

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 544.228

**ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ИОНОВ ТИТАНА(IV) КАТИОНАМИ Fe(III)
И Nb(V) НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИХ
СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ТИТАНАТА-ФЕРРИТА ВИСМУТА**

© 2020 г. А. В. Митрофанова^{а, *}, Е. А. Фортальнова^а, М. Г. Сафроненко^а, Е. Д. Политова^б,
А. В. Мосунов^с, Н. У. Венсковский^а

^аРоссийский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

^бФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

^сМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: chemistann@gmail.com

Поступила в редакцию 17.04.2020 г.

После доработки 16.06.2020 г.

Принята к публикации 27.06.2020 г.

Изучено фазообразование в сериях составов $\text{Bi}_3\text{Nd}_2\text{Fe}_{1+y}\text{Ti}_{3-2y}\text{Nb}_y\text{O}_{15}$ и $\text{Bi}_3\text{Tb}_2\text{Fe}_{1+y}\text{Ti}_{3-2y}\text{Nb}_y\text{O}_{15}$ ($y = 0.0-0.6$, $\Delta y = 0.2$). Установлено, что при введении катионов Nb(V) в состав твердых растворов $\text{Bi}_3\text{Nd}_2\text{Fe}_{1+y}\text{Ti}_{3-2y}\text{Nb}_y\text{O}_{15}$ формирование структуры слоистого перовскита $\text{Bi}_3\text{Nd}_2\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, относящегося к фазам Ауривиллиуса с общей формулой $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ ($m = 4$), в образцах с $y \geq 0.2$ не является преимущественным. В процессе фазовых взаимодействий в выбранных условиях формируются фазы на основе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m = 3$) и NdFeO_3 . При увеличении содержания катионов ниобия(V) в многокомпонентной системе $\text{Bi}_3\text{Tb}_2\text{Fe}_{1+y}\text{Ti}_{3-2y}\text{Nb}_y\text{O}_{15}$ образуется фаза твердого раствора со структурой пироклора на основе $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Методом диэлектрической спектроскопии установлено, что в кристаллической структуре фаз, присутствующих в образцах обеих серий с $y > 0.0$, происходят изменения, связанные с магнитным и электрическим упорядочением.

Ключевые слова: фазообразование, фаза Ауривиллиуса, слоистый перовскит, структура пироклора, фазовые переходы

DOI: 10.31857/S0044457X20110136

ВВЕДЕНИЕ

Структура фаз Ауривиллиуса с общей формулой $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ состоит из чередующихся заряженных слоев $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ и перовскитоподобных блоков, состоящих из m слоев $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ [1]. Позиции А могут занимать катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} и Ln^{3+} , позиции В внутри кислородных октаэдров – катионы Ti^{4+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} и W^{6+} [2].

Фаза $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ относится к структурам Ауривиллиуса с $m = 4$. Слоистый титанат-феррит висмута неоднократно привлекал внимание ученых и был детально изучен в работах [3–10]. При температуре Кюри $t_C = 740^\circ\text{C}$ симметрия элементарной ячейки $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ изменяется от ромбической сегнетоэлектрической (пр. гр. $A2_1am$) до тетрагональной параэлектрической (пр. гр. $I4/mmm$) [9, 11].

Свойства $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ могут быть изменены благодаря модифицированию состава. Как пока-

зано в работах [1, 12–22], замещение ионов в положениях висмута(III) и титана(IV) структуры $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ позволяет многократно расширить семейство фаз Ауривиллиуса и существенно влияет на электрофизические характеристики керамик и их термическую устойчивость [21]. Эти свойства важны для практического применения слоистых перовскитоподобных структур в современной электронной промышленности. Кроме того, температура Кюри также может изменяться в широких пределах, уменьшаясь или увеличиваясь в зависимости от природы и количества замещающего катиона (табл. 1). Поэтому изучение таких замещений в структуре фаз Ауривиллиуса играет важную роль в разработке материалов для различного технического применения, таких как датчики, фильтры, резонаторы, многослойные конденсаторы и запоминающие устройства.

В частности, фазы Ауривиллиуса являются перспективным классом соединений для поиска новых мультиферроиков – фаз, обладающих сегнетоэлектрическими и магнитными свойствами

Таблица 1. Катионные замещения в подрешетках Вi(III) и титана(IV) в структуре $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$

Катион	Соединение	Параметры элементарной ячейки			$t_c, ^\circ\text{C}$	$t_N, ^\circ\text{C}$	Литература
		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$			
–	$\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	5.47722(6)	5.44365(6)	41.17004(37)	740	–193	[9, 10, 30]
Nd^{3+}	$\text{Bi}_4\text{NdFeTi}_3\text{O}_{15}$	5.4266	5.4106	41.2626	502	–216.7	[25]
$\text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$	$\text{Bi}_4\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	5.4218(6)	5.4175(6)	41.211(1)	240	–73	[16]
$\text{W}^{6+}, \text{Cr}^{3+}$	$\text{Bi}_5\text{FeTi}_{3-3x}(\text{WCr}_2)_x\text{O}_{15}$ $x = 0.0-0.15$	Ромбическая сингония			740–703	–	[20]
$\text{Gd}^{3+}, \text{Co}^{3+}$	$\text{Bi}_{4.25}\text{Gd}_{0.75}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$	5.4291	5.4095	41.3689	815	97	[19]

