

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.02:54.05

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ ($m = 4-9$) ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ СООСАЖДЕННЫХ ГИДРОКСИДОВ

© 2021 г. Н. А. Ломанова^{a, *}, М. В. Томкович^a, А. В. Осипов^b,
В. Л. Уголков^b, В. В. Панчук^{c, d}, В. Г. Семенов^{c, d}, В. В. Гусаров^a

^aФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

^bИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^cСанкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^dИнститут аналитического приборостроения РАН, ул. Ивана Черных, 31–33, Санкт-Петербург, 198095 Россия

*e-mail: natus@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 30.11.2020 г.

После доработки 29.12.2020 г.

Принята к публикации 30.12.2020 г.

Нанокристаллы фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ ($m = 4-9$) синтезированы термическим разложением соосажденной смеси гидроксидов висмута, железа и титана. Средний размер кристаллитов в нанопорошках зависит от m и составляет 50–100 нм. Образцы охарактеризованы с помощью синхронного термического и элементного анализа, рентгенодифракционного и мессбауэровского исследований. Установлено, что начало кристаллизации $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ находится вблизи температуры плавления неавтономной (поверхностной) фазы на основе оксида висмута (450°C). Показано, что соединения $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m \leq 5$ кристаллизуются в одну стадию. На первом этапе образования соединений с $m > 5$ формируется фаза Ауривиллиуса с $m \approx 5$ и аморфная фаза. На втором этапе компоненты аморфной фазы встраиваются в перовскитоподобные блоки фазы Ауривиллиуса с $m \approx 5$, скорее всего, через их наружные перовскитоподобные слои. После дальнейшей термообработки происходит перераспределение компонентов между наружными и внутренними слоями перовскитоподобных блоков. Обнаруженная зависимость механизма формирования нанокристаллов $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ от их состава может быть использована в технологии направленного синтеза нанокристаллических мультиферроиков.

Ключевые слова: перовскитоподобные оксиды, фазы Ауривиллиуса, BiFeO_3 , нанокристаллы, термическое поведение, мессбауэровская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X21050093

ВВЕДЕНИЕ

Сложные перовскитоподобные оксиды семейства фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ вызывают большой интерес как потенциальные материалы для магнитоэлектроники, фотовольтаики, катализа и т.д. [1–7]. Элементарная ячейка структуры этих соединений состоит из чередующихся висмут-кислородных слоев $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ и перовскитоподобных блоков $(\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+1})^{2-}$, состоящих из m монослоев. Среди известных фаз Ауривиллиуса гомологический ряд $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ обладает наибольшей вариабельностью состава, так как m может изменяться от 3 до 9, принимая в том числе и дробные значения [5].

В работе [8] указывается на близость структурных параметров перовскитоподобного блока

многослойных фаз Ауривиллиуса ($m > 7$) и перовскитоподобного BiFeO_3 . Последний поэтому может рассматриваться как некоторый предел, к которому приближается гомологический ряд $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ при $m \rightarrow \infty$. В работах [8, 9] понижение термической устойчивости фаз $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ при увеличении m связывается с метастабильным характером BiFeO_3 [10–13]. Сложность синтеза многослойных фаз Ауривиллиуса ($m > 5$) обусловлена большим содержанием BiFeO_3 в перовскитоподобном блоке их структуры [14].

Особенности формирования нанокристаллов $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m < 5$ в условиях методов “мягкой химии” описаны во многих работах [15–25]. В работе [24] описан механизм формирования $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ ($m = 6$) в гидротермальных

условиях через серию промежуточных продуктов с $m < 6$, имеющих существенные различия в морфологии частиц. Следует отметить, что такая этапность характерна и для синтеза фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с большим числом слоев в перовскитоподобном блоке методом твердофазных химических реакций [14, 26]. Однофазный продукт на основе многослойных фаз Ауривиллиуса сложно получить как высокотемпературным методом твердофазного синтеза [8, 26, 27], так и при применении низкотемпературных методов [25]. По-видимому, это связано с потенциальной возможностью формирования при их синтезе многокомпонентной смеси на основе фаз, реализующихся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$. К ним относятся, например, соединения $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и др. [2, 9, 10, 13, 25]. Изучение особенностей формирования слоистой перовскитоподобной структуры в условиях “мягкой химии” является важной задачей для развития технологии материалов на основе фаз Ауривиллиуса.

Как показано в ряде работ [28–37], для определения механизма химических превращений в сложных железосодержащих перовскитоподобных оксидах полезную информацию дает мессбауэровское исследование состояния железа. В работах [3, 6, 27, 29, 31] установлено, что важным фактором, влияющим на устойчивость фаз Ауривиллиуса, является распределение катионов Fe^{3+} и Ti^{4+} по внутренним и внешним позициям перовскитоподобного блока, в частности, показано, что характер распределения ионов Fe^{3+} в структуре резко изменяется при $m \approx 5$, а при $m \rightarrow 9$ их распределение по структурно-неэквивалентным позициям приближается к чисто случайному, при этом устойчивость фаз Ауривиллиуса понижается. Связь между процессом образования нанокристаллов $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ и распределением катионов в структуре ранее не исследовалась.

Целью работы являлось определение механизмов формирования нанокристаллических фаз Ауривиллиуса состава $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ ($m = 4-9$) при термическом разложении соосажденной смеси гидроксидов висмута, железа и титана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов проводили в несколько этапов. На первом этапе готовили растворы исходных компонентов. В качестве исходных веществ использовали пентаводный нитрат висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ квалификации “ч.”, девятиводный нитрат железа(III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ квалификации “ч.” и тетраизопропоксид титана $\text{Ti}[\text{O}(\text{C}(\text{H}_3)_2)]_4$ (97%). Нитраты растворяли в разбавленной азотной кислоте с концентрацией 0.1 моль/л ($\text{pH} < 2$), тетраизопропоксид титана

для предотвращения гидролиза растворяли в этиловом спирте. Полученные исходные растворы смешивали в пропорциях, обеспечивающих соотношение катионов железа, висмута и титана, отвечающее формулам соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ ($m = 4, 5, 6, 7, 8, 9$). Далее растворы медленно вливали в раствор аммиака с постоянным перемешиванием и контролем значения $\text{pH} > 8$. Полученные осадки промывали на фильтре дистиллированной водой и высушивали. Полученные таким образом порошки подвергали термообработке в режиме нагрев–изотермическая выдержка–охлаждение в диапазоне температур 450–890°C в зависимости от степени завершенности процесса образования целевого продукта. Изотермическая выдержка составляла 1 ч при каждой температуре.

Элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионного микроанализа (сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta 200 с приставкой EDAX).

По данным рентгеновской дифракции (дифрактометр Shimadzu XRD-7000, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 15.401$ нм) определяли фазовое состояние образцов и рассчитывали параметры элементарных ячеек с использованием программного комплекса PDWin 4.0. Размеры кристаллитов определяли по формуле Шеррера на основании данных об уширении линий рентгеновской дифракции.

Термическое поведение соосажденных гидроксидов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) совместно с термогравиметрией (ТГ) в диапазоне температур 25–1250°C в воздушной среде со скоростью нагрева 10 град/мин (анализатор Netzsch STA 429). Анализ проводили в режиме термопрограммируемого нагрева и охлаждения образцов.

Мессбауэровское исследование выполняли на спектрометре Wissel в геометрии на поглощение при комнатной температуре (источник ^{57}Co в матрице родия, величины изомерных сдвигов (IS) определены относительно $IS \alpha\text{-Fe}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нанокристаллические порошки фаз Ауривиллиуса, номинальное соотношение элементов в которых задавалось по стехиометрии соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m = 4, 5, 6, 7, 8$ и 9 (табл. 1, образцы 1, 2, 3, 4, 5 и 6 соответственно), получали разложением соосажденных гидроксидов.

Термограммы (ДСК/ТГ) высушенных осадков показаны на рис. 1, из которого видно, что до 450°C на кривых ТГ фиксируются два накладывающихся эффекта потери массы, связанные, по-видимому, с потерей адсорбированной воды и разложением гидроксидов. На кривых ДСК при ~450°C фиксируется начало хорошо выраженного экзотермического эффекта с экстремумом око-

Таблица 1. Состав, условия синтеза, размерные параметры нанокристаллов фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_m\text{-3Ti}_3\text{O}_{3m+3}$

№	Номинальный состав	m	Состав по данным EDX*	Примесные и промежуточные фазы	Метод синтеза	T_{30}^{**} , °C	$T_{\text{синт}}^{***}$, °C; t , ч	$d(D)^{****}$, нм	Источник
—	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	3	—	— Bi_2O_3	Соосаждение	450	450; 10/800; 1 750; 2	50/124 20	[25] [15]
1	$\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	4	$\text{Bi}_{4,9}\text{Fe}_{1,1}\text{Ti}_{3,0}\text{O}_{15}$	— $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	Соосаждение Гидротермальный	100 470	180; 48 650; 1	>100 ~100	[16] [18]
2	$\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$	5	$\text{Bi}_{5,6}\text{Fe}_{1,4}\text{Ti}_{3,0}\text{O}_{16,6}$	— $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	Соосаждение Золь-гель	450 500	180; 72 160; 15	>100 (микроцветы) >100 (наноцветы)	[20] [22]
3	$\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$	6	$\text{Bi}_{6,8}\text{Fe}_{2,6}\text{Ti}_{3,0}\text{O}_{20,1}$	ф. Ауриив. с $m < 6$ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	Соосаждение	460	890; 1 850; 1	>100 86	— —
4	$\text{Bi}_8\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$	7	$\text{Bi}_{7,6}\text{Fe}_{3,9}\text{Ti}_{3,0}\text{O}_{23,3}$	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ $\text{Bi}_{2,5}\text{FeO}_{40}$	Гидротермальный	200	200; 48	>100 (наношельф)	[15]
5	$\text{Bi}_9\text{Fe}_5\text{Ti}_3\text{O}_{27}$	8	$\text{Bi}_{9,7}\text{Fe}_{5,5}\text{Ti}_{3,0}\text{O}_{29,0}$	ф. Ауриив. с $m < 6$ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	Соосаждение	460	850; 1	80	—
6	$\text{Bi}_{10}\text{Fe}_6\text{Ti}_3\text{O}_{30}$	9	$\text{Bi}_{10,8}\text{Fe}_{7,3}\text{Ti}_{3,0}\text{O}_{33,2}$	ф. Ауриив. с $m < 6$ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	Соосаждение	460	850; 1	75 53	— —
	BiFeO_3	∞	—	$\text{Bi}_{2,5}\text{FeO}_{39}$ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ $\text{Bi}_{2,5}\text{FeO}_{39}$ $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	Соосаждение Соосаждение Раств. горен. Гидротерм. УЗ-распыление	600 450 420 500	600; 0.1–0.15 550; 0.2 420 750	<50 70 20 20 >100 (полые сферы)	[46] [42] [36] [45]

* Средний элементный состав образца с расчетом содержания кислорода по зарядовой компенсации.

** T_{30} — температура начала кристаллизации.*** $T_{\text{синт}}$ — температура синтеза.**** $d(D)$ — размер кристаллитов или частиц целевого продукта.

ло 500°C, относящегося к процессу формирования кристаллических фаз Ауривиллиуса в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ из продуктов дегидратации соосажденных гидроксидов. Это подтверждает анализ приведенных на рис. 2а рентгеновских дифрактограмм, на которых после термообработки соосажденной смеси при 450°C (1 ч) наблюдаются хорошо выраженные рефлексы соединений со структурой фаз Ауривиллиуса. Характер фоновой кривой на дифрактограммах указывает на присутствие в образцах также и аморфной фазы.

Следует отметить, что несмотря на то, что максимум тепловыделения на термограммах всех образцов находится в одной температурной области, вид зависимости экзотермического эффекта от температуры на термограммах различается (рис. 1). В образце 1, состав которого, как следует из данных элементного анализа (табл. 1), близок к составу четырехслойной фазы Ауривиллиуса, данный эффект размыт и плохо определяется. В образце 2 с номинальным составом, отвечающим $m = 5$, этот пик достаточно узкий.

