



Гайтко Ольга Максимовна

**СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ
ПИРОХЛОРА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

02.00.21 – Химия твердого тела

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

*диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук*

**Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН**

Научный руководитель: доктор химических наук
Егорышева Анна Владимировна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, проф.
Зверева Ирина Алексеевна
Институт химии,
Санкт-Петербургский государственный университет

доктор химических наук,
Морозов Игорь Викторович
Химический факультет, Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова

Ведущая организация: **Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН**

Защита состоится 07 июня 2018г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при ИОНХ РАН по адресу: 119991 г. Москва, ГСП-1, Ленинский пр-т, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и на сайте www.igic.ras.ru

Автореферат разослан «_26_» апреля_2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

Рюмин М.А.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Пироклоры составляют большую группу широко распространенных в природе минералов, имеющих различный состав [1]. Двойные синтетические пироклоры $A_2B_2O_7$ подробно изучены. В зависимости от состава они проявляют фотокаталитические, электрооптические, пьезоэлектрические, диэлектрические свойства, в них наблюдаются ферро- и ферримагнетизм, гигантское магнетосопротивление, металлическая и ионная проводимость.

Предметом особого внимания являются пироклоры, содержащие переходные металлы. Причиной этого являются особенности их структуры, которую можно представить в виде двух слабовзаимодействующих взаимопроникающих подрешеток A_2O' и B_2O_6 . Причем и А, и В катионы образуют анионоцентрированные ячейки из соединенных вершинами тетраэдров. В случае, если А или В катионы – магнитные, то такая структура является трехмерным аналогом геометрически фрустрированной двумерной магнитной решетки типа кагоме. Для них характерны антиферромагнитные (АФМ) взаимодействия ближнего порядка, а при низких температурах может наблюдаться переход в состояние спинового стекла.

Активные исследования, проводимые в последние годы, позволили существенно продвинуться вперед в представлениях о необычных спиновых состояниях, реализуемых в пироклорах при низкой температуре. Тем не менее, состояние спинового стекла изучено далеко не полностью. Понимание природы и свойств этого состояния имеет не только фундаментальное значение. Эти знания важны для их практического применения. Например, предлагается рассматривать вырожденное метастабильное состояние спинового стекла как аналог нейронных сетей головного мозга, что может быть использовано для создания принципиально новых материалов магнитной памяти [2].

В этой связи представляется важным выявление взаимосвязи между составом, структурным разупорядочением пироклоров и формированием состояния спинового стекла. Преимущество тройных висмутсодержащих пироклоров обусловлено возможностью замещения Bi^{3+} в А-позициях малыми В катионами. В результате чего одни и те же магнитные ионы могут занимать две неэквивалентные позиции А и В, что позволяет изучить влияние каждой из подрешеток на магнитные свойства пироклора. Сложным висмутсодержащим пироклорам отвечают широкие области твердых растворов, что позволяет изучать не только влияние химического состава на их магнитные свойства, но и зависимость от концентрации отдельных катионов.

Цель работы состояла в поиске и направленном синтезе новых сложных оксидов со структурой типа пироклора в системах $Bi_2O_3-M_xO_y-Sb_2O_5$ ($M=Cr, Mn, Fe, Ni$) и установлении влияния структурного разупорядочения кристаллической решетки пироклора и природы магнитного иона на их магнитные свойства.

В качестве **объектов исследования** были выбраны ранее не изученные или малоизученные системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ с двух- и трёхвалентным катионами, а также с катионами, имеющими смешанную валентность, $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$. Для установления зависимости магнитного поведения пироксидов от разупорядочения, вносимого стереохимически активной неподделенной парой электронов $6s^2$ иона Bi^{3+} , была рассмотрена возможность замещения Bi^{3+} ионами с близкими радиусами La^{3+} и Pr^{3+} . Изучены система $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$, а также сечения $\text{Bi}_{1.8-x}(\text{Pr/La})_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$, $\text{Pr}_{(2-x)}\text{Fe}_{(1+x)}\text{SbO}_7$ ($x=0\div 1$). Исследование магниторазбавленных фаз $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$ ($x=0\div 1$) и $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.84}\text{Al}_{0.36}\text{SbO}_7$ позволило установить влияние концентрации магнитного катиона на переход в состояние спинового стекла.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- изучить возможности формирования фаз со структурой типа пироксидов в системах Bi-M-Sb-O ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr}$) и определить границы областей их существования;

- выявить структурные особенности синтезированных соединений и установить зависимость структурного искажения от состава;

- установить влияние структурного разупорядочения Bi-O и M/Sb-O подрешеток на магнитные свойства железосодержащих пироксидов, в особенности на формирование состояния спинового стекла, для чего предполагалось синтезировать соединения с замещенными катионами (La, Pr в Bi-O подрешетке и Ga, Al в Fe/Sb-O подрешетке);

- изучить магнитные свойства пироксидов в системах Bi-M-Sb-O ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr}$);

- разработать методику синтеза нанокристаллического Bi-Fe-Sb-O пироксидов и оценить влияние размерного фактора на его магнитные свойства.

Научная новизна.

1. Впервые построены изотермические сечения систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области, уточнено изотермическое сечение $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$, и определены области существования твердых растворов со структурой пироксидов ($\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Fe}_{1+y}\text{Sb}_{1-y}\text{O}_{7\pm\delta}$, $(\text{Bi}_{2-x}\text{Ni}_x)\text{Ni}_{2/3-y}\text{Sb}_{4/3+y}\text{O}_{7\pm\delta}$, $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Cr}_{(1+x)}\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Mn}_{(1+x/2)}\text{Sb}_{(1+x/2)}\text{O}_7$, $\text{Pr}_{(2-x)}\text{Fe}_{(1+x)}\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_{(1.8-x)}\text{A}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ ($\text{A}=\text{La}, \text{Pr}$) и $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$. Обнаружено 10 новых соединений и решены их структуры.

2. Изучено взаимодействие солянокислых растворов висмута, железа и сурьмы с аммиаком и моноэтаноламином, и методом соосаждения с последующим отжигом синтезированы нанокристаллические порошки Bi-Fe-Sb-O пироксидов.

3. Впервые в гидротермальных условиях при микроволновом воздействии синтезирован нанокристаллический Bi-Fe-Sb-O пироксид в системе $\text{NaOH-Bi(NO}_3)_3\text{-}$

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. Показано, что формирование частиц пирохлора происходит по механизму ориентированного сращивания.

4. Установлено, что все синтезированные пирохлоры за исключением Ni-содержащего относятся к магнитнофрустрированным материалам, в которых осуществляется переход в состояние спинового стекла при низких температурах. Ni-пирохлор оказался парамагнитным по своей природе.

5. Впервые установлена сильная концентрационная зависимость магнитного поведения Mn-содержащих пирохлоров. При достижении пороговой концентрации Mn наряду с переходом в состояние спинового стекла наблюдается низкотемпературный антиферромагнитный переход.

6. Установлено, что температура перехода Fe-содержащих пирохлоров в состояние спинового стекла определяется исключительно концентрацией магнитных ионов в октаэдрической подрешетке.

7. Показано, что структурное разупорядочение, связанное с неподеленной парой электронов иона Vi^{3+} , не влияет на температуру перехода в состояние спинового стекла.

8. На примере Vi-Fe-Sb-O пирохлора показано отсутствие влияния размерного фактора на переход в состояние спинового стекла при размере кристаллитов ≥ 20 нм.

Практическая значимость. Полученные данные дополняют существующий справочный материал по фазовым равновесиям в системах $\text{A}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ (A = La, Pr, Vi; M=Cr, Mn, Fe, Ni). Они являются научной основой направленного синтеза материалов с заданными функциональными характеристиками.

Разработаны методики получения нанокристаллического Vi-Fe-Sb-O пирохлора в гидротермальных условиях при микроволновом воздействии, а также методом соосаждения с последующим отжигом.

Структурные данные впервые синтезированных фаз депонированы в FIZ Karlsruhe (CSD номера: 428060 - $\text{Vi}_{1.76}\text{Ni}_{0.13}\square_{0.11}(\text{Ni}_{0.67}\text{Sb}_{1.37})\text{O}_7$, 428059 - $\text{Vi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$, 428738 - $\text{Vi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$, 431007 - $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, 433823 - $\text{Vi}_{1.81}\text{Cr}_{1.15}\text{Sb}_{1.04}\text{O}_7$).

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты изучения фазовых равновесий в тройных системах $\text{A}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ (A = La, Pr, Vi; M=Cr, Mn, Fe, Ni): изотермические сечения в субсолидусной области, области существования фаз со структурой пирохлора и состав индивидуальных фаз со структурами KSbO_3 и PbSb_2O_6 .

2. Определение структур впервые синтезированных фаз.

3. Разработка методов синтеза нанокристаллического Vi-Fe-Sb-O пирохлора, механизм образования наночастиц Vi-Fe-Sb-O пирохлора в гидротермально-микроволновых условиях.

4. Установление влияния структурного разупорядочения Bi-O и M/Sb-O подрешеток на магнитные свойства железосодержащих пироклоров, в особенности на формирование состояния спинового стекла;

5. Результаты исследования магнитных свойств пироклоров в системах Bi-M-Sb-O ($\text{M} = \text{Ni, Mn, Cr}$), в том числе концентрационная зависимость магнитного поведения Mn -содержащих пироклоров.

Личный вклад автора.

В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором за время учебы в заочной аспирантуре и работы в должности младшего научного сотрудника в ИОНХ РАН в период 2013-2018 гг. Постановка задач работы, анализ литературных данных, планирование и проведение экспериментов по синтезу и физико-химическому исследованию полученных соединений происходили при непосредственном участии диссертанта. Автор обработал и совместно с научным руководителем и соавторами интерпретировал все полученные экспериментальные данные и подготовил их для публикации, а также для представления на научных семинарах и конференциях.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела в пунктах: 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов. 5. Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов. 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов. 8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – Неорганическая химия в пунктах: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 3. Химическая связь и строение неорганических соединений. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

Апробация работы.

Результаты работы были доложены на 11th Conference on Solid State Chemistry (г. Тренчьянске-Теплице, Словакия, 2014), 3d International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials (г. Намюр, Бельгия, 2015), IV, VI и VII Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН (г. Москва, Россия, 2014, 2016 и 2017), V и VI международных конференциях по фотонике и информационной оптике (г. Москва, Россия, 2016 и 2017), XX Менделеевском съез-

де по общей и прикладной химии (г. Екатеринбург, Россия, 2016), XXVII симпозиуме «Современная химическая физика» (г. Туапсе, Россия, 2015), XXI и XXII Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-201х» (г. Москва, Россия, 2014 и 2015), Третьей Международной конференции стран СНГ «Золь-гель 2014» (г. Суздаль, Россия, 2014).

Публикации.

Материалы диссертации опубликованы в 24 работах, в том числе в 10 статьях в российских и зарубежных научных журналах и 14 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Работа выполнялась в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья. Исследования проводились в рамках РФФИ 14-03-00262 А. Работа отмечена медалью Российской академии наук для молодых ученых России (2017), а также премиями им. академиков В.И. Спицына (МГУ, 2017) и Г.Г. Уразова (ИОНХ РАН, 2017).