[3]. Основная задача в этой области состоит в том, чтобы увеличить содержание магнитных катионов для получения устойчивого дальнего магнитного порядка при высоких температурах. Семейство фаз Ауривиллиуса обеспечивает достаточную химическую гибкость и устойчивость для получения и исследования новых составов, перспективных в этом отношении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты для изучения двойных катионных замещений в структуре $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ были выбраны исходя из результатов исследования гетеровалентных катионных замещений в твердых растворах $\text{Bi}_3\text{Fe}_{1+y}\text{Ti}_{3-2y}\text{Nb}_y\text{O}_{15}$ или $\text{Bi}_5\text{FeTi}_{3-2y}[\text{Fe}_y\text{Nb}_y]\text{O}_{15}$ [23]: $\text{Bi}_3\text{Nd}_2\text{Fe}_{1+y}\text{Ti}_{3-2y}\text{Nb}_y\text{O}_{15}$ (**BNdFTNb**) и $\text{Bi}_3\text{Tb}_2\text{Fe}_{1+y}\text{Ti}_{3-2y}\text{Nb}_y\text{O}_{15}$ (**VTbFTNb**), где $y = 0.0-0.6$, $\Delta y = 0.2$.

Образцы **BNdFTNb** и **VTbFTNb** получены с использованием муфельного типа термообработки по стандартной керамической технологии из исходных оксидов висмута(III), железа(III), титана(IV), ниобия(V), неодима(III) и тербия(III, IV) марки “х. ч.”, взятых в стехиометрических количествах в соответствии с составом. Смеси исходных оксидов подвергались перешихтовке с этиловым спиртом и прессованию в таблетки на каждой стадии термообработки.

Для изучения процессов, протекающих в составах **BNdFTNb** и **VTbFTNb** с $y = 0.0-0.6$ и $\Delta y = 0.2$, были выбраны следующие условия обжига: $t_1 = 800^\circ\text{C}$ (6 ч), $t_2 = 900^\circ\text{C}$ (6 ч), $t_3 = 900^\circ\text{C}$ (6 ч) и $t_4 = 1000^\circ\text{C}$ (3 ч).

Фазовый состав **BNdFTNb** и **VTbFTNb** изучали методом рентгенофазового анализа (**РФА**) на дифрактометрах ДРОН-3 и ДРОН-7 ($\lambda\text{CuK}_\alpha = 1.54056 \text{ Å}$), параметры кристаллических решеток уточняли с помощью стандартного программного обеспечения. Дифференциальный термический и термогравиметрический анализ (ДТА/ТГ: SDT Q-600, $\Delta t = 20-1100^\circ\text{C}$, $v = 10$ град/мин) использовали для исследования

взаимодействия компонентов в исходных стехиометрических смесях. ИК-спектроскопический анализ (Nicolet 6700, $4000-400 \text{ см}^{-1}$, НПВО (Pike), алмаз) применяли для подтверждения данных РФА. Электрофизические свойства образцов изучали методом диэлектрической спектроскопии (НР 4284А, $\Delta t = 25-1000^\circ\text{C}$ ($300-1200 \text{ K}$), $f = 100 \text{ Гц}-1 \text{ МГц}$ (1 В), Ag-электроды).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ДТА/ТГ исходных стехиометрических смесей

Для определения условий синтеза были рассмотрены литературные данные [15, 17, 18, 20, 21] и проведен дифференциальный термический анализ исходных стехиометрических смесей (рис. 1а, 1б).

Термограммы образцов **BNdFTNb** характеризуются двумя эндотермическими эффектами, которые происходят без потери массы и относятся к полиморфному превращению непрореагировавшего $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($\sim 720^\circ\text{C}$) и сегнетоэлектрическому переходу образующегося в смесях феррита висмута BiFeO_3 ($t_c = 810^\circ\text{C}$) (рис. 1а) [24].

На кривых ДТА серии **VTbFTNb** проявляются три эндотермических эффекта, два из которых (при ~ 550 и 800°C) относятся к удалению кислорода при термическом разложении Tb_4O_7 , а третий (при $\sim 720^\circ\text{C}$), происходящий, как и в случае образцов **BNdFTNb**, без потери массы, характеризует полиморфное превращение $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (рис. 1б).

Взаимодействие компонентов в исходных смесях обеих систем начинается при температурах $< 800^\circ\text{C}$ и является многоступенчатым [10].

