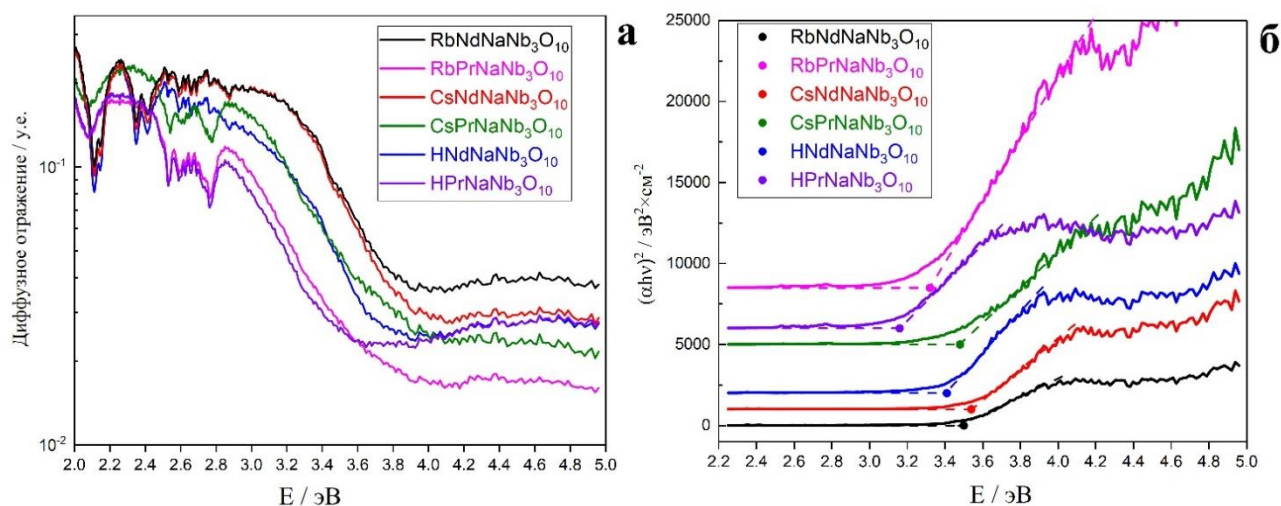


Рисунок III. 31 а) Спектры диффузного отражения и б) графики Тауца для фаз Диона – Якобсона семейства $\text{A}'\text{LnNaNb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}' = \text{Cs, Rb, H; Ln} = \text{Nd, Pr}$)

Положения потенциалов валентной зоны и зоны проводимости соединений относительно шкалы вакуума и СВЭ (стандартный водородный электрод) показаны

на Рисунках III. 33 - III. 35. Расчетные значения электроотрицательности, ширины запрещенной зоны, валентной зоны и зоны проводимости для полученных соединений приведены в Таблице III. 19.

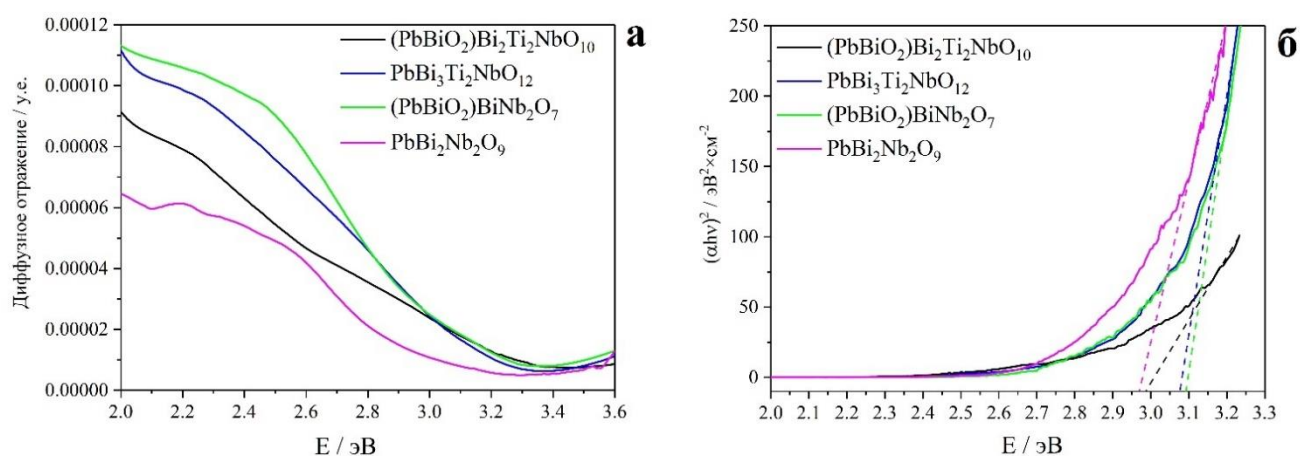


Рисунок III. 32 а) Спектры диффузного отражения и б) графики Тауца для полученных фаз Ауривиллиуса

Таблица III. 19 Значения электроотрицательности, ширины запрещенной зоны, потенциалов границ валентной зоны и зоны проводимости для полученных соединений

п	Вещество	E_g / эВ	χ / эВ	$E_{ВЗ}$ / эВ	$E_{ЗП}$ / эВ
2	RbLaNb ₂ O ₇	3.40	5.57	-7.27	-3.87
3	RbLaNaNb ₃ O ₁₀	3.39	5.54	-7.23	-3.84
4	RbLaNa ₂ Nb ₄ O ₁₃	3.34	5.70	-7.19	-3.85
4	KCa ₂ NaNb ₄ O ₁₃	3.44	5.37	-7.09	-3.65
3	RbLaNaNb ₃ O ₁₀	3.39	5.54	-7.23	-3.84
3	RbNdNaNb ₃ O ₁₀	3.50	5.53	-7.28	-3.78
3	RbPrNaNb ₃ O ₁₀	3.32	5.53	-7.19	-3.87
3	CsNdNaNb ₃ O ₁₀	3.54	5.51	-7.28	-3.74
3	CsPrNaNb ₃ O ₁₀	3.48	5.51	-7.25	-3.77
3	HNdNaNb ₃ O ₁₀ ·1.1H ₂ O	3.41	5.94	-7.64	-4.23
3	HPrNaNb ₃ O ₁₀ ·0.6H ₂ O	3.16	5.94	-7.52	-4.36
2	PbBi ₂ Nb ₂ O ₉	2.84	6.14	-7.55	-4.72
2	(PbBiO ₂)BiNb ₂ O ₇	2.88	6.14	-7.57	-4.69
3	PbBi ₃ Ti ₂ NbO ₁₂	3.08	6.02	-7.55	-4.47
3	(PbBiO ₂)Bi ₂ Ti ₂ NbO ₁₀	3.13	6.02	-7.58	-4.45

