

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.02:54.05

### ФАЗЫ АУРИВИЛЛИУСА $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ : СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА (ОБЗОР)

© 2022 г. Н. А. Ломанова\*

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

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

Поступила в редакцию 29.10.2021 г.

После доработки 08.11.2021 г.

Принята к публикации 12.11.2021 г.

Рассмотрены особенности синтеза, строения и свойств слоистых перовскитоподобных соединений, относящихся к семейству фаз Ауривиллиуса системы  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – $\text{BiFeO}_3$ . В ряду обсуждаемых вопросов основное внимание уделяется анализу связи распределения катионов в структуре с механизмом образования, устойчивостью и функциональными характеристиками материалов на их основе.

**Ключевые слова:** перовскиты, наночастицы, механизм образования, намагниченность, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X22060150

#### ВВЕДЕНИЕ

Поиску и дизайну новых материалов со структурой фаз Ауривиллиуса ежегодно посвящается большое число работ [1–16], так как вещества, обладающие одновременно сегнетоэлектрическим и магнитным упорядочением, оптическими, пьезоэлектрическими и каталитическими свойствами, являются одними из самых востребованных объектов в современной технике. С практической точки зрения такие материалы перспективны для устройств обработки и хранения информации, различных сенсорных, микроволновых систем и фотоники [1]. Поиск новых возможностей для управления их функциональными свойствами является актуальной задачей современного материаловедения.

В системе  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – $\text{BiFeO}_3$  реализуются соединения со слоистой перовскитоподобной структурой типа фаз Ауривиллиуса [17–19], общая формула которых обычно представляется в виде  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ . Материалы на их основе привлекают большое внимание исследователей в связи с сегнетоэлектрическим и ферромагнитным поведением выше комнатной температуры [5, 10, 20]. Их нецентросимметричная структура [11] и неоднородное распределение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  по структурно-неэквивалентным позициям перовскитоподобного блока [5, 9, 16, 21–23], сопровождающиеся сложным характером локального взаимодействия катионов [6], играют важную роль в формировании функционального отклика материалов на их основе.

В настоящем обзоре рассмотрены корреляции между составом, строением, методом получения

и функциональными характеристиками материалов на основе фаз Ауривиллиуса. Приведенная 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 слоистых перовскитоподобных мультиферроиков.

#### Строение соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$

Впервые структуру соединений  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  и некоторые их свойства исследовал шведский химик Б. Ауривиллиус<sup>1</sup> в 1949–1953 гг. [17–

<sup>1</sup> Шведский химик Б. Ауривиллиус (Bengt Aurivillius) родился 4 декабря 1918 г. в семье ученых в городе Линчёпинг (Linköping). В 1949 г. Б. Ауривиллиус сделал несколько открытий в области химии оксидных соединений, основным из которых являлось получение слоистых фаз с перовскитоподобной структурой, названных его именем. В 1951 г. он получил степень PhD в Стокгольмском университете за диссертацию по теме “Рентгенографическое исследование флюорида висмута и смешанных оксидов трехвалентного висмута”. Затем он работал в должности адъюнкт-профессора физической химии в том же университете, а в 1965–1983 гг. являлся профессором неорганической химии в Университете Лунда. В 60-х гг. Б. Ауривиллиус активно развивал кристаллографические исследования в Швеции совместно со своей супругой Karin Aurivillius (1920–1982 гг.), которая была химиком-кристаллографом Лундского университета. Б. Ауривиллиус умер 2 мая 1994 г. в ассамблее St. Peters Klosters района Мальмёхус (Malmöhus) в Швеции. Следует отметить, что родители Б. Ауривиллиуса были учеными-зоологами, а дед, профессор Christopher Aurivillius, — энтомологом, хорошо известным своими научными трудами об исследованиях бабочек (*Aurivillius arata*), ос и жуков. Род Aurivillius имеет длинные исторические корни и включает профессоров и ученых-богословов (Magnus Aurivillius), востоковедов и литераторов (Carl Aurivillius).

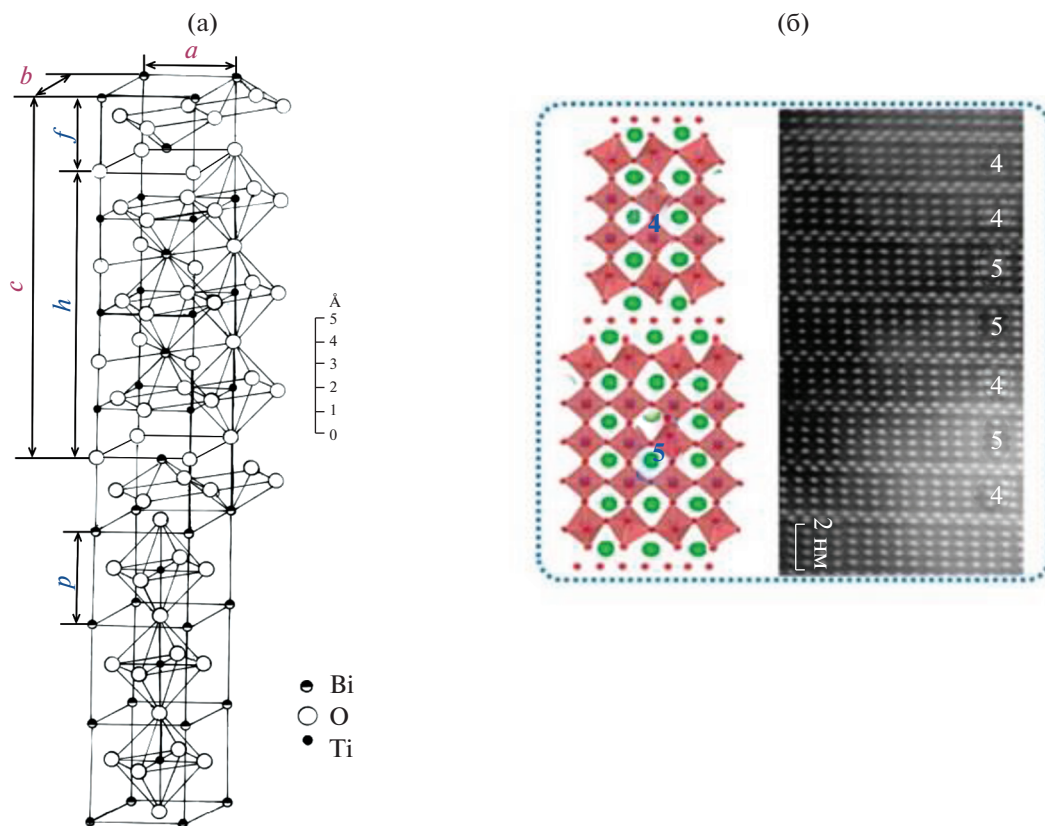


Рис. 1. Элементарная ячейка  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $m = 3$ ) (а) [25], пример переменнo-слоистой структуры  $\text{Bi}_{11}\text{Fe}_3\text{Ti}_6\text{O}_{33}$  ( $m = 4.5$ ) из работы [1] (б).

19]. При комнатной температуре фазы Ауривиллиуса имеют ромбическую сингонию [17]. Их элементарная ячейка представляет собой комбинацию флюоритоподобных слоев  $\{(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}\}_\infty$  с перовскитоподобными блоками  $\{(\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+1})^{2-}\}_\infty$  (рис. 1а).

Средняя толщина перовскитоподобного блока  $h_p$  может быть рассчитана как

$$h_p = pm, \quad (1)$$

где  $p$  – толщина перовскитоподобного монослоя,  $m$  – число перовскитоподобных слоев.

Интересной структурной особенностью соединений  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  является тот факт, что величина  $m$  может быть целой или дробной. Дробные значения  $m$  соответствуют структурам, в которых чередуются перовскитоподобные блоки с различным числом слоев  $m_i$  [1, 24–26]. Например, в элементарной ячейке  $\text{Bi}_{11}\text{Fe}_3\text{Ti}_6\text{O}_{33}$  чередуются перовскитоподобные блоки с числом слоев  $m_1 = 4$  и  $m_2 = 5$ , следовательно, число слоев в его элементарной ячейке составляет  $m = (m_1 + m_2)/2 = 4.5$ . Чередование перовскитоподобных блоков разной толщины может быть регулярным и хаотичным (рис. 1б). В работе [27] показано, что на-

правленным изменением порядка чередования слоев в перовскитоподобном блоке можно изменить функциональный отклик фаз Ауривиллиуса.