Для образцов 3–6 ($m > 5$) на кривой ДСК наблюдается уширенный пик, растянутый в высокотемпературную область, который можно рассматривать, как наложение двух или большего числа экзотермических эффектов. В высокотемпературной области на термограммах наблюдаются интенсивные эндотермические эффекты с началом около 940–1040°C в зависимости от состава образцов. В соответствии с данными о квазибинарном разрезе $\text{BiFeO}_3\text{—Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [9] диаграммы состояния системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$, они отвечают началу перитектического плавления фаз Ауривиллиуса. При этом на термограммах образцов, состав которых соответствует многослойным фазам, можно выделить серию эндотермических эффектов, связанных с последовательным перитектическим плавлением фаз Ауривиллиуса, протекающим с образованием фаз Ауривиллиуса с меньшим числом слоев в перовскитоподобном блоке.

После окончательного расплавления образцов наблюдается небольшая потеря массы на кривых ТГ, связанная с испарением компонентов расплава, главным образом оксида висмута [38–40]. При охлаждении образовавшегося расплава ниже точки его равновесной кристаллизации в образцах наблюдаются экзотермические пики, отвечающие кристаллизации фаз Ауривиллиуса. В соответствии с диаграммой состояния системы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{—BiFeO}_3$ [9], эти пики соответствуют кристаллизации соединений с меньшими значениями m . В качестве примера данный процесс показан для образца б на вкладке к рис. 1.

В табл. 1 приведены данные об условиях формирования нанокристаллов фаз Ауривиллиуса при использовании разных методов “мягкой хи-

мии”. Следует отметить, что температура начала формирования фаз Ауривиллиуса (T_{s0}) коррелирует во всех рассмотренных случаях с температурой плавления поверхностной (двумерной неавтономной) фазы на основе оксида висмута ($460 \pm 40^\circ\text{C}$ [41]), при которой стартует процесс формирования сложных висмутсодержащих перовскитоподобных оксидов при использовании низкотемпературных методов синтеза [25, 36, 42–45]. Можно видеть, что, независимо от состава этих фаз, в большинстве систем наблюдаются близкие значения температуры начала их образования $T_{s0} = 450\text{—}600^\circ\text{C}$ (табл. 1). Некоторый разброс данных в значениях температуры T_{s0} , по-видимому, может быть связан с формированием примесных фаз в реакционной композиции.

Рентгеновские дифрактограммы образцов после завершающей стадии синтеза приведены на рис. 2б. Анализ данных рентгеновской дифракции показывает, что наряду с целевым продуктом при образовании фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m > 5$ в некоторых образцах обнаруживаются небольшие количества примесной фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Наличие примесной фазы потенциально может быть связано либо с нарушением заданной стехиометрии образцов на этапе синтеза, в частности, из-за высокой летучести оксида висмута [38], либо с кинетическими затруднениями образования фаз Ауривиллиуса с большим содержанием BiFeO_3 в перовскитоподобном блоке, что подробно анализировалось в работах [14, 26]. Варианты возможных примесных фаз при формировании соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ в различных условиях приведены в табл. 1.

Полученные в работе (рис. 2б) и литературные (табл. 1) данные показывают, что при синтезе соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m \leq 5$ примесные фазы образуются реже и в меньших количествах, чем при $m > 5$. Причем в случае синтеза фаз Ауривиллиуса с $m < 5$ после термообработки выше 700°C примесные компоненты расходуются на формирование основной фазы. При синтезе BiFeO_3 примесные фазы, как правило, образуются в большем количестве (табл. 1), что затрудняет формирование однофазного материала. Исключение составляет синтез этого соединения в гидротермальных условиях и при использовании методов высокоинтенсивного смешения реагентов при их соосаждении [46, 47].

На рис. 3 приведены зависимости $V = V(m)$ объема элементарной ячейки V фаз Ауривиллиуса от m после низкотемпературной (1) и высокотемпературной (2) обработки образцов. Можно видеть, что обе зависимости совпадают до значения $m \approx 5$. При $m > 5$ значения $V = V(m)$ зависимости 1 практически не меняются, а зависимость 2 имеет линейный вид на всем интервале изменения ве-