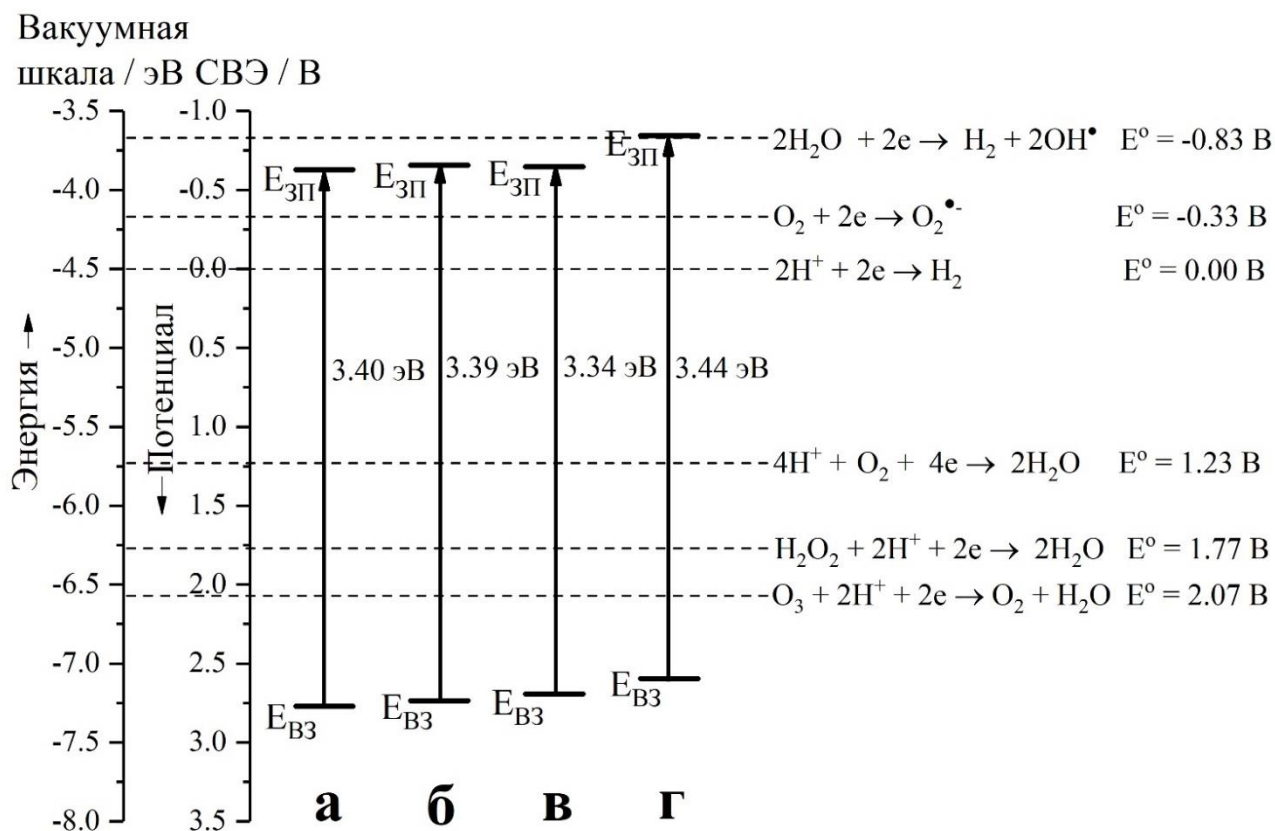


Рисунок III. 33 Положения потенциалов E_{B3} и $E_{3П}$ относительно вакуума и стандартного водородного электрода для а) $RbLaNb_2O_7$, б) $RbLaNaNb_3O_{10}$, в) $RbLaNa_2Nb_4O_{13}$, г) $KCa_2NaNb_4O_{13}$

Потенциалы валентной зоны для фаз Диона – Якобсона $RbLaNb_2O_7$, $RbLaNaNb_3O_{10}$, $RbLaNa_2Nb_4O_{13}$ и $KCa_2NaNb_4O_{13}$ выше, чем потенциалы окисления таких реакций, как O_2/H_2O (1.23 В), H_2O_2/H_2O (1.77 В), и O_3/H_2O (2.07 В). Поэтому эти материалы могут быть использованы для разложения органических молекул под воздействием УФ-излучения. Потенциалы зоны проводимости всех четырёх соединений ниже окислительно-восстановительного потенциала $H_2O/OH^\bullet$ (-0.83 В), но лежат вблизи него. Теоретически эти материалы не могут быть использованы в качестве фотокатализаторов для получения водорода путем расщепления воды без со-катализатора. Однако на практике $RbLaNb_2O_7$ может расщеплять воду под действием ультрафиолетового света [105]. Это противоречие можно объяснить кумулятивными неопределенностями спектральных измерений и аппроксимациями теории (например, использование электроотрицательности

Пирсона без учета координации и кристаллического поля атомов [170], предположение о положении уровня Ферми запрещенной зоны [168]). Поэтому для определения способности $\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{RbLaNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ и $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{10}$ к генерации водорода требуются эксперименты по прямому фотокаталитическому расщеплению воды.

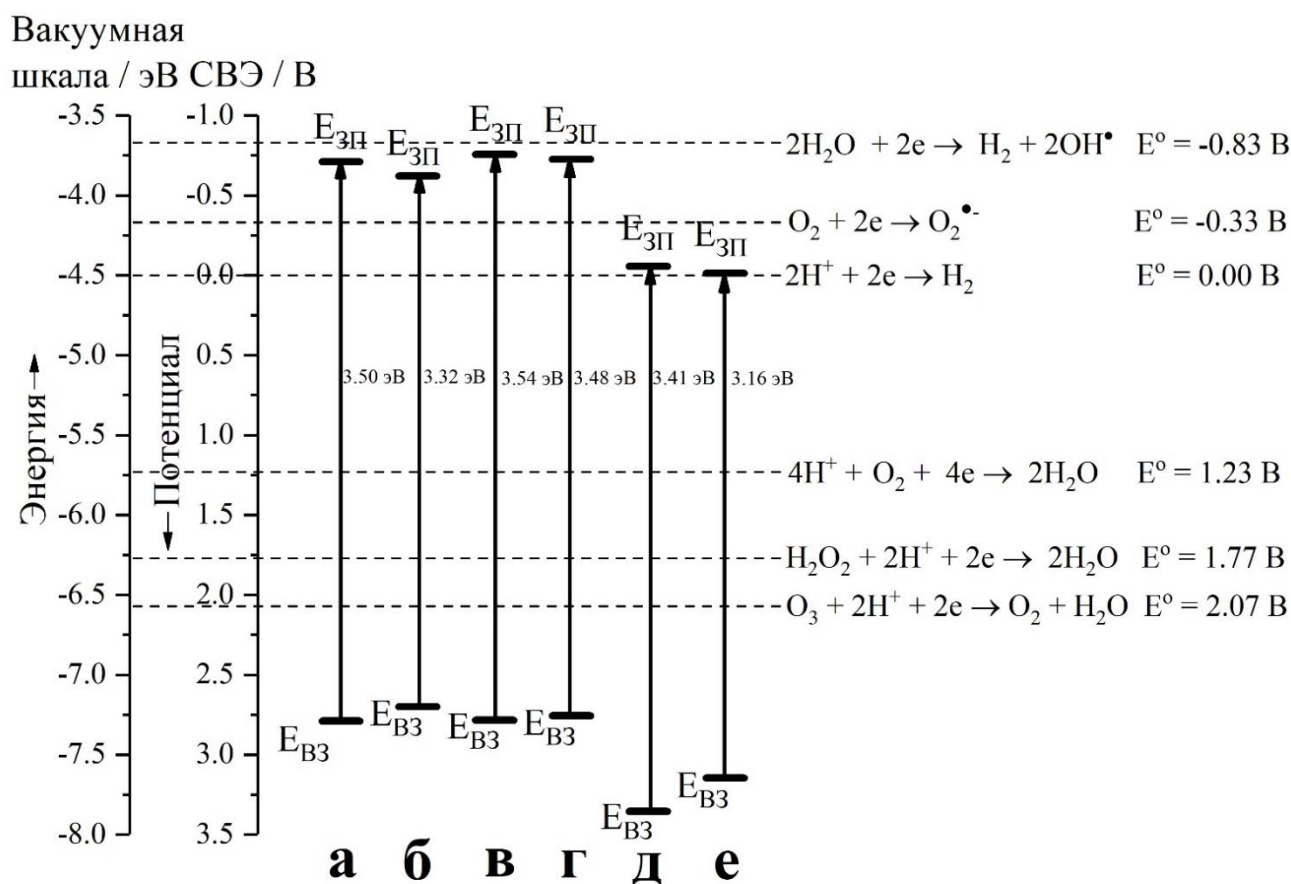


Рисунок III. 34 Положения потенциалов $E_{ВЗ}$ и $E_{3П}$ относительно вакуума и стандартного водородного электрода для а) $\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, б) $\text{RbPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, в) $\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, г) $\text{CsPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, д) $\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$, е) $\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$

Ширина запрещенной зоны всех синтезированных соединений семейства $\text{A}'\text{LnNaNb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}' = \text{Cs, Rb, H}$; $\text{Ln} = \text{Nd, Pr}$) больше 3 эВ, что означает, что они не могут использоваться в качестве фотокатализаторов под действием видимого света, а только под ультрафиолетовым облучением. Примечательно, что соединения с Pr, как правило, имеют меньшую ширину запрещенной зоны

(Таблица III. 19); это может быть полезно для дальнейших поисков фотокатализаторов, работающих при видимом свете. Потенциалы валентной зоны всех соединений выше, чем потенциалы таких реакций, как $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1.23 В), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1.77 В), и $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (2.07 В). Поэтому эти материалы могут быть использованы для разложения органических молекул под воздействием УФ-излучения. Потенциалы зоны проводимости продуктов твердофазных реакций меньше окислительно-восстановительного потенциала $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ (-0.83 В), но лежат вблизи него.