В структуре фаз Ауривиллиуса флюоритоподобный и перовскитоподобный слой имеют среднюю толщину  $f \sim 0.408$  нм и  $p \sim 0.411$  нм соответственно [25]. По данным работы [28], трансляционная ширина флюоритоподобного слоя (параметр  $a$ ) составляет  $\sim 0.38$  нм. Параметры элементарной ячейки некоторых известных соединений  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  приведены в табл. 1.

Поскольку соединения  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $m = 3$ ) и  $\text{BiFeO}_3$  ( $m = \infty$ ) являются крайними компонентами гомологического ряда  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ , структуру фаз Ауривиллиуса в работах [1, 21, 25, 29–31] предлагается рассматривать как переходную между ними (рис. 2). В работах [21, 23, 25, 29–34] описан ряд общих тенденций, характеризующих приближение структурных и физико-химических характеристик многослойных фаз Ауривиллиуса к соответствующим характеристикам ортоферрита висмута. В частности, в работе [25] приведена зависимость площади грани элементарной ячейки ( $S = a \cdot b$ ) от величины  $m$  (рис. 3). Из рисунка видно, что величина  $S$  приближается к соответствующим параметрам элементарной ячейки

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

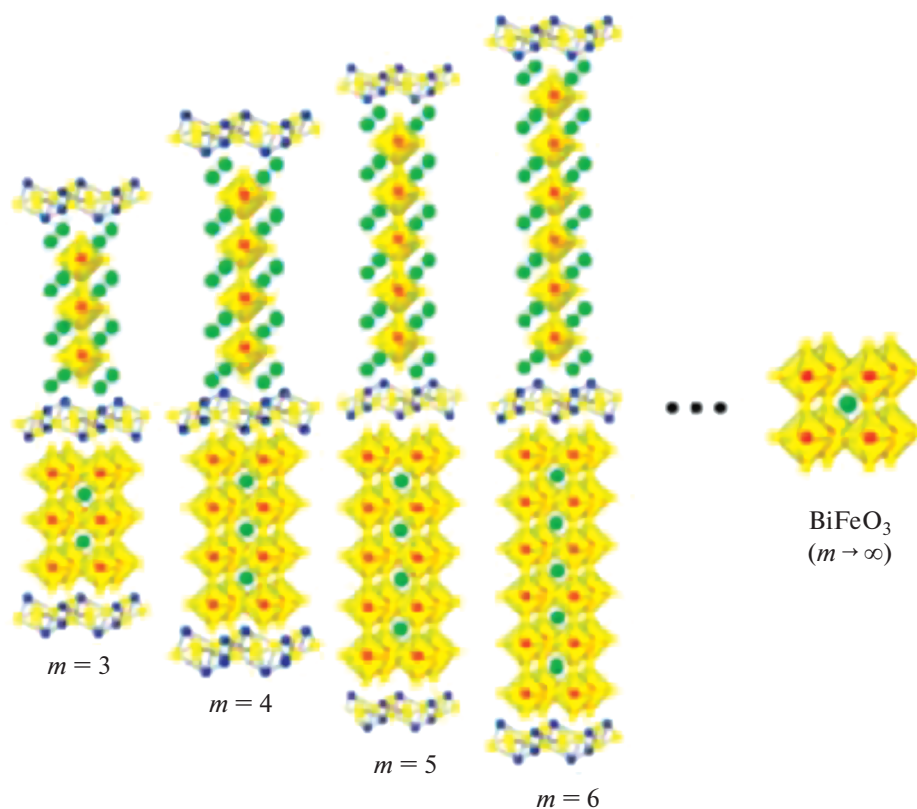
Формула	<i>m</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>Z</i>	Пр. гр.	Сингония	Источник
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	3	3.86	3.86	33.29	1	<i>I4/mmm</i>	Тетр.	[41]
		5.45	5.4	32.8	4	<i>B2cb</i>	Ромб.	[43]
$\text{Bi}_9\text{Ti}_6\text{FeO}_{27}$	3.5	5.39	5.47	37.1	2	<i>Cmm2</i>	Ромб.	[1]
$\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	4	5.47	5.44	41.19	—	<i>A21am</i>	Ромб.	[4]
		5.44	5.43	41.25	4	—	Ромб.	[24]
		5.43	5.47	41.15	—	<i>Fmm2</i>	Тетр.	[26]
		5.45	5.45	41.31	—	—	Ромб.	[57]
$\text{Bi}_{11}\text{Fe}_3\text{Ti}_6\text{O}_{33}$	4.5	5.47	5.46	46.4	—	—	Ромб.	[24]
		5.40	5.47	45.4	—	—	—	[26]
$\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$	5	5.46	5.45	49.57	—	<i>F2mm</i>	Ромб.	[24]
		5.44	5.43	49.27	—	—	—	[25]
		5.49	5.50	50.18	—	—	—	[57]
$\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$	5.5	5.45	5.46	53.4	—	—	Ромб.	[25]
		4.9	5.5	50.2	—	<i>Cmm2</i>	—	[56]
$\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$	6	5.47	5.49	57.6	—	<i>Fmm2</i>	Ромб.	[24]
		5.39	5.5	57.6	—	—	—	[26]
		5.49	5.48	57.6	—	<i>Fmm2</i>	—	[56]
$\text{Bi}_8\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$	7	5.47	5.48	65.43	—	—	Ромб.	[25]
$\text{Bi}_9\text{Fe}_5\text{Ti}_3\text{O}_{27}$	8	5.50	5.61	76.4	—	—	—	[57]
$\text{Bi}_{10}\text{Fe}_6\text{Ti}_3\text{O}_{30}$	9	5.87	5.79	83.9	—	<i>B2cb</i>	Ромб.	[9]
		5.90	5.80	82.0	—	<i>Cmm2</i>	—	[16]

$\text{BiFeO}_3$  при значениях  $m \sim 12-13$ . Однако существование соединений  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  с  $m > 9$  экспериментально не подтверждено ни в работе [25], ни в работах [3, 29–32]. Авторы работы [2] сообщают о получении тонких пленок фазы Ауривиллиуса с номинальным значением  $m = 10$ , но реальный состав их материала соответствует  $m \sim 9.4$ . Различие между теоретически возможным и реальным предельным значением  $m$  свидетельствует о необходимости уточнения структурных и физико-химических факторов, влияющих на устойчивость этих соединений.

В ряде исследований предполагается, что увеличение  $m$  может приводить к нарушению упорядоченности чередования слоев в перовскитоподобном блоке, что приводит к уменьшению устойчивости фаз Ауривиллиуса [1]. В то же время в работе [9] на основании данных сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (НАДААФ/STEM) показано, что соединение  $\text{Bi}_{10}\text{Fe}_6\text{Ti}_3\text{O}_{30}$  ( $m = 9$ ) обладает строго периодической структурой. Анализ характера распределения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  в структуре  $\text{Bi}_{10}\text{Fe}_6\text{Ti}_3\text{O}_{30}$ , приведенный в работе [9] на основании данных спектроскопии электронных потерь энергии (EELS), показал, что ионы титана предпочтительнее заселяют позиции во внешних слоях пе-

ровскитоподобного блока, в то время как ионы железа располагаются во внешних слоях. В работах [8, 12, 21, 22, 31] анализ этого распределения выполнен на основании данных мессбауэровской спектроскопии и установлено, что в малослойных соединениях  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  ( $m < 5$ ) ионы железа локализуются преимущественно во внутренних позициях перовскитоподобного блока, а ионы титана – в его внешних позициях. Согласно [21, 22, 31], степень упорядоченности распределения ионов железа уменьшается с увеличением  $m$ , и при  $m \geq 7$  распределение становится близким к однородному (рис. 4а). В работе [30] это объясняется выравниванием степени ионности связи Fe–O в структурно-неэквивалентных позициях перовскитоподобного блока при повышении числа слоев в нем до  $m = 8-9$ . И хотя данные работ [9] и [21, 31] несколько отличаются, они получены разными методами и в целом дополняют друг друга.

Авторы [12] связывают функциональные характеристики поликристаллического материала на основе соединения  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  ( $m = 4$ ) с характером распределения катионов в его структуре, в частности, возникновение магнитоэлектрического эффекта объясняют различными вариантами кластеризации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в перовскитоподоб-



**Рис. 2.** Прототип структуры соединений  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  (а) в зависимости от количества слоев (примеры каждого случая:  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $m = 3$ ),  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  ( $m = 4$ ),  $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$  ( $m = 5$ ),  $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$  ( $m = 6$ ) и  $\text{BiFeO}_3$  ( $m \rightarrow \infty$ )) из работы [1].

ном блоке. Как показано в [21, 30, 31], резкие изменения симметрии окружения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в структуре фаз Ауривиллиуса (рис. 4б) коррелируют с изменением их структурных параметров при  $m \sim 5$ . В частности, приведенная в работе [31] зависимость толщины перовскитоподобного монослоя  $h_p$  от  $m$  (рис. 4в) отклоняется в этой области составов от линейной и показывает, что величина  $h_p$  многослойных соединений приближается к параметрам элементарной ячейки  $\text{BiFeO}_3$ . Следует отметить, что во многих работах, например в [6, 12, 20], тип распределения катионов в структуре фаз Ауривиллиуса рассматривается как однородный и его возможное влияние на их функциональные свойства не учитывается.

В работах [12, 16, 21, 22, 30–32, 35, 36] проанализирована связь характера распределения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  в структуре фаз Ауривиллиуса с их устойчивостью. В частности, установлено, что при  $m \sim 5$  тип этого распределения изменяется, а в области чисто случайного распределения ( $m = 8–9$ ) устойчивость фаз Ауривиллиуса резко понижается (рис. 5).

#### Синтез соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$

Фазовые равновесия в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$  в области существования фаз Ауривиллиуса впервые рассмотрены в работе [32], где приведена диаграмма состояния разреза  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{—BiFeO}_3$  (рис. 6). В настоящее время известно, что гомологический ряд  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  имеет конечный набор компонентов, но точное их количество является предметом дискуссий. Несомненной является перспективность поиска в этой системе новых фаз Ауривиллиуса, особенно это касается поиска и дизайна переменнo-слоиных структур [23, 27, 33].

Диаграмма состояния, представленная на рис. 5, демонстрирует ряд особенностей частного разреза  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{—BiFeO}_3$ , важной из которых является слабое различие значений температур солидуса и ликвидуса фаз Ауривиллиуса с  $m \geq 5$ , характерное для состояния системы, близкого к безразличному равновесию [37]. Эта необычная особенность коррелирует с описанными выше структурными изменениями соединений  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  (рис. 4в). Резкое понижение

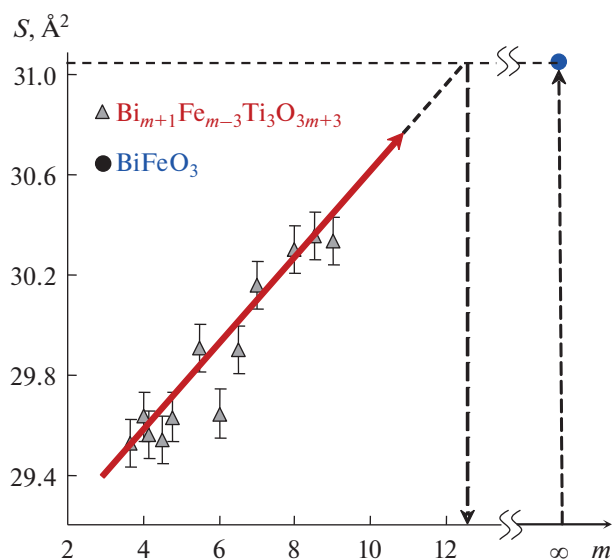


Рис. 3. Зависимость площади ( $S$ ) грани, перпендикулярной оси  $c$ , от числа перовскитоподобных слоев  $m$  из работы [25].

температуры перитектического разложения соединений  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  при  $m > 5$  авторы [32] связывают с термической неустойчивостью перовскитоподобного  $\text{BiFeO}_3$  в рассматриваемой температурной области [38–40], содержание которого в составах с  $m > 5$  составляет  $>70$  мол. %.

Имеющиеся на сегодняшний день данные по синтезу фаз Ауривиллиуса свидетельствуют о том, что однофазные материалы на основе соединений с  $m \leq 5$  успешно могут быть получены большинством методов [41–55], а в материалах на основе многослойных фаз ( $m = 8–9$ ) могут присутствовать следовые количества примесных компонентов [8, 25, 26, 36]. Однофазный продукт на их основе сложно получить как высокотемпературным методом твердофазного синтеза [1, 5, 13, 16, 22, 26], так и методами “мягкой химии” [36, 56], что объясняется возможностью формирования в зоне реакции многокомпонентной смеси из фаз различных структурных типов, реализующихся в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{–Fe}_2\text{O}_3\text{–TiO}_2$ . Как правило, ими являются соединения  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (муллитоподобная структура) и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (силленитоподобная структура).

Примерно с 60-х годов XX в. большое количество публикаций посвящается технологии материалов на основе соединений  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  и их свойствам, например:  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $m = 3$ ) [10, 13, 25, 32, 41–52],  $\text{Bi}_9\text{Ti}_6\text{FeO}_{27}$  ( $m = 3.5$ ) [1, 53, 57],  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  ( $m = 4$ ) [1–8, 11, 12, 20–22, 30–32, 54, 55],  $\text{Bi}_{11}\text{Fe}_3\text{Ti}_6\text{O}_{33}$  ( $m = 4.5$ ) [1, 24–27],  $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$  ( $m = 5$ ) [1, 3, 5, 8, 25, 26, 30–32, 34, 36],  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$  ( $m = 5.5$ ) [1, 25, 30–32, 58, 59],

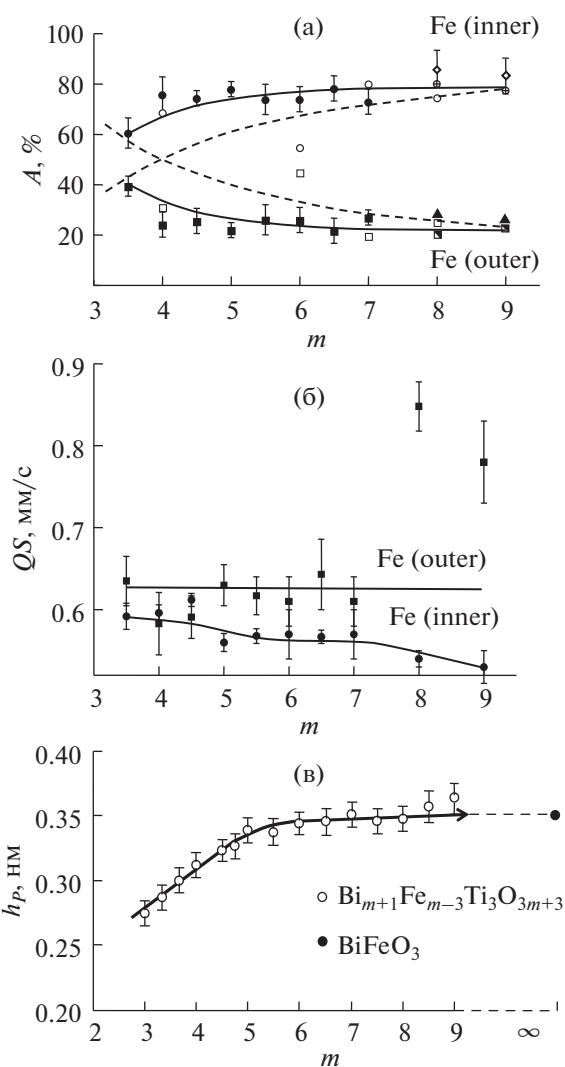


Рис. 4. Распределение  $\text{Fe}^{3+}$  по позициям  $B(1)$  и  $B(2)$  в структуре соединений  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  в зависимости от  $m$ . Пунктирная линия – расчетные данные для случая неупорядоченного распределения (а) [21]. Зависимость квадрупольного расщепления соединений  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  от  $m$  (б) [21]. Зависимость толщины слоя  $h_p$  в перовскитоподобном блоке от  $m$  (в) [31].

$\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$  ( $m = 6$ ) [14, 25, 26, 29–32, 35, 36, 38, 58–64],  $\text{Bi}_8\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$  ( $m = 7$ ) [1, 5, 21–25, 30–32, 65],  $\text{Bi}_9\text{Ti}_3\text{Fe}_5\text{O}_{27}$  ( $m = 8$ ) [1, 5, 21–23, 25, 29, 35, 36, 57],  $\text{Bi}_{10}\text{Fe}_6\text{Ti}_3\text{O}_{30}$  ( $m = 9$ ) [1, 9, 16, 25, 30–32, 36]. Одной из первых работ, где описан синтез фаз Ауривиллиуса, была, по-видимому, работа [57], в которой сообщается о получении соединений  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  ( $m = 4$ ),  $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$  ( $m = 5$ ) и  $\text{Bi}_9\text{Ti}_3\text{Fe}_5\text{O}_{27}$  ( $m = 8$ ). Возможность существования перовскитоподобных слоистых оксидов со сложным чередованием слоев в структуре предсказывалась в ранних работах [42, 57]. Затем в

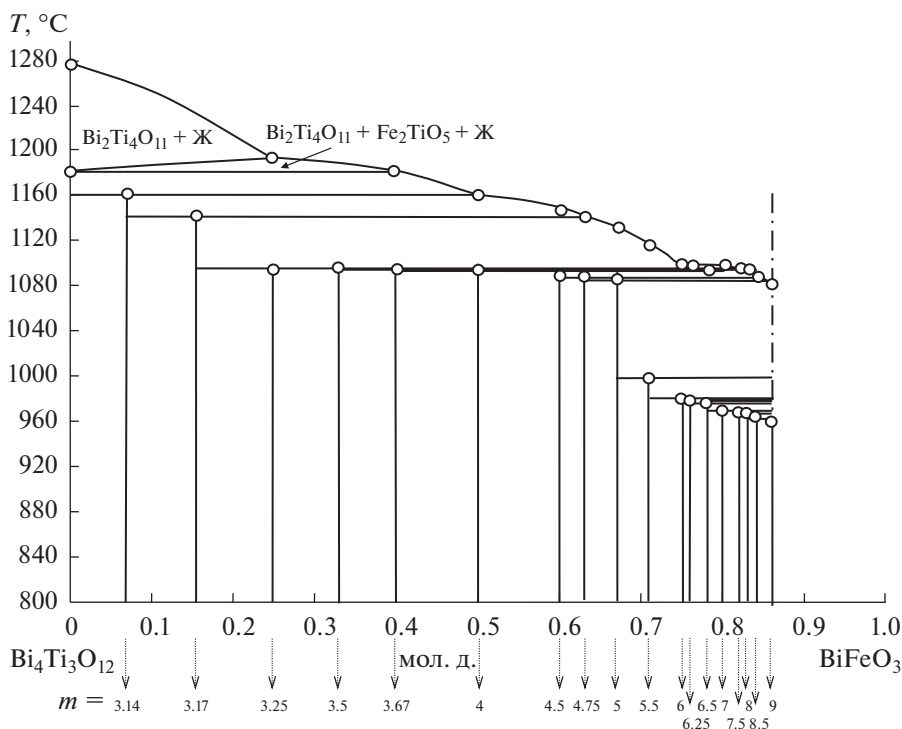


Рис. 5. Диаграмма фазовых состояний в разрезе  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – $\text{BiFeO}_3$  в области концентраций 0–0.86 мол. д.  $\text{BiFeO}_3$  из работы [32].

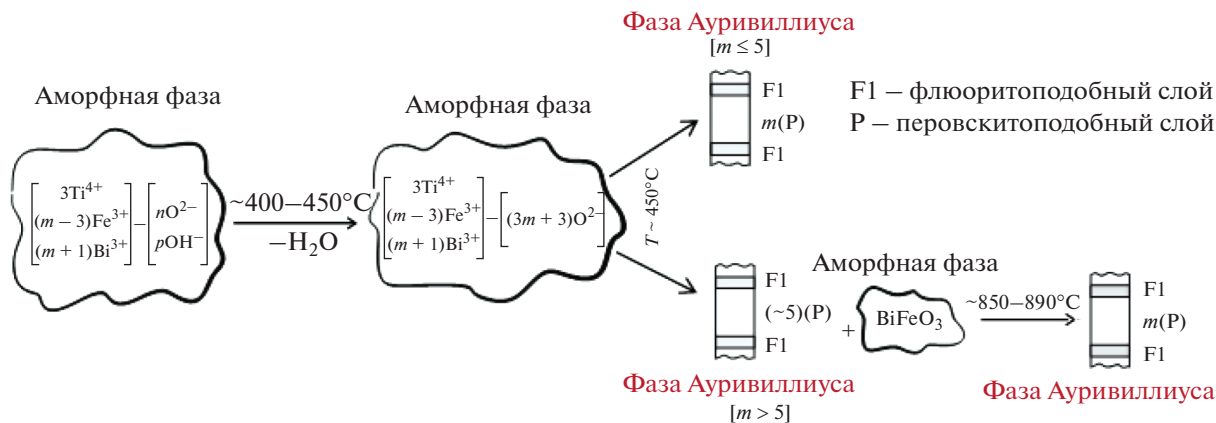


Рис. 6. Схема процесса формирования наночастиц  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ , приведенная в работе [36].

более поздней работе [26] гомологический ряд  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  был расширен соединениями  $\text{Bi}_{11}\text{Fe}_3\text{Ti}_6\text{O}_{33}$  ( $m = 4.5$ ) и  $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$  ( $m = 6$ ), и дальнейшие исследования [30–32] подтвердили возможность получения новых фаз Ауривиллиуса в системе  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – $\text{BiFeO}_3$ .

Авторы работ [22, 25, 26, 32, 51, 60] описывают особенности твердофазной реакции образования

поликристаллических материалов на основе соединений  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ . Сообщается, что данная реакция протекает через серию фазовых трансформаций с постепенным увеличением координационного числа атома висмута. В частности, как показано в работе [51], формирование трехслойной слоистой структуры  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  происходит по следующей схеме:



$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	→	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	→	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
Структура моноклинная (пр. гр. $P21c$ ), нерегулярная, с двумя неэквивалентными позициями атомов Bi с искаженной октаэдрической координацией: каждый атом Bi имеет ближайший соседний атом Bi на расстоянии $3.63 \text{ \AA}$ и пять координированных атомов кислорода (КЧ = 5) на расстояния $2.2\text{--}2.6 \text{ \AA}$ [66].		Структура кубическая (пр. гр. $I23$ ), каркас состоит из октаэдров $\text{BiO}_5\text{E}$ с базисным составом $(\text{Bi}_{24}\text{O}_{39})^{8-}$ . Каждый ион Bi координирован семью атомами кислорода (КЧ = 7) на разных расстояниях, образуя нерегулярный многогранник. Атомы Ti окружены четырьмя атомами кислорода, находящимися на одинаковом расстоянии и образующими идеальный тетраэдр [67].		Структура ромбическая [41, 43]. В перовскитоподобных слоях атом Bi координирован двенадцатью атомами кислорода (КЧ = 12).

Как установлено в работах [26, 49, 52, 58], для активации твердофазного взаимодействия при формировании  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  необходимо увеличение массопереноса в реакционной системе вследствие плавления поверхностной двумерной неавтономной фазы ( $T_{m \text{ surf}} \sim 600^\circ\text{C}$  [68]). Показано, что для данного процесса характерно наличие не только реконструктивных, но и транспортных процессов. В работах [16, 26, 60] установлено, что синтез макрокристаллических материалов на основе многослойных фаз Ауривиллиуса ( $m > 5$ ) на начальном этапе фазообразования сопровождается формированием соединений с меньшим значением  $m$ , т.е. отличающихся по стехиометрии и/или по упорядоченности в чередовании перовскитоподобных слоев от конечной фазы. Данная особенность воспроизводится и при получении наночастиц  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  независимо от выбранной технологии их синтеза [36, 56].

Обобщение основных методик синтеза нанокристаллических материалов на основе некоторых соединений гомологического ряда  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  представлено в обзоре [1]. Распространенными методами являются такие, как термическое разложение композиции, полученной соосаждением из растворов солей [36, 55, 69, 70], золь-гель [71, 72] и гидротермальный [54, 73, 74] методы. В работе [55] описан процесс формирования  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  золь-гель методом и показано, что образование целевого продукта начинается около  $600^\circ\text{C}$ , а в работах [36, 52, 59] сообщается, что образование нанокристаллов  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  в процессе термообработки смеси соосажденных гидроксидов начинается около  $450^\circ\text{C}$ . Данные температуры коррелируют с температурой плавления поверхностной (двумерной неавтономной) фазы на основе оксида висмута  $T_{m \text{ surf}}$  [36, 66].

Как показано в работе [36], синтез нанокристаллов  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  с  $m \leq 5$  является одностадийным. Синтез многослойных нанокристаллов фаз Ауривиллиуса является более слож-

ной технологической задачей, что связано как с затрудненностью процесса перекристаллизации многослойных соединений из-за уменьшения скорости диффузии, так и с необходимостью перераспределения катионов в структуре до установления внутрикристаллического равновесия. При этом на начальном этапе синтеза этих материалов, независимо от их состава, формируется структура с  $m \sim 5$  и аморфный  $\text{BiFeO}_3$ , а завершение формирования целевого продукта происходит после высокотемпературной обработки при температурах  $850\text{--}890^\circ\text{C}$ . Авторы работы [36] объясняют данное различие результатами мессбауэровской спектроскопии, показавшими перераспределение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в структуре  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  с  $m \leq 5$  и  $m > 5$  на разных стадиях синтеза. При этом отмечается, что в зависимости от выбранной технологии распределение катионов в структуре фаз Ауривиллиуса может отличаться. Схематически данный процесс представлен на рис. 6.

Следует отметить, что целесообразность проведения мессбауэровского исследования состояния ионов железа на разных стадиях синтеза материалов на основе сложных перовскитоподобных оксидов для определения механизма их образования отмечается многими исследователями, в частности, в работах [12, 16, 22, 75–84].

В работе [56] показано, что при получении нанокристаллов фаз Ауривиллиуса  $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$  ( $m = 6$ ) в гидротермальных условиях фазообразование идет через серию промежуточных соединений с  $m < 6$  и побочных продуктов, имеющих при этом существенные различия в морфологии частиц. В работе [60] также отмечалась поэтапность формирования этого соединения при синтезе методом твердофазных химических реакций. Поскольку фазообразование при синтезе нано- и макрочастиц многослойных фаз Ауривиллиуса [36, 59, 60] происходит аналогичным образом, это указывает на более выраженное влияние на него

**Таблица 2.** Условия синтеза и характеристики нанокристаллов  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ 

Соединение	$m$	Примесные фазы	Метод синтеза	$T_0^*$ , °C	$T_{\text{synth}}^{**}$ , °C; $\tau$ , ч	$d^{***}$ , нм	Форма частиц	Ссылка	
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	3	—	Соосаждение	450	450; 10/800; 1	50/124	Сфера	[52]	
		$\text{Bi}_2\text{O}_3$	Соосаждение	600	750; 2	20	Сфера	[85]	
		—	Гидротерм.	100	180; 48	>100	Сфера	[74]	
		$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	Соосаждение	470	650; 1	~100	Сфера	[86]	
$\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	4	—	Соосаждение	450	890; 1	>100	Сфера	[36]	
		—	Гидротерм.	180	900	>100	Сфера	[54]	
		$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	Золь-гель	500	180; 72	160; 15	>100	“Цветок”	[55]
$\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$	5	—	Соосаждение	450	890; 1	>100	Сфера	[36]	
$\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$	5.5	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	Соосаждение	450	850; 1	>100	Сфера	[59]	
$\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$	6	ф. Ауривиллиуса с $m < 6$ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	Соосаждение	460	850; 1	86	Сфера	[36]	
		$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$	Гидротерм.	200	200; 48	>100	Шельф	[56]	
$\text{Bi}_8\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$	7	ф. Ауривиллиуса с $m < 6$ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	Соосаждение	460	850; 1	80	Сфера	[36]	
$\text{Bi}_9\text{Fe}_5\text{Ti}_3\text{O}_{27}$	8	ф Ауривиллиуса с $m < 6$ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	Соосаждение	460	850; 1	75	Сфера	[36]	
$\text{Bi}_{10}\text{Fe}_6\text{Ti}_3\text{O}_{30}$	9	ф. Ауривиллиуса с $m < 6$ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	Соосаждение	460	850; 1	53	Сфера	[36]	

\*  $T_0$  – температура начала кристаллизации, \*\*  $T_{\text{synth}}$  – температура синтеза, \*\*\*  $d$  – размер кристаллитов целевого продукта.

состава этих соединений, а не выбранной технологии и размерных эффектов.

Технологические параметры синтеза нанокристаллов  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ , указанные в работах [15, 36, 52, 54–56, 74, 85, 86], обобщены в табл. 2, из которой видно, что гидротермальный синтез наиболее успешно позволяет синтезировать однофазные материалы на основе соединений с  $m < 5$  и практически не сопровождается появлением промежуточных продуктов, однако такие нанопорошки сильно агломерированы и размер частиц составляет >100 нм [74, 86]. Материалы, полученные методом соосаждения или золь-гель, имеют меньшие размеры нанокристаллов и в случае синтеза многослойных соединений ( $m \geq 5$ )

могут содержать примесные фазы в следовых количествах. При этом размер частиц конечного продукта меньше даже в том случае, когда финальная стадия термообработки проводилась при высокой температуре [36].

#### Свойства фаз Ауривиллиуса

Сегнетоэлектрические свойства фаз Ауривиллиуса были впервые обнаружены в 1959 г. ленинградскими учеными Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН Г.А. Смоленским, В.А. Исуповым и А.И. Аграновской [87, 88]. В последнее десятилетие установлено, что соедине-



ния  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  являются мультиферроиками [1, 2, 9, 16, 22].

Сегнетоэлектрические свойства монокристаллов титаната висмута  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $m = 3$ ) впервые измерены в 1963 г. [87, 89]. По данным [10],  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , как и  $\text{BiFeO}_3$ , является одним из самых перспективных безсвинцовых материалов для магнитной памяти (FeRAM), так как обладает высоким значением поляризации ( $P_s \sim 50$  мкКл/см<sup>2</sup>). В настоящее время титанат висмута  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  активно используется в различных оптических, каталитических и акустических системах [1].

Исследованию физических свойств нано- и макрочастиц фаз Ауривиллиуса ежегодно посвящается большое число работ, например, обзор [1] и ссылки в нем. Здесь нет возможности рассматривать их подробно, остановимся только на некоторых зависимостях свойств от состава материалов и, соответственно, содержания  $\text{BiFeO}_3$  в перовскитоподобном блоке.

Как установлено в работах [1, 3–5, 13, 16, 20, 25, 41, 42], соединения  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  претерпевают фазовый переход II рода (точка Кюри,  $T_C$ ) в высокотемпературной области (950–1070 К) с изменением симметрии от тетрагональной до ромбической или моноклинной. Зависимость величины  $T_C$  от числа слоев  $m$  в структуре  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ , построенная по данным [15, 16, 25, 41, 42], показана на рис. 7а. Видно, что  $T_C$  резко увеличивается при переходе от титаната висмута ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) к железосодержащим фазам Ауривиллиуса, затем уменьшается при  $m > 5$ , и далее зависимость  $T_C(m)$  фактически не меняется. В работе [42] показано, что стабилизирующую роль для слоистой структуры фаз Ауривиллиуса играют флюоритоподобные слои, и она уменьшается с ростом  $m$ .

В низкотемпературной области соединения  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  претерпевают переход в магнитоупорядоченное состояние ( $T_N = 22–360$  К) и величина  $T_N$  повышается с увеличением  $m$  [3, 5, 6, 8, 16, 23, 89] (рис. 7б). Как правило, эту температуру ассоциируют с точкой Нееля и объясняют ее увеличение повышением содержания  $\text{BiFeO}_3$  в структуре, который имеет  $T_N$  выше комнатной температуры (643 К [33, 89]).

В работах [15, 16, 65, 90–97] рассмотрены диэлектрические свойства соединений  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ . В частности, показано, что при  $m < 5$  энергия активации проводимости в объеме зерна  $E_g$  поликристаллических материалов имеет выраженную зависимость от состава (рис. 8), а при увеличении  $m > 5$  ее величина практически не меняется и близка к энергии активации проводимости тонких пленок  $\text{BiFeO}_3$  (0.84 эВ [91]). Поскольку данный результат согласуется с изменением характера распределения катионов в структуре [21, 31] и

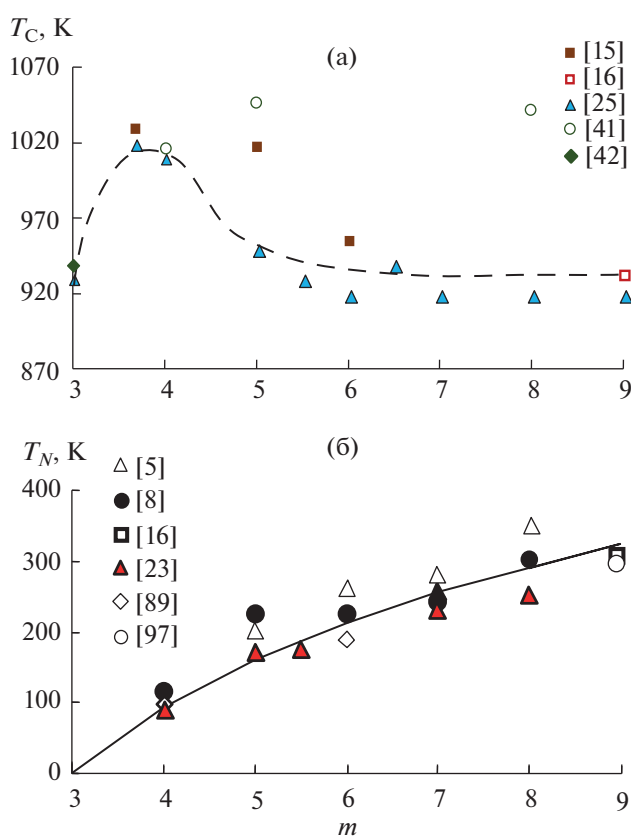


Рис. 7. Зависимость точки Кюри  $T_C$  соединений  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  от числа перовскитоподобных слоев  $m$ , построенная по данным работ [15, 16, 25, 41, 42] (а). Зависимость температуры магнитного перехода  $T_N$  от  $m$ , построенная по данным работ [5, 8, 16, 23, 89] (б).

понижением устойчивости фаз Ауривиллиуса [30, 32], в работе [93] высказано предположение о скачкообразном ослаблении связи между флюоритоподобным слоем и перовскитоподобным блоком в фазах Ауривиллиуса при значениях  $m \geq 5$ .

Исследования магнитных свойств соединений  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  представлены в работах [5, 6, 8, 9, 12, 16, 22–24, 65, 97, 98]. Несмотря на значительное количество экспериментального материала, характер магнитного поведения фаз Ауривиллиуса на сегодняшний день является предметом дискуссий, поскольку в настоящее время нет единой трактовки наблюдаемого магнитного отклика. Теоретических моделей намагниченности этих материалов сравнительно немного. В работе [6] на примере соединения  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  ( $m = 4$ ) описаны особенности локального магнитного взаимодействия ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 9). Элементарная ячейка  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ , приведенная на рис. 9, представлена совокупностью магнитных/немагнитных ионов  $\text{Fe}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ , и в ней, как показывают авторы работы [6], могут реализовываться следую-

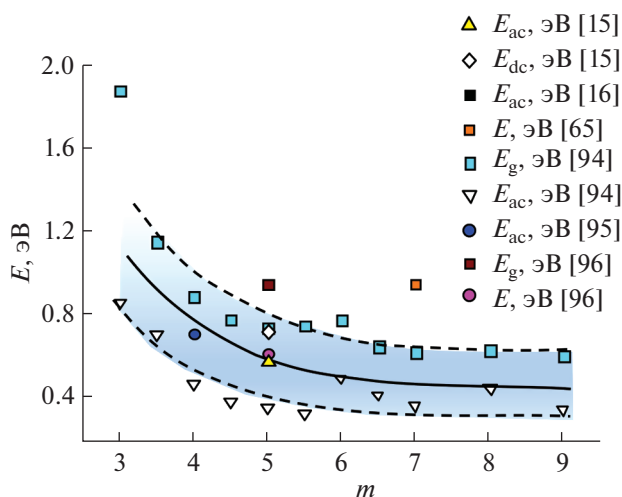


Рис. 8. Зависимость энергии активации проводимости  $E$  соединений  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  от числа перовскитоподобных слоев  $m$ , построенная по данным работ [15, 16, 65, 94–96].

щие типы антиферромагнитной связи:  $J_{\text{NN}}$  — между ближайшими ионами  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $J_{\text{NNN}}$  — между парой следующих ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , связи  $J_{\text{INTER}}$  — взаимодействие ионов  $\text{Fe}^{3+}$  через слой  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2-}$ . Развитие теоретических представлений о локальном взаимодействии магнитных катионов в структуре фаз Ауривиллиуса на примере полного гомологического ряда  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  и их сравнение с имеющимися экспериментальными данными представляется перспективным направлением.

В работе [12] показано, что кластеризация ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , находящихся в сильном антиферромагнитном взаимодействии, в перовскитоподобном блоке  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  локально имитирует поведение  $\text{BiFeO}_3$  и тем самым вызывает положительный магнитоэлектрический ответ в материале. На основании сопоставления данных о характере распределения катионов в структуре и магнитных характеристик  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  в работах [16, 23] показано, что нарушение строго парамагнитного поведения может объясняться появлением антиферромагнитных флуктуаций, локализованных внутри перовскитоподобных блоков.

Экспериментальные результаты работ [5, 8, 16, 22, 23] свидетельствуют об изменении магнитного поведения фаз при  $m > 5$ , т.е. в области составов, где изменяются характер распределения ионов железа в структуре, структурные параметры и устойчивость соединений  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ . В работе [23] установлено, что при  $m > 5$  реализуется антиферромагнитное обменное взаимодействие с возможным образованием слабого ферромагнетика. Как показано в [25], появление слабого ферромагнетизма в этих материалах может

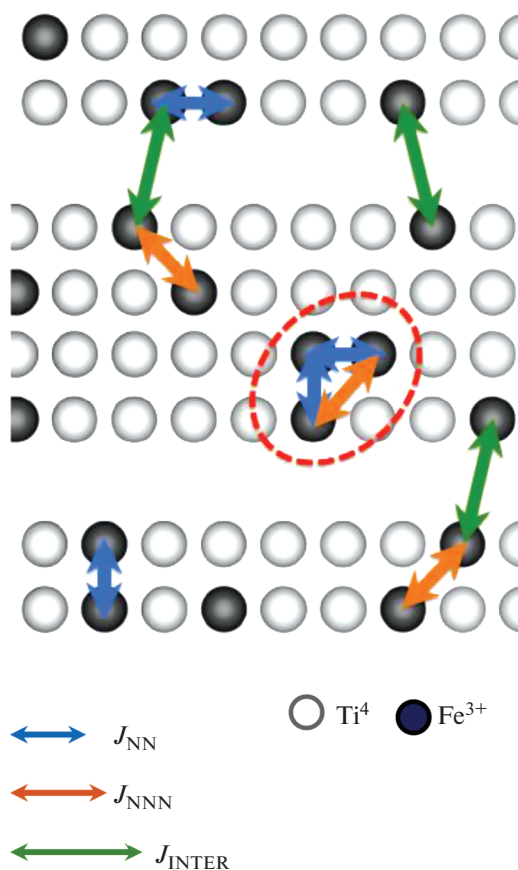


Рис. 9. Схема магнитного взаимодействия катионов железа в структуре соединения  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  с числом перовскитоподобных слоев  $m = 4$  из работы [6].

приводить к образованию стеклообразных магнитных состояний типа спиновое стекло из-за сосуществующих FM- и AFM-взаимодействий. В работе [98] сообщается, что в материалах на основе малослойных фаз Ауривиллиуса магнитокристаллическая анизотропия менее выражена.

Как показано выше, структура фаз Ауривиллиуса состоит из чередующихся висмут-кислородных и перовскитоподобных слоев, и обменное взаимодействие происходит между ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , разделенными слоем  $\{[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2-}\}$ , вдоль цепочки  $\text{Fe}-\text{O}-\text{Bi}-\text{O}-\text{O}-\text{Fe}$ . Природу магнитных явлений в работах [5, 9, 16] объясняют следующим образом. Поскольку пара магнитных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  разделена двумя анионами и угол в цепочке составляет  $180^\circ$ , происходящее “сверхобменное” взаимодействие намного слабее, чем в случае взаимодействия  $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$  [65]. По мере увеличения эффекта обменных взаимодействий при низких температурах магнитный момент этих материалов увеличивается. Помимо этого, ионы в цепочке  $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ , теоретически характеризующей антиферромагнитное взаимодействие, не могут рас-

полагаться под углом  $180^\circ$  из-за наклона октаэдра, который приводит к наклонному расположению спинов, вызывая тем самым слабый ферромагнетизм через антисимметричное взаимодействие Дзялошинского–Мория [9].

По данным [16, 21, 22], соединения  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  с  $4 < m < 7$  при комнатной температуре парамагнитны, а для  $m = 8-9$  возможно как парамагнитное, так и антиферромагнитное состояние. В работе [24] показано, что в многослойных фазах наблюдаются эффекты обменного смещения, спинового стекла, слабый ферромагнетизм. Технологически обусловленная возможность нахождения примесей, вакансий и дефектов в материалах на основе фаз Ауривиллиуса, особенно многослойных, зачастую влияет на сложность трактовки их функционального отклика, что показывает необходимость дальнейшего развития подходов к синтезу этих материалов и поиска новых физико-химических эффектов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре рассмотрены особенности синтеза, строения и физических свойств слоистых перовскитоподобных соединений  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  со структурой фаз Ауривиллиуса. При анализе литературных данных основное внимание уделено связи функциональных характеристик фаз Ауривиллиуса с особенностями их строения. Показано, что на механизм формирования, устойчивость и свойства оказывает влияние характер распределения катионов в структуре. Проведен анализ физико-химических факторов, позволяющих проводить направленный синтез материалов с управляемыми свойствами.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор благодарит член-корр. РАН, профессора, докт. хим. наук Виктора Владимировича Гусарова за многолетнюю всестороннюю поддержку в работе, постановку задачи и внимание к проводимым исследованиям слоистых перовскитоподобных материалов.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Рис. 1а, 3, 4в, 5, 6 воспроизведены из работ [25, 32, 36] с разрешения Springer Nature. Рис. 1б, 2 воспроизведены из работы [1] с разрешения MDPI. Рис. 4а, б воспроизведены из работы [21] с разрешения Elsevier. Рис. 9 воспроизведен из работы [6] с разрешения American Physical Society.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор сообщает об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun S., Yin X. // Crystals. 2021. V. 11. № 23. P. 1. <https://doi.org/10.3390/cryst11010023>
2. Yamaguchi K., Gomi M., Shimizu Y., Yokota T. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 8330. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.03.069>
3. Song D., Yang J., Yang B. et al. // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 8618. <https://doi.org/10.1039/C8TC02270D>
4. 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>
5. Li J.-B., Huang Y.-P., Jin H.-B. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. P. 3920. <https://doi.org/10.1111/jace.12614>
6. Birenbaum A.Y., Scaramucci A., Ederer C. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. № 10. P. 104419. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.104419>
7. Kocoi N., Dzik J., Szalbot D. et al. // Arch. Metall. Mater. 2021. V. 66. № 2. P. 359. <https://doi.org/10.24425/amm.2021.135866>
8. Jartych E., Gaska K., Przewoznik J. et al. // Nukleonika. 2013. V. 58. P. 47.
9. Huang Y., Wang G., Sun Sh. et al. // Sci. Rep. 2015. № 5. Art. 15261. <https://doi.org/10.1038/srep15261>
10. Kalinkin A.N., Kozhbakhteev E.M., Polyakov A.E., Skorikov V.M. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. № 10. P. 1031. [Калинкин А.Н., Кожбахтеев Е.М., Поляков А.Е., Скориков В.М. // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 10. С. 1113.] <https://doi.org/10.7868/S0002337X13100035>
11. Zhao H., Kimura H., Cheng Z. et al. // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 5255. <https://doi.org/10.1038/srep05255>
12. 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>
13. Knyazev A.V., Krashenninnikova 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/S000210168514020083>
14. 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>
15. Lisińska-Czekaj A., Czekaj D., Garbarz-Glos B., Bąk W. // Materials. 2020. V. 13. № 22. P. 5286. <https://doi.org/10.3390/ma13225286>
16. Lomanova N. // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 263. Art. 124386. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124386>
17. Aurivillius B. // Ark. Kemi. 1949. V. 1. № 1. P. 463.
18. Aurivillius B. // Ark. Kemi. 1949. V. 1. № 1. P. 499.
19. Aurivillius B. // Ark. Kemi. 1950. V. 1. № 2. P. 519.
20. Krzhizhanovskaya M., Filatov S., Gusarov V. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. P. 1603. <https://doi.org/10.1002/zaac.200500130>
21. 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>

22. 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>
23. Lomanova N.A., Pleshakov I.V., Volkov M.P., Gusev V.V. // Mater. Sci. Eng., B: Adv. Funct. Solid-State Mater. 2016. V. 214. P. 51.  
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.08.001>
24. Sun Sh., Liu Ch., Wang G. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 9. P. 3033.  
<https://doi.org/10.1111/jace.14312>
25. Lomanova N.A., Morozov M.I., Ugolkov V.L. et al. // Inorg. Mater. 2006. V. 42. P. 189. [Ломанова Н.А., Морозов М.И., Уголков В.Л. и др. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 2. С. 225.]  
<https://doi.org/10.1134/S0020168506020142>
26. Morozov M.I., Gusev V.V. // Inorg. Mater. 2002. V. 38. № 7. P. 723. [Морозов М.И., Гусаров В.В. // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 7. С. 867.]  
<https://doi.org/10.1023/A:1016252727831>
27. Sun Sh., Li Y., Yin X. et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 4825.  
<https://doi.org/10.1039/d1tc00309g>
28. Newnham R.E., Wolfe R.W., Dorrain J.F. // Mater. Res. Bull. 1971. V. 6. P. 1029.
29. Sun Sh., Wang W., Chen J., Xiao Zh. // J. Alloys Compd. 2021. V. 851. Art 156833.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156833>
30. Lomanova N.A., Gusev V.V. // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2011. V. 2. № 3. P. 93. [Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // Наносистемы: физика, химия, математика. 2011. Т. 2. № 3. С. 9. <http://www.math-net.ru/links/5d3ba319a63c3b89c8-ba1f133b6c9dd9/nano639.pdf>]
31. Lomanova N.A., Semenov V.G., Panchuk V.V., Gusev V.V. // Dokl. Chem. 2012. V. 447. № 2. P. 293. [Ломанова Н.А., Семенов В.Г., Панчук В.В., Гусаров В.В. // Докл. Акад. наук. 2012. Т. 447. № 6. С. 641.]  
<https://doi.org/10.1134/S0012500812120087>
32. Lomanova N.A., Gusev V.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 4. P. 616. [Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 4. С. 661.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023611040188>
33. Orudzhev F., Ramazanov S., Sobola D. et al. // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 11. Art. 2183.  
<https://doi.org/10.3390/nano10112183>
34. Keeney L., Downing C., Schmidt M. et al. // Sci. Rep. 2017. V. 7. Art. 1737.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-01902-1>
35. Mazurek M., Jartych E. // Nukleonika. 2017. V. 62. № 2. P. 153.  
<https://doi.org/10.1515/nuka-2017-0023>
36. Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Osipov A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 755. [Ломанова Н.А., Томкович М.В., Осипов А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 5. С. 658.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621050090>
37. Königsberger E., Waldner P., Gamsjäger H. // Calphad. 1996. V. 20. № 4. P. 419.
38. Morozov M.I., Lomanova N.A., Gusev V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2003. V. 73. P. 1676. [Морозов М.И., Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73. № 11. С. 1772.]  
<https://doi.org/10.1023/B:RUGC.0000018640.30953.70>
39. Selbach S.M., Einarsrud M.-A., Grande T. // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 1. P. 169.  
<https://doi.org/10.1021/cm802607p>
40. Kirsch A., Mangir Murshed M., Kirkham M.J. et al. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. № 49. P. 28280.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05740>
41. Hervoche C.H., Lightfoot P. // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 3359.  
<https://doi.org/10.1021/cm991090d>
42. Isupov V.A. // Inorg. Mater. 1997. V. 33. № 9. P. 1106. [Исупов В.А. // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 9. С. 1106.]
43. Shirokov V.B., Talanov M.V. // Acta Crystallogr. 2019. V. 75. P. 978.  
<https://doi.org/10.1107/S2052520619011843>
44. Roselin A.A., Karkuzhali R., Anandhan N. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2021. V. 32. P. 24801.  
<https://doi.org/10.1021/acscami.0c16253>
45. Kržmanc M.M., Daneu N., Čontala A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 1. P. 370.  
<https://doi.org/10.1021/acscami.0c1625>
46. Zhang Y., Chen Z., Lu Z. // Nanomaterials. 2018. V. 8. P. 261.  
<https://doi.org/10.3390/nano8040261>
47. Čontala A., Maček Kržmanc M., Suvorov D. // Acta Chim. Slov. 2018. V. 65. P. 630.  
<https://doi.org/10.17344/acsi.2018.4286>
48. Navarro-Rojero M.G., Romero J.J., Rubio-Marcos F., Fernandez J.F. // Ceram. Int. 2010. V. 36. P. 1319.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.12.023>
49. Wong Y.J., Hassan J., Chen S.K., Ismail I. // J. Alloys Compd. 2017. V. 723. P. 567.
50. Stojanovic B.D., Paiva-Santos C.O., Cilense M. et al. // Mater. Res. Bull. 2008. V. 43. P. 1743.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.07.007>
51. Morozov M.I., Mezentseva L.P., Gusev V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. V. 72. № 7. P. 1110. [Морозов М.И., Мезенцева Л.П., Гусаров В.В. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 7. С. 1038].
52. 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. прикл. химии. 2017. Т. 90. № 6. С. 673.]  
<https://doi.org/10.1134/S1070427217060015>
53. Deepak N., Carolan P., Keeney L. et al. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 5727.  
<https://doi.org/10.1039/C5TC01064K>
54. Sun S., Wang W., Xu H. et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 17835.  
<https://doi.org/10.1021/jp807379c>
55. Xu G., Yang Y., Bai H. et al. // CrystEngComm. 2016. V. 18. № 13. P. 2268.  
<https://doi.org/10.1039/C6CE00067C>
56. Li X., Ju Zh., Li F. et al. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 13366.  
<https://doi.org/10.1039/c4ta01799d>
57. Ismailzade I.G., Nesterenko V.I., Mirishli F.A., Rustamov P.G. // Kristallografiya. 1967. V. 12. № 3. P. 468. [Исмаилзаде И.Г., Нестеренко В.И., Миршллы Ф.А., Рустамов П.Г. // Кристаллография. 1967. Т. 12. № 3. С. 468.]
58. Lomanova N.A., Pleshakov I.V., Volkov M.P., Gusev V.V. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 131. P. 473.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6366-5>

59. *Lomanova N.A.* // *Refract. Ind. Ceram.* 2021. V. 6. P. 319. [*Ломанова Н.А.* // *Новые огнеупоры.* 2021. № 6. С. 25–30.]
60. *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>
61. *Szalbot D., Bartkowska J.A., Adamczyk-Habrajska M. et al.* // *Process. Appl. Ceram.* 2021. V. 14. № 3. P. 218. <https://doi.org/10.2298/PAC2003218S>
62. *Sun Sh., Ling Y., Peng R. et al.* // *RSC Adv.* 2013. V. 3. P. 18567. <https://doi.org/10.1039/C3RA42589D>
63. *Sun Sh., Wang G., Huang Y. et al.* // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 30440. <https://doi.org/10.1039/C4RA04945D>
64. *Szalbot D., Bartkowska J.A., Feliksik K. et al.* // *Arch. Metall. Mater.* 2020. V. 65. № 2. P. 879. <https://doi.org/10.24425/amm.2020.132834>
65. *Srinivas A., Dong-Wan K., Kug Sun H., Suryanarayana S.V.* // *Mater. Res. Bull.* 2004. V. 39. P. 55. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.028>
66. *Walsh A., Watson G.W., Payne D.J. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. № 23. Art. 235104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235104>
67. *Vavilapalli D.S., Melvin A.A., Bellarmine F. et al.* // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. Art. 22052. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-78598-3>
68. *Gusarov V.V.* // *Thermochim. Acta.* 1995. V. 256. № 2. P. 467. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)01993-Q](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)01993-Q)
69. *Lisoni J.G., Millan P., Vila E., de Vidales J.L.M.* // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. P. 2084. <https://doi.org/10.1021/cm000944n>
70. *Ziyaadini M., Ghashang M.* // *Optik.* 2021. V. 228. Art. 166207. <https://doi.org/10.1016/j.jleo.2020.166207>
71. *Ma C.H., Lin X., Wang L., Yan Y.S.* // *Adv. Mater. Res.* 2014. V. 997. P. 359. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.997.359>
72. *Zhang H., Ke H., Ying P. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2018. V. 85. № 1. P. 132. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4530-9>
73. *Gu H., Hu Z., Hu Y., Yuan Y.* // *Colloids Surf., A.* 2008. V. 315. № 1–3. P. 294. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.08.010>
74. *Chen D., Jiao X.* // *Mater. Res. Bull.* 2001. V. 36. P. 355. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00513-X](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00513-X)
75. *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>
76. *Klyndyuk A.I., Chizhova E.A., Poznyak A.I.* // *Chimica Techno Acta.* 2017. V. 4. № 4. P. 210. <https://doi.org/10.15826/chimtech/2017.4.4.01>
77. *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>
78. *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>
79. *Albadi Y., Sirotkin A.A., Semenov V.G. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. P. 1290. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2900-x>
80. *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>
81. *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>
82. *Koval V., Shi Y., Skorvanek I. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2020. V. 8. P. 8466. <https://doi.org/10.1039/D0TC01443E>
83. *Tugova E.A., Krasilin A.A., Panchuk V.V. et al.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 24526. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.239>
84. *Popkov V.I., Martinson K.D., Kondrashkova I.S. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 859. Art. 157812. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157812>
85. *Zhang F., Karaki T., Adachi M.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2006. V. 45. № 9B. P. 7385. <https://doi.org/10.1143/JJAP.45.7385>
86. *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>
87. *Smolenskii G.A., Isupov V.A., Agranovskaya A.I.* // *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad).* 1959. V. 1. № 1. P. 169. [*Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И.* // *Физика тв. тела.* 1959. Т. 1. № 1. С. 169.]
88. *Smolenskii G.A., Isupov V.A., Agranovskaya A.I.* // *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad).* 1963. V. 3. № 3. P. 896. [*Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И.* // *Физика тв. тела.* 1963. Т. 3. № 3. С. 896.]
89. *Tambovzev D.A., Skorikov V.M., Zheludev I.S.* // *Kristallografiya.* 1963. V. 8. № 6. P. 889. [*Тамбовцев Д.А., Скориков В.М., Желудев И.С.* // *Кристаллография.* 1963. Т. 8. № 6. С. 889.]
90. *Srinivas A., Suryanarayana S.V., Kumar G.S., Kumar M.M.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1999. V. 11. P. 3335. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/16/014>
91. *Wu J., Wang J.* // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 507. P. L4. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.134>
92. *Zhang T., Jin X., Yan Q., Zhao S. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2022. V. 12475. Art. 131329. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131329>
93. *Lomanova N.A., Gusarov V.V.* // *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* 2012. V. 3. № 6. P. 112. [*Ломанова Н.А., Гусаров В.В.* // *Наносистемы: физика, химия, математика.* 2012. Т. 3. № 6. С. 112.]
94. *Lomanova N.A., Gusarov V.V.* // *Inorg. Mater.* 2011. V. 47. № 4. P. 420. [*Ломанова Н.А., Гусаров В.В.* // *Неорганические материалы.* 2011. Т. 47. № 4. С. 477.] <https://doi.org/10.1134/S0020168511040169>
95. *Wu M.S., Tian Z.M., Yuan S.L. et al.* // *Phys. Lett. A.* 2012. V. 376. № 28–29. P. 2062. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2012.01.012>
96. *Srinivas K., Sarah P., Suryanarayana S.V.* // *Bull. Mater. Sci.* 2003. V. 26. № 2. P. 247. <https://doi.org/10.1007/BF02707799>
97. *Lomanova N.* // *Mater. Chem. Phys.*, 2021. V.263. Art-No: #124386. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124386>
98. *Gu W., Li X., Sun Sh. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. V. 101. P. 2417. <https://doi.org/10.1111/jace.15424>