

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

На правах рукописи



Гайтко Ольга Максимовна

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

02.00.21 – Химия твердого тела

02.00.01 – Неорганическая химия

**диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

научный руководитель

д.х.н. Егорышева А.В.

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
1.1. Фазовые равновесия в граничных псевдодвойных системах.....	11
1.1.1. Система Bi- Sb-O.....	11
1.1.2. Система Bi ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	12
1.1.3. Система Fe ₂ O ₃ -Sb ₂ O ₅	14
1.1.4. Система Bi ₂ O ₃ -NiO	14
1.1.5. Система Ni-Sb-O	14
1.1.6. Система La ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	15
1.1.7. Система La-Sb-O.....	16
1.2. Фазовые равновесия в псевдотройных системах.....	16
1.3. Особенности структуры пирохлора.	19
1.4. Магнитные свойства сложных висмутсодержащих пирохлоров.....	26
1.4.1. Геометрическая фрустрация в пирохлорах	26
1.4.2. Магнитные свойства Fe, Cr, Mn, Ni - содержащих пирохлоров.	31
1.5. Методы синтеза	34
1.6. Выводы.....	37
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	39
2.1. Методы синтеза.	39
2.1.1. Твердофазный синтез	39
2.1.2. Соосаждение.....	39
2.1.3. Гидротермально-микроволновой синтез.....	40
2.2. Основные физико-химические методы исследования синтезированных образцов	41
2.2.1. Рентгенофазовый и рентгенографический анализы.....	41
2.2.2. EXAFS и XANES спектроскопия	42
2.2.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния (Раман-спектроскопия) ...	42
2.2.4. Растровая и просвечивающая электронные микроскопии	43
2.2.5. Низкотемпературная адсорбция азота	43
2.2.6. Мессбауэровская спектроскопия.....	44
2.2.7. Магнитные измерения	44
2.2.8. pH-метрические измерения.....	44

Глава 3. Синтез высокодисперсных порошков Bi-Fe-Sb-O пирохлора.....	45
3.1. Синтез Bi-Fe-Sb-O пирохлора методом соосаждения.....	45
3.2. Синтез Bi-Fe-Sb-O пирохлора гидротермально-микроволновым методом..	50
Глава 4. Поиск новых тройных оксидов со структурой пирохлора.....	62
4.1. Сложные оксиды со структурой пирохлора, содержащие Fe	62
4.1.1. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$	62
4.1.2. Структура Bi-Fe-Sb-O пирохлора и $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$	65
4.1.3. Изоморфное замещение в B-подрешетке Bi-Fe-Sb-O пирохлора. Твердые растворы $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{M}_{1.2x}\text{SbO}_7$, M=Ga, Al	71
4.1.4. Изоморфное замещение в A-подрешетке Bi-Fe-Sb-O пирохлора.....	81
4.1.4.1. Система $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$	81
4.1.4.2. Структура $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$	82
4.1.4.3. Твердые растворы со структурой пирохлора $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_{2-x}\text{A}_x\text{FeSbO}_7$, A= La, Pr	87
4.2. Сложные оксиды со структурой пирохлора, содержащие Ni, Cr, Mn.....	91
4.2.1. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--NiO--Sb}_2\text{O}_5$	91
4.2.2. Структура Bi-Ni-Sb-O пирохлора и $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$	93
4.2.3. Твердые растворы со структурой пирохлора в системе Bi-Cr-Sb-O	98
4.2.4. Твердые растворы со структурой пирохлора в системе Bi-Mn-Sb-O....	101
Глава 5. Магнитные свойства сложных оксидов со структурой пирохлора.....	106
5.1. Свойства пирохлоров, содержащих Fe	106
5.1.1. Bi-Fe-Sb-O пирохлор	106
5.1.2. Магниторазбавленные пирохлоры $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}(\text{Ga}/\text{Al})_{1.2x}\text{SbO}_7$	108
5.1.3. Твердые растворы $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_{2-x}\text{A}_x\text{FeSbO}_7$, A= La, Pr.....	114
5.2. Свойства пирохлоров, содержащих Ni, Cr, Mn.....	117
5.2.1. Bi-Ni-Sb-O пирохлор	117
5.2.2. Bi-Cr-Sb-O пирохлор	119
5.2.3. Bi- Mn -Sb-O пирохлор.....	121
5.3. Свойства $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ со структурой KSbO_3	127
ВЫВОДЫ	130
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	132

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Пирохлоры составляют большую группу широко распространенных в природе минералов, имеющих различный состав [1]. Двойные синтетические пирохлоры $A_2B_2O_7$ 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 [2–11].

Предметом особого внимания являются пирохлоры, содержащие переходные металлы. Причиной этого являются особенности их структуры, которую можно представить в виде двух слабовзаимодействующих взаимопроникающих подрешеток A_2O_7 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 [12–14].

Активные исследования, проводимые в последние годы, позволили существенно продвинуться вперед в представлениях о необычных спиновых состояниях, реализуемых в пирохлорах 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 [15].

В этой связи представляется важным выявление взаимосвязи между составом, структурным разупорядочением пирохлоров и формированием состояния спинового стекла. Преимущество тройных висмутсодержащих

пирохлоров 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 пирохлора. Сложным висмутсодержащим пирохлорам 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 пирохлора в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$) и установлении влияния структурного разупорядочения кристаллической решетки пирохлора 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 пирохлоров от разупорядочения, вносимого стереохимически активной неподеленной 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 пирохлора 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 (M= Ni, Mn, 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 $(\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{Fe}_{1+y}\text{Sb}_{1-y}\text{O}_{7\pm\delta}$, $(\text{Bi}_{2-x}\text{Ni}_x)\text{Ni}_{2/3-y}\text{Sb}_{4/3+y}\text{O}_{7\pm\delta}$, $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Cr}_{(1+x)}\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Mn}_{(1+x/2)}\text{Sb}_{(1+x/2)}\text{O}_7$, $\text{Pr}_{(2-x)}\text{Fe}_{(1+x)}\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_{(1.8-x)}\text{A}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ (A=La, 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 $\text{NaOH-Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. Показано, что формирование частиц пироксидов происходит по механизму ориентированного сращивания.
4. Установлено, что все синтезированные пироксиды за исключением Ni-содержащего относятся к магнитнофрустрированным материалам, в которых осуществляется переход в состояние спинового стекла при низких температурах. Ni-пироксид оказался парамагнитным по своей природе.

5. Впервые установлена сильная концентрационная зависимость магнитного поведения Mn-содержащих пироксидов. При достижении пороговой концентрации Mn наряду с переходом в состояние спинового стекла наблюдается низкотемпературный антиферромагнитный переход.
6. Установлено, что температура перехода Fe-содержащих пироксидов 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 Bi-Fe-Sb-O пироксидов 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, Bi; M=Cr, Mn, Fe, Ni). Они являются научной основой направленного синтеза материалов с заданными функциональными характеристиками.

Разработаны методики получения нанокристаллического Bi-Fe-Sb-O пироксидов 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 - $\text{Bi}_{1.76}\text{Ni}_{0.13}\square_{0.11}(\text{Ni}_{0.67}\text{Sb}_{1.37})\text{O}_7$, 428059 - $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$, 428738 - $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$, 431007 - $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, 433823 - $\text{Bi}_{1.81}\text{Cr}_{1.15}\text{Sb}_{1.04}\text{O}_7$).

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, Bi; M=Cr, Mn, Fe, Ni): изотермические сечения в субсолидусной области, области существования фаз со структурой пироксидов и состав индивидуальных фаз со структурами KSbO_3 и PbSb_2O_6 .

2. Определение структур впервые синтезированных фаз.

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

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

5. Результаты исследования магнитных свойств пирохлоров в системах Bi-M-Sb-O (M= Ni, Mn, Cr), в том числе концентрационная зависимость магнитного поведения Mn-содержащих пирохлоров.

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 съезде 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.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Фазовые равновесия в граничных псевдодвойных системах

1.1.1. Система Bi-Sb-O

Система Bi-Sb-O была предметом многочисленных исследований [16–23]. Известно, что висмут и сурьма образуют два смешанных оксида Bi_3SbO_7 и BiSbO_4 [20,21]. BiSbO_4 кристаллизуется в моноклинной сингонии (*нр. гр. I2/c*) [18]. Bi_3SbO_7 существует в виде двух полиморфных модификаций: низкотемпературная (α) имеет триклинную структуру (*нр. гр. P-1*), а высокотемпературная (β) — орторомбическую (*нр. гр. Cmmm*) [16]. Согласно [16,19], Bi_3SbO_7 плавится конгруэнтно при температуре близкой к 1120°C , а полиморфный переход происходит при $1020\text{--}1060^\circ\text{C}$. Тем не менее высокотемпературная β модификация может быть стабилизирована в метастабильном состоянии закаливанием. Как было показано с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [24], сурьма в Bi_3SbO_7 находится в её высшей степени окисления, $+5$. Данные РФЭС и изоморфизм BiSbO_4 и $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$, смешанного оксида Sb^{3+} и Sb^{5+} [25,26], дают основания утверждать, что сурьма в BiSbO_4 тоже находится в виде Sb^{5+} .

Как сообщает Тэри [20], существует непрерывный твердый раствор $\text{Bi}^{\text{III}}_{1-x}\text{Sb}^{\text{III}}_x\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_4$ в диапазоне $x=0\div 1$. Однако, согласно данным, полученным в [17], рассматриваемая система содержит 2 индивидуальных вещества Bi_3SbO_7 и BiSbO_4 , и три двухфазных области $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_3\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_3\text{SbO}_7 - \text{BiSbO}_4$ и $\text{BiSbO}_4 - \text{Sb}_2\text{O}_4$, причём Sb_2O_4 представлена в виде низкотемпературной орторомбической α – модификации (сервантит), что указывает на отсутствие твердого раствора с моноклинной структурой, о котором сообщал Тэри. Грибенщикова и др. предположили, что в работе [20], синтез в неравновесных условиях привел к стабилизации моноклинной $\beta - \text{Sb}_2\text{O}_4$, изоструктурной BiSbO_4 . Так как Bi_3SbO_7 и BiSbO_4 плавятся конгруэнтно, это позволяет рассматривать тройную систему Bi-Sb-O как две квазибинарные системы. Было показано (Рис. 1), что при 887 K система $\text{BiSbO}_4 - \text{Sb}_2\text{O}_4$ содержит широкую область твердого раствора, претерпевающего расслаивание при понижении температуры.

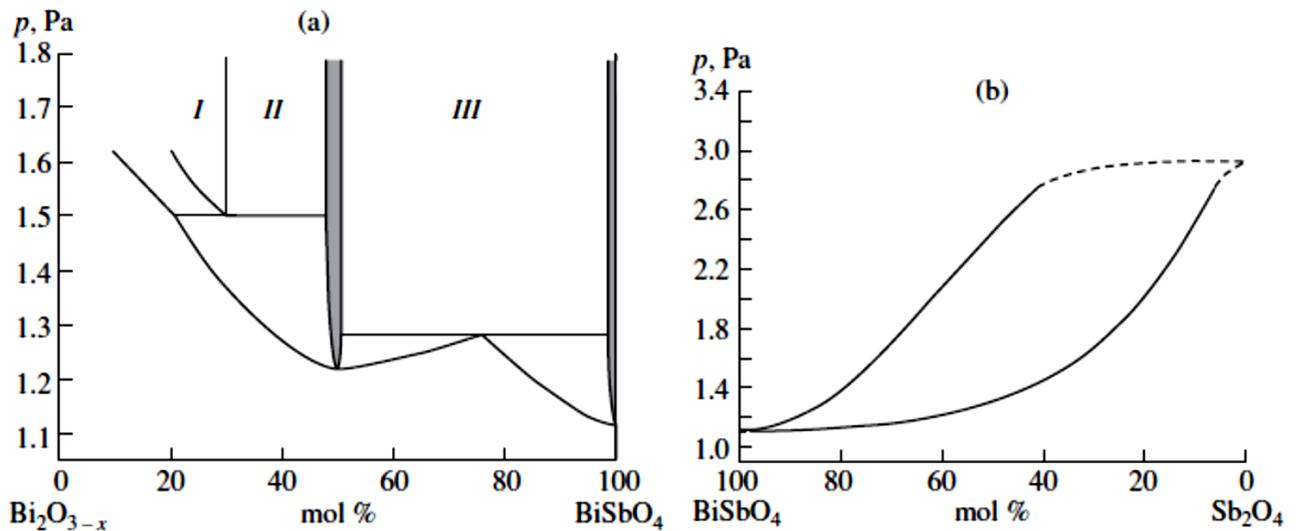


Рис. 1. p - x сечение фазовых диаграмм псевдодвойных систем (a) Bi_2O_3 - BiSbO_4 и (b) BiSbO_4 - Sb_2O_4 ; (I) расплав, (II) расплав + Bi_3SbO_7 , (III) Bi_3SbO_7 + BiSbO_4 [17].

В области составов, лежащих близко к оксиду висмута, Мияямэ и Янэгидэ [27] и Фрус с коллегами [28] обнаружили существование твердых растворов на основе метастабильных β - и γ - Bi_2O_3 . Больше 80% сурьмы в этих твердых растворах находится в виде Sb^{5+} .

1.1.2. Система Bi_2O_3 - Fe_2O_3

Фазовые равновесия в системе Bi_2O_3 - Fe_2O_3 многократно изучались разными группами [29–34], однако результаты этих исследований сильно разнятся (Рис. 2).

Суть противоречий заключалась в существовании двойного оксида вблизи Bi_2O_3 , изоструктурного γ - Bi_2O_3 , аллотропных модификаций BiFeO_3 и его устойчивости, значениях температур перитектик. В работе [31] отмечалось, что основываясь на специфических свойствах системы Bi_2O_3 - Fe_2O_3 (наличие метастабильных модификаций Bi_2O_3 и его летучесть, формирование метастабильных состояний в условиях даже очень небольшого перегрева и диссоциация BiFeO_3 и др.) [35,36], расхождения в фазовых диаграммах могут быть объяснены различной чистотой исходных веществ.

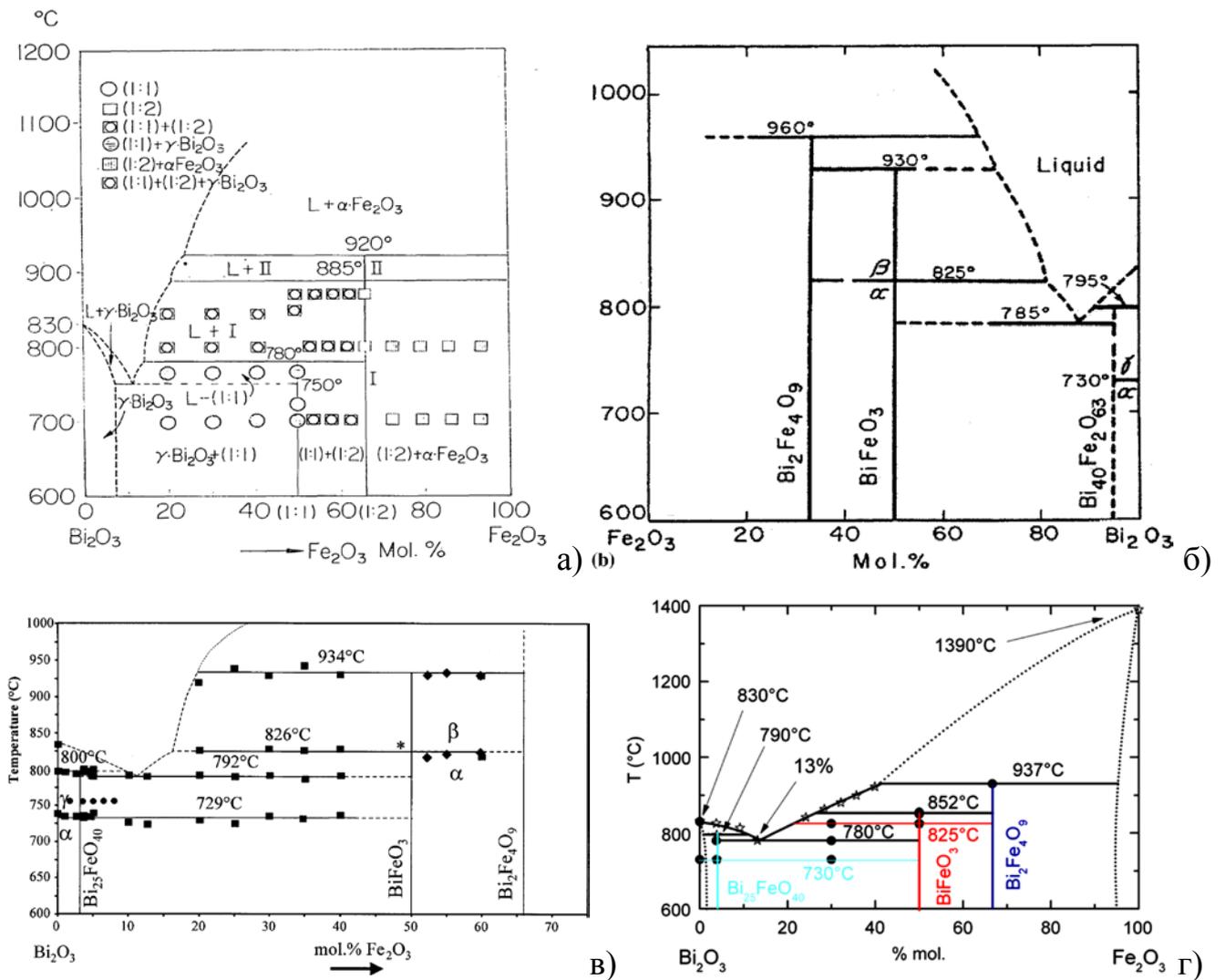


Рис. 2. Фазовые диаграммы системы Bi_2O_3 - Fe_2O_3 , предложенные в а) [30], б) [34], в) [29], г) [31]

Тем не менее, все последние исследования сходятся в том, что в системе Bi_2O_3 - Fe_2O_3 существуют три стабильных соединения: мультиферроик BiFeO_3 со структурой ромбоэдрически искаженного перовскита [37,38], $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ со структурой мюллита [39,40], относящейся к ромбической сингонии, и кубическая фаза со структурой силленита. Последней в литературе приписывают различный состав $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ [29,31,32,41] и $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{40}$ [42], однако прецизионные нейтронографические исследования структуры показали, что истинный состав фазы соответствует формуле $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ [33,36,43,44].

Температура равновесного распада мюллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ равна 961°C . Соединение BiFeO_3 претерпевает несколько полиморфных переходов $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ при

температуре 825 и 925°C [35,45] и инконгруэнтно плавится при 937°C. $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, инконгруэнтно плавится при 790°C [31]. Во всех перечисленных соединениях висмут и железо находятся в степени окисления 3+.

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

В нормальных условиях в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$ существует всего одно тройное соединение FeSbO_4 [46,47]. Оно относится к структурному типу разупорядоченного рутила, но согласно данным электронной дифракции [48] и расчётам методом функционала плотности [49], в его кристаллической решетке существует упорядочение ионов Fe^{3+} и Sb^{5+} по октаэдрическим позициям. При температуре 1270-1318°C FeSbO_4 разлагается [50]. Еще один смешанный оксид железа и сурьмы $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Sb}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ [46,51,52], образующийся в системе $\text{FeO--Sb}_2\text{O}_3$ может быть получено только в вакууме из-за процесса окисления $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+}$ на воздухе.

1.1.4. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--NiO}$

В ранних работах [53] сообщалось о существовании двойных оксидов висмута–никеля: орторомбического $\text{Bi}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ и $\text{Bi}_{18}\text{Ni}_8\text{O}_{36}$ с базоцентрированной кубической структурой, близкой к структуре $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Однако тщательное изучение фазовых равновесий показало [54], что при нормальных условиях сложных оксидов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--NiO}$ не образуется. Стабильное равновесие определяется эвтектическим взаимодействием компонентов. При высоком давлении (6 ГПа) в окислительной атмосфере [55,56] было получено соединение BiNiO_3 со структурой перовскита, разлагающееся при температуре 150°C.

1.1.5. Система Ni-Sb-O

Несмотря на то, что отдельные тройные соединения, относящиеся к данной системе, были известны давно [15,52,57–63], фазовая диаграмма Ni-Sb-O была изучена лишь в [64]. Было показано, что в системе реализуется всего два смешанных оксида NiSb_2O_4 и NiSb_2O_6 (Рис. 3).

NiSb_2O_4 кристаллизуется в структурном типе Pb_3O_4 (*np.гр.* $P4_2/mbc$) [52,60,61], и может быть получен только нагреванием смеси оксидов Ni(II) и Sb(III) в вакууме или токе азота. Второе соединение NiSb_2O_6 имеет структуру трирутила (*np.гр.* $P4_2/mnm$) [59] и формируется на воздухе [62,63] при отжиге

смеси оксидов Ni (II) и Sb(V). Известно, что при 865°C данное соединение ещё устойчиво [64], однако более подробная информация о его термическом поведении отсутствует.

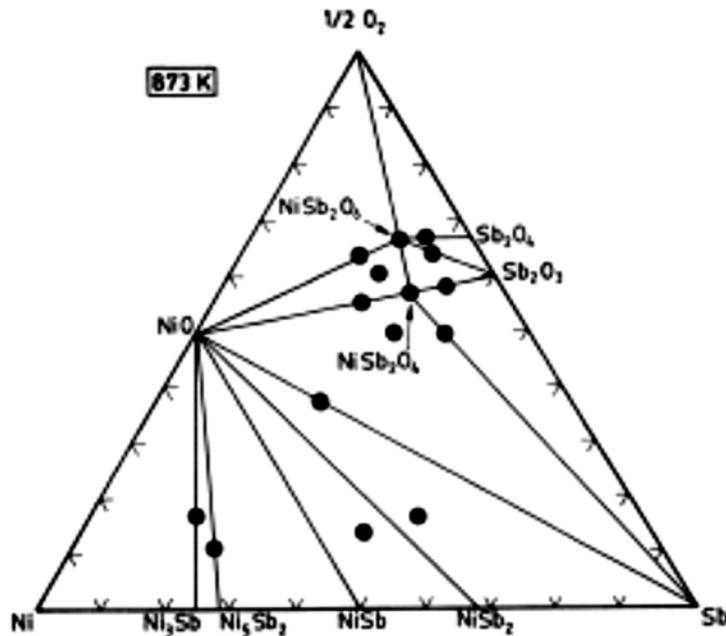


Рис. 3. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Ni–Sb–O при 873 К [64].

Также сообщалось о возможности синтеза соединения $\text{Ni}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ со структурой типа пирохлора (*нр.гр.* $Fd-3m$) путём отжига на воздухе смеси ацетата никеля (II) и оксида сурьмы (V) [65]. Однако, согласно эмпирическому критерию [66], существование данной структуры при таком малом соотношении радиусов $R_{\text{Ni}}/R_{\text{Sb}} = 0,93$ маловероятно, это косвенно подтверждается полученными высокими значениями факторов $R_p=9$, $R_{wp}=13$ и $\chi^2=3,0$ при уточнении его структуры методом Ритвельда.

1.1.6. Система $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$

Фазовые равновесия в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ были исследованы в работе [67] (Рис. 4). В системе реализуется два соединения LaFeO_3 и $\text{LaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Соединение со структурой типа перовскита LaFeO_3 претерпевает полиморфный переход из орторомбической фазы (*нр.гр.* $Pbnm$) в ромбоэдрическую (*нр.гр.* $R-3c$) при температуре 995°C [68] и плавится конгруэнтно при температуре ~1900°C. LaFeO_3

характеризуется дефектностью по кислороду и лантану [69]. $\text{LaFe}_{12}\text{O}_{19}$ имеет структуру магнито-плюмбита с гексагональной решеткой (*пр.гр. $P6_3/mmc$*) и существует в узком температурном интервале 1380 – 1420°C.

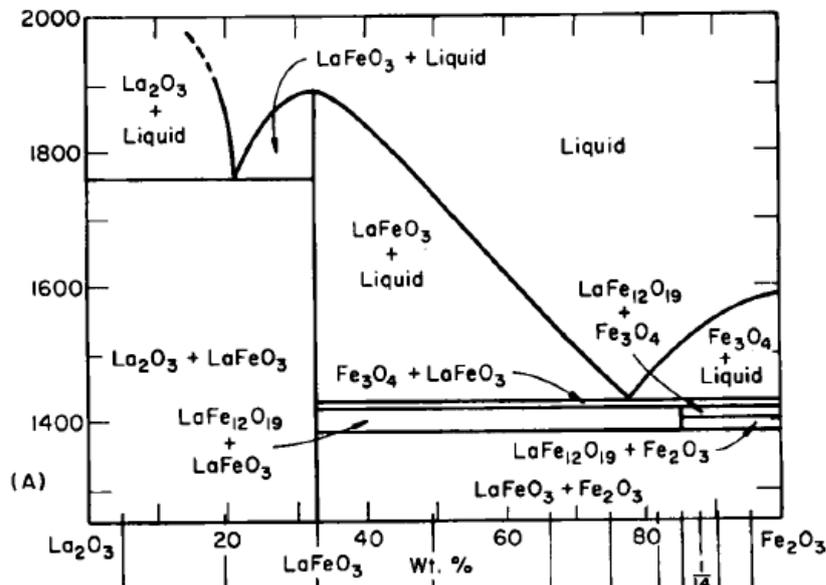


Рис. 4. Фазовая диаграмма $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [67].

1.1.7. Система La-Sb-O

В системе La-Sb-O обнаружено несколько тройных соединений, однако многие из них, например $\text{LaSb}_5\text{O}_{12}$ [70], La_2SbO_2 [71], La_3SbO_3 и $\text{La}_8\text{Sb}_3\text{O}_8$ [72], могут быть получены только в вакууме или инертной атмосфере. На воздухе при нормальном давлении могут реализоваться три соединения: La_3SbO_7 [73], LaSbO_4 [74] и LaSb_3O_9 [70]. Орторомбическая фаза LaSb_3O_9 (*пр.гр. $Cmcm$*) стабильна только до 1100°C, выше этой температуры она плавится инконгруэнтно образуя LaSbO_4 [70]. LaSbO_4 имеет моноклинную структуру (*пр.гр. $P2_1/m$*) и существует до температуры 1450°C, при которой разлагается с образованием La_3SbO_7 [74]. La_3SbO_7 относится к орторомбической сингонии (*пр.гр. $Cmcm$*) [73]. Во всех соединениях сурьма находится в степени окисления +5.

1.2. Фазовые равновесия в псевдотройных системах

К настоящему моменту тщательно изучены фазовые равновесия систем: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Nb}_2\text{O}_5$ [75], $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [76], $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [77], $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5$ [78], $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_3$ [79], $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Ta}_2\text{O}_5$ [80], $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-}$

Nb_2O_5 [81], $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Sb}_2\text{O}_5$ [82], $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ [83,84], и определены области существования твёрдых растворов со структурой пирохлора. Общим для всех изученных систем является то, что соединения со структурой типа пирохлора реализуются в достаточно широких областях составов. При этом «идеальный» состав пирохлора, $\text{Bi}_2(\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{V}})\text{O}_7$ и $\text{Bi}_2(\text{M}^{\text{II}}_{2/3}\text{M}^{\text{V}}_{4/3})\text{O}_7$, не входит в эту область. Области существования пирохлора включают составы, соответствующие избытку М-катионов, что требует частичного их вхождения в Vi-позиции.

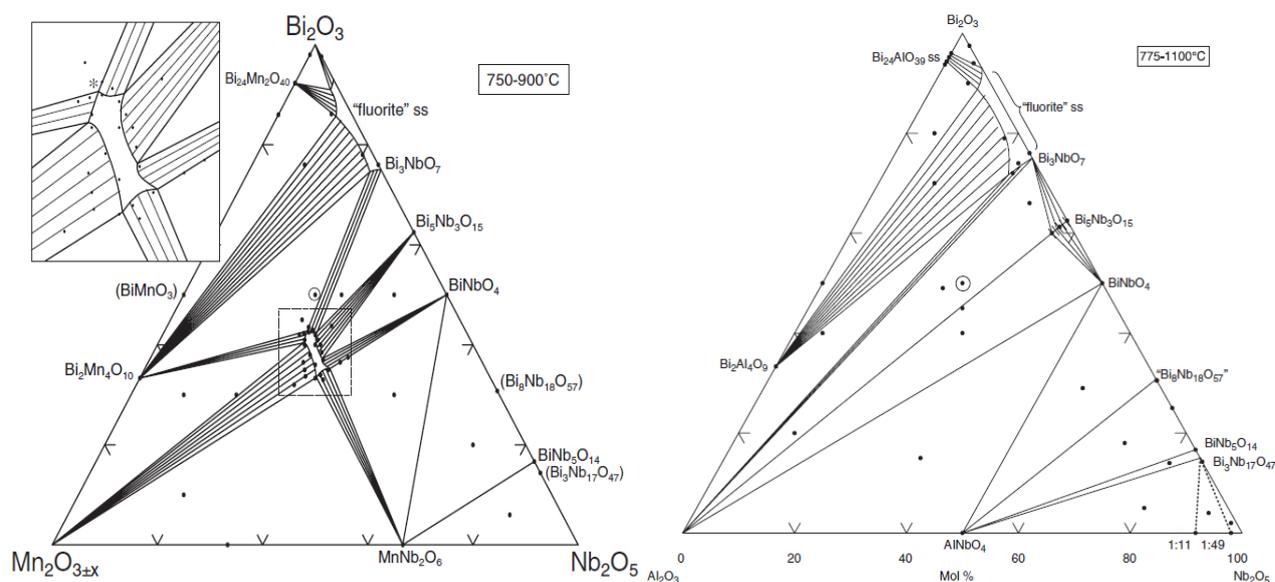


Рис. 5. Субсолидусное сечение систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_{3\pm x}\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (а) [76] и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (б) [85].

Было показано, что наибольшая степень замещения Vi-позиций наблюдается в системе с Mn (14 - 30%) (Рис. 5а), по сравнению с системами с Zn (16–26%), Fe (4–15%) или Co (8–25%). Было показано, что при отсутствии пирохлора в тройной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (Рис. 5б) возможно его образование в ограниченной области твердых растворов в четверной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [85]. Замещение ионов Fe^{3+} в пирохлоре $\text{Bi}_{1.657}\text{Fe}_{1.092}\text{Nb}_{1.150}\text{O}_7$ ионами Al^{3+} возможно вплоть до 30%_{мол}, что сопровождается значительным уменьшением объема элементарной ячейки.

Исследование пироксидов в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ (M- элементы III группы Периодической таблицы и 3-d элементы) носили случайный характер. В результате, не имея представления о фазовых равновесиях в конкретных системах, некоторые авторы делали измерения на неоднородных образцах [86–88], что не позволяло получить корректные данные о свойствах этих соединений.

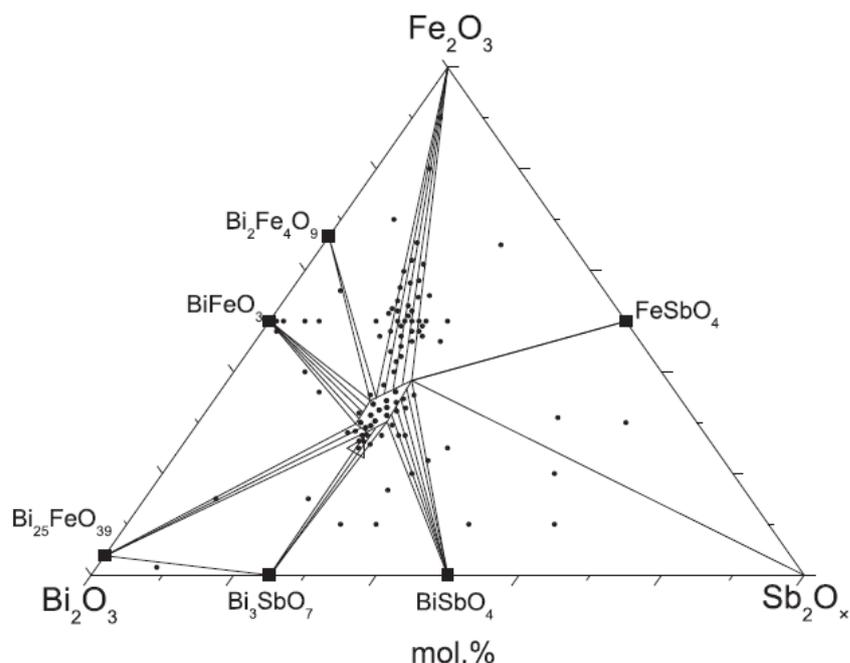


Рис. 6. Изотермическое сечение системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области [83].

Наиболее полно изучена система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$. В работе [83] было построено изотермическое сечение $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области (Рис. 6). Было обнаружено одно четверное соединение со структурой типа пироксидов, которое реализуется в достаточно широкой области твердого раствора. При этом соединение, отвечающее идеальной формуле пироксидов $\text{Bi}_2\text{FeSbO}_7$, в данную область не входит. В соответствии с полученными результатами от 7 до 25% ионов висмута могут быть замещены ионами железа, что хорошо согласуется с данными [89].

Фазовые равновесия в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ранее не изучались. Однако в работе [90] упоминалось о существовании тройного оксида

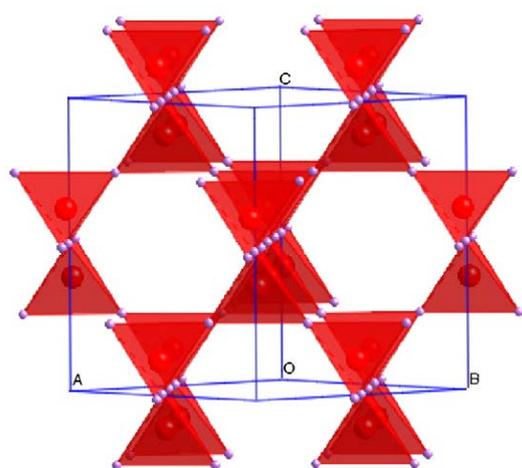
$\text{LaFe}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$, предположительно относящегося к структурному типу PbSb_2O_6 . К сожалению, структура данного соединения не была решена, и данных о нем в кристаллографической базе не содержится, дальнейших исследований его свойств также не было проведено.

Тройная система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--NiO--Sb}_2\text{O}_5$ до этого не была исследована, и никаких данных о существовании тройных оксидов в ней в литературе нет. Работ по установлению области существования пирохлора в Bi-Mn-Sb-O системе не проводилось, однако утверждается, что существуют соединения со структурой типа пирохлора составов $\text{Bi}_2(\text{MnSb})\text{O}_7$ [91] и $(\text{Bi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5})(\text{Mn}_{0,5}\text{Sb}_{1,5})\text{O}_7$ [92,93]. Причем в первом случае марганцу присваивается степень окисления 2+, а во втором – смешанная 2+/3+. Также крайне мало сведений о системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$. Немногочисленные работы, в которых упоминаются пирохлоры из этой системы, дают неоднозначные данные об их химическом составе. Так в работе [86] сообщалось о синтезе пирохлора состава $\text{Bi}_2\text{CrSbO}_7$, но авторы [94] утверждали, что данному составу соответствует смесь оксидов. Однофазный образец им удалось получить в случае стехиометрии $\text{Bi}_{1,34}\text{CrSbO}_6$.

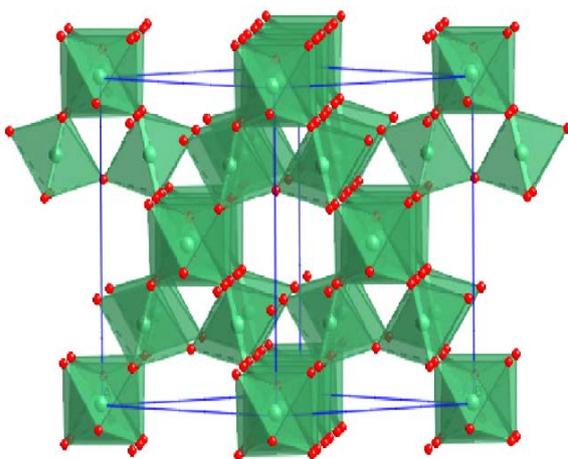
1.3. Особенности структуры пирохлора.

Кубическая структура пирохлора (общая формула $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, *пр.гр.* $Fd-3m$), содержит крупные восьми координированные катионы А и относительно малые октаэдрические В. В структуре можно выделить две взаимопроникающие слабо взаимодействующие $\text{A}_2\text{O}'$ и B_2O_6 подрешетки (Рис. 7). Подрешетка B_2O_6 образована октаэдрами $[\text{BO}_6]$, соединенными по вершине угла, подрешетка $\text{A}_2\text{O}'$ имеет структуру антикристоболита и состоит из тетраэдров $[\text{O}'\text{A}_4]$.

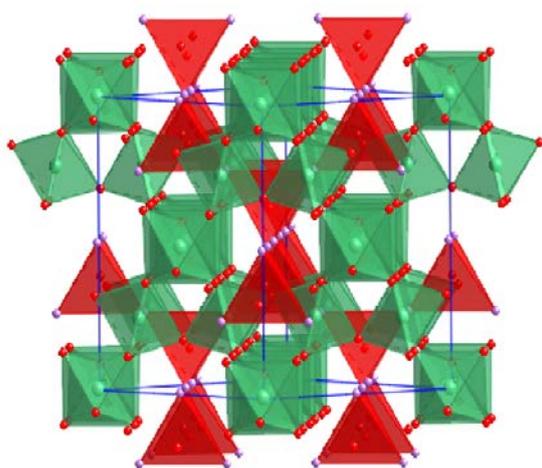
Две подрешетки расположены таким образом, что ионы O' из подрешетки $\text{A}_2\text{O}'$ занимают центры пустот подрешеток B_2O_6 . При этом катионы А располагаются в искаженном шестиграннике, составленном из атомов кислорода подрешетки B_2O_6 . В итоге КЧ катионов А равно восьми, включая два атома кислорода в подрешетке $\text{A}_2\text{O}'$ [95].



а)



б)



в)

Рис. 7. а) подрешетка A_2O' , б) подрешетка B_2O_6 в) структура идеального пирохлора $A_2B_2O_7$ [95].

В соответствии с другим представлением структура пирохлора имеет вид упорядоченного дефектного флюорита [4]. Катионы А и В образуют гранецентрированную кубическую решетку и упорядочены в направлении $[110]$. В дефектных флюоритах семь атомов кислорода тетраэдрически координируются четырьмя катионами и равномерно распределены в 8 эквивалентных позициях. В структуре пирохлора существует два различных положения кислорода: 6 атомов кислорода О, окруженные двумя А- и двумя В-катионами, занимают позицию $48f$, в то время как седьмой атом кислорода О', координированный четырьмя А-катионами, занимает позицию $8b$. Оставшаяся незанятой позиция $8a$ окружена В-катионами. При этом атомы кислорода из позиции $48f$ сдвинуты в сторону меньших В-катионов на величину x , определяемую, как позиционный параметр. В идеальной структуре флюорита $x=0,375$. Основные

межатомные расстояния могут быть выражены как функции координаты $O(x)$ и параметра элементарной ячейки (a). На Рис. 8 показана одна восьмая

элементарной ячейки пирохлора; эта составляющая ячейки аналогична элементарной ячейки флюорита.

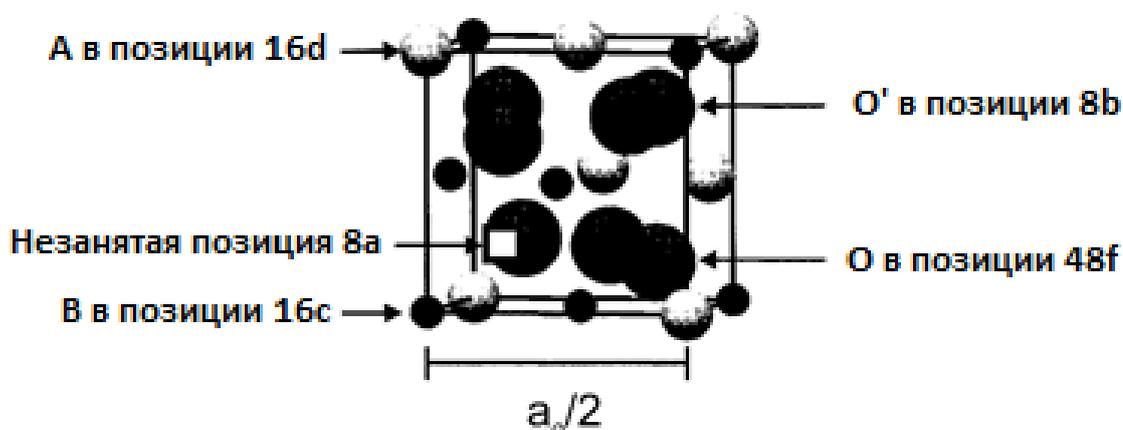


Рис. 8. Часть элементарной ячейки пирохлора [4].

Изменения в величине координаты x приводит к изменению формы координационных полиэдров А и В катионов. Когда координата x возрастает до 0,4375 (равносильно уменьшению до 0,3125), полиэдрическое окружение В-позиции становится правильным октаэдром, тогда как полиэдр А-позиции искажается до тригонального скаленоэдра. По мере дальнейшего увеличения позиционного параметра x полиэдр, соответствующий В-позиции, вытягивается вдоль оси третьего порядка, а полиэдр А-позиции становится гексагональной бипирамидой [96,97]. Вычисления значений позиционного параметра x атомов кислорода для большого числа $A^{3+}_2B^{4+}_2O_7$ пирохлоров показали, что увеличение радиуса катиона А при постоянном радиусе катиона В ведет к увеличению значения x , а увеличение радиуса катиона В при постоянном радиусе А к понижению значения x . Было показано, что характеристики полиэдра BO_6 являются наиболее важными в определении, будет ли образовываться структура пирохлора [96]. Предельных значений позиционный параметр x в структуре пирохлора не достигает. Область формирования пирохлора лежит в пределах значения x от 0,404 до 0,432 [96] (0.309÷0.355 [98]).

Благодаря структурной гибкости кристаллической решетки пироклора, допускающей замещение части А-позиций катионами В, и появлению кислородных вакансий, в рамках данного структурного типа могут реализовываться фазы различного состава. В настоящее время известно много соединений со структурой типа пироклора, образованных A^{3+} и B^{4+} , A^{2+} и B^{5+} или комбинациями элементов, средняя валентность которых соответствует А- и В-катионам [98]. Установлено, что степень упорядочения в структуре пироклора зависит от химического состава [66]. В общем случае, структура пироклора предпочтительна, когда соотношение радиусов А и В катионов r_A/r_B больше, чем 1,46. При соотношении r_A/r_B ниже 1,46 вероятнее структура дефектного флюорита. Однако для некоторых пироклоров, например, титансодержащих, известен переход, индуцированный давлением, от упорядоченной к дефектной структуре. Последние исследования доказали сосуществование обеих фаз, пироклора и дефектного флюорита, вблизи фазовой границы, что свидетельствует о более плавном переходе, чем было предположено ранее. Сосуществование двух фаз не удивительно, принимая во внимание их реконструктивную природу при переходе одной фазы в другую. Чем меньше отношение радиусов катионов А/В, тем больше структурное разупорядочение кристаллической решетки. Верхняя граница соотношения r_A/r_B , при которой существует фаза пироклора, оценивалась по разному: она должно быть меньше 1,60 согласно [99,100], 1,78 - [98,101]. Данный параметр, r_A/r_B , носит эмпирический характер. Существуют соединения, нарушающие данную закономерность, например, ниобат (1,83) и титанат (1,93) висмута. А проведение синтеза в условиях повышенного давления расширяют границы r_A/r_B до 1,40-2,3 [98].

В современных работах по определению полей устойчивости структуры типа пироклора наиболее часто прибегают к энергетическим расчётам и изображению их в виде контурных карт [4,102,103]. По осям откладываются ионные радиусы А и В катионов, цветом выделяются поля с одинаковой рассчитанной энергией: новое соединение может кристаллизоваться в структурном типе пироклора, если его энергия попадет в соответствующую

область на карте. Также пытаются вывести более сложные математические зависимости, чем простое их соотношение, между радиусами А и В катионов, так называемые факторы допустимого отклонения, которые бы позволяли точнее предсказывать тип структуры и возможные свойства нового соединения [104–108]. Однако, как и раньше, применение этих моделей возможно только для двойных пирохлоров, состав которых соответствует идеальной формуле и практически бесполезно в случае замещений в А и/или В позициях [1].

Особенностью сложных висмутовых пирохлоров является то, что благодаря наличию неподеленной пары электронов, ион Bi^{3+} смещается из высокосимметричной позиции $16d$, занимаемой катионом А в «идеальной» решетке пирохлора, перпендикулярно тройной оси в одну из шести низкосимметричных позиций $96g(96h)$ (Рис. 10) [1]. При этом происходит смещение O' и возникновение вакансий в анионных и катионных позициях. Подобное искажение структуры, называется в литературе «displacive disorder».

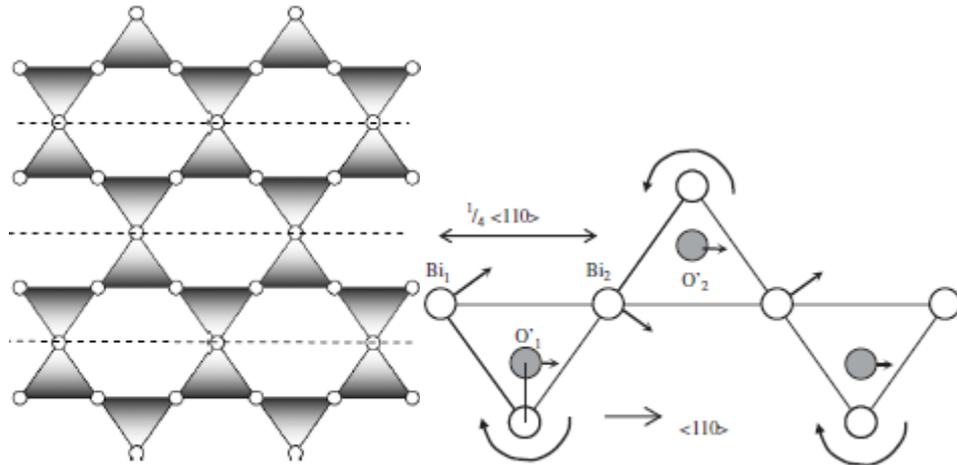


Рис. 9. Ориентированное разупорядочение «displacive disorder» типа β -кристобалита Bi -содержащего пирохлора[95].