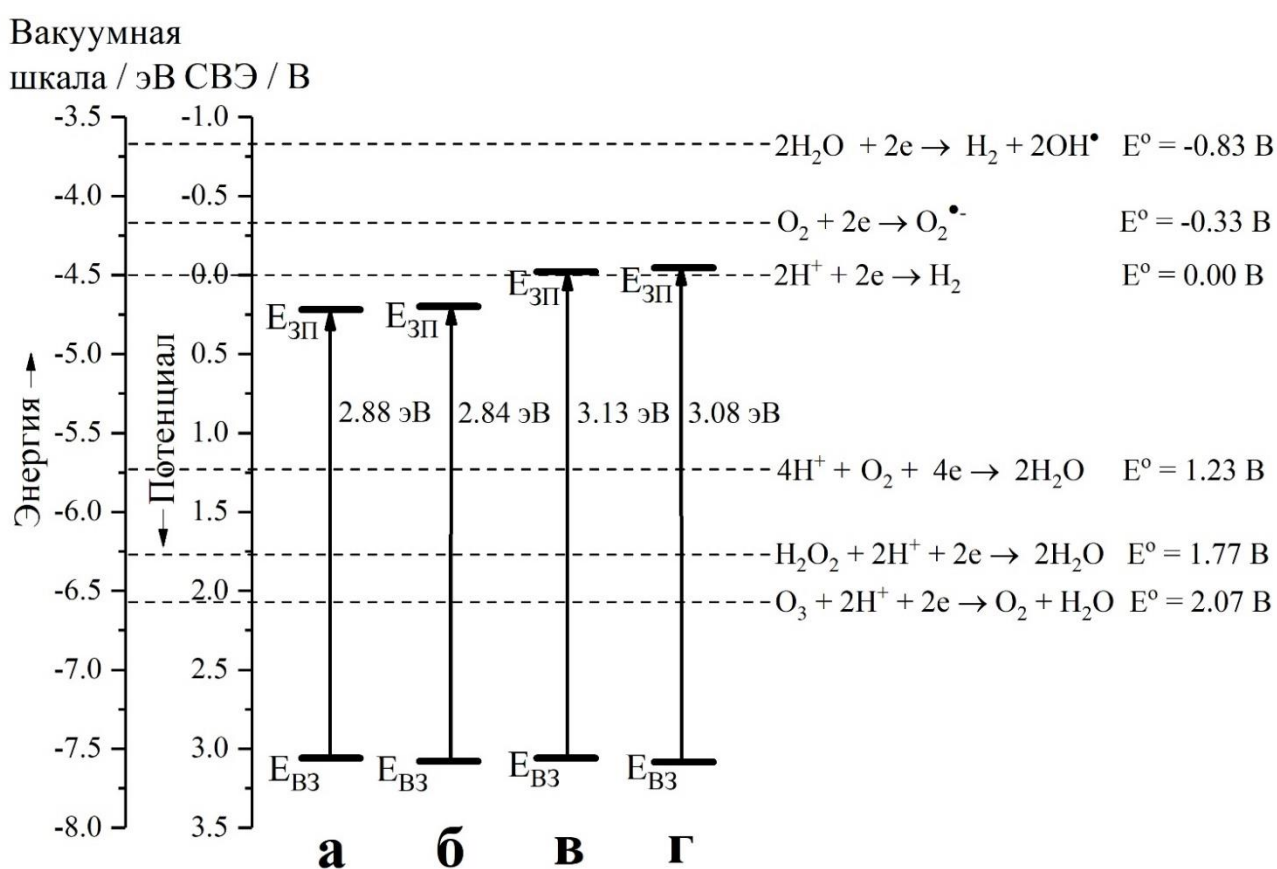


Рисунок III. 35 Положения потенциалов $E_{\text{ВЗ}}$ и $E_{\text{ЗП}}$ относительно вакуума и стандартного водородного электрода для а) $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, б) $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$, в) $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$, г) $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$

Как упоминалось ранее, кумулятивные неопределенности спектральных измерений и аппроксимации эмпирических формул могут привести к неопределенностям энергии до 0.5 эВ. Поэтому для определения способности $\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{RbPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}$ к генерации

водорода требуются эксперименты по прямому фотокаталитическому расщеплению воды. Однако, $\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$, скорее всего, не могут быть фотокатализаторами реакции расщепления воды.

Значения E_g для обеих фаз Ауривиллиуса с $n=3$ выше, чем для фаз с $n=2$. Их значения (~ 3.1 эВ) находятся прямо на УФ-краю спектра видимого света (380 нм). Поэтому, в отличие от соединений с $n=2$, они не могут использоваться только в условиях видимого света. Примечательно, что значения E_g для продуктов ионного обмена несколько ниже (~ 0.05 эВ), чем для твердофазных продуктов как в случае $n=2$, так и в $n=3$ соединениях. Это может быть вызвано различным распределением катионов Pb/Bi в их кристаллической структуре. Потенциалы валентной зоны всех четырех соединений выше, чем потенциалы окисления таких реакций, как $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1.23 В), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1.77 В), и $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (2.07 В). Поэтому эти материалы способны разлагать органические молекулы под воздействием УФ и видимого света, что уже доказано для $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ [171], [172]. Потенциалы зоны проводимости всех четырех соединений ниже окислительно-восстановительного потенциала $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet$ (-0.83 В). Поэтому эти материалы не могут быть использованы в качестве фотокатализаторов для получения водорода путём расщепления воды. Для достижения расщепления воды при облучении видимым светом фаз Ауривиллиуса необходимы дальнейшие исследования и модификации состава.

Заключение

Семейство слоистых перовскитов – фаз Диона – Якобсона, впервые описанное Дионом и Якобсоном может быть представлено как $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, где $A' = (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, H^+, Ag^+, NH_4^+, CuCl^+, FeCl^+)$, $A = (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Bi^{3+}, Ln^{3+})$ и $B = (Nb^{5+}, Ta^{5+}, Ti^{4+}, Mn^{4+})$. Кристаллическая структура таких фаз состоит из n октаэдрических перовскитоподобных слоев, чередующихся с катионом A' (обычно щелочной металл) в межслойном пространстве.

Фазы Ауривиллиуса – это висмутсодержащие слоистые пероскитоподобные соединения, впервые описанные Ауривиллиусом. Химический состав данных соединений описывается общей формулой $A_{n-1}Bi_2B_nO_{3n+3}$, где n может принимать значения от 1 до 9. Позицию A обычно занимают атомы в степенях окисления +1, +2, +3, а в качестве B обычно выступают переходные элементы с октаэдрической координацией ($KЧ = 6$). Структура фаз Ауривиллиуса построена из последовательно чередующихся пакетов и блоков. Пакет состоит из n слоев октаэдров и при $n \rightarrow \infty$ подобен классическому кубическому перовскиту. Блок можно рассматривать как фрагмент структуры кубического BiF_3 .

Элементный и фазовый состав всех полученных соединений установлен на основании рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа. Все полученные соединения были идентифицированы как монофазные, наличия вторичных фаз с массовой долей $>1\%$ не обнаружено. Элементный анализ показал, что все полученные вещества не имеют значительных примесей, а их химический состав практически идентичен стехиометрическому. Также элементным анализом установлена полнота протекания ионообменных реакций.

Были проведены синтез и термодинамические исследования соединения Диона – Якобсона $KCa_2NaNb_4O_{13}$ с $n=4$. С помощью прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии измерена температурная зависимость теплоемкости в диапазоне от 6 до 344 К. Экспериментальные данные были использованы для расчета стандартных термодинамических функций. Фазовый переход второго рода из ромбической сверхструктуры $2 \times 2 \times 2$ в тетрагональную модификацию $P4/mmm$

при 1273-1373 К изучен методом высокотемпературной рентгеновской дифракции. Предложен описательный механизм такого фазового перехода.

Синтезирована и охарактеризована серия слоистых перовскитных соединений Диона – Якобсона $\text{RbLaNa}_{n-2}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 2, 3, 4$). Уточнение методом Ритвельда проведено для соединений $\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$ и $\text{RbLaNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$, обсуждены особенности их кристаллической структуры. Термическая стабильность всех соединений исследована методами высокотемпературной рентгеновской дифракции и ДТА. Установлено, что все три соединения стабильны в диапазоне 298-1473 К, фазовых переходов не обнаружено. По данным высокотемпературной рентгенографии рассчитаны коэффициенты теплового расширения. Из спектров диффузного отражения рассчитаны ширина запрещенной зоны, потенциалы границ валентной зоны и зоны проводимости. Установлено, что соединения этого ряда могут быть использованы для разложения органических молекул при УФ облучении. Для определения способности $\text{RbLaNaNb}_3\text{O}_{10}$ и $\text{RbLaNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ к генерации водорода требуются дальнейшие фотокаталитические эксперименты по расщеплению воды.