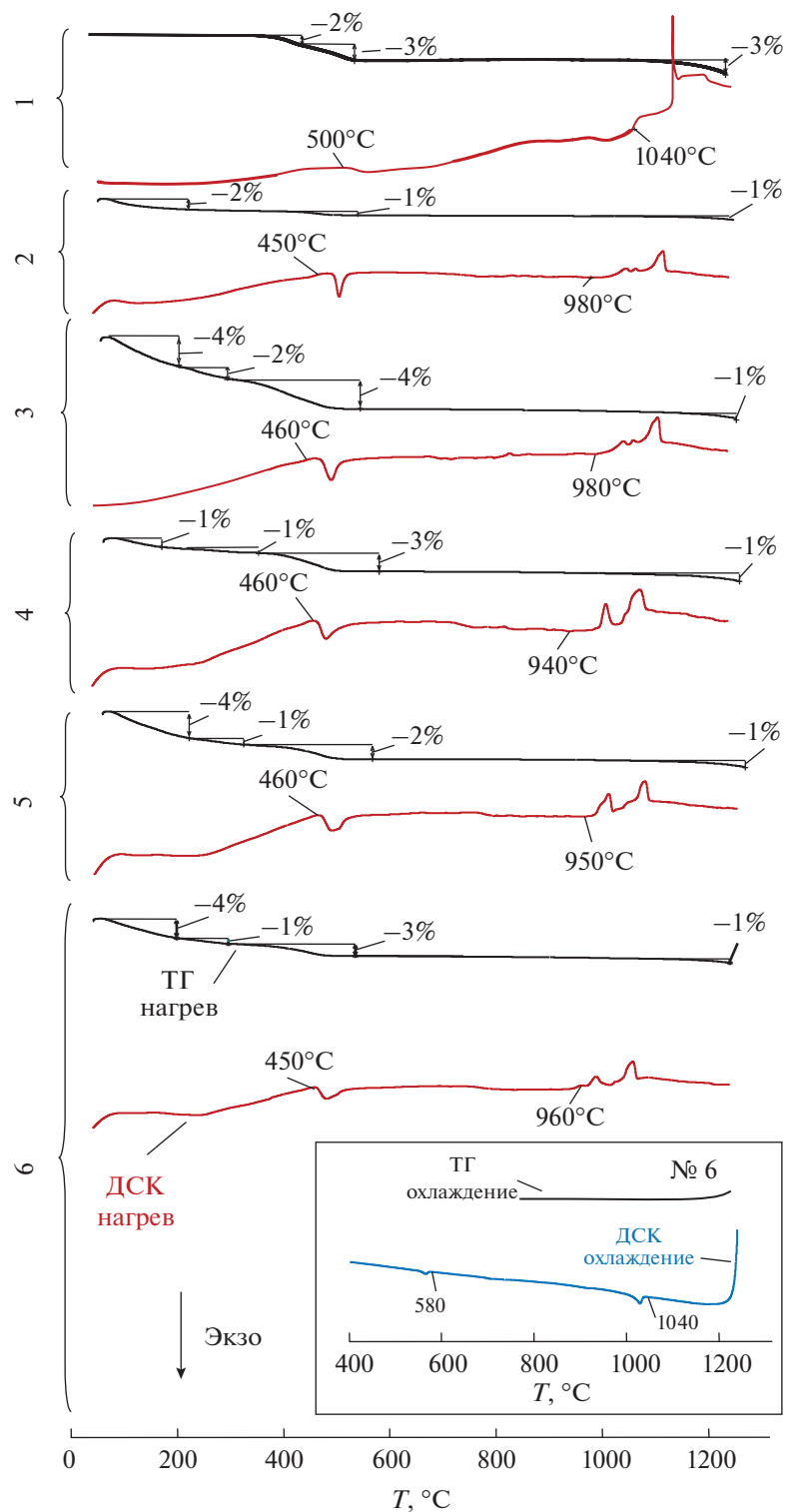


Рис. 1. Кривые ДСК/ТГ образцов исходной композиции в режиме нагрева. На вставке показан режим охлаждения для образца 6.

личины m и хорошо описывает как полученные в работе экспериментальные результаты, так и данные работ [27, 29, 45]. Из этого можно заключить, что после низкотемпературной обработки сооса-

жденных гидроксидов с соотношением катионов, отвечающим соединению $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m > 5$, формируются фазы Ауривиллиуса с $m \approx 5$ (рис. 3, кривая 1).

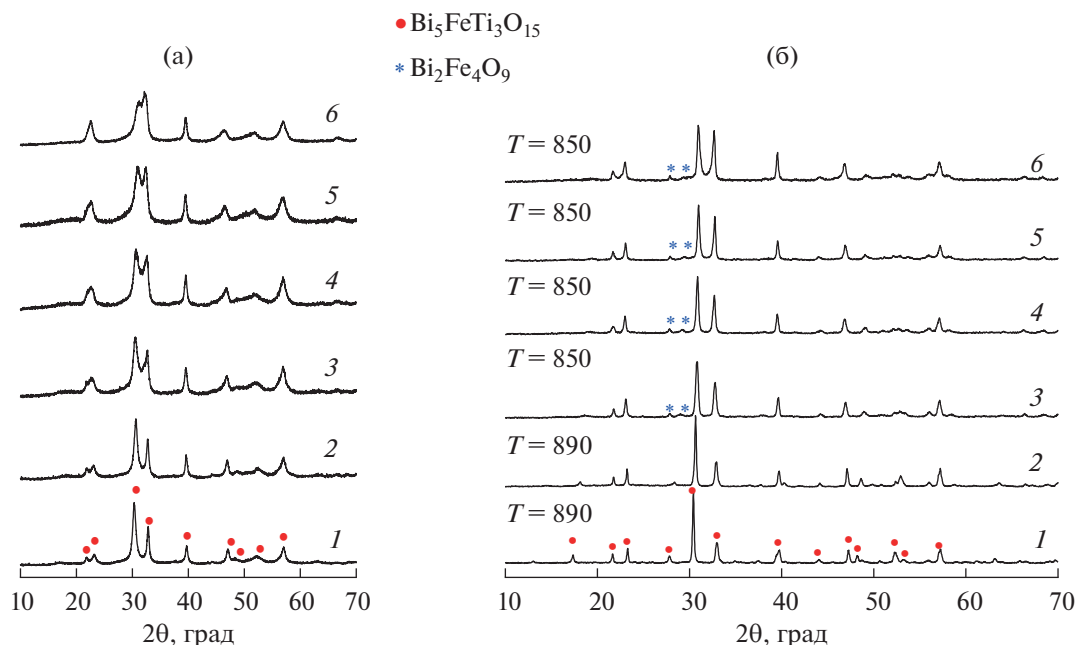


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов после термообработки при 450°C (а) и 850–890°C (б).

Непрореагировавшие при данных температурах компоненты образуют аморфную фазу. Дальнейшая высокотемпературная обработка этих образцов приводит к образованию фаз Ауривиллиуса с объемом элементарной ячейки, соответствующим целевому продукту (рис. 3, кривая 2). Таким образом, полученные результаты показывают, что по характеру образования фаз Ауривиллиуса соединение $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ ($m = 5$) является граничным с точки зрения механизма формирования соедине-

ний гомологического ряда $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$. При $m \leq 5$ эти соединения формируются сразу после дегидратации гидроксидов при $\sim 450^\circ\text{C}$ в один этап, а при $m > 5$ после дегидратации гидроксидов сначала образуется кристаллическая фаза, состав которой отвечает фазе Ауривиллиуса с $m \approx 5$, и аморфная фаза. И только последующая более длительная и высокотемпературная обработка приводит к формированию фазы Ауривиллиуса заданного состава вследствие встраивания в перовскитоподобный блок компонентов из аморфной фазы. Схематически данный процесс представлен на рис. 4.

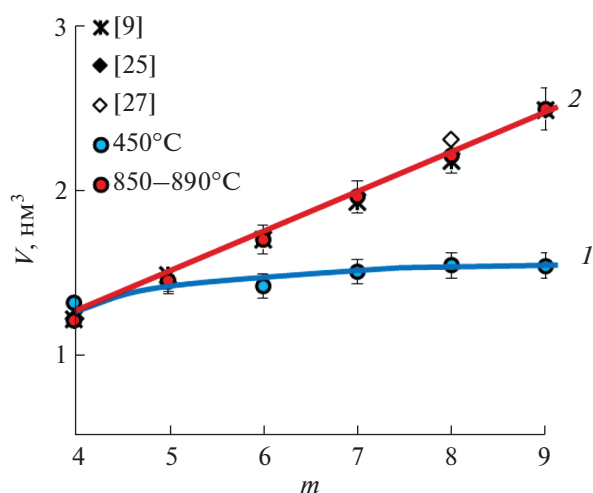


Рис. 3. Зависимость объема элементарной ячейки V фаз $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ от номинального значения m на разных этапах термообработки: 1 – 450; 2 – 850–890°C.