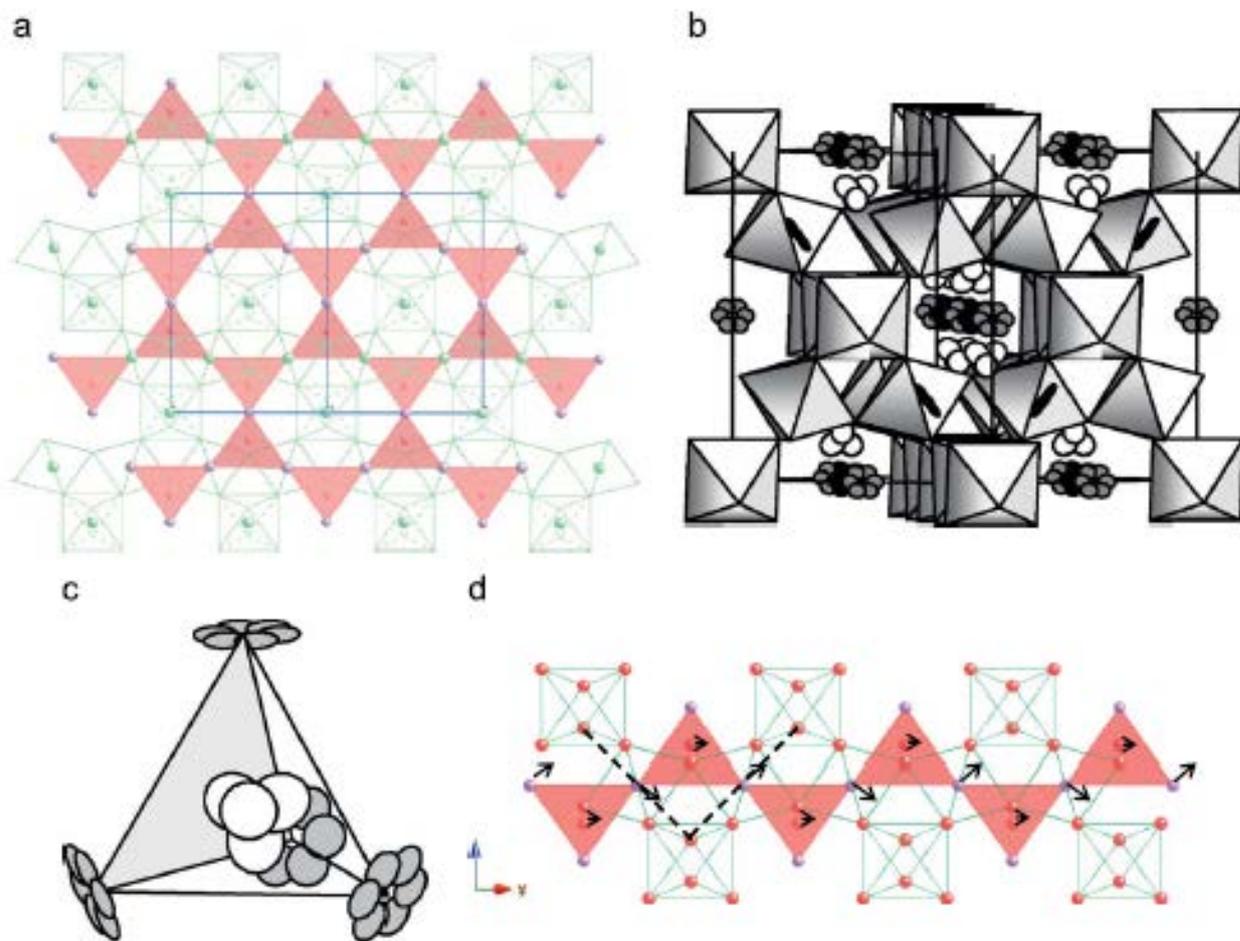


Рис. 10. а) $O'A_2$ тетраэдрическая подрешетка (отдельные тетраэдры $O'A_4$ заштрихованы) и проникающая в неё октаэдрическая B_2O_6 подрешетка (обозначены контуры отдельных BO_6 октаэдров) идеальной $A_2B_2O_7$ структуры пирохлора, спроецированной вдоль $\langle 110 \rangle$ направления. б) Ориентированно разупорядоченная структура $Bi_{1.66}Mg_{0.70}Nb_{1.5}O_7$, спроецированная почти вдоль $\langle 110 \rangle$ направления. Связанные по углу октаэдры изображают октаэдрическую $(Mg_{0.24}Nb_{0.76})_2O_6$ подрешетку. Торойды плоских эллипсоидов представляют собой шесть эквивалентных $96h$ позиций А-катиона подрешетки $O'(Bi_{0.83}Mg_{0.11})_2$. Тетраэдрические кластеры эллипсоидов представляют собой четыре эквивалентных положения $32e$ позиции для смещенных кислорода. в) Показан один конкретный тетраэдр $O'(Bi_{0.83}Mg_{0.11})_4$. г) Показано разупорядочение «displacive disorder» типа β -кристобалита $O'A_2$ подрешетки относительно окружающей октаэдрической B_2O_6 подрешетки. Оси вращения ребер тетраэдра проходят в направлении проекции $\langle 110 \rangle$ [109].

Было предложено несколько моделей, описывающих ориентированные смещения атомов при «displacive disorder», в соответствии с которыми атомы из А-позиции смещаются вдоль оси $\langle 110 \rangle$ (ориентированное разупорядочение типа β -кристобалита) [95,109] по направлению к паре атомов кислорода, связанных в подрешетку, или вдоль оси $\langle 112 \rangle$ [110,111] по направлению к одиночному атому кислорода. В дальнейшем [112] было показано, что вторая модель плохо согласуется с экспериментальными данными. Согласно первой модели, смещение атомов висмута приводит к вращению граней $O'Bi_4$ тетраэдров, растягиванию связей $A-O'$ вдоль направления $\langle 110 \rangle$ и смещению иона O' из высокосимметричной позиции $8b$ вдоль направления $\langle 111 \rangle$ в одну из четырех низкосимметричных позиций $32e$ (Рис. 9 и Рис. 10) [77,113,114]. Всё это приводит к понижению эффективного координационного числа атома в А позиции.

При этом, пирохлоры висмута характеризуются значительным дефицитом висмута и избытком малых В катионов, частично занимающих А-позиции, в англоязычной литературе это получило название «misplaced-displacive disorder» [14]. В результате этого соединения, соответствующие идеальным формулам $Bi_2(M^{III}M^V)O_7$ и $Bi_2(M^{II}_{2/3}M^V_{4/3})O_7$, не существуют, а соединения со структурой пирохлора реализуются в виде твёрдых растворов, характеризующихся избытком малых В-катионов. При этом было показано, что «displacive disorder» может быть реализован и без внесения химического разупорядочения A_2O' подрешетки [109].

Поэтому поиск новых соединений со структурой пирохлора на основе сложных оксидов висмута требует изучение фазовых диаграмм соответствующих систем [10,81,83,110,111,115,116].

«Гибкость» кристаллической решётки пирохлора определяет возможность существования в рамках данного структурного типа соединений различного состава, характеризующихся различными функциональными свойствами: магнитными [9,13,79,86,113,117], фотокаталитическими [118–123], диэлектрическими [10,24,81,124–127].

1.4. Магнитные свойства сложных висмутсодержащих пироксидов

Магнитные свойства пироксидов $A_2B_2O_6O'$ определяются структурой этих соединений. Также как во флюорите, в пироксиде все анионы находятся в тетраэдрических пустотах. В структуре можно выделить два сорта тетраэдров OB_4 и $O'A_4$. Если один из A или B катионов является магнитным, то реализуются условия для возникновения геометрической магнитной фрустрации [117]. Рассмотрим подробнее это явление.

1.4.1. Геометрическая фрустрация в пироксиде

В случае, когда энергия парных взаимодействий антиферромагнитного (АФМ) типа между спинами не может быть одновременно минимизирована в решетках с определенным типом симметрии, возникает явление геометрической фрустрации. Так в элементарной треугольной решетке, где хотя бы одна пара спинов взаимодействует антиферромагнитно, существование всех парных взаимодействий в состоянии с минимальной энергией невозможно. Основные свойства фрустрированных магнетиков описываются в рамках модельных Гамильтонианов, которые учитывают только антиферромагнитные (АФМ) обменные взаимодействия между ближайшими соседями:

$$H = J \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1).$$

В этом уравнении положительная обменная энергия взаимодействий J отвечает за антипараллельное выстраивание спинов \mathbf{S} с соответствующими их положению индексами i и j , а суммирование проводится по связям между ближайшими соседями. В данном случае рассматривается ситуация классических спинов: для дискретных спинов в модели Изинга ($S = \pm 1$) или непрерывных трехкомпонентных гайзенберговских векторных спинов $\mathbf{S} = (S_x, S_y, S_z)$ с фиксированной величиной $|\mathbf{S}|$.

Характерным признаком фрустрации в таких моделях является многократное вырождение основных состояний, а не возникновение какой-то одной стабильной конфигурации с минимальной энергией. Для непрерывных спинов простой алгебраический расчет позволяет оценить степень вырождения: число степеней свободы в основном состоянии, F , оценивается как $D - K$, где D –

суммарное число степеней свободы спинов, а K число граничных условий, которым нужно соответствовать, чтобы система оказалась в основном состоянии. Максвелл в 1864 году применил подобный расчет для упругих систем, а в 1998 году Мёсснер и Чалкер [128] использовали его для фрустрированных спиновых систем. Это может быть проиллюстрировано на примере кластеров из q взаимно связанных спинов, для которых приведенный выше гамильтониан может быть переписан как

$$H = J/2 (\sum_{i=1}^q \mathbf{S}_i)^2 \quad (2).$$

Очевидно, что все состояния, в которых полный спин в результате суммирования равен нулю, будут основными состояниями. Это условие создает три ограничения для основного состояния: по одному для каждой компоненты полного спина.

Следовательно, $D - K = 2q - 3$ оставшиеся степени свободы, три из которых соответствуют глобальному вращению, а остальные $2q - 6$ – это внутренние неограниченные степени свободы даже в основном состоянии. Симметричное окружение трех взаимосвязанных спинов ($q = 3$) принимает форму треугольника в спиновом пространстве, для которого не существует внутренних степеней свободы. Так образуется единственная 120° спиновая структура основного состояния. Расчет Максвелла может применяться не только к изолированным спиновым кластерам, но и к решеткам. Чтобы сделать максимальной степень вырождения для фиксированного числа спинов, требуется минимизировать число граничных условий. Решетки, которые состоят из кластеров, соединенных вершинами могут этому способствовать. Для двумерной треугольной решетки это уникальное основное состояние характеризуется тремя магнитными подрешетками, каждая из которых ферромагнитна с суммарным моментом, повернутым на 120° относительно другого момента. Для решетки кагоме, когда такое спиновое состояние строится на отдельном треугольнике и распространяется на соседние треугольники, единственное основное состояние не существует. Появляется вырождение, обусловленное тем, что треугольники связаны вершинами. То есть поворот полного спина в определенном направлении

не может транслироваться в цепи связанных треугольников через одну связь с помощью какой-либо операции симметрии. Согласно вышесказанному наиболее вырожденной и, следовательно, наиболее фрустрированной является трехмерная решетка пирохлора, состоящая из связанных вершинами тетраэдров.

При высоких температурах спиновые корреляции отсутствуют, и любой магнетик является парамагнитным. Когда магнетик охлаждается, спины начинают собираться в кластеры, которые подчиняются граничным условиям основного состояния. Эта эволюция происходит при температурах, которые определяются обменной энергией J или, более точно, температурой Кюри-Вейсса $\theta_{cw} = zJS(S+1)/3k_B$, которая является произведением J на число ближайших соседей z и величины спина $S(S+1)$. Температурный режим $T < \theta_{cw}$ известен как режим спиновой жидкости, потому как и в реальной жидкости взаимодействия сильные, однако дальний порядок отсутствует. Тем не менее, спиновые жидкости могут проявлять нетипичные корреляции в отсутствии дальнего порядка. Для идеализированного фрустрированного Гамильтониана режим спиновой жидкости может существовать вплоть до нулевой температуры. Однако, коллективная квантовая динамика внутри спиновых кластеров достаточно хрупкая. Во всех реальных системах вступают в игру другие взаимодействия. Обменные взаимодействия за пределами ближайших соседних спинов, симметричный и ассиметричный (Дзялошинский-Мория) обмен, дипольные взаимодействия и магнитоупругие связывания являются конкретными примерами поправок к изотропной части Гамильтониана, отвечающей за взаимодействия с ближайшими соседями. Эти дополнительные взаимодействия обычно слабее изотропных, имеют свою собственную энергетическую шкалу, v , ($v \ll J$) и часто конкурируют друг с другом за установление определенного вида спин-спиновых корреляций при охлаждении системы из парамагнитного состояния. Это может привести к снятию вырождения и установлению квазиклассического дальнего магнитного порядка (квантовые флуктуации перестают превалировать) или к тому, что спиновая система замерзает и выпадает из состояния равновесия при низких температурах. Следовательно, изучение низкотемпературного состояния такой

системы может быть очень сложным. Именно по этой причине многие двойные оксиды со структурой пирохлора показали целый набор интересных и нетрадиционных низкотемпературных магнитных и термодинамических свойств. Примерами таких явлений является состояние спинового стекла в $Y_2Mo_2O_7$, поведение, характерное для спиновой жидкости в $Tb_2Ti_2O_7$, разупорядоченный спиновый лед в $Ho_2Ti_2O_7$ и $Dy_2Ti_2O_7$, упорядоченный спиновый лед в $Tb_2Sn_2O_7$, аномальный эффект Холла в металлическом $Nd_2Mo_2O_7$, сверхпроводимость в $Cd_2Re_2O_7$ [117]. Эти физические свойства материалов, проявляющиеся при экстремально низких температурах, являются предметом неослабевающего интереса физиков в течение многих десятилетий и являются одним из актуальных направлений физики конденсированного состояния.

В реальных материалах геометрическая фрустрация проявляется в диапазоне энергий $\nu \ll \theta_{cw}$. Наиболее распространенным методом диагностики фрустрации является изучение магнитной восприимчивости. Магнитная восприимчивость χ является отношением намагниченности к величине магнитного поля, приложенного чтобы ее вызвать. При высоких температурах восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса, то есть обратная восприимчивость прямо пропорциональна температуре, $\chi^{-1} = T - \theta_{cw}$. Для ферромагнетиков θ_{cw} является положительной, для антиферромагнетиков – отрицательной. В любом случае теория среднего поля предсказывает существование перехода в упорядоченное состояние при температуре $T_c \sim |\theta_{cw}|$, который отражается в аномальном поведении $\chi(T)$, что действительно наблюдается для традиционных магнетиков. Кривая намагниченности для фрустрированных магнетиков, наоборот, остается плавной и близка к закону Кюри Вейсса, в основном потому, что спины продолжают флуктуировать почти так же, как если бы они были свободными.

При некоторой критической температуре T_c , существенно более низкой, чем θ_{cw} , $f \equiv \theta_{cw} / T_c \gg 1$, фрустрированные системы обычно демонстрируют фазовый переход. Большая величина f является, таким образом, простым следствием того, что шкала T_c задается ν , а θ_{cw} задается J ($\nu \ll J$).

Как уже было сказано выше, ряд материалов со структурой пирохлора демонстрируют магнитное поведение, при котором магнитные моменты спинов замерзают при низкой температуре до состояния, когда их ориентация произвольна в пространстве, но заморожена во времени [129]. До сих пор не вполне понятно, обусловлено ли это стеклообразное поведение естественными природными особенностями рассматриваемой системы как, например, в случае спинового льда, или оно возникает из-за произвольного разупорядочения (в узлах решетки, случайных связей или чего-то другого), как это происходит в традиционных спиновых стеклах [129]. Совсем небольшое количество теоретических исследований посвящено влиянию произвольного разупорядочения в антиферромагнитных пирохлорах с классическими гайзенберговскими спинами и с малыми и однородными случайными отклонениями от среднего антиферромагнитного обмена J [130,131]. Интересно, что произвольные величины связей на отдельном тетраэдре снимают вырождение и приводят к «order-by-(random)-disorder» коллинеарному спиновому окружению. Однако на решетке система остается фрустрированной и полный order-by-disorder не устанавливается [130]. Более детальный анализ этой модели убедительно показал наличие перехода в состояние традиционного спинового стекла [131]. Саги и др. [132] изучала, каким образом связывание спинов с решеткой может приводить к замерзанию и введению спинов в метастабильные состояния в классическом без разупорядочения антиферромагнитном пирохлоре. И, наконец, в работе [133] Вилэйн обсуждал роль немагнитных примесей в решетке АФМ пирохлора. Он утверждал, что поведение коллективного парамагнетика в отсутствии разупорядочения должно сохраняться при конечной концентрации примесей. К такому же выводу пришли Шендер с коллегами [134] для замещенного двумерного кагоме гайзенберговского антиферромагнетика.

Учитывая вышесказанное, становится понятно, что геометрически фрустрированные магнетики являются чрезвычайно восприимчивыми к различным внешним воздействиям, например, магнитному полю, высокому давлению, химическому и структурному разупорядочению. Особенности

структуры тройных висмутсодержащих пирохлоров, в которых магнитные ионы входят в две неэквивалентные подрешетки и делят свои позиции с диамагнитными ионами, не позволяют заранее предсказать низкотемпературное магнитное поведение вновь полученных соединений.

1.4.2. Магнитные свойства Fe, Cr, Mn, Ni - содержащих пирохлоров.

Магнитные свойства пирохлора $(\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.2})(\text{FeSb})\text{O}_7$ были изучены в работе [83]. Было показано, что данное соединение относится к сильно фрустрированным магнетикам. Наблюдаемый на кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости пик в области $T_f = 9\text{K}$, частотная зависимость его положения, отклонение $\chi^{-1}(T)$ от линейного закона Кюри-Вейса ниже 100K и гистерезис намагниченности при 2K свидетельствуют, что в области низких температур $(\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.2})(\text{FeSb})\text{O}_7$ претерпевает переход в состояние спинового стекла. Однако, осталось не понятно, какую роль играет каждая из магнитных подрешеток в формировании этого особого спинового состояния.

Несмотря на то, что Cr легко встраивается в решетку пирохлора, о чем свидетельствуют исследования сложных пирохлоров с редкоземельными элементами [9,135,136], работы по изучению Cr-содержащих пирохлоров весьма немногочисленны и противоречивы. В работе [135] изучены магнитные свойства $\text{Ho}_2\text{CrSbO}_7$, твердых растворов $\text{Ho}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SbO}_7$ ($x = 0.25, 0.5$ и 0.75), а также Y_2CrSbO_7 . На основании модельных расчетов, результатов магнитных измерений, а также литературных данных авторы делают вывод о том, что ионы Cr^{3+} в подрешетке пирохлора BO_6 изначально ферромагнитно упорядочены [9,135]. Более того, утверждается, что такое упорядочение снимает магнитное вырождение в x , y и z направлениях в кубической структуре и индуцирует ферромагнитное выстраивание спинов Ho^{3+} . В результате магнитный переход при $T = 5\text{K}$ авторы считают переходом в 3D ферромагнитное состояние. В то же время кривые намагничивания FC и ZFC для $\text{Ho}_2\text{CrSbO}_7$ расходятся при $T = 5\text{K}$, в работе отсутствуют данные измерения динамической восприимчивости, а вывод о ферромагнитном упорядочении ионов Cr^{3+} сделан лишь на основании модельных расчетов по данным нейтронной дифракции. В температурной зависимости

магнитной восприимчивости для Y_2CrSbO_7 переход в ферромагнитное состояние в области низких температур не обнаруживается, однако при 5 К наблюдался гистерезис [135]. Следует отметить, что получить однофазные образцы Ln_2CrSbO_7 в ряде работ не удалось и магнитные измерения проводили на неоднородных образцах. Так по сообщению авторов [135,136], пирохлоры Ho_2CrSbO_7 и Y_2CrSbO_7 содержали примеси магнитных фаз $HoCrO_3$ и $YCrO_3$, соответственно. В то же время, информация о магнитных свойствах Bi , Cr – содержащих пирохлоров крайне скудна. Согласно [86], Bi_2CrSbO_7 является парамагнитным вплоть до гелиевых температур, а магнитные свойства $Bi_{1.34}CrSbO_6$ не изучались [94].

Еще более неоднозначной ситуация оказалась в случае марганецсодержащих пирохлоров, в которых марганец может находиться в различных степенях окисления. Такие пирохлоры, содержащие ионы Mn^{2+} , Mn^{4+} или марганец в смешанном валентном состоянии в различных кристаллографических позициях, демонстрируют разнообразное сложное магнитное поведение [117]. Для пирохлоров состава $A_2Mn_2O_7$ ($A=Y$, Ho , или Yb), в которых марганец находится только в октаэдрической позиции, значения константы Кюри-Вейса являются положительными. Широкий спектр исследований (такие как, АС и DC измерения магнитной восприимчивости, намагниченность, теплоемкость, дифракция нейтронов и малоугловое рассеяние нейтронов) этих пирохлоров позволил установить отсутствие взаимодействий дальнего порядка [117]. Для этих соединений характерны магнитные переходы с резким увеличением намагниченности ниже $T \sim 20$ К ($A=Y$) и $T \sim 40$ К ($A=Ho$ или Yb). Качественные и количественные зависимости АС магнитной восприимчивости от частоты для $A=Y$ или Ho хорошо согласуются с поведением спинового стекла. В случае с Yb частотная зависимость была слишком слаба, чтобы проводить какой-либо анализ. Данные малоуглового рассеяния нейтронов свидетельствуют о поведении, характерном для возвратных спиновых стекол [3]. Вхождение марганца в А-позицию также может привести к переходу в необычные спиновые состояния. Переход в состояние спинового стекла был обнаружен в пирохлоре $Mn_2Sb_2O_7$ (Mn^{2+} , $S = 5/2$) при $T_f = 41$ К в отсутствие химического

разупорядочения. Параметр фрустрации $f = 1,1$ был очень низким и типичным для дальнего ферромагнитного порядка. Несмотря на это, нейтронографические измерения не показали магнитного упорядочения или обнаружимого искажения решетки ниже T_f [65,137]. Соединение $Tl_2Mn_2O_7$ является ферромагнитным с температурой Кюри 142К. Было показано, что ферромагнетизм возникает в результате сверхобменного взаимодействия, а не двойного обменного взаимодействия. Было также установлено, что в $Tl_2Mn_2O_7$ присутствует только Mn^{4+} , и для этого соединения не обнаружено ян-теллеровских искажений октаэдров MnO_6 . Нейтронная дифракция подтвердила наличие в нем ферромагнитного дальнего порядка [138–141].

Введение второго катиона в одну из подрешеток приводит к их разупорядочению и изменению магнитных свойств Mn-содержащих пироксидов. В рамках изучения явления гигантского магнетосопротивления было синтезировано и изучено два ряда разупорядоченных пироксидов $Tl_{2-x}Bi_xMn_2O_7$ ($0 \leq x \leq 0.5$) и $Tl_2(Mn_{2-x}Sb_x)O_7$ ($0 \leq x \leq 0.5$) [140,142]. При низкой температуре $Tl_{2-x}Bi_xMn_2O_7$ с $x \leq 1$ упорядочивается ферромагнитно с переходом в состояние возвратного спинового стекла. Для $x \geq 0.2$ система магнитно фрустрирована и демонстрирует кластерное стеклоподобное поведение ниже $T \sim 40$ К. Впервые было показано возникновение гигантского магнетосопротивления, связанного с состоянием кластерного спинового стекла, в соединении со структурой типа пироксидов [142]. Изучение твердых растворов $Tl_2(Mn_{2-x}Sb_x)O_7$ ($0 \leq x \leq 0.5$) позволило предположить, что сверхобменные взаимодействия между ближайшими катионами Mn^{4+} в $Tl_2Mn_2O_7$ и родственных пироксидов являются не ферромагнитными, а антиферромагнитными по происхождению [140]. В отличие от вышеперечисленных соединений в Bi-Mn-Sb(Nb)-O пироксидов ожидаемый переход в состояние спинового стекла при низких температурах не наблюдался [76,91–93]. Все образцы были парамагнитны. Линейная экстраполяция температурной зависимости магнитной восприимчивости даёт отрицательную и малую по величине температуру Кюри-Вейса, что свидетельствует о наличии слабых антиферромагнитных кооперативных взаимодействий. Необходимо

отметить, что во всех известных работах, посвященных изучению Bi-Mn-Sb(Nb)-O пироксидов, магнитные характеристики измерялись в больших полях, что могло подавить такой "чувствительный" эффект, как переход в состояние спинового стекла.

Хорошо известно о существовании фазы пироксидов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Nb}_2\text{O}_5$ [10,75,115,143], однако данные соединения привлекали ученых исключительно с точки зрения их диэлектрических свойств, и о магнитном поведении ничего неизвестно.

Таким образом, переход в состояние спинового стекла зависит не только от разупорядоченности структуры, но и от природы самого магнитного иона. Несмотря на то, что первые работы по созданию теории спинового стекла появились в 1980-х [144–146], данное явление всё ещё остается малоизученным и требует дальнейшего исследования на примере, как уже известных, так и новых, впервые синтезированных, соединений.

1.5. Методы синтеза

Традиционным методом синтеза пироксидов является метод твердофазной реакции. Данный метод прекрасно подходит для изучения фазовых равновесий и синтеза однофазных крупнокристаллических образцов. Однако он обладает рядом недостатков таких, как высокие температуры и долгие времена синтеза, образование промежуточной фазы, большой размер частиц и их малая площадь поверхности. Помочь избежать этих недостатков, а также синтезировать поликристаллические порошки с различной дисперсностью и удельной площадью поверхности, необходимые для создания диэлектрической керамики высокого качества, исследований фотохимических и фотофизических свойств и изучения влияния размера частиц на магнитные свойства пироксидов, могла бы разработка методики низкотемпературного синтеза высокодисперсных порошков висмутсодержащих пироксидов.

Синтез нанокристаллических тройных оксидов со структурой пироксидов представляется нетривиальной задачей, которая была решена лишь для очень ограниченного числа систем в силу больших различий в химической природе

элементов, входящих в их состав. Среди известных на сегодняшний день выделяется целая серия работ, направленная на получение тройных пироксидов, реализующихся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$, что обусловлено рекордными диэлектрическими характеристиками $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$. Ряд работ направлен на улучшение функциональных характеристик керамики посредством уменьшения размера частиц синтезируемого пироксидов и, как следствие, уменьшения размера зерен керамики после спекания и достижения большей химической однородности по объему. В работе [147] с этой целью был разработан метод полимерных прекурсоров, модификация метода Печини. Способ заключался в хелатировании катионов металлов лимонной кислотой, доведении значения pH раствора до 8-9 этилендиамином, и последующей полимеризацией за счет добавления этиленгликоля. Полученный гель подвергали отжигу при 300°C в течении 4 часов для получения твердого порошка. Для завершения процесса кристаллизации проводили повторный отжиг в течении 2 часов в интервале температур $400\text{-}900^\circ\text{C}$. Однофазный образец $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ с размером частиц порядка 90-100 нм был получен лишь после отжига при 700°C . В дальнейшем [148] авторы продолжили модифицировать данный метод. Для стабилизации pH вводилась мочевины до начала полимеризации, что позволило получать образцы с размером частиц порядка 50 нм при температуре повторного отжига 500°C . Причем количество вводимой мочевины оказывало значительное влияние на ход реакции, ее избыток приводил к самопроизвольному воспламенению. В работе [149] они показали, что использование полученных высокорреакционных порошков позволяет заменить отжиг в муфеле на микроволновую обработку, причём время необходимое для протекания полной кристаллизации составляет всего 15 минут. Группа [150] разработала другую модификацию данного метода: на этапе подготовки раствора добавляли перекись водорода и не вводили этиленгликоль для начала реакции полимеризации, а использовали роторный испаритель (0,1 атм., 90°C) для получения геля. Это позволило снизить температуру повторного отжига до 500°C , но не уменьшить размер частиц. Наилучшие результаты были достигнуты в работах [151,152].

Авторы последовательно растворяли соли висмута, цинка и ниобия в смеси 1,3-пропандиола и ледяной уксусной кислоты и, отказавшись от введения в систему полимеризатора и осадителя, просто медленно выпаривали полученный раствор. Таким образом, при температуре последующего отжига 450°C был получен порошок однофазного $\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$ с размером частиц порядка 30 нм, увеличение температуры отжига до 700°C привело не только к увеличению степени кристалличности, но и к росту размера частиц до 90 нм.

Существование непрерывного твердого раствора между Bi-Zn-Nb-O и Bi-Mg-Nb-O пироклорами и близость растворимостей солей цинка и магния позволили использовать приобретенный опыт синтеза Bi-Zn-Nb-O пироклоров золь-гель методом для создания тонких высоко ориентированных пленок Bi-Mg-Nb-O пироклора на различных подложках [124,153–156].

Также для синтеза Bi-Zn-Nb-O пироклора использовали метод разложения металлоорганических соединений [157], в соответствии с которым прекурсоры подвергаются пиролизу с образованием смеси оксидов. Данная методика позволила авторам синтезировать порошки с размером кристаллитов 13-36 нм, отжиг которых при 800°C приводил к формированию керамики с размером зерен 200 и более нм. Однако получение необходимых органических прекурсоров является технически сложным многостадийным процессом, требующим работы в инертных атмосферах.

Высокая фотокаталитическая активность соединений в системах Bi-M-Nb-O ($\text{M} = \text{Al, Ga, In, Fe}$) вызвала интерес ученых к их синтезу в высокодисперсном состоянии. В работах [158–160] для создания тонких плёнок пироклоров Bi-M-Nb-O ($\text{M} = \text{Al, Ga, In, Fe}$) была удачно использована комбинация золь-гель метода и метода погружения. Прибавлением к раствору солей металла M (в смеси этанол/изопропанол- HNO_3 -ацетилацетон-вода) ацетата висмута(III), растворенного в этаноле- HNO_3 - ацетилацетоне, и этоксида ниобия(V), в растворе этанол- ацетилацетон, получали суспензию. Созревание получившейся суспензии в течение 24 часов при 25°C приводило к формированию золя. Для получения тонких пленок золь наносился на прозрачное гладкое стекло, затем они

подвергались обжигу при 500°C (24 часа). Следует отметить, что размер зерен в полученной керамике составлял 2-20 мкм, а распределение зерен по размеру было достаточно широкое.

В работе [161] тройной оксид Bi-Fe-Nb-O со структурой пирохлора получали методом соосаждения с последующим отжигом. Авторы уверены, что основная задача на пути синтеза сложных оксидов металлов — контроль реакционной способности прекурсоров, позволяющей влиять на фазовый состав и морфологическую однородность продуктов реакции. В связи с этим, для получения пирохлора нитраты висмута и железа растворяли в уксусной кислоте, а для растворения хлорида ниобия использовали абсолютный этиловый спирт. В качестве осадителя был выбран раствор аммиака. В результате соосаждения были получены осадки, которые впоследствии отжигали при 570°C в течение 7 часов, что приводило к формированию однофазного Bi-Fe-Nb-O пирохлора. Использование метода соосаждения позволило авторам получить нанокристаллические образцы с размером частиц 30-60 нм.

Таким образом, почти все методики низкотемпературного синтеза соединений со структурой пирохлора являются многостадийными процессами, требуют использования органических реагентов, присутствие которых на поверхности конечного продукта в значительной степени влияет на проявляемые ими свойства, и не позволяют избежать высокотемпературной обработки в ходе синтеза.

1.6. Выводы

На основании вышеприведенного обзора литературы можно с уверенностью сказать, что сложные оксиды висмута со структурой пирохлора представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Однако, несмотря на то, что проблемой синтеза данных соединений и изучения их свойств ученые занимаются уже несколько десятилетий, остается еще целый ряд нерешенных проблем. Практически ничего неизвестно о фазовых равновесиях в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-M}_x\text{O}_y$ и о существовании в этих системах соединений со структурой пирохлора и их структурных особенностях.

Малоизученными остаются явление перехода в состояние спинового стекла в соединениях со структурой пирохлора и влияние разупорядоченности структуры, природы магнитного иона и его распределения по А- и В- позициям на данный переход. Задача улучшения функциональных характеристик пирохлора приводит к необходимости разработки низкотемпературных методов синтеза нанокристаллических порошков, что практически всегда становится отдельным самостоятельным исследованием.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методы синтеза.

2.1.1. Твердофазный синтез

В качестве прекурсоров использовали Bi_2O_3 (х.ч.), Fe_2O_3 (х.ч.), Ga_2O_3 (х.ч.), Al_2O_3 (х.ч.), Sb_2O_3 (х.ч.), La_2O_3 (х.ч.), Pr_6O_{11} (х.ч.), NiO (х.ч.), Mn_2O_3 (х.ч.), Cr_2O_3 (х.ч.), которые предварительно были отожжены при температуре 200°C . Составы точек для изучения фазовых равновесий выбирали в соответствии с методом перекрещивающихся разрезов. В случае синтеза твердых растворов навески брались в соответствии с составами соединений $\text{Bi}_{1,8}\text{Fe}_{(1,2-x)}\text{Ga}(\text{Al})_{1,2x}\text{SbO}_7$, $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_{2-x}\text{A}_x\text{FeSbO}_7$ ($\text{A} = \text{La}, \text{Pr}$), $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_{1+x}\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Mn}_{(1+x/2)}\text{Sb}_{(1+x/2)}\text{O}_7$ ($x=0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1$) из расчёта, что масса продукта составляет 2 г. В случае если отжиг проводился при температуре выше 1000°C , оксид сурьмы брался в 20% избытке вследствие летучести данного соединения.

Смесь оксидов перетиралась в агатовой ступке под ацетоном до гомогенного состояния в течение 30 минут. Отжиг проводился в муфельной печи СНОЛ 6/12-В в платиновых тиглях в атмосфере воздуха в несколько этапов. Температура первого отжига составляла 650°C (ниже температуры плавления Sb_2O_3). В результате получали смесь, состоящую из двойных промежуточных более высокотемпературных фаз. После этого смесь, повторно перетертая, многократно отжигалась при температурах 900°C - 1180°C в зависимости от образца. Полноту прохождения реакции оценивали методом РФА и контролем массы образца таким образом, чтобы весь 20 % избыток Sb_2O_3 улетучился. Синтез считали законченным, если дифрактограммы образца после последнего и предыдущего отжигов не отличались. Время синтеза для различных образцов лежит в интервале 72-200 ч.

2.1.2. Соосаждение

В качестве прекурсоров использовали $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), Sb_2O_3 (х.ч.), $\text{HCl}_{\text{конц}}$ (осч), $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{конц}}$ (осч), МЭА (осч) и дистиллированная вода. Навески брали в соответствии с составом соединения $\text{Bi}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{SbO}_7$ из расчёта, что масса продукта составляет 2 г. Далее смесь растворяли в 20 мл 6М

раствора HCl. Выбор концентрации соляной кислоты обусловлен выпадением в осадок гидроокиси сурьмы при большем разбавлении кислоты. В качестве осадителей использовали концентрированный раствор аммиака или моноэтаноламин. Варьировали порядок осаждения, скорость приливания, а также величину избытка раствора аммиака. При использовании в качестве осадителя раствора аммиака было проведено как прямое (к исходному раствору приливается 20 мл 25% раствора аммиака), так и обратное осаждение (исходный раствор приливается к 25% раствору аммиака в соотношениях 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:5). Полнота проведения реакции контролировалась методом pH-метрии. Полученные продукты высушивали, а затем отжигали при температурах 550-950°C в течение 4-6 часов.

2.1.3. Гидротермально-микроволновой синтез

В качестве прекурсоров использовали $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и Sb_2O_3 (х.ч.). Навески нитратов висмута и железа, а также оксид сурьмы брали в стехиометрическом соотношении $\text{Bi}:\text{Fe}:\text{Sb} - 1,8:1,2:1$. Подготовку реакционной смеси для гидротермально-микроволнового синтеза проводили тремя способами:

Способ 1. 3,24 ммоль $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.5716 г), 2,16 ммоль $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.8726 г) и 0,9 ммоль Sb_2O_3 (0.2624 г) добавляли к 30 мл раствора NaOH (2-16M) и перемешивали на магнитной мешалке 20-30 минут.

Способ 2. Навески $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и Sb_2O_3 брали в соответствии с первым способом. Нитраты висмута и железа предварительно полностью растворяли в 10 мл концентрированной HNO_3 (осч) и осаждали 5M раствором NaOH. Полученные аморфные осадки многократно промывали дистиллированной водой, а затем суспензировали в щелочном растворе оксида сурьмы.

Способ 3. Навески $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и Sb_2O_3 брали в соответствии с первым способом. Нитраты висмута и железа предварительно полностью растворяли в 10 мл концентрированной HNO_3 (осч) (раствор 1), а

оксид сурьмы – в 20 мл NaOH (раствор 2). Затем первый раствор медленно прикапывали ко второму и перемешивали на магнитной мешалке 20-30 минут.

Концентрацию NaOH выбирали таким образом, чтобы молярная концентрация Na^+ помещаемой в автоклав реакционной смеси составляла 2÷16 моль/л.

Полученные смеси переносили в тефлоновые автоклавы объемом 100 мл и подвергали гидротермально-микроволновой обработке с использованием установки Berghof Speedwave-4 (частота излучения – 2.45 ГГц, мощность – 700 Вт, контроль температуры и давления в автоклаве) при температуре 200°C в течение 3 часов.

После завершения синтеза автоклавы охлаждали на воздухе, полученные осадки отделяли центрифугированием, многократно промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе в течение суток при 50°C.

2.2. Основные физико-химические методы исследования синтезированных образцов

2.2.1. Рентгенофазовый и рентгенографический анализы

Рентгенограммы для каждого образца были получены при комнатной температуре с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ излучение, Ni-фильтр и LYNXEYE детектор). Данные дифракции были собраны в диапазоне угла 2θ от 10° до 120° и с шагом 0,01°, время сбора 0,3 с/шаг. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с помощью пакета программ Crystallographica Search-Match с использованием банка данных JCPDS Research Associateship. Для определения параметра решётки проводили полнопрофильный анализ при помощи программного обеспечения Topaz R (Bruker AXS, Карлсруэ, Германия).

Уточнение структуры методом Ритвельда проводили на основе данных рентгеновской дифракции синхротронного излучения с использованием программного обеспечения Jana2006 [162]. Измерения были выполнены на экспериментальной станции PCA (К2.6.) Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» с использованием 2D-

детектора MarCCD на длине волны $\lambda = 0.68886 \text{ \AA}$. Для калибровки угловой шкалы использовался порошок поликристаллического кремния (NIST SRM 640c).

Рентгенографический метод (РГА) использовали для определения важной количественной характеристики реальной структуры синтезированных образцов - размера областей когерентного рассеяния (ОКР). Для определения величин общих уширений дифракционных максимумов (111), (222), (400) и (440) сложных оксидов со структурой пирохлора проводили математическое описание соответствующих рентгеновских максимумов функцией Лоренца. Расчет значения размеров областей когерентного рассеяния проводили по формуле Шерера:

$$D_{,nm} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta} \quad (3),$$

где K – фактор формы частиц (принимался равным 1), λ – длина волны рентгеновского излучения (0,154056 нм), β_{hkl} – физическое уширение дифракционного максимума (в единицах радиан), θ – положение дифракционного пика. Относительная погрешность определения размеров ОКР составила 10%.

2.2.2. EXAFS и XANES спектроскопия

Спектры рентгеновского поглощения (как XANES, так и EXAFS диапазоны) были измерены на экспериментальной станции СТМ (К1.3.б.) Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» в просвечивающем режиме. Анализ данных проводился с использованием пакета IFEFFIT программного обеспечения Athena и Artemis [163].

2.2.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния (Раман-спектроскопия)

Спектры комбинационного рассеяния измеряли в диапазоне 80–1000 см^{-1} с помощью спектрофотометра HORIBA Jobin Yvon Labram HR. Возбуждение проводили He-Ne лазером (633 нм) мощностью 8 мВт. Спектральное разрешение при регистрации КР спектров соответствовало 1 см^{-1} .

2.2.4. Растровая и просвечивающая электронные микроскопии

Морфологию полученных образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40. Пространственное разрешение: колонна Gemini 1.1 нм при 20 кВ, 2.5 нм при 1 кВ. Увеличение до 900 000х. Ускоряющее напряжение: 0.1 – 30 кВ. Источник электронов: термоэмиссионный.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР) синтезированных образцов проводилась на электронном микроскопе Carl Zeiss Libra 200 MC. Ускоряющее напряжение составляло 200 кВ. При получении изображений электронной дифракции (ЭД) применяли ограничивающую диафрагму диаметром 100 нм.

На основе данных РЭМ и ПЭМ определяли характерный размер полученных частиц. Для измерения размеров частиц использовали несколько микрофотографий одного и того же образца, снятых при одном увеличении, но характеризующих различные участки образца. Измеряли площадь частиц, присутствующих на фотографиях, после чего в предположении изотропности частиц определяли диаметр частиц. На основании измеренных диаметров строили гистограмму распределения частиц по размерам. Полученное распределение аппроксимировали функцией Гаусса по методу МНК, после чего из параметров аппроксимирующей функции определяли характерный размер частиц и величину стандартного отклонения.

2.2.5. Низкотемпературная адсорбция азота

Измерения удельной площади поверхности порошков проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализаторов Сорбтометр-М и АТХ-06 (в качестве газа-носителя использовали гелий марки А). Масса использованных навесок составляла 100-500 мг. Сорбцию азота проводили при -196°C , десорбцию – при -50°C . Величину удельной сорбции азота измеряли при его парциальных давлениях 0.05–0.25 (5 точек), затем на основании полученных данных рассчитывали величину удельной поверхности порошка с использованием модели Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по 5 точкам.

2.2.6. Мессбауэровская спектроскопия

Мессбауэровские спектры ^{57}Fe были записаны при 298К на электродинамическом спектрометре Wissel (Германия) с использованием гелиевого криостата Janis (CCS-850) с регулятором температуры Lake Shore Cryotronics (332). Точность поддержания температуры была не менее 0.1К. ^{57}Co (Rh) использовался в качестве источника излучения с активностью 1,1ГБк.

2.2.7. Магнитные измерения

Магнитные свойства образцов изучали на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств с опцией измерения AC и DC – намагниченности PPMS-9 фирмы «Quantum Design» с внешним магнитным полем до 5 Т. ZFC- и FC- измерения DC- намагниченности проводились в температурном интервале 2-300 К. Температурная зависимость AC- намагниченности при низких температурах была измерена в интервале частот 100-10000Гц.

2.2.8. pH-метрические измерения

Измерения pH растворов проводили с использованием pH-метра Crison GLP 22, оснащенного комбинированным электродом Crison 5201 и обеспечивающего точность измерений до ± 0.003 pH в диапазоне от 0 до 100°C.

Глава 3. Синтез высокодисперсных порошков **Bi-Fe-Sb-O** пирохлора

3.1. Синтез **Bi-Fe-Sb-O** пирохлора методом соосаждения

Из-за различной химической природы элементов, входящих в состав пирохлора, выбор подходящего растворителя и осадителя стал отдельной самостоятельной задачей. Изменение свойств вниз по группе приводит к тому, что химия соединений сурьмы и висмута, имеющих одинаковую электронную конфигурацию внешней n и предыдущей $(n-1)d$ оболочки, сильно различается. Сравнительный анализ показал, что, несмотря на наличие достаточного числа малорастворимых соединений висмута, железа и сурьмы в отдельности. Одной из немногих малорастворимых форм, характерных для всех трех элементов, являются гидроксиды. Малая растворимость оксида сурьмы не позволила использовать в качестве растворителя серную, азотную, хлорную и уксусную кислоты. Оптимальным минеральным растворителем оказалась соляная кислота. Было показано, что разбавление концентрированной соляной кислоты, без выпадения в осадок гидроксидов сурьмы, возможно вплоть до концентрации равной 6М. Поскольку гидроксид сурьмы растворяется даже в незначительном избытке щелочи, в качестве осадителей были выбраны моноэтаноламин (МЭА) и концентрированный раствор аммиака.

На первом этапе работы было показано, что при простом выпаривании на песчаной бане солянокислого раствора солей висмута, железа и сурьмы образуется смесь аморфного продукта и кристаллического BiOCl (Рис. 11). Отжиг полученной смеси выше 650°C приводит к формированию пирохлора наряду с BiOCl , полное разложение которого происходит только при 750°C . Размер кристаллитов полученного таким образом однофазного **Bi-Fe-Sb-O** пирохлора был равен ~ 60 нм. Таким образом, разложение BiOCl является лимитирующей стадией синтеза пирохлора при более низких температурах, которые позволили бы получить образцы с меньшим размером частиц.

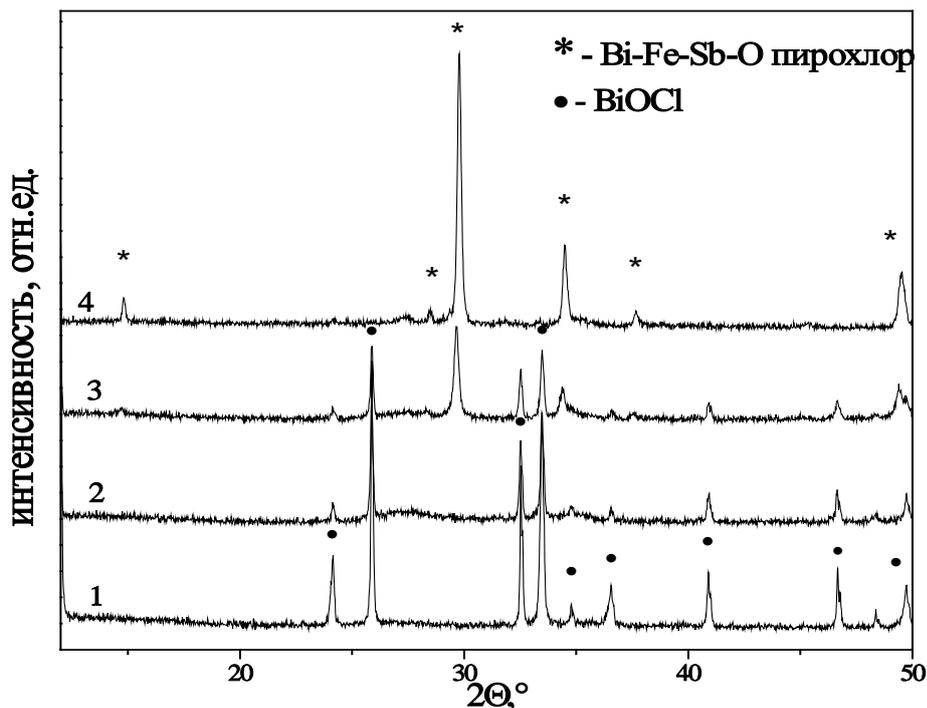


Рис. 11. Дифрактограммы образцов, полученных путем выпаривания раствора солей висмута, железа и сурьмы до отжига (1) и после отжига при температуре 550 (2), 650 (3) и 750°C (4).

Осадок, полученный из солянокислого раствора соосаждением моноэтаноламином, представлял собой смесь рентгеноаморфной и неизвестной кристаллической фаз (Рис. 12). Стоит отметить, что при использовании МЭА в качестве осадителя порядок приливания не влиял на фазовый состав получаемой смеси. При отжиге данной смеси температура начала формирования пирохлора равнялась 650°C, как и в предыдущем случае. Однофазный образец пирохлора был получен в результате отжига при 930°C в течение 4 часов. Размер частиц равнялся 130 нм. Таким образом, использование в качестве осадителя моноэтаноламина способствует значительному сокращению продолжительности синтеза по сравнению с методом твердофазной реакции (930°C, более 100 ч.), но не позволяет снизить температуру отжига и синтезировать нанодисперсные образцы. Поэтому было решено попробовать использовать в качестве осадителя концентрированный раствор аммиака.

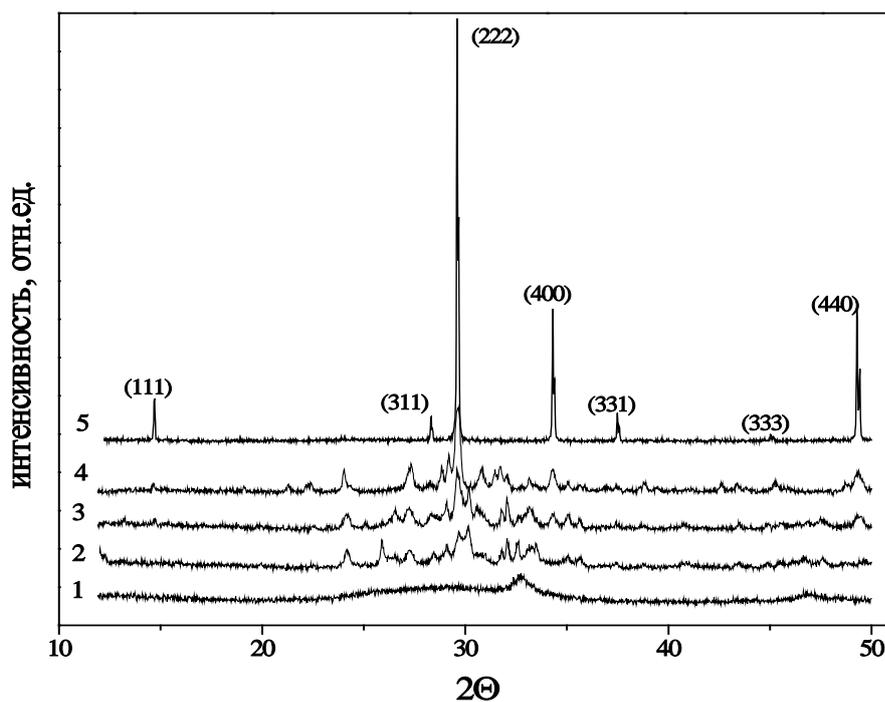


Рис. 12. Дифрактограммы образцов Bi-Fe-Sb-O пирохлора, полученных с использованием в качестве осадителя раствора МЭА, до отжига (1), после отжига при температуре 550 (2), 650 (3), 750 (4) и 950°C (5).