Синтезирована и охарактеризована серия слоистых перовскитных соединений Диона – Якобсона $\text{A}'\text{LnNaNb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}' = \text{Cs, Rb, H}$; $\text{Ln} = \text{Nd, Pr}$). Методом Ритвельда были уточнены кристаллические структуры соединений $\text{RbNdNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{RbPrNaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{CsNdNaNb}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CsPrNaNb}_3\text{O}_{10}$. Установлено, что для Rb-содержащих соединений характерна тетрагональная симметрия, когда как для Cs-содержащих – ромбическая. Методом ионного обмена получены вещества $\text{HNdNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HPrNaNb}_3\text{O}_{10} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$. Их термическая устойчивость и содержание кристаллизационной воды были исследованы методами ДТА и ТГА. Установлено, что протонированные формы разлагаются при температурах 637-647 К. Из спектров диффузного отражения рассчитаны ширина запрещенной зоны, потенциалы границ валентной зоны и зоны проводимости. Установлено, что соединения этого ряда могут быть использованы для разложения органических молекул при УФ облучении. Для определения способности твердофазных

продуктов серии к генерации водорода требуются дальнейшие фотокаталитические эксперименты.

Свинец-содержащие соединения семейства фаз Ауривиллиуса: $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ и $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ были синтезированы традиционным высокотемпературным твердофазным методом и ионообменным методом. Доказано, что ионообменные реакции дают продукты с меньшим размером частиц. Установлено, что фазы, получаемые обоими методами, нецентросимметричны и имеют схожую кристаллическую структуру. Впервые изучены ферроэлектрические фазовые переходы для продуктов ионообменных реакций $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$ и $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$. Обнаруженные фазовые переходы соответствуют температурам Кюри. Температуры Кюри соединений, полученные двумя методами, практически одинаковы. Вычислены коэффициенты термического расширения для продуктов ионообменных реакций. Установлено, что с ростом температуры анизотропия термического расширения уменьшается. Из спектров диффузного отражения рассчитаны ширина запрещенной зоны, потенциалы границ валентной зоны и зоны проводимости. Как $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, так и $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$ могут использоваться для разложения органических молекул под действием видимого света, тогда как $\text{PbBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ и $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ могут работать только при облучении ультрафиолетовыми лучами из-за их электронной структуры.

В целом, большинство свойств соединений, полученных этими двумя методами, несколько отличаются. Это различие может быть обусловлено как распределением частиц по размерам, так и распределением катионов Pb/Bi в блоке и А-позиции структуры. Хотя измеренные значения E_g для продуктов твердофазных и ионообменных реакций отличаются незначительно, их фотокаталитическая активность может резко изменяться.

Выводы

1. Методами твердофазного и ионообменного синтеза получено 14 соединений – 10 фаз Диона – Якобсона и 4 фазы Ауривиллиуса. 7 из них были получены впервые. Методом ионного обмена из фаз Диона – Якобсона получено 2 фазы Ауривиллиуса. Комплексом методов были изучены продукты реакций ионного обмена $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$ и $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$. Были выявлены их сходства и различия с родственными фазами, полученными твердофазным методом. Элементный и фазовый состав полученных соединений установлен на основании рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа, соответственно.
2. Методом полнопрофильного рентгеновского анализа впервые изучены кристаллические структуры 8 соединений. Были изучены особенности структурообразования данных слоистых перовскитов.
3. Термическая устойчивость и фазовые переходы (при их наличии) были изучены для всех полученных соединений. Впервые был обнаружен фазовый переход при температуре 1273-1373 К для соединения $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$. Фазовые переходы для $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$ и $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ аналогичны переходам для твердофазных аналогов и соответствуют температурам Кюри. Изучена термическая устойчивость протонированных производных фаз Диона – Якобсона. Было определено содержание воды в межслойном пространстве твердых кислот. Для 6 соединений было изучено тепловое расширение, рассчитаны коэффициенты теплового расширения и построены фигуры теплового расширения. Установлено, что тепловое расширение большинства веществ анизотропно ввиду их слоистой структуры.
4. Методом адиабатической вакуумной калориметрии впервые для соединения $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ была измерена зависимость теплоемкости от температуры в интервале 6-344 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 0-344 К, в том числе рассчитаны стандартные энтропии образования изучаемых соединений при 298.15 К.

5. Для всех полученных соединений была измерена оптическая ширина запрещенной зоны (впервые – для 12 соединений), рассчитаны потенциалы границ валентной зоны и зоны проводимости. Были сделаны выводы о применимости данных соединений в качестве фотокатализаторов.

Список литературы

1. Davidson M.W., Lofgren G.E. Photomicrography in the geological sciences // J. Geol. Educ. 1991. Vol. 39, № 5. P. 403–418.
2. Buttner R.H., Maslen E.N. Electron difference density and structural parameters in CaTiO_3 // Acta Crystallogr. Sect. B. International Union of Crystallography, 1992. Vol. 48, № 5. P. 644–649.
3. Aleksandrov K.S., Beznosikov V.V. Hierarchies of perovskite-like crystals (review) // Phys. Solid State. American Institute of Physics Inc., 1997. Vol. 39, № 5. P. 695–715.
4. Peña M.A., Fierro J.L.G. Chemical structures and performance of perovskite oxides // Chemical Reviews. American Chemical Society, 2001. Vol. 101, № 7. P. 1981–2017.
5. Wang Z.L. et al. Perovskite and Related Structure Systems // Functional and Smart Materials. Springer US, 1998. P. 93–149.
6. Fierro J.L.G., Tejuca L.G. Properties and applications of perovskite-type oxides. New York: Marcel Dekker Inc., 1993. P. 1–382
7. Sayagués M.J. et al. Microstructural characterization of the LaNiO_{3-y} system // J. Solid State Chem. Academic Press, 1994. Vol. 110, № 2. P. 295–304.
8. Smyth D.M. Defects and Order in Perovskite-Related Oxides // Annu. Rev. Mater. Sci. Annual Reviews, 1985. Vol. 15, № 1. P. 329–357.
9. Anderson M.T., Vaughey J.T., Poeppelmeier K.R. Structural Similarities among Oxygen-Deficient Perovskites // Chem. Mater. American Chemical Society, 1993. Vol. 5, № 2. P. 151–165.
10. Crespin M., Levitz P., Gatinéau L. Reduced forms of LaNiO_3 perovskite. Part 1. - Evidence for new phases: $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ and LaNiO_2 // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry, 1983. Vol. 79, № 8. P. 1181–1194.
11. Rao C.N.R. et al. Novel metal oxides prepared by ingenious synthetic routes // J. Mater. Res. Springer, 1986. Vol. 1, № 2. P. 280–294.
12. Bringley J.F. et al. Synthesis of the defect perovskite series $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ with copper valence varying from 2+ to 3+ // Nature. Nature Publishing Group, 1990. Vol. 347, №

6290. P. 263–265.

13. Bringley J.F. et al. Structure and properties of the $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ perovskites // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 1993. Vol. 47, № 22. P. 15269–15275.
14. Karppinen M. et al. Synthesis of various LaCuO_{3-y} phases by a high-pressure technique and subsequent post-annealing treatments // *Phys. C Supercond. its Appl.* Elsevier, 1996. Vol. 264, № 3–4. P. 268–274.
15. Green A.E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I—Orbital degeneracy // *Proc. R. Soc. London. Ser. A - Math. Phys. Sci.* The Royal Society, 1937. Vol. 161, № 905. P. 220–235.
16. Cheah M., Saines P.J., Kennedy B.J. The Jahn-Teller distortion and cation ordering in the perovskite $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$ // *J. Solid State Chem.* Academic Press, 2006. Vol. 179, № 6. P. 1775–1781.
17. Halcrow M.A. Jahn–Teller distortions in transition metal compounds, and their importance in functional molecular and inorganic materials // *Chem. Soc. Rev.* The Royal Society of Chemistry, 2013. Vol. 42, № 4. P. 1784–1795.
18. Housecroft C., Sharpe A.G. *Inorganic Chemistry*. 2nd ed. Harlow: Pearson Education Limited, 2005. 987 p.
19. Okazaki A., Suemune Y. The Crystal Structure of KCuF_3 // *J. Phys. Soc. Japan*. The Physical Society of Japan, 1961. Vol. 16, № 2. P. 176–183.
20. Zhou J.S. et al. Jahn-Teller distortion in perovskite KCuF_3 under high pressure // *J. Fluor. Chem.* Elsevier, 2011. Vol. 132, № 12. P. 1117–1121.
21. Glazer A.M. The classification of tilted octahedra in perovskites // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* International Union of Crystallography (IUCr), 1972. Vol. 28, № 11. P. 3384–3392.
22. McMonagle C.J. et al. Pressure-and temperature induced phase transitions, piezochromism, NLC behaviour and pressure controlled Jahn-Teller switching in a Cu-based framework // *Chem. Sci.* Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 11, № 33. P. 8793–8799.
23. Zhang W. et al. Ultrasoft organic-inorganic perovskite thin-film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells // *Nat. Commun.* Nature

Publishing Group, 2015. Vol. 6, № 1. P. 1–10.