Рентгенофазовый анализ

Согласно анализу фазового состава, в ряду **BNdFTNb** образцы после первых двух стадий синтеза многофазны и характеризуются схожим набором фаз: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_3\text{Nd}_5\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и NdFeO_3 , среди которых преобладают

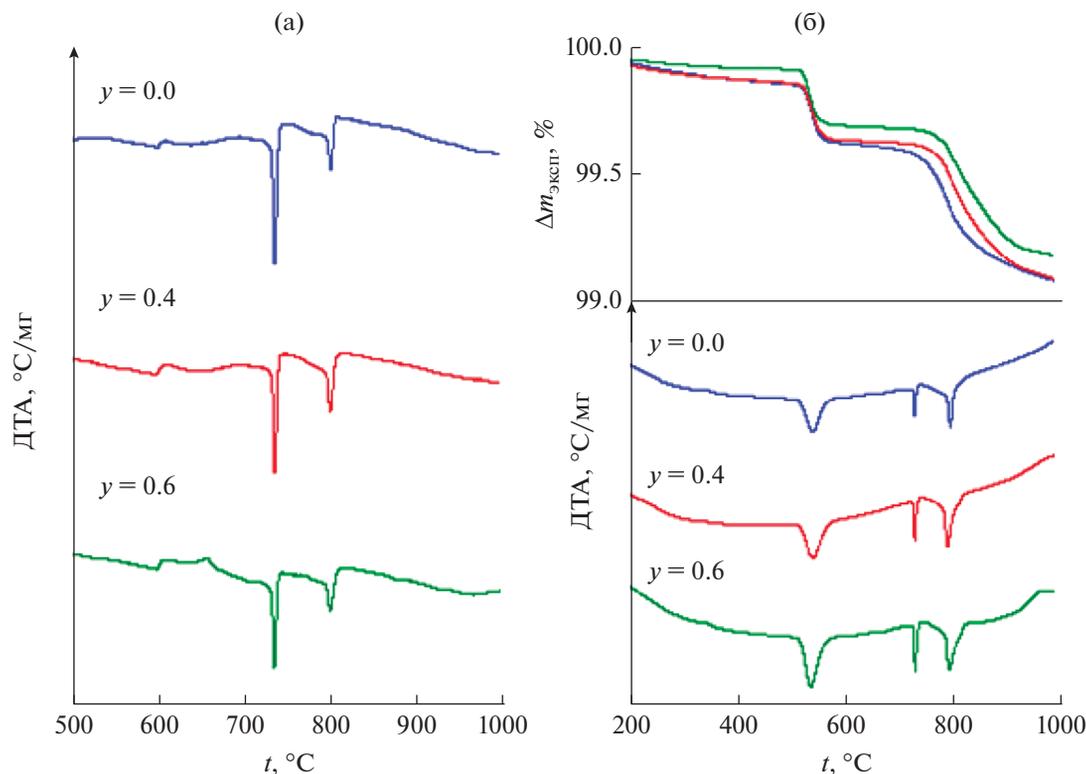


Рис. 1. ДТА исходных стехиометрических смесей: кривые ДТА образцов системы BNdFTNb (а); кривые ДТА и ТГ образцов системы VTbFTNb (б).

твердые растворы на основе слоистых перовскитоподобных структур семейства фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ ($m = 4$) и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m = 3$) (рис. 2).

Более продолжительный обжиг при $t_3 = 900^\circ\text{C}$ приводит не только к уменьшению числа фаз в образцах BNdFTNb, но и к полному исчезновению искомой фазы на основе $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ в составах с $y = 0.4\text{--}0.6$. В ходе фазообразования в ниобийсодержащих образцах формируются твердые растворы на основе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и NdFeO_3 .

Повышение температуры термообработки до 1000°C не влияет на фазовый состав образцов BNdFTNb с $y = 0.2\text{--}0.6$ по сравнению с предыдущей стадией, а в образце с $y = 0.0$ фазообразование завершается формированием твердого раствора со структурой слоистого перовскита на основе $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ (рис. 2).

По данным РФА, все образцы системы VTbFTNb после первой стадии обжига также многофазны. Набор входящих в их состав фаз одинаков для всего изученного ряда $0.0 \leq y \leq 0.6$: BiTbO_3 , Tb_2TiO_5 и $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$. Наиболее интенсивные рефлексы на дифрактограммах образцов относятся к фазе твердого раствора на основе BiTbO_3 .

При повышении температуры обжига шихты VTbFTNb до $t_2 = 900^\circ\text{C}$ в смесях всех составов

формируется примесная фаза со структурой пирохлора типа $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, а интенсивность рефлексов, относящихся к фазе на основе слоистого перовскита $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, существенно увеличивается.

При увеличении времени обжига при 900°C (t_3 , 6 ч) в первом образце VTbFTNb с $y = 0.0$ завершается фазообразование твердого раствора на основе $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, а в образцах с $0.2 \leq y \leq 0.6$ сосуществуют фазы на основе слоистого перовскита $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ и пирохлора $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в различном соотношении.