Было показано, что фазовый состав и морфология продукта реакции соосаждения гидроксидов Bi, Fe и Sb аммиаком в значительной степени зависят от таких параметров синтеза, как порядок и скорость осаждения и количество осадителя. В случае, когда концентрация ионов Cl^- превышает концентрацию осадителя, становится энергетически выгодным выделение в осадок $BiOCl$. Такие условия создаются в каждый момент времени в ходе прямого осаждения. В итоге вне зависимости от избытка осадителя и скорости осаждения образовывается смесь, схожая по составу с получаемой при выпаривании (состоящая из аморфной фазы и кристаллического $BiOCl$). Их термическое поведение также совпадает: температура начала образования пирохлора составила 650°C, а полностью однофазный образец формировался при 750°C.

Изменение порядка осаждения на обратное и проведение синтеза в значительном избытке осадителя являются распространёнными приемами для получения аморфных продуктов. Поэтому была проведена реакция обратного

осаждения с варьированием избытка аммиака. За эквимольное (1:1) количество аммиака была взята величина, определенная прямым осаждением. Кратность избытка раствора аммиака была выбрана равной 1.5, 2 и 5. Важную роль в получении аморфных осадков сыграла скорость соосаждения. В зависимости от условий эксперимента, образующиеся осадки были полностью аморфными или содержали примеси кристаллического BiOCl (Табл. 1). Отжиг аморфных осадков позволил снизить температуру синтеза и получить однофазные образцы пирохлора уже при 550°C (Рис. 13а).

Табл. 1. Влияние скорости приливания аммиака при обратном осаждении на фазовый состав продукта реакции

Скорость приливания, мл/с	Фазовый состав продукта
5	Аморфный осадок + BiOCl
0,035 (2 мл/мин)	Полностью аморфный осадок
0,016 (1 мл/мин)	Аморфный осадок + BiOCl

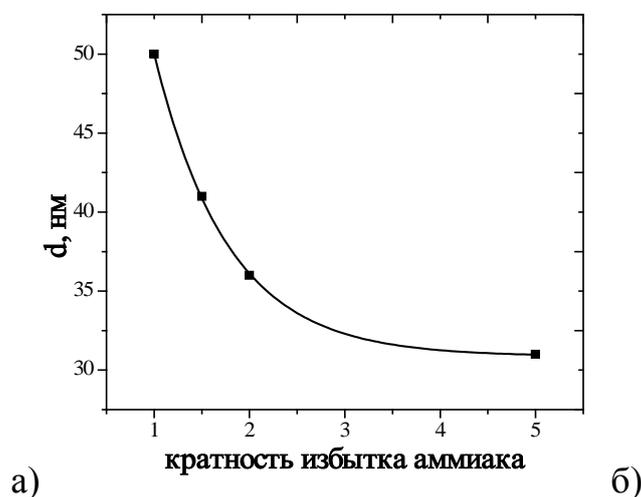
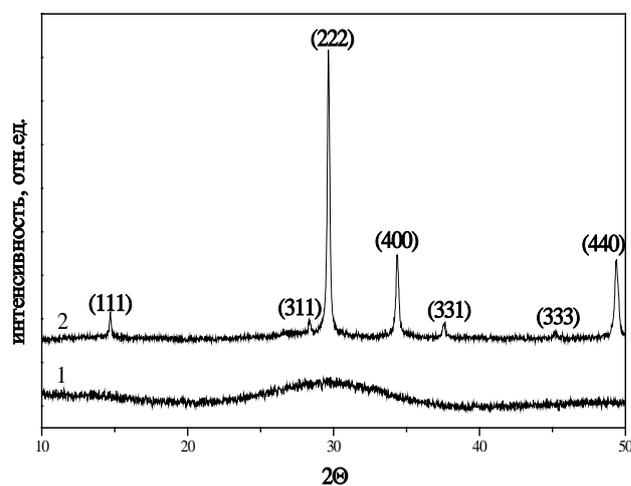


Рис. 13. а) Дифрактограммы нанокристаллических образцов Bi-Fe-Sb-O пирохлора, полученных обратным осаждением с помощью раствора аммиака до (1) и после отжига при 550°C (2). б) Зависимость размера частицы от избытка аммиака при обратном соосаждении после отжига при температуре 650°C .

Варьирование избытка аммиака, температуры и продолжительности отжига позволило эффективно контролировать размер частиц. В результате большего пересыщения, создаваемого избытком аммиака, зародышеобразование становится преобладающим, по сравнению с ростом частицы, процессом. В итоге, размер кристаллитов плавно уменьшается с ростом концентрации аммиака (Рис. 13б). Это также подтверждается данными РЭМ (Рис. 14). Близость величины ОКР и размеров частиц по данным БЭТ (Табл. 2) свидетельствует о низкой степени агрегированности полученных нанопорошков. Размеры ОКР порошков, синтезированных при 550 и 650°C, практически совпадают. Заметное увеличение размера частиц (при одинаковом времени отжига) наблюдается только при температурах выше 750°C (Табл. 3). Степень агрегированности не зависит от температуры отжига.

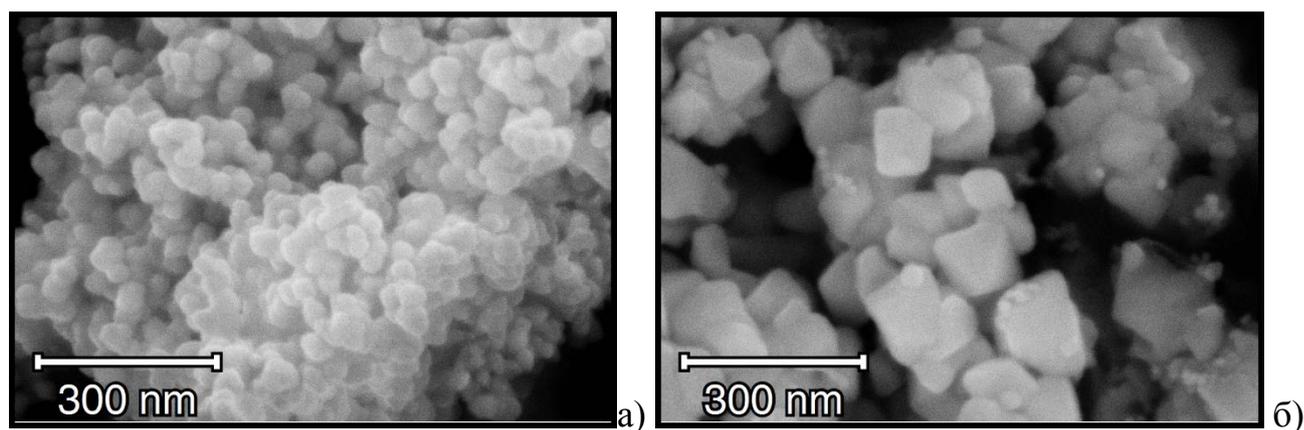


Рис. 14. Данные РЭМ для образцов Bi-Fe-Sb-O пирохлора, синтезированных при $t_{\text{отжига}}=650^\circ\text{C}$ и (а) 2х кратном избытке раствора аммиака, (б) эквимолярном количестве раствора аммиака.

Табл. 2. Зависимость размера и удельной поверхности частиц от избытка аммиака при отжиге порошков при 750°C

избыток аммиак	ОКР, нм	$d_{\text{БЭТ}}$, нм	степень агрегированности	$S_{\text{уд}}$ м ² /г
1.5	54	81	1.5	12
2	42	62	1.5	12
5	37	56	1.5	13

Табл. 3. Зависимость размера и удельной поверхности частиц, синтезированных при 2х кратном избытке раствора аммиака, от температуры отжига

температура	ОКР, нм	$d_{БЭТ}$, нм	степень агрегированности	$S_{уд}$ м ² /Г
550	17	25	1.5	30
650	19	28	1.5	30
750	37	56	1.5	13

Таким образом, в результате оптимизации условий была разработана методика низкотемпературного синтеза высокодисперсного Bi-Fe-Sb-O пирохлора. Однако, диапазон условий получения однофазного Bi-Fe-Sb-O пирохлора оказался достаточно узок. Поэтому была рассмотрена возможность получения пирохлора гидротермально-микроволновым методом.

3.2. Синтез Bi-Fe-Sb-O пирохлора гидротермально-микроволновым методом

Существует очень мало примеров использования гидротермально-микроволновой обработки для синтеза сложных тройных оксидов, поскольку этот метод требует тщательного подбора оптимальных условий проведения реакции.

Результаты исследования влияния условий синтеза (концентрации минерализатора, продолжительности синтеза, общей концентрации реагентов) и способа подготовки прекурсоров на фазовый состав продукта реакции в системе $Bi_2O_3-Fe_2O_3-Sb_2O_3-NaOH$ приведены в Табл. 4-6.

Табл. 4. Параметры гидротермально-микроволнового синтеза пирохлора висмута и фазовый состав полученного продукта (температура - 200°C, время – 3 часа, степень заполнения автоклава – 30%)

№ образца	Соотношение $Bi:Fe:Sb$	Молярная концентрация $NaOH$, М	Фазовый состав продуктов синтеза
<i>Способ №1</i>			
1	1,8:1,2:1	2	П*+Bi
2	1,8:1,2:1	4	П+Bi
3	1,8:1,2:1	6	П+Bi

4	1,8:1,2:1	8	П+Bi
5	1,8:1,2:1	16	Bi ₂₅ FeO ₄₀ +Bi+NaSb(OH) ₆ +FeO(OH)
6	0,9:1,2:1	2	П+Bi+NaSb(OH) ₆
7	0,9:1,2:1	5	П+Bi+NaSb(OH) ₆
8	0,9:1,2:1	8	П+Bi+NaSb(OH) ₆
<i>Способ №2</i>			
9	1,8:1,2:1	1,33	П+Bi
10	1,8:1,2:1	4	П+Bi
11	1,8:1,2:1	5	П+Bi
<i>Способ №3</i>			
12	1,8:1,2:1	1,33	(NaSb)Sb ₂ O ₇ +FeSbO ₄
13	1,8:1,2:1	4	FeSbO ₄
14	1,8:1,2:1	5	П
15	1,8:1,2:1	6	П
16	1,8:1,2:1	8	П
17	1,8:1,2:1	16	П+Bi+NaSb(OH) ₆
18	0.18:0.12:0.1	6	Аморфное вещество
19	0.36:0.24:0.2	6	П

*П – пирохлор Bi_{1,8}Fe_{1,2}SbO₇.



Рис. 15. Схема прободготовки в соответствии с первым способом.

При первом способе подготовки прекурсоров нитраты висмута и железа, а также оксид сурьмы суспензировали в растворе NaOH и затем подвергали гидротермально-микроволновой обработке (схема синтеза представлена на Рис. 15). В образцах 1-4 (2-8М NaOH), синтезированных этим способом, помимо образования пирохлора наблюдалось формирование примесной фазы, металлического висмута (Табл. 4, Рис. 16). Увеличение концентрации щелочи позволило незначительно уменьшить количество примеси. Однако при использовании 16М раствора NaOH (образец 5) образование пирохлора не

наблюдалось. Продуктом реакции оказалась смесь сложных оксидов и гидроксидов $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40} + \text{Bi} + \text{NaSb}(\text{OH})_6 + \text{FeO}(\text{OH})$. По всей видимости, отсутствие пирохлора в продукте реакции можно связать с высокой растворимостью соединений сурьмы в такой щелочной среде. С целью избежать восстановления висмута до металла были синтезированы образцы 6-8 с уменьшенным относительно стехиометрии в 2 раза количеством висмута. Как видно из Рис. 14, в таких условиях реакция сопровождалась образованием не только металлического висмута, но и $\text{NaSb}(\text{OH})_6$. Возможной причиной образования примесных фаз стало то, что только оксид сурьмы растворяется в щёлочи, а нитраты висмута и железа в результате реакции с NaOH образуют слабо реакционноспособные оксид Bi_2O_3 и аморфный осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Таким образом, зародышеобразование происходит в ходе гетерофазной реакции, полная гомогенизация исходной смеси не достигается и синтезировать однофазный образец пирохлора не удается.

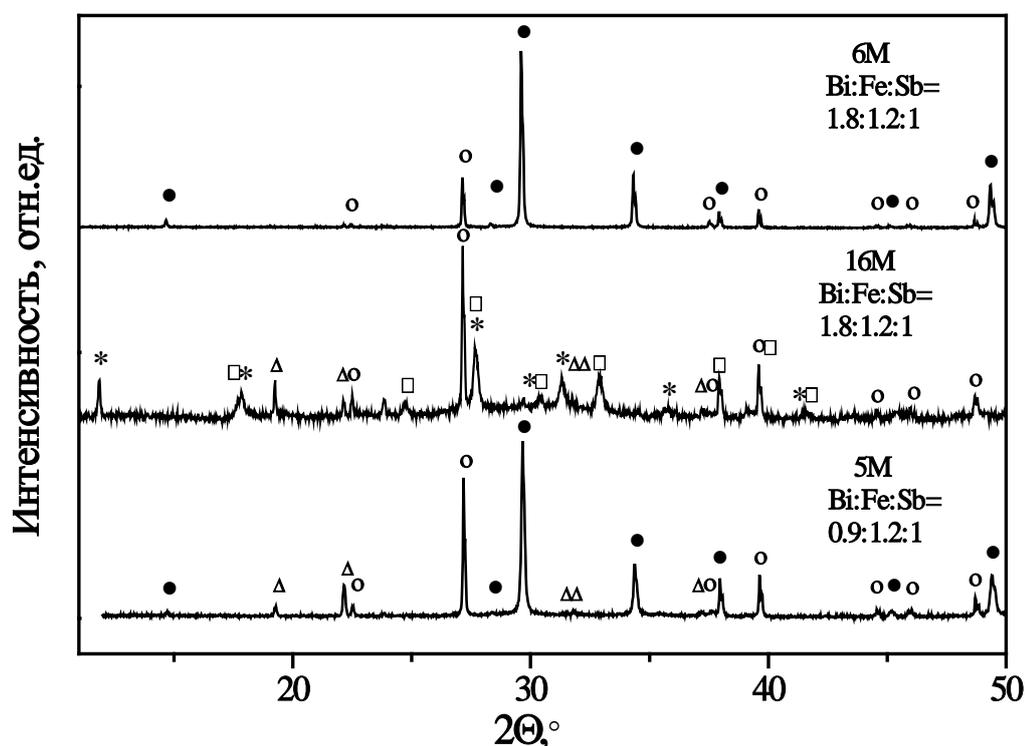


Рис. 16. Дифрактограммы образцов 3,5 и 7, синтезированных в соответствии с первым способом синтеза при различных молярных концентрациях NaOH и соотношениях Bi:Fe:Sb . • - обозначает Bi-Fe-Sb-O пирохлор (JCPDS 17-746), о -

Bi (JCPDS 44-1246), □ - $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (JCPDS 46-416), * - $\text{FeO}(\text{OH})$ (JCPDS 75-1594) и Δ - $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ (JCPDS 38-411).



Рис. 17. Схема прободготовки в соответствии со вторым способом.

В соответствии со вторым способом синтеза (схема представлена на Рис. 17), нитраты висмута и железа заранее растворяли в азотной кислоте и осаждали 5М раствором NaOH . При таких условиях исходная смесь содержит аморфные осадки. Наличие избытка иона NO_3^- может влиять на фазовый состав продуктов и загрязнять поверхность образца. Поэтому аморфные осадки несколько раз промывали дистиллированной водой, а затем суспензировали в щелочном растворе оксида сурьмы. Высокая степень гомогенности и высокая дисперсность аморфных веществ должны были облегчить их растворение и, соответственно, достижение однофазности продукта реакции. Однако, как и при первом способе синтеза, в продуктах реакции наряду с пирохлором присутствовала примесь металлического висмута (образцы 9-11). Изменение концентрации NaOH не привело к снижению содержания металлического висмута (Рис. 18). Таким образом, использование висмута и железа в форме высоко реакционноспособных аморфных веществ оказалось недостаточным для полного прохождения реакции.

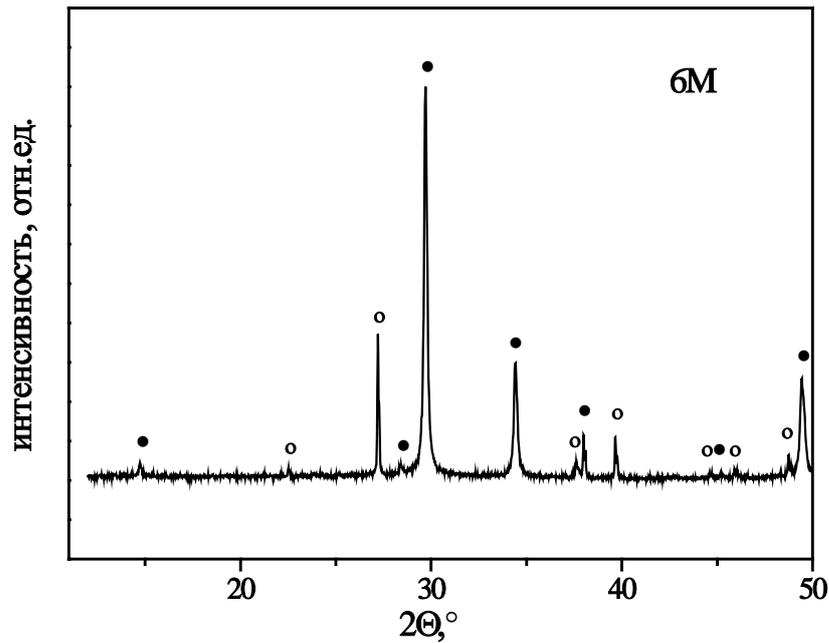


Рис. 18. Дифрактограмма образца 11, синтезированного в соответствии со вторым способом при использовании 6M NaOH. ● - обозначает Bi-Fe-Sb-O пирохлор (JCPDS 17-746), ○ - Bi (JCPDS 44-1246).

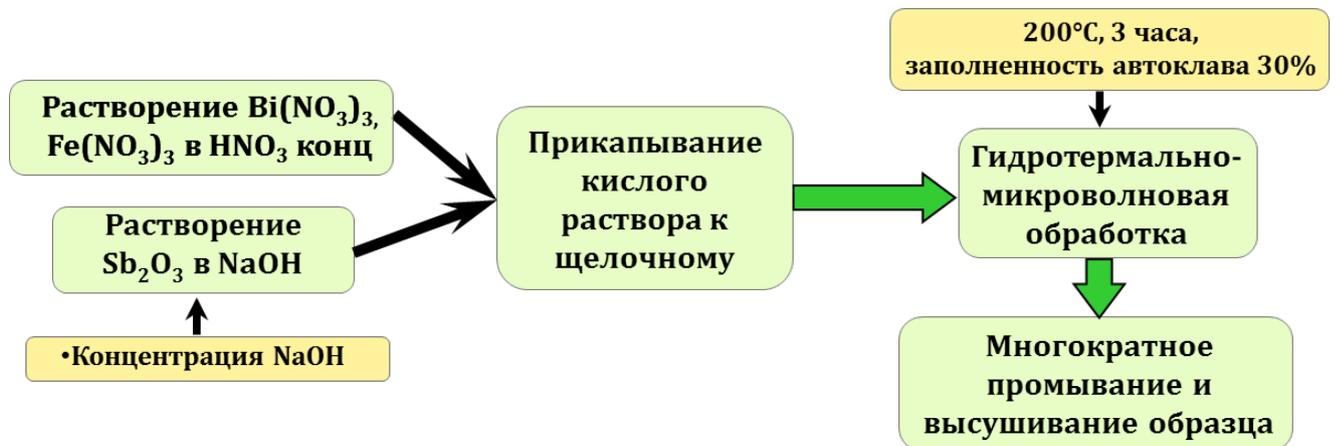


Рис. 19. Схема прободготовки в соответствии с третьим способом.

В следующей серии экспериментов азотнокислые растворы нитратов висмута и железа медленно прикапывали к щелочному раствору оксида сурьмы (Рис. 19). В результате соосаждения была получена рентгеноаморфная смесь (Рис. 20).

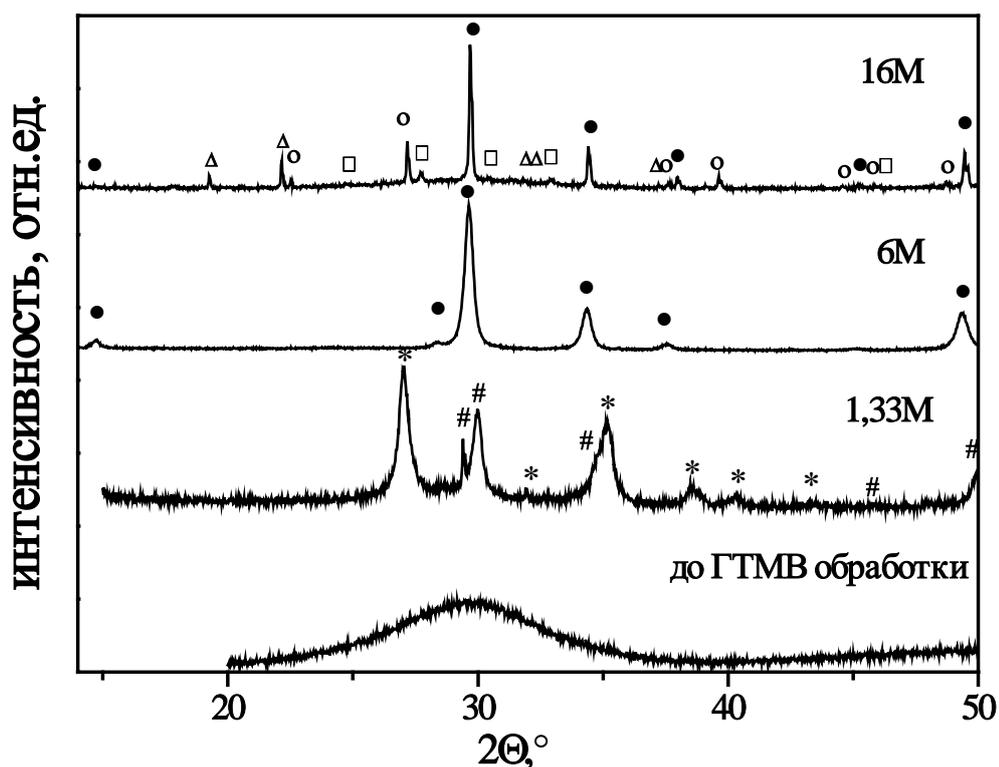


Рис. 20. Дифрактограммы образцов 12, 15 и 17, синтезированных в соответствии с третьим способом синтеза при различных молярных концентрациях NaOH, и смеси гидроксидов висмута, железа и сурьмы, полученных в результате соосаждения, до гидротермально-микроволновой обработки. ● - обозначает Bi-Fe-Sb-O пирохлор (JCPDS 17-746), ○ - Bi (JCPDS 44-1246), □ - $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (JCPDS 46-416), Δ - $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ (JCPDS 38-411), * - FeSbO_4 (JCPDS 34-372) и # - $(\text{NaSb})\text{Sb}_2\text{O}_7$ (JCPDS 30-1152).

При использовании раствора NaOH малой концентрации (образцы 12, 13) введение азотной кислоты привело к смещению pH в кислую область, в результате после гидротермально-микроволновой обработки весь висмут перешёл в маточный раствор (Табл. 4), и наблюдалось образование соединений сурьмы $(\text{NaSb})\text{Sb}_2\text{O}_7$ и FeSbO_4 , малорастворимых в кислой среде (Рис. 20). Повышение концентрации щелочи до 5M привело к формированию в ходе гидротермально-микроволновой обработки полностью однофазного образца Bi-Fe-Sb-O пирохлора. Дальнейшее изменение молярной концентрации раствора NaOH с 5M до 8M влияния на фазовый состав не оказало. Измеренное значение pH

реакционной смеси, полученной с использованием 8М и 16М растворов NaOH, было примерно равно 14. Использование 16М раствора NaOH привело к восстановлению висмута до металлического, аналогично первому и второму способу синтеза (Рис. 20). Таким образом, можно сделать вывод, что предварительная подготовка прекурсоров, направленная на обеспечение однородности реакционной смеси, существенно влияет на фазовый состав продукта.

Также было изучено влияние общей концентрации реагентов на фазовый состав продукта реакции (образцы 15, 18, 19). Уменьшение концентрации в пять раз позволило синтезировать однофазный образец пирохлора (Табл. 4). Однако уже уменьшение концентрации в 10 раз приводило к формированию аморфного продукта. Варьирование общей концентрации реагентов не оказало заметного влияния на морфологию образцов. Ожидалось, что использование раствора NaOH большей концентрации увеличит степень пересыщения, и, как следствие, позволит получить частицы меньшего размера. Однако, размеры ОКР однофазных образцов пирохлора почти не зависели от молярной концентрации NaOH (Табл. 5) и были равны 15-22 нм.

Табл. 5. Зависимость размера частиц от молярной концентрации раствора NaOH. Третий метод синтеза, соотношение Bi:Fe:Sb = 1.8:1.2:1, температура и продолжительность синтеза – 200°C и 3 часа.

№ образца	Молярная концентрация NaOH, М	Размер ОКР, нм	Размер частиц (РЭМ), нм	Размер сферического агломерата (РЭМ), нм
14	5	15±2	17±4	185±25
15	6	22±2	18±3	142±19
16	8	19±2	21±4	234±49

Табл. 6. Зависимость размера частиц от продолжительности гидротермально-микроволнового воздействия. Третий метод синтеза, соотношение $\text{Bi:Fe:Sb} = 1.8:1.2:1$, 6М раствор NaOH , температура синтеза – 200°C .

№ образца	Время, мин	Фазовый состав продукта синтеза	Размер ОКР, нм	Размер частиц (РЭМ), нм	Размер сферического агломерата (РЭМ), нм
20	5	аморфное вещество	–	–	-
21	15	П*	20 ± 2	21 ± 2	131 ± 48
22	60	П	21 ± 2	15 ± 3	166 ± 29
15	180	П	22 ± 2	18 ± 3	142 ± 19
23	300	П	20 ± 2	20 ± 3	192 ± 47

*П – пирохлор $\text{Bi}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{SbO}_7$.

Морфологию синтезированных порошков пирохлора висмута исследовали при помощи методов сканирующей (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии. Как видно из Рис. 21а, образцы представляют собой сферические агломераты от 100-200 нм в диаметре, состоящие из хорошо различимых кристаллитов со средним размером около 20 нм (Табл. 6). Стоит отметить, что размеры как кристаллитов, так и сфер практически не зависели от щелочности раствора. Просвечивающая микроскопия высокого разрешения показала, что кристаллографические плоскости кристаллитов упорядочены и одинаково ориентированы, что указывает на их ориентированную агрегацию (Рис. 21б). Измеренное межплоскостное расстояние равно 0,3 нм, что соответствует расстоянию между плоскостями (222) структуры пирохлора. Дифракция электронов на выделенном участке (SAED) также свидетельствует, что сферы, состоящие из отдельных кристаллитов, демонстрируют практически монокристалльную дифракционную картину (Рис. 21в). Незначительная вытянутость пятен указывает на некоторую разориентированность кристаллитов в сфере. Еще одной особенностью порошков является полая структура полученных

сфер, что подтверждается наличием контраста между тёмными участками по краям и светлыми в центре сферы на изображении, полученном методом ПЭМ (Рис. 21г).

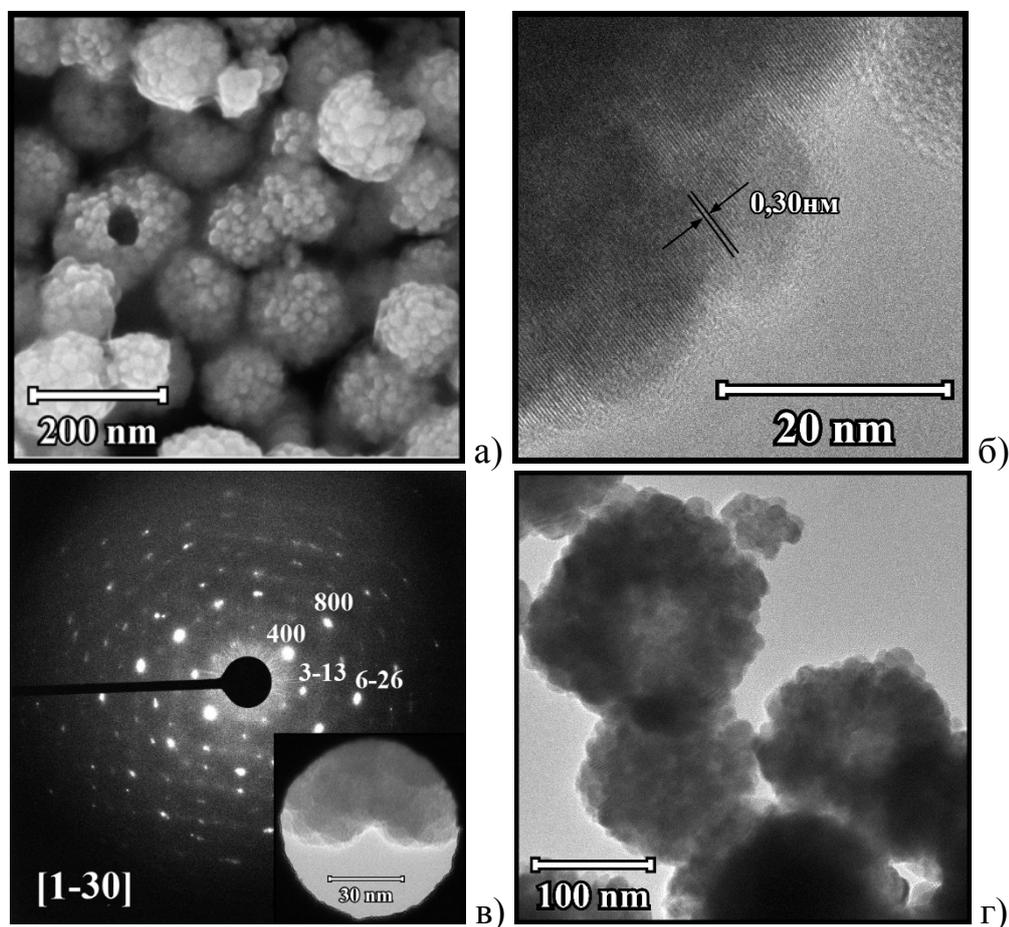


Рис. 21. Микрофотографии РЭМ (а), ПЭМ высокого разрешения (б), дифракции электронов (в), ПЭМ (г) Bi-Fe-Sb-O пирохлора.

Для выяснения механизма образования сфер была проведена серия экспериментов с различной продолжительностью гидротермально-микроволновой обработки. Оказалось, что образование первичных аморфных частиц размером 20 нм происходит еще на стадии соосаждения, т.е. до гидротермально-микроволновой обработки (Рис. 22а). Гидротермально-микроволновая обработка реакционной смеси в течение 5 минут приводит к формированию первичных сферических агломератов, в то время как смесь всё ещё остается аморфной (Рис. 22б). После обработки в течение 15 минут продукт состоит из сферических

агломератов, образованных хорошо закристаллизованными частицами (Рис. 22в). Увеличение времени синтеза до 5 часов не влияет на морфологию и микроструктуру продукта реакции. Независимость размеров кристаллитов от продолжительности обработки свидетельствует о нерастворимости пирохлора в гидротермально-микроволновых условиях. Это объясняет отсутствие массопереноса и невозможность роста кристаллитов по механизму Освольдовского созревания.

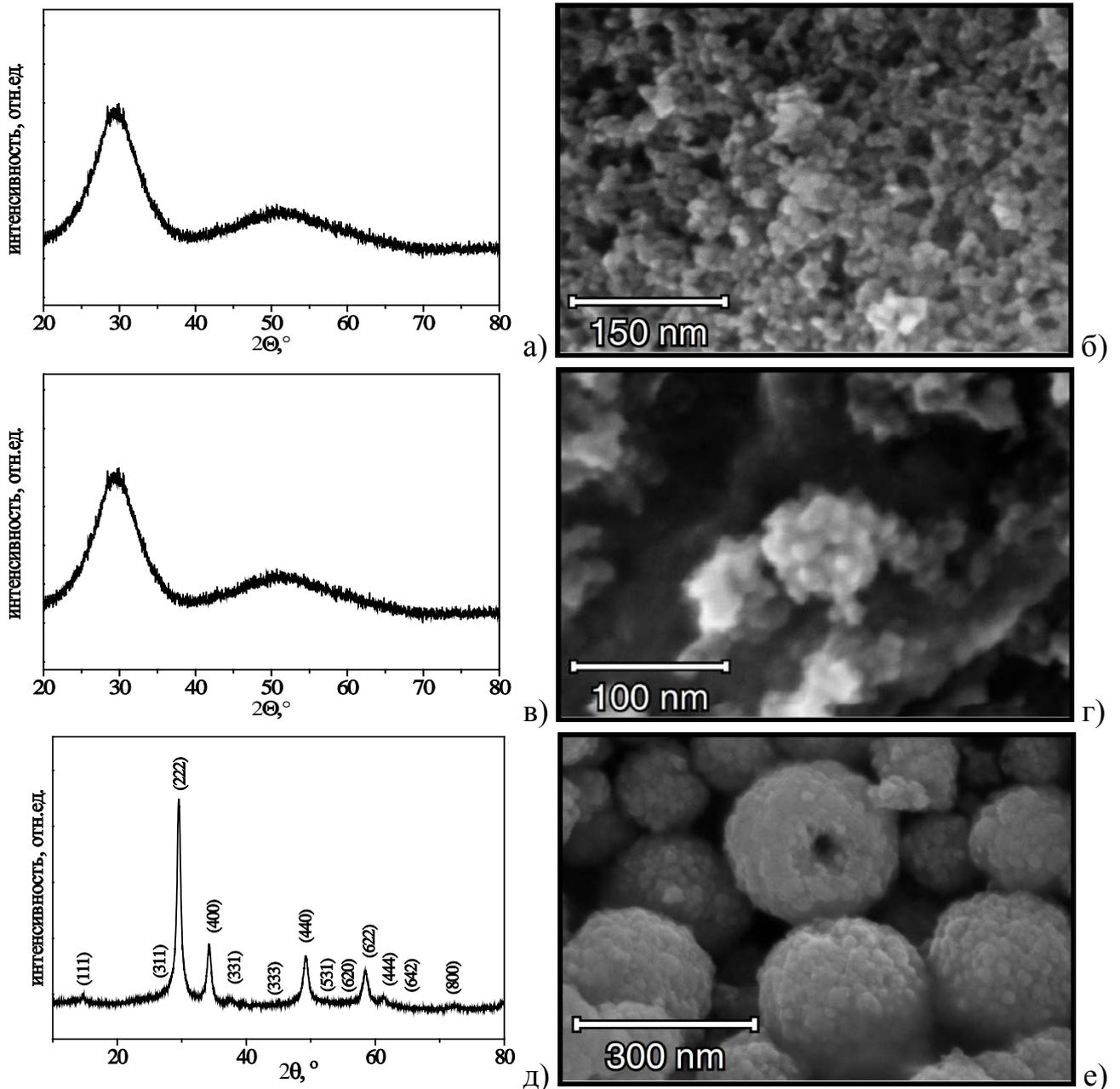


Рис. 22. Дифрактограммы и микрофотографии аморфного прекурсора до (а) и после 5-минутной (б) гидротермально-микроволновой обработки и пирохлора $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ после 15-минутной (в) обработки.

На наш взгляд приведенные выше экспериментальные данные хорошо объясняются с точки зрения теории кристаллизации по механизму ориентированного сращивания, предложенного Буяновым и Криворучко [164], а позже развитой Банфилдом и Пенном [165], для малорастворимых веществ. Изучая плохо растворимые аморфные осадки гидроокисей трехвалентных металлов, они показали, что осажденные гели состоят из первичных изотропных частиц. В процессе их кристаллизации образуются как полностью, так и частично закристаллизованные частицы. Идеально закристаллизованные частицы, представляют собой центры кристаллизации, инертные по отношению друг к другу из-за их низкой растворимости. В отличие от них частично закристаллизованные частицы (зародыши), имеющие почти сформированные грани, могут ориентированно взаимодействовать с ними. За счет остаточной лабильности структуры они могут прирастать к соответствующим граням центров кристаллизации, на которых остаются дефекты. Таким образом, вторичные кристаллы имеют блочную структуру, а зародыши являются строительными блоками для их формирования [164]. Следует отметить, что наиболее часто этот не классический механизм роста кристаллов реализуется в растворах [165,166].

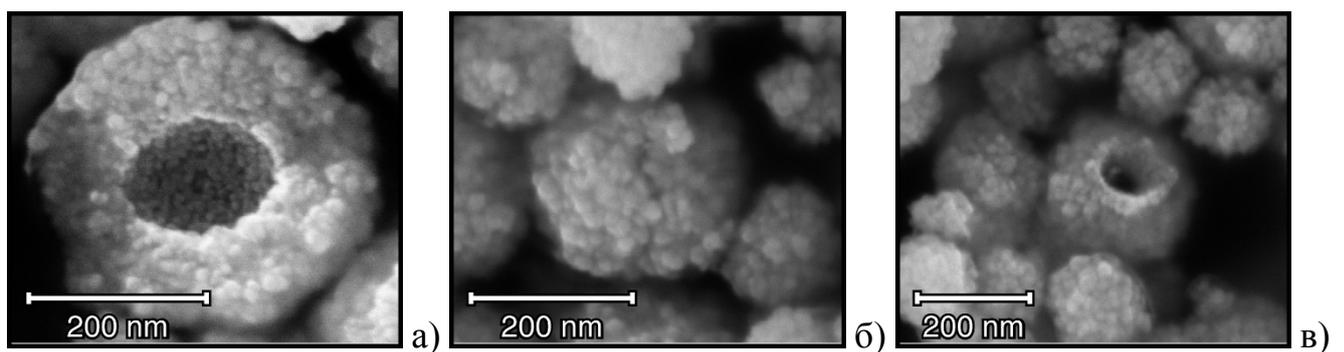


Рис. 23. Микрофотографии сфер, разрушенных частично (а), с трещинами (б) и отверстием в форме кратера, свидетельствующего о выбросе части вещества из сферы (в).

Из-за высокой скорости протекания процесса и полной изолированности системы в процессе гидротермально-микроволновой обработки трудно изучить механизм формирования пирохлора. Однако мы можем предложить следующую схему их образования. После соосаждения смесь представляет собой аморфную массу, состоящую из хаотически связанных частиц размером около 20 нм. Гидротермально-микроволновая обработка в течении 5 мин приводит к делению реакционной смеси на более мелкие фрагменты. При этом вся смесь остается аморфной, т.е. процесс кристаллизации еще не начался. При достижении пороговой температуры происходит кристаллизация и взаимная ориентация первичных частиц пирохлора. В то же время протекают процессы дегидратации аморфных гидроксидов. Часть воды удаляется с поверхности сферической частицы, в то время как другая часть воды оттесняется внутрь, образуя полость. Последующее нагревание приводит к росту давления внутри частиц и разрушению наиболее крупных (Рис. 23). Частица может развалиться на несколько частей, также в ней может образоваться отверстие в форме кратера, свидетельствующего о выбросе части вещества из сферы. Стоит отметить, что средний размер разрушенных частиц больше среднего размера сферических агломератов.

Глава 4. Поиск новых тройных оксидов со структурой пирохлора

4.1. Сложные оксиды со структурой пирохлора, содержащие Fe

Для установления влияния состава на степень структурного разупорядочения Bi-O и M/Sb-O подрешеток, а также изучения роли этого разупорядочения в формировании свойств висмутсодержащих пирохлоров необходимо наряду с Bi-Fe-Sb-O пирохлором синтезировать соединения с замещенными катионами. Чтобы не вносить дополнительные структурные искажения, необходимо было выбрать ион с близким к Fe^{3+} ионным радиусом и зарядом, например, Ga^{3+} . Сильное искажение кристаллической решетки висмутсодержащих пирохлоров является следствием стереохимической активности неподеленной пары электронов иона Bi^{3+} . Поэтому, вызывает интерес изучение возможности замещения Bi^{3+} ионами La^{3+} или Pr^{3+} , характеризующиеся близкими ионными радиусами, и не имеющими неподеленной пары электронов. В связи с этим нами были рассмотрены системы Bi-Fe-Sb-O, Bi-Fe-Ga-Sb-O₅, La-Fe-Sb-O, Bi-La-Fe-Sb-O, Pr-Fe-Sb-O и Bi-Pr-Fe-Sb-O.

4.1.1. Система $Bi_2O_3-Fe_2O_3-Sb_2O_5$

Ранее [83] было показано, что в системе $Bi_2O_3-Fe_2O_3-Sb_2O_5$ существует единственный тройной оксид, представляющий собой твердый раствор со структурой пирохлора. Для уточнения границ его области существования нами решено было провести дополнительное изучение данной системы.

Изучение фазовых равновесий в системе $Bi_2O_3-Fe_2O_3-Sb_2O_5$ показало, что наряду с широкой областью твердого раствора со структурой пирохлора, P, существует ещё один ранее неизвестный тройной оксид, $Bi_3FeSb_2O_{11}$, A. Уточнённое изотермическое сечение в субсолидусной области при 650°C приведено на Рис. 24. Оно может быть представлено в виде 11 треугольников сосуществующих фаз: $BiSbO_4 - A - Bi_3SbO_7$, $P - A - Bi_3SbO_7$, $BiSbO_4 - A - P$, $Bi_3SbO_7 - P - Bi_{25}FeO_{39}$, $Bi_{25}FeO_{39} - Bi_2O_3 - Bi_3SbO_7$, $Bi_{25}FeO_{39} - P - BiFeO_3$, $BiFeO_3 - P - Bi_2Fe_4O_9$, $Bi_2Fe_4O_9 - P - \alpha-Fe_2O_3$, $\alpha-Fe_2O_3 - P - FeSbO_4$, $FeSbO_4 - P - Sb_2O_4$, $Sb_2O_4 - P - BiSbO_4$. Стоит отметить, что данная система может рассматриваться как квазитройная, за исключением области обогащенной сурьмой, в которой

пирохлор находится в термодинамическом равновесии со смешанным оксидом $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_4$.

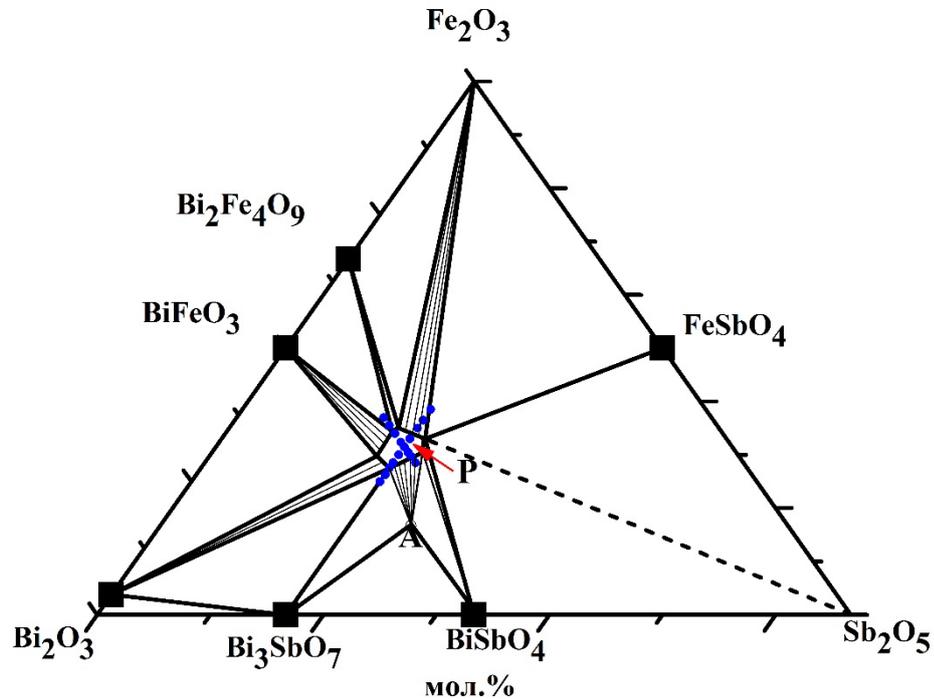


Рис. 24. Изотермическое сечение системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$ при 650°C . Область твердого раствора со структурой пирохлора обозначена как P; $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ — как A. Составы $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{FeSbO}_7$ и $\text{Bi}_{1.74}\text{Fe}_{0.26}\text{Fe}_{1+x}\text{Sb}_{1-x}\text{O}_{7\pm\delta}$ отмечены точками.

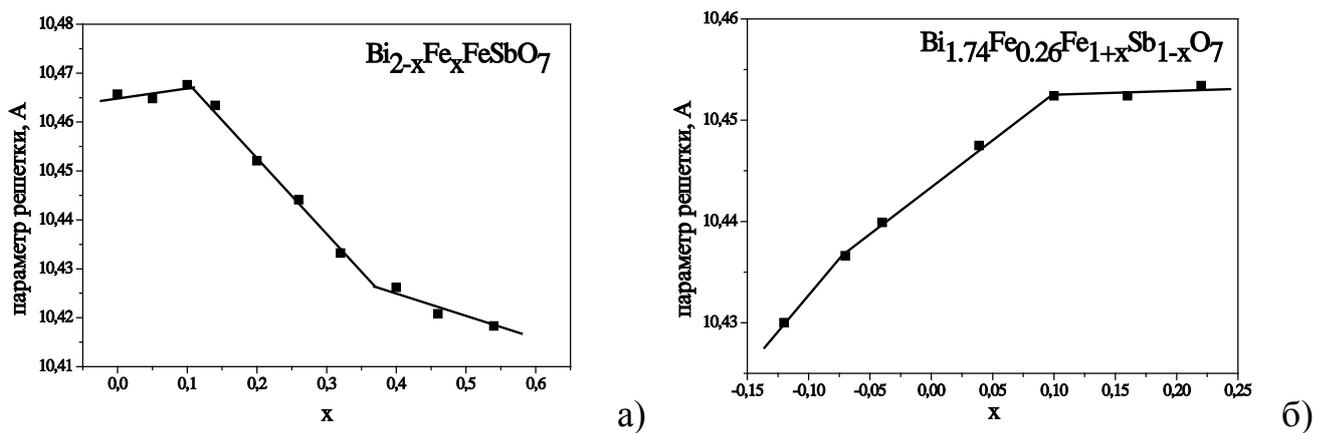


Рис. 25. Зависимость параметра решетки, a , от степени замещения x в образцах состава $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{FeSbO}_7$ (а) и $\text{Bi}_{1.74}\text{Fe}_{0.26}\text{Fe}_{1+x}\text{Sb}_{1-x}\text{O}_{7\pm\delta}$ (б).