24. Ter-Oganessian N. V., Sakhnenko V.P. Effect of pressure on the order-disorder phase transitions of B cations in $AB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ perovskites // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* International Union of Crystallography, 2019. Vol. 75. P. 1034–1041.
25. Voorhoeve R.J.H., Remeika J.P., Trimble L.E. Defect Chemistry And Catalysis In Oxidation And Reduction Over Perovskite-Type Oxides // *Ann. N. Y. Acad. Sci.* John Wiley & Sons, Ltd, 1976. Vol. 272, № 1. P. 3–21.
26. Teraoka Y., Zhang H.-M., Yamazoe N. Oxygen-Sorptive Properties Of Defect Perovskite-Type $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\Delta}$ // *Chem. Lett.* The Chemical Society of Japan, 1985. Vol. 14, № 9. P. 1367–1370.
27. Bell R.J., Millar G.J., Drennan J. Influence of synthesis route on the catalytic properties of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ // *Solid State Ionics.* Elsevier Science Publishers B.V., 2000. Vol. 131, № 3. P. 211–220.
28. Gallagher P.K., Johnson D.W., Schrey F. Studies of some supported perovskite oxidation catalysts // *Mater. Res. Bull.* Pergamon, 1974. Vol. 9, № 10. P. 1345–1352.
29. Wachowski L. Influence of the method of preparation on the porous structure of perovskite oxides // *Surf. Coatings Technol.* Elsevier, 1986. Vol. 29, № 4. P. 303–311.
30. Baythoun M.S.G., Sale F.R. Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process // *J. Mater. Sci.* Kluwer Academic Publishers, 1982. Vol. 17, № 9. P. 2757–2769.
31. Taguchi H. et al. Surface characterization of $LaCoO_3$ synthesized using citric acid // *Mater. Res. Bull.* Pergamon, 2002. Vol. 37, № 1. P. 69–76.
32. Gallagher P.K. et al. Effects of the Pt content of $La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ on its catalytic activity for the oxidation of CO in the presence of SO_2 // *Mater. Res. Bull.* Pergamon, 1975. Vol. 10, № 7. P. 623–627.
33. Lee Y.N. et al. Surface properties and catalytic performance for ethane combustion of $La_{1-x}K_xMnO_{3+\delta}$ perovskites // *Appl. Catal. A Gen.* Elsevier Science Publishers B.V., 2001. Vol. 207, № 1–2. P. 17–24.
34. Tejuca L.G., Fierro J.L.G., Tascón J.M.D. Structure and Reactivity of Perovskite-

Type Oxides // Adv. Catal. 1989. Vol. 36, № C. P. 237–328.

35. Serge Kaliaguine, André Van Neste. Process for synthesizing metal oxides and metal oxides having a perovskite or perovskite-like crystal structure: pat. US6770256B1 USA. USA, 1998. P. 17.
36. Dambekalne M. et al. Production and properties of ceramics of lead containing niobates // Ferroelectrics. Taylor & Francis Group, 1992. Vol. 131, № 1. P. 67–73.
37. Baiker A. et al. Influence of the A-site cation in ACoO_3 ($A = \text{La, Pr, Nd, and Gd}$) perovskite-type oxides on catalytic activity for methane combustion // J. Catal. Academic Press, 1994. Vol. 146, № 1. P. 268–276.
38. Kirchnerova J., Klvana D. Synthesis and characterization of perovskite catalysts // Solid State Ionics. Elsevier Science Publishers B.V., 1999. Vol. 123, № 1. P. 307–317.
39. Aurivillius B. Bismuth Oxides with Layer Lattices. 1. The Structure Type of $\text{CaNb}_2\text{Bi}_2\text{O}_9$ // Arkiv Kemi. 1949. Vol. 1. P. 463–480.
40. Ruddlesden S.N., Popper P. New compounds of the K_2NiF_4 type // Acta Crystallogr. International Union of Crystallography (IUCr), 1957. Vol. 10, № 8. P. 538–539.
41. Bednorz J.G., Müller K.A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system // Zeitschrift für Phys. B Condens. Matter. Springer-Verlag, 1986. Vol. 64, № 2. P. 189–193.
42. Le Flem G., Demazeau G., Hagenmuller P. Relations between structure and physical properties in K_2NiF_4 -type oxides // J. Solid State Chem. Academic Press, 1982. Vol. 44, № 1. P. 82–88.
43. Ganguly P., Rao C.N.R. Crystal chemistry and magnetic properties of layered metal oxides possessing the K_2NiF_4 or related structures // J. Solid State Chem. Academic Press, 1984. Vol. 53, № 2. P. 193–216.
44. Buttrey D.J., Honig J.M., Rao C.N.R. Magnetic properties of quasi-two-dimensional La_2NiO_4 // J. Solid State Chem. Academic Press, 1986. Vol. 64, № 3. P. 287–295.
45. Fava J., Le Flem G. Les phases $\text{SrLa}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ et $\text{SrGd}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ // Mater. Res. Bull. Pergamon, 1975. Vol. 10, № 2. P. 75–80.

46. Battle P.D. et al. Layered Ruddlesden-Popper Manganese Oxides: Synthesis and Cation Ordering // Chem. Mater. American Chemical Society, 1997. Vol. 9, № 2. P. 552–559.
47. Battle P.D., Rosseinsky M.J. Synthesis, structure, and magnetic properties of $n=2$ Ruddlesden-Popper manganates // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. Elsevier Ltd, 1999. Vol. 4, № 2. P. 163–170.
48. Dion M., Ganne M., Tournoux M. Nouvelles familles de phases $M^I M^{II}_2 Nb_3 O_{10}$ a feuillets “perovskites” // Mater. Res. Bull. Pergamon, 1981. Vol. 16, № 11. P. 1429–1435.
49. Jacobson A.J., Lewandowski J.T., Johnson J.W. Ion exchange of the layered perovskite $KCa_2 Nb_3 O_{10}$ by protons // J. Less-Common Met. Elsevier, 1986. Vol. 116, № 1. P. 137–146.
50. Jacobson A.J., Johnson J.W., Lewandowski J.T. Interlayer Chemistry between Thick Transition-Metal Oxide Layers: Synthesis and Intercalation Reactions of $K[Ca_2 Na_{n-3} Nb_n O_{3n+1}]$ ($3 \leq n \leq 7$) // Inorganic Chemistry. American Chemical Society, 1985. Vol. 24, № 23. P. 3727–3729.
51. Hong Y.S., Han C.H., Kim K. Structural characterization of new layered perovskites $MLa_2 Ti_2 TaO_{10}$ ($M = Cs, Rb$) and $NaLa_2 Ti_2 TaO_{10} \cdot xH_2O$ ($x = 2, 0.9, 0$) // J. Solid State Chem. Academic Press Inc., 2001. Vol. 158, № 2. P. 290–298.
52. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K. Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type $A_n B_n O_{3n+2}$, $A'A_{k-1} B_k O_{3k+1}$ and $A_m B_{m-1} O_{3-m}$ // Prog. Solid State Chem. Pergamon, 2008. Vol. 36, № 4. P. 253–387.
53. Sato M. et al. Structure determination of $KLaNb_2 O_7$ exhibiting ion exchange ability by X-ray powder diffraction // Solid State Ionics. Elsevier, 1992. Vol. 51, № 1–2. P. 85–89.
54. Toda K., Sato M. Synthesis and structure determination of new layered perovskite compounds, $ALaTa_2 O_7$ and $ACa_2 Ta_3 O_{10}$ ($A = Rb, Li$) // J. Mater. Chem. Royal Society of Chemistry, 1996. Vol. 6, № 6. P. 1067–1071.
55. Wan W. et al. In Situ Compositing $CsPbBr_3$ with Exfoliated Layered-Perovskite $CsCa_2 Ta_3 O_{10}$: Interfacial Interaction and Enhanced Stability // ACS Appl. Mater.

Interfaces. American Chemical Society, 2019. Vol. 11, № 50. P. 47227–47236.