Дальнейшее увеличение температуры обжига до $t_4 = 1000^\circ\text{C}$ способствует увеличению плотности образцов, но не влияет на фазовый состав VTbFTNb (рис. 3). Изменяется соотношение интенсивностей рефлексов этих фаз на дифрактограммах, что косвенно указывает на изменение их количественного соотношения. Первый состав с $y = 0.0$ сохраняет монофазность. Интенсивность рефлексов фаз на основе слоистого перовскита $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ и пирохлора $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в образце с $y = 0.2$ практически одинакова. В составах с $y = 0.4, 0.6$ рефлексы фазы на основе $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ более интенсивны, а содержание фазы на основе $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ уменьшается с ростом y до следовых количеств. Образование фазы со структурой пирохлора на основе $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в исследованном ряду VTbFTNb,

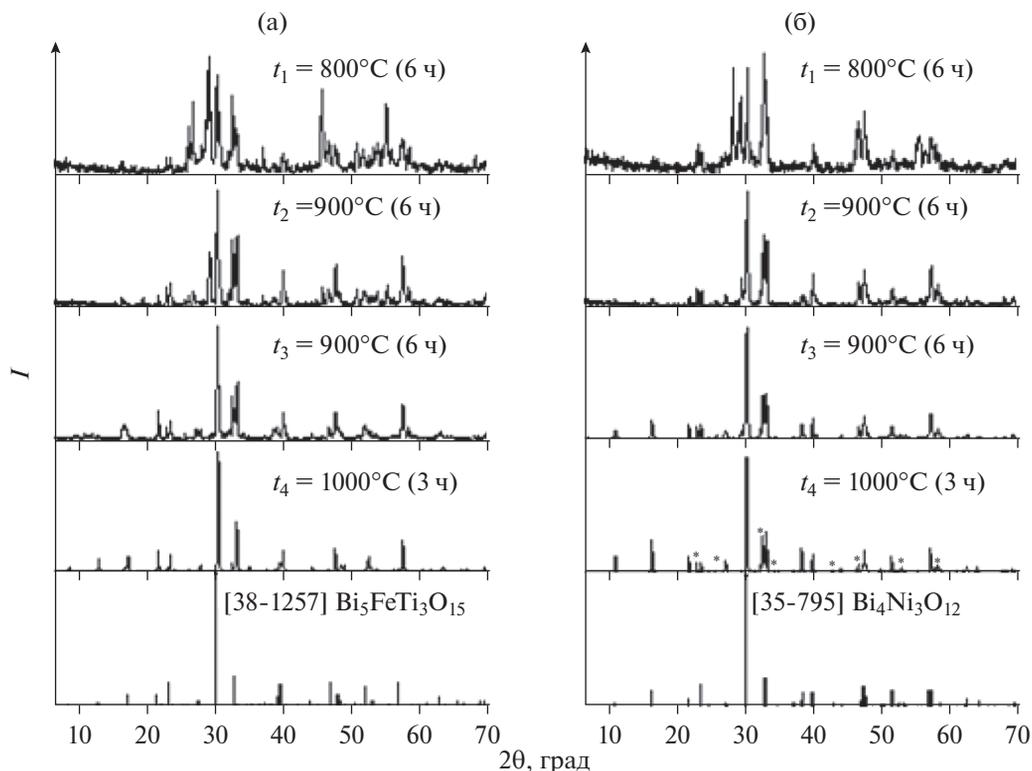


Рис. 2. РФА образцов BNdFTNb с $y = 0.0$ (а) и 0.6 (б), фаза NdFeO_3 отмечена звездочкой.

характеризующейся широкой областью гомогенности, может быть обусловлено дефицитом катионов висмута(III) вследствие его потерь в ходе высокотемпературного обжига [18, 25, 26].

Анализ данных РФА полученных образцов VTbFTNb показал, что фаза твердого раствора на основе слоистого перовскита $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ характеризуется ромбическим искажением элементарной ячейки, а пироклорная фаза на основе $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ относится к кубическому классу симметрии (табл. 2). Объем элементарной ячейки твердого раствора $\text{Bi}_3\text{Tb}_2\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, полученного в образце с $y = 0.0$, меньше, чем в случае незамещенного $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, что обусловлено замещением ионов в подрешетке Bi^{3+} катионами Tb^{3+} с мень-

шим ионным радиусом (1.17 и 1.04 Å при КЧ = 8 соответственно) [27] (табл. 1, 2). При дальнейшем введении в состав образцов VTbFTNb с $0.2 \leq y \leq 0.6$ катионов Fe^{3+} и Nb^{5+} с большим средним ионным радиусом, чем у иона Ti^{4+} (0.64 и 0.605 Å при КЧ = 6 соответственно) [27], наблюдается линейное увеличение параметров элементарной ячейки с ростом y как перовскитной, так и пироклорной фазы (табл. 2). Выявленная зависимость, а также отсутствие на дифрактограммах рефлексов индивидуальных ниобийсодержащих фаз указывают на формирование в образцах твердых растворов на основе $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ и $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, содержащих эти катионы в подрешетке титана(IV).