Отметим, что полученный результат согласуется с данными работ [14, 26], в которых синтез фаз Ауривиллиуса проводили разными методами. Это показывает, что независимо от условий формирования многослойных соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m > 5$ их синтез проходит через стадию образования фаз Ауривиллиуса с меньшим значением m . В частности, в работе [24] установлено, что формирование нанокристаллов $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ ($m = 6$) в гидротермальных условиях протекает через серию промежуточных продуктов, основными из которых являются $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m = 3$) и $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ ($m = 4$) (табл. 1). В работе [26] была описана аналогичная этапность формирования этого соединения при протекании твердофазной химической реакции в смеси оксидных реагентов — от формирования сначала соединений с меньшим числом слоев в перовскитоподобном блоке с последующим встраиванием в него компонентов исходных фаз. Так как этапный механизм форми-

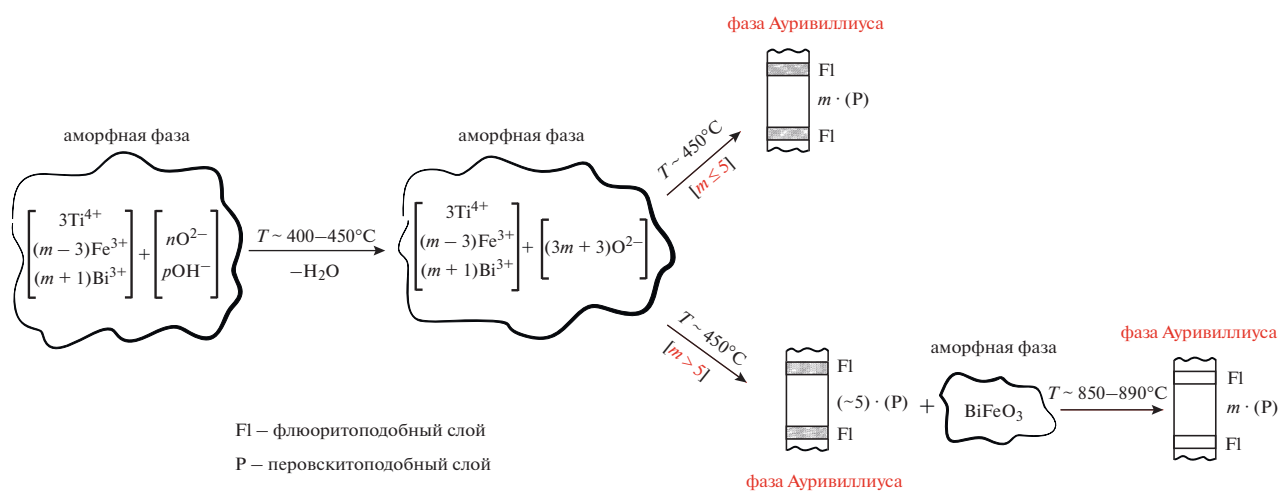


Рис. 4. Схема процесса формирования соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$.

рования соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с большими значениями m характерен для различных методов синтеза, можно сделать заключение, что особенности фазообразования в данном случае зависят главным образом от особенностей строения самих фаз Ауривиллиуса в рассматриваемой системе.

Для уточнения связи между особенностями формирования фаз Ауривиллиуса с большим числом слоев в перовскитоподобном блоке ($m > 5$) и параметрами их строения был проведен мессбауэровский анализ образцов 2 ($m = 5$) и 4 ($m = 7$) после их термообработки при 450°C и после высокотемпературной обработки (890°C – образец 2, 850°C – образец 4). Такой выбор связан с тем, что, как показано выше, характер фазообразования при синтезе фаз Ауривиллиуса кардинально изменяется при $m \approx 5$. Приведенные на рис. 5 мессбауэровские спектры представлены дублетными линиями, которые в зависимости от состава и температуры обработки образца могут быть разложены на два или три дублета. Параметры мессбауэровских спектров образцов 2 и 4 и размеры кристаллитов соответствующих фаз Ауривиллиуса приведены в табл. 2 в сопоставлении с литературными данными. Сравнение параметров дублетов D1 и D2 (изомерного сдвига IS , квадрупольного расщепления QS) образцов, термообработанных при 450°C , с литературными данными показывает, что состояние ионов Fe^{3+} в них соответствует состоянию в соединении $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ со структурой фазы Ауривиллиуса ($m = 5$), т.е. близкие значения параметров имеют оба рассматриваемых образца, хотя их номинальный состав сильно отличается. Этот результат согласуется с описанными выше данными рентгенодифракционного исследования, показывающими, что на начальной стадии синтеза независимо от номинального со-

става в этих образцах формируется фаза Ауривиллиуса со значением $m \approx 5$. Следует отметить, что отличие значений параметров дублетов D1 и D2 от литературных данных состоит только в соотношении долей дублетов, соответствующих ионам Fe^{3+} на внутренних (B1) и внешних (B2) позициях перовскитоподобных блоков (табл. 2). Параметры (IS и QS) третьего дублета (D3) у образца 4, как следует из их сравнения с литературными данными [36], близки по своим значениям к соответствующим параметрам аморфного BiFeO_3 . Учитывая, что дублет D2 соединения $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ ($m = 5$) близок по значению параметров IS и QS к параметрам одного из дублетов аморфного BiFeO_3 , этот дублет можно рассматривать как наложение соответствующих дублетов фазы Ауривиллиуса и аморфной фазы на основе ортоферрита висмута. Используя данные о соотношении долей дублетов аморфного BiFeO_3 [36], можно уточнить соотношение долей дублетов фазы Ауривиллиуса в образце 4 после термообработки при 450°C . После такой корректировки соотношение долей дублетов в образцах 2 и 4 становится приблизительно одинаковым $D1 : D2 = 69 : 31$. Это соотношение лежит между значениями, характерными для чисто случайного распределения железа по внутренним и наружным слоям перовскитоподобного блока ($60 : 40$), и случаем, описанным в [29] для фазы Ауривиллиуса состава $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ ($m = 5$) после ее длительной термообработки, т.е. после установления близкого к равновесному распределению компонентов между структурно-неэквивалентными позициями – $78 : 22$ (табл. 2). Следует отметить, что дальнейшая термообработка образцов 2 и 4 при более высокой температуре приводит к уменьшению отношения D1 : D2 в обоих образцах до значений $56 : 44$ и $51 : 49$ соответственно. Причем в образце 4 это уменьшение вы-