56. Jiang D. et al. Dion-Jacobson-type perovskite $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ nanosheets hybridized with g- C_3N_4 nanosheets for photocatalytic H_2 production // Catal. Sci. Technol. Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 8, № 15. P. 3767–3773.

57. Toda K. et al. Structural chemistry of new ion-exchangeable tantalates with layered perovskite structure: new Dion–Jacobson phase $\text{M}\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ (M = alkali metal) and Ruddlesden–Popper phase $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ // Mater. Res. Bull. Elsevier Science Ltd, 1999. Vol. 34, № 6. P. 971–982.

58. Sato M., Abo J., Jin T. Structure examination of $\text{NaLaNb}_2\text{O}_7$ synthesized by soft chemistry // Solid State Ionics. Elsevier, 1992. Vol. 57, № 3–4. P. 285–293.

59. Gopalakrishnan J., Uma S., Bhat V. Synthesis of Layered Perovskite Oxides, $\text{ACa}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_{10}$ (A = K, Rb, Cs), and Characterization of New Solid Acids, $\text{H}\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_{10}$ ($0 < x \leq 2$), Exhibiting Variable Bronsted Acidity // Chem. Mater. American Chemical Society, 1993. Vol. 5, № 1. P. 132–136.

60. Schaak R.E., Mallouk T.E. Perovskites by design: A toolbox of solid-state reactions // Chemistry of Materials. American Chemical Society, 2002. Vol. 14, № 4. P. 1455–1471.

61. Gopalakrishnan J. et al. Slicing the Perovskite Structure into Layers: Synthesis of Novel Three-Dimensional and Layered Perovskite Oxides, $\text{ALaSrNb}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}_9$ (A = Na, Cs) // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 1995. Vol. 117, № 8. P. 2353–2354.

62. Thangadurai V., Shukla A.K., Gopalakrishnan J. Proton conduction in layered perovskite oxides // Solid State Ionics. Elsevier, 1994. Vol. 73, № 1–2. P. 9–14.

63. Blasse G. Crystallographic data of sodium lanthanide titanates (NaLnTiO_4) // J. Inorg. Nucl. Chem. Pergamon, 1968. Vol. 30, № 2. P. 656–658.

64. Toda K., Kurita S., Sato M. New Layered Perovskite Compounds, LiLaTiO_4 and LiEuTiO_4 // J. Ceram. Soc. Japan. Ceramic Society of Japan, 1996. Vol. 104, № 1206. P. 140–142.

65. Schaak R.E., Mallouk T.E. Topochemical synthesis of three-dimensional perovskites from lamellar precursors // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2000. Vol. 122, № 12. P. 2798–2803.

66. Mahler C.H. et al. Divalent ion exchange of alkaline-earth cations into the triple-layered perovskite $\text{RbCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ // Mater. Res. Bull. Elsevier Ltd, 1998. Vol. 33, № 11. P. 1581–1586.
67. Treacy M.M.J. et al. Electron Microscopy Study of Delamination in Dispersions of the Perovskite-Related Layered Phases $\text{K}[\text{Ca}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}]$: Evidence for Single-Layer Formation // Chem. Mater. American Chemical Society, 1990. Vol. 2, № 3. P. 279–286.
68. Uma S., Gopalakrishnan J. Synthesis of Anion-Deficient Layered Perovskites, $\text{ACa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{10-x}$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$), Exhibiting Ion-Exchange and Intercalation. Evidence for the Formation of Layered Brownmillerites, $\text{ACa}_2\text{Nb}_2\text{AlO}_9$ ($\text{A} = \text{Cs}, \text{H}$) // Chem. Mater. Wiley, 1994. Vol. 6, № 7. P. 907–912.
69. Matsuda T., Udagawa M., Kunou I. Pillared lanthanum-niobium oxides: Synthesis, characterization and catalytic activity // Stud. Surf. Sci. Catal. Elsevier, 1995. Vol. 94, № C. P. 71–77.
70. Toda K., Watanabe J., Sato M. Synthesis and ionic conductivity of new layered perovskite compound, $\text{Ag}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ // Solid State Ionics. Elsevier, 1996. Vol. 90, № 1–4. P. 15–19.
71. Schaak R.E. et al. $\text{Na}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{and Dy}$; $0 \leq x \leq 1$): A new series of ion-exchangeable layered perovskites containing B-site manganese // Chem. Mater. American Chemical Society, 2002. Vol. 14, № 1. P. 442–448.
72. Hyeon K.A., Byeon S.H. Synthesis and structure of new layered oxides, $\text{M}^{\text{II}}\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{and Zn}$) // Chem. Mater. American Chemical Society, 1999. Vol. 11, № 2. P. 352–357.
73. Gopalakrishnan J. et al. Transformations of Ruddlesden - Popper oxides to new layered perovskite oxides by metathesis reactions // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2000. Vol. 122, № 26. P. 6237–6241.
74. Ollivier P.J., Mallouk T.E. A “Chimie Douce” Sythesis of Perovskite-Type SrTa_2O_6 and $\text{SrTa}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ // Chem. Mater. American Chemical Society, 1998. Vol. 10, № 10. P. 2585–2587.
75. Schaak R.E., Mallouk T.E. Synthesis, proton exchange, and topochemical dehydration of new Ruddlesden-Popper tantalates and titanotantalates // J. Solid State

Chem. Academic Press Inc., 2000. Vol. 155, № 1. P. 46–54.

76. Richard M., Brohan L., Tournoux M. Synthesis, characterization, and acid exchange of the layered perovskites: $A_2Nd_2Ti_3O_{10}$ ($A = Na, K$) // J. Solid State Chem. Academic Press, 1994. Vol. 112, № 2. P. 345–354.

77. Sugimoto W. et al. New conversion reaction of an Aurivillius phase into the protonated form of the layered perovskite by the selective leaching of the bismuth oxide sheet // Journal of the American Chemical Society. American Chemical Society, 1999. Vol. 121, № 49. P. 11601–11602.

78. Schaak R.E., Mallouk T.E. Prying apart Ruddlesden-Popper phases: Exfoliation into sheets and nanotubes for assembly of perovskite thin films // Chem. Mater. American Chemical Society, 2000. Vol. 12, № 11. P. 3427–3434.

79. Fang M. Layer-by-layer growth and condensation reactions of niobate and titanoniobate thin films // Chem. Mater. American Chemical Society, 1999. Vol. 11, № 6. P. 1526–1532.

80. Schaak R.E., Mallouk T.E. Self-assembly of tiled perovskite monolayer and multilayer thin films // Chem. Mater. American Chemical Society, 2000. Vol. 12, № 9. P. 2513–2516.

81. Han Y.S., Park I., Choy J.H. Exfoliation of layered perovskite, $KCa_2Nb_3O_{10}$, into colloidal nanosheets by a novel chemical process // J. Mater. Chem. The Royal Society of Chemistry, 2001. Vol. 11, № 4. P. 1277–1282.

82. Armstrong A.R., Anderson P.A. Synthesis and Structure of a New Layered Niobium Blue Bronze: $Rb_2LaNb_2O_7$ // Inorg. Chem. American Chemical Society, 1994. Vol. 33, № 19. P. 4366–4369.

83. Choy J.H., Kim J.Y., Chung I. Neutron diffraction and X-ray absorption spectroscopic analyses for lithiated aurivillius-type layered perovskite oxide, $Li_2Bi_4Ti_3O_{12}$ // J. Phys. Chem. B. American Chemical Society, 2001. Vol. 105, № 33. P. 7908–7912.

84. Yu P., Cardona M. Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties. Berlin: Springer Science & Business Media, 2005. 645 p.

85. Choi K.J. et al. Enhancement of ferroelectricity in strained $BaTiO_3$ thin films //

Science (80-.). 2004. Vol. 306, № 5698. P. 1005–1009.