Методом РФА и параметрическим методом была также уточнена область существования соединения со структурой пирохлора вдоль сечений $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{FeSbO}_7$ и $\text{Bi}_{1.74}\text{Fe}_{0.26}\text{Fe}_{1+x}\text{Sb}_{1-x}\text{O}_{7\pm\delta}$. Как можно видеть на Рис. 25 зависимость параметра кристаллической решетки (a) от степени замещения (x) в обоих случаях подчиняется закону Vegарда. Без учёта возможных вакансий в катионной и анионной подрешётках общая формула твёрдого раствора может быть записана как $(\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{Fe}_{1+y}\text{Sb}_{1-y}\text{O}_{7\pm\delta}$, $x=0.1 - 0.4$, $y= -0.13 - 0.11$. Данные результаты соответствуют более узкой области существования соединения со структурой пирохлора, чем было установлено ранее [83]. Состав, отвечающий идеальной формуле пирохлора, $\text{Bi}_2\text{FeSbO}_7$, не входит в данную область твёрдого раствора, что хорошо согласуется с полученными ранее данными [83,89]. Область гомогенности $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ отдельно не изучалась, однако по нашим данным ее ширина не превышает 1 мол. %.

Недавно появилось сообщение о существовании ещё одного тройного оксида, состава $\text{Fe}_2\text{BiSbO}_7$, со структурой типа пирохлора [87]. Данный результат показался весьма сомнительным тем более, что приведенная в работе дифрактограмма " $\text{Fe}_2\text{BiSbO}_7$ " содержала дополнительные рефлексы, указывающие на присутствие примесных фаз. Наше исследование показало отсутствие данного соединения в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$. Отжиг образца, состав которого соответствовал " $\text{Fe}_2\text{BiSbO}_7$ ", привел к образованию равновесной смеси 3 фаз: пирохлора, Fe_2O_3 и FeSbO_4 . Малые интенсивности рефлексов примесных фаз на дифрактограмме объясняются существенным различием шкальных факторов Fe_2O_3 , FeSbO_4 и висмутсодержащего пирохлора. Данный результат хорошо согласуется с фазовой диаграммой (Рис. 24) и не является неожиданным. Существование пирохлора состава $\text{Fe}_2\text{BiSbO}_7$ противоречит кристаллохимии висмута. Авторы предполагают, что в данном соединении ионы железа и висмута поменялись своими кристаллографическими позициями относительно пирохлора $\text{Bi}_2\text{FeSbO}_7$. Однако, из-за высокой стереохимической активности $6s^2$ электронной пары правильное октаэдрическое окружение, не характерно для иона Bi^{3+} . Также трудно представить, что одну и ту же позицию должны делить ионы Bi^{3+} и Sb^{5+} ,

радиусы которых отличаются почти в 2 раза. Вхождение крупного иона Bi^{3+} в октаэдрическую позицию должно было бы привести к увеличению параметра элементарной ячейки, но согласно [87], его величина оказалась равной $a = 10.41030 \text{ \AA}$, что хорошо соответствует параметру образца, состав которого лежит на определенной нами границе твердого раствора со структурой пирохлора в вершине треугольника сосуществующих фаз $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - P - FeSbO_4 . Отсутствие иона Bi^{3+} в октаэдрических позициях в соединениях ряда $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{FeSbO}_7$ также было подтверждено XANES BiL_3 - спектрами [167].

4.1.2. Структура *Bi-Fe-Sb-O* пирохлора и $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$

Для определения структурных особенностей *Bi-Fe-Sb-O* пирохлора был выбран образец с исходным составом $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$. Результаты уточнения структуры методом Ритвельда в предположении пространственной группы $Fd-3m$ приведены на Рис. 26.

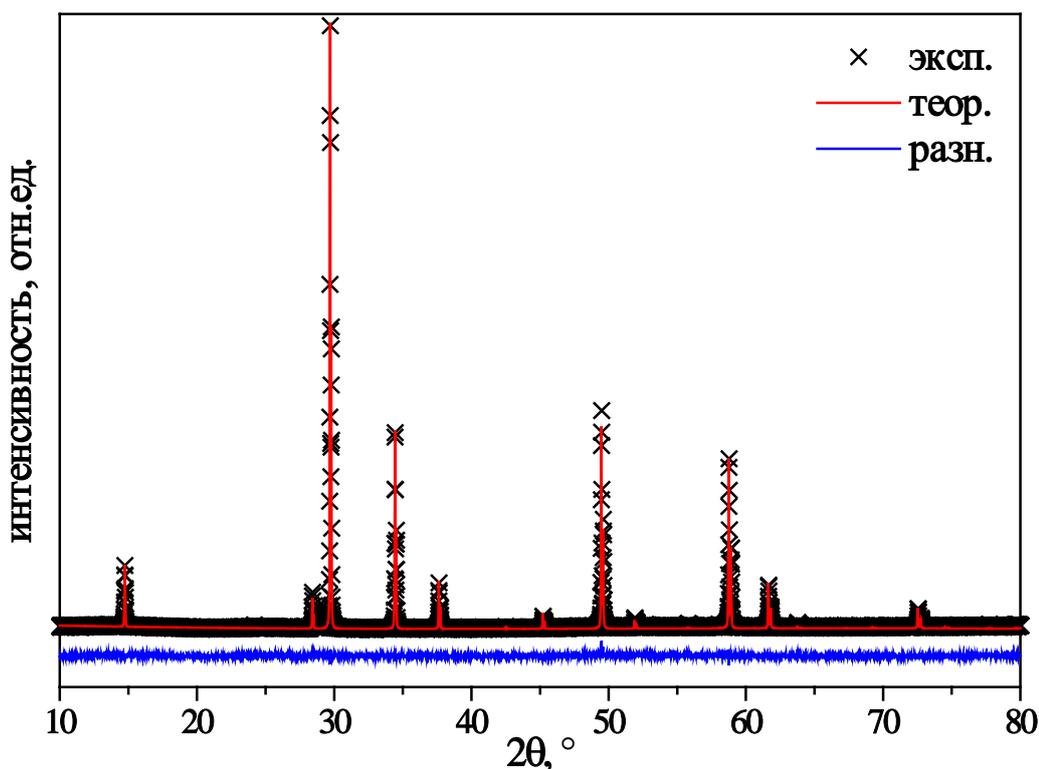


Рис. 26. Наблюдаемая, рассчитанная и разностная (нижняя кривая) рентгеновские порошковые дифрактограммы $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$. Расчеты проводились в предположении пространственной группы $Fd-3m$, $R_{wp}=2.97$.

Как и ожидалось, наилучшее совпадение экспериментальных и рассчитанных данных было получено для модели разупорядоченной структуры, в которой восьмикоординированные атомы висмута смещены из высокосимметричных позиций $16d$, предсказываемых "идеальной структурой" пирохлора, в позиции $96g$, причем часть этих позиций заняты атомами железа. Остальные атомы железа делят с атомами сурьмы октаэдрические позиции $16c$. Данную структуру можно представить в виде двух подрешеток, одна из которых состоит из соединенных вершинами октаэдров, а другая из анионоцентрированных тетраэдров $[O\text{Bi}_4]$ (Рис. 27).

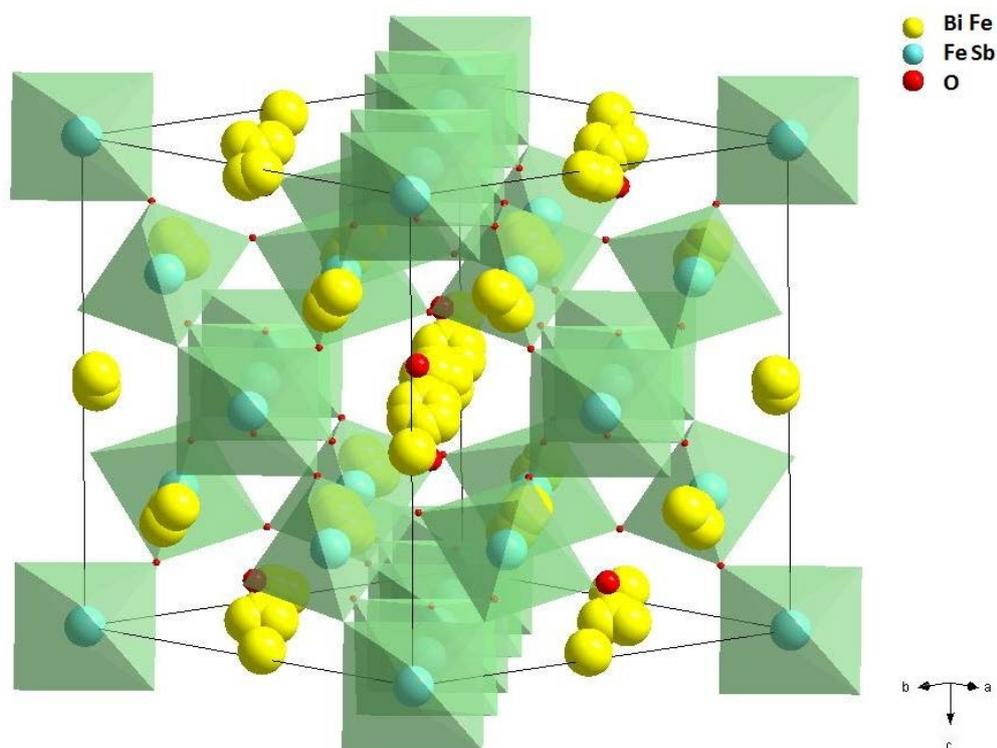


Рис. 27. Кристаллическая структура Bi-Fe-Sb-O пирохлора.

Методом Ритвельда по данным порошковой рентгеновской дифракции была решена структура впервые синтезированного нами соединения $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$. Показано, что $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ относится к структурному типу KSbO_3 , кубическая сингония, пр. гр. $Pn-3$ (Рис. 28). Параметры уточнения представлены в Табл. 7.

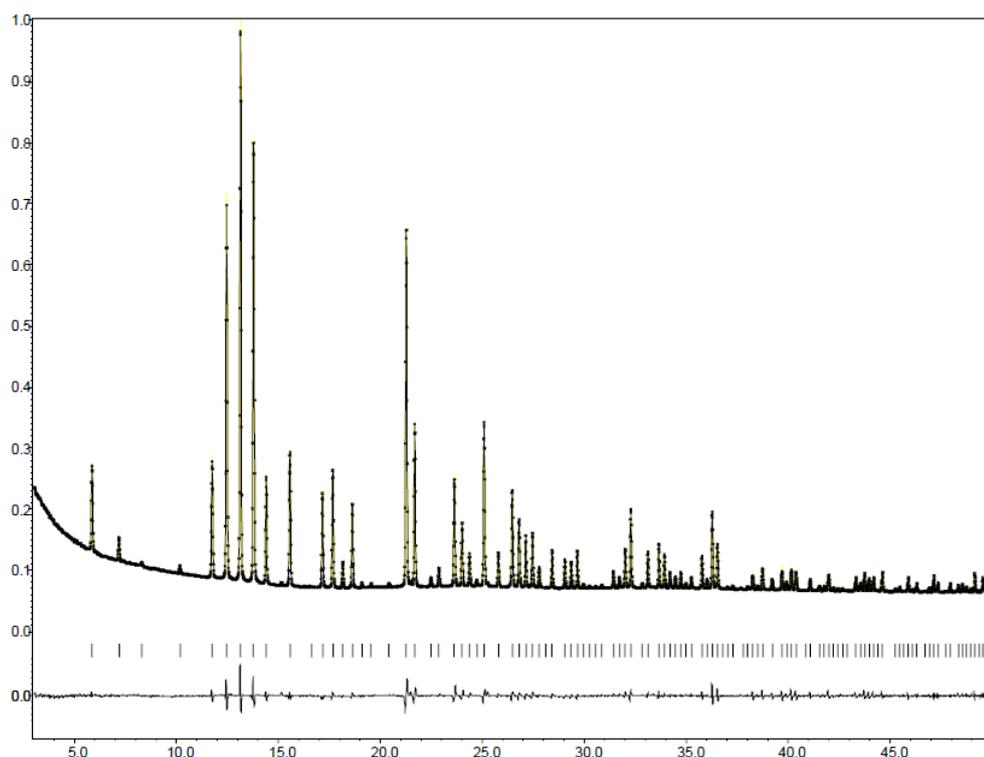


Рис. 28. Экспериментальная (точки) и рассчитанная (сплошная линия) дифрактограммы $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$. Внизу приведена разностная кривая.

Табл. 7. Параметры уточнения структуры $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ методом Ритвельда

	$\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$
Структурный тип	KSbO_3
Сингония, пр. гр.	$\text{Pn-3} (\#201)$
a , Å	9.5152(1)
Длина волны, Å	0.68886
Диапазон 2θ , °	3-50
R-факторы	$R_{\text{obs}}=2.69$; $wR_{\text{obs}}=3.21$; $R_{\text{all}}=3.10$; $wR_{\text{all}}=3.49$; $R_p=1.43$

Рассчитанный нами параметр элементарной ячейки $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$, $a=9.5152(1)$ Å, хорошо согласуется с предсказанным ранее Слейтом, $a = 9.52$ Å [168]. Интересно отметить, что в изоструктурных соединениях $\text{Bi}_3\text{M}_3\text{O}_{11}$ ($\text{M} = \text{Al/Sb}$, Ga/Sb , Fe/Sb) наблюдается заметное увеличение параметра решетки в ряду Al-Ga-Fe , $a= 9.4332$ [169], 9.4898 [169] и 9.5152 Å, соответственно, что нельзя связать

только с увеличением ионного радиуса катиона. Известно, что эффективные ионные радиусы Ga^{3+} и Fe^{3+} , $r(\text{Ga}^{3+}) = 0,620 \text{ \AA}$ и $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,645 \text{ \AA}$, очень близки, хотя ионный $r(\text{Al}^{3+}) = 0,53 \text{ \AA}$ имеет существенно меньшее значение [169].

Уточнение структуры методом Ритвельда показало, что в отличие от структурных моделей, предложенных для $\text{Bi}_3\text{GaSb}_2\text{O}_{11}$ [168,169] и $\text{Bi}_3\text{AlSb}_2\text{O}_{11}$ [169], наилучшая сходимость в случае $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ получена для разупорядоченной модели, в которой $\text{Bi}(1)$ атомы смещены из позиций $8e$ в $24h$ (Табл. 8). В то же время $\text{Bi}(2)$ остается в позиции $4b$, как предусмотрено неразупорядоченной моделью. Вероятно, именно со смещением $\text{Bi}(1)$ атома связано увеличение параметра решетки $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ по сравнению с $\text{Bi}_3\text{GaSb}_2\text{O}_{11}$.

Табл. 8. Кристаллографические данные $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$

Атом	Позиция	x	y	z	U_{iso}	Заселенность
Bi1	24h	0.4051(4)	0.3684(2)	0.3684(2)*	0.0133(15)**	0.3333
Bi2	4b	0	0	0	0.02365(17)	1
Sb1	12g	0.5926(1)	0.75	0.25	0.0041(6)	0.6667
Fe1	12g	0.5926(1)	0.75	0.25	0.0041(6)	0.3333
O1	8e	0.1446(7)	0.1446(7)	0.1446(7)	0.007(3)	1
O2	12f	0.6113(9)	0.25	0.25	0.004(2)	1
O3	24h	0.5891(7)	0.5415(9)	0.2471(6)	0.004(2)	1

Примечание. * С целью улучшения стабильности процедуры аппроксимации для Bi1 было установлено ограничение $y=z$. ** Для тяжелых атомов уточнение проводилось в предположении анизотропности параметров атомного замещения (ADPs). Для Bi1 $U_{11}=0.026(2)$, $U_{22}=0.003(2)$, $U_{33}=0.011(3)$, $U_{12}=-0.0028(18)$; $U_{13}=-0.0001(17)$, $U_{23}=-0.0021(9)$. Для Bi2 $U_{11}=0.0237(3)$, $U_{22}=0.0237(3)$, $U_{33}=0.0237(3)$, $U_{12}=-0.0013(5)$; $U_{13}=-0.0013(5)$, $U_{23}=-0.0013(5)$. Для Sb1 и Fe1 $U_{11}=0.0024(10)$, $U_{22}=0.0040(12)$, $U_{33}=0.0059(11)$, $U_{12}=0$; $U_{13}=0$, $U_{23}=0.0013(8)$.

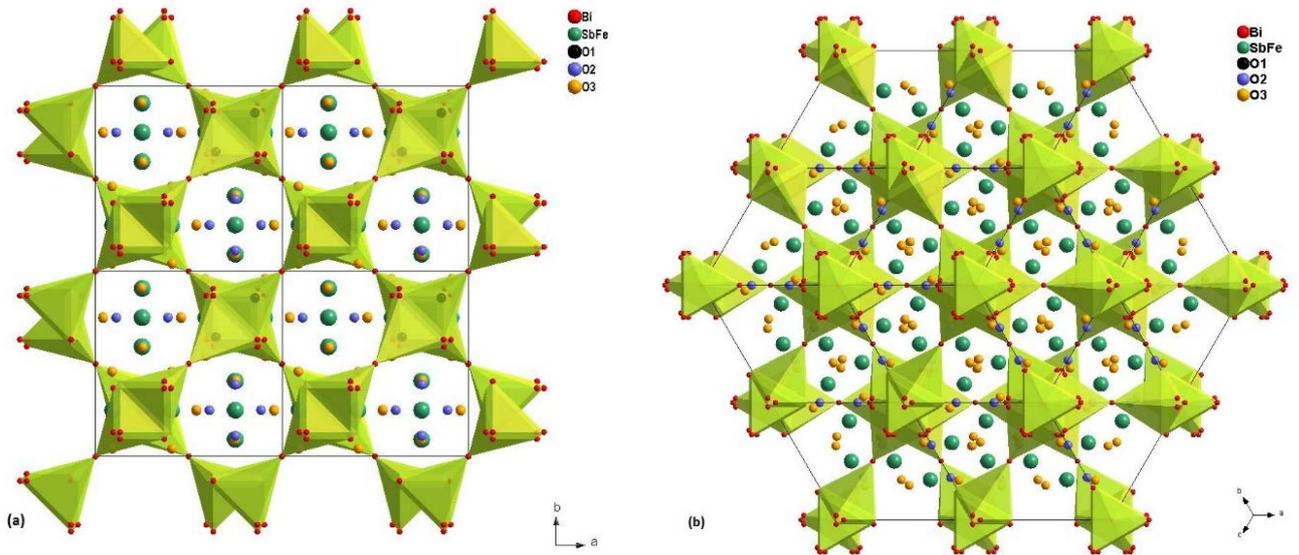


Рис. 29. Кристаллическая структура $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ и $[\text{Bi}_3\text{O}_2]$ 3D-подрешетка, образованная *stellae quadrangulae* $[\text{O}(1)_4\text{Bi}(1)_4\text{Bi}(2)_4]$, вид вдоль направлений $[001]$ (а) и $[111]$ (б).

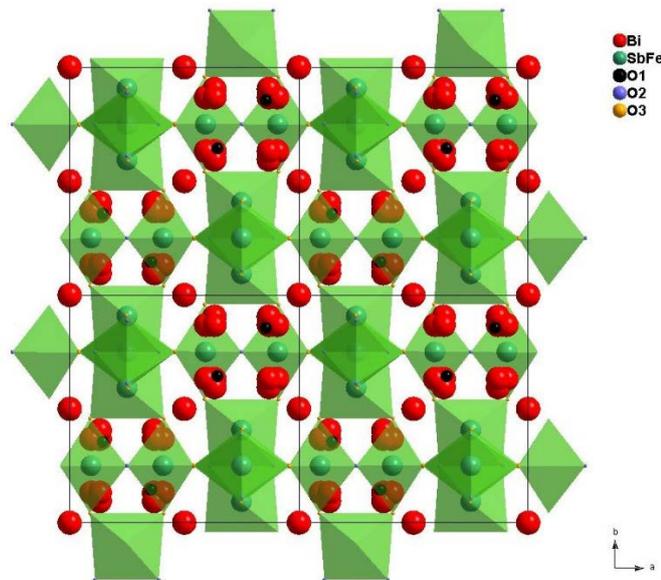


Рис. 30. Кристаллическая структура $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ и 3D-подрешетка $[\text{FeSb}_2\text{O}_9]$, вид вдоль направления $[001]$.

Согласно структурной модели $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$, атомы висмута находятся в двух неэквивалентных положениях. Атомы $\text{Bi}(1)$ окружены девятью атомами кислорода, образующими неправильную тригональную призму с тремя короткими расстояниями, $\text{Bi}(1)\text{-O}(1)$ 2.185 Å, и шестью длинными, $\text{Bi}(1)\text{-O}(2)$ 2.527 Å и $\text{Bi}(1)\text{-O}(3)$ 2.527 Å.

O(3) 2.667 Å. Восемь атомов кислорода, координирующие атом Bi(2), образуют искаженный куб, с двумя короткими Bi(2)-O(1), 2.283 Å, и шестью длинными расстояниями Bi(2)-O(3), 2.5304 Å. При этом, как в полиэдре [Bi(1)O₉], так и в [Bi(2)O₈], расстояния Bi-O(1) наиболее короткие. Атомы O(1) связаны только с атомами висмута, и полиэдр [O(1)Bi(1)₃Bi(2)] представляет собой почти правильный анион-центрированный тетраэдр. В структуре Bi₃FeSb₂O₁₁ четыре тетраэдра [O(1)Bi(1)₃Bi(2)] связаны друг с другом таким образом, что их Bi(1)₃ грани образуют пятый, пустой в центре, Bi(1)₄ тетраэдр. Такая структурная единица [O(1)₄Bi(1)₄Bi(2)₄] называется *stella quadrangular* (четырёхлучевой звездой) [170]. Наиболее интересная особенность этих соединений заключается в том, что они состоят из трех взаимопроникающих подрешёток: одна построена из катионцентрированных полиэдров и две симметрично эквивалентные из *stellae quadrangulae*. Эта особенность структуры впервые была показана Слейтом на примере Bi₃GaSb₂O₁₁ [168]. Как можно видеть на Рис. 29, [O(1)₄Bi(1)₄Bi(2)₄] *stellae quadrangulae* образуют 3D подрешётку [Bi₃O₂] путём объединения по углам Bi(2). Третья подрешётка в Bi₃FeSb₂O₁₁ является основным фрагментом кубической структуры KSbO₃ и состоит из [(Sb/Fe)O₆] октаэдров. Эти октаэдры, объединенные по ребру O(2)-O(2), формируют димеры [(Sb/Fe)₂O₆], которые в свою очередь связаны друг с другом по O(3) вершинам, образуя 3D подрешетку с гексагональными туннелями (Рис. 30). Как показали наши исследования, в отличие от структур Bi₃GaSb₂O₁₁ и Bi₃AlSb₂O₁₁ [168,169], октаэдры [(Fe/Sb)₂O₆] менее разупорядочены. Расстояния (Sb/Fe)-O очень близки друг к другу: (Sb/Fe)-O(2) = 1.996 (x2), (Sb/Fe)-O(3) = 1.993 (x2) и (Sb/Fe)-O(3) = 1.984(x2). Структура Bi₃FeSb₂O₁₁ депонирована в FIZ Karlsruhe (CSD номер 428738).

Таким образом, хотя соединения Bi₃FeSb₂O₁₁ и Bi-Fe-Sb-O пироклор относятся к различным структурным типам, их структуры имеют общие особенности: разупорядочение структуры, связанное со смещением атома Bi, и наличие 3D подрешеток, образованных октаэдрами, содержащими магнитные ионы. Поэтому было бы полезным проведение сравнительного анализа свойств

этих соединений с целью выявления структурных факторов, определяющих магнитные свойства пироксидов.

4.1.3. Изоморфное замещение в В-подрешетке Bi-Fe-Sb-O пироксидов. Твердые растворы $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{M}_{1.2x}\text{SbO}_7$, $\text{M}=\text{Ga}, \text{Al}$

Ранее [171] было показано, что соединение со структурой типа пироксидов $\text{Bi}_{1.89}\text{GaSbO}_{6.84}$ возможно синтезировать в очень узком диапазоне температур 1000-1200°C, а образцы, отожженные при меньшей температуре $T \leq 1000^\circ\text{C}$, представляют собой смесь трёх фаз: $\text{Bi}_3\text{GaSb}_2\text{O}_{11}$, Bi_2O_3 и Ga_2O_3 . Нами были синтезированы новые соединения со структурой пироксидов состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1$), и тем самым показано существование непрерывного твёрдого раствора между железо- и галлийсодержащими пироксидовыми (Рис. 31).

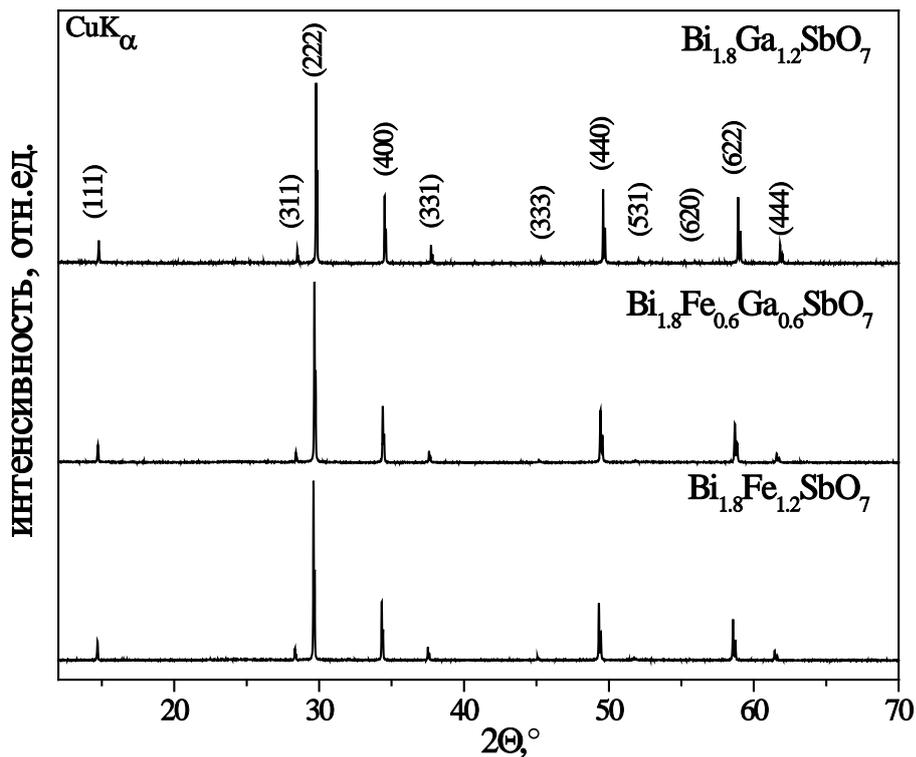


Рис. 31. Дифрактограммы $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{(1.2-x)}\text{Ga}_x\text{SbO}_7$ ($x=0, 0.5, 1$).

Несмотря на то, что в нашей работе выбранная для синтеза температура была ниже 980°C , все синтезированные соединения были однофазными. Существование фазы пироксидов состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Ga}_{1.2}\text{SbO}_7$ наряду с известным ранее

составом $\text{Bi}_{1.89}\text{GaSbO}_{6.84}$ свидетельствует о том, что, как и в случае Bi-Fe-Sb-O системы, в Bi-Ga-Sb-O системе должна существовать область твердого раствора со структурой пирохлора.

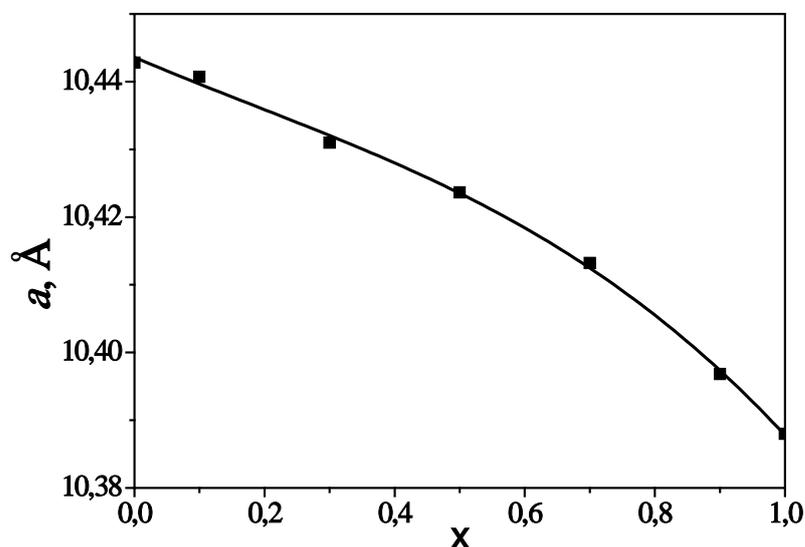


Рис. 32. Зависимость параметра решетки, a , от степени замещения x в образцах состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$

Было показано, что несмотря на близость ионных радиусов Fe^{3+} и Ga^{3+} параметр элементарной ячейки, a , $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$ уменьшается с ростом концентрации галлия (Табл. 9). Установлено, что зависимость параметра кристаллической ячейки от состава отклоняется от линейной (Рис. 32). Подобное отклонение от закона Vegarda можно объяснить тем, что Fe^{3+} ионы в $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ находятся в двух позициях: восьми координированных позициях 96g и октаэдрических позициях 16c. Поэтому замещение железа ионами галлия идет одновременно по двум позициям (Табл. 9). Неравномерность замещения по этим позициям должна приводить к отклонению от закона Vegarda. Факт подобной неравномерности был зафиксирован с помощью уточнения структуры методом Ритвельда.

Табл. 9. Результаты уточнения структуры методом Ритвельда для твердых растворов $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$ при комнатной температуре, пр.гр. Fd-3m (#227)

x	0	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1
a, Å	10.4434(2)	10.4429(3)	10.4289(2)	10.4236(6)	10.4132(4)	10.3967(3)	10.3887(5)
x (Bi, Fe1, Ga1)	0.4826 (2)	0.4823 (7)	0.4841 (12)	0.4823 (17)	0.48408 (11)	0.4870 (14)	0.4897 (2)
z (Bi, Fe1, Ga1)	0.52428 (18)	0.5279 (15)	0.5259 (11)	0.5248 (12)	0.52509 (13)	0.5261 (15)	0.5211 (2)
Occ.(Bi)	0.146(3)	0.138(5)	0.1401(16)	0.1432(7)	0.1480(5)	0.1525(7)	0.130(2)
Occ.(Fe1)	0.012(3)	0.012(5)	0.0082(16)	0.0117(7)	0.0100(5)	0	0
Occ.(Ga1)	0	0.009(5)	0.01	0.0034	0	0.0056(7)	0.029(2)
Uiso (Bi, Fe1, Ga1) $\times 10^2, \text{Å}^2$	0.51(9)	0.2(2)	0.54(14)	0.2(3)	0.87(4)	0.49(5)	1.05(6)
Occ. Sb	0.48(2)	0.42(4)	0.438(13)	0.4531(6)	0.402(6)	0.61(3)	0.285(8)
Occ. Fe2	0.52(2)	0.58(4)	0.453(13)	0.2694(6)	0	0.20(3)	0
Occ. Ga2	0	0.003(3)	0.110(13)	0.2775	0.601(6)	0.19(3)	0.715(8)
Uiso (Sb, Fe2, Ga2) $\times 10^2, \text{Å}^2$	0.09(6)	0.06(14)	0.22(7)	0.14(12)	0.30(6)	0.58(6)	0.49(4)
x(O1)	0.3212(6)	0.3223(8)	0.3227(5)	0.3219(7)	0.3183(5)	0.3191(6)	0.3235(6)
Uiso (O1) $\times 10^2, \text{Å}^2$	1.2(5)	0.2(6)	0.6(3)	0.2(3)	0.9(2)	0.6(3)	0.1(2)
Uiso (O2) $\times 10^2, \text{Å}^2$	5.1(11)	4.0(13)	6.6(10)	7.1(14)	3.1(7)	6.1(12)	9.6(15)
Rp, %	1.73	2.27	1.66	1.59	1.72	1.72	2.11
wRp, %	2.97	3.92	2.67	2.97	3.00	3.11	3.74

Возможность существования фазы со структурой пирохлора в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_5$ ранее не рассматривалась. В то же время, сообщалось о синтезе пирохлора состава $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ [11,158,172,173]. Однако тщательное изучение фазовых равновесий в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ не подтвердило его существование [85]. Также было установлено образование ограниченного твердого раствора со структурой пирохлора в четверной системе B-Fe-Al-Nb-O, степень замещения Fe^{3+} ионами Al^{3+} в котором может достигать 30% [85]. Нами был синтезирован однофазный образец состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.84}\text{Al}_{0.36}\text{SbO}_7$. Рентгенофазовый анализ показал, что он относится к структурному типу пирохлора (Рис. 33), параметр элементарной ячейки $a = 10.4235(1) \text{ \AA}$.

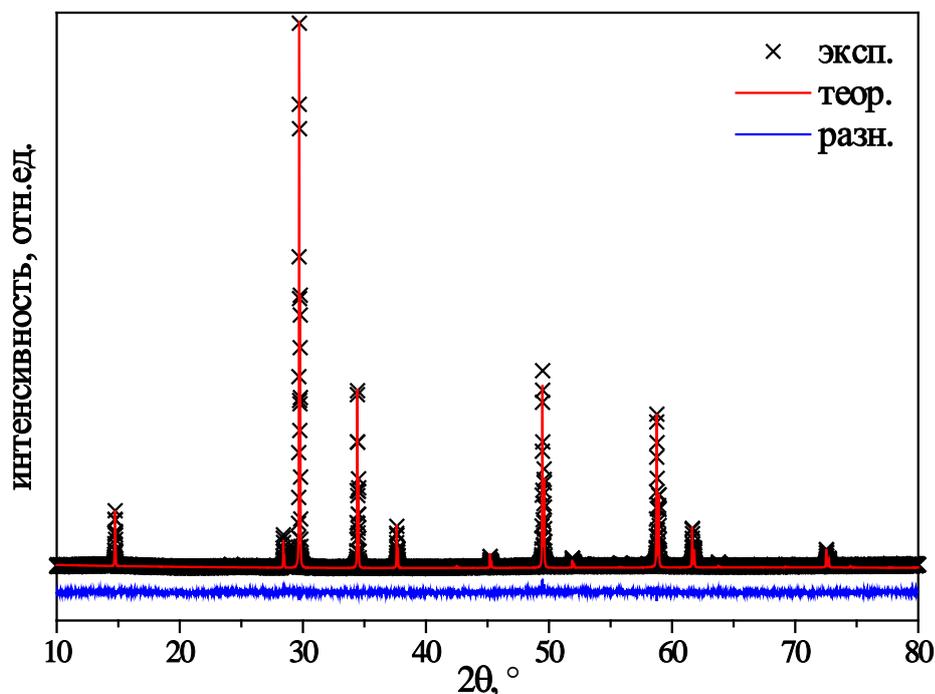


Рис. 33. Наблюдаемая, рассчитанная и разностная (нижняя кривая) рентгеновские порошковые дифрактограммы $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.84}\text{Al}_{0.36}\text{SbO}_7$. Расчеты проводились в предположении пространственной группы $Fd-3m$, $R_{wp}=5.05$.

Для уточнения распределения ионов железа Fe^{3+} по двум неэквивалентным позициям были изучены Мессбауэровские спектры пирохлоров составов $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$ с $x=0, 0.3$ и 0.5 , а также $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.84}\text{Al}_{0.36}\text{SbO}_7$ ($x = 0.3$). Независимо от состава образца для всех спектров характерно наличие двух

квадрупольных дублетов при комнатной температуре, соответствующих двум различным позициям Fe^{3+} (Рис. 34). При уменьшении температуры до 78 и 16 К на спектрах $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$, $x=0$ и 0.5 наблюдается увеличение изомерного сдвига. Квадрупольное расщепление для обеих позиций Fe^{3+} практически не зависит от температуры. Это типично для ионов Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии. То же самое наблюдалось и для пирохлора $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.84}\text{Al}_{0.36}\text{SbO}_7$.

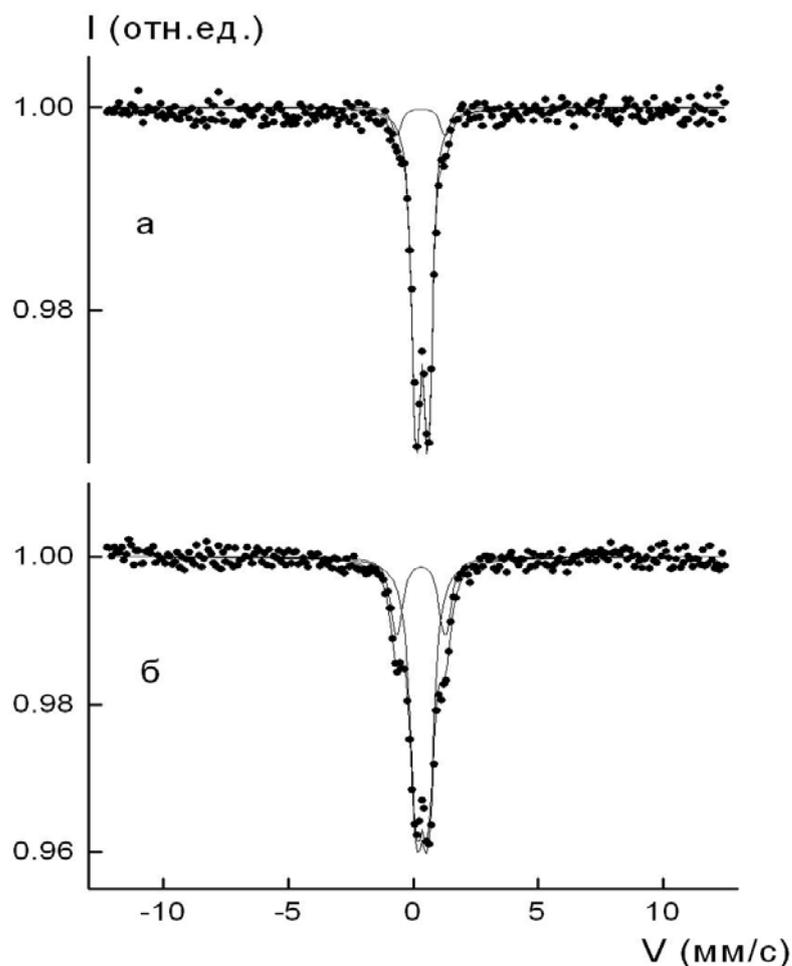


Рис. 34. Мессбауэровские спектры пирохлоров состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$, $x=0$, (а) и $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.6}\text{SbO}_7$, $x=0.5$, (б), зарегистрированные при комнатной температуре.

Параметры Мессбауэровских спектров пирохлоров состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$ и $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Al}_{1.2x}\text{SbO}_7$ при 300 К, включая относительную заселенность атомных позиций 96g и 16с ионами Fe^{3+} в кристаллической решетке, представлены в Табл. 10. Как видно из таблицы, экспериментально полученная относительная заселенность Fe^{3+} по двум кристаллографическим позициям

хорошо совпадает со значениями, полученными методом Ритвельда, и подтверждает неравномерность замещения железа по А- и В-позициям с ростом концентрации галлия.

Табл. 10. Параметры Мессбауэровских спектров пироксенов состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$ and $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Al}_{1.2x}\text{SbO}_7$ при 300 К (δ – изомерный сдвиг относительно $\alpha\text{-Fe}$; Δ – квадрупольное расщепление; Γ – уширение линии, N – относительная заселенность). Для сравнения приведена относительная заселенность позиций, полученная при уточнении данных рентгеновской дифракции методом Ритвельда.

x	Кристаллографическая позиция	δ	Δ	Γ , ± 0.03 мм/с	N*, ± 0.05	Заселенность позиции по методу Ритвельда N, ± 0.03
		± 0.03 мм/с				
$\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$						
0	A (96g)	0.36	1.83	0.45	0.08	0.12
	B (16c)	0.38	0.56	0.47	0.92	0.88
0.3	A (96g)	0.30	1.83	0.46	0.08	0.10
	B (16c)	0.38	0.52	0.49	0.92	0.90
0.5	A (96g)	0.32	1.90	0.48	0.26	0.21
	B (16c)	0.38	0.54	0.49	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)	0.30	1.95	0.35	0.23	0.24
	B (16c)	0.38	0.53	0.40	0.77	0.76

* - проценты от общего количества ионов Fe^{3+}

Если для образца с $x = 0,3$ относительная заселенность практически совпадает с исходным (без ионов галлия) образцом $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ ($x=0$), то дальнейшее увеличение количества ионов Ga^{3+} приводит к преимущественному

вхождению Fe^{3+} в А-позиции. Это указывает на то, что при больших концентрациях галлий преимущественно занимает октаэдрические В-позиции, хоть частично и входит в А-позиции. В случае Al-содержащих пироксидов данный эффект проявляется еще сильнее. Так при степени замещения 30% в образце с галлием только 8% ионов Fe^{3+} занимают А-позицию висмута, то в образце с алюминием (при той же концентрации железа) число ионов Fe^{3+} в этой позиции достигает 23%. При этом простые вычисления показали, что, исходя из распределения Fe^{3+} по двум позициям, формула Al-содержащего пироксидов может быть записана в виде $(\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.195})\text{Fe}_{0.645}\text{Al}_{0.36}\text{SbO}_7$. Таким образом, с учетом погрешности в определении относительной заселенности, с большой степенью вероятности можно утверждать, что благодаря существенно меньшему радиусу, Al^{3+} занимает исключительно октаэдрические позиции, вытесняя ионы железа из позиции 16с. Поэтому, хоть общее количество Fe^{3+} в пироксидов $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.84}\text{Ga}_{0.36}\text{SbO}_7$ и $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.84}\text{Al}_{0.36}\text{SbO}_7$ одинаковое, содержание Fe^{3+} в октаэдрической подрешетке в Al-содержащем образце значительно меньше.

Колебательная спектроскопия позволяет получать уникальную информацию о веществе, в частности о разупорядочении его структуры, поэтому изучение спектров комбинационного рассеяния твердых растворов $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$ представляет большой интерес.

Теоретико-групповой анализ дает следующее распределение по неприводимым представлениям колебательных мод для "идеальной" решетки пироксидов $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ [174,175]:

$$\Gamma_{\text{opt}} = \text{A}_{1g}(\text{R}) + \text{E}_g(\text{R}) + 4\text{F}_{2g}(\text{R}) + 7\text{F}_{1u}(\text{IR}) + (4\text{F}_{2u} + 2\text{F}_{1g} + 3\text{A}_{2u} + 3\text{E}_u),$$

т.е. из 25 оптических мод, в КР-спектрах активны 6 мод (A_{1g} , E_g , 4F_{2g}) и в ИК-спектрах - 7 (F_{1u}). Исходя из симметрии мод в КР-спектре "идеального" пироксидов следует ожидать исключительно колебания кислородных атомов. Колебания А и В катионов, наряду с кислородными наблюдаются в ИК-спектре [174,175]. Структурное разупорядочение кристаллических решеток висмутсодержащих пироксидов [1,112], приводит к понижению позиционной симметрии Bi и O' атомов. В результате понижения строгости правил отбора в их КР-спектрах

возможно наблюдение новых полос, появившихся в следствие расщепления оптических мод, а также полос, активных в ИК-спектрах [81,175].

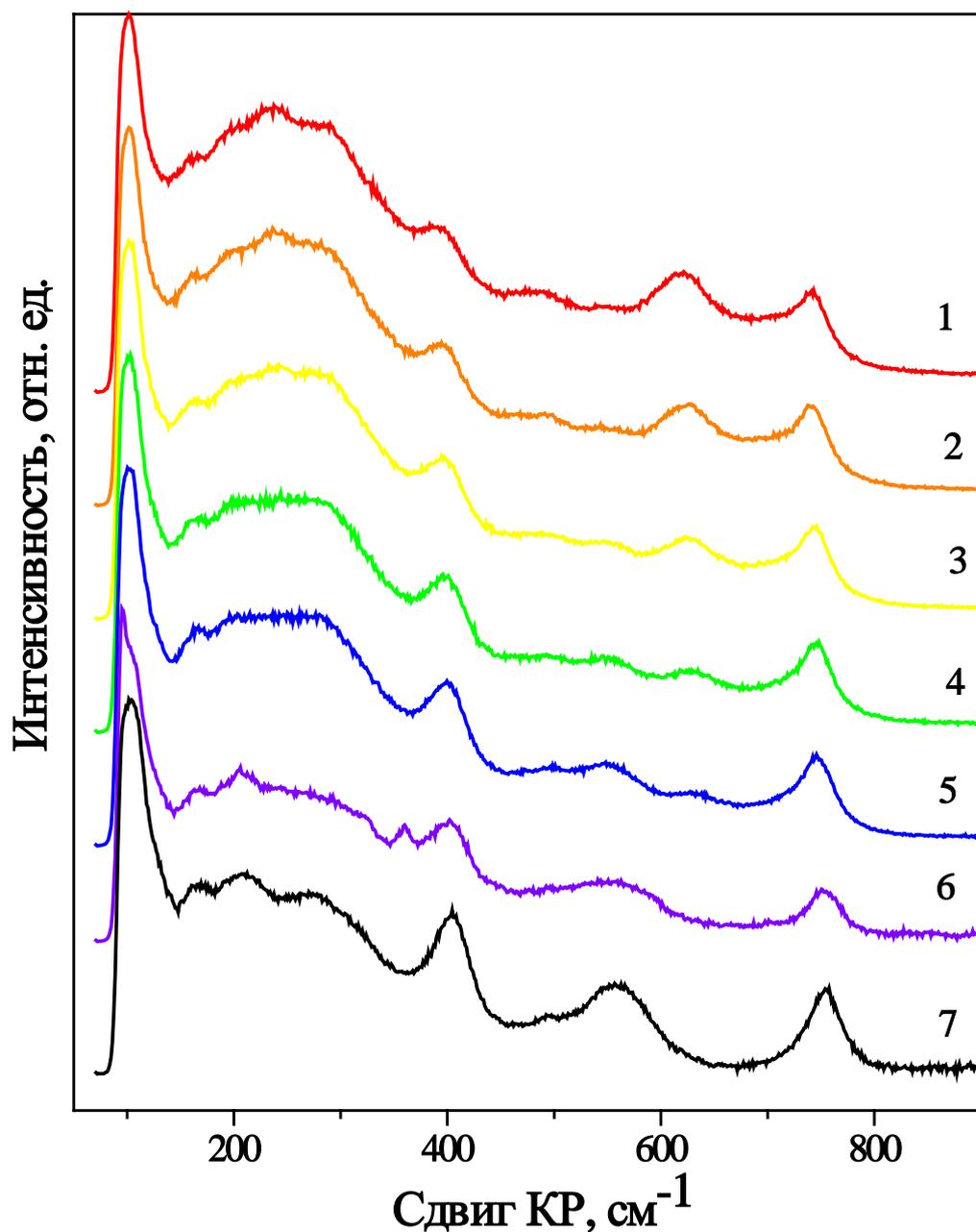


Рис. 35. КР-спектры твердых растворов $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$ для $x=0$ (1), 0.1 (2), 0.3 (3), 0.5 (4), 0.7 (5), 0.9 (6), 1.0 (7).

В КР-спектрах $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$ вместо шести разрешенных колебательных мод присутствуют широкие составные полосы, указывающие на сильную разупорядоченность структуры (Рис. 35). При разложении спектральных

кривых на Лоренцевы составляющие нам удалось вычлениить до 10 индивидуальных колебаний (Табл. 11), соответствующих четырем частотным диапазонам: до 200, 200-420, 420-700 см^{-1} и в области 740 см^{-1} .