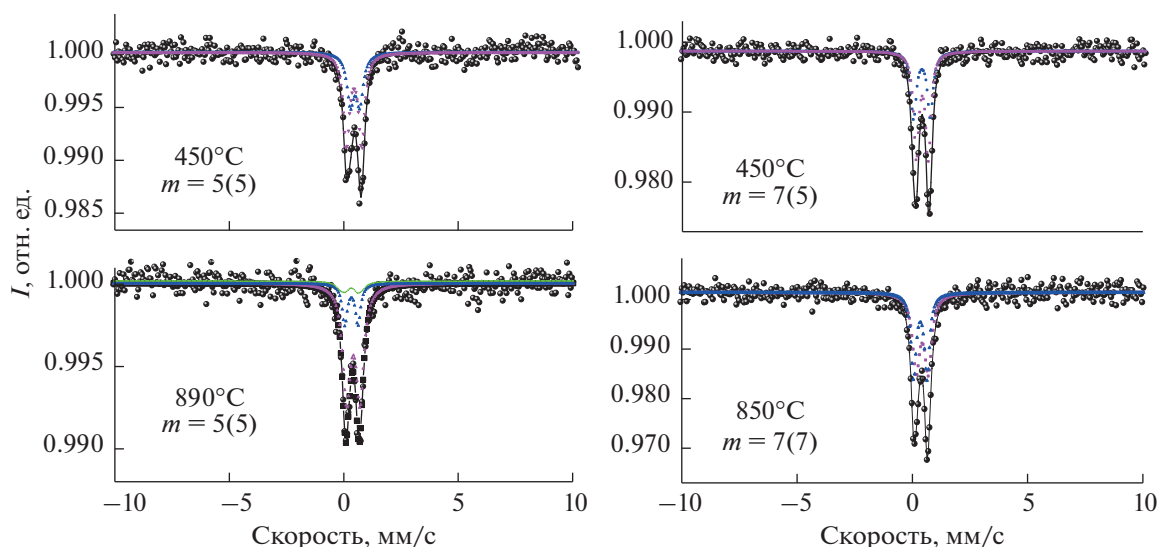


Рис. 5. Мессбауэровские спектры образцов с номинальным значением $m = 5$ и 7 после разных стадий термообработки (в скобках указано реальное значение m , соответствующее параметрам спектров).

ражено больше, чем в образце 2 (табл. 2). Учитывая наличие некоторого количества аморфной фазы в образцах после термообработки при 450°C , которое, как следует из данных рентгенодифракционного и мессбауэровского исследований, невелико при синтезе соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m \leq 5$, но резко возрастает при синтезе фаз Ауривиллиуса с $m > 5$, указанное выше изменение в распределении ионов железа по позициям можно объяснить следующим образом. При высокотемпературной обработке ($850, 890^\circ\text{C}$) в перовскитоподобные блоки фаз Ауривиллиуса ($m \approx 5$), сформировавшихся при 450°C , встраиваются компоненты из аморфной фазы на основе BiFeO_3 . Причем, как можно заключить на основе данных мессбауэровской спектроскопии, встраивание BiFeO_3 происходит, по-видимому, в основном через наружные (B2) слои перовскитоподобных блоков (рис. 5). Более длительная термическая обработка, приводящая к установлению более равновесного распределения компонентов по подрешеткам в фазах Ауривиллиуса, является причиной перераспределения ионов железа и титана между внутренними и внешними слоями в перовскитоподобном блоке. В соответствии с этим ионы железа, как было показано в работе [29], будут иначе распределены по структурно-неэквивалентным позициям. Данный результат показывает, что в зависимости от способа, условий и этапа (продолжительности процесса) синтеза фаз Ауривиллиуса может наблюдаться различное распределение ионов железа и титана между внутренними и наружными слоями перовскитоподобного блока. Это объясняет, по-видимому, наблюдающееся в работах [6, 27, 29] разли-

чие в соотношениях компонентов, занимающих позиции B1 и B2.

Важной составляющей исследования процессов формирования нанокристаллических фаз является анализ изменения размеров кристаллитов в ходе фазообразования. Построенная по экспериментальным данным зависимость размеров кристаллитов (d) от температуры (рис. 6) типична для поведения нанокристаллов, размер которых, как правило, увеличивается с повышением температуры синтеза. Для малослойных соединений ($m \leq 5$) с $d > 100$ нм зависимость $d(m)$ носит оценочный характер, но позволяет охарактеризовать общую тенденцию увеличения размера кристаллитов при нагревании. На рис. 6 можно выделить два вида зависимости $d(T)$ для соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $3 \leq m \leq 5$ и для фаз Ауривиллиуса с номинальными значениями $m > 5$. В первом случае наблюдается хорошо заметная тенденция к росту размеров кристаллитов с повышением температуры. Это связано, по-видимому, с увеличением скорости массопереноса между нанокристаллами образовавшейся фазы с ростом температуры синтеза. Во втором случае при $m > 5$ тенденция к росту кристаллитов с повышением температуры менее выражена.