86. Setter N. et al. Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications // Journal of Applied Physics. 2006. Vol. 100, № 5. 051606
87. Kishi H., Mizuno Y., Chazono H. Base-metal electrode-multilayer ceramic capacitors: Past, present and future perspectives // Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap. Japan Society of Applied Physics, 2003. Vol. 42, № 1. P. 1–5.
88. Slater J.C. Theory of the transition in KH_2PO_4 // J. Chem. Phys. 1941. Vol. 9, № 1. P. 16–33.
89. Shirane G., Suzuki K., Takeda A. Phase Transitions in Solid Solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 (II) X-Ray Study // J. Phys. Soc. Japan. 1952. Vol. 7, № 1. P. 12–18.
90. Miyake S., Ueda R. On Phase Transformation of BaTiO_3 // J. Phys. Soc. Japan. 1947. Vol. 2, № 5. P. 93–97.
91. Merz W.J. The electric and optical behavior of BaTiO_3 single-domain crystals // Phys. Rev. 1949. Vol. 76, № 8. P. 1221–1225.
92. Subbarao E.C. Ferroelectricity in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and its solid solutions // Phys. Rev. 1961. Vol. 122, № 3. P. 804–807.
93. Li B.W. et al. $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$: A new lead-free high- T_c ferroelectric // Chem. Mater. American Chemical Society, 2012. Vol. 24, № 16. P. 3111–3113.
94. Ibach H., Lüth H. Solid-state physics: An introduction to principles of materials science // Solid-State Physics (Fourth Extensively Updated and Enlarged Edition): An Introduction to Principles of Materials Science. Springer Berlin Heidelberg, 2010. 1–533 p.
95. Jaeger G. The Ehrenfest classification of phase transitions: Introduction and evolution // Arch. Hist. Exact Sci. Springer Verlag, 1998. Vol. 53, № 1. P. 51–81.
96. Binder K. Theory of first-order phase transitions // Reports Prog. Phys. 1987. Vol. 50, № 7. P. 783–859.
97. Arrott A.S. Generalized Curie-Weiss law // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 31, № 5. P. 2851–2856.
98. Eric Cross L. Relaxor ferroelectrics // Ferroelectrics. 1987. Vol. 76, № 1. P. 241–

267.

99. Tagantsev A., Glazounov A. Mechanism of polarization response in the ergodic phase of a relaxor ferroelectric // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 1998. Vol. 57, № 1. P. 18–21.
100. Fulcher G.S. Analysis Of Recent Measurements Of The Viscosity Of Glasses // *J. Am. Ceram. Soc. John Wiley & Sons, Ltd*, 1925. Vol. 8, № 6. P. 339–355.
101. Gaya U.I. Principles of Heterogeneous Photocatalysis // *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*. Springer Netherlands, 2014. P. 1–41.
102. Emeline A. et al. Photo-induced processes in heterogeneous nanosystems. From photoexcitation to interfacial chemical transformations // *Int. J. Photoenergy*. Hindawi Publishing Corporation, 2001. Vol. 3, № 1. P. 1–16.
103. Ohtani B. Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: Its thermodynamics and kinetics // *Physical Chemistry Chemical Physics*. The Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 16, № 5. P. 1788–1797.
104. Teramura K. et al. Characterization of ruthenium oxide nanocluster as a cocatalyst with $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ for photocatalytic overall water splitting // *J. Phys. Chem. B*. American Chemical Society, 2005. Vol. 109, № 46. P. 21915–21921.
105. Domen K. et al. A novel series of photocatalysts with an ion-exchangeable layered structure of niobate // *Catal. Letters*. Baltzer Science Publishers, Baarn/Kluwer Academic Publishers, 1990. Vol. 4, № 4–6. P. 339–343.
106. Takata T. et al. Recent progress of photocatalysts for overall water splitting // *Catal. Today*. Elsevier, 1998. Vol. 44, № 1–4. P. 17–26.
107. Subramanian M.A., Gopalakrishnan J., Sleight A.W. New layered perovskites: ABiNb_2O_7 and $\text{APb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}=\text{Rb}$ OR Cs) // *Mater. Res. Bull.* Pergamon, 1988. Vol. 23, № 6. P. 837–842.
108. Yoshimura J. et al. Visible light induced photocatalytic behavior of a layered perovskite type niobate, $\text{RbPb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ // *J. Phys. Chem.* American Chemical Society, 1993. Vol. 97, № 9. P. 1970–1973.
109. Huang Y. et al. Synthesis and photochemical properties of La-doped $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

// Int. J. Hydrogen Energy. Pergamon, 2008. Vol. 33, № 22. P. 6432–6438.

110. Mitsuyama T. et al. Relationship between interlayer hydration and photocatalytic water splitting of $A'_{1-x}Na_xCa_2Ta_3O_{10} \cdot nH_2O$ ($A'=K$ and Li) // J. Solid State Chem. Academic Press, 2008. Vol. 181, № 6. P. 1419–1424.

111. Ikeue K. et al. Effect of heat treatment on local structure and photocatalytic water splitting activity of Ni-loaded $LiCa_2Ta_3O_{10}$ // J. Ceram. Soc. Japan. Ceramic Society of Japan, 2009. Vol. 117, № 1371. P. 1161–1165.

112. Kim H.G. et al. A generic method of visible light sensitization for perovskite-related layered oxides: Substitution effect of lead // J. Solid State Chem. Academic Press, 2006. Vol. 179, № 4. P. 1214–1218.

113. Zhou L., Wang W., Zhang L. Ultrasonic-assisted synthesis of visible-light-induced Bi_2MO_6 ($M = W, Mo$) photocatalysts // J. Mol. Catal. A Chem. Elsevier, 2007. Vol. 268, № 1–2. P. 195–200.

114. Li Y. et al. Band structure and photocatalytic activities for H_2 production of $ABi_2Nb_2O_9$ ($A = Ca, Sr, Ba$) // Int. J. Hydrogen Energy. Pergamon, 2010. Vol. 35, № 7. P. 2652–2656.

115. Kim H.G. et al. Enhanced photochemical properties of electron rich W-doped $PbBi_2Nb_2O_9$ layered perovskite material under visible-light irradiation // Mater. Lett. North-Holland, 2008. Vol. 62, № 8–9. P. 1427–1430.

116. Langhoff N. et al. X-Ray Sources // Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Springer Berlin Heidelberg, 2007. P. 33–83.

117. Scholze F. et al. X-Ray Detectors and XRF Detection Channels // Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Springer Berlin Heidelberg, 2007. P. 199–308.

118. Sitko R., Zawisz B. Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry // X-Ray Spectroscopy. InTech, 2012. P. 138–151.

119. Coelho A.A. TOPAS and TOPAS-Academic: An optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++: An // J. Appl. Crystallogr. Wiley-Blackwell, 2018. Vol. 51, № 1. P. 210–218.

120. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics // Mineral. Mag. Mineralogical Society, 1997. Vol. 61,

№ 404. P. 65–77.

121. Belousov R.I., Filatov S.K. Algorithm for calculating the thermal expansion tensor and constructing the thermal expansion diagram for crystals // *Glas. Phys. Chem.* Springer, 2007. Vol. 33, № 3. P. 271–275.

122. Groenewoud W.M. *Differential Scanning Calorimetry // Characterisation of Polymers by Thermal Analysis.* Elsevier, 2001. P. 10–60.

123. Leyva-Porras C. et al. Application of differential scanning calorimetry (DSC) and modulated differential scanning calorimetry (MDSC) in food and drug industries // *Polymers.* MDPI AG, 2020. Vol. 12, № 1 (5)

124. Лебедев Б.В., Литягов В.Я. Установка для измерения теплоемкости веществ в области 5 – 330 К // *Термодинамика органических соединений Межвуз. сб.* 1976. № 5. P. 89–105.

125. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Сорокин Е.Л. Автоматический низкотемпературный калориметр // *Приборы и техника эксперимента.* 1985. Vol. 6. P. 185–197.

126. Argast A., Tennis C.F. A web resource for the study of alkali feldspars and perthitic textures using light microscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive x-ray spectroscopy // *J. Geosci. Educ. National Association of Geoscience Teachers Inc.,* 2004. Vol. 52, № 3. P. 213–217.

127. Toda K., Sato M. Synthesis and structure determination of new layered perovskite compounds, ALaTa_2O_7 and $\text{ACa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Li}$) // *J. Mater. Chem.* Royal Society of Chemistry, 1996. Vol. 6, № 6. P. 1067–1071.

128. Hong Y.S. Reinvestigation of Dion-Jacobson phases $\text{CsCa}_2\text{Nb}_2\text{MO}_9$ ($\text{M} = \text{Fe}$ and Al) // *Bull. Korean Chem. Soc. Korean Chemical Society,* 2006. Vol. 27, № 6. P. 853–856.

129. Ebina Y. et al. Synthesis and in situ X-ray diffraction characterization of two-dimensional perovskite-type oxide colloids with a controlled molecular thickness // *Chem. Mater.* American Chemical Society, 2012. Vol. 24, № 21. P. 4201–4208.

130. Sugimoto W. et al. Synthesis and Structures of Reduced Niobates with Four Perovskite-like Layers and Their Semiconducting Properties // *J. Solid State Chem.*

Academic Press Inc., 1999. Vol. 148, № 2. P. 508–512.