Структура и объем работы.

Диссертационная работа изложена на 141 страницах машинописного текста, иллюстрирована 68 рисунками и 25 таблицами. Список литературы содержит 192 ссылки. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость исследований.

В обзоре литературы подробно проведен анализ имеющихся на момент начала работы данных о фазовых равновесиях в двойных граничных системах $A_2O_3 - M_xO_y$, $M_xO_y - Sb_2O_5$ и $A_2O_3 - Sb_2O_5$, где $A = Bi, La, Pr$; $M = Fe, Ni, Cr, Mn$. Показана фрагментарность имеющихся данных о тройных соединениях в системах $A_2O_3 - M_xO_y - Sb_2O_5$. Рассмотрены особенности структуры висмутсодержащих пироксидов. Приведены имеющиеся сведения о магнитных свойствах сложных пироксидов, содержащих Fe, Ni, Cr, Mn. Дан краткий обзор методов синтеза тройных оксидов со структурой пироксидов.

В экспериментальной части описан синтез сложных оксидов со структурой пироксидов в системах $Bi-M-Sb-O$ ($M = Fe, Ni, Mn, Cr$) и $A_2O_3-Fe_2O_3-Sb_2O_5$ ($A = La, Pr$) методами твердофазной реакции, соосаждения с последующим отжигом и гидротермально-микроволновым методом. Содержатся сведения о комплексе физико-химических методов исследования, используемых для анализа полученных образцов, включающих рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, спектроскопию

рентгеновского поглощения (EXAFS и XANES), КР- и мессбауэровскую спектроскопию, растровую электронную микроскопию и просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения, магнитные измерения на автоматизированном комплексе PPMS-9 фирмы «Quantum Design».

Основные результаты и их обсуждение.

Соединения со структурой пирохлора в системах Bi–M–Sb–O (M= Fe, Ni, Mn, Cr)

Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$

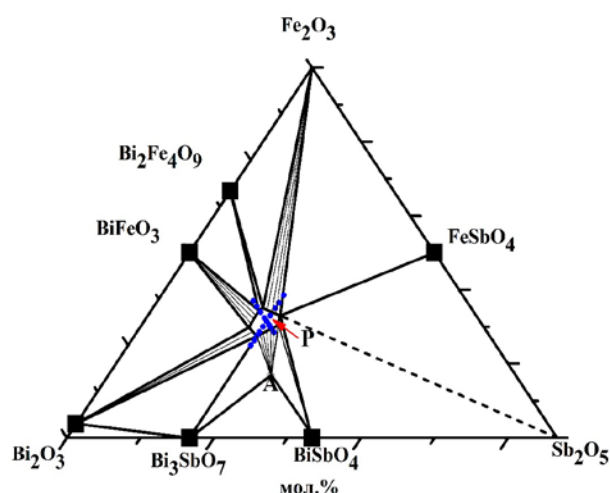


Рис. 1. Изотермическое сечение системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ при 650°C . Область твердого раствора со структурой пирохлора обозначена как P; $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ – как A.

Без учета возможных вакансий формулу твердого раствора можно записать в следующем виде $(\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{Fe}_{1+y}\text{Sb}_{1-y}\text{O}_{7\pm\delta}$, где $x = 0.1\text{-}0.4$, $y = 0.13\text{-}0.11$. Такая ширина области твердых растворов характерна для сложных висмутсодержащих пирохлоров. Доказана необоснованность утверждения [4] о существовании в системе тройной фазы $\text{BiFe}_2\text{SbO}_7$.

Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$

Построено изотермическое сечение системы в субсолидусной области (Рис.2). Впервые обнаружено два новых соединения: первое относится к структурному типу пирохлора (P) и образует твердый раствор в широкой области составов, второе - $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ (A), изоструктурное $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$. Поскольку во всех представленных на диаграмме соединениях висмут, никель и сурьма находятся в степенях окисления $3+$ (Bi), $2+$ (Ni) и $5+$ (Sb) (подтверждено XANES), то систему Bi-Ni-Sb-O можно рассматривать как тройную $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$, за исключением части, обогащенной сурьмой, в которой фазы BiSbO_4 и NiSb_2O_6 находятся в термодинамически стабильном равновесии со смешанным оксидом сурьмы $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_4$.

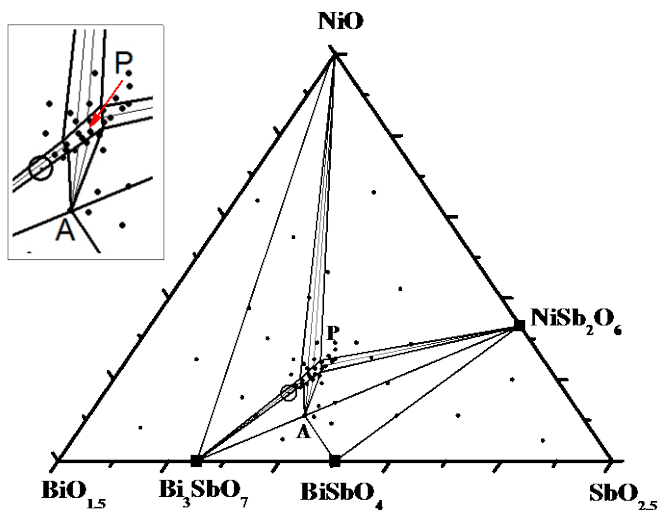


Рис. 2. Изотермическое сечение системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--NiO--Sb}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области. Состав, отвечающий идеальной формуле пирохлора $\text{Bi}_2\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{4/3}\text{O}_7$ (обведен кругом) не попадает в область твердого раствора со структурой пирохлора и соответствует смеси Bi_3SbO_7 и пирохлора P. $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ обозначен как A.

Для установления границ твердого раствора со структурой пирохлора была изучена зависимость параметра решетки от степени замещения висмута для двух случаев компенсации заряда: за счет образования вакансий кислорода ($(\text{Bi}_{2-x}\text{Ni}_x)\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{4/3}\text{O}_{7-\delta}$) и за счет замены одного атома никеля сурьмой на каждые три замещенные атома висмута ($(\text{Bi}_{2-x}\text{Ni}_x)\text{Ni}_{(2-x)/3}\text{Sb}_{(4+x)/3}\text{O}_7$). Показано, что без учета возможных вакансий формулу твердого раствора можно записать в виде $(\text{Bi}_{2-x}\text{Ni}_x)\text{Ni}_{(2-x)/3-y}\text{Sb}_{(4-x)/3+y}\text{O}_{7\pm\delta}$, где $x = 0.1\text{--}0.35$, $y = 0\text{--}0.1$. Установлено, что состав, соответствующий «идеальной» формуле пирохлора $\text{Bi}_2\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{4/3}\text{O}_7$, не принадлежит этой области.

Структуры впервые синтезированных соединений $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Bi}_{1.9}\text{Ni}_{0.73}\text{Sb}_{1.37}\text{O}_7$ и $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$.

Уточнение структуры Bi-Ni-Sb-O-пирохлора по методу Ритвельда проводили на примере $\text{Bi}_{1.9}\text{Ni}_{0.73}\text{Sb}_{1.37}\text{O}_7$. Установлено, что данное соединение имеет сильно разупорядоченную решетку (пр. гр. $Fd \bar{3}m$, $a = 10.4713(2) \text{ \AA}$), Рис. 3, Табл. 1). Восьмикоординированные атомы Bi смещены из высокосимметричной позиции $16d$, предсказываемой "идеальной структурой" пирохлора, в позиции $96g$ ($96h$), причем часть этих позиций заняты атомами Ni. Остальные атомы Ni делят с атомами Sb октаэдрические позиции $16c$. Данную структуру можно представить в виде двух подрешеток, одна из которых состоит из соединенных вершинами октаэдров, а другая из анионцентрированных тетраэдров $[\text{OBi}_4]$. При этом, согласно данным EXAFS, октаэдры $[\text{NiO}_6]$ сильно искажены. В то же время сурьма, занимающая ту же кристаллографическую позицию, находится в правильном октаэдре. В результате уточнения установлено, что структурная формула исследованного образца может быть записана в виде $\text{Bi}_{1.76}\text{Ni}_{0.13}\square_{0.11}(\text{Ni}_{0.67}\text{Sb}_{1.37})\text{O}_7$, т.е. 88% A-позиций заняты Bi^{3+} , остальные - 6.5% Ni^{2+} и 5.5% вакантны. Октаэдрические позиции Ni/Sb заселены полностью.

Структурно охарактеризованы впервые синтезированные соединения $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ и $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$. Расчет по методу Ритвельда показал, что они относятся к структурному типу KSbO_3 (Рис. 4, Табл. 1). Так же, как и в случае пирохлора, эти соединения имеют разупорядоченную структуру. Десяти- и восьмикоординиро-

ванные атомы Bi распределены по двум позициям, причем атом Bi(1) смещен из позиции $8e$ в низкосимметричную $24h$. Замещение атомов висмута никелем и железом не наблюдается. Атомы Ni/Fe и Sb находятся в октаэдрах. Согласно данным EXAFS, октаэдры $[\text{NiO}_6]$, в отличие от $[\text{SbO}_6]$, сильно искажены. Структура $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ и $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ может быть представлена в виде трех взаимопроникающих 3D подрешеток. Первую подрешетку образуют соединенные в димеры по ребру и связанные вершинами октаэдры. Две другие идентичные решетки построены из $[\text{O}Bi(1)_3\text{Bi}(2)]$ тетраэдров, объединенных в сложную структурную группу *stellae quadrangulae* (Рис. 4). В настоящий момент известно всего несколько соединений, в состав которых входят такие группы [5].

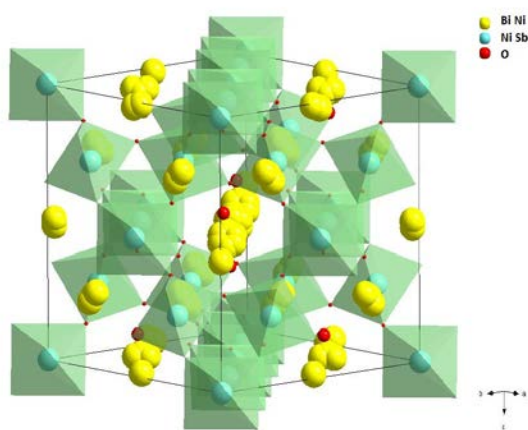


Рис. 3. Кристаллическая решетка Bi-Ni-Sb-O пирохлора.

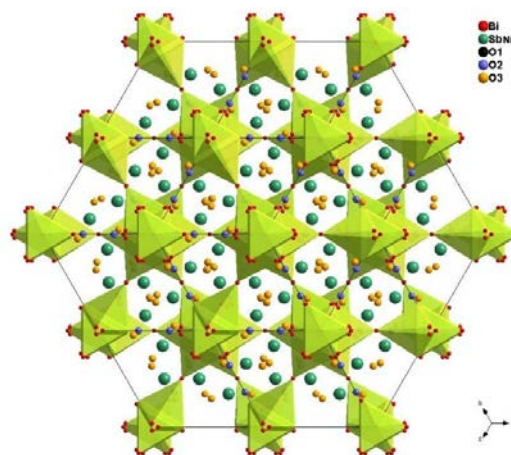


Рис. 4. Кристаллическая решетка $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$.