Таблица 2. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки фаз, выявленных в образцах VTbFTNb после обжига при $t_4 = 1000^\circ\text{C}$ (3 ч)

y	Фаза на основе $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$				Фаза на основе $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
0.0	5.349(6)	5.415(7)	40.98(3)	1187(4)	—	—
0.2	5.382(5)	5.470(6)	41.03(3)	1208(3)	20.449(5)	8551(6)
0.4	5.401(4)	5.503(4)	41.05(3)	1220(2)	20.476(5)	8585(6)
0.6	—	—	—	—	20.585(5)	8723(6)

ИК-спектроскопия

Данные ИК-спектроскопии образцов исследованных серий BNdFTNb и VTbFTNb согласуются с результатами РФА (рис. 4а, 4б). В случае ряда BNdFTNb полученные образцы с $y \geq 0.2$ содержат одинаковый набор фаз перовскитоподобных твердых растворов на основе $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и NdFeO_3 , для ИК-спектров которых характерны полосы поглощения в областях $\sim 900\text{--}800$ и $\sim 700\text{--}500$ см^{-1} , относящиеся к колебаниям связей М–О в октаэдрах VO_6 перовскитных блоков (рис. 4а). Увеличение расщепления полосы поглощения в области $\sim 700\text{--}500$ см^{-1} с ростом y , вероятно, обусловлено изменением количественного соотношения фаз в образцах: исчезновением фазы на основе $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ и увеличением содержания перовскитной фазы на основе NdFeO_3 .

В ИК-спектрах образцов серии VTbFTNb с $y = 0.0$ и 0.2 , в составе которых, согласно данным РФА, превалирует перовскитоподобная фаза на основе $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, также проявляются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний в октаэдрах VO_6 в диапазонах $\sim 900\text{--}800$ и $\sim 700\text{--}500$ см^{-1} . Происходящее изменение общего вида спектров образцов VTbFTNb с ростом y и, соответственно, увеличением содержания фазы на основе $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ подтверждает данные РФА о формировании в них фазы с кристаллической структурой, относящейся к типу пирохлора [28].

Диэлектрическая спектроскопия

Результаты исследования электрофизических свойств образцов серий BNdFTNb и VTbFTNb, полученных после обжига при $t_4 = 1000^\circ\text{C}$, методом диэлектрической спектроскопии показали, что независимо от фазового состава во всех образцах происходят релаксационные процессы, которые сопровождаются обратимыми аномалиями с частотно зависимыми максимумами на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости (рис. 5б, 6б). При этом на зависимостях проводимости (σ) $\lg \sigma(1000/t)$ наблюдается частотная дисперсия в области $\sim 298\text{--}500$ К, характерная для ионного типа проводимости (рис. 5а, 6а) [1]. Полученные данные указывают на проводимость полученных фаз по кислороду, т.е. на формирование в них анионодефицитной подрешетки кислорода. Формирование такой подрешетки обусловлено потерями висмута в ходе высокотемпературного синтеза [18, 25, 26].

Второй тип аномалий проявляется на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости $\varepsilon(t)$ образцов с $y \geq 0.2$ серий BNdFTNb и VTbFTNb при $\sim 247\text{--}287^\circ\text{C}$ ($\sim 520\text{--}560$ К) и $\sim 727^\circ\text{C}$ (~ 1000 К) соответственно и не зависит от частоты электрического поля (рис. 5б, 6б). Эти

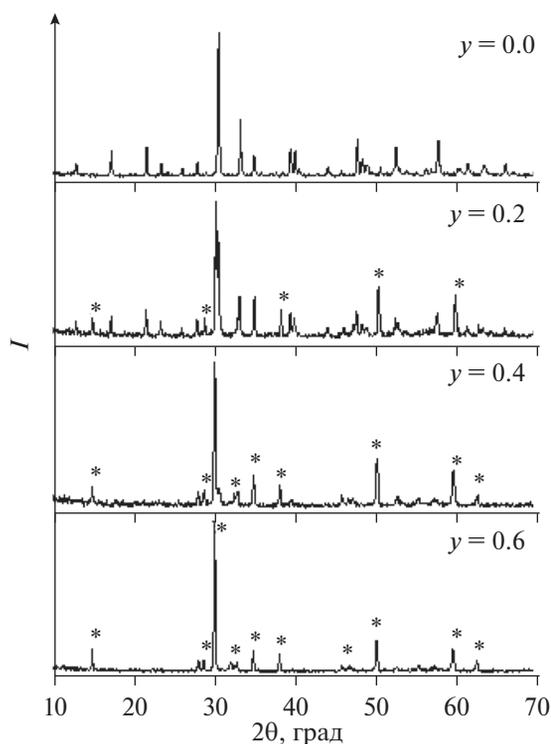


Рис. 3. Дифрактограммы образцов VTbFTNb после $t_4 = 1000^\circ\text{C}$ (3 ч), фаза $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ отмечена звездочкой.

аномалии связаны с изменениями, происходящими в кристаллической структуре фаз, входящих в состав образцов. В составах BNdFTNb и VTbFTNb с $y = 0.0$, представляющих собой твердые растворы $\text{Bi}_3\text{Nd}_2\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ и $\text{Bi}_3\text{Tb}_2\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ соответственно, они не проявляются. Это указывает на подавление электрического упорядочения в структуре $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ при замещении катионов Bi(III) ионами Nd(III) и Tb(III) на ~ 40 ат. % [29] (табл. 1).