Объяснение подобных различий может быть связано как с затрудненностью процесса перекристаллизации многослойных фаз Ауривиллиуса из-за уменьшения скорости диффузии (так как в сложных оксидных фазах для роста частиц требуется сопряженный массоперенос многих компонентов, чтобы обеспечить постоянство состава кристаллической фазы в процессе диффузии), так и с особенностями описанного выше механизма формирования фаз Ауривиллиуса с

Таблица 2. Параметры разложения мессбауэровских спектров, фазовое состояние и размер кристаллитов веществ

Вещество	$m/(m_0)$	$T, ^\circ\text{C}$	Компонент	$IS \pm 0.02, \text{мм/с}$	$QS \pm 0.03, \text{мм/с}$	$A, \%$	Структурная позиция	Фазовое состояние	$d, \text{нм}$	Источник
Образец 2	5/(5)	450	Дуплет 1	0.410	0.574	69	V(1)	Кристаллическое	39	—
			Дуплет 2	0.280	0.604	31	V(2)			
		890	Дуплет 1	0.406	0.603	56	V(1)	Кристаллическое	116	—
			Дуплет 2	0.314	0.615	44	V(2)			
$\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$	5	—	Дуплет 1	0.36	0.56	78	V(1)	Кристаллическое	>100	[29]
			Дуплет 2	0.27	0.63	22	V(2)			
			Дуплет 1	0.412	0.573	54	V(1)			
			Дуплет 2	0.268	0.571	35	V(2)			
Образец 4	7/(5)	450	Дуплет 1	0.412	0.573	54	V(1)	Кристаллическое + аморфное	39	—
			Дуплет 2	0.268	0.571	35	V(2)			
			Дуплет 3	0.318	1.258	11	—			
$\text{Bi}_8\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$	7	850	Дуплет 1	0.406	0.560	51	V(1)	Кристаллическое	80	—
			Дуплет 2	0.322	0.588	49	V(2)			
		7/(7)	Дуплет 1	0.38	0.57	73	V(1)			
			Дуплет 2	0.31	0.61	27	V(2)			
BiFeO_3	∞	—	Дуплет 1	0.30	1.06	50.9	—	Аморфное	—	[36]
			Дуплет 2	0.32	0.65	49.1	—			

большим числом слоев в перовскитоподобном пакете ($m > 5$). Поскольку при температуре $\sim 450^\circ\text{C}$, как было показано выше, формируются нанокристаллы $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m \approx 5$ в тех случаях, когда образцы по своему составу соответствуют фазам Ауривиллиуса со значениями $m > 5$, можно сделать вывод, что рост кристаллитов

в большой степени определяется изменением состава образовавшихся на начальном этапе синтеза соединений путем встраивания в их перовскитоподобные блоки компонентов аморфной фазы.

Таким образом, проведенное исследование процесса синтеза фаз Ауривиллиуса при термообработке соосажденных гидроксидов висмута железа и титана позволило предложить и с помощью синхронного термического анализа, рентгенодифракционного и мессбауэровского исследований обосновать механизм их формирования, схематически представленный на рис. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что формирование фаз Ауривиллиуса при термообработке смеси соосажденных гидроксидов стартует при 450°C после дегидратации гидроксидов. Соединения $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с $m \leq 5$ образуются в один этап. Синтез многослойных фаз Ауривиллиуса с $m > 5$ происходит в два этапа. На первом этапе после разложения соосажденных гидроксидов образуется фаза с $m \approx 5$ и аморфная фаза на основе BiFeO_3 . Дальнейшая более высокотемпературная обработка приводит к встраиванию компонентов аморфной фазы в перовскитоподобный блок фазы Ауривиллиуса, что приводит к увеличению числа слоев m до получения заданного по синтезу соотношения элементов в соединении $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$. При этом встраивание компонентов происходит через наружные слои перовскитоподобного блока. Поскольку такое встраивание не отвечает равновес-

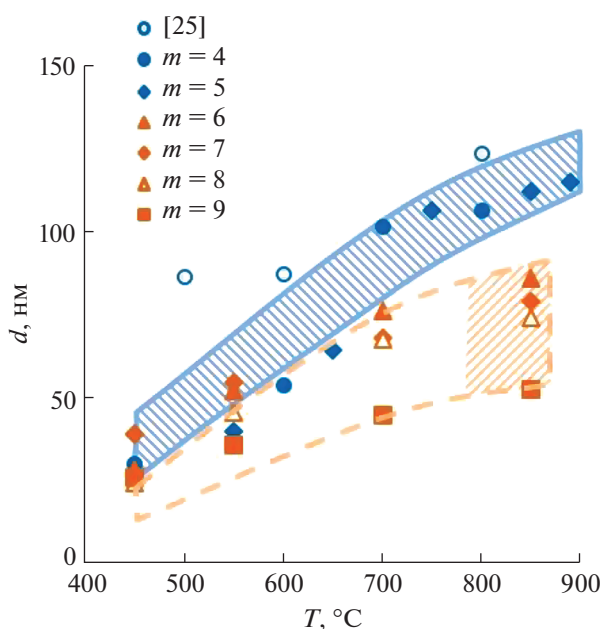


Рис. 6. Зависимость размера кристаллитов d от температуры синтеза и номинального значения m (голубая область — для $m \leq 5$, оранжевая область — для $m > 5$).