Табл. 1. Параметры уточнения структур по методу Ритвельда

	$\text{Bi}_{1.76}\text{Ni}_{0.13}\square_{0.11}(\text{Ni}_{0.67}\text{Sb}_{1.37})\text{O}_7$	$\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$	$\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$
Структурный тип	Пирохлор	KSbO_3	KSbO_3
Сингония	Кубическая	Кубическая	Кубическая
Пр. группа	$Fd-3m$ (No. 227)	$Pn-3$ (No. 201)	$Pn-3$ (No. 201)
Z	8	1	1
$a, \text{Å}$	10.4609(1)	9.5472(1)	9.5152(1)
$\lambda, \text{Å}$	0.68886	0.68886	0.68886
Диапазон $2\theta, ^\circ$	3-50	3-50	3-50
R-факторы	$R_{\text{obs}}=1.41$; $wR_{\text{obs}}=3.11$; $R_{\text{all}}=3.15$; $wR_{\text{all}}=4.07$; $R_p=1.71$	$R_{\text{obs}}=2.49$; $wR_{\text{obs}}=2.36$; $R_{\text{all}}=3.15$; $wR_{\text{all}}=2.66$; $R_p=1.37$	$R_{\text{obs}}=2.69$; $wR_{\text{obs}}=3.21$; $R_{\text{all}}=3.10$; $wR_{\text{all}}=3.49$; $R_p=1.43$

Следует отметить, что, хотя соединения $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$, $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ не относятся к структурному типу пирохлора, их структуры имеют общие с висмутсодер-

жащими пирохлорами черты: разупорядочение, связанное со смещением атома Bi, и наличие 3D подрешеток, образованных октаэдрами, содержащими магнитные ионы.

Все структуры депонированы в FIZ Karlsruhe. CSD номера: 428060 - $\text{Bi}_{1.76}\text{Ni}_{0.13}\text{Sb}_{0.11}(\text{Ni}_{0.67}\text{Sb}_{1.37})\text{O}_7$, 428059 - $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ и 428738 - $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$.

Твердые растворы со структурой пирохлора в системах Bi-Cr/Mn-Sb-O

Изучение фазовых равновесий вдоль сечения $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Cr}_{(1+x)}\text{SbO}_7$ показало существование ограниченного твердого раствора со структурой пирохлора в области $x=0.1-0.4$ (Рис. 5а). Анализ спектров XANES позволил установить, что в данном соединении хром находится исключительно в степени окисления 3+.

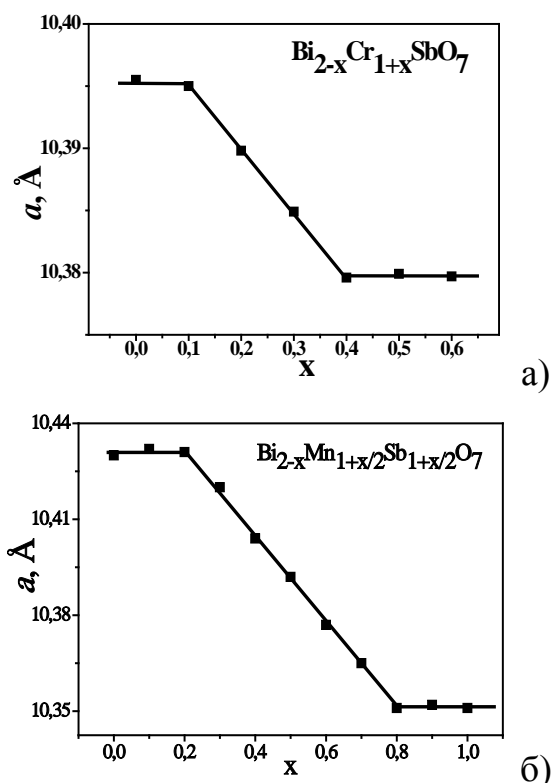


Рис. 5. Зависимости параметров решетки, a , от x для $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Cr}_{(1+x)}\text{SbO}_7$ (а) и $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Mn}_{(1+x/2)}\text{Sb}_{(1+x/2)}\text{O}_7$ (б). Здесь и далее погрешность определения параметра решетки меньше размера точек на графике.

В результате синтеза составов вдоль сечения $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Mn}_{(1+x)}\text{SbO}_7$ получить однофазные образцы не удалось. Все синтезированные составы представляли собой смесь Bi-Mn-Sb-O пирохлора и других фаз, что указывало на отсутствие изовалентного замещения между Bi-Mn-Sb-O и Bi-Fe-Sb-O пирохлорами. Поэтому, в предположении, что марганец в пирохлоре находится в двух степенях окисления (Mn^{2+} в позиции висмута и Mn^{3+} в позиции сурьмы, позже подтверждено XANES), было рассмотрено сечение $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Mn}_{(1+x/2)}\text{Sb}_{(1+x/2)}\text{O}_7$. Твердый раствор со структурой пирохлора был обнаружен в широком диапазоне $x = 0.3-0.8$ (Рис. 5б). Это означает, что 10 - 40% позиций висмута могут быть заняты Mn^{2+} . Подобная степень замещения существенно выше, чем в Fe и Ni-содержащих пирохлорах. Возможно, это определяется относительной близостью радиусов ионов Bi^{3+} и Mn^{2+} , по сравнению с Cr^{3+} и Fe^{3+} . Результаты EXAFS свидетельствуют о сильном искажении MnO_6 октаэдра.

Возможность изоморфного замещения в Bi-Fe-Sb-O пирохлоре

Магнитноразбавленные пирохлоры $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$

Показано существование непрерывного твёрдого раствора $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$ со структурой пирохлора и синтезированы новые соединения с $x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1$.

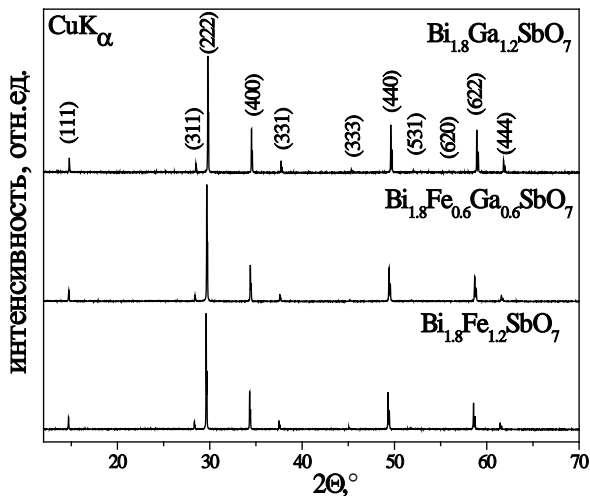


Рис. 6. Дифрактограммы $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{(1.2-x)}\text{Ga}_x\text{SbO}_7$ ($x=0, 0.5, 1$).

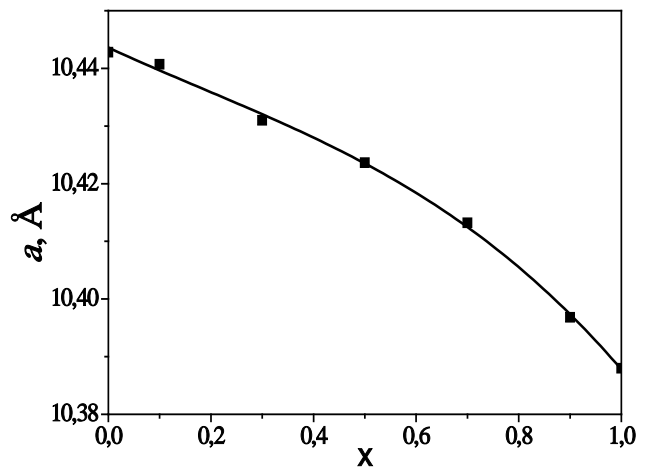


Рис. 7. Зависимость параметра решетки, a , от степени замещения x в образцах состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$

Табл. 2. Относительное содержание ионов Fe^{3+} (A) в позициях $96g$ и $16c$ по данным Мессбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

x	Кристаллографическая позиция	$N_{\text{Мессбауэр}}, \pm 0.05$	$N_{\text{Ритвельд}}, \pm 0.03$
$\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$			
0	A (96g)	0.08	0.12
	B (16c)	0.92	0.88
0.3	A (96g)	0.08	0.10
	B (16c)	0.92	0.90
0.5	A (96g)	0.26	0.21
	B (16c)	0.74	0.79
$\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Al}_{1.2x}\text{SbO}_7$			
0.3	A (96g)	0.23	0.24
	B (16c)	0.77	0.76

Установлено, что зависимость параметра ячейки $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$ от состава не подчиняется закону Vegard (Рис. 7). Отклонение от линейной зависимости является следствием неравномерного замещения Fe^{3+} ионами Ga^{3+} в двух позициях, восьмикоординированной $96g$ и октаэдрической $16c$, что было подтверждено данными Мессбауэровской спектроскопии и уточнением структуры $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$ методом Ритвельда (Табл. 2). Для сравнения был синтезирован образец $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.84}\text{Al}_{0.36}\text{SbO}_7$. Показано, что, благодаря существенно меньшему радиусу, Al^{3+} занимает исключительно октаэдрические позиции. Уточнение методом Ритвельда, показало сильную разупорядоченность структуры $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$, что согласуется с данными КР-спектроскопии.

Система $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$

Для установления влияния структурного разупорядочения, вносимого неподделенной парой электронов иона Vi^{3+} , на свойства пирохлора был осуществлен поиск новых соединений со структурой пирохлора, в которых Vi^{3+} был замещен катионом с близким радиусом. С этой целью было построено изотермическое сечение системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ (Рис. 8а). Показано, что соединение со структурой пирохлора в системе не образуется. Установлено существование нового тройного оксида $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ со структурой типа PbSb_2O_6 (пр. гр. $P-31m$, $a = b = 5.2446(3) \text{ \AA}$, $c = 5.1930(3) \text{ \AA}$, $Z = 1$). Структура $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ представляет собой двумерные слои, состоящие из октаэдров SbO_6 и FeO_6 (Рис. 8б). Связанные по ребру они образуют шестичленные кольца на плоскости (001). Атомы La заполняют каждую четвертую октаэдрическую полость между слоями. Структура депонирована в FIZ Karlsruhe. CSD номер - 431007.