В случае серии BNdFTNb проявление аномалий при $\sim 247\text{--}287^\circ\text{C}$ ($\sim 520\text{--}560$ К) обусловлено присутствием фазы на основе феррита неодима NdFeO_3 , который в этом температурном интервале претерпевает переход из антиферромагнитного в парамагнитное состояние ($t_N = 301^\circ\text{C}/574$ К) [30]. Увеличение температуры данного перехода в образцах BNdFTNb с ростом y может быть связано как с входением в состав фазы катионов Nb(V), так и с дефицитом в анионной подрешетке вследствие потерь Bi(III) в ходе высокотемпературного обжига [31]. Аналогичными причинами может быть обусловлено отсутствие на зависимостях $\varepsilon(t)$ аномалий, связанных с электрическим разупорядочением в фазе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($t_C = \sim 675^\circ\text{C}/\sim 948$ К) [32].

К сожалению, в случае составов с $y \geq 0.2$ серии VTbFTNb точное отнесение частотно независимых аномалий на кривых $\varepsilon(t)$ затруднительно. Согласно результатам РФА, в этих образцах присут-

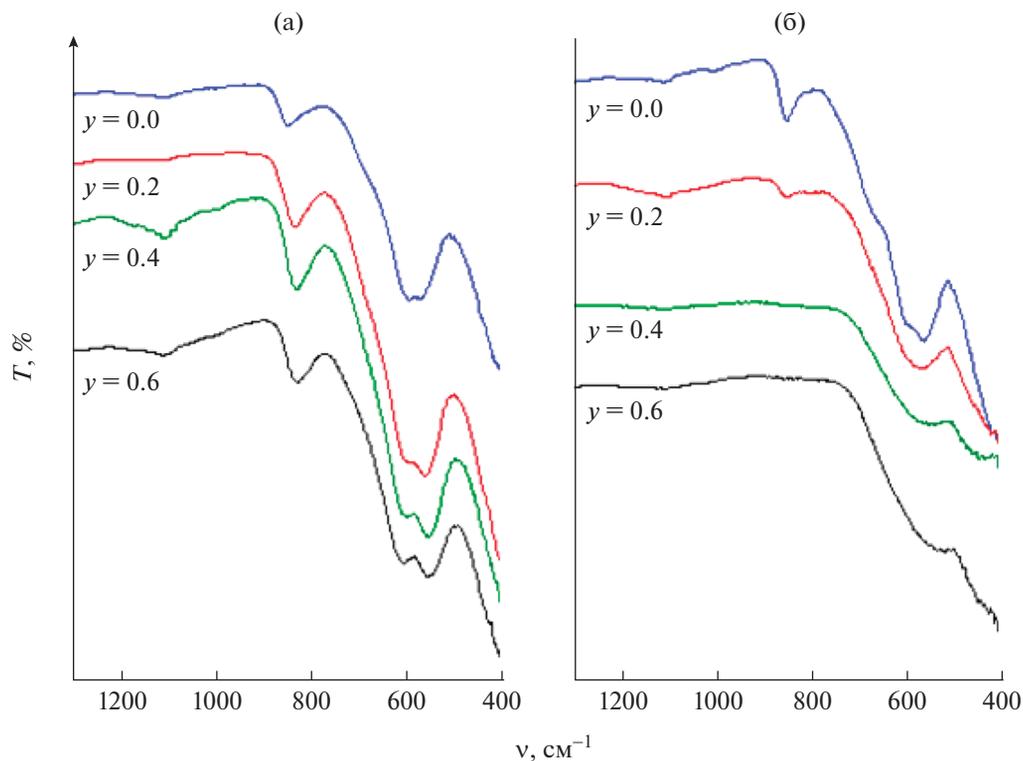


Рис. 4. ИК-спектры образцов BNdFTNb (а) и BTbFTNb (б) после обжига при $t_4 = 1000^\circ\text{C}$ (3 ч).