131. Kulischow N., Ladasiu C., Marschall R. Layered Dion-Jacobson type niobium oxides for photocatalytic hydrogen production prepared via molten salt synthesis // *Catal. Today*. Elsevier B.V., 2017. Vol. 287. P. 65–69.

132. Gupta S.K. Peak Decomposition using Pearson Type VII Function // *J. Appl. Cryst.* 1998. Vol. 31. 474–476 p.

133. Zolotoyabko E. Determination of the degree of preferred orientation within the March-Dollase approach // *J. Appl. Crystallogr.* International Union of Crystallography, 2009. Vol. 42, № 3. P. 513–518.

134. Gustin L. et al. Synthesis and thermal stability studies of mixed A-site Dion-Jacobson triple-layered perovskites, $A'\text{LaNaNb}_3\text{O}_{10}$ ($A' = \text{H, Li, Na, K, Rb, CuCl}$) // *J. Solid State Chem.* Academic Press Inc., 2020. Vol. 285. P. 121235.

135. Liang Z.H. et al. $\text{RbCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ from X-ray powder data // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*. *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, 2009. Vol. 65, № 6.: i44

136. Kim H.G. et al. Two New Non-centrosymmetric $n = 3$ Layered Dion-Jacobson Perovskites: Polar $\text{RbBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ and Nonpolar $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{TaO}_{10}$ // *Chem. Mater.* American Chemical Society, 2016. Vol. 28, № 7. P. 2424–2432.

137. Halasyamani P.S. Asymmetric cation coordination in oxide materials: Influence of lone-pair cations on the intra-octahedral distortion in d0 transition metals // *Chemistry of Materials*. American Chemical Society, 2004. Vol. 16, № 19. P. 3586–3592.

138. Kunz M., David Brown I. Out-of-center distortions around octahedrally coordinated d0 transition metals // *J. Solid State Chem.* Academic Press, 1995. Vol. 115, № 2. P. 395–406.

139. Dion M., Ganne M., Tournoux M. Structure cristalline de la perovskite feuilletée ferroélastique $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ // *Rev. Chim. Miner.* 1984. Vol. 21, № 1. P. 92–103.

140. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr. Sect. A*. International Union of Crystallography, 1976. Vol. 32, № 5. P. 751–767.

141. Sato M. et al. Structure and ionic conductivity of MLaNb_2O_7 ($M = \text{K, Na, Li, H}$) // *J.*

Alloys Compd. Elsevier, 1993. Vol. 192, № 1–2. P. 81–83.

142. Yakubov T.S. On the specific heat of solids that exhibit fractal character // Dokl. Acad. Sci. 1990. Vol. 310. P. 145–150.

143. Knyazev A.V. et al. Thermodynamic properties and X-ray diffraction of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // J. Therm. Anal. Calorim. Kluwer Academic Publishers, 2015. Vol. 122, № 2. P. 747–754.

144. Lebedev B.V. Application of precise calorimetry in study of polymers and polymerization processes // Thermochim. Acta. Elsevier, 1997. Vol. 297, № 1–2. P. 143–149.

145. Chase M.W. NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition. American Institute of Physics, 1998.

146. Franck E.U. CODATA - Key Values for Thermodynamics, aus der Reihe: CODATA, Series on Thermodynamic Properties. Hemisphere Publishing Corporation, New York, Washington, Philadelphia, London 1989. // Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie. Wiley-Blackwell, 1990. Vol. 94, № 1. P. 93–93.

147. Geselbracht M.J. et al. New solid acids in the triple-layer Dion-Jacobson layered perovskite family // Mater. Res. Bull. Pergamon, 2011. Vol. 46, № 3. P. 398–406.

148. Srikanth V. et al. Cation Disorder in Ferroelectric $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Blackwell Munksgaard, 1996. Vol. 52, № 3. P. 432–439.

149. Subbarao E.C. Ferroelectricity in mixed bismuth oxides with layer-type structure // The Journal of Chemical Physics. American Institute of Physics AIP, 1961. Vol. 34, № 2. P. 695–696.

150. Surta T.W. et al. Dielectric and Ferroelectric Properties in Highly Substituted $\text{Bi}_2\text{Sr}(\text{A})\text{TiNb}_2\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) Aurivillius Phases // Chem. Mater. American Chemical Society, 2017. Vol. 29, № 18. P. 7774–7784.

151. Rabe K.M. et al. Modern physics of ferroelectrics: Essential background // Top. Appl. Phys. 2007. Vol. 105. P. 1–30.

152. Solodukha A.M., Liberman Z.A., Lesovoi M. V. Structure and electrical properties of bismuth-containing layered perovskite-like oxide ceramics // Inorg. Mater. Springer, 2003. Vol. 39, № 3. P. 309–312.

153. Ryba E., Barsch G.R., Cross L.E. Unusual Ferroelastic Behavior In Ferroelectric Lead Bismuth Niobate ($\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$) // *Ferroelectrics*. Taylor & Francis Group, 1982. Vol. 44, № 1. P. 1–4.
154. García-Guaderrama M. et al. Structural stability and cation disorder in Aurivillius phases // *Mater. Res. Bull.* Pergamon, 2012. Vol. 47, № 11. P. 3850–3854.
155. Rosten R., Koski M., Koppa E. A Guide to the Calculation of Theoretical Densities of Crystal Structures for Solid Oxide Fuel Cells // *J. Undergrad. Mater. Res.* Virginia Tech Libraries, 2006. Vol. 2, № 0.
156. Zhao Y. et al. Thermal expansion and structural distortion of perovskite - data for NaMgF_3 perovskite. Part I // *Phys. Earth Planet. Inter.* Elsevier, 1993. Vol. 76, № 1–2. P. 1–16.
157. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // *Phys. Status Solidi*. John Wiley & Sons, Ltd, 1966. Vol. 15, № 2. P. 627–637.
158. Kubelka P. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. // *J. Opt. Soc. Am.* Optical Society of America, 1948. Vol. 38, № 5. P. 448–457.
159. Zahedi E., Hojamberdiev M., Bekheet M.F. Electronic, optical and photocatalytic properties of three-layer perovskite Dion-Jacobson phase $\text{CsBa}_2\text{M}_3\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$): A DFT study // *RSC Adv.* Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 5, № 108. P. 88725–88735.
160. Wang J. et al. Controlled synthesis of $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$ plates with exposed {010} facet by molten salt method and their photocatalytic mechanism insights // *J. Alloys Compd.* Elsevier Ltd, 2019. Vol. 776. P. 586–593.
161. Yong X., Schoonen M.A.A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals // *Am. Mineral.* Mineralogical Society of America, 2000. Vol. 85, № 3–4. P. 543–556.
162. Bernas A., Ferradini C., Jay-Gerin J.P. On the electronic structure of liquid water: Facts and reflections // *Chem. Phys.* Elsevier, 1997. Vol. 222, № 2–3. P. 151–160.
163. Nozik A.J., Memming R. Physical chemistry of semiconductor-liquid interfaces // *J. Phys. Chem.* American Chemical Society, 1996. Vol. 100, № 31. P. 13061–13078.

164. Park K.W., Kolpak A.M. Optimal methodology for explicit solvation prediction of band edges of transition metal oxide photocatalysts // Commun. Chem. Springer Nature, 2019. Vol. 2, № 1. P. 1–10.
165. Greiner M.T. et al. Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides // Nat. Mater. Nature Publishing Group, 2012. Vol. 11, № 1. P. 76–81.
166. Butler M.A., Ginley D.S. Correlation of photosensitive electrode properties with electronegativity // Chem. Phys. Lett. North-Holland, 1977. Vol. 47, № 2. P. 319–321.
167. Butler M.A. Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO_2 // J. Appl. Phys. American Institute of Physics AIP, 1977. Vol. 48, № 5. P. 1914–1920.
168. Butler M.A., Ginley D.S. Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor-Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities // J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society, 1978. Vol. 125, № 2. P. 228–232.
169. Chakraborty A., Das R., Chattaraj P.K. Equalization ‘principles’ in chemistry // Computational and Experimental Chemistry: Developments and Applications. Apple Academic Press, 2013. P. 179–192.
170. Pearson R.G. Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry // Inorg. Chem. American Chemical Society, 1988. Vol. 27, № 4. P. 734–740.
171. Xie H. et al. Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activities of $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Nanoplates // Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem. Taylor and Francis Inc., 2016. Vol. 46, № 7. P. 1090–1094.
172. Vijaya Sankar K., Ashok M. Effect of preparation method on structural, morphological, optical properties and photocatalytic activities of visible light active semiconductor $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ for various organic pollutant dyes // Mater. Sci. Semicond. Process. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 106. P. 104773.