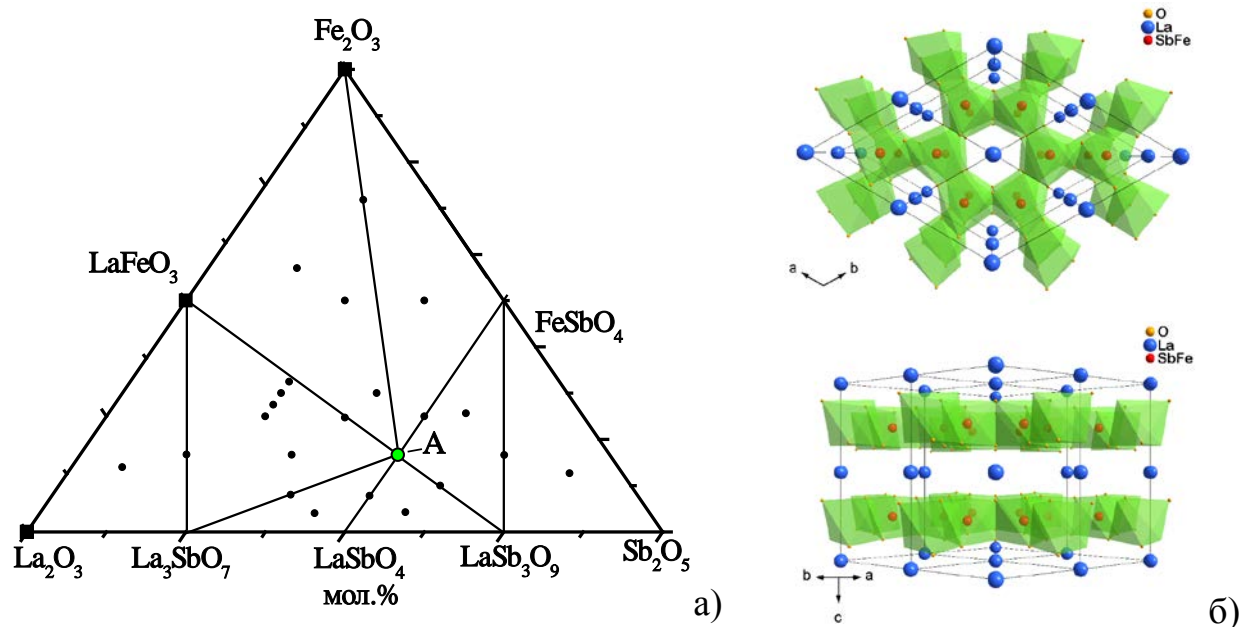


Рис. 8. а) Изотермическое сечение системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области. б) Проекция структуры $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ вдоль и перпендикулярно оси c .

Твердые растворы со структурой пирохлора $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_{2-x}(\text{La/Pr})_x\text{FeSbO}_7$

Принято считать, что соединение со структурой типа пирохлора в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ отвечает "идеальной" формуле $\text{Pr}_2\text{FeSbO}_7$ [6]. Тщательные исследования показали, что в образцах, соответствующих "идеальному" составу $\text{Pr}_2\text{FeSbO}_7$ присутствует примесь Pr_3SbO_7 . Однофазные образцы пирохлора удалось получить при $x = 0.1\text{-}0.4$. Границы области существования твердого раствора $\text{Pr}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{FeSbO}_7$ подтверждены с помощью зависимости параметра кристаллической ячейки от степени замещения x , а также Мессбауэровской спектроскопии.

Показано существование непрерывного твердого раствора $\text{Bi}_{(1.8-x)}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ со структурой пирохлора. Также, установлено, что, несмотря на отсутствие соеди-

нений со структурой пироклора в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$, существует ограниченный твердый раствор $\text{Bi}_{(1.8-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ в диапазоне $x=0\text{-}0.7$.

Мессбауэровская спектроскопия ^{57}Fe свидетельствует, что во всех соединениях $\text{Pr}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{FeSbO}_7$, $\text{Bi}_{(1.8-x)}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ и $\text{Bi}_{(1.8-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ железо в степени окисления +3 занимает две структурно неэквивалентные позиции. Причем распределение ионов железа по двум позициям в $\text{Pr}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{FeSbO}_7$, $\text{Bi}_{(1.8-x)}\text{Pr}_x\text{Fe}_{0.2}\text{FeSbO}_7$ и $\text{Bi}_{(1.8-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{0.2}\text{FeSbO}_7$ не зависит от степени замещения висмута ионом РЗЭ. Квадрупольное расщепление (Δ) в позициях А и В образцов $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{FeSbO}_7$ превышает аналогичные значения в $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}(\text{FeSb})\text{O}_7$, что указывает на большее аксиальное искажение $[\text{FeO}_6]$ октаэдра в этих соединениях. Подобного влияния ионов La^{3+} зарегистрировать не удалось.

Магнитные свойства Bi–M–Sb–O (M= Fe, Ni, Mn, Cr) пироклоров

Магнитные свойства $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$

Магнитные свойства Bi-Fe-Sb-O пироклора изучали на примере образца состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ в интервале температур 2 – 300 К и магнитных полей вплоть до 7 Тл. Магнитная восприимчивость образца при $T > 150$ К подчиняется закону Кюри-Вейсса. В рамках линейной аппроксимации получены параметры наилучшего приближения: температура Вейсса $\theta_{cw} = -530$ К и эффективный магнитный момент $\mu_{eff}/\text{мол} = 3.65\mu_B$. Большая по величине и отрицательная температура Вейсса, а также μ_{eff} , значение которого при комнатной температуре оказалось ниже теоретического для высокоспинового иона Fe^{3+} (d^5 , $S = 5/2$, $5.9\mu_B$), указывает на присутствие существенных АФМ обменных взаимодействий в пироклоре $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$. На температурных зависимостях намагниченности $M(T)$ в нулевом магнитном поле (ZFC) и в поле $H = 100$ Э (FC) наблюдаются максимумы около $T_f \sim 13$ К, ниже которых кривые ZFC и FC разделяются (Рис. 9а). Учитывая, что пироклор $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ обладает структурой, в которой могут возникать условия для геометрической фрустрации, можно было предположить, что зафиксированный переход является переходом в состояние спинового стекла, а температура T_f – температурой замерзания. Это предположение было подтверждено частотной зависимостью действительной части намагниченности от температуры $M'(T)$ (вставка на Рис. 9а). Кривые $M'(T)$ вблизи температуры перехода имеют четко выраженный максимум, который смещается в низкие температуры при понижении частоты. Вид кривой зависимости намагниченности от величины магнитного поля $M(H)$ при $T = 2$ К (Рис. 9б), характерен для парамагнетика, а в малых полях наблюдается гистерезис. Большая величина параметра фрустрации $f = |\theta_{cw}|/T_f = 58$ ($f > 10$) указывает на то, что магнитные взаимодействия в $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ существенно фрустрированы.

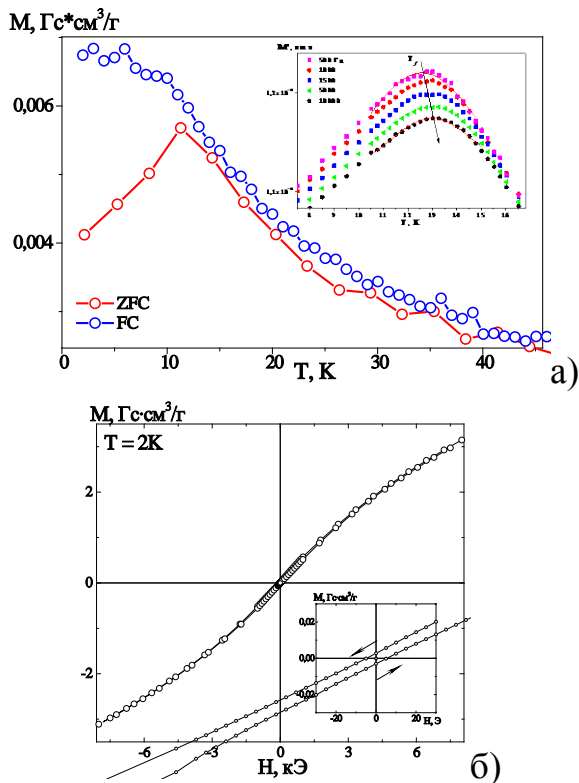


Рис. 9. а) Температурная зависимость намагниченности $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ в нулевом поле (ZFC) и в поле 500Э(FC), на вставке приведена зависимость $M'(T)$ при различных частотах. б) Зависимость намагниченности от приложенного поля $M(H)$ при температуре 2К, на вставке $M(H)$ в малых полях.

Полученные результаты позволяют отнести данное соединение к сильно геометрически фрустрированным материалам, которые переходят в состояние спинового стекла при низких температурах. При этом спин-спиновые взаимодействия между магнитными ионами Fe^{3+} в $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ являются АФМ обменными взаимодействиями ближнего порядка.

Показано, что в магниторазбавленных пирохлорах $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$ ($x = 0.1; 0.3; 0.5$) также наблюдается переход в состояние спинового стекла. С уменьшением количества железа расхождение между кривыми ZFC и FC уменьшается и почти исчезает для $x = 0.5$. Температуры Вейсса (θ_{cw}) достаточно велики и отрицательны по величине для всех образцов. Величины θ_{cw} , T_f сильно зависят от количества магнитных ионов Fe^{3+} (Табл. 3) и монотонно снижаются с уменьшением концентрации железа. Для всех образцов $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$ ($x=0.1-0.5$) наблюдалась частотная зависимость положения максимума на температурной зависимости АС-намагниченности, $M'(T)$, и гистерезис $M(H)$ в малых полях при 2К.

Табл. 3. Температуры Вейса, температуры замерзания и параметры фрустрации $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$ и $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.84}\text{Al}_{0.36}\text{SbO}_7$.

x	Температура Кюри-Вейсса, θ_{cw} (К)	Температура замерзания, T_f (К)	Параметр фрустрации, $f = \theta_{\text{cw}} /T_f$
$\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$			
0	-528(5)	12.8	41
0.1	-223(2)	11.7	19
0.3	-115(3)	7.3	16
0.5	-71(2)	4.1	17
0.7	-52(3)	-	-
$\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.84}\text{Al}_{0.36}\text{SbO}_7$			
0.3	-104(2)	4	26

Поскольку ионы Fe^{3+} могут занимать две кристаллографические позиции, 8-координированную $96g$ и октаэдрическую $16c$, было проведено исследование магнитных свойств образцов $(\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.09}\text{Ga}_{0.11})\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{SbO}_7$ и $(\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.2})\text{Fe}_{0.64}\text{Al}_{0.36}\text{SbO}_7$ с одинаковым содержанием железа, но разным его распределением по двум позициям. Показано, что температура перехода в состояние спинового стекла определяется Fe^{3+} , находящимися исключительно в октаэдрической подрешетке. Из этого следует, что АФМ взаимодействия ближнего порядка, преобладающие в $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$, преимущественно осуществляются между ионами Fe^{3+} в соседних октаэдрах.

Влияние изоморфного замещения в Bi-O- подрешетке на магнитные свойства пироксенов (на примере пироксенов, содержащих La и Pr)

Магнитные измерения показали, что свойства пироксенов $\text{Bi}_{(1.8-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ ($x = 0.1; 0.3$) одинаковы и в целом аналогичны магнитным свойствам ранее изученного $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$. Все образцы испытывают переход в состояние спинового стекла при $T_f = 13$ К (Рис. 10а, г). Также никаких изменений магнитных свойств не отмечено при замещении висмута празеодимом (Рис. 10б, д). Таким образом, показано, что частичная замена висмута ионами РЗЭ при фиксированной концентрации железа в октаэдрической позиции не влияет на переход в основное спиновое состояние.