ному распределению компонентов по структурно-неэквивалентным позициям в перовскитоподобных блоках фаз Ауривиллиуса, на следующем этапе идет процесс установления внутрикристаллического равновесия с перераспределением компонентов в решетке фаз Ауривиллиуса.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keeney L., Smith R.J., Palizdar M. et al. // Adv. Electron. Mater. 2020. V. 6. № 3. P. 1901264. <https://doi.org/10.1002/aelm.201901264>
2. Mitrofanova A.V., Fortal'nova E.A., Safronenko M.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1654. [Митрофанова А.В., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1461.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620110133>
3. Pikul T., Dzik J., Guzdek P. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 14. P. 11442. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.008>
4. Steciuk G., Boullay Ph., Pautrat A. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 17. P. 8881. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01373>
5. Shujie Sun, Changhui Liu, Guopeng Wang et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 9. P. 3033. <https://doi.org/10.1111/jace.14312>
6. Birenbaum A.Y., Ederer C. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 214109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.21410>
7. Knyazev A.V., Krashennnikova O.V., Korokin V.Z. // Inorg. Mater. 2014. V. 50. P. 170. [Князев А.В., Крашенинникова О.В., Корокин В.З. // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. С. 188.] <https://doi.org/10.1134/S0020168514020083>
8. Lomanova N.A., Morozov M.I., Ugolkov V.L. et al. // Inorg. Mater. 2006. V. 42. № 2. P. 189. [Ломанова Н.А., Морозов М.И., Уголков В.Л. и др. // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 2. С. 225.] <https://doi.org/10.1134/S0020168506020142>
9. Lomanova N.A., Gusarov V.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. P. 616. [Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. С. 661.] <https://doi.org/10.1134/S0036023611040188>
10. Meera A.V., Ganesan Rajesh, Gnanasekaran T. // J. Alloys Compd. 2019. V. 790. P. 1108. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.205>
11. Selbach S.M., Einarsrud M.-A., Grande T. // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 1. P. 169. <https://doi.org/10.1021/cm802607p>
12. Akbashev A.R., Kaul A.R. // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. P. 1159. [Акбашев А.Р., Кауль А.Р. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 12. С. 1211.] <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n12ABEH004239>
13. Haumont R., Saint-Martin R., Byl C. // Phase Transitions. 2008. V. 81. P. 881. <https://doi.org/10.1080/01411590802328642>
14. Morozov M.I., Gusarov V.V. // Inorg. Mater. 2002. V. 38. № 7. P. 723. [Морозов М.И., Гусаров В.В. // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 7. С. 867.] <https://doi.org/10.1023/A:1016252727831>
15. Chen Zhi-hui, Qiu Jun-fu, Liu Cheng et al. // Ceram. Int. 2010. V. 36. P. 241. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.07.022>
16. Chen Zh., Yu Y., Hu J. et al. // J. Ceram. Soc. Jpn. 2009. V. 117. № 3. P. 264. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.117.264>
17. Kan Y., Wang P., Li Y. et al. // Mater. Lett. 2002. V. 56. P. 910. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00636-5](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00636-5)
18. Zhang F., Karaki T., Adachi M. // Jpn. J. Appl. Phys. 2006. V. 45. № 9B. P. 7385. <https://doi.org/10.1143/JJAP.45.7385>
19. García-Guaderrama M., Fuentes-Cobas L., Montero-Cabrera M.E. et al. // Integrated Ferroelectrics. 2005. V. 71. № 1. P. 233. <https://doi.org/10.1080/10584580590965401>
20. Sun S., Wang W., Xu H. et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 17835. <https://doi.org/10.1021/jp807379c>
21. Hailili R., Wang Zh.-Q., Xu M. et al. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 21275. <https://doi.org/10.1039/c7ta06618j>
22. Zhang H., Ke H., Ying P. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2018. V. 85. P. 132. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4530-9>
23. Thomazinia D., Gelfuso M.V., Eiras J.A. // Powder Technol. 2012. V. 222. P. 139. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.02.021>
24. Li X., Ju Zh., Li F. et al. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 13366. <https://doi.org/10.1039/c4ta01799d>
25. Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Ugolkov V.A. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. № 6. P. 831. [Ломанова Н.А., Томкович М.В., Уголков В.Л. и др. // Журн. прикладной химии. 2017. Т. 90. № 6. С. 673.] <https://doi.org/10.1134/S1070427217060015>
26. Lomanova N.A., Gusarov V.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 10. P. 1541. [Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 10. С. 1634.] <https://doi.org/10.1134/S0036023610100086>
27. Mazurek M., Jartych E. // Nukleonika. 2017. V. 62. № 2. P. 153. <https://doi.org/10.1515/nuka-2017-0023>
28. Paneva D., Dimitrov M., Velinov N. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2010. V. 217. P. 012043. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/217/1/012043>
29. Lomanova N.A., Semenov V.G., Panchuk V.V. et al. // J. Alloys Compd. 2012. V. 528. P. 103. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.03.040>
30. Prajapat D., Sagdeo A., Raghavendra Reddy V. // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 15. P. 19093. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.154>
31. Jartych E., Pikula T., Mazurek M. et al. // J. Magn. Mater. 2013. V. 342. P. 27. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.04.046>

32. *Saha J., Jana Y.M., Mukherjee G.D. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 240. № 15. P. 122286. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122286>
33. *Albadi Y., Sirotkin A.A., Semenov V.G. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 1290. <https://doi.org/10.1016/s11172-020-2900-x>
34. *Martinson K.D., Ivanov V.A., Chebanenko M.I. et al.* // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2019. V. 10. № 6. P. 694. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-6-694-700>
35. *Pikula T., Malesa B., Oleszak D. et al.* // Solid State Commun. 2016. V. 246. P. 47. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.08.001>
36. *Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P. et al.* // Chem. Eng. Process. — Process Intensif. 2019. V.143. P. 107598 <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107598>
37. *Koval V., Shi Y., Skorvanek I. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 8466. <https://doi.org/10.1039/D0TC01443E>
38. *Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I. et al.* // Thermochim. Acta. 2020. V. 685. P. 178531. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178531>
39. *Kargin Yu.F., Ivicheva S.N., Volkov V.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 5. P. 619. [Каргин Ю.Ф., Ивичева С.Н., Волков В.В. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 5. С. 691.] <https://doi.org/10.1134/S0036023615050083>
40. *Risold D., Hallstedt B., Gauckler L.J. et al.* // JPE. 1995. V. 16. P. 223. <https://doi.org/10.1007/BF02667306>
41. *Gusarov V.V., Suvorov S.A.* // J. Appl. Chem. 1990. V. 63. № 8. P. 1560.
42. *Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V. et al.* // J. Nanopart. Res. 2018. V. 20. № 17. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4125-6>
43. *Matin M.A., Rhaman M.M., Hossain M.N. et al.* // Trans. Electr. Electron. Mater. 2019. V. 20. P. 485. <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00140-8>
44. *Egorysheva A.V., Kuvshinova T.B., Volodin V.D. et al.* // Inorg. Mater. 2013. V. 49. № 3. P. 310. [Егорышева А.В., Кувшинова Т.В., Володин В.Д. и др. // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 3. С. 316.] <https://doi.org/10.1134/S0020168513030035>
45. *Dmitriev A.V., Vladimirova E.V., Kandaurov M.V. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 777. № 10. P. 586. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.387>
46. *Proskurina O.V., Tomkovich M.V., Vachina A.K. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. № 11. P. 2507. [Проскурина О.В., Томкович М.В., Вачина А.К. и др. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. № 11. P. 1761.] <https://doi.org/10.1134/S1070363217110019>
47. *Proskurina O.V., Nogovitsin I.V., Il'ina T.S. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. P. 2139. [Проскурина О.В., Ноговицын И.В., Ильина Т.С. и др. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 10. С. 1699.] <https://doi.org/10.1134/S1070363218100183>