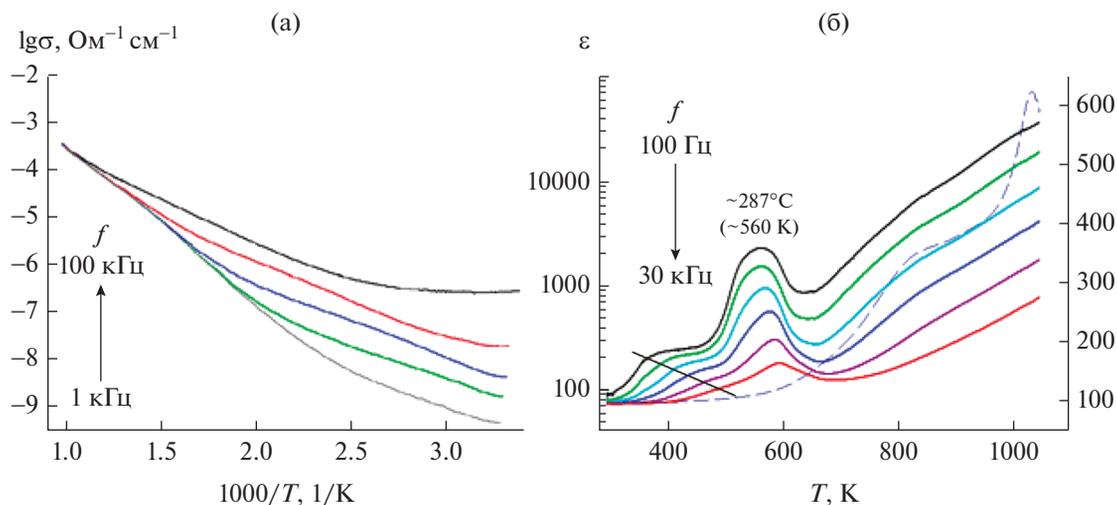


Рис. 5. Зависимости $\lg\sigma(1000/T)$ образца BNdFTNb с $y = 0.0$ (а) и диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ образца BNdFTNb с $y = 0.6$ (б) после обжига при $t_4 = 1000^\circ\text{C}$, пунктиром обозначена зависимость $\varepsilon(t)$ $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, $f = 30$ кГц (б).

ствуют фазы на основе $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ ($t_c = 740^\circ\text{C}/1013$ К) [9, 11, 33] и $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, в пироклорной структуре которой переходы типа порядок–беспорядок могут проявляться как при $\sim 1000^\circ\text{C}/\sim 1273$ К, так и более высоких температурах [34, 35]. Кроме того, все выявленные фазы

представляют собой твердые растворы, в состав которых входят катионы Nd(III), Tb(III), Fe(III) и Nb(V), и которые могут претерпевать изменения, связанные как с перестройкой структуры, так и со снятием электрического упорядочения в ней. Кроме того, катионы Nb^{5+} , как и ионы Nd^{3+} , Tb^{3+} ,

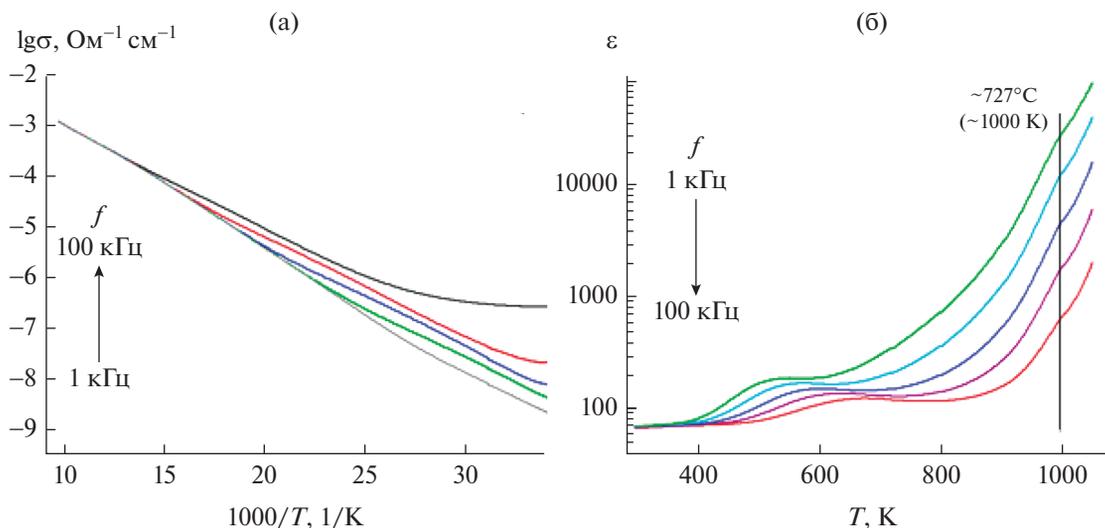


Рис. 6. Зависимости $\lg\sigma(1000/T)$ образца ВТbFTNb с $y = 0.0$ (а) и диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ образца ВТbFTNb с $y = 0.6$ (б) после обжига при $t_4 = 1000^\circ\text{C}$.

оказывают существенное влияние на температуры этих превращений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования установлено, что введение катионов Fe(III) и Nb(V) в подрешетку Ti(IV) структуры $\text{Bi}_3\text{Nd}_2\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ приводит к формированию перовскитных фаз на основе слоистого титаната $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m = 3$) и феррита NdFeO_3 в ряду $\text{Bi}_3\text{Nd}_2\text{Fe}_{1+y}\text{Ti}_{3-2y}\text{Nb}_y\text{O}_{15}$ (BNdFTNb). Увеличение содержания этих катионов в случае $\text{Bi}_3\text{Tb}_2\text{Fe}_{1+y}\text{Ti}_{3-2y}\text{Nb}_y\text{O}_{15}$ (BTbFTNb) способствует формированию фазы твердого раствора со структурой пироклора на основе $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Параметры ромбической элементарной ячейки как перовскитной фазы на основе $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, так и кубической элементарной ячейки пироклорной фазы увеличиваются с ростом y вследствие частичного замещения катионов Ti^{4+} ионами Fe^{3+} и Nb^{5+} с большим средним ионным радиусом.

Методом диэлектрической спектроскопии исследовано температурное поведение образцов BNdFTNb и BTbFTNb. Выявлено, что они обладают кислородной проводимостью, т.е. характеризуются анионодефицитной подрешеткой. Это обусловлено потерями оксида висмута(III) в ходе высокотемпературного обжига. Установлено, что замещение катионов висмута ионами Nd(III) и Tb(III) на ~40 ат. % приводит к подавлению электрического упорядочения в твердых растворах BNdFTNb и BTbFTNb с $y = 0.0$. На температурных зависимостях $\varepsilon(t)$ образцов обеих серий с $y > 0.0$ проявляются аномалии, связанные с изменениями в магнитной и электрической структуре выявленных фаз.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа частично выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме № 45.22 (AAAA-A18-118012390045-2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shashkov M.S., Malyshkina O.V., Piir I.V., Koroleva M.S. // Phys. Solid State. 2015. V. 57. № 3. P. 518.
<https://doi.org/10.1134/S1063783415030312>
2. Власенко В.Г., Зубков С.В., Шуваева В.А. и др. // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. № 8. С. 15040.
3. Birenbaum A.Y., Ederer C. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. № 21. P. 214109.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.214109>
4. Gao X., Zhang L., Wang C., Shen Q. // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. P. 2399.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.037>
5. Garcia-Guaderrama M., Carbajal-Arizaga G.G., Duran A. // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 7459.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.094>
6. Lisinska-Czekaj A., Plewa J., Czekaj D. // Ciência Tecnologia dos Materiais. 2017. V. 29. P. 210.
<https://doi.org/10.1016/j.ctmat.2016.04.006>
7. Pikula T., Dzik J., Guzdek P. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 11442.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.008>
8. Wu M., Tian Zh., Yuan S., Huang Zh. // Mater. Lett. 2012. V. 68. P. 190.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.09.113>

9. Ji J.-J., Sun H., Mao X.-Y. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2012. V. 61. P. 328.
<https://doi.org/10.1007/s10971-011-2631-4>
10. Ломанова Н.А., Морозов М.И., Уголков В.Л., Гусаров В.В. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 2. С. 225.
11. Bobic J.D., Katiliute R.M., Ivanov M. et al. // J. Mater. Sci. – Mater. Electron. 2016. V. 27. P. 2448.
<https://doi.org/10.1007/s10854-015-4044-6>
12. Bai Y., Chen J., Tian R., Zhao S. // Mater. Lett. 2016. V. 164. P. 618.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.11.083>
13. Chen C.-X., Liu Y.-K., Zheng R.-K. // J. Mater. Sci. – Mater. Electron. 2017. V. 28. № 11. P. 7562.
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-6446-0>
14. Chen X., Lu Z., Huang F. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 693. P. 448.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.214>
15. Chen X., Xiao J., Xue Y. et al. // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 2635.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.063>
16. Kim H.J., Kim L.W., Choi L.Y. et al. // J. Korean Phys. Soc. 2013. V. 63. № 12. P. 2330.
<https://doi.org/10.3938/jkps.63.2330>
17. Rehman F., Jin H.-B., Niu C. et al. // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 2806.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.013>
18. Ti R., Huang F., Zhu W. et al. // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 453.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.157>
19. Zuo X.Z., Zhang M.L., He E.J. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 695. P. 2556.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.161>
20. Zuo X., Zhang M., He E. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 726. P. 1040.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.077>
21. Gil Novoa O.D., Landínez Téllez D.A., Roa-Rojas J. // Rev. Mex. Fis. 2012. V. 58. № 2. P. 77.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.12.035>
22. Lomanova N.A., Ugoikov V.L., Panchuk V.V., Semenov V.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. № 3. P. 365.
<https://doi.org/10.1134/S107036321703001X>
23. Митрофанова А.В., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. и др. // Научно-технический вестник Поволжья. 2019. № 3. С. 31.
24. Wang J., Neaton J.B., Zheng H. et al. // Science. 2003. V. 299. P. 1719.
<https://doi.org/10.1126/science.1080615>
25. Zhang D., Feng L., Huang W. et al. // J. Appl. Phys. 2016. V. 120. P. 154105.
<https://doi.org/10.1063/1.4965702>
26. Bai W., Chen C., Yang J. et al. // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 17846.
<https://doi.org/10.1038/srep17846>
27. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 1969. V. 25. P. 925.
<https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>
28. Гундобин Н.В., Спиридонов Ф.М., Комиссарова Л.Н., Петров К.И. // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. № 3. С. 582.
29. Ivanov S.A., Sarkar T., Fortalnova E.A. et al. // J. Mater. Sci. – Mater. Electron. 2017. V. 28. № 11. P. 7692.
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-6463-z>
30. Parida S.C., Rakshit S.K., Singh Z. // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 101.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.11.003>
31. Yuan G.L., Or S.W. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 062905.
32. Peng Z., Chen Q., Chen Y. et al. // Mater. Res. Bull. 2014. V. 59. P. 125.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.07.002>
33. Jartych E., Pikula T., Mazurek M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 342. P. 27.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.04.046>
34. Кабиров Ю.В., Куприянов М.Ф., Чебанова Е.В. // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. № 3. С. 492.
35. Eberman K.W. // Solid State Ionics. 2002. V. 148. P. 521.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00099-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00099-1)