Табл. 11. Частоты колебательных мод (см^{-1}) в спектрах $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$, полученные разложением спектральной кривой на Лоренцевы составляющие.

x							отнесение
0	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.0	
91	93	95	96	95	95	95	F_{1u}
159	159	157	157	162	159	161	F_{1u}
196	196	197	197	195	199	204	F_{1u}
230	229	231	242	239	238	241	F_{2g}
290	288	287	297	297	295	309	E_g+F_{2g}
394	393	395	397	398	402	404	F_{2g}
488	489	491	491	492	491	487	A_{1g}
544	543	546	549	550	557	560	$A_{1g}+F_{2g}$
621	626	629	634	637	-	-	A_{1g}
736	738	741	744	745	750	753	F_{2g}

Известно [175], что в КР-спектрах пироксенов, имеющих "идеальную" структуру, полосы, относящиеся к самым низкочастотным колебаниям, лежат в области 220-310 см^{-1} . Поэтому полосы в спектрах висмутсодержащих пироксенов, наблюдаемые ниже 200 см^{-1} , принято относить за счет активных в ИК-спектрах F_{1u} мод, появление которых связано с разупорядочением кристаллических решеток этих соединений. В ИК-спектрах $\text{Bi}_{3/2}\text{ZnTa}_{3/2}\text{O}_7$, $\text{Bi}_{3/2}\text{MgNb}_{3/2}\text{O}_7$, $\text{Bi}_{3/2}\text{MgTa}_{3/2}\text{O}_7$, и $\text{Bi}_{3/2}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$ были зафиксированы колебания [176], частоты которых близки к наблюдаемым в КР-спектрах исследуемых нами соединений при 90, 160 и 200 см^{-1} . Согласно данным [177,178], в этом частотном диапазоне лежат колебания ионов кислорода, связанных с тяжелыми катионами Bi ($O'-\text{Bi}-O'$, $O-\text{Bi}-O$ и $\text{Bi}-\text{BO}_6$ колебания, Табл. 11). Частоты колебаний Fe и Ga,

входящих в позиции висмута, должны быть сдвинуты в высокочастотную область вследствие меньшей массы атомов, а соответствующие им полосы иметь незначительную интенсивность из-за разницы в заселенностях этой позиции.

В области 200-420 см^{-1} колебания при 230 см^{-1} следует связать с F_{2g} , а при 290 см^{-1} – с $E_g + F_{2g}$ модами [175]. В этом же диапазоне могут проявляться также ИК-активные моды: например, при 290 см^{-1} - деформационное колебание О-В-О (F_{u1}) и в области 300-360 см^{-1} - валентное колебание А-О (F_{u1}) [176]. Полоса при 395 см^{-1} часто приписывается F_{2g} колебанию [14,175], тем не менее ее интенсивность в зарегистрированных нами спектрах указывает на значительный вклад еще одного или нескольких колебаний.

Колебания в диапазоне 420-700 см^{-1} , принято относить к $[\text{VO}_6]$ октаэдрам. В КР-спектрах «идеальных» пирохлоров как правило наблюдаются две полосы, обусловленные A_{1g} и F_{2g} модами [66,174]. Однако на изучаемых нами спектрах можно выделить как минимум три полосы (Рис. 35). При этом необходимо отметить, что интенсивности полос при 550 и 630 см^{-1} коррелируют с концентрациями галлия и железа в этих образцах. В связи с этим, можно отнести эти полосы к A_{1g} колебательным модам соответствующих октаэдров: 550 см^{-1} – $[\text{GaO}_6]$, 630 см^{-1} – $[\text{FeO}_6]$. При этом полосу при 490 см^{-1} логично приписать A_{1g} колебанию $[\text{SbO}_6]$ октаэдра. Наблюдаемый частотный сдвиг колебательных мод октаэдров согласуется с разницей в массе этих катионов. Присутствие полосы при 544 см^{-1} в спектре $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ указывает на возможный вклад F_{2g} колебания, предсказанного расчетами спектров $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [175].

Природа полосы при 740 см^{-1} , наблюдаемой в КР-спектрах различных пирохлоров висмута, весьма спорна. В различных источниках ее появление связывали с ИК-активной F_{1u} модой [176] или двухфононным колебанием [179], но ее отнесение к высокочастотному колебанию F_{2g} [175] кажется наиболее вероятным. Необходимо отметить, что на положение полос в изученных нами КР-спектрах (Табл. 11) степень замещения железа галлием практически не влияет. Это является следствием близких ионных радиусов этих ионов и незначительных изменений длин связей их полиэдров.

4.1.4. Изоморфное замещение в А-подрешетке *Bi-Fe-Sb-O* пирохлора.

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

По данным РФА было построено изотермическое сечение системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области (Рис. 36). В точке состава $2\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_5$ показано существование тройного оксида $\text{LaFe}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$. Ранее о существовании этого соединения указывалось в [90], однако информации о нем (кроме параметров кристаллической ячейки) в литературе нет. Также отсутствуют сведения о его кристаллической структуре в кристаллографических базах данных.

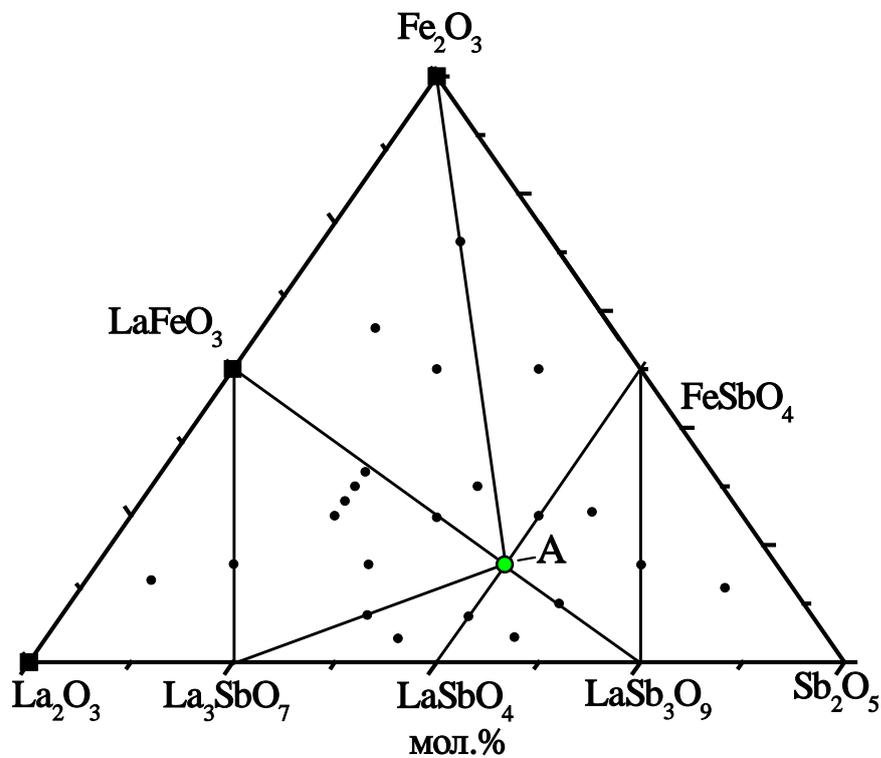


Рис. 36. Изотермическое сечение системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области.

Изотермическое сечение системы может быть представлено в виде 8 треугольников сосуществующих фаз: $\text{La}_2\text{O}_3\text{-LaFeO}_3\text{-La}_3\text{SbO}_7$, $\text{LaFeO}_3\text{-La}_3\text{SbO}_7\text{-LaFe}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$, $\text{La}_3\text{SbO}_7\text{-LaFe}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6\text{-LaSbO}_4$, $\text{LaFe}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6\text{-LaSbO}_4\text{-LaSb}_3\text{O}_9$, $\text{LaFe}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6\text{-LaSb}_3\text{O}_9\text{-FeSbO}_4$, $\text{LaSb}_3\text{O}_9\text{-FeSbO}_4\text{-Sb}_2\text{O}_5$, $\text{LaFe}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeSbO}_4$, $\text{LaFe}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6\text{-LaFeO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Температуры плавления и составы возможных тройных эвтектик в системе не определялись.

Предполагаемого соединения $\text{La}_2\text{FeSbO}_7$ со структурой пирохлора, найдено не было. Это подтверждает эмпирический критерий существования пирохлора, согласно которому соединение этого структурного типа может реализоваться, если соотношение радиусов А и В катионов (r_A/r_B) находится в пределах $1.46 \leq r_A/r_B \leq 1.61$ [100]. Для найденного ранее соединения со структурой пирохлора $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ эта величина составляет 1.58 [83], а для гипотетического $\text{La}_2\text{FeSbO}_7$ – 1.64, что практически совпадает с величиной критерия, лишь незначительно его превышая. Таким образом, полученный результат доказывает справедливость этого критерия не только для двойных, но и для тройных пирохлоров.

4.1.4.2. Структура $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$

Блэйс и Пауэ отнесли $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ к структурному типу PbSb_2O_6 (пр. гр. $P-31m$) [90]. Как известно слоистые антимонаты, MSb_2O_6 , могут кристаллизоваться в различных типах тригональных структур в зависимости от катиона М, таких как MnSb_2O_6 (пр.гр. $P321$) и MSb_2O_6 (М - Pb, Cd, Ca, Ba, пр.гр. $P-31m$)[180]. Эти типы тригональных структур схожи со структурой типа ильменита ($\text{Na}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, пр.гр. $R-3$) [181]. Принимая во внимание это структурное сходство, мы уточняли структуру $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ с использованием разных моделей для трех альтернативных пространственных групп: $P-31m$ (#162), $P321$ (#150) и $R-3$ (#148), используя методы Ле Бея и Ритвельда.

Для пространственной группы $R-3$ анализ методом Ле Бея демонстрирует отсутствие многочисленных рефлексов в теоретически рассчитанной дифрактограмме (Рис. 37). В результате моделирования факторы R_p и wR_p получаются очень большими, 13,89 и 23,24 соответственно, что свидетельствует о неприменимости этой модели для $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$.

Для группы $P321$ анализ по Ле Белю дает очень высокую сходимость результатов, но при анализе по методу Ритвельда наблюдается небольшое искажение интенсивностей дифракционных рефлексов (Рис. 38). В результате тепловые параметры атомов Fe и Sb при варьировании стремятся уйти в отрицательную область, что не имеет физического смысла. R_p и wR_p факторы для этого уточнения равны соответственно 4.55 и 6.55.

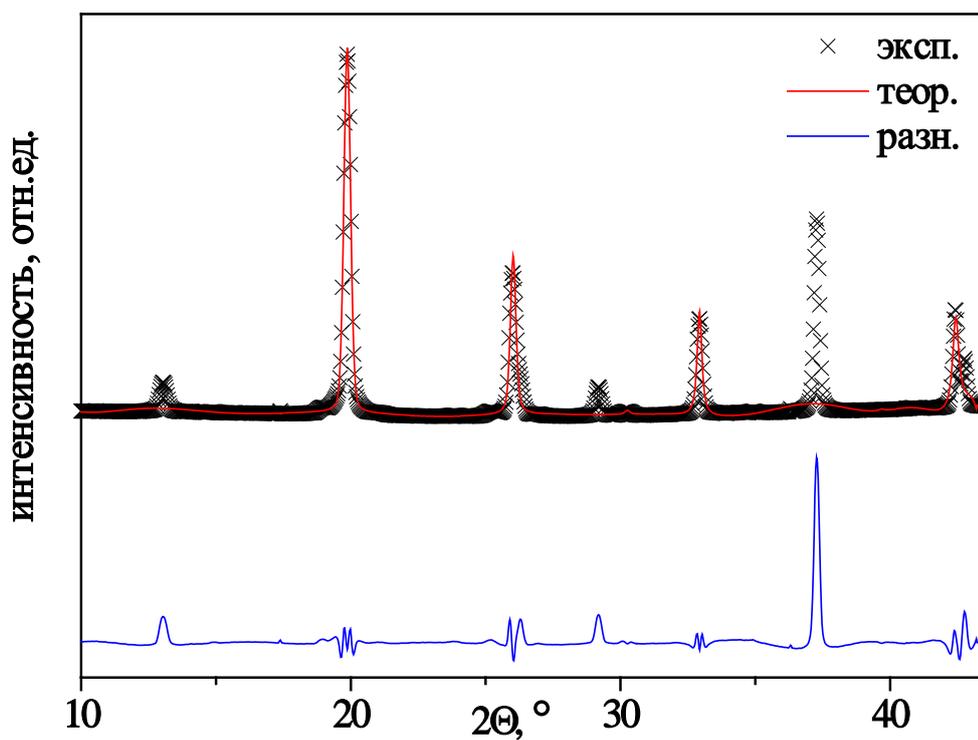


Рис. 37. Экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы, полученные методом Ле Беля для пространственной группы $R\bar{3}$.

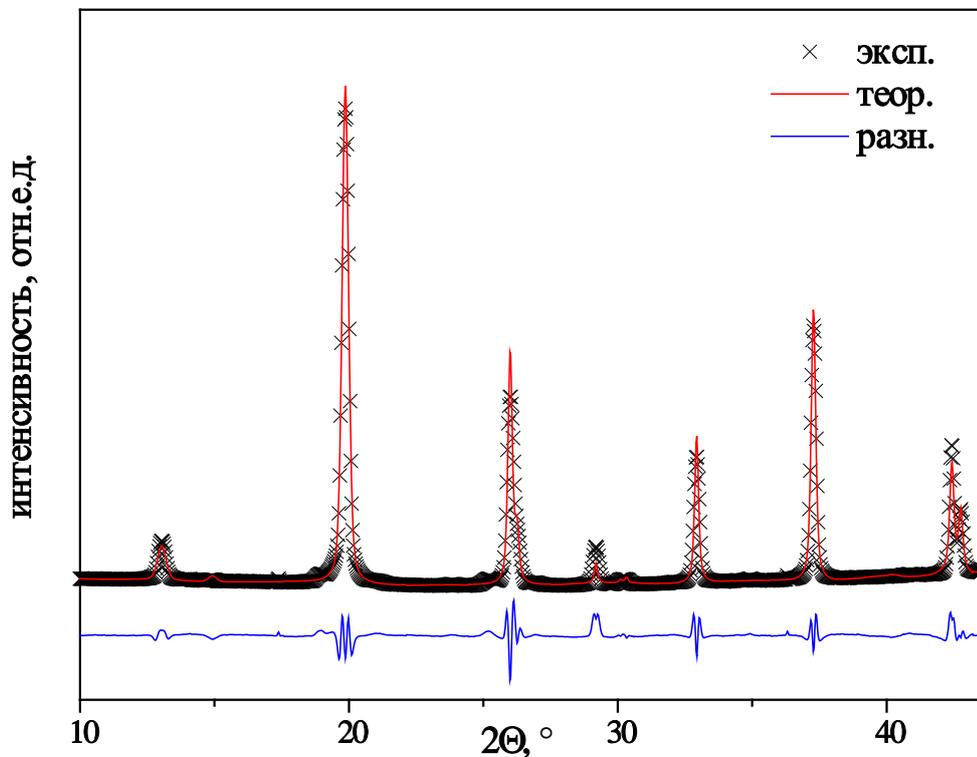


Рис. 38. Экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы, полученные методом Ритвельда для пространственной группы $P321$.

Наилучший результат (Рис. 39) был получен с использованием третьей модели в предположении пространственной группы $P-31m$ ($R_p = 2,65$, $wR_p = 3,71$). Результаты уточнения структуры $\text{LaFe}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ представлены в Табл. 12-14. Железо в позициях La обнаружено не было. Наиболее интенсивный рефлекс (101) соответствует межплоскостному расстоянию $d_{101} = 3,419 \text{ \AA}$. Наименьший R-фактор был получен при уточнении заселенностей октаэдрических позиций, соответствующих 74,2% Sb и 25,8% Fe. Этот результат хорошо согласуется с приписываемой соединению формулой $\text{LaFe}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$. Структура $\text{LaFe}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ депонированы в FIZ Karlsruhe (CSD номер 431007).

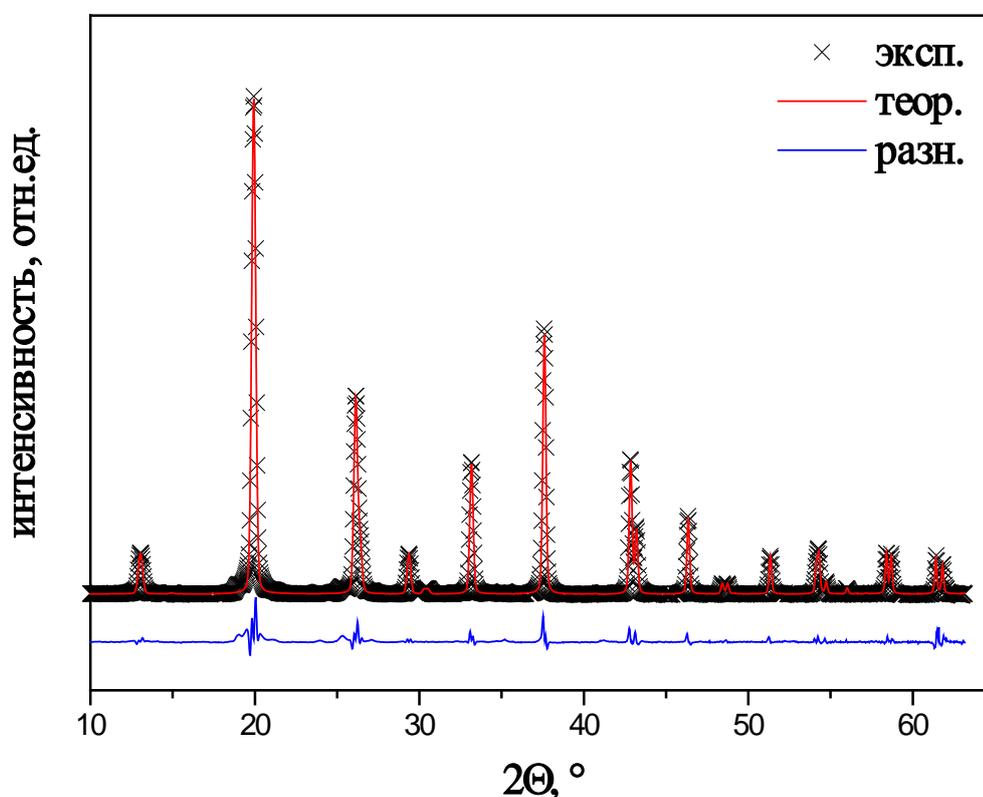


Рис. 39. Экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы, полученные методом Ритвельда для пространственной группы $P-31m$.

Табл. 12. Параметры уточнения структуры $\text{LaFe}_{0,516}\text{Sb}_{1,484}\text{O}_6$ методом Ритвельда.

	$\text{LaFe}_{0,516}\text{Sb}_{1,484}\text{O}_6$
Структурный тип	PbSb_2O_6
Пр. гр.	$P-31m$

$a=b, \text{Å}$	5.2446(3)
$c, \text{Å}$	5.1930(3)
$V (\text{Å}^3)$	123.701(18)
Z	1
$D_{\text{calc}} (\text{г/см}^3)$	5.962
длина волны, Å	1.19546
диапазон $2\theta, ^\circ$	6-43
R-факторы	$R_{\text{obs}}=0.45$; $wR_{\text{obs}}=0.75$; $R_{\text{all}}=2.75$; $wR_{\text{all}}=1.29$; $R_p=2.65$, $wRp=3.71$

Табл. 13. Кристаллографические данные $\text{LaFe}_{0.516}\text{Sb}_{1.484}\text{O}_6$.

атом	поз-ия	x	y	z	U_{iso}	Осс.
La1	1a	0	0	0	0.0208(12)	1
Sb1/Fe1	2d	1/3	2/3	1/2	0.0035(11)	0.742(12)/0.258(12)
O1	6k	0.377(2)	0	0.2809(14)	0.011(4)	1

Табл. 14. Основные межатомные расстояния и углы в $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$.

Межатомные расстояния, Å	
Связь	Длина
O - La	2.457(10)
O - Sb	2.001(6)
Углы, $^\circ$	
Связи	Угол
O - La - O(1)	88.4(2)
O - La - O(2)	91.6(2)
O - La - O(3)	180.0(5)
La - O - Sb	126.7(3)
Sb - O - Sb	98.4(4)
O - Sb - O(1)	81.6(3)
O - Sb - O(2)	90.9(4)
O - Sb - O(3)	97.8(4)
O - Sb - O(4)	168.6(4)

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. 40а). Они связаны по ребру и образуют шестичленные кольца на плоскости (001). Атомы La заполняют $\frac{1}{4}$ октаэдрических пустот между слоями октаэдров (SbO_6 и FeO_6), также образуя двумерные слои (Рис. 40б). Таким образом, формирование $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ происходит в результате сопряженного гетеровалентного замещения в PbSb_2O_6 :

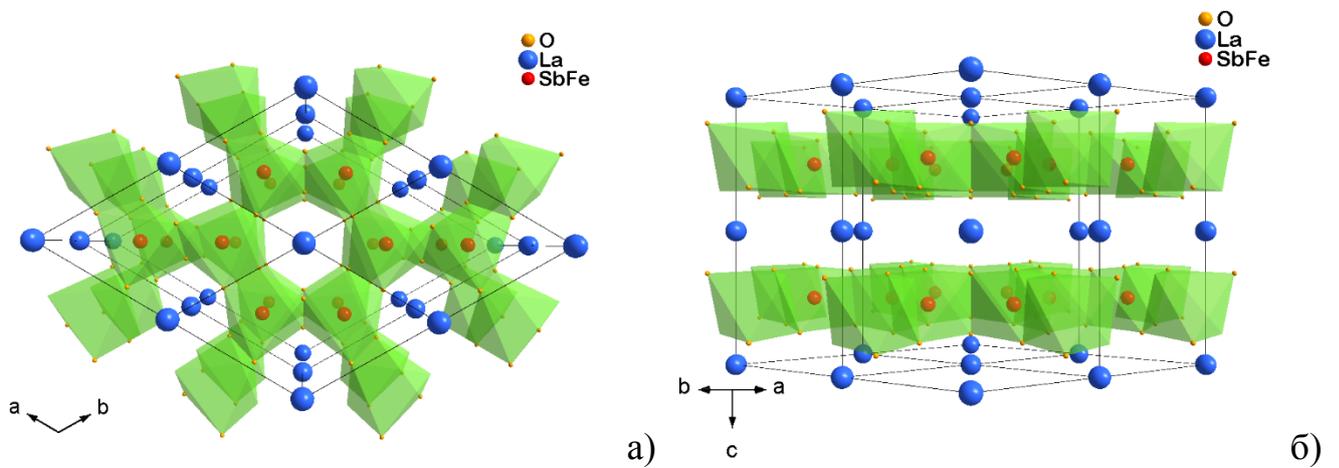


Рис. 40. Проекция структуры $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ вдоль (а) и перпендикулярно оси с (б). Синяя, красная и желтая сферы представляют собой атомы La, Sb/Fe и O соответственно. Октаэдры $(\text{Sb/Fe})\text{O}_6$ окрашены в зеленый цвет.

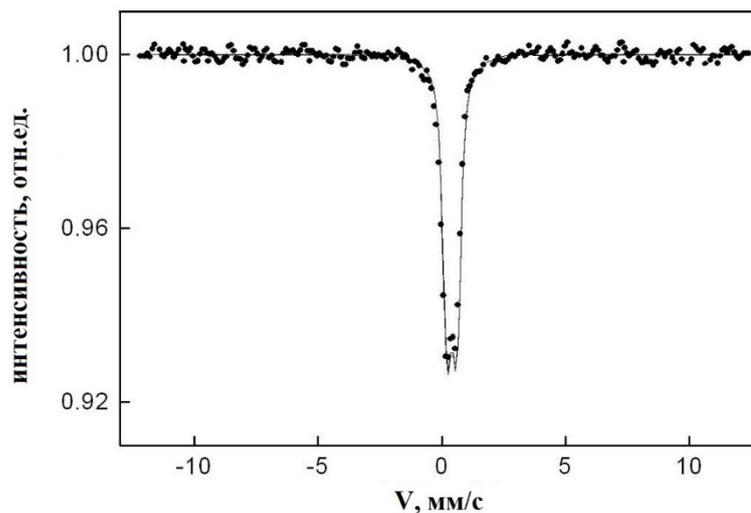


Рис. 41. Мессбауэровский спектр $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $T=300$ К.

Табл. 15. Параметры форм Fe при T=300 К (δ – изомерный сдвиг относительно α -Fe; Δ – квадрупольное расщепление или квадрупольный сдвиг; H_{in} – внутреннее магнитное поле на ядре ^{57}Fe , Γ – ширина линии, A – относительное содержание).

Форма Fe	δ	Δ	H_{in} ,	Γ	A,
	± 0.03 мм/с		$\pm 0.5\text{T}$	± 0.03 мм/с	± 0.05
Fe^{3+} - парамагн.	0.36	0.39	-	0.35	1.00

Данные Мессбауэровской спектроскопии подтвердили, что Fe занимает только кристаллографически предписанные позиции в структуре $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$. Наилучшим образом Мессбауэровской спектр описывается квадрупольным дублетом, соответствующим иону Fe^{3+} в октаэдрическом окружении в высокоспиновом состоянии (Рис. 41, Табл. 15).

4.1.4.3. Твердые растворы со структурой пирохлора $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_{2-x}\text{A}_x\text{FeSbO}_7$, A = La, Pr

Несмотря на отсутствие фазы со структурой пирохлора в системе La_2O_3 - Fe_2O_3 - Sb_2O_5 , методом РФА нами было установлено существование ограниченного твердого раствора вдоль сечения $\text{Bi}_{(1.8-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ в диапазоне $x=0-0.7$ (Рис. 42). Это было подтверждено зависимостью параметра решетки от степени замещения висмута лантаном.

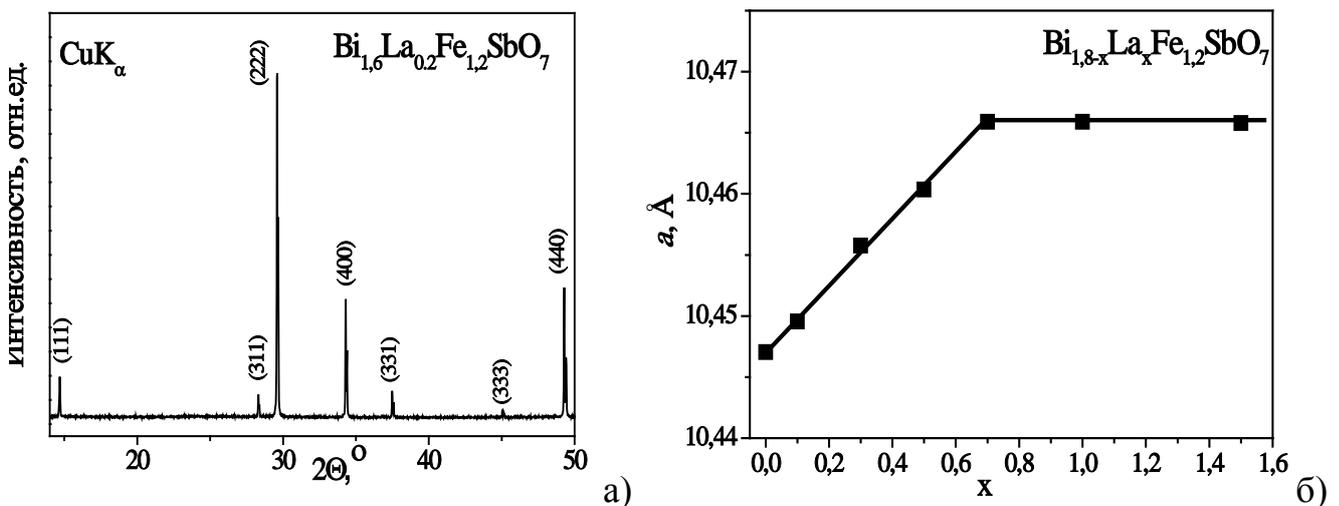


Рис. 42. Дифрактограмма (а) и зависимость параметра решетки от x (б) для $\text{Bi}_{(1.8-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ (д, е).

Ранее считалось [89], что в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ реализуется фаза со структурой пирохлора, состав которой отвечает "идеальной" формуле $\text{Pr}_2\text{FeSbO}_7$. Предпринятые нами многократные попытки получить однофазный образец данного состава не имели успеха. Тщательное исследование показало, что во всех образцах, "идеального" состава $\text{Pr}_2\text{FeSbO}_7$, также, как и в образце $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$ с $x=0.05$, присутствовала примесь Pr_3SbO_7 . Однофазные образцы пирохлора были получены при $x=0.1\text{-}0.4$. При $x=0.5$ и 0.6 синтезированные образцы представляли собой смесь пирохлора и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Зависимость параметра кристаллической ячейки от степени замещения x подтвердила границы области твердого раствора $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{FeSbO}_7$ со структурой пирохлора $x=0.1\text{-}0.4$ (Рис. 43).

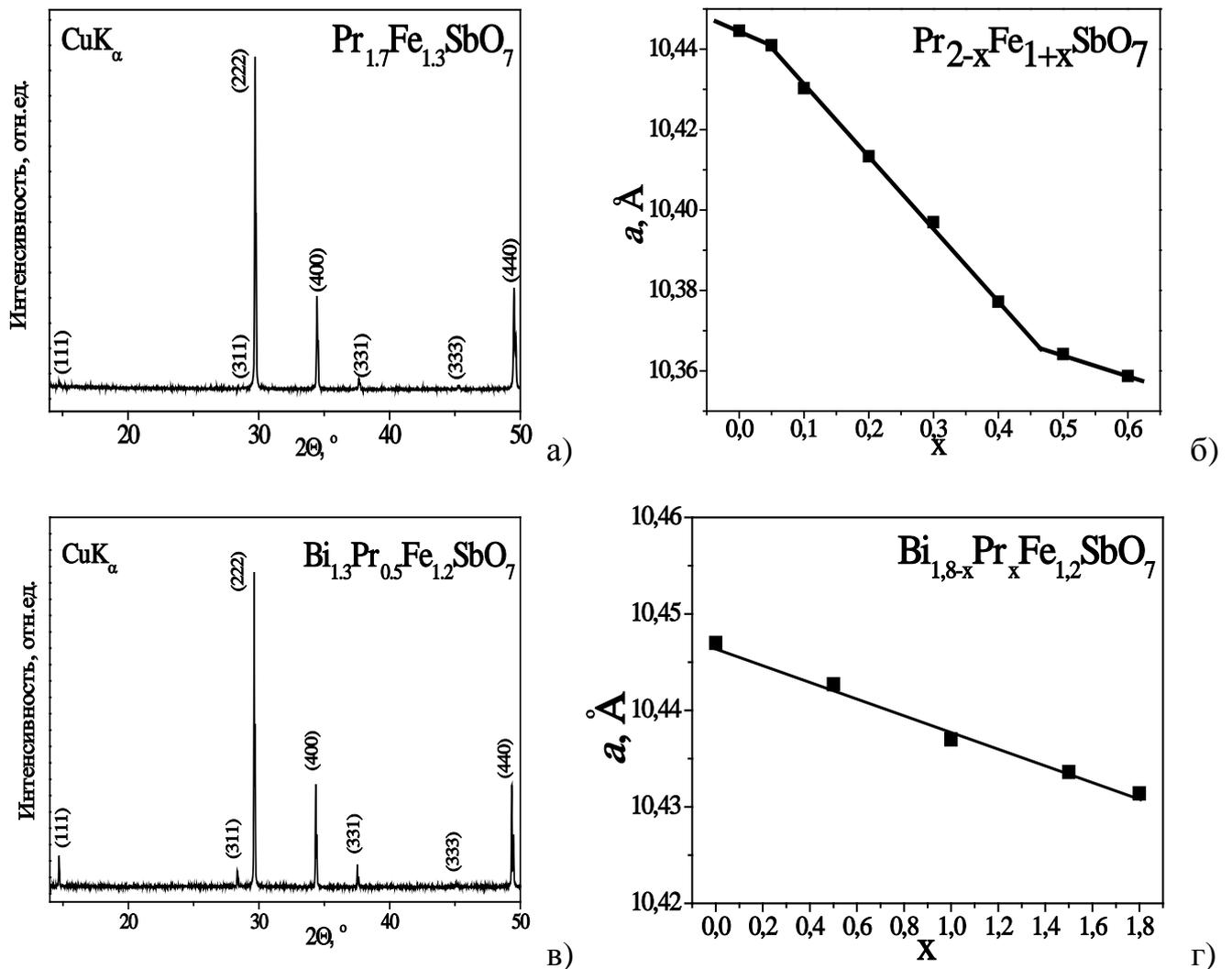


Рис. 43. Дифрактограммы (а, в) и зависимости параметров решетки от x (б, г) для $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{FeSbO}_7$ (а, б) и $\text{Bi}_{1,8-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1,2}\text{SbO}_7$ (в, г).

Показано, что в системе Bi-Pr-Fe-Sb-O реализуется непрерывный твердый раствор $\text{Bi}_{(1.8-x)}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$. Все синтезированные образцы с $x = 0; 0.5; 1.0; 1.5; 1.8$ отвечали структуре пирохлора (Рис. 43).

Табл. 16. Параметры форм Fe в образцах $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{FeSbO}_7$, Ln= La, Pr при $T=300\text{K}$ (δ – изомерный сдвиг относительно $\alpha\text{-Fe}$; Δ – квадрупольное расщепление; H_{in} – внутреннее магнитное поле на ядре ^{57}Fe , Γ – ширина линии, A – относительное содержание).

образец	Форма Fe	δ	Δ	H_{in} ,	Γ	A,
		± 0.03 мм/с		$\pm 0.5\text{T}$	± 0.03 мм/с	± 0.05
$\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}(\text{FeSb})\text{O}_7$	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})$ - парамагн.	0.33	1.88	-	0.35	0.09
	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ - парамагн.	0.38	0.54	-	0.34	0.91
$\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$						
x=0.3	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})$ - парамагн.	0.35	1.97	-	0.45	0.09
	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ - парамагн.	0.38	0.56	-	0.33	0.91
$\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$						
x=0.1	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})$ - парамагн.	0.28	1.97	-	0.35	0.03
	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ - парамагн.	0.39	0.69	-	0.35	0.97
0.2	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})$ - парамагн.	0.31	1.97	-	0.35	0.09
	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ - парамагн.	0.38	0.67	-	0.35	0.91
0.5	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})$ - парамагн.	0.32	2.00	-	0.35	0.09
	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ - парамагн.	0.39	0.69	-	0.35	0.80
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.38	0.15	51.6	-	0.11
0.6	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})$ - парамагн.	0.34	1.91	-	0.35	0.09
	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ - парамагн.	0.38	0.67	-	0.35	0.66
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.40	0.21	51.6	-	0.25
$\text{Bi}_{1.8-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$						
x=0.1	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})$ - парамагн.	0.34	1.92	-	0.34	0.10
	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ - парамагн.	0.39	0.56	-	0.34	0.90
0.3	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})$ - парамагн.	0.29	1.92	-	0.34	0.13
	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ - парамагн.	0.38	0.54	-	0.34	0.87
0.5	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})$ - парамагн.	0.30	1.91	-	0.34	0.12
	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ - парамагн.	0.38	0.54	-	0.34	0.88

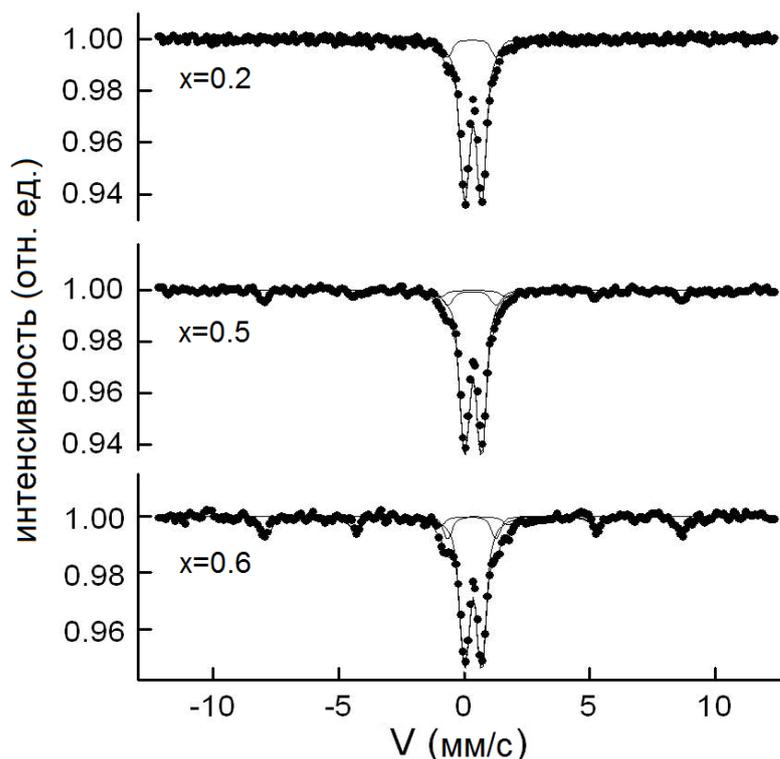


Рис. 44. Мессбауэровские спектры образцов $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$ при $T=300$ К.

Методом Мессбауэровской спектроскопии показано, что во всех синтезированных пирохлорах $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{FeSbO}_7$, $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ и $\text{Bi}_{1.8-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$, также, как и в $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$, ион Fe^{3+} занимает две структурно неэквивалентные позиции (Табл. 16): восьмикоординированную позицию А и октаэдрическую - В. Распределение ионов Fe^{3+} по позициям в $\text{Pr}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ и $\text{Bi}_{1.8-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ не зависит от степени замещения висмута ионом РЗЭ. Квадрупольное расщепление (Δ) в А и В позициях образцов $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{FeSbO}_7$ превышает соответствующие значения для $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ (Табл. 16). Это указывает на большее аксиальное искажение октаэдра $[\text{FeO}_6]$. Подобного эффекта в случае $\text{Bi}_{1.8-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ зарегистрировать не удалось. Методом Мессбауэровской спектроскопии подтверждены границы существования твердого раствора со структурой пирохлора. Так в образцах $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{FeSbO}_7$, с $x=0.5$ и $x=0.6$, наблюдается дополнительная компонента, вызванная присутствием примеси $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Рис. 44).

4.2. Сложные оксиды со структурой пирохлора, содержащие Ni, Cr, Mn

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

Результаты исследований фазовых равновесий в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--NiO--Sb}_2\text{O}_5$ методом РФА представлены на Рис. 45. Впервые было установлено существование двух новых соединений: со структурой пирохлора (P) и $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ (A). Изотермическое сечение системы (650°C) может быть представлено 8 треугольниками сосуществующих фаз (Рис. 45): $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--NiO--Bi}_3\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_3\text{SbO}_7\text{--NiO--P}$, $\text{P--NiO--NiSb}_2\text{O}_6$, $\text{Bi}_3\text{SbO}_7\text{--P--A}$, $\text{A--P--NiSb}_2\text{O}_6$, $\text{Bi}_3\text{SbO}_7\text{--A--BiSbO}_4$, $\text{BiSbO}_4\text{--A--NiSb}_2\text{O}_6$ и $\text{BiSbO}_4\text{--NiSb}_2\text{O}_6\text{--Sb}_2\text{O}_4$. Поскольку во всех представленных на диаграмме соединениях висмут, никель и сурьма находятся в степенях окисления 3+ (Bi), 2+ (Ni) и 5+ (Sb) (подтверждено XANES, см. стр. 96), 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 области обогащенной сурьмой, в которой фазы BiSbO_4 и NiSb_2O_6 находятся в термодинамически стабильном равновесии со смешанным оксидом сурьмы $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_4$.

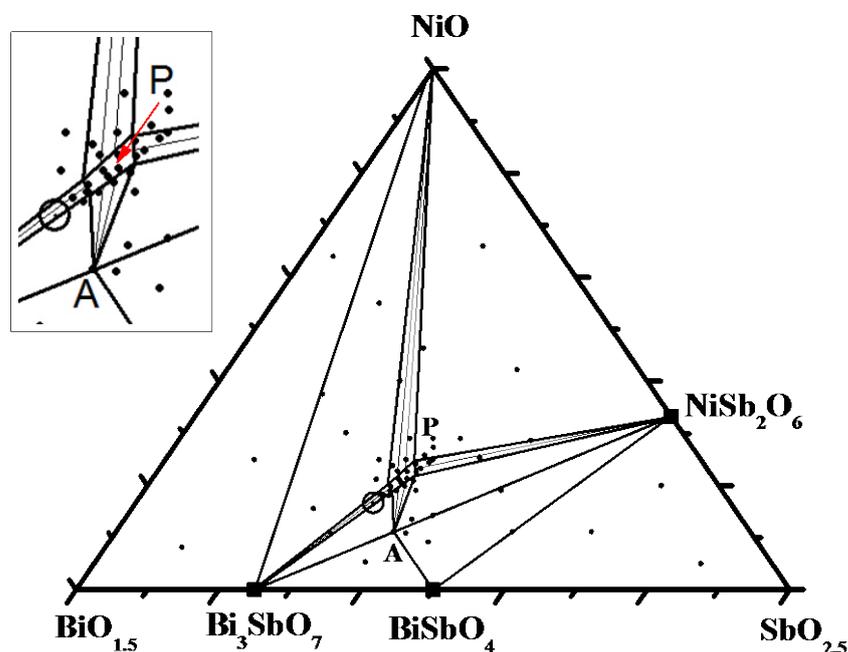


Рис. 45. Изотермическое сечение системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--NiO--Sb}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области. Состав, отвечающий идеальной формуле пирохлора $\text{Bi}_2\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{4/3}\text{O}_7$ (пустой круг) не попадает в область твердого раствора со структурой пирохлора и соответствует смеси Bi_3SbO_7 и пирохлора P. $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ обозначен как A.

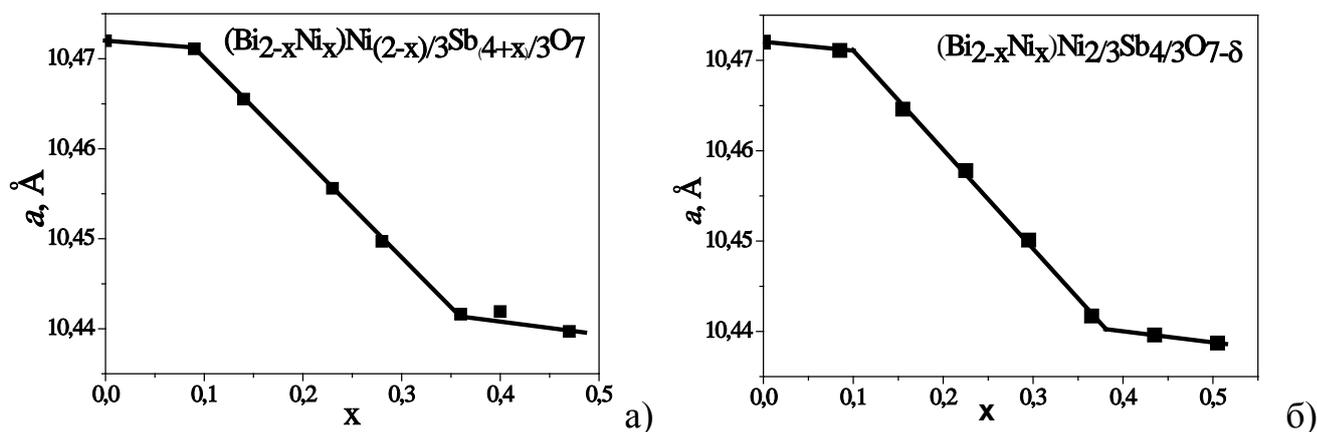


Рис. 46. Изменение размера элементарной ячейки от x для образцов состава $(\text{Bi}_{2-x}\text{Ni}_x)\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{4/3}\text{O}_{7-\delta}$ (а) и $(\text{Bi}_{2-x}\text{Ni}_x)\text{Ni}_{(2-x)/3}\text{Sb}_{(4+x)/3}\text{O}_7$ (б).

Для установления границ твердого раствора со структурой пирохлора нами была изучена зависимость параметра решетки от степени замещения висмута для двух случаев компенсации заряда. Первый способ компенсации различия степеней окисления Bi^{3+} и Ni^{2+} за счет образования кислородных вакансий, предполагает существование пирохлора вдоль сечения $(\text{Bi}_{2-x}\text{Ni}_x)\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{4/3}\text{O}_{7-\delta}$. Второй способ – компенсация заряда за счет замены одного атома никеля сурьмой на каждые три замещенные атома висмута должен описываться формулой $((\text{Bi}_{2-x}\text{Ni}_x)\text{Ni}_{(2-x)/3}\text{Sb}_{(4+x)/3}\text{O}_7)$. Как видно (Рис. 46), зависимость параметра решетки, a , от степени замещения висмута, x , в обоих случаях подчиняется закону Вегарда. Определенные таким образом границы твердого раствора также совпадают. Следовательно, можно утверждать, что замещение висмута происходит одновременно двумя способами. С увеличением количества атомов Ni в позициях 96g параметр решетки уменьшается во второй значащей цифре после запятой, что может быть связано с заметной разницей ионных радиусов Bi^{3+} и Ni^{2+} . Поэтому параметрическим, РФА и РЭМ методами было показано, что без учета возможных вакансий в анионной и катионной подрешетках формула твердого раствора может быть записана как $(\text{Bi}_{2-x}\text{Ni}_x)\text{Ni}_{2/3-y}\text{Sb}_{4/3+y}\text{O}_{7\pm\delta}$, $x = 0.1\div 0.35$, $y = 0\div 0.1$. Значение y оказалось очень маленьким, поэтому для его определения использовались только данные РФА и РЭМ. Необходимо отметить, что область существования твердого раствора со структурой пирохлора в рассматриваемой системе меньше, чем в

системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Nb}_2\text{O}_5$ [75] и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ [83]. Соединение, отвечающее «идеальной» формуле пирохлора, $\text{Bi}_2\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{4/3}\text{O}_7$, выходит за ее пределы.

4.2.2. Структура *Bi-Ni-Sb-O* пирохлора и $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$

Для определения структурных особенностей *Bi-Ni-Sb-O* пирохлора был использован образец с исходным составом $38.43\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}33.0\text{NiO}\text{-}28.57\text{Sb}_2\text{O}_5$. Наилучшее уточнение позиционных параметров было получено для модели разупорядоченного пирохлора, в которой некоторые атомы Ni замещают Bi в А-позициях и Bi/Ni смещен из $16d$ позиции в $96g$. Результаты уточнения структуры методом Ритвельда представлены на Рис. 47 и в Табл. 17-18. Установлено, что структурная формула этого пирохлора может быть записана в виде $\text{Bi}_{1.76}\text{Ni}_{0.13}\square_{0.11}(\text{Ni}_{0.67}\text{Sb}_{1.37})\text{O}_7$. Таким образом, в данной модели предполагается, что В-позиции заполнены полностью, А-позиции на 88% заняты Bi^{3+} на 6.5% — Ni^{2+} , остальные вакантны. Структура $\text{Bi}_{1.76}\text{Ni}_{0.13}\square_{0.11}(\text{Ni}_{0.67}\text{Sb}_{1.37})\text{O}_7$ депонирована в FIZ Karlsruhe (CSD номер 428060).

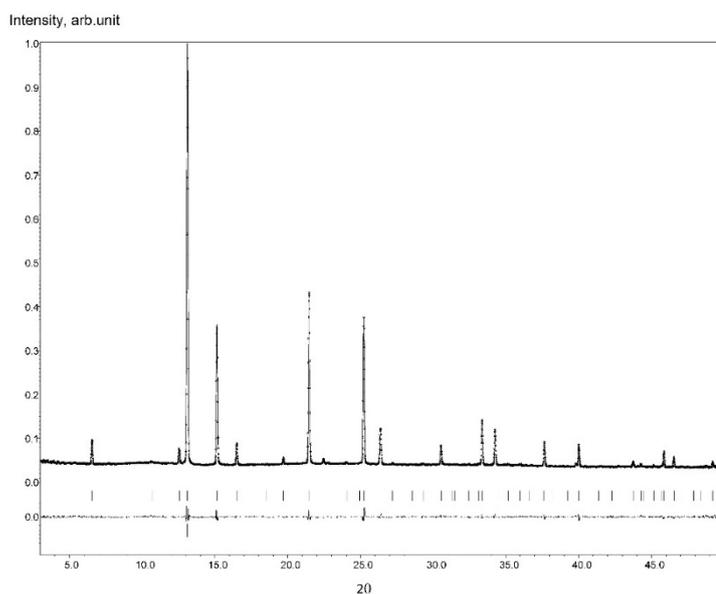


Рис. 47. Уточнение структуры методом Ритвельда для состава $38.43\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}33.0\text{NiO}\text{-}28.57\text{Sb}_2\text{O}_5$: экспериментальная дифракционная картина, наилучшая рассчитанная и разностная кривые.