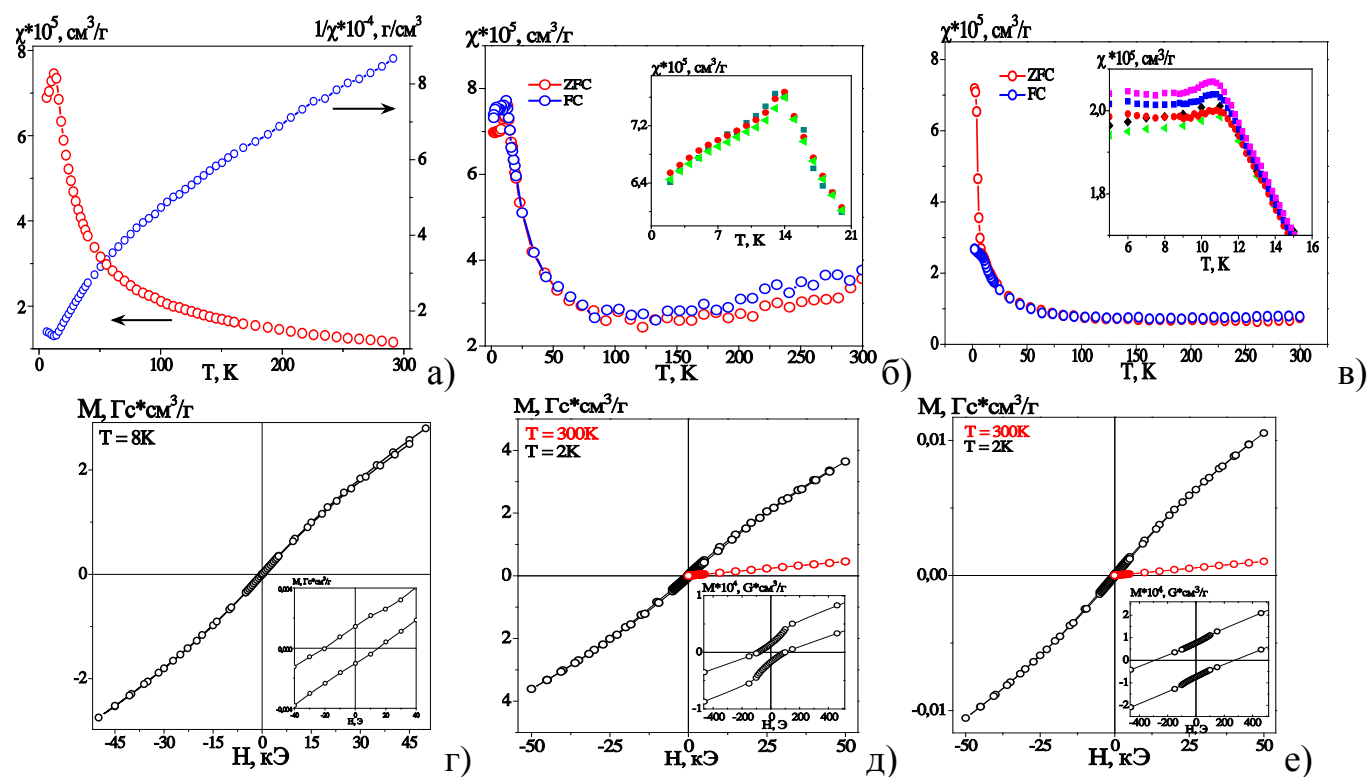


Рис. 10. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ в поле (а-в) и полевая зависимость намагниченности $M(H)$ (г-е) при разных температурах для $\text{Bi}_{1.5}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ (а, г), $(\text{Bi}_{1.5}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{0.2})\text{FeSbO}_7$ (б, д) и $\text{Pr}_{1.95}\text{Fe}_{1.05}\text{SbO}_7$ (в, е). На вставках б и в: зависимости $\chi'(T)$, полученные при различных частотах.

Показано, что для твердых растворов $\text{Pr}_{(2-x)}\text{Fe}_{(1+x)}\text{SbO}_7$ температура перехода в состояние спинового стекла зависит от концентрации железа в образце, как это наблюдалось для $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Fe}_{(1+x)}\text{SbO}_7$. В то же время, существенное влияние на магнитные свойства оказывает присутствие парамагнитного иона Pr^{3+} . Для образца с максимальным содержанием празеодима ($x=0.05$) наблюдается расхождение кривых FC и ZFC при температуре ~ 10 К, хотя характерный для перехода в состояние спинового стекла перегиб на них отсутствует (Рис. 10 в, е). Причиной этому может служить парамагнитный вклад невзаимодействующих ионов Pr^{3+} ($\mu_{\text{теор}}=3.58\mu_B$) в суммарную магнитную восприимчивость $\text{Pr}_{1.95}\text{Fe}_{1.05}\text{SbO}_7$. При низких температурах вклад ионов Pr^{3+} в суммарную восприимчивость доминирует, "скрывая" магнитный фазовый переход. В то же время, форма кривой зависимости χ' от частоты переменного поля с пологим максимумом в области $T_f \sim 10$ К, а также гистерезис при 2 К подтверждает существование перехода в состояние спинового стекла при этих температурах. В образцах $\text{Pr}_{(2-x)}\text{Fe}_{(1+x)}\text{SbO}_7$ с меньшим содержанием празеодима $x = 0.1$ и 0.3 величина парамагнитного вклада Pr^{3+} в суммарную восприимчивость пирохлора уменьшается, поэтому на зависимостях $\chi(T)$ и $\chi'(T)$ при низких температурах присутствуют особенности, характерные для фазы спинового стекла $T_f \sim 10$ К. Полученные результаты уточняют данные работы [6], согласно которым соединение $\text{Pr}_2\text{FeSbO}_7$ парамагнитно в интервале температур 2-300 К.

Таким образом, твердые растворы $\text{Pr}_{(2-x)}\text{Fe}_{(1+x)}\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_{(2-x)}\text{A}_x\text{FeSbO}_7$, $\text{A} = \text{La}, \text{Pr}$ относятся к пирохлорам, в которых фрустрация магнитной подрешетки приводит к возникновению основного состояния спинового стекла. Замена ионов висмута ионами РЗЭ не влияет на температуру перехода. В то же время, ион Pr^{3+} в подрешетке $[\text{Pr}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{O}']$ пирохлора $\text{Pr}_{(2-x)}\text{Fe}_{(1+x)}\text{SbO}_7$, вносит существенный парамагнитный вклад в магнитную восприимчивость, особенно заметный при низких температурах.

Магнитные свойства Bi-Cr-Sb-O, Bi-Mn-Sb-O и Bi-Ni-Sb-O пирохлоров.

Изучение магнитных свойств Bi-Cr-Sb-O пирохлора проводили на примере образца $\text{Bi}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{SbO}_7$. Выше $T = 150$ К обратная магнитная восприимчивости $\text{Bi}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{SbO}_7$ подчиняется закону Кюри-Вейсса. Значение $\mu_{\text{eff}} = 3.88\mu_B$ хорошо соответствует структурным данным и близко к теоретическому моменту для Cr^{3+} ($3d^3$, $\mu = 3,87\mu_B$). Отрицательная температура Вейсса $\theta_{\text{cw}} = -170,7$ К указывает на присутствие АФМ взаимодействий. На кривых намагниченности FC и ZFC до температуры $T \sim 5$ К никаких особенностей не наблюдается (Рис. 11а). При 5 К на кривых FC и ZFC наблюдается излом и расхождение (вставка на Рис. 11а). Такое поведение намагниченности может указывать на наличие фазового перехода, положение которого определяется по дифференциальной кривой. На температурной зависимости действительной части магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ наблюдается пик с макси-

мумом при $T_f = 4$ К, интенсивность и положение которого зависит от частоты приложенного поля (Рис. 11б). На $M(H)$ в малых полях наблюдается гистерезис. Температура этого перехода и спиновая динамика весьма сходны с поведением спиновых стекол, наблюдаемым для пироксидов $Bi-M-Sb-O$, $M = Fe, Fe/Ga, Fe/Al$. Таким образом, в Cr -содержащем пироксиде впервые удалось обнаружить низкотемпературную фазу спинового стекла.

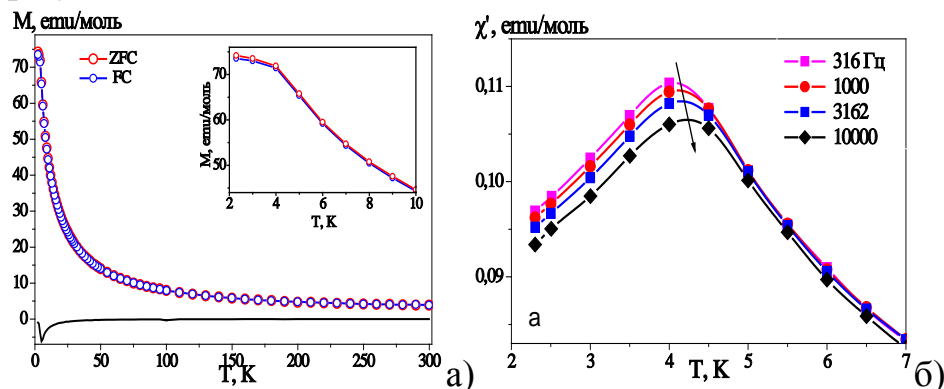


Рис. 11. Температурные зависимости FC и ZFC намагниченности $Bi_{1.8}Cr_{1.2}SbO_7$, M , в поле 500 Э (а). Внизу - дифференциальная кривая. Зависимость $\chi'(T)$ в поле 0 Э при разных частотах (б).

Поскольку $Bi-Mn-Sb-O$ пироксид реализуется в наиболее широком диапазоне составов, для которых от 10 до 40% позиций висмута могут быть заняты Mn^{2+} , изучение магнитных свойств $Bi_{(2-x)}Mn_{(1+x/2)}Sb_{(1+x/2)}O_7$ проводили для трех образцов с различным содержанием Mn , $x = 0.5, 0.65, 0.8$, обозначенных как BMS1, BMS2 и BMS3. Формулы этих образцов согласно структурному уточнению по методу Ритвельда могут быть записаны в виде $Bi_{1.55}Mn^{2+}_{0.45}Mn^{3+}_{0.81}Sb_{1.19}O_{7-\delta}$, $Bi_{1.40}Mn^{2+}_{0.58}Mn^{3+}_{0.82}Sb_{1.18}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.31}Mn^{2+}_{0.69}Mn^{3+}_{0.86}Sb_{1.14}O_{7-\delta}$, соответственно.

Температурная зависимость ZFC и FC магнитной восприимчивости образца BMS1 с минимальной концентрацией марганца в целом аналогична изученным нами ранее пироксидам. $\chi(T)$ плавно увеличивается вплоть до температуры $T=5.7$ К, при которой обнаруживается максимум. Ниже этой температуры ZFC-FC кривые не расходятся и выходят на плато (Рис. 12а). Магнитное поведение образцов с максимальным и средним содержанием Mn заметно отличается. ZFC-FC восприимчивости BMS2 и BMS3 изменяются очень слабо вплоть до температуры $T_N \sim 45$ К, ниже которой наблюдается резкий рост и отчетливый пик при $T = 42$ К (Рис. 12б и г). При понижении температуры ZFC - FC кривые расходятся, а при $T \sim 7.0$ К на них наблюдаются дополнительные максимумы. На дифференциальных кривых обоих образцов хорошо различимы два фазовых перехода.

Магнитные моменты μ_{eff} , определенные в результате приближения в рамках закона Кюри-Вейса высокотемпературной части $\chi^{-1}(T)$, хорошо соответствовали рассчитанным теоретически с учетом валентных состояний ионов Mn^{2+} и Mn^{3+} и их распределения по двум кристаллографическим позициям (Табл. 4). Несколько заниженные значения μ_{eff} могут быть связаны с малым магнитным полем $H = 500$ Э, ис-

пользуемым в эксперименте. Температуры Вейса θ_{cw} для всех трех соединений отрицательны, что свидетельствует о наличии доминирующих АФМ взаимодействий.

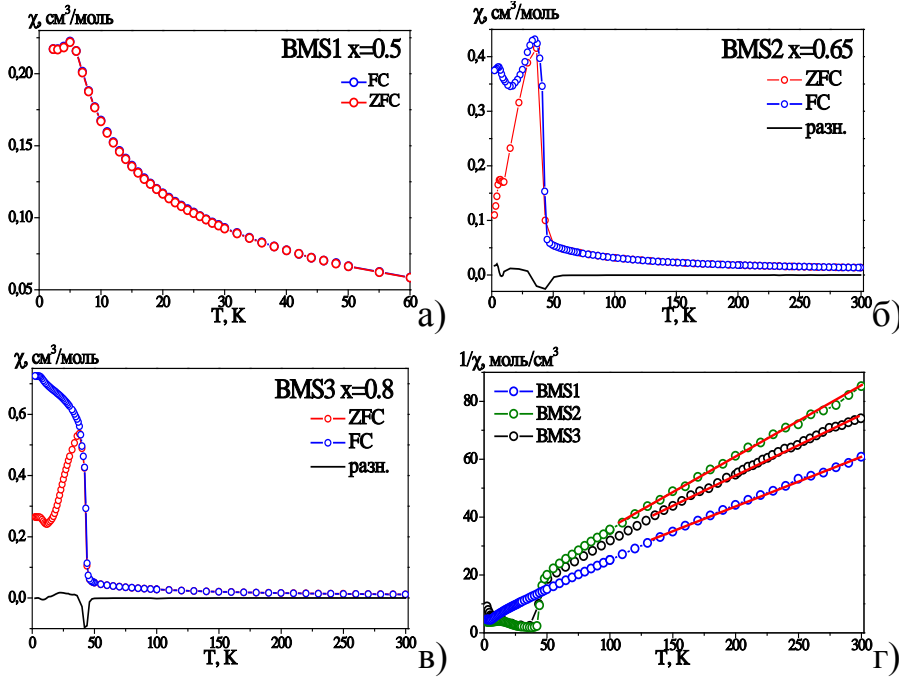


Рис. 12. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и $d\chi/dT$ BMS1 (а), BMS2 (б) и BMS3 (в) в поле $H=500$ Э. Температурные зависимости $1/\chi(T)$ для BMS1, BMS2 и BMS3 (г). Красная линия – аппроксимация по закону Кюри-Вейса.

Табл. 4. Магнитные моменты, температуры θ_{cw} , T_f и параметры фрустрации.

Образец	μ_{eff}	$\mu_{теор}$	θ_{cw}, K	T_f, K	f
BMS1	$5.83\mu_B$	$5.93\mu_B$	-56.7	5.7	9.9
BMS2	$6.24\mu_B$	$6.31\mu_B$	-67.8	6.6	10.3
BMS3	$5.74\mu_B$	$6.67\mu_B$	-49.9	7	7.1

Поведение кривых χ' имеют сложный характер. Для всех образцов наблюдается пик с максимумом в области 5-7 К (Рис. 13а, Табл. 4). Частотная зависимость положения и интенсивности этого пика является признаком перехода в состояние спинового стекла. Более того, температура перехода T_f уменьшается с уменьшением концентрации Mn, аналогично T_f для Fe-содержащих пироксидов. На кривых $\chi'(T)$ образцов BMS2 и BMS3 обнаруживается второй явный пик в области 42 К, при этом значение $\theta_{cw}/T_N \sim 1$ (Рис. 13 а).

По нашему мнению, результаты измерений χ' , а также величина $\theta_{cw}/T_N \sim 1$, указывают на то, что в Mn-содержащих пироксидов BMS2 и BMS3 при $T_N = 42$ К происходит 3D переход в упорядоченное магнитное состояние, сопровождающийся возникновением ферромагнитной компоненты. По-видимому, данный переход связан с превышением некоторой пороговой концентрации Mn, при которой в условиях низких температур становятся возможны взаимодействия дальнего порядка, в которые вовлечены ионы как Mn^{2+} в А, так и Mn^{3+} в В подрешетке. При дальнейшем понижении температуры это упорядоченное состояние существует вплоть до следующего магнитного перехода при $T < 10$ К (Рис. 13), идентифицированного ранее как

переход в состояние спинового стекла. Подтверждением тому, что в пироклорах BMS2 и BMS3 существуют ферромагнитные домены или кластеры, служат измерения $M(H)$, проведенные для одного из этих образцов при нескольких температурах $T = 4, 20, 40$ и 60 К в области зарегистрированного перехода $T_N=42$ К (Рис.13 б). При 60 К намагниченность не зависит от величины приложенного поля и соответствует парамагнитному поведению образца. При $T=40$ К появляется гистерезис с небольшой коэрцитивной силой $H_c = 7$ Э. При $T = 20$ К коэрцитивная сила увеличивается до $H_c = 120$ Э. Ниже температуры перехода в состояние спинового стекла (6 К) величина H_c изменяется незначительно. Увеличение концентрации Mn в образце BMS3 приводит к росту коэрцитивной силы $H_c = 4000$ Э при $T = 2,3$ К для BMS3.

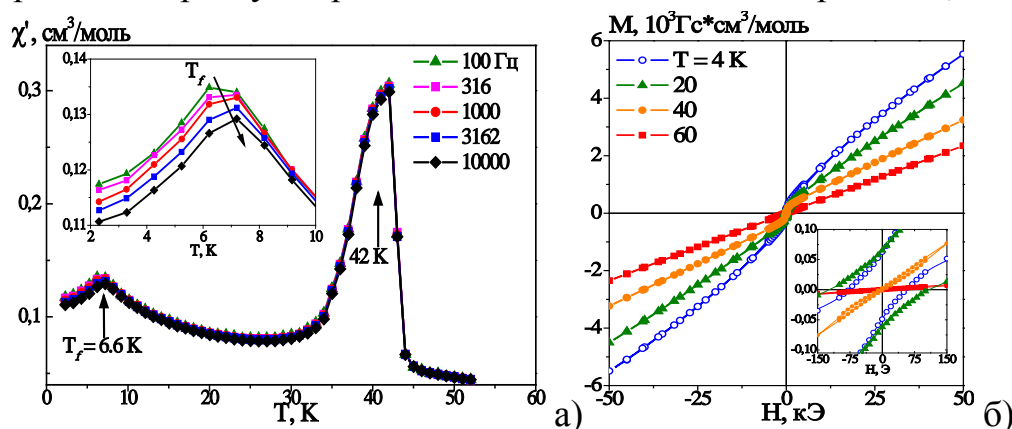


Рис. 13. Температурная зависимость χ' (а) в поле $H=0$ и полевая зависимость намагниченности (б) на примере BMS2.

Таким образом, благодаря широкому диапазону существования твердого раствора $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Mn}_{(1+x/2)}\text{Sb}_{(1+x/2)}\text{O}_7$, удалось впервые установить сложную зависимость магнитных свойств пироклора от концентрации Mn и зафиксировать два различных по природе и разнесенных по температуре магнитных фазовых перехода.

Изучение Bi-Ni-Sb-O пироклора показало, что в отличие от Cr, Mn- и Fe-содержащих пироклоров соединения с никелем оказались парамагнетиками во всем исследованном интервале температур 2-300 К.

Магнитные свойства $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$.

Структура $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ и пироклора Bi-Fe-Sb-O имеют общие черты: разупорядочение, связанное со смещением атома Bi, и наличие 3D подрешеток, образованных октаэдрами, содержащими магнитные ионы. Однако, в отличие от геометрически фрустрированной магнитной подрешетки пироклора, формирующейся в связанных вершинами октаэдрах, предпосылки для фрустрации магнитных взаимодействий в $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ отсутствуют. Исследование показало, что в $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ при низких температурах не образуется магнитная фаза спинового стекла, а магнитное поведение может быть обусловлено суперпозицией различных по величине АФМ взаимодействий ближнего порядка в произвольно распределенных магнитных фрагментах, а также магнитным вкладом от изолированных ионов Fe^{3+} .

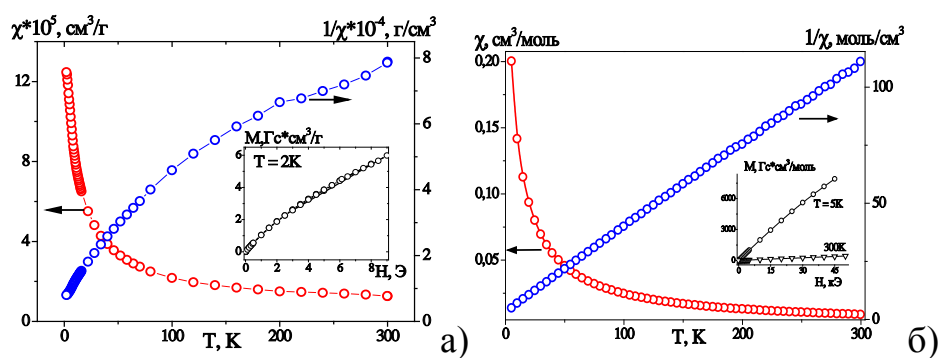


Рис. 14. Зависимость магнитной восприимчивости и обратной восприимчивости от температуры для $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ (а) и $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ (б). На вставках приведены зависимости $M(H)$ при разных температурах.

В отличие от $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ полностью парамагнитен (Рис. 14б). Значение эффективного магнитного момента для этого соединения, $\mu_{\text{eff}} = 3.2\mu_{\text{B}}$, соответствует иону Ni^{2+} в октаэдрическом окружении.

Синтез нанокристаллических порошков Bi–Fe–Sb–O пирохлора методом соосаждения с последующим отжигом.

Сложность получения Bi–Fe–Sb–O пирохлора обусловлена различием химической природы составляющих элементов. Малая растворимость оксида сурьмы не позволила использовать в качестве растворителя серную, азотную, хлорную и уксусную кислоты. Оптимальным минеральным растворителем оказалась соляная кислота. Одной из немногих малорастворимых форм, характерных для всех трех элементов, являются их гидроксиды. Однако гидроксид сурьмы растворяется даже в незначительном избытке щелочи. Поэтому в качестве осадителя были выбраны моноэтаноламин и аммиак.

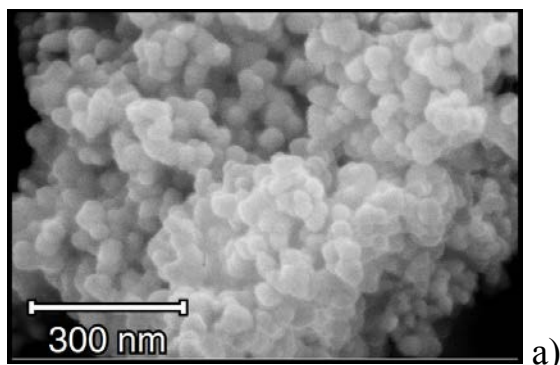


Рис. 15. Микрофотография образца Bi-Fe-Sb-O пирохлора, синтезированного при 650°C и 2х кратном избытке раствора аммиака.

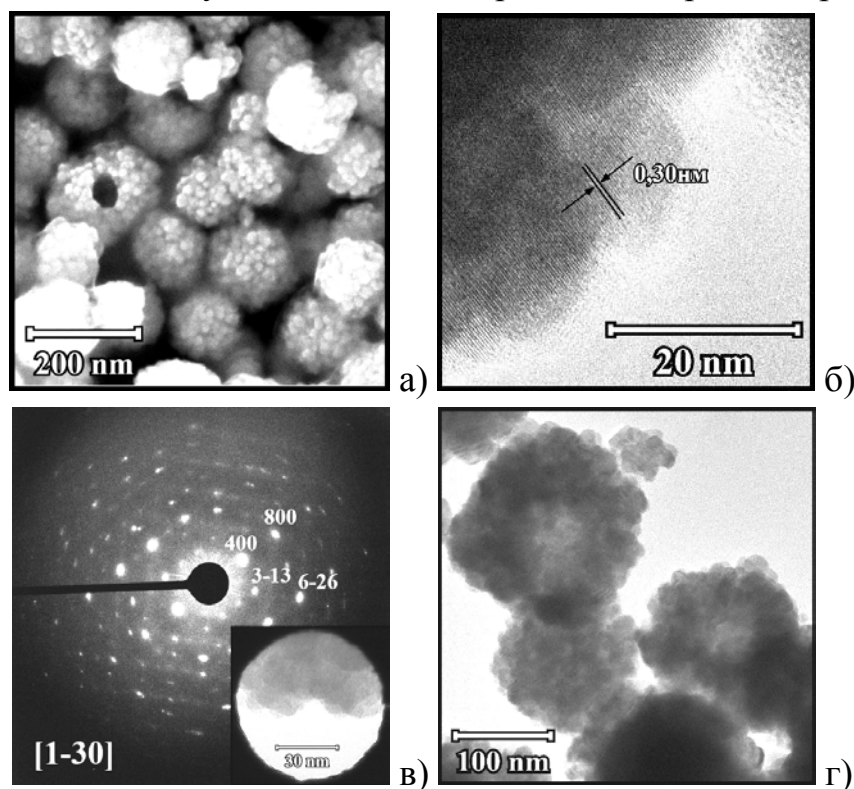
Было изучено взаимодействие кислотных растворов висмута, железа и сурьмы с моноэтаноламином/аммиаком, и определено влияние условий соосаждения на фазовый состав и морфологию продуктов реакции. Реакция соосаждения гидроксидов Bi, Fe и Sb оказалась чувствительной к таким параметрам как порядок, скорость осаждения и количество осадителя. При осаждении моноэтаноламином образовывалась смесь кристаллических осадков, разложение которых являлось лимитирующей стадией для образования пирохлора.

В результате минимальная температура синтеза пирохлора составила 930°C . Таким способом были синтезированы образцы с размерами кристаллитов порядка 130 нм. При использовании аммиака удалось получить полностью аморфные осадки, что

позволило снизить температуру синтеза и получить однофазные образцы пирохлора уже при 550°C. Варьирование избытка аммиака, температуры и времени отжига дало возможность получить образцы, размер частиц которых в зависимости от условий эксперимента менялся от 20 до 80 нм (Рис. 15). Таким образом, в результате оптимизации условий были существенно снижены температуры синтеза и получены образцы нанокристаллического Bi-Fe-Sb-O пирохлора.

Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллического Bi-Fe-Sb-O пирохлора.

Для получения пирохлора гидротермально-микроволновым (ГТМВ) методом нами были испытаны различные способа подготовки прекурсоров. Синтезировать однофазный образец пирохлора удалось, когда нитраты железа и висмута растворяли в азотной кислоте и полученный раствор прикапывали к раствору оксида сурьмы в щелочи, а последующую ГТМВ обработку проводили в маточном растворе. В остальных случаях в качестве примеси в образцах присутствовал металлический Bi.



Синтезированные этим методом образцы представляют собой сферические частицы 100-200 нм в диаметре (Рис. 16а), состоящие из хорошо различимых кристаллитов со средним размером около 20 нм. Причем размеры кристаллитов и сфер не зависят от щелочности раствора. Просвечивающая микроскопия высокого разрешения показала, что кристаллиты имеют одну и ту же ориентацию, указывающую на их направленную агрегацию (Рис. 16б). Данные SAED подтвердили, что сферы,

Рис. 16. Микрофотографии РЭМ (а), ПЭМ высокого разрешения (б), дифракции электронов (в), ПЭМ (г) Bi-Fe-Sb-O пирохлора.

состоящие из отдельных кристаллитов, демонстрируют практически монокристалльную дифрактограмму. Следует отметить, что наиболее крупные сферические частицы (по данным РЭМ и ПЭМ) являются полыми.

Было показано, что первичные аморфные частицы (20 нм) формируются ещё на стадии соосаждения гидроокисей висмута, железа и сурьмы. Образование сфери-

ческих агломератов, состоящих из ориентированных друг по отношению к другу частиц пироклора, наблюдалось уже после 15 мин ГТМВ обработки. В процессе кристаллизации происходит дегидратация аморфных гидроксидов. Часть воды вытесняется на поверхность сферической частицы, в то время как другая часть воды смещается внутрь, образуя полость. Последующее нагревание способствует увеличению давления внутри частиц, что приводит к их разрушению. Увеличение времени синтеза до 5 часов не привело к изменению морфологии. Отсутствие зависимости размеров кристаллитов от времени обработки свидетельствует о нерастворимости пироклора в условиях ГТМВ обработки. Это объясняет отсутствие массопереноса и невозможность роста кристаллитов по механизму Оствольдовского созревания. Полученные экспериментальные результаты хорошо объясняются с точки зрения теории кристаллизации по механизму ориентированного сращивания, предложенной Буяновым и Криворучко для плохо растворимых веществ [7].

На примере нанокристаллического Bi-Fe-Sb-O пироклора, синтезированного в ГТМВ условиях, изучено влияние размерного фактора на его магнитные характеристики. Оказалось, что магнитное поведение синтезированных нанопорошков полностью совпадает с объемными образцами. Этот результат показывает, что возникающее при низких температурах состояние спинового стекла является внутренним свойством Bi-Fe-Sb-O пироклора и не зависит от размерного фактора.

ВЫВОДЫ

1. Впервые изучены фазовые равновесия в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$, уточнена фазовая диаграмма $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$. Показано, что в системах $\text{A}_2\text{O}_3\text{-B}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{A}=\text{Bi, Pr; B}=\text{Cr, Mn, Fe, Ni}$) и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{A}=\text{La, Pr}$) фаза со структурой пироклора реализуется в широких областях составов, в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ пироклор не образуется. Определены границы твердых растворов со структурой пироклора, и найдены еще три новых соединения: $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$, $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ (пр. гр. Pn-3) и $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (пр. гр. P-31m). Решены структуры синтезированных соединений. 5 структур депонированы в FIZ Karlsruhe.

2. Установлено, что все синтезированные пироклолы, за исключением Ni-содержащего, относятся к магнитнофрустрированным материалам, в которых осуществляется переход в состояние спинового стекла при низких температурах. Ni-пироклор оказался парамагнитным по своей природе.

3. На примере твердых растворов $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}(\text{Ga/Al})_{1.2x}\text{SbO}_7$, в которых была выявлена неравномерность распределения ионов Fe^{3+} по двум кристаллографическим позициям при замещении ионами $\text{Ga}^{3+}(\text{Al}^{3+})$, показано, что состояние спинового стекла определяется исключительно антиферромагнитными взаимодействиями ближнего порядка между ионами Fe^{3+} в октаэдрической B-подрешетке.

4. Показано, что структурное разупорядочение, связанное с неподеленной парой электронов иона Bi^{3+} , не влияет на температуру перехода в состояние спинового стекла.

5. Впервые установлена сложная зависимость магнитных свойств пирохлора $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Mn}_{(1+x/2)}\text{Sb}_{(1+x/2)}\text{O}_7$ от концентрации Mn. Для всех Mn-содержащих пирохлоров характерен переход в состояние спинового стекла при температурах $T_f \leq 7$ К, обусловленный геометрической фрустрацией В-подрешетки. При достижении пороговой концентрации Mn ($x=0.65$) наряду с переходом в состояние спинового стекла наблюдается 3D магнитный фазовый переход при $T_N = 42$ К, сопровождающийся образованием ферромагнитных кластеров. При дальнейшем понижении температуры это магнитное упорядочение существует вплоть до T_f .

6. Изучено взаимодействие солянокислых растворов висмута, железа и сурьмы с аммиаком и моноэтаноламином, и определено влияние условий соосаждения на реакционную способность полученных гидроокисей. Методом соосаждения с последующим отжигом синтезированы нанокристаллические порошки Bi-Fe-Sb-O пирохлоров с размером частиц от 20 до 130 нм, в зависимости от условий синтеза. Данный метод позволил снизить температуру и время синтеза (550°C , 1 ч.), по сравнению с методом твердофазной реакции (930°C , более 100 ч.).

7. Впервые разработана методика получения нанокристаллического Bi-Fe-Sb-O пирохлора в системе $\text{NaOH-Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях при микроволновом воздействии. Частицы представляли собой сферические агломераты 100-200 нм в диаметре, состоящие из кристаллитов со средним размером около 20 нм. Показано, что формирование частиц пирохлора происходит по механизму ориентированного сращивания. Сравнение магнитных свойств нанокристаллического и крупнокристаллического, синтезированного твердофазным методом, Bi-Fe-Sb-O пирохлоров показало отсутствие влияния размерного фактора при размере кристаллитов ≥ 20 нм.

Список цитируемой литературы

1. - Vanderah T.A. An unexpected crystal-chemical principle for the pyrochlore structure. / - Vanderah T.A., Levin I., Lufaso M.W. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2005. - V. 2005. - № 14. - P. 2895–2901.
2. Greedan J.E. Geometrically frustrated magnetic materials. / Greedan J.E. // J. Mater. Chem. - 2001. - V. 11, - № 1. - P. 37–53.
3. Egorysheva A.V. Subsolidus phase equilibria and magnetic characterization of the pyrochlore in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_x$ system. / Egorysheva A.V., Ellert, O.G., Maksimov, Yu.V., Volodin, V. D., Efimov, N. N., Novotortsev, V. M. // J. Alloys Compd. - 2013. - V. 579. - P. 311–314.
4. Luan J. Hydrogen production with $\text{Ga}_2\text{BiSbO}_7$, $\text{Fe}_2\text{BiSbO}_7$ and $\text{Gd}_2\text{BiSbO}_7$ as photocatalysts under visible light irradiation / Luan J., Guo N., Chen B. // Int. J. Hydrogen Energy. - 2014. - V. 39, - № 3. - P. 1228–1236.
5. Krivovichev S.V. Metal arrays in structural units based on anion-centered metal tetrahedra. / Krivovichev S.V., Filatov S.K. // Acta Crystallogr. Sect. B. - 1999. - V. 55, - № 5. - P. 664–676.

6. Whitaker M.J. Structural and magnetic characterisation of the pyrochlores $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{FeSb})\text{O}_7$, ($x=0.1, 0.2, 0.3$), $\text{Nd}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}(\text{FeSb})\text{O}_7$ and $\text{Pr}_2(\text{FeSb})\text{O}_7$. / Whitaker, M.J., Marco, J.F., Berry, F.J., Raith, C., Blackburn, E., Greaves, C. // *J. Solid State Chem.* - 2013. - V. 198. - P. 316–322.
7. Buyanov R.A. Preparation of oxide catalysts: From the studies of the mechanisms of synthesis and crystallization towards control of properties. / Buyanov R.A., Krivoruchko O.P. // *React. Kinet. Catal. Lett.* - 1987. - V. 35, - № 1–2. - P. 293–302.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

1. A.V. Egorysheva. Complex dependence of magnetic properties on Mn concentration in Bi-Mn-Sb-O pyrochlores. / A.V. Egorysheva, O.G. Ellert, **O.M. Gajtko**, D.I. Kiryankin, R.D. Svetogorov. // *J. Alloys Compd.* - 2017 - V. 718 - P. 311–318.
2. Егорышева А.В. Фторирование твердых растворов со структурой пирохлора $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$. / Егорышева А.В., Эллерт О.Г., **Гайтко О.М.**, Бреховских М.Н., Жидкова И.А., Максимов Ю.В. // *Неорган. материалы* – 2017 - Т. 53 - №. 9 - С. 982-988.
3. А.В. Егорышева. Оптические и колебательные спектры твердых растворов $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$ со структурой типа пирохлора. / А. В. Егорышева, Т. И. Миленов, П. М. Рафаилов, **О. М. Гайтко**, Г. В. Авдеев, Т. Д. Дудкина // *Журн. неорган. химии* – 2017 - Т. 62 - № 7 - С. 961-964.
4. Егорышева А.В. Магнитные свойства твердых растворов со структурой типа пирохлора $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{FeSbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, - \text{Pr}$). / Егорышева А.В., Эллерт О.Г., **Гайтко О.М.**, Берсенева А.А., Максимов Ю.В., Дудкина Т.Д. // *Неорган. материалы* – 2016 - Т. 52 - №. 10 - С. 1106-1115.
5. O.G. Ellert. Isomorphism in the $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$ pyrochlores with spin glass transition. / O.G. Ellert, A.V. Egorysheva, Yu.V. Maksimov, **O.M. Gajtko**, N.N. Efimov, R.D. Svetogorov. // *J. Alloys Compd.* - 2016 - V. 688 - P. 1-7.
6. A.V. Egorysheva. Subsolidus phase equilibria in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$ system and characterization of layered ternary oxide $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$. / A.V. Egorysheva, O.G. Ellert, **O.M. Gajtko**, A.A. Berse-neva, Yu.V. Maksimov, R.D. Svetogorov. // *Ceram. Int.* - 2016 - V. 42 - № 12 - P. 13976–13982.
7. Egorysheva, A.V. Synthesis of Bi–Fe–Sb–O pyrochlore nanoparticles with visible-light photocatalytic activity. / Egorysheva, A.V., **Gajtko, O.M.**, Rudnev, P.O., Ellert, O.G., Ivanov, V.K. // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2016 - V. 2016 - № 13-14 - P. 2193–2199.
8. Т.Б. Кувшинова. Синтез нанокристаллического тройного оксида висмута, железа, сурьмы со структурой пирохлора. / Т.Б. Кувшинова, А.В. Егорышева, **О.М. Гайтко**, П.О. Руднев, А.Е. Баранчиков, Т.Д. Дудкина. // *Журн. неорган. химии* – 2015 - Т. 60 - №10 - С. 1294-1298.
9. A.V. Egorysheva. New complex bismuth oxides in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--NiO--Sb}_2\text{O}_5$ system and their properties. / A.V. Egorysheva, O.G. Ellert, Y.V. Zubavichus, **O.M. Gajtko**, N.N. Efimov, R.D. Svetogorov, V.Yu. Murzin. // *J. Solid State Chem.* -2015 - V. 225 - P. 97-104.
10. A.V. Egorysheva. The $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$ system phase diagram refinement, $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ structure peculiarities and magnetic properties. / A.V. Egorysheva, O.G. Ellert, **O.M. Gajtko**, N.N. Efimov, R.D. Svetogorov, Y.V. Zubavichus, A.V. Grigorieva. // *J. Solid State Chem.* - 2015 - V. 225 - P. 278-284.
11. А.В. Егорышева. Фотокаталитические свойства сложного оксида $\text{Bi}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{SbO}_7$ со структурой пирохлора. / А.В. Егорышева, Т.Д. Дудкина, **О.М. Гайтко**, О.Г. Эллерт. // *Сб. науч. тр. VII международной конференции по фотонике и информационной оптике, г. Москва, Россия, 24-26 января 2018 г.* - С. 424-425.
12. **Гайтко О.М.** Сложные оксиды висмута со структурой пирохлора в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--M}_x\text{O}_y\text{--Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$). / Гайтко О.М., Егорышева А.В., Эллерт О.Г., Кузнецова Е.С. // *Сб. тез. VII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, г. Москва, Россия, 11-14 апреля 2017 г.* - С.47-48.
13. Егорышева А.В. Спектры комбинационного рассеяния твердых растворов $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$ со структурой пирохлора. / Егорышева А.В., Дудкина Т.Д., **Гайтко О.М.**, Руднев П.О. // *Сб. научных трудов VI международной конференции по фотонике и информационной оптике, г. Москва, Россия, 1-3 февраля 2017 г.* - С. 416.

14. Егорышева А.В. Магнитные пирохлоры на основе сложных оксидов висмута. / Егорышева А.В., Эллерт О.Г., **Гайтко О.М.**, Кувшинова Т.Б., Иванов В.К. // Тез. докл. XX Менделеев. съезда по общей и прикладной химии. г. Екатеринбург, Россия, 26–30 сентября 2016г. - Т. 2а - С. 278.

15. Егорышева А.В. Синтез фотокатализатора видимого диапазона на основе сложного оксида висмута. / Егорышева А.В., Дудкина Т.Д., **Гайтко О.М.**, Руднев П.О. // Сб. науч. тр. V международной конференции по фотонике и информационной оптике, г. Москва, Россия, 3-5 февраля 2016 г. - С. 305-306.

16. **Гайтко О. М.** Гидротермально - микроволновой синтез нанокристаллического Bi-Fe-Sb-O пирохлора для фотокаталитических приложений. / Гайтко О. М. // Сб. тез. VI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, г. Москва, Россия, 12-15 апреля 2016 г. - С. 49.

17. Егорышева А.В. Кристаллизация в системе NaOH–Bi(NO₃)₃–Fe(NO₃)₃–Sb₂O₃–H₂O при гидротермально-микроволновом воздействии / Егорышева А.В., **Гайтко О.М.**, Эллерт О.Г., Руднев П.О. // Сб. тез. XXVII симпозиума «Современная химическая физика», г. Туапсе, 25 сентября – 1 октября, 2015 г. - С.65.

18. Egorysheva A.V. Synthesis of Bi-Fe-Sb-O pyrochlore nanoparticles with the visible-light photoactivity. / Egorysheva A.V., **Gajtko O.M.**, Kuvshinova T.B., Rudnev P.O., Ellert O.G. // Book of abstracts 3d Int. Conf. on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials, ACIN 2015, Belgium, Namur, 13-17 July 2015 - P.56.

19. **Гайтко О.М.** Синтез нанокристаллических сложных оксидов висмута. / Гайтко О.М. // Материалы XXII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2015», г. Москва, Россия, 13-17 апреля 2015г. - С.10.

20. **Гайтко О.М.** Низкотемпературный синтез нанокристаллического Bi_{1.2}Fe_{1.8}SbO₇ со структурой пирохлора. / **Гайтко О.М.**, Кувшинова Т.Б., Руднев П.О., Егорышева А.В. // Сб. тез. Третьей Международной конференции стран СНГ «Золь-гель 2014», г. Суздаль, Россия, 8-12 сентября 2014 г. - С. 167.

21. A.V. Egorysheva. New magnetic dilute pyrochlores Bi_{1.8}Fe_{1.2-x}Ga_xSbO₇ with spin-glass transition. / A.V. Egorysheva, O.G. Ellert, **O.M. Gaitko**. // Тез. Международной конференции «11th Conference on Solid State Chemistry», Slovak Republi, Trenčianske Teplice, 6-11 July 2014 - P.122.

22. A.V. Egorysheva. New ternary oxides in Bi₂O₃- NiO -Sb₂O₅ system with pyrochlore and kSbO₃-type structures. / A.V. Egorysheva, O.G.Ellert, **O.M. Gaitko**. // Тез. Международной конференции «11th Conference on Solid State Chemistry», Slovak Republi, Trenčianske Teplice, 6-11 July 2014 - P.25.

23. **Гайтко О.М.** Сложные оксиды висмута в системе Bi₂O₃-Fe₂O₃-Sb₂O₅. / Гайтко О.М. // Материалы XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2014», г. Москва, Россия, 7-11 апреля 2014г. - С.6.

24. **Гайтко О. М.**, Егорышева А.В., Эллерт О.Г., Ефимов Н.Н. Фазовые равновесия в системе Bi₂O₃-NiO-Sb₂O₅. / Гайтко О. М., Егорышева А.В., Эллерт О.Г., Ефимов Н.Н. // Сб. тез. IV Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, г. Москва, Россия, 15-18 апреля 2014г. - С. 35.

Благодарности

Автор искренне признателен своему научному руководителю д.х.н. А.В. Егорышевой за внимательное руководство и неоценимую помощь.

Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н. Эллерт О.Г., д.х.н., чл.-корр. Иванову В.К., д.ф.-м.н. Зубавичусу Я.В., д.ф.-м.н. Максимову Ю. В., к.х.н. Баранчикову А.Е., к.х.н. Ефимову Н.Н., к.х.н. Кирдянкину Д. И., к.х.н. Кувшиновой Т.Б., к.х.н. Лебедеву В.А., Светогорову Р.Д., Рудневу П.О., Берсеновой А.А. за помощь в получении результатов и их плодотворное обсуждение.

Автор благодарит родных и близких за терпение и всецелую поддержку.