Табл. 17. Параметры уточнения структур $\text{Bi}_{1.76}\text{Ni}_{0.13}\square_{0.11}(\text{Ni}_{0.67}\text{Sb}_{1.37})\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_{2.666}\text{Sb}_{9.334}\text{O}_{44}$ методом Ритвельда.

	$\text{Bi}_{1.76}\text{Ni}_{0.13}\square_{0.11}(\text{Ni}_{0.67}\text{Sb}_{1.37})\text{O}_7$	$\text{Bi}_{12}\text{Ni}_{2.666}\text{Sb}_{9.334}\text{O}_{44}$
Структурный тип	пирохлор	KSbO_3
сингония	кубическая	кубическая
пр.гр.	$Fd-3m$ (No. 227)	$Pn-3$ (No. 201)
Z	8	1
a, Å	10.4608(1)	9.5472(1)
длина волны, Å	0.68886	0.68886
диапазон 2θ , °	3-50	3-50
R-факторы	$R_{\text{obs}}=1.41$; $wR_{\text{obs}}=3.11$; $R_{\text{all}}=3.15$; $wR_{\text{all}}=4.07$; $R_p=1.71$	$R_{\text{obs}}=2.49$; $wR_{\text{obs}}=2.36$; $R_{\text{all}}=3.15$; $wR_{\text{all}}=2.66$; $R_p=1.37$

Табл. 18. Кристаллографические данные пирохлора $\text{Bi}_{1.76}\text{Ni}_{0.13}\square_{0.11}(\text{Ni}_{0.67}\text{Sb}_{1.37})\text{O}_7$.

Атом	Позиция	x	y	z	U_{iso}	Occ.
Bi1/ Ni1	96g	0.4868(8)	0.4868(8)	0.5239(8)	0.0179(7)	0.1471(5)/ 0.0112(5)*
Sb1/Ni2	16c	0	0	0	0.119(4)	0.665/0.335
O1	48f	0.3249(4)	0.125	0.125	0.015(2)	1
O2	8b	0.375	0.375	0.375	0.048	1

Примечание: * "общая заселённость" А позиции в соответствии с общей формулой пирохлора, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, равна 95%.

Расчет структуры впервые обнаруженного соединения $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ показал, что оно изоструктурно изученному нами ранее $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ (пр. гр. $Pn-3$), и относится к структурному типу KSbO_3 (Рис. 48). Стоит отметить, что предыдущие попытки синтезировать соединение данного структурного типа в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$ были неудачными [182]. Это может быть связано с ошибочным предположением, что никель находится в степени окисления 3+ и состав соединения должен соответствовать формуле $\text{Bi}_3\text{NiSb}_2\text{O}_{11}$. Основные

сведения о структуре $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ и параметры уточнения приведены в Табл. 17. Его структурная формула может быть записана как $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_{2.666}\text{Sb}_{9.334}\text{O}_{44}$. Согласно кристаллографическим данным (Табл. 19) атомы Bi1 смещены из позиции $8e$ в низкосимметричную позицию $24h$. Атомы Bi2 занимают $4b$ (0,0,0) позиции. Структура $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ депонирована в FIZ Karlsruhe (CSD номер 428059).

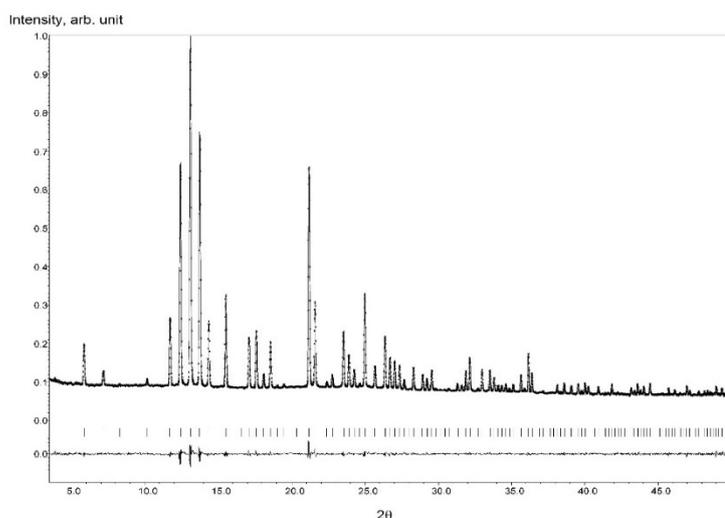


Рис. 48. Уточнение структуры $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ методом Ритвельда: экспериментальная дифракционная картина, наилучшая рассчитанная и разностная кривые.

Табл. 19. Кристаллографические данные $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_{2.666}\text{Sb}_{9.334}\text{O}_{44}$

Атом	Позиция	x	y	z	U_{iso}	Осс.
Bi1	$24h$	0.4067(3)	0.3676(2)	0.3676(2)*	0.0279(13)**	0.3333
Bi2	$4b$	0	0	0	0.0399(3)	1
Sb1	$12g$	0.5927(1)	0.75	0.25	0.0145(2)	0.78
Ni1	$12g$	0.5927(1)	0.75	0.25	0.0145(2)	0.22
O1	$8e$	0.1433(5)	0.1433(5)	0.1433(5)	0.011(3)	1
O2	$12f$	0.6052(7)	0.25	0.25	0.019(2)	1
O3	$24h$	0.5859(5)	0.5407(7)	0.2451(4)	0.010(2)	1

Примечание. * С целью улучшения стабильности процедуры аппроксимации для Bi1 было установлено ограничение $y=z$. ** Для Bi1 уточнение проводилось в предположении анизотропности параметров атомного замещения (ADPs), $U_{11}=0.049(2)$, $U_{22}=0.012(2)$, $U_{33}=0.022(2)$, $U_{12}=0.0045(15)$; $U_{13}=-0.0052(15)$, $U_{23}=-0.0022(9)$.

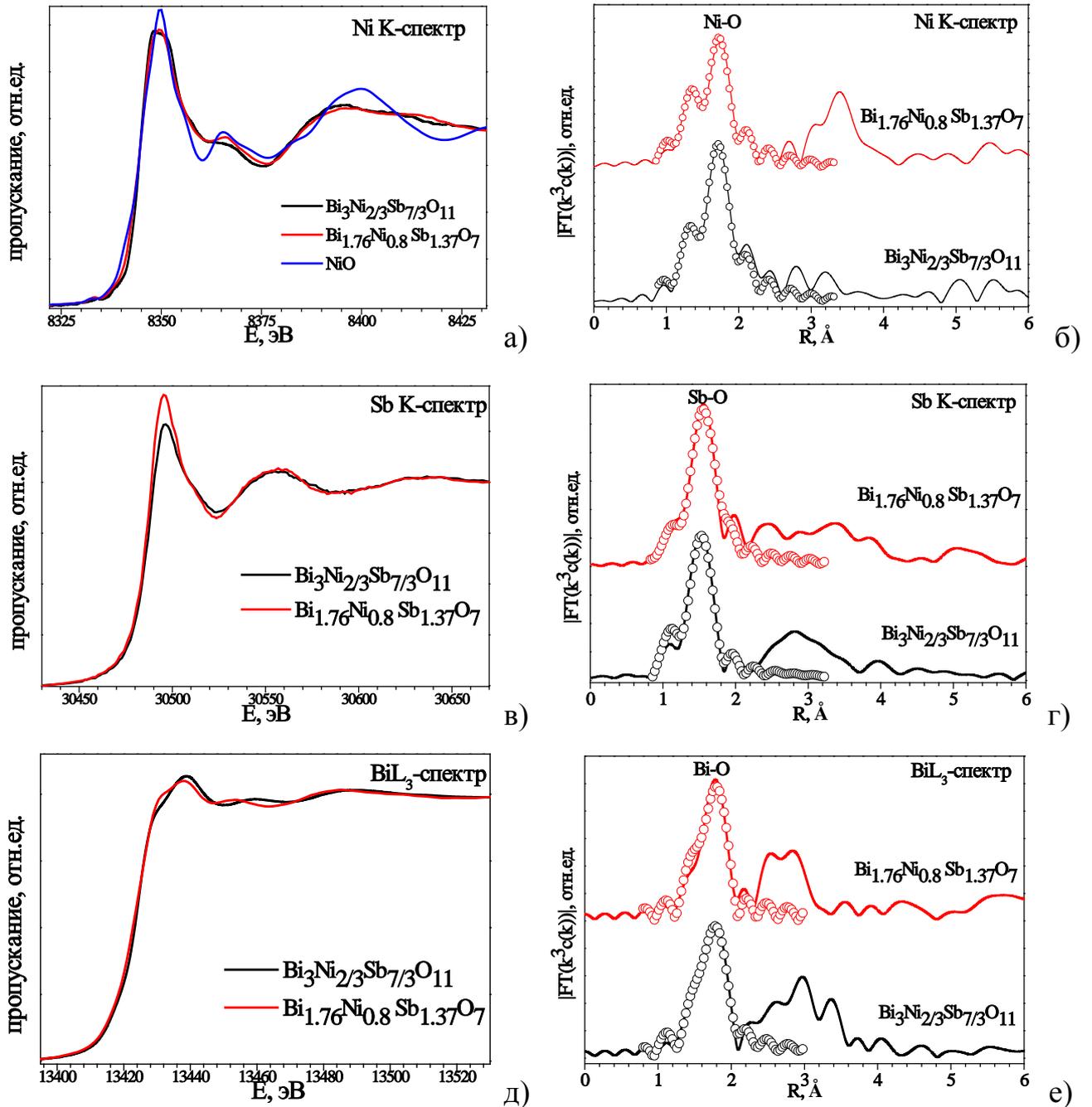


Рис. 49. XANES и EXAFS спектры К-края Ni, К-края Sb и L3-края Bi для $\text{Bi}_{1.84}\text{Ni}_{0.79}\text{Sb}_{1.37}\text{O}_7$ и $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$.

XANES спектры соединений $\text{Bi}_{1.84}\text{Ni}_{0.79}\text{Sb}_{1.37}\text{O}_7$ и $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ были зарегистрированы на соответствующих краях поглощения всех трех катионов и представлены на Рис. 49 (а, в, д). Для уточнения валентного состояния никеля Ni в качестве образца сравнения был использован NiO. Отсутствие сдвига края поглощения на спектрах XANES подтверждает, что в обоих сложных оксидах никель присутствует строго в степени окисления +2. Расщепленная тонкая структура ближнего края указывает на сильную разупорядоченность октаэдрического окружения атомов Ni. SbK-спектры и BiL₃-спектры для $\text{Bi}_{1.84}\text{Ni}_{0.79}\text{Sb}_{1.37}\text{O}_7$ и $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ полностью соответствуют степеням окисления Sb^{5+} и Bi^{3+} в этих сложных оксидах. Спектры исследуемых образцов аналогичны, но не идентичны, что означает, что ионы Sb^{5+} и Bi^{3+} испытывают различные искажения локальной структуры в этих соединениях.

Табл. 20. Координационные числа и межатомные расстояния для первых координационных сфер катионов в $\text{Bi}_{1.76}\text{Ni}_{0.80}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_7$ в $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$, полученные на основании данных EXAFS спектроскопии.

Состав	Край	Связь	N	R, Å
$\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$	Ni K	Ni-O	1.5	1.91
			4.5	2.08
	Sb K	Sb-O	6.0	1.98
$\text{Bi}_{1.76}\text{Ni}_{0.80}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_7$	Bi L3	Bi-O	2.0	2.22
			1.0	2.40
	Ni K	Ni-O	1.5	1.89
$\text{Bi}_{1.76}\text{Ni}_{0.80}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_7$	Sb K	Sb-O	4.5	2.08
			6.0	2.00
$\text{Bi}_{1.76}\text{Ni}_{0.80}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_7$	Bi L3	Bi-O	2.0	2.23
			1.0	2.40

Более подробная информация о параметрах первой координационной сферы катионов была получена из спектров EXAFS (Рис. 49б, г, е). Координационные числа и межатомные расстояния, для которых получено наилучшее совпадение экспериментальных и расчётных данных, приведены в Табл. 20. При

аппроксимации экспериментальных спектров обоих соединений видно, что кислородное окружение атомов Ni представляет собой сильно искаженный октаэдр: присутствуют как минимум две группы неэквивалентных расстояний Ni-O, отличающиеся почти на 0.2 Å. В случае пирохлора в K-спектре Ni отчетливо наблюдается пик от второй координационной сферы. Этот пик и пики Sb и Bi не совпадают, так что можно связать этот пик с Ni-O-Ni связями, а не Ni-O-Bi или Ni-O-Sb. Согласно приблизительной оценке расстояние Ni-Ni равно 3.65 Å. В то же время можно сделать вывод, что в соединении $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ катионы Ni^{2+} не вовлекают во взаимодействие вторую координационную сферу явным образом. Данные K-спектра Sb адекватно описываются одним вкладом Sb-O. Это означает, что ионы Sb^{5+} находятся в правильных октаэдрах, несмотря на то, что Ni^{2+} и Sb^{5+} занимают одни и те же кристаллографические позиции. В обоих соединениях координационная сфера висмута очень несимметрична, что указывает на смещение атомов Bi из центра к одному из ребер кубической грани. EXAFS спектры изученных нами соединений надежно обнаруживают только самые короткие и жесткие связи Bi-O с кажущимися координационными числами 3 и межатомными расстояниями ~2.2 и 2.4 Å.

4.2.3. Твердые растворы со структурой пирохлора в системе Bi-Cr-Sb-O

Поскольку хром и марганец в оксидных соединениях может находиться в различных степенях окисления, и изучение фазовых равновесий в Bi-Cr-Sb-O и Bi-Mn-Sb-O системах является сложной задачей, заслуживающей отдельного исследования, мы ограничились рассмотрением областей существования пирохлоров вдоль конкретных сечений.

Ранее [86] сообщалось, что образец со структурой пирохлора в системе Bi-Cr-Sb-O был синтезирован из состава, соответствующего «идеальной» стехиометрии $\text{Bi}_2\text{CrSbO}_7$. Попытки повторить этот результат в условиях, учитывающих летучесть оксида сурьмы, не удались. Во всех экспериментах, как и в работе [94], были получены неоднородные образцы, содержащие наряду с пирохлором примесь других фаз. Предположив, что хром в решетке пирохлора находится в степени окисления 3+, можно ожидать, что фаза пирохлора в системе

Bi-Cr-Sb-O реализуется вдоль сечения $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_{1+x}\text{SbO}_7$. Действительно, РФА синтезированных образцов, состав которых соответствовал точкам на этом сечении показал существование ограниченного твердого раствора со структурой пирохлора в области $x=0.1-0.4$. Это было подтверждено линейной зависимостью параметра кристаллической решетки a от x в этом интервале (Рис. 50а).

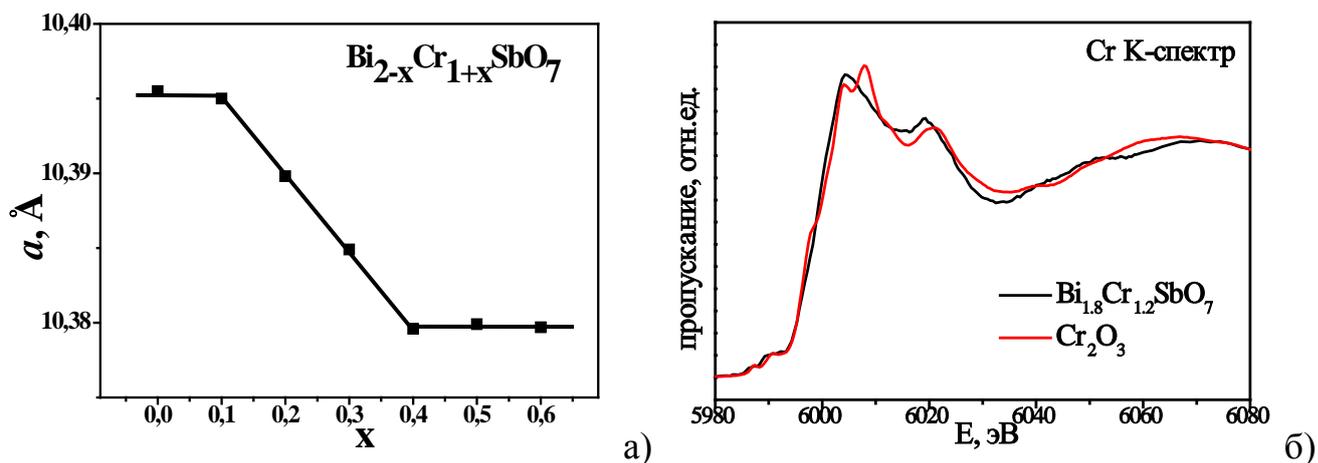


Рис. 50. а) Зависимость параметра решетки, a , от степени замещения, x , в $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_{1+x}\text{SbO}_7$. б) XANES спектры К-края Cr для $\text{Bi}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{SbO}_7$ пирохлора и образца сравнения Cr_2O_3 .

Установленные нами границы области существования Bi-Cr-Sb-O пирохлора показывают, что от 5 до 20% позиций висмута в его кристаллической решетке может быть занято ионами хрома. Величина замещения висмута хромом сопоставима с аналогичной для пирохлора в системе Bi-Fe-Sb-O (7-25%). Необходимо отметить, что упомянутая в [94] фаза $\text{Bi}_{1.34}\text{CrSbO}_6$ не принадлежит рассматриваемому нами сечению и характеризуется избытком не только хрома, но и сурьмы. Это указывает на ненулевую ширину области существования Bi-Cr-Sb-O пирохлора вдоль изученного нами сечения.

Анализ спектров XANES (Рис. 50б) с высокой точностью позволил установить, что степени окисления хрома в Cr_2O_3 и в $\text{Bi}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{SbO}_7$ совпадают. Таким образом было подтверждено, что в Bi-Cr-Sb-O пирохлоре хром находится в степени окисления 3+.

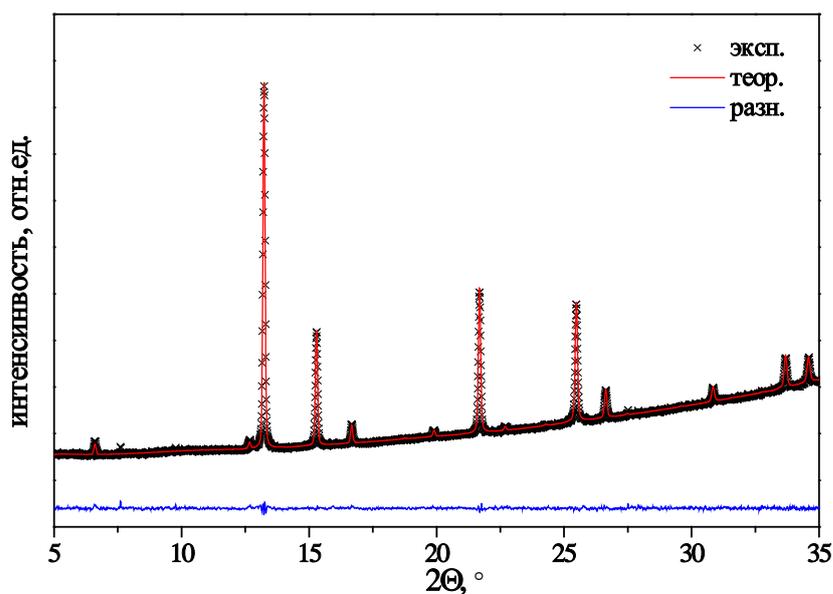


Рис. 51. Уточнение структуры пирохлора $\text{Bi}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{SbO}_7$ методом Ритвельда: экспериментальная, рассчитанная и разностная дифракционные кривые.

Табл. 21. Основные параметры уточнения структуры пирохлора $\text{Bi}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{SbO}_7$ методом Ритвельда в предположении пр.гр. $Fd-3m$ (#227).

Химическая формула	$\text{Bi}_{1.81}\text{Cr}_{1.15}\text{Sb}_{1.04}\text{O}_7$
a, Å	10.3894(7)
Volume, Å ³	1121.415(12)
Bi_x	0.4931(5)
Bi_z	0.5296(8)
Bi_Uiso	0.0127(17)
Bi_Occ.	0.1436(17)
Cr1 Occ.	0.0147(17)
Sb_Uiso	0.0144(9)
Sb_Occ.	0.518(14)
Cr2 Occ.	0.482(14)
O1_x	0.3244(4)
O1_Uiso	0.000(7)
O2_Uiso	0.128(14)
соотношение Cr1:Cr2	16 : 84
R -факторы	$R_p=0.58$, $R_{wp}=0.99$, $R(\text{obs})=1.79$, $wR(\text{Obs})=2.43$, $R(\text{all})=2.86$, $wR(\text{all})=2.77$

Для установления структурных особенностей Bi-Cr-Sb-O пироксидов был выбран образец состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{SbO}_7$. На Рис. 51 представлены экспериментальная, рассчитанная методом Ритвельда и разностная дифракционные кривые для данного образца в предположении пространственной группы $Fd-3m$. Как и в случае других изученных ранее висмут содержащих пироксидов наилучшее совпадение рассчитанных и экспериментальных данных было достигнуто для модели разупорядоченной структуры, предполагающей, что часть атомов Cr замещают Bi в А-позициях и атомы Bi/Cr смещены из $16d$ позиции в $96g$. Координаты атомов и параметры смещения приведены в Табл. 21. Таким образом, хром в $\text{Bi}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{SbO}_7$ находится в двух неэквивалентных позициях: 8-координированной А-позиции и октаэдрической В-позиции, в соотношении 16 : 84. Структура $\text{Bi}_{1.81}\text{Cr}_{1.15}\text{Sb}_{1.04}\text{O}_7$ депонирована в FIZ Karlsruhe (CSD номер 433823).

4.2.4. Твердые растворы со структурой пироксидов в системе Bi-Mn-Sb-O

Согласно ранее проведенным исследованиям, в системе Bi-Mn-Sb-O сложные оксиды со структурой пироксидов образуются при стехиометрических соотношениях $\text{Bi}_2\text{MnSbO}_7$ [117,137] и $\text{Bi}_{1.5}\text{MnSb}_{1.5}\text{O}_7$ [93]. Однако в условиях настоящего исследования ни один из этих составов не попадал в однофазную область твердого раствора со структурой пироксидов. Синтезированные образцы соответствующих составов представляли собой смеси пироксидов с другими фазами: « $\text{Bi}_2\text{MnSbO}_7$ » содержал $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ и Bi_3SbO_7 , а « $\text{Bi}_{1.5}\text{MnSb}_{1.5}\text{O}_7$ » - BiSbO_4 и следы еще одной фазы, возможно, $\text{Bi}_3\text{MnSb}_2\text{O}_{11}$. В результате синтеза составов вдоль сечения $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Mn}_{(1+x)}\text{SbO}_7$, $x=0-0.6$, получить однофазные образцы также не удалось. Все синтезированные образцы представляли собой смесь пироксидов и других фаз, что указывало на отсутствие изовалентного замещения между Bi^{3+} и Mn^{3+} . Поэтому, взяв за основу предположение, что марганец в пироксиде находится в двух степенях окисления, Mn^{2+} в позиции висмута и Mn^{3+} в позиции сурьмы, и исходя из принципа электронейтральности, было рассмотрено сечение $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Mn}_{(1+x/2)}\text{Sb}_{(1+x/2)}\text{O}_7$. Обоснованность этого предположения опирается на факт

существования фазы пирохлора состава $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, в которой марганец занимает А-позицию в степени окисления 2+ [137].

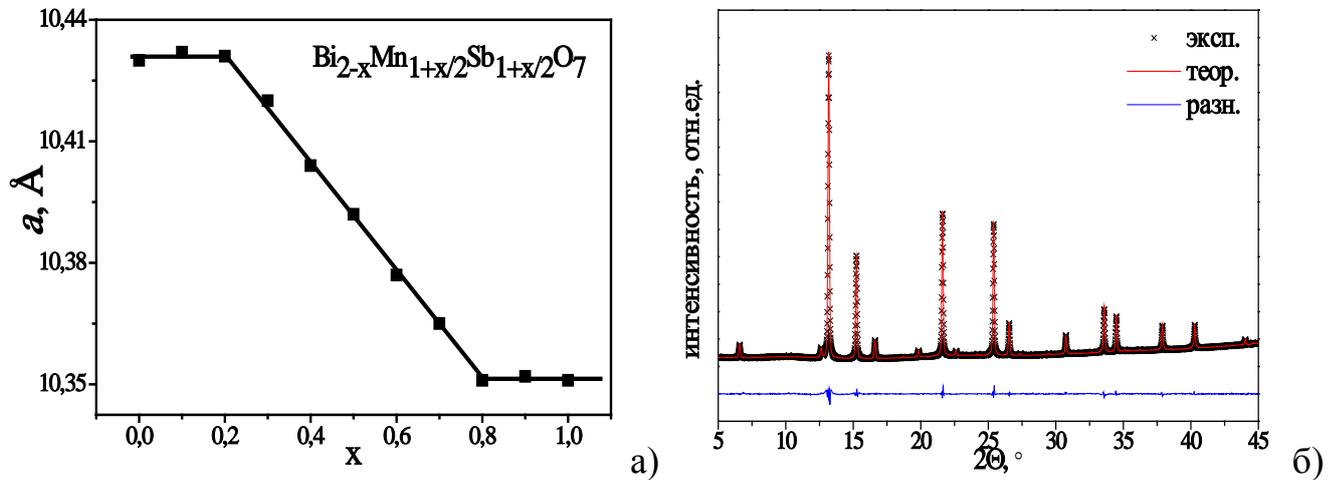


Рис. 52. а) Зависимость параметра элементарной ячейки, a , от степени замещения, x , для образцов состава $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Mn}_{(1+x/2)}\text{Sb}_{(1+x/2)}\text{O}_7$. б) Уточнение структуры пирохлора $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Mn}_{(1+x/2)}\text{Sb}_{(1+x/2)}\text{O}_7$ ($x=0.5$) методом Ритвельда: экспериментальная, рассчитанная и разностная дифракционные кривые.

Методом РФА и параметрическим методом (Рис. 52) было показано, что твердый раствор со структурой пирохлора вдоль сечения $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Mn}_{(1+x/2)}\text{Sb}_{(1+x/2)}\text{O}_7$ существует в широком диапазоне $x = 0.2-0.8$. Это означает, что от 10 до 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+} . Необходимо отметить, что область твердого раствора при Bi-дефицитной стехиометрии (относительно $\text{Bi}_2\text{MnSbO}_7$) несколько превышает известные данные для Bi-Mn-Nb-O пирохлора, в котором концентрация Mn в А-позициях может варьироваться от 14 до 30% [76]. Все образцы из этой области твердого раствора демонстрируют дифракционную картину, характерную для кубического пирохлора, без дополнительных пиков. Как видно из Рис. 52а, в пределах существования твердого раствора происходит значительное изменение параметра решетки. Величина a уменьшается на 0.08 \AA , что может быть

объяснено различие ионных радиусов и высокой степенью замещения висмута марганцем.

Табл. 22. Основные параметры уточнения структуры пирохлора $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Mn}_{(1+x/2)}\text{Sb}_{(1+x/2)}\text{O}_7$ с различной степенью замещения, x , методом Ритвельда в предположении пр.гр. $Fd-3m$ (#227).

x	0.5	0.8
Химическая формула	$\text{Bi}_{1.55}\text{Mn}_{1.26}\text{Sb}_{1.19}\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Bi}_{1.31}\text{Mn}_{1.55}\text{Sb}_{1.14}\text{O}_{7-\delta}$
$a, \text{Å}$	10.39210(6)	10.35500(5)
Объем, Å^3	1122.302(12)	1110.326(9)
$x(\text{Bi}, \text{Mn1})$	0.4794(4)	0.4837(5)
$z(\text{Bi}, \text{Mn1})$	0.5170(3)	0.5171(10)
$U_{\text{iso}}(\text{Bi}, \text{Mn1}) \times 10^2, \text{Å}^2$	0.89(14)	0.45(12)
Occ.(Bi)	0.1228(12)	0.104(4)
Occ.(Mn1)	0.0355(12)	0.054(4)
$U_{\text{iso}}(\text{Sb}) \times 10^2, \text{Å}^2$	1.16(14)	1.4(2)
Occ.(Sb)	0.595(12)	0.57(3)
Occ.(Mn2)	0.405(12)	0.43(3)
$x(\text{O1})$	0.3230(8)	0.3235(6)
$U_{\text{iso}}(\text{O1}) \times 10^2, \text{Å}^2$	0.0(6)	1.4(3)
$U_{\text{iso}}(\text{O2}) \times 10^2, \text{Å}^2$	3.7(8)	3.2(11)
Соотношение Mn1/Mn2	48% / 52%	45% / 55%
R-факторы	$R_p=0.70, R_{wp}=1.22,$ $R(\text{obs})=1.85, wR(\text{Obs})=3.24,$ $R(\text{all})=2.41, wR(\text{all})=3.48$	$R_p=0.45, R_{wp}=0.61,$ $R(\text{obs})=1.45, wR(\text{Obs})=3.47,$ $R(\text{all})=2.48, wR(\text{all})=3.57$

Примечание: Атомы Sb/Mn2 зафиксированы в позициях 16c (0, 0, 0), кислорода O1 в 48f (x, 0, 0) и кислорода O2 в 8b (3/8, 3/8, 3/8).

Для определения структурных особенностей Bi-Mn- Sb-O пирохлора были выбраны образцы с исходным составом $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Mn}_{(1+x/2)}\text{Sb}_{(1+x/2)}\text{O}_7$, где $x=0.5$ и 0.8 .

Координаты атомов и параметры смещения были рассчитаны методом Ритвельда в предположении пространственной группы $Fd-3m$ и приведены в Табл. 22. На Рис. 52б показаны экспериментальная, рассчитанная и разностная дифракционные кривые для образца с $x=0.5$. Как и ожидалось, наилучшее совпадение экспериментальных и рассчитанных данных было получено для модели разупорядоченной структуры, в которой часть атомов Mn замещает Bi в А-позициях и Bi/Mn смещены из $16d$ позиции в $96g$. Результаты уточнения для пирохлоров согласуются со структурными формулами $\text{Bi}_{1.55}\text{Mn}_{1.26}\text{Sb}_{1.19}\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_{1.31}\text{Mn}_{1.55}\text{Sb}_{1.14}\text{O}_{7-\delta}$. Соотношение атомов Mn в А- и В-позициях для двух образцов, 48/52 и 45/55, свидетельствует о небольшом увеличении заселенности В-позиций в образцах с большим содержанием марганца.

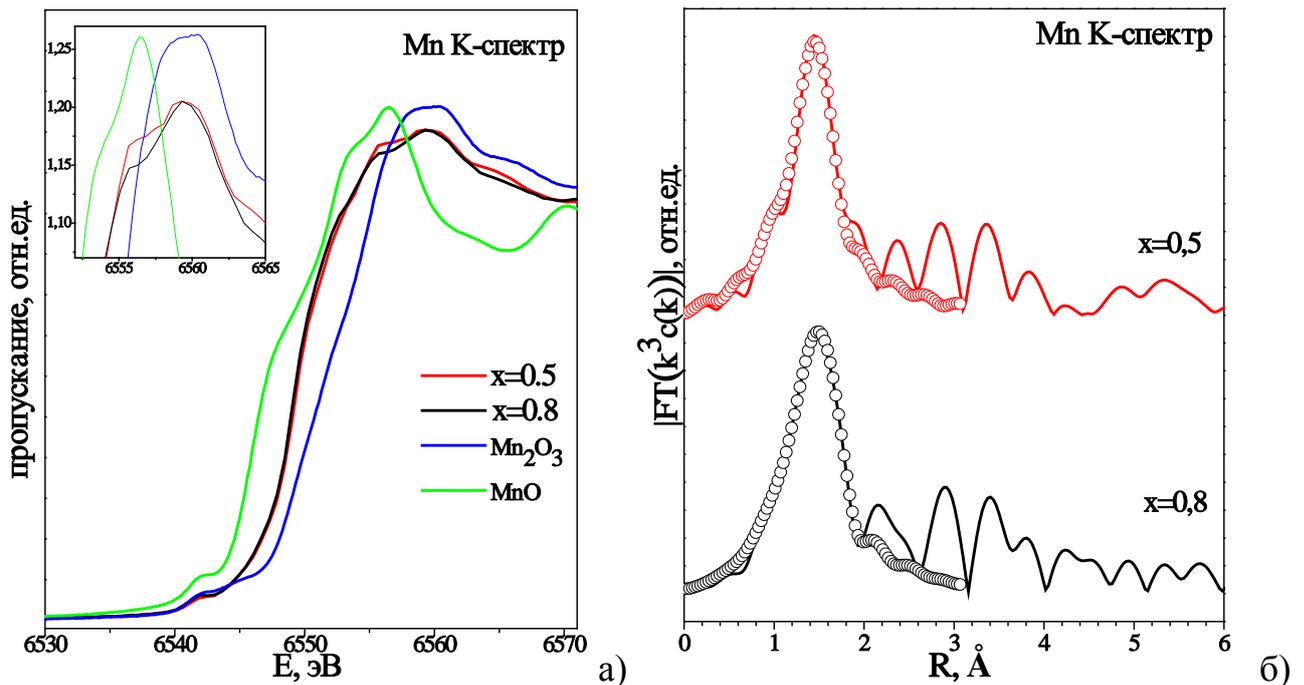


Рис. 53. XANES (а) и EXAFS (б) спектры К-края Mn пирохлоров $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Mn}_{(1+x/2)}\text{Sb}_{(1+x/2)}\text{O}_7$ ($x=0.5$ и 0.8) и образцов сравнения MnO и Mn_2O_3 .

Степень окисления Mn в пирохлорах состава $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Mn}_{(1+x/2)}\text{Sb}_{(1+x/2)}\text{O}_7$ ($x=0.5$ и 0.8) была установлена из результатов XANES измерений на К-крае Mn. Сравнение MnK-спектров (Рис. 55а) пирохлоров со спектрами Mn_2O_3 (Mn^{3+}) и MnO (Mn^{2+}) подтвердило, что Mn в данном соединении находится в смешанно-валентном

состоянии Mn^{3+}/Mn^{2+} с небольшим преобладанием ионов $3+$. Кроме того, можно сделать вывод о том, что в соединении с $x=0.5$ концентрация ионов Mn^{2+} немного выше, чем в соединении с $x=0.8$, что хорошо коррелирует с результатами, полученными с помощью рентгеновской дифракции. В целом спектры рентгеновского поглощения образцов с $x=0.5$ и 0.8 очень похожи, но не идентичны, что говорит о незначительном различии в искажении локальной структуры этих соединений.

Табл. 23. Координационные числа (N) и межатомные расстояния (R) для первой координационной сферы катионов в $Bi_{(2-x)}Mn_{(1+x/2)}Sb_{(1+x/2)}O_7$, полученные на основании данных EXAFS спектроскопии.

Образец	Связь	N	R, Å
x=0.5	Mn - O	2.1	2.06
		3.9	1.92
x=0.8	Mn - O	3.4	2.04
		2.6	1.90

Более подробная информация о параметрах первой координационной сферы Mn^{3+} в октаэдрических позициях была получена при обработке спектров EXAFS, представленных на Рис. 55б. Координационные числа и межатомные расстояния, для которых было достигнуто наилучшее схождение экспериментальных и расчётных результатов, приведены в Табл. 23. Как можно видеть, для обоих образцов расположение атомов кислорода из первой координационной сферы наилучшим образом соответствует сильно искажённому октаэдру, поскольку имеется как минимум два неэквивалентных расстояния Mn-O, отличающихся на 0.1 Å. К сожалению, наличие двух неэквивалентных позиций Mn в структуре не позволяет охарактеризовать вторую и последующие координационные сферы Mn^{3+} и окружение Mn^{2+} в 8-координированной $96g$ позиции.

Глава 5. Магнитные свойства сложных оксидов со структурой пирохлора

5.1. Свойства пирохлоров, содержащих Fe

5.1.1. *Bi-Fe-Sb-O пирохлор*

Магнитные свойства Bi-Fe-Sb-O пирохлора 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 7Тл. Магнитная восприимчивость указанного образца при $T > 150$ К подчиняется закону Кюри-Вейсса $\chi^{-1}(T) = C / T - \theta_{cw}$, где $C = N_A \mu_{eff}^2 \mu_B^2 / 3k_B$, N_A - число Авогадро, μ_{eff} – эффективный магнитный момент, μ_B – магнетон Бора, k_B – константа Больцмана, θ_{cw} – температура Вейсса (Рис. 54а). 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 оказалась ниже теоретического для высокоспинового иона Fe^{3+} (d^5 , $S = 5/2$, $5.9\mu_B$), указывает на присутствие существенных антиферромагнитных (АФМ) обменных взаимодействий в пирохлоре $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$. На кривой зависимости магнитной восприимчивости от температуры $\chi(T)$ в области низких температур наблюдается пик около $T_f \sim 13$ К (Рис. 54а). Учитывая, что пирохлор $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ обладает структурой, в которой могут возникать условия для геометрической фрустрации (Глава 1, разд. 1.4), можно было предположить, что зафиксированный переход является переходом в состояние спинового стекла, а температура T_f – температурой замерзания. Чтобы проверить это предположение была изучена зависимость динамической магнитной восприимчивости от температуры при различных частотах внешнего магнитного поля. Зависимости действительной части магнитной восприимчивости от температуры $\chi'(T)$ при различных частотах приведены на вставке Рис. 54а.

Хорошо видно, что кривые $\chi'(T)$ 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 $T = 2\text{K}$ (Рис. 54б), характерен для парамагнетика, при этом в малых полях наблюдается гистерезис. Большая величина параметра фрустрации $f = |\theta_{\text{cw}}|/T_f = 58$ ($f > 10$) указывает на то, что магнитные взаимодействия в $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ существенно фрустрированы.

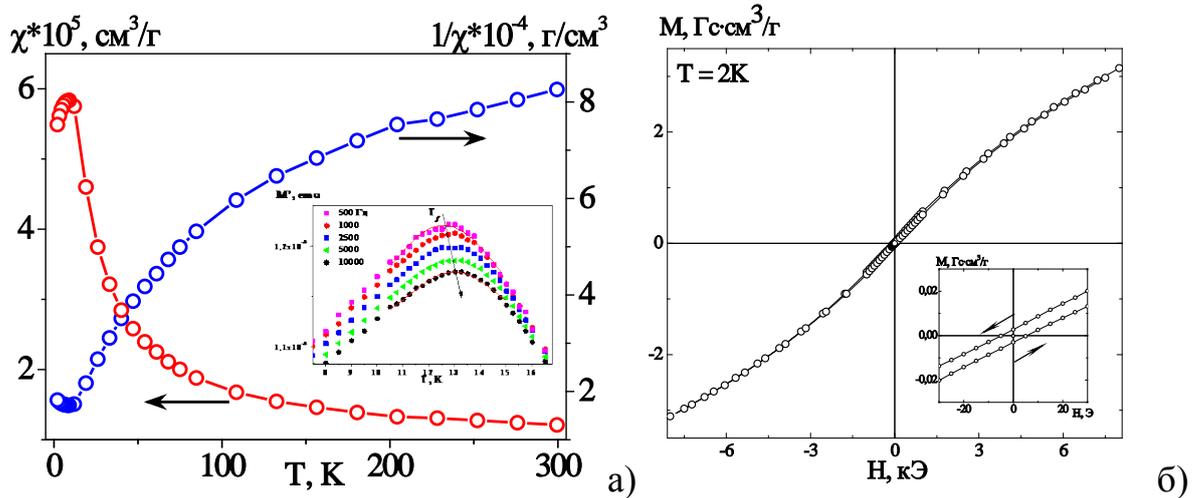


Рис. 54. а) Зависимость магнитной восприимчивости и обратной магнитной восприимчивости от температуры для образца состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ в поле 500 Э, на вставке приведена зависимости χ' от частоты переменного поля. б) Зависимость намагниченности от приложенного поля $M(H)$ при температуре 2К, на вставке $M(H)$ в малых полях.

Таким образом, полученные результаты: большая и отрицательная температура Вейсса, магнитный фазовый переход в низких температурах $T = 13\text{K}$, поведение зависимости $\chi'(T)$ в области T_f и гистерезис $M(H)$ при $T = 2\text{K}$ показывают, что в пирохлоре $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ осуществляются АФМ обменные взаимодействия ближнего порядка и это соединение можно отнести к геометрически фрустрированным материалам, переходящим в состояние спинового стекла при низких температурах.

На примере нанокристаллического Bi-Fe-Sb-O пирохлора, синтезированного в гидротермальных условиях при микроволновом воздействии (Глава 3, разд. 3.2), было изучено влияние размерного фактора на его магнитные характеристики. Оказалось, что магнитное поведение синтезированных нанопорошков полностью

совпадает с объемными образцами. В них также наблюдается переход в состояние спинового стекла при температуре 13 К. Этот результат показывает, что возникающее при низких температурах состояние спинового стекла является внутренним свойством Bi-Fe-Sb-O пирохлора и не зависит от размерного фактора.

5.1.2. Магниторазбавленные пирохлоры $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}(\text{Ga}/\text{Al})_{1.2x}\text{SbO}_7$

Методами РФА и Мессбауэровской спектроскопии было установлено, что ионы Fe^{3+} находятся не только в Fe/Sb-O подрешетке, но и в Bi-O подрешетке пирохлора $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$. Для установления роли ионов Fe^{3+} , находящихся в двух различных подрешетках, на магнитные свойства пирохлора в области низких температур и, в особенности, влияния разупорядочения на температуру перехода в состояние спинового стекла, нами были изучены магниторазбавленные твердые растворы $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$.

На Рис. 55 приведены температурные зависимости DC-намагниченности, $M(T)$, и действительной части AC-намагниченности, $M'(T)$, твердых растворов $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$, ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$) в области низких температур. Как видно, на всех зависимостях $M(T)$ на кривой ZFC и FC наблюдаются отчётливые максимумы при $T_f \leq 14$ К, ниже которых эти кривые разделяются (Рис. 55). С уменьшением количества железа расхождение между кривыми уменьшается и почти исчезает на кривой для образца с $x = 0.5$. Для всех твердых растворов при $T = 2$ К зафиксирован гистерезис намагниченности. На зависимостях $M'(T)$ этих образцов также наблюдаются максимумы в области температуры T_f (Рис. 55). Причем с уменьшением частоты положение этих максимумов сдвигается в область низких температур, а их интенсивность возрастает. Такое магнитное поведение является типичным для динамики системы в состоянии спинового стекла [183–185].

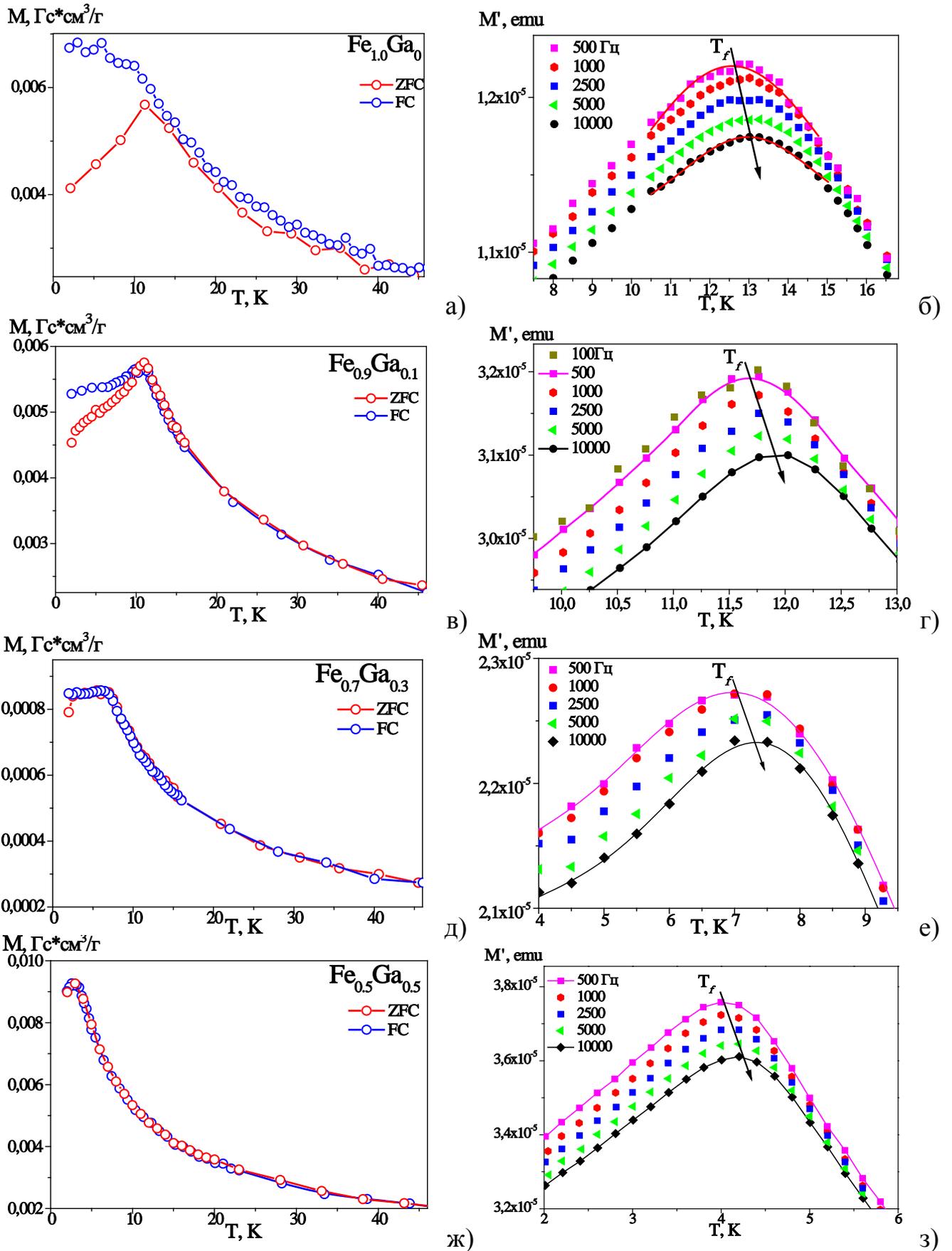


Рис. 55. Температурная зависимость DC-намагниченности (M), (слева) и действительной части AC-намагниченности, M' , (справа) при различных частотах и $H = 100 \text{ Э}$ для твердых растворов $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$: $x = 0; 0.1; 0.3; 0.5$.

Температуры Вейсса (θ_{cw}), полученные в рамках приближения по закону Кюри-Вейсса высокотемпературной части кривой обратной магнитной восприимчивости, достаточно велики по величине и лежат в отрицательной области для всех образцов. Как видно из Табл. 24, величины θ_{cw} , T_f сильно зависят от количества магнитных ионов Fe^{3+} . «Неразбавленный» образец $Bi_{1.8}Fe_{1.2}SbO_7$ показал наибольшие значения как θ_{cw} , T_f , так и параметра фрустрации f (θ_{cw}/T_f). Величины f (> 10) указывают на то, что магнитные подрешетки твердых растворов $Bi_{1.8}Fe_{1.2(1-x)}Ga_{1.2x}SbO_7$ ($x=0.1-0.7$) в значительной степени фрустрированы.

Табл. 24. Температуры Вейсса, температура замерзания и параметры фрустрации $Bi_{1.8}Fe_{1.2(1-x)}Ga_{1.2x}SbO_7$ и $Bi_{1.8}Fe_{0.84}Al_{0.36}SbO_7$.

x	Температура Кюри-Вейсса, θ_{cw} (К)	Температура замерзания, T_f (К)*	Параметр фрустрации, $f = \theta_{cw} /T_f$
$Bi_{1.8}Fe_{1.2(1-x)}Ga_{1.2x}SbO_7$			
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)	-	-
$Bi_{1.8}Fe_{0.84}Al_{0.36}SbO_7$			
0.3	-104(2)	4	26

* значения T_f соответствуют максимумам в зависимости действительной части $M'(T)$ при $\omega = 500$ Гц.

На кривой $M(T)$ для твердого раствора с $x = 0.7$ (образец с минимальным количеством железа), полученной в результате ДС измерений, не наблюдается каких-либо особенностей во всем изученном интервале температур (Рис. 56а). Малая величина $\theta_{cw} = -52$ К предполагает присутствие слабых

антиферромагнитных взаимодействий между соседними ионами Fe^{3+} . В то же время на кривой $M'(T)$ в области $T < 5\text{K}$ наблюдается заметный рост и зависимость от частоты в интервале 100-10000 Гц (Рис. 56б). Можно предположить, что значение M' стремится к максимуму, который сдвинут в экстремально низкие температуры $T < 2\text{K}$ и не может быть зафиксирован в условиях нашего эксперимента. Таким образом, по аналогии с другими образцами, можно предположить, что состояние спинового стекла появляется в этом образце при $T < 2\text{K}$.

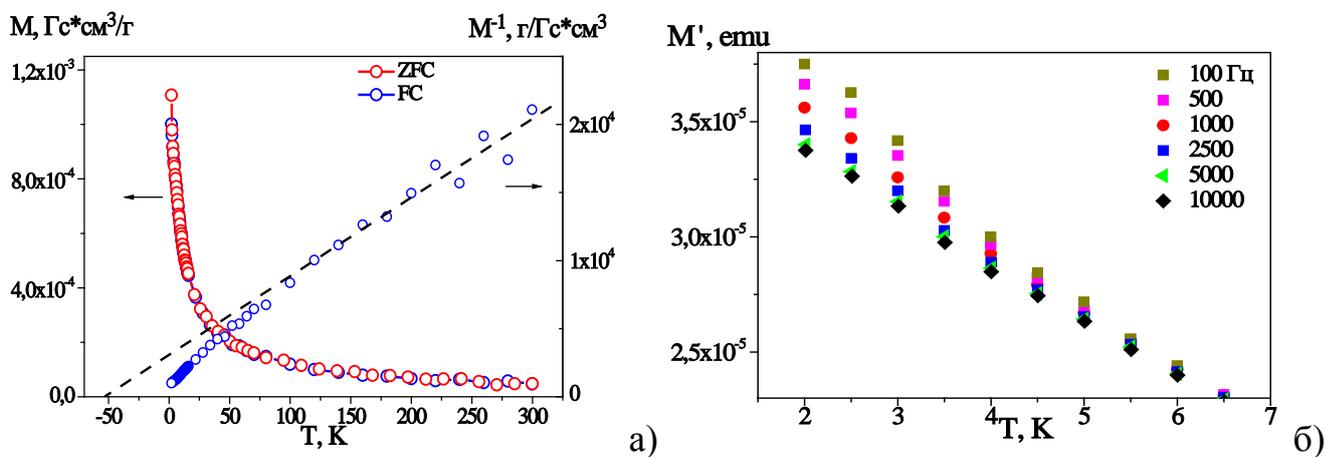


Рис. 56. а) Низкотемпературная зависимость ZFC и FC восприимчивости и обратной магнитной восприимчивости пирохлора $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.36}\text{Ga}_{0.84}\text{SbO}_7$ ($x = 0.7$). б) Низкотемпературная зависимость намагниченности M' при различных частотах и $H = 100$ Э.

Как было показано ранее, замещение железа ионами галлия в $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$ идет по двум позициям (разд. 4.1.3). В случае замещения железа алюминием, благодаря существенно меньшему радиусу, Al^{3+} занимает исключительно октаэдрические позиции $16c$, вытесняя из них ионы Fe^{3+} . Это обстоятельство позволило провести сравнение 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 различным его распределением по кристаллографическим позициям $96g$ и $16c$. Аналогично $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.84}\text{Ga}_{0.36}\text{SbO}_7$,

магнитные измерения для $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.84}\text{Al}_{0.36}\text{SbO}_7$ подтвердили существование перехода в состояние спинового стекла при низких температурах. На Рис. 57а представлены зависимость намагниченности от поля, $M(H)$, при $T=2$ К, а также $M(H)$ в малых полях. На кривых $M'(T)$, измеренных при различных частотах 100-10000 Гц, наблюдаются максимумы в области температуры $T_f = 4$ К (Рис. 57б). Интенсивность максимумов возрастает с уменьшением частоты поля, но положение меняется незначительно (Рис. 57б), что указывает на некоторое изменение динамики спинов в пирохлоре $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.84}\text{Al}_{0.36}\text{SbO}_7$ по сравнению с $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.84}\text{Ga}_{0.36}\text{SbO}_7$.

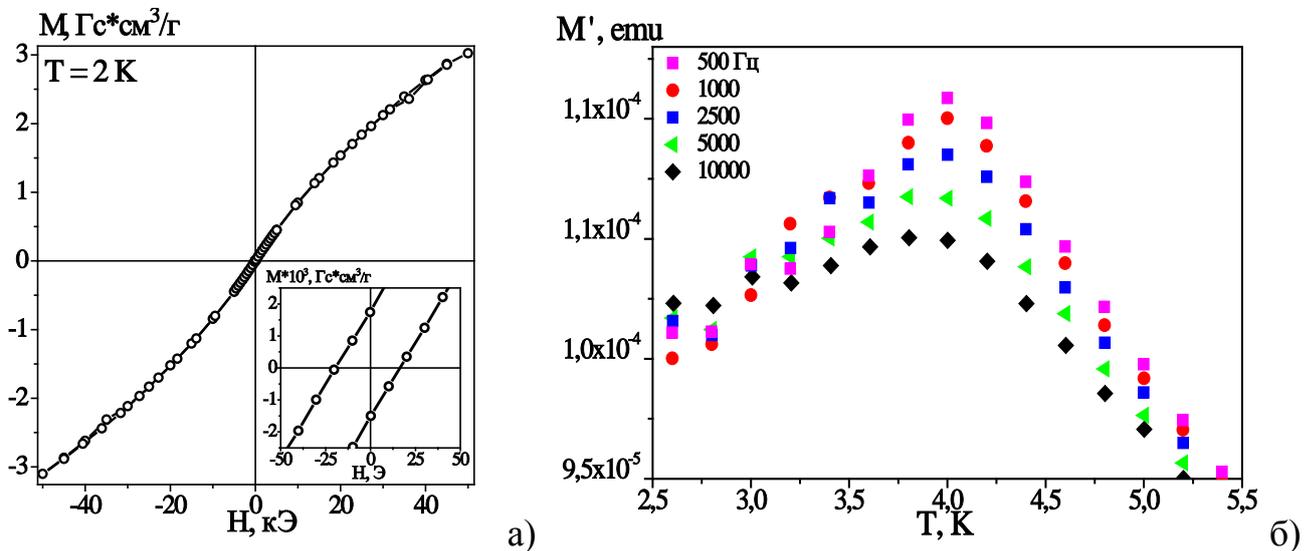


Рис. 57. а) Зависимость намагниченности от приложенного магнитного поля, $M(H)$, при 2 К для $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.84}\text{Al}_{0.36}\text{SbO}_7$ и петля гистерезиса с коэрцитивной силой $H_c = 18$ Э на вставке; б) температурная зависимость $M'(T)$ при различных частотах внешнего поля и $H = 100$ Э.

Поскольку все ионы Al^{3+} в $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.84}\text{Al}_{0.36}\text{SbO}_7$ занимают октаэдрические $16c$ позиции, то общая формула соединения может быть записана в виде $(\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.195})\text{Fe}_{0.645}\text{Al}_{0.36}\text{SbO}_7$. Таким образом, количество ионов Fe^{3+} в позициях $96g$ близко по значению к количеству в $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ ($x=0$). Заселенность позиций $16c$ ионами Fe^{3+} ниже, чем в $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.84}\text{Ga}_{0.36}\text{SbO}_7$, и близка к таковой в $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.6}\text{SbO}_7$ ($x=0.5$) (разд. 4.1.3, Табл. 10). По магнитным свойствам

$\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.84}\text{Al}_{0.36}\text{SbO}_7$ практически совпадает с $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.6}\text{SbO}_7$ ($x=0.5$). В частности, температура перехода в состояние спинового стекла $T_f=4$ К в $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.84}\text{Al}_{0.36}\text{SbO}_7$ равна температуре перехода в $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.6}\text{SbO}_7$ ($x=0.5$) (Табл. 24). Из этого можно сделать вывод, что температура замерзания в основном зависит от содержания Fe^{3+} в октаэдрических позициях $16c$, а не общего количества железа в образце.

Замещение магнитного иона диамагнитным в октаэдрических позициях частично разрушает магнитно фрустрированную подрешетку из $[\text{Fe}_4\text{O}]$ тетраэдров. Вследствие этого с увеличением количества Ga наблюдается уменьшение температуры перехода в T_f , и параметра фрустрации, f , (Табл. 28). Формально меньший параметр фрустрации $f = |\theta_{cw}|/T_f$ ($\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.09}\text{Ga}_{0.11}\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{SbO}_7$ ($x=0.3$)) по сравнению с ($\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Fe}_{0.64}\text{Al}_{0.36}\text{SbO}_7$), не смотря на большее содержание ионов Fe^{3+} в В – подрешетке, объясняется сравнительно близкими значениями θ_{cw} этих образцов (Табл. 24). Близость по величине $\theta_{cw} = zJS(S+1)/3k_B$ двух обсуждаемых пирохлоров позволяет сделать вывод, что величина обменных взаимодействий J при замене диамагнитного иона Ga^{3+} на Al^{3+} существенно не изменилась. Однако следует отметить, что в случае магнитных фазовых переходов, наблюдаемых при очень низких температурах с $T_f \ll \theta_{cw}$, нельзя исключать влияние магнитных взаимодействий на несколько порядков меньших изотропного обменного параметра J . Было установлено [131,186], что привнесение случайных взаимодействий сверх тех, что имеются в геометрически фрустрированном антиферромагнетике, может приводить к снятию вырождения основного состояния в пирохлоре и возникновению перехода в состояние спинового стекла при низких температурах. Возможно такое случайное взаимодействие возникло в силу сильного разупорядочения в октаэдрических позициях ($\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Fe}_{0.64}\text{Al}_{0.36}\text{SbO}_7$) из-за значительной разницы ионных радиусов сурьмы и алюминия, занимающих одну позицию, и повлияло на динамику спиновой системы.

Таким образом, сравнение данных магнитных измерений образцов $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.84}\text{Ga}_{0.36}\text{SbO}_7$ и $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.84}\text{Al}_{0.36}\text{SbO}_7$ с одинаковым содержанием железа, но

различным его распределением по кристаллографическим позициям $96g$ и $16c$ показало, что между ближайшими соседними ионами Fe^{3+} в октаэдрах осуществляются АФМ обменные взаимодействия, а дальний магнитный порядок отсутствует, при этом температура перехода в состояние спинового стекла определяется ионами железа, находящимися исключительно в октаэдрических позициях ($16c$).

5.1.3. Твердые растворы $Pr_{2-x}Fe_{1+x}SbO_7$, $Bi_{2-x}A_xFeSbO_7$, $A = La, Pr$

Сильное структурное разупорядочение пирохлоров висмута частично связано с высокой стереохимической активностью $6s^2$ неподеленной пары иона Bi^{3+} . Для установления роли этого разупорядочения в формировании особого магнитного состояния, перехода в спиновое стекло, нами были изучены висмутзамещенные пирохлоры.

Изучение свойств твердых растворов $Bi_{1.8-x}La_xFe_{1.2}SbO_7$ ($x = 0; 0.1; 0.3$) показало, что их магнитное поведение при DC и AC измерениях не зависит от состава. Форма кривых температурных зависимостей магнитной восприимчивости $\chi(T)$ в режимах FC и ZFC, существование перехода в состояние спинового стекла ($T_f = 13$ K), наличие гистерезиса $M(H)$ при низких температурах, а также частотная зависимость положения максимума на кривых температурной зависимости действительной части динамической восприимчивости ($\chi'(T)$) указывают на переход $Bi_{1.8-x}La_xFe_{1.2}SbO_7$ в низкотемпературную фазу спинового стекла (Рис. 58). В целом магнитное поведение $Bi_{1.8-x}La_xFe_{1.2}SbO_7$ ничем не отличалось от пирохлора $Bi_{1.8}Fe_{1.2}SbO_7$. Также никаких изменений не отмечено при изучении магнитных свойств твердых растворов $Bi_{1.8-x}Pr_xFe_{1.2}SbO_7$ (Рис. 59). На FC и ZFC кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости $Bi_{1.5}Pr_{0.3}Fe_{1.2}SbO_7$ присутствует максимум, соответствующий переходу в спиновое стекло ($T_f = 13$ K), на полевой зависимости магнитной восприимчивости наблюдается гистерезис при 2 K, а также смещение положения максимума на зависимостях $\chi'(T)$ при различных частотах внешнего магнитного поля. Таким образом, можно сделать вывод, что частичная замена ионов Bi^{3+} при фиксированной концентрации ионов Fe^{3+} в октаэдрических позициях не влияет на

магнитное поведение в целом и на природу основного спинового состояния и подтверждает выводы, сделанные в предыдущем разделе.

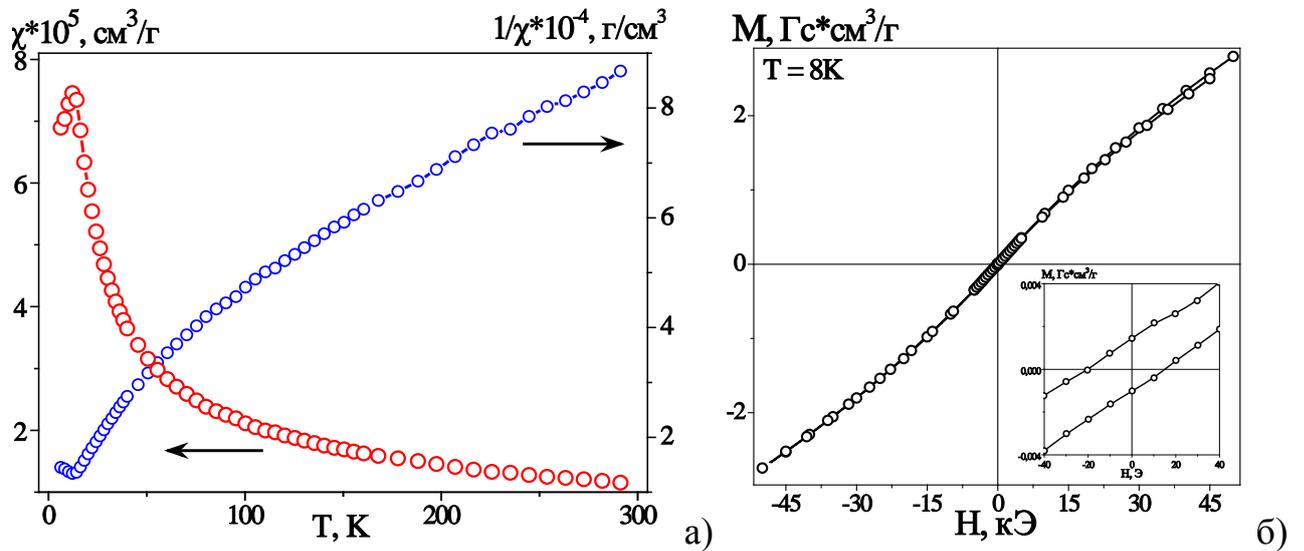


Рис. 58. а) Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ для $\text{Bi}_{1.5}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ в поле 1000 Э. б) Полевая зависимость намагниченности $M(H)$ $\text{Bi}_{1.5}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ при 8 К.

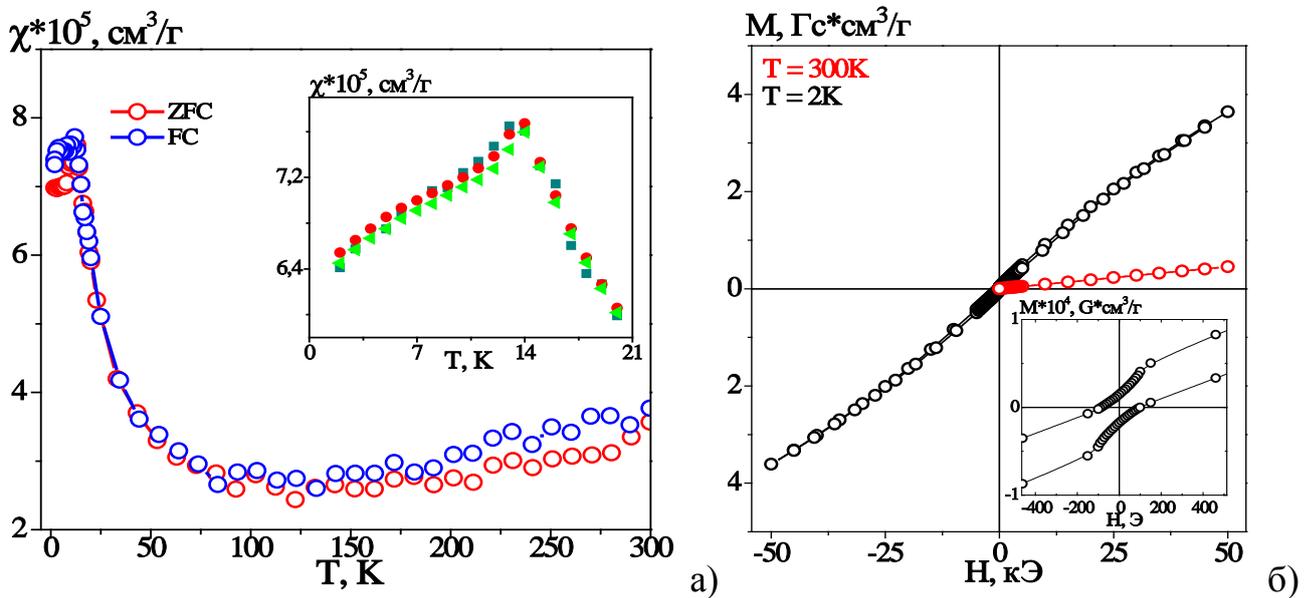


Рис. 59. а) Зависимость $\chi(T)$ в режиме FC и ZFC для $(\text{Bi}_{1.5}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{0.2})\text{FeSbO}_7$ в магнитном поле 100 Э (На вставке: зависимости $\chi'(T)$, полученные для различных частот 100, 1000 и 5000 Гц). б) Зависимость $M(H)$ при 2 и 300 К.

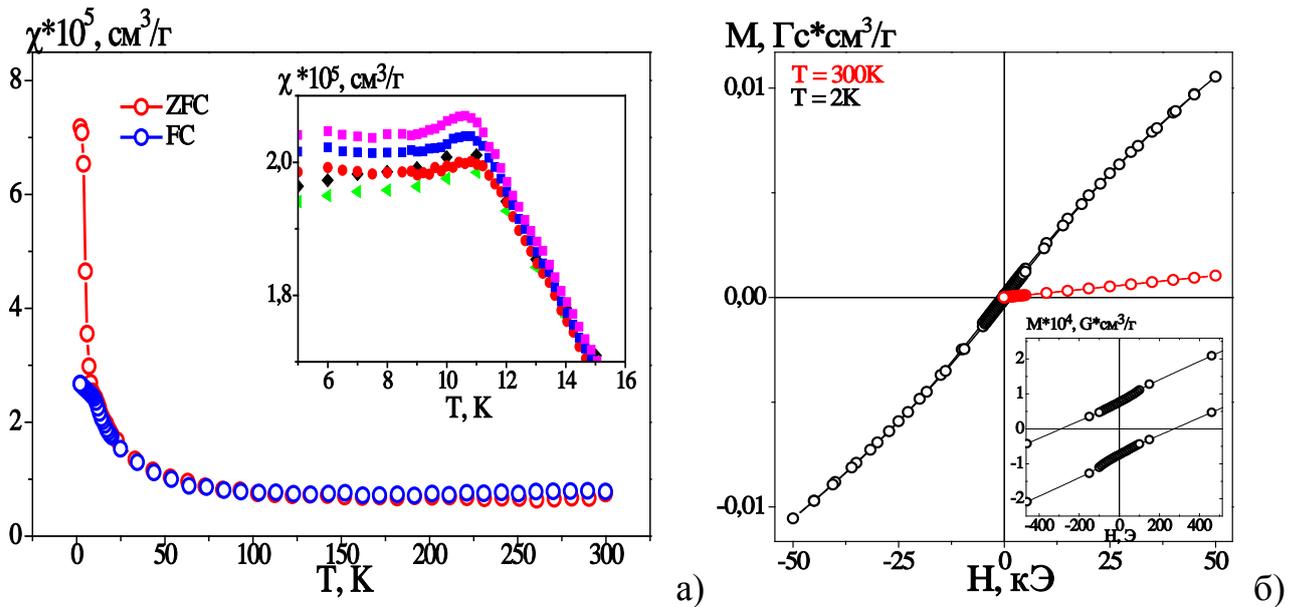


Рис. 60. а) Зависимость $\chi(T)$ в режиме FC и ZFC для $\text{Pr}_{1.9}\text{Fe}_{1.1}\text{SbO}_7$ в магнитном поле 100 Э (На вставке: зависимости $\chi'(T)$, полученные для различных частот 100, 1000, 2500, 5000 и 10000 Гц). б) Зависимость $M(H)$ при 2 и 300 К.

При изучении твердых растворов $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$ было показано, что, как и в случае $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$, температура перехода в состояние спинового стекла зависит от концентрации Fe^{3+} в образце. Однако в отличие от $\text{Bi}_{1.8-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$, присутствие парамагнитного иона Pr^{3+} оказывает влияние на магнитные свойства этих соединений. Так на зависимости $\chi(T)$ для образца с максимальным содержанием празеодима ($x=0.05$) отсутствует характерный для перехода в состояние спинового стекла максимум (или перегиб), но наблюдается расхождение кривых FC и ZFC при температуре $\sim T_f = 10$ К (Рис. 60). При этом, форма кривой $\chi'(T)$ с пологим максимумом в области $T_f \sim 10$ К и зависимость его положения от частоты переменного поля, а также наличие гистерезиса при 2 К свидетельствует о наличии перехода в состояние спинового стекла при низких температурах. Парамагнитный вклад невзаимодействующих ионов Pr^{3+} ($\mu_{\text{теор}} = 3.58\mu_B$) по абсолютной величине равен $\chi = C/T$. При низких температурах вклад ионов Pr^{3+} в суммарную восприимчивость $\text{Pr}_{1.95}\text{Fe}_{1.05}\text{SbO}_7$ доминирует, «маскируя» переход, обусловленный фрустрированной спиновой подрешеткой

Fe^{3+} , занимающих октаэдрические позиции и связанных между собой антиферромагнитными обменными взаимодействиями ближнего порядка.

При уменьшении содержания празеодима в $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$ парамагнитный вклад Pr^{3+} в суммарную восприимчивость снижается, поэтому на кривой FC при низких температурах заметен перегиб. Измерения температурной зависимости мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ образцов с $x = 0.1$ и 0.3 явно свидетельствуют о наличии релаксационных процессов в спиновой системе при низких температурах. На этих кривых, в отличие от образца с $x = 0.05$, видны максимумы в области $T_f \sim 10\text{K}$, смещающиеся в высокотемпературную область при увеличении частоты.

Проведенное исследование показало, что 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 с фрустрированной магнитной подрешеткой $[(\text{Fe}/\text{Sb})\text{O}_6]$. Также можно сделать вывод, что замена ионов Bi^{3+} ионами, не имеющими стереохимически активную пару электронов, не влияет на переход в состояние спинового стекла. Это указывает на то, что данное необычное спиновое состояние определяется исключительно взаимодействием спинов Fe^{3+} в октаэдрической подрешетке. При этом, ион Pr^{3+} вносит заметный парамагнитный вклад в магнитную восприимчивость $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$, наиболее ярко выраженный при низких температурах.

5.2. Свойства пирохлоров, содержащих Ni, Cr, Mn

5.2.1. Bi-Ni-Sb-O пирохлор

Как и в других тройных пирохлорах в Bi-Ni-Sb-O пирохлорах присутствует геометрическая фрустрация магнитной решетки и случайное расположение магнитных ионов Ni^{2+} , которые могут стать важными условиями формирования состояния спинового стекла при низких температурах. Магнитные свойства Bi-Ni-Sb-O пирохлоров были изучены на примере $\text{Bi}_{1.85}\text{Ni}_{0.82}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_{6.92}$.

На Рис. 61 представлены FC-кривые температурных зависимостей магнитной восприимчивости, $\chi(T)$, для Bi-Ni-Sb-O пирохлора при значениях внешнего поля 0.005Т, 0.5 Т, и обратной магнитной восприимчивости, $\chi^{-1}(T)$. ZFC – кривые не приведены на графике, так как они полностью совпадают с FC –

кривыми. На кривых магнитной восприимчивости даже в малом магнитном поле не наблюдается никаких особенностей, включая переход в состояние спинового стекла. $\chi^{-1}(T)$ линейна вплоть до ~ 50 К. Аппроксимация высокотемпературной части $\chi^{-1}(T)$ по закону Кюри-Вейсса дает небольшую отрицательную температуру $\theta_{cw} = -32$ К, что указывает на наличие слабых АФМ взаимодействий.

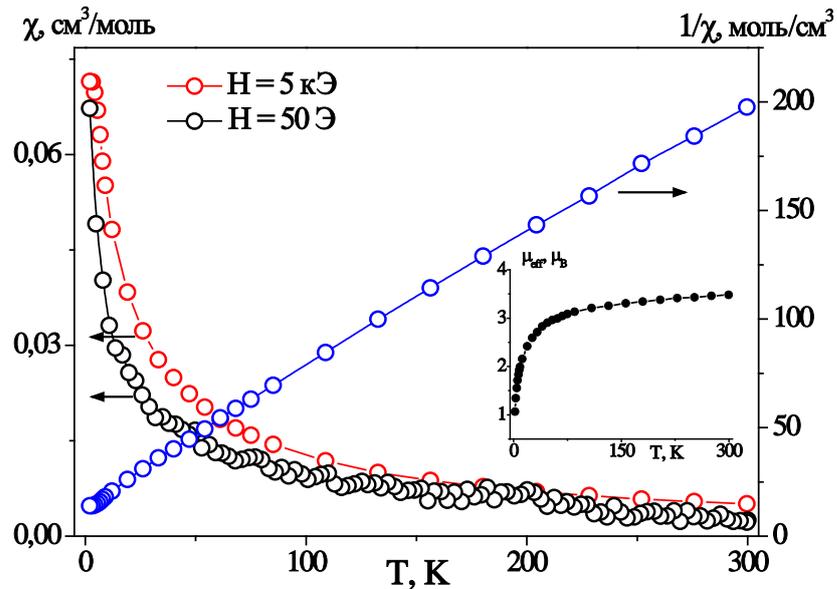


Рис. 61. Температурная зависимость магнитной восприимчивости и обратной магнитной восприимчивости для $\text{Bi}_{1.85}\text{Ni}_{0.82}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_{6.92}$ во внешнем поле $H = 50$ Э и 5 кЭ; на вставке приведена температурная зависимость эффективного магнитного момента.

Согласно этим данным, можно обоснованно предположить, что небольшое количество ионов Ni^{2+} участвует в обменных взаимодействиях Ni-O-Ni и может вносить вклад в отрицательную постоянную Кюри Вейсса. Температурная зависимость эффективного магнитного момента, $\mu_{eff}(T)$, изображена на вставке Рис. 61. Величина $\mu_{eff} = 3,22\mu_B$, при комнатной температуре примерно на 10% выше, чем значение чисто спинового эффективного момента для Ni^{2+} ($3d^8$, высокий спин $S = 1$, $2,83\mu_B$), что характерно для октаэдрического окружения Ni^{2+} и указывает на значительный не погашенный орбитальный вклад [187]. Таким образом, этот пирохлор остается парамагнитным во всем изученном интервале

температур. Одним из возможных объяснений парамагнитных свойств Ni-содержащего пирохлора может быть относительно небольшая концентрация атомов никеля по сравнению с $(\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.2})(\text{FeSb})\text{O}_7$.

5.2.2. Bi-Cr-Sb-O пирохлор

Изучение магнитных свойств проводили на примере образца состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{SbO}_7$. Выше $T = 150\text{K}$ обратная магнитная восприимчивости $\text{Bi}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{SbO}_7$ подчиняется закону Кюри-Вейсса (Рис. 62а), давая эффективный магнитный момент $\mu_{\text{eff}}/\text{Cr}^{3+} = 3.88\mu_{\text{B}}$ и отрицательное значение температуры Вейсса $\theta_{\text{CW}} = -170,7\text{K}$. Значение μ_{eff} хорошо соответствует структурным данным и близко к теоретическому моменту для Cr^{3+} ($3d^3$, $\mu = 3,87\mu_{\text{B}}$). Отрицательная θ_{CW} подразумевает присутствие АФМ взаимодействий.

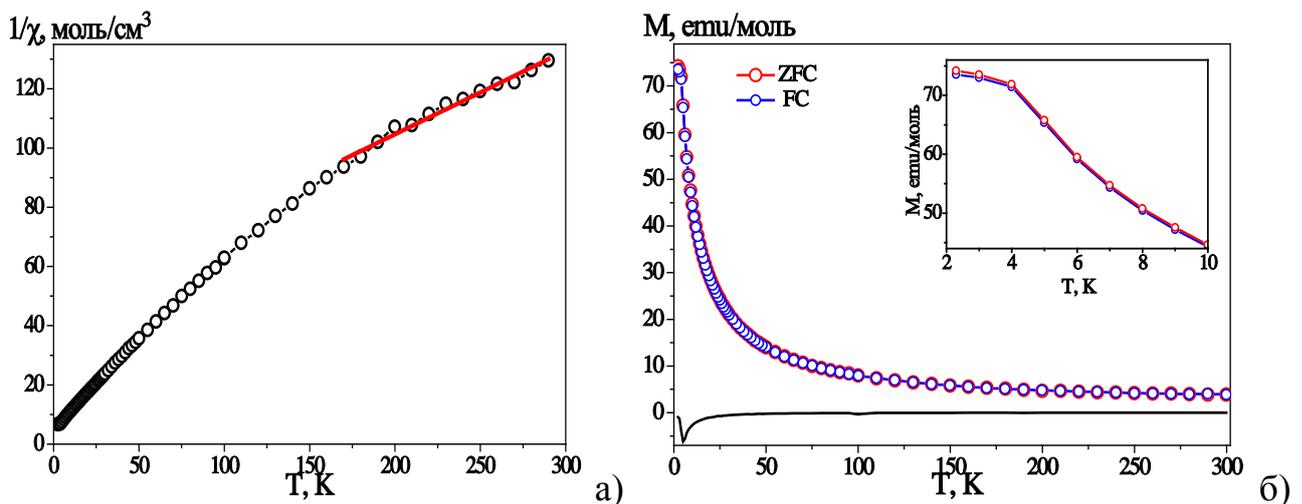


Рис. 62. а) Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости, $1/\chi$, в поле $H = 500\text{Э}$ для $\text{Bi}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{SbO}_7$. Красная линия – аппроксимация по закону Кюри-Вейсса. б) Температурные зависимости FC и ZFC намагниченности, M , в поле $H = 500\text{Э}$ для $\text{Bi}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{SbO}_7$. Черная линия внизу – дифференциальная кривая.

На кривых FC и ZFC до температуры $T \sim 5\text{K}$ никаких особенностей не наблюдается (Рис. 62б). Ниже этой температуры величина намагниченности плавно увеличивается и кривые FC и ZFC слегка расходятся (вставка на Рис. 62б). Такое поведение намагниченности может указывать на наличие фазового перехода, который четко определяется на дифференциальной кривой (Рис. 62б).

На температурной зависимости действительной части магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ наблюдается пик с максимумом при $T_f = 4$ К, интенсивность и положение которого зависит от частоты приложенного поля (Рис. 63а). 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.

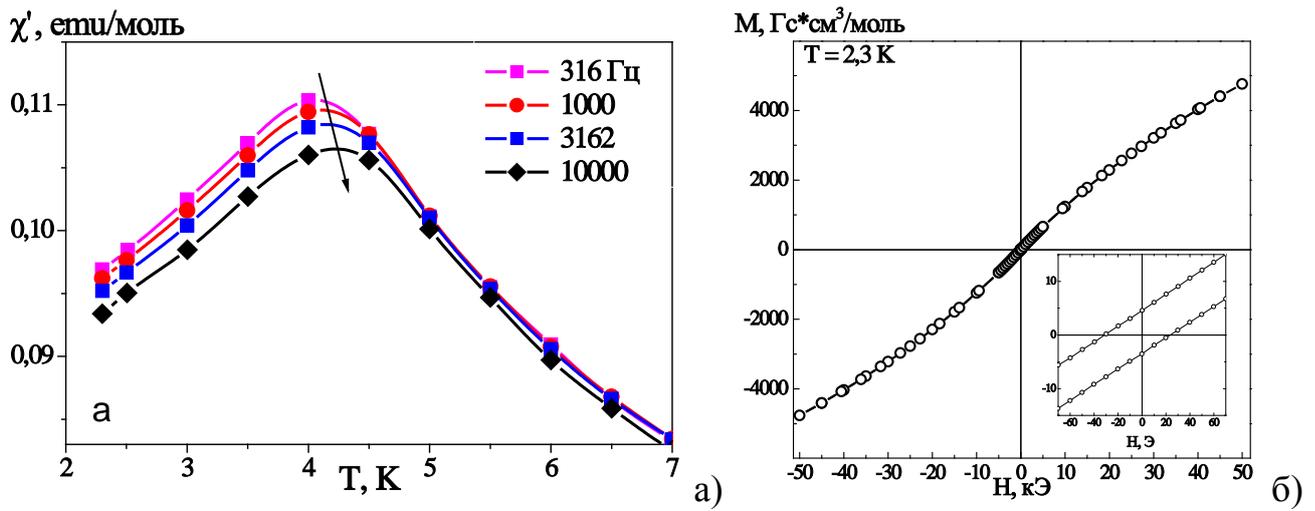


Рис. 63. а) Температурная зависимость χ' для $\text{Bi}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{SbO}_7$ в поле $H = 0$ при разных частотах. б) Зависимость намагниченности от приложенного магнитного поля, $M(H)$ для $\text{Bi}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{SbO}_7$. На вставке $M(H)$ в малых полях.

Зависимость намагниченности от приложенного магнитного поля $M(H)$ для $\text{Bi}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{SbO}_7$ приведена на Рис. 63б. При 2,3К намагниченность не насыщается вплоть до 5 Т, также на кривой регистрируется гистерезис. Приведенные выше результаты позволяют заключить, что при $T_f = 4$ К пироксид $\text{Bi}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{SbO}_7$ переходит в состояние спинового стекла [12]. Как и в случае других Bi-содержащих пироксидов, антиферромагнитные обменные взаимодействия ближнего порядка происходят между ближайшими ионами Cr^{3+} . Температура Вейсса $\theta_{cw} \gg T_f$ и значение параметра фрустрации $f = 42$ позволяют отнести пироксид $\text{Bi}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{SbO}_7$ к классу геометрически фрустрированных материалов.

5.2.3. Bi-Mn-Sb-O пироклор

Магнитные свойства Bi-Mn-Sb-O пироклора были изучены для трех образцов с различным содержанием Mn, $x=0.5, 0.65, 0.8$, обозначенных как BMS1, BMS2 и BMS3. В соответствии с данными, полученными в результате уточнения структуры методом Ритвельда, формулы этих образцов могут быть записаны в виде $\text{Bi}_{1.55}\text{Mn}^{2+}_{0.45}\text{Mn}^{3+}_{0.81}\text{Sb}_{1.19}\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Bi}_{1.40}\text{Mn}^{2+}_{0.58}\text{Mn}^{3+}_{0.82}\text{Sb}_{1.18}\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_{1.31}\text{Mn}^{2+}_{0.69}\text{Mn}^{3+}_{0.86}\text{Sb}_{1.14}\text{O}_{7-\delta}$, соответственно.

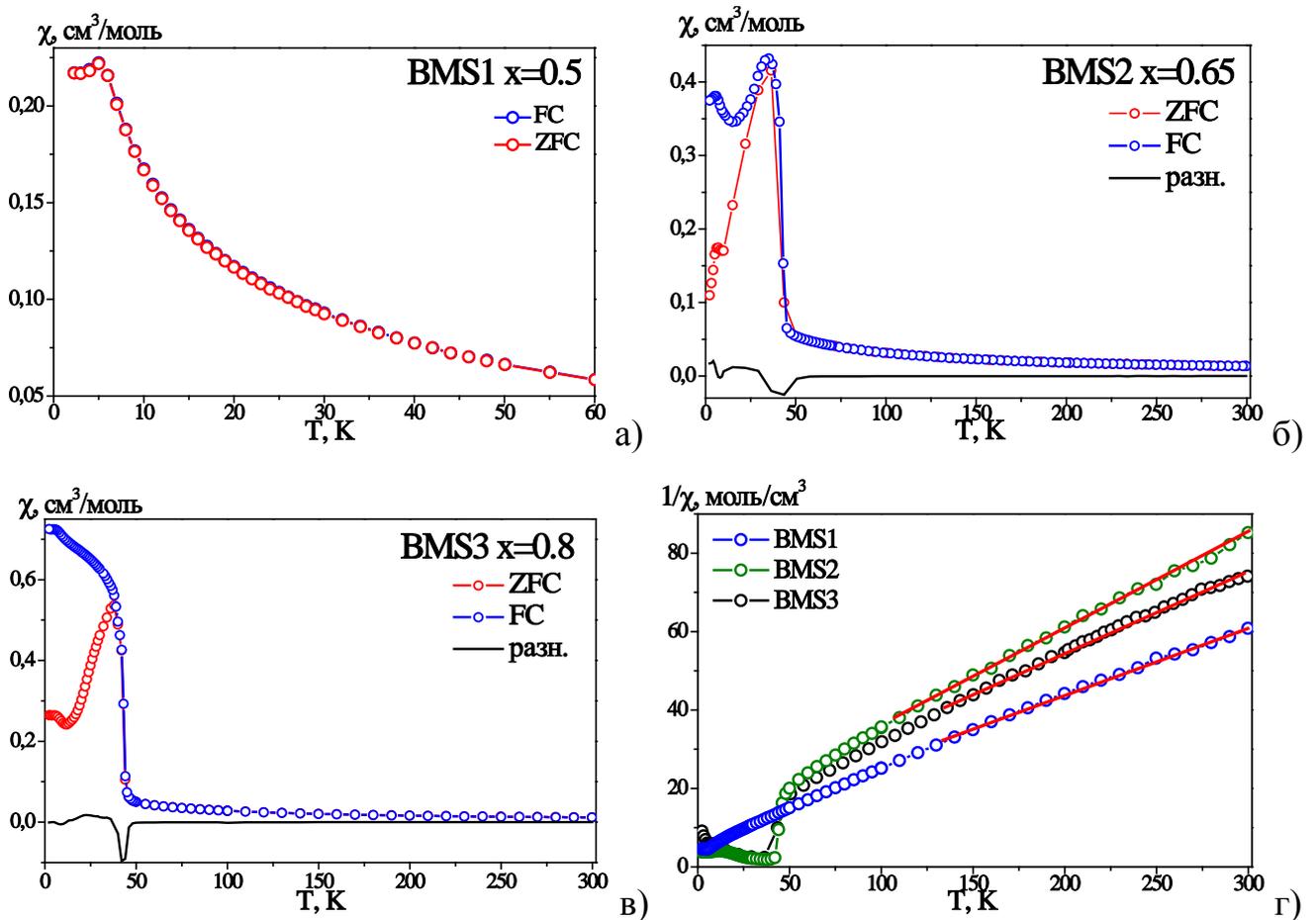


Рис. 64. а-в) Температурные зависимости магнитной восприимчивости в поле $H=500\text{Э}$ пироклоров с различным содержанием Mn. Черная линия внизу – дифференциальная кривая. г) Кривая обратной магнитной восприимчивости $1/\chi(T)$ для BMS1, BMS2 и BMS3. Красная линия – аппроксимация по закону Кюри-Вейса.

Температурная зависимость ZFC и FC магнитной восприимчивости пироксенов в поле $H=500$ Э представлена на Рис. 65. DC-восприимчивость для образцов с максимальным и средним содержанием Mn по внешнему виду аналогичны. ZFC-FC восприимчивости изменяются очень слабо вплоть до температуры $T_N \sim 45$ К, демонстрируя затем резкий рост и отчетливый пик при $T = 42$ К (Рис. 64б и г). Ниже этой температуры ZFC - FC кривые необратимо меняются, и наблюдаются широкие максимумы на обеих кривых при температурах $T = 7.0$ и 6.6 К для BMS2 и BMS3, соответственно. На дифференциальных кривых также хорошо различимы эти два фазовых перехода. Магнитное поведение образца BMS1 с минимальной концентрацией марганца заметно отличалось от поведения двух других образцов. $\chi(T)$ плавно увеличивалось вплоть до температуры $T=5.7$ К, при которой обнаруживается максимум. Ниже этой температуры ZFC-FC кривые не расходятся и выходят на плато (Рис. 64а). При охлаждении величина $\chi(T)$ существенно увеличивается по сравнению с $\chi(T)$ образцов BMS2 и BMS3. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} для BMS1 подчиняется модифицированному закону Кюри-Вейса выше ~ 60 К (Рис. 64а и г):

$$\chi = \chi_0 + C/(T - \theta_{cw}), \quad (4)$$

с независимым от температуры членом χ_0 . Просуммировав постоянные Паскаля [188], мы оценили диамагнитный вклад $\chi_d \approx 1.57 \times 10^{-4}$, 1.49×10^{-4} , 1.09×10^{-4} ему/моль для BMS1, BMS2 BMS3, соответственно. Лучшая аппроксимация с использованием (4) дала значение магнитного момента BMS1, $\mu_{eff} = 5.83 \mu_B$ близкое к $\mu_{теор} = 5.93 \mu_B$, рассчитанному с учетом структурных данных и смешанной валентности ионов Mn. Наилучшее совпадение параметров при аппроксимации χ для BMS2, BMS3 было получено с использованием классического закона Кюри-Вейса при $T > 100$ К и хорошо соответствовало структурным данным: $\mu_{eff} = 6.24 \mu_B$ ($\mu_{теор} = 6.31 \mu_B$) и $\mu_{eff} = 5.74 \mu_B$ ($\mu_{теор} = 6.67 \mu_B$), соответственно. Значения теоретических магнитных моментов μ_{eff} были рассчитаны с учетом валентных состояний Mn^{2+} ($3d^5$, $S = 5/2$, $5.92^\circ \mu_B$) и Mn^{3+} ($3d^4$,

$S = 2$, $4.9\mu_B$) и их распределением по двум кристаллографическим позициям. Несколько заниженные значения μ_{eff} могут быть связаны с малым магнитным полем $H = 500$ Э, используемым в эксперименте. Следует также отметить, что несмотря на то, что общая концентрация марганца в BMS1 ниже, чем в BMS3, значения χ выше. Это может быть объяснено большим содержанием Mn^{2+} , что согласуется с данными, полученными из XANEX спектров и уточнения структуры (Табл. 25, разд.4.2.4 Рис. 53). Температуры Вейса θ_{cw} для всех трех соединений отрицательны, что свидетельствует о наличии доминирующих антиферромагнитных взаимодействий (Табл. 25).

Табл. 25. Температуры Вейса и замерзания и параметры фрустрации.

Образец	Состав согласно анализу методом Ритвельда	θ_{cw} , К	T_f , К	f
BMS1	$Bi_{1.55}Mn^{2+}_{0.45}Mn^{3+}_{0.81}Sb_{1.19}O_{7-\delta}$	-56.7	5.7	9.9
BMS2	$Bi_{1.40}Mn^{2+}_{0.58}Mn^{3+}_{0.82}Sb_{1.18}O_{7-\delta}$	-67.8	6.6	10.3
BMS3	$Bi_{1.31}Mn^{2+}_{0.69}Mn^{3+}_{0.86}Sb_{1.14}O_{7-\delta}$	-49.9	7	7.1

θ_{cw} – температура Вейса, T_f – температура замерзания, $f = |\theta_{cw}|/T_f$ – параметр фрустрации. значения T_f соответствуют максимумам в зависимости действительной части $M'(T)$ при $\omega = 100$ Гц.

Результаты АС-измерений Mn-содержащих пирохлоров представлены на Рис. 65. Поведение кривых χ' имеет достаточно сложный характер. Для всех трех соединений наблюдается пик на кривых χ' и χ'' с максимумом при $T = 5.7, 6.6$ и 7.0 К (Рис. 67а, в и д, Табл. 25). С увеличением частоты положение пиков сдвигается в область более высоких температур, а интенсивность падает. Как было установлено [189], частотная зависимость положения пика — признак перехода в состояние спинового стекла. При этом, величина $K = \Delta T_f / T_f \Delta \ln(\omega)$, где T_f – положение максимума на χ' , ω - частота, и Δ обозначает разницу между измерениями при различных частотах, для спиновых стекол составляет ~ 0.01 . Рассчитанные значения K для BMS1, BMS2 и BMS3 равняются 0.018, 0.015 и

0.013, соответственно, т.е. типичны для спиновых стекол. Как можно видеть, температуры перехода Mn-содержащих пирохлоров и их спиновая динамика крайне схожи с наблюдаемыми для пирохлоров в Bi-Fe-Sb-O системе. Более того, температура перехода T_f уменьшается с уменьшением концентрации Mn, аналогично T_f для Fe-содержащих пирохлоров.

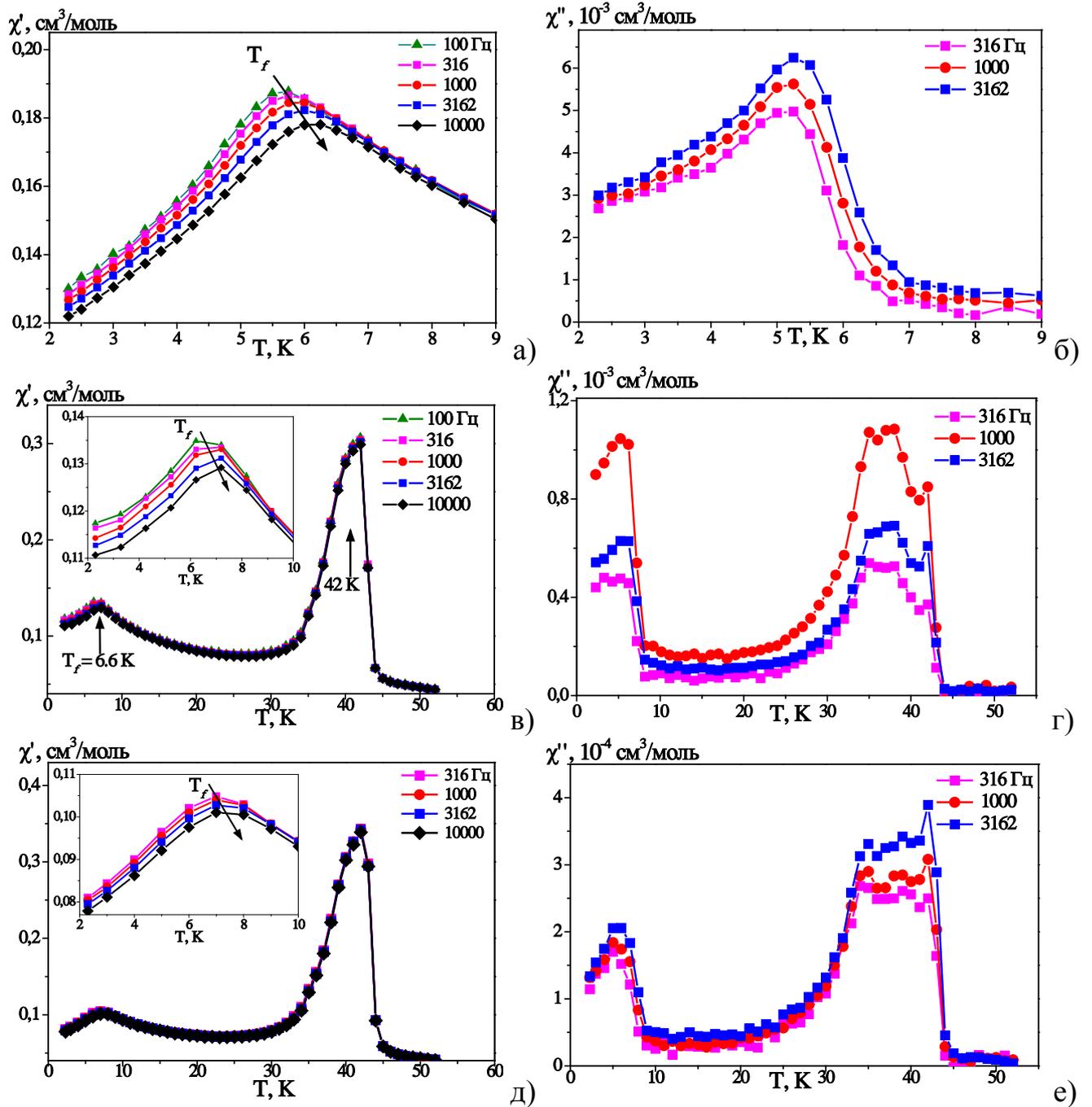


Рис. 65. Температурные зависимости χ' и χ'' для BMS1 (а, б), BMS2 (в, г) и BMS3 (д, е) в поле $H=0$. Во вставках с и е приведены $\chi'(T)$ в области T_f .

Магнитный переход, зарегистрированный при измерениях намагниченности в режимах ZFC и FC при $T=45$ К, обнаруживается также на кривых AC - восприимчивости образцов BMS2 и BMS3 (Рис. 65 в, г, д, е). При температуре около 45 К наблюдается резкий рост χ' с максимумом при 42 К и последующим падением χ' и χ'' вплоть до ~ 30 К.

Насколько нам известно, ранее не сообщалось о низкотемпературном магнитном поведении с двумя магнитными фазовыми переходами для Mn-содержащих пироксенов. В то же время, переход с резким ростом и дальнейшим уменьшением χ' при $T \sim 40$ К ранее был зафиксирован для Mn-содержащих двойных пироксенов $\text{Ho}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [3], $\text{Yb}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [117], $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ [65], а также других манганитов MnSb_2O_6 [180], YMnO_3 [190] и интерпретировался несколькими способами. Общими характерными чертами этого перехода в перечисленных выше различных по структуре двойных оксидах оказалось то, что он является переходом в 3D упорядоченное ферромагнитное или антиферромагнитное состояние с параметром фрустрации $f \sim 1$ [191]. Обычно данный переход объясняют особыми свойствами Mn и чаще всего связывают с появлением ферромагнитных кластеров.

По нашему мнению, результаты измерений χ' , а также величина $\Theta_{\text{cw}}/T_N \sim 1$, указывают на то, что в Mn-содержащих пироксенах BMS2 и BMS3 при $T_N = 45$ 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 марганца как в А, так и в В подрешетке. При дальнейшем понижении температуры это упорядоченное состояние существует вплоть до следующего магнитного перехода при $T < 10$ К (Рис. 65), идентифицированного ранее как переход в состояние спинового стекла.

Подтверждением тому, что в пирохлорах BMS2 и BMS3 существуют ферромагнитные домены или кластеры, могут служить полевые зависимости $M(H)$ для указанных образцов.

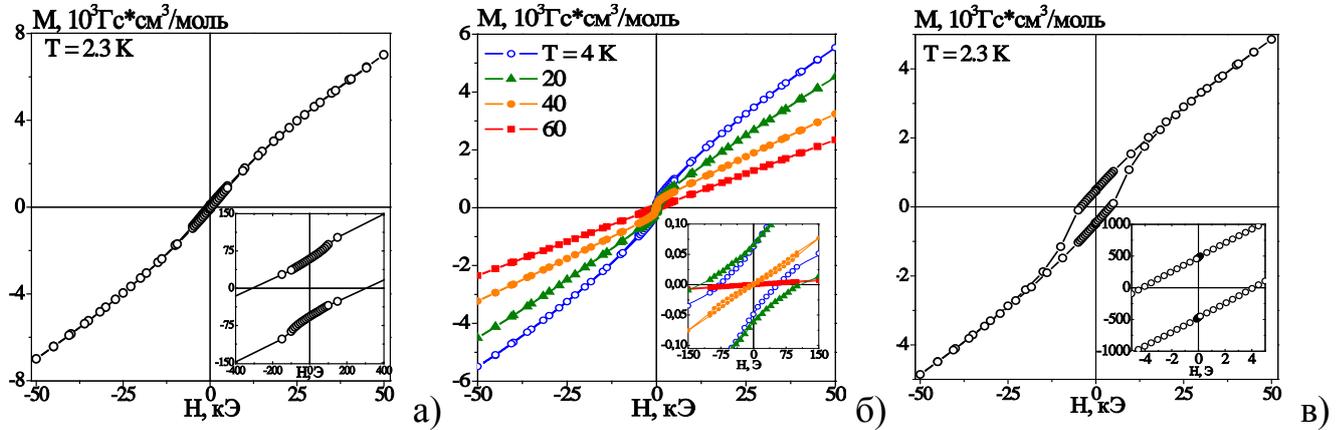


Рис. 66. Полевая зависимость намагниченности BMS1 (а), BMS2 (б) и BMS3 (в). На вставках (а, в) показана $M(H)$ в малых полях, $H_c = 310$ и 4000 Э, соответственно. Вставка (б): $M(H)$ при $T = 4, 20, 40$ и 60 К. $H_c = 80, 120, 7$ и 0 Э, соответственно.

Зависимости $M(H)$ для BMS1-BMS3 представлены на Рис. 66. Видно, что в соответствии с этими результатами, а также ac -измерениями (Рис. 65, г), состояние спинового стекла обнаруживается для всех образцов при $T \leq 10$ К.

На примере образца BMS2 проведены измерения $M(H)$ для нескольких температур $T = 20, 40$ и 60 К в области зарегистрированного перехода $T \sim 45$ К (Рис. 66б). 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. 66в). Эти результаты подтверждают существование ферромагнитных доменов, появляющихся при фазовом переходе

при 42 К, подобно [192]. При этом с увеличением концентрации Mn вклад ферромагнитных доменов в $M(H)$ увеличивается.

Таким образом, благодаря широкому диапазону существования твердого раствора $Bi_{(2-x)}Mn_{(1+x/2)}Sb_{(1+x/2)}O_7$, стало возможным исследовать магнитные свойства соединений с содержанием до 45 мол.% $Mn_2O_{3\pm x}$ в отличие от предыдущих работ [76,91–93], в которых содержание $Mn_2O_{3\pm x}$ не превышало 32 моль%. В результате удалось впервые установить сложную зависимость магнитных свойств пирохлора от концентрации Mn и зафиксировать два различных по природе и разнесенных по температуре магнитных фазовых перехода.

5.3. Свойства $Bi_3FeSb_2O_{11}$ и $Bi_3Ni_{2/3}Sb_{7/3}O_{11}$ со структурой $KSbO_3$

Несмотря на то, что пирохлор $Bi_{1.8}Fe_{1.2}SbO_7$ и впервые синтезированное соединение $Bi_3FeSb_2O_{11}$ (разд.4.1.2) относятся к различным структурным типам, их структуры имеют общие особенности: разупорядочение структуры, связанное со смещением атомов Bi, и наличие 3D подрешеток, образованных октаэдрами, содержащими магнитные ионы. Поэтому в данной работе был проведен сравнительный анализа магнитных свойств этих соединений.

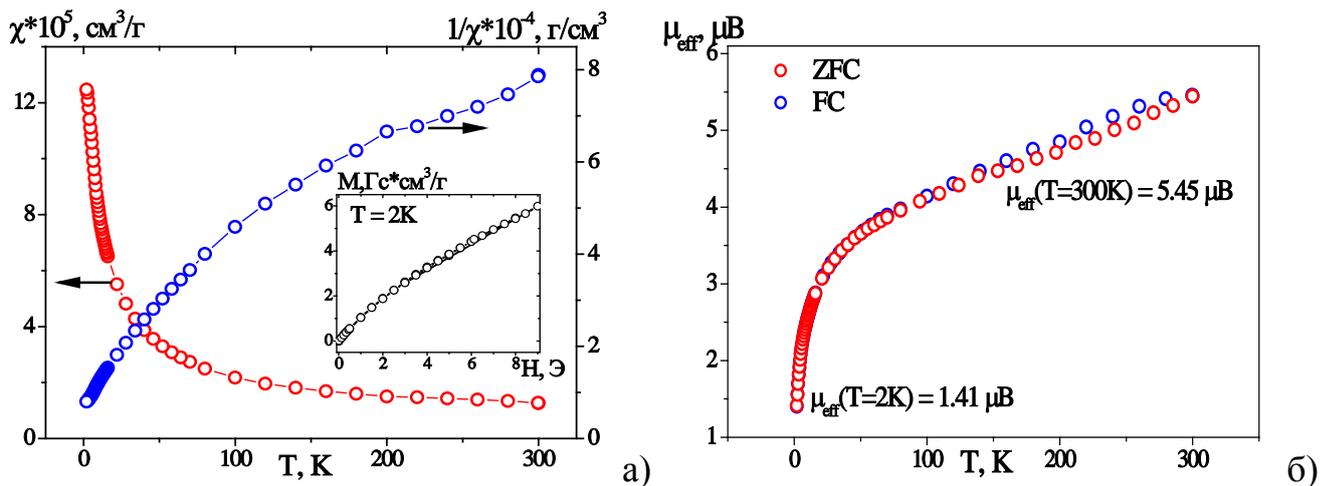


Рис. 67. Зависимость магнитной восприимчивости и обратной магнитной восприимчивости от температуры для $Bi_3FeSb_2O_{11}$, на вставке приведена зависимость $M(H)$ при $T=2$ К (а); температурная зависимость эффективного магнитного момента Fe^{3+} .

Как видно из Рис. 67а, FC и ZFC кривые $\chi(T)$ соединения $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ не имеют особенностей и совпадают в температурном интервале 2–300 К. Зависимость $\chi^{-1}(T)$ не описывается законом Кюри-Вейсса во всем температурном интервале. Эффективный магнитный момент ($\mu_{\text{эфф}}/\text{моль Fe}$) ниже чисто спинового значения магнитного момента для высокоспинового иона Fe^{3+} ($5.92\mu_{\text{B}}$) и уменьшается от $5.45\mu_{\text{B}}$ при $T=300$ К до $1.41\mu_{\text{B}}$ при $T=2$ К. Полевая зависимость $M(H)$ при $T=2$ К представляет собой типичную функцию Бриллюэна для намагниченности парамагнетика (Рис. 67б). Подобное магнитное поведение является следствием структурных особенностей $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$. 3D подрешетка $[(\text{FeSb}_2)\text{O}_9]$ сформирована октаэдрами $[(\text{Sb/Fe})\text{O}_6]$, соединенными общим ребром в димеры $[(\text{Sb/Fe})_2\text{O}_6]$, которые связаны между собой кислородными вершинами. Антиферромагнитные обменные взаимодействия ближнего порядка между ионами железа могут осуществляться различными путями. Так, например, ионы Fe^{3+} могут образовывать магнитные димеры Fe_2O_2 , в которых ионы Fe^{3+} связаны между собой кислородными мостиками. Одновременно не исключается появление магнитных цепочек $[-\text{Fe}-\text{O}(2)-\text{Fe}-\text{O}(3)-]_n$. Ионы сурьмы, занимающие аналогичные ионам железа октаэдрические позиции в подрешетке, могут разрывать магнитные цепочки, что в свою очередь, приведет к возникновению изолированных парамагнитных ионов Fe^{3+} , которые также вносят свой вклад в магнитную восприимчивость. Именно поэтому, в отличие от пирохлора, в $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ при низких температурах не образуется магнитная фаза спинового стекла, а магнитное поведение может быть описано суперпозицией различных по величине антиферромагнитных взаимодействий ближнего порядка в произвольно распределенных магнитных фрагментах, а также магнитным вкладом от изолированных ионов Fe^{3+} .

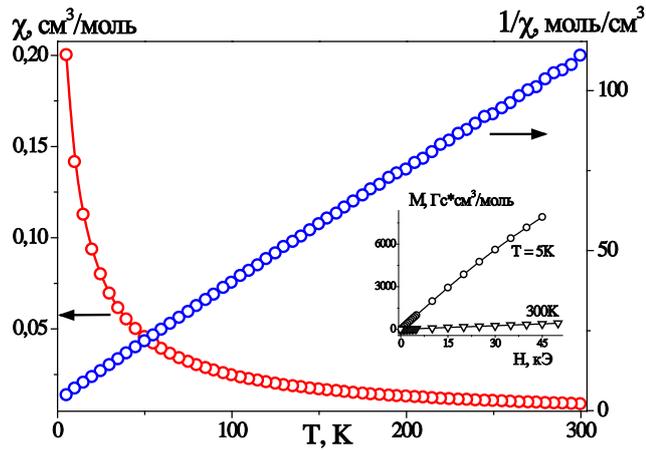


Рис. 68. Температурная зависимость магнитной восприимчивости и обратной магнитной восприимчивости для $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ во внешнем поле $H = 5$ кЭ; на вставке приведена зависимость намагниченности от величины приложенного поля при 300 и 5 К.

Для сравнения нами было изучено магнитное поведение $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ (Рис. 68). Ход кривых зависимостей $\chi(T)$ и $\chi^{-1}(T)$, а также полевая зависимость намагниченности, $M(H)$ указывают на то, что соединение $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ полностью парамагнитно по своей природе. Аналогично пирохлору $\text{Bi}_{1.85}\text{Ni}_{0.82}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_{6.92}$ эффективный магнитный момент для нового соединения $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ соответствует ионам Ni^{2+} в кислородном октаэдре и составляет $\mu_{eff} = 3.2\mu_B$. Несмотря на то, что анализ структуры методом Ритвельда для $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ установил наличие искажения никелевых полиэдров, никакого значительного влияния этого разупорядочения на магнитные свойства не наблюдается.

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 $\text{A}_2\text{O}_3\text{-B}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{A}=\text{Bi, Pr}$; $\text{B}=\text{Cr, Mn, Fe, Ni}$) 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 пирохлора реализуется в широких областях составов, в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ пирохлор не образуется. Определены границы твердых растворов со структурой пирохлора, и найдены еще три новых соединения: $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$, $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ (*нр. гр. Pn-3*) и $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (*нр. гр. P-31m*). Решены структуры синтезированных соединений. 5 структур депонированы в FIZ Karlsruhe.

2. 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.

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 В-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 пироксидов 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 пироксидов 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 пироксидов происходит по механизму ориентированного сращивания. Сравнение магнитных свойств нанокристаллического и крупнокристаллического, синтезированного твердофазным методом, Bi-Fe-Sb-O пироксидов показало отсутствие влияния размерного фактора при размере кристаллитов ≥ 20 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vanderah T.A., Levin I., Lufaso M.W. An unexpected crystal-chemical principle for the pyrochlore structure // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. Vol. 2005, № 14. P. 2895–2901.
2. Hiroi Z. et al. Chemical trends of superconducting properties in pyrochlore oxides // *Phys. C Supercond. its Appl.* 2007. Vol. 460–462. P. 20–27.
3. Greedan J.E., Raju N., Maignan A. Frustrated pyrochlore oxides, $Y_2Mn_2O_7$, $Ho_2Mn_2O_7$, and $Yb_2Mn_2O_7$: Bulk magnetism and magnetic microstructure // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54, № September. P. 7189–7200.
4. Minervini L., Grimes R.W., Sickafus K.E. Disorder in Pyrochlore Oxides // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83, № 8. P. 1873–1878.
5. Yoshii S., Murata K., Sato M. Anomalous transport behavior in geometrically frustrated system $R_{2-x}Bi_xRu_2O_7$ (R=rare earth, Y) // *J. Phys. Chem. Solids.* 2001. Vol. 62, № 1–2. P. 331–336.
6. Matteucci F. et al. Crystal structural and optical properties of Cr-doped $Y_2Ti_2O_7$ and $Y_2Sn_2O_7$ pyrochlores // *Acta Mater.* 2007. Vol. 55, № 7. P. 2229–2238.
7. Cun Y. et al. Enhancement of upconversion luminescence of three-dimensional ordered macroporous $Bi_2Ti_2O_7:Er^{3+}, Yb^{3+}$ by co-doping of Li^+ ions // *Mater. Lett.* 2014. Vol. 131. P. 154–157.
8. Ragsdale W. et al. Photocatalytic activity of Fe-modified bismuth titanate pyrochlores: Insights into its stability, photoelectrochemical, and optical responses // *Appl. Catal. B Environ.* 2016. Vol. 180. P. 442–450.
9. Bongers P.F., Van Meurs E.R. Ferromagnetism in compounds with pyrochlore structure // *J. Appl. Phys.* 1967. Vol. 38, № 3. P. 944–945.
10. Cann D.P., Randall C.A., Shrout T.R. Investigation of the dielectric properties of bismuth pyrochlores // *Solid State Commun.* 1996. Vol. 100, № 7. P. 529–534.
11. Zou Z.G., Ye J., Arakawa H. Preparation, structural and optical properties of a new class of compounds, Bi_2MNbO_7 (M=Al, Ga, In) // *Mater. Sci. Eng. B.* 2001. Vol. 79, № 1. P. 83–85.
12. Greedan J.E. Geometrically frustrated magnetic materials // *J. Mater. Chem.* 2001. Vol. 11, № 1. P. 37–53.
13. Greedan J.E. Frustrated rare earth magnetism: Spin glasses, spin liquids and spin ices in pyrochlore oxides // *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 408–412. P. 444–455.
14. Babu G.S. et al. New $(Bi_{1.88}Fe_{0.12})(Fe_{1.42}Te_{0.58})O_{6.87}$ Pyrochlore with Spin-Glass Transition // *Chem. Mater.* 2011. Vol. 23. P. 2619–2625.
15. Ramos E. et al. Synthesis, structural characterization, and two-dimensional antiferromagnetic ordering for the oxides $Ti_{3(1-x)}Ni_xSb_{2x}O_6$ ($1.0 \geq x \geq 0.6$) // *J. Solid State Chem.* 1991. Vol. 91, № 1. P. 113–120.
16. Pang L.-X. et al. Phase evolution and microwave dielectric properties of Bi_3SbO_7 ceramic // *J. Phys. Chem. Solids.* 2011. Vol. 72, № 7. P. 882–885.
17. Gribchenkova N.A. et al. High-temperature mass spectrometric vaporization study of the Bi-Sb-O system // *Inorg. Mater.* 2007. Vol. 43, № 1. P. 78–84.
18. Enjalbert R. et al. Comparison of Bismuth Stereochemistry in $[BiO_2]_n$ and $[Bi_2O_2]_n$ Layers. Refinement of $BiSbO_4$. // *Acta Chem. Scand.* 1995. Vol. 49. P. 813–819.
19. Manier M. et al. Dielectric materials of the Bi_3SbO_7 type // *Le J. Phys. Colloq.* 1986. Vol. 47, № C1. P. C1-907-C1-911.

20. Tairi A. et al. Sur quelques originales du système Bi–Sb–O // *Rev. Chim. minérale*. 1967. Vol. 22, № 5. P. 699–710.
21. Aurivillius B. X-ray investigations on BiNbO₄, BiTaO₄ and BiSbO₄ // *Ark. Kemi*. 1951. Vol. 3, № 2–3. P. 153–161.
22. Chernogorenko V.B., Donets I.G., Semenov-Kobzar' A.A. Physicochemical Analysis of the Reciprocal Ternary Redox System $5\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{Sb}_2\text{O}_3 = 4\text{Bi} + 6\text{BiSbO}_4$ with a Miscibility Gap // *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)*. 1977. Vol. 10. P. 1058–1062.
23. Krzyżak A., Fitzner K. Thermodynamic properties of the liquid Sb₂O₃-Bi₂O₃ solutions // *Metall. Foundry Eng.* 2003. Vol. 29, № 2. P. 81–95.
24. Huiling D., Xi Y. Synthesis and dielectric properties development of new thermal stable bismuth pyrochlores // *J. Phys. Chem. Solids*. 2002. Vol. 63, № 11. P. 2123–2128.
25. Stewart D.J. et al. Pyrochlores. VII. The Oxides of Antimony: an X-Ray and Mossbauer Study // *Can. J. Chem.* 1972. Vol. 50, № 14. P. 690–700.
26. Izquierdo R., Sacher E., Yelon A. X-ray photoelectron spectra of antimony oxides // *Appl. Surf. Sci.* 1989. Vol. 40, № 1–2. P. 175–177.
27. Miyayama M., Yanagida H. Oxygen ion conduction in γ -Bi₂O₃ doped with Sb₂O₃ // *J. Mater. Sci.* 1986. Vol. 21, № 4. P. 1233–1236.
28. Fruth V. et al. Phases investigation in the antimony doped Bi₂O₃ system // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 24, № 6. P. 1295–1299.
29. Maître A., François M., Gachon J.C. Experimental Study of the Bi₂O₃-Fe₂O₃ Pseudo-Binary System // *J. Phase Equilibria Diffus.* 2004. Vol. 25, № 1. P. 59–67.
30. Koizumi H., Niizeki N., Ikeda T. An X-Ray Study on Bi₂O₃ -Fe₂O₃ System // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1964. Vol. 3, № 8. P. 495–496.
31. Lu J. et al. Phase equilibrium of Bi₂O₃-Fe₂O₃ pseudo-binary system and growth of BiFeO₃ single crystal // *J. Cryst. Growth*. 2011. Vol. 318, № 1. P. 936–941.
32. Михайлов А.В. et al. Масс-спектрометрическое исследование парообразования в системе Bi₂O₃-Fe₂O₃ // *Химическая термодинамика и термохимия*. 2011. Vol. 85, № 1. P. 31–35.
33. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Жереб В.П. Оксидные соединения системы оксид висмута(III) – оксид железа (III) I. Получение и фазовые равновесия // *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2012. Vol. 2, № 5. P. 146–167.
34. Сперанская Е.И. et al. Фазовая диаграмма системы окись висмута – окись железа // *Изв. АН СССР. Сер. Химическая*. 1965. № 5. P. 905–906.
35. Selbach S.M., Einarsrud M.-A., Grande T. On the Thermodynamic Stability of BiFeO₃ // *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21, № 1. P. 169–173.
36. Valant M., Axelsson A., Alford N. Peculiarities of a Solid-State Synthesis of Multiferroic Polycrystalline BiFeO₃ // *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19, № October. P. 5431–5436.
37. Fischer P. et al. Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃ // *J. Phys. C Solid State Phys.* 1980. Vol. 13. P. 1931–1940.
38. Skorikov V.M., Kalinkin A.N., Polyakov A.E. Magnetic and electrical properties of multiferroic BiFeO₃, its synthesis and applications // *Inorg. Mater.* 2012. Vol. 48, № 13. P. 1210–1225.
39. Murshed M.M. et al. Temperature-dependent structural studies of mullite-type Bi₂Fe₄O₉ // *J. Solid State Chem.* 2013. Vol. 197. P. 370–378.
40. Schneider H. et al. Crystal chemistry and properties of mullite-type Bi₂M₄O₉: An overview //

Int. J. Mater. Res. 2012. Vol. 103, № 4. P. 422–429.

41. Craig D.C., Stephenson N.C. Structural studies of some body-centered cubic phases of mixed oxides involving Bi_2O_3 : The structures of $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ and $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$ // J. Solid State Chem. 1975. Vol. 15, № 1. P. 1–8.
42. Mel'nikova T.I. et al. Structural features of compounds of the sillenite family // Crystallogr. Reports. 2014. Vol. 59, № 3. P. 353–361.
43. Skorikov V.M. et al. Growth of sillenite-structure single crystals // Inorg. Mater. 2005. Vol. 41. P. 24–46.
44. Ендржеевская-Шурыгина В.Ю., Жереб В.П., Бабицкий Н.А. Кинетика твердофазного синтеза феррита висмута со структурой силленита // J. Sib. Fed. Univ. Eng. Technol. 2012. Vol. 6, № 5. P. 696–702.
45. Palai R. et al. β phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO_3 // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77, № 1. P. 14110.
46. Swaminathan K., Sreedharan O.M. High temperature stabilities of interoxides in the system Fe-Sb-O and their comparison with the interoxides in other M-Sb-O (M=Cr, Ni or Co) systems // J. Alloys Compd. 2003. Vol. 358, № 1–2. P. 48–55.
47. Huang Y., Ruiz P. Antimony Dispersion and Phase Evolution in the Sb_2O_3 - Fe_2O_3 System // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 22420–22425.
48. Berry F.J., Holden J.G., Loretta M.H. Identification of the Space Group and Detection of Cationic Ordering in Iron Antimonate using Conventional and Convergent - beam Electron Diffraction // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1987. Vol. 83. P. 615–626.
49. Grau-Crespo R., Leeuw N.H. De, Catlow C.R.A. Distribution of Cations in FeSbO_4 : A Computer Modeling Study // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. P. 1954–1960.
50. Martinelli A.E. et al. Formation and decomposition of the rutile-type compound FeSbO_4 TG-DTA study // J. Therm. Anal. Calorim. 2002. Vol. 70, № 1. P. 123–127.
51. Chater R., Gavarrí J.R., Hewat A. Structures isomorphes MeX_2O_4 -Evolution structurale entre 2 K et 300 K de l'antimonite FeSb_2O_4 : Élasticité et ordre magnétique anisotropes // J. Solid State Chem. 1985. Vol. 60, № 1. P. 78–86.
52. Gavarrí J.R., Chater R., Ziólkowski J. The chemical bonds in MeSb_2O_4 (Me = Mn, Ni, Fe, Zn) isomorphous compounds: Thermal expansion, force constants, energies // J. Solid State Chem. 1988. Vol. 73, № 2. P. 305–316.
53. Ramanan A., Gopalakrishnan J., Rao C.N.R. Ternary bismuth oxides $\text{Bi}_{(26-x)}\text{M}_{(x)}\text{O}_{(40-y)}$ (M=Mg, Al, Co and Ni) related to γ - Bi_2O_3 // Mater. Res. Bull. 1981. Vol. 16, № 97. P. 169–174.
54. Kharton V. V. et al. Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union - IV. Bismuth oxide-based ceramics // J. Solid State Electrochem. 2001. Vol. 5, № 3. P. 160–187.
55. Ishiwata S. et al. High pressure synthesis, crystal structure and physical properties of a new Ni(II) perovskite BiNiO_3 // J. Mater. Chem. 2002. Vol. 12, № 12. P. 3733–3737.
56. Carlsson S.J.E. et al. Neutron powder diffraction study of the crystal and magnetic structures of BiNiO_3 at low temperature // J. Solid State Chem. 2008. Vol. 181, № 3. P. 611–615.
57. Franck R., Rocchiccioli-Deltcheff C., Guillermet J. Spectres d'absorption infrarouge des antimonates MSbO_3 et MSb_2O_6 // Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc. 1974. Vol. 30A. P. 1–14.
58. Husson E. et al. Spectres de vibration et calcul du champ de force des antimonates et des tantalates de structure trirutile // Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc. 1979. Vol. 35A. P. 1177–

1187.

59. Haeuseler H. Infrared and Raman spectra and normal coordinate calculations on trirutile-type compounds // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 1981. Vol. 37, № 7. P. 487–495.
60. Gavarrı J.R. Evolution structurale d'oxydes isomorphes MeX_2O_4 : Relation entre dilatation, vibrations et rigidite // *J. Solid State Chem.* 1982. Vol. 43. P. 12–28.
61. Chater R., Gavarrı J.R., Genet F. Composés isomorphes $\text{MeX}_2\text{O}_4\text{E}_2$ // *J. Solid State Chem.* 1986. Vol. 63, № 2. P. 295–307.
62. Nakua A.M., Greedan J.E. Single crystal growth of transition metal antimonates AB_2O_6 from V_2O_5 - B_2O_3 fluxes // *J. Cryst. Growth.* 1995. Vol. 154, № 3–4. P. 334–338.
63. Ehrenberg H. et al. Magnetic structures of the tri-rutiles NiTa_2O_6 and NiSb_2O_6 // *J. Magn. Magn. Mater.* 1998. Vol. 184, № 1. P. 111–115.
64. Swaminathan K., Sreedharan O.M. Potentiometric determination of stabilities of NiSb_2O_4 and NiSb_2O_6 // *J. Alloys Compd.* 1999. Vol. 292, № 1–2. P. 100–106.
65. Zhou H.D. et al. Spin glass transitions in the absence of chemical disorder for the pyrochlores $\text{A}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (A=Mn, Co, Ni) // *J. Solid State Chem.* 2010. Vol. 183, № 4. P. 890–894.
66. Blanchard P.E.R. et al. Investigating the local structure of lanthanoid hafnates $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ via diffraction and spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* 2013. Vol. 117, № 5. P. 2266–2273.
67. Moruzzi V.L., Shafer M.W. Phase Equilibria in the System La_2O_3 -Iron Oxide in Air // *J. Am. Ceram. Soc.* 1960. Vol. 43, № 7. P. 367–372.
68. Selbach S.M. et al. Non-linear thermal evolution of the crystal structure and phase transitions of LaFeO_3 investigated by high temperature X-ray diffraction // *J. Solid State Chem.* 2012. Vol. 196. P. 249–254.
69. Mizusaki J. et al. Electronic Conductivity, Seebeck Coefficient, and Defect Structure of LaFeO_3 // *J. Am. Ceram. Soc.* 1982. Vol. 65, № 8. P. 363–368.
70. Ok K.M. et al. Synthesis, structure and characterization of two new antimony oxides – LaSb_3O_9 and $\text{LaSb}_5\text{O}_{12}$: Formation of $\text{LaSb}_5\text{O}_{12}$ from the reaction of LaSb_3O_9 with Sb_2O_3 // *J. Mater. Chem.* 2004. Vol. 14. P. 116–120.
71. Muir S. et al. The hunt for LaFeSbO : Synthesis of La_2SbO_2 and a case of mistaken identity // *J. Solid State Chem.* 2011. Vol. 185. P. 156–159.
72. Wang P. et al. Synthesis, Crystal and Electronic Structures of New Narrow-Band-Gap Semiconducting Antimonide Oxides RE_3SbO_3 and $\text{RE}_8\text{Sb}_{3-\delta}\text{O}_8$, with RE = La, Sm, Gd, and Ho // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, № 25. P. 8795–8803.
73. Siqueira K.P.F. et al. Crystal structure of fluorite-related Ln_3SbO_7 (Ln=La–Dy) ceramics studied by synchrotron X-ray diffraction and Raman scattering // *J. Solid State Chem.* 2013. Vol. 203. P. 326–332.
74. Siqueira K.P.F. et al. Structural and thermal evolution studies of LaSbO_4 ceramics prepared by solid-state reaction method // *Mater. Chem. Phys.* 2013. Vol. 140. P. 255–259.
75. Valant M., Suvorov D. The Bi_2O_3 - Nb_2O_5 - NiO Phase Diagram // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 88, № 9. P. 2540–2543.
76. Vanderah T.A. et al. Subsidiary phase equilibria and properties in the system Bi_2O_3 : Mn_2O_3 : Nb_2O_5 // *J. Solid State Chem.* 2006. Vol. 179, № 11. P. 3467–3477.
77. Lufaso M.W. et al. Phase formation, crystal chemistry, and properties in the system Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - Nb_2O_5 // *J. Solid State Chem.* 2006. Vol. 179, № 12. P. 3900–3910.

78. Vanderah T.A. et al. Phase Formation and Properties in the System $\text{Bi}_2\text{O}_3:2\text{CoO}_{1+x}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006. Vol. 2006, № 23. P. 4908–4914.
79. Valant M. et al. Pyrochlore Range from $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_3$ System for LTCC and Photocatalysis and the Crystal Structure of New $\text{Bi}_3(\text{Fe}_{0.56}\text{Te}_{0.44})_3\text{O}_{11}$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 95, № 2. P. 644–650.
80. Khaw C.C. et al. Phase equilibria and electrical properties of pyrochlore and zirconolite phases in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Ta}_2\text{O}_5$ system // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32, № 3. P. 671–680.
81. Kamba S. et al. Anomalous broad dielectric relaxation in $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ pyrochlore // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 66, № 5. P. 54106.
82. Miles G.C., West A.R. Pyrochlore Phases in the System $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$: I. Stoichiometries and Phase Equilibria // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 89, № 3. P. 1042–1046.
83. Egorysheva A.V. et al. 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 // *J. Alloys Compd.* 2013. Vol. 579. P. 311–314.
84. Egorysheva A.V. et al. 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 // *J. Solid State Chem.* 2015. Vol. 225. P. 278–284.
85. Vanderah T.A. et al. Stability phase-fields and pyrochlore formation in sections of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ system // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91, № 11. P. 3659–3662.
86. Blanco M.C. et al. Synthesis, magnetic properties and Mossbauer spectroscopy for the pyrochlore family $\text{Bi}_2\text{BB}'\text{O}_7$ with $\text{B}=\text{Cr}$ and Fe and $\text{B}'=\text{Nb}$, Ta and Sb // *Phys. B Condens. Matter.* 2012. Vol. 407, № 16. P. 3078–3080.
87. Luan J., Guo N., Chen B. 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 // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. Vol. 39, № 3. P. 1228–1236.
88. Jana Y.M. et al. Synthesis, X-ray Rietveld analysis, infrared and Mossbauer spectroscopy of R_2FeSbO_7 ($\text{R}^{3+} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Bi}$) pyrochlore solid solution // *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 656, № 227. P. 226–236.
89. Whitaker M.J. et al. 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 $\text{Pr}_2(\text{FeSb})\text{O}_7$ // *J. Solid State Chem.* 2013. Vol. 198. P. 316–322.
90. Blasse G., De Pauw A.D.M. Compounds with lead antimonate structure // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970. Vol. 32, № 8. P. 2533–2537.
91. Ismunandar B., Kennedy B.J., Hunter B.A. Structural and magnetic studies of manganese-containing pyrochlore oxides // *J. Alloys Compd.* 2000. Vol. 302, № 1–2. P. 94–100.
92. Sellami M. et al. Synthesis and characterization of new pyrochlore solid solution $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_7$ // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 482, № 1–2. P. 13–18.
93. Sellami M. et al. Synthesis and characterization of the new pyrochlore $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{1.5-x}\text{Nb}_x\text{MnO}_7$ solid solution // *Comptes Rendus Chim. Academie des sciences*, 2011. Vol. 14, № 10. P. 887–890.
94. Torii Y., Hasegawa K. The Formation and Structure of $\text{Bi}_{1.34}\text{CrNbO}_6$ // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1977. Vol. 50, № 10. P. 2638–2642.
95. Somphon W. et al. Local crystal chemistry, structured diffuse scattering and the dielectric properties of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x)_2(\text{M}^{\text{III}}\text{Nb}^{\text{V}})\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Fe}^{3+}, \text{In}^{3+}$) Bi-pyrochlores // *J. Solid State Chem.* 2006. Vol. 179, № 8. P. 2495–2505.
96. McCauley R.A. Structural characteristics of pyrochlore formation // *J. Appl. Phys.* 1980. Vol. 51, № 1. P. 290–294.

97. Chakoumakos B.C. Systematics of the pyrochlore structure type, ideal $A_2B_2X_6Y$ // *J. Solid State Chem.* 1984. Vol. 53, № 1. P. 120–129.
98. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G. V. Oxide pyrochlores - A review // *Prog. Solid State Chem.* 1983. Vol. 15, № 2. P. 55–143.
99. Brisse F., Knop O. Pyrochlores. III. X-Ray, neutron, infrared, and dielectric studies of $A_2Sn_2O_7$, stannates // *Can. J. Chem.* 1968. Vol. 46. P. 859–873.
100. Knop O. et al. Pyrochlores. IV. Crystallographic and Mossbauer studies of A_2FeSbO_7 pyrochlores // *Can. J. Chem.* 1968. Vol. 46. P. 3829–3832.
101. Montmory M.-C., Bertaut F. Etude de quelques composés de terres rares isotopes du pyrochlore. // *Comptes Rendus Chim.* 1961. Vol. 252. P. 4171–4173.
102. Stanek C.R., Minervini L., Grimes R.W. Nonstoichiometry in $A_2B_2O_7$ Pyrochlores // *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. Vol. 85, № 11. P. 2792–2798.
103. Li Y. et al. Defect formation energies in $A_2B_2O_7$ pyrochlores // *Scr. Mater. Acta Materialia Inc.*, 2015. Vol. 107. P. 18–21.
104. Wakiya N. et al. Formation conditions for a pyrochlore structure with two different cations at the A site // *J. Solid State Chem.* 1992. Vol. 101. P. 71–76.
105. Ramanan A., Gopalakrishnan J., Rao C.N.R. Relative Stabilities of Layered Perovskite and Pyrochlore Structures in Transition Metal Oxides Containing Trivalent Bismuth // *J. Solid State Chem.* 1985. Vol. 60. P. 376–381.
106. Cai L., Arias A.L., Nino J.C. The tolerance factors of the pyrochlore crystal structure // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21, № 11. P. 3611.
107. Mouta R., Silva R.X., Paschoal C.W.A. Tolerance factor for pyrochlores and related structures // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 2013. Vol. 69, № 5. P. 439–445.
108. Sidey V.I., Shteyfan A.Y. Predicting the structures of the ideal ternary oxide pyrochlores: The bond valence model and distance least squares // *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 660. P. 433–436.
109. Liu Y. et al. Displacive disorder and dielectric relaxation in the stoichiometric bismuth-containing pyrochlores, $Bi_2M^{III}NbO_7$ ($M=In$ and Sc) // *J. Solid State Chem.* 2009. Vol. 182, № 10. P. 2748–2755.
110. Levin I. et al. Structural Study of an Unusual Cubic Pyrochlore $Bi_{1.5}Zn_{0.92}Nb_{1.5}O_{6.92}$ // *J. Solid State Chem.* 2002. Vol. 168, № 1. P. 69–75.
111. Liu Y. et al. Raman spectra, photoluminescence and dielectric relaxation in $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ pyrochlore // *Curr. Appl. Phys.* 2011. Vol. 11, № 3. P. S171–S174.
112. Krayzman V., Levin I., Woicik J.C. Local structure of displacively disordered pyrochlore dielectrics // *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19, № 4. P. 932–936.
113. Sellami M. et al. Crystallographic, magnetic and electric studies of a new pyrochlore-like structure $(Bi_{1.56}Co_{0.44})(Sb_{1.48}Co_{0.52})O_7$ compound // *Comptes Rendus Chim.* 2009. Vol. 12. P. 276–283.
114. Tan K.B. et al. Structures and solid solution mechanisms of pyrochlore phases in the systems Bi_2O_3 - ZnO - $(Nb,Ta)_2O_5$ // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 508, № 2. P. 457–462.
115. Nguyen H.B., Liu Y., Withers R.L. The local crystal chemistry and dielectric properties of the cubic pyrochlore phase in the Bi_2O_3 - $M^{2+}O$ - Nb_2O_5 ($M^{2+}=Ni^{2+}$ and Mg^{2+}) systems // *J. Solid State Chem.* 2007. Vol. 180, № 2. P. 549–557.
116. Chon M.P. et al. Synthesis, structural and electrical properties of novel pyrochlores in the Bi_2O_3 - CuO - Ta_2O_5 ternary system // *Ceram. Int.* 2012. Vol. 38, № 5. P. 4253–4261.

117. Gardner J.S., Gingras M.J.P., Greedan J.E. Magnetic pyrochlore oxides // *Rev. Mod. Phys.* 2010. Vol. 82, № 1. P. 53–107.
118. Zou Z.G., Ye J., Arakawa H. Photocatalytic and photophysical properties of a novel series of solids photocatalysts, Bi_2MNbO_7 ($\text{M}=\text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} and In^{3+}) // *Chem. Phys. Lett.* 2001. Vol. 333, № January. P. 57–62.
119. Zou Z.G., Ye J., Arakawa H. Role of R in Bi_2RNbO_7 ($\text{R} = \text{Y}$, Rare Earth): Effect on Band Structure and Photocatalytic Properties // *J. Phys. Chem. B.* 2002. Vol. 106, № 3. P. 517–520.
120. Luan J.-F. et al. Structural, photophysical and photocatalytic properties of Bi_2MTaO_7 ($\text{M} = \text{La}$ and Y) // *J. Mater. Sci.* 2006. Vol. 41, № 23. P. 8001–8012.
121. Wang J., Zou Z.G., Ye J. Surface modification and photocatalytic activity of distorted pyrochlore-type $\text{Bi}_2\text{M}(\text{M}=\text{In}, \text{Ga}$ and $\text{Fe})\text{TaO}_7$ photocatalysts // *J. Phys. Chem. Solids.* 2005. Vol. 66, № 2–4. P. 349–355.
122. Sun J.X. et al. A novel $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ta}_{1.5}\text{O}_7$ photocatalyst: Water splitting properties under visible light and its electronic structures // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2012. Vol. 37, № 17. P. 12960–12966.
123. Naceur B. et al. Synthesis and characterization of $\text{Bi}_{1.56}\text{Sb}_{1.48}\text{Co}_{0.96}\text{O}_7$ pyrochlore sun-light-responsive photocatalyst // *Mater. Res. Bull.* 2016. Vol. 74. P. 491–501.
124. Dong H. et al. Effects of substrate on the crystalline structure and microwave dielectric properties of $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ sol-gel thin films // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 622. P. 79–85.
125. Zhang X. et al. Structures and electric properties of cubic bismuth based pyrochlore thin films grown by pulsed laser deposition // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 614. P. 80–86.
126. Li L. et al. Structures, phase transformations, and dielectric properties of $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$ pyrochlore ceramics as temperature stable LTCC material // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 604. P. 31–35.
127. Tan P.Y. et al. Structural and electrical properties of bismuth magnesium tantalate pyrochlores // *Ceram. Int.* 2012. Vol. 38, № 7. P. 5401–5409.
128. Chalker J.T. Geometrically Frustrated Antiferromagnets: Statistical Mechanics and Dynamics. 2011. P. 3–22.
129. Binder K., Young A.P. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions // *Rev. Mod. Phys.* 1986. Vol. 58, № 4. P. 801–976.
130. Bellier-Castella L. et al. Frustrated order by disorder: The pyrochlore anti-ferromagnet with bond disorder // *Can. J. Phys.* 2001. Vol. 79, № 11–12. P. 1365–1371.
131. Saunders T.E., Chalker J.T. Spin freezing in geometrically frustrated antiferromagnets with weak disorder // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 98, № 15. P. 1–4.
132. Sagi E. et al. Quest for frustration driven distortion in $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ // *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 94, № 23. P. 1–4.
133. Villain J. Insulating spin glasses // *Zeitschrift fur Phys. B Condens. Matter Quanta.* 1979. Vol. 33, № 1. P. 31–42.
134. Shender E.F. et al. Kagomé antiferromagnet with defects: Satisfaction, frustration, and spin folding in a random spin system // *Phys. Rev. Lett.* 1993. Vol. 70, № 24. P. 3812–3815.
135. Whitaker M.J., Greaves C. Magnetic ordering in the pyrochlore $\text{Ho}_2\text{CrSbO}_7$ determined from neutron diffraction, and the magnetic properties of other $\text{RE}_2\text{CrSbO}_7$ phases ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$) // *J. Solid State Chem.* 2014. Vol. 215. P. 171–175.
136. Pavlov R.S. et al. New Red-Shade Ceramic Pigments Based on $\text{Y}_2\text{Sn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{7-\delta}$ Pyrochlore

Solid Solutions // J. Am. Ceram. Soc. 2004. Vol. 85, № 5. P. 1197–1202.

137. Zhou H.D. et al. Unconventional spin glass behavior in the cubic pyrochlore $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ // J. Phys. Condens. Matter. 2008. Vol. 20, № 32. P. 325201.

138. Kwei G.H. et al. Single valence and structural order in the colossal-magneto-resistant pyrochlore $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55, № 2. P. 688–691.

139. Rosenfeld H.D., Subramanian M.A. X-Ray Absorption Spectroscopic Evidence for the Absence of $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ Double Exchange in the CMR Pyrochlore $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ // J. Solid State Chem. 1996. Vol. 125, № 2. P. 278–280.

140. Alonso J.A. et al. Enhancement of ferromagnetic coupling in Sb-substituted $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ pyrochlores // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60, № 22. P. 24–27.

141. Subramanian M.A. et al. Colossal Magnetoresistance Without $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ Double Exchange in the Stoichiometric Pyrochlore $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ // Science. 1996. Vol. 273, № 5271. P. 81–84.

142. Alonso J. et al. Room Temperature Magnetoresistance and Cluster-Glass Behavior in the $\text{Tl}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.5$) Pyrochlore Series // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82, № 1. P. 189–192.

143. Sirotinkin V.P., Bush A.A. Preparation and Dielectric Properties of $\text{Bi}_{1.5}\text{MNb}_{1.5}\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}$) Pyrochlore Oxides // Inorg. Mater. 2003. Vol. 39, № 9. P. 974–977.

144. Edwards S.F., Anderson P.W. Theory of spin glasses // J. Phys. F Met. Phys. 1975. Vol. 5. P. 965–974.

145. Fisher D.S., Huse D.A. Absence of many states in realistic spin glasses // J. Phys. A. Math. Gen. 1987. Vol. 20, № 15. P. 1005–1010.

146. Huse D.A., Fisher D.S. Pure states in spin glasses // J. Phys. A Math. 1987. Vol. 20. P. 997–1003.

147. Zanetti S.M., Silva S.A., Thim G.P. A chemical route for the synthesis of cubic bismuth zinc niobate pyrochlore nanopowders // J. Solid State Chem. 2004. Vol. 177, № 12. P. 4546–4551.

148. Silva S.A., Zanetti S.M. Bismuth zinc niobate pyrochlore $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ from a polymeric urea-containing precursor // Mater. Chem. Phys. 2005. Vol. 93, № 2–3. P. 521–525.

149. Silva S.A., Zanetti S.M. Processing of $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ ceramics for LTCC applications: Comparison of synthesis and sintering methods // Ceram. Int. 2009. Vol. 35, № 7. P. 2755–2759.

150. Weihong L. et al. $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ cubic pyrochlore ceramics prepared by aqueous solution-gel method // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2009. Vol. 52, № 1. P. 153–157.

151. Singh S., Mondal A.K., Krupanidhi S.B. Fabrication and Characterization of Crystalline Cubic Bismuth Zinc Niobate Pyrochlore ($\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$) Nanoparticles Derived by Sol–Gel // Adv. Sci. Lett. 2009. Vol. 2. P. 356–359.

152. Perenlei G., Talbot P.C., Martens W.N. Sol-Gel Synthesis and Characterization of Cubic Bismuth Zinc Niobium Oxide Nanopowders // J. Nanomater. 2014. Vol. 2014. P. 1–6.

153. Wei W. et al. Mechanism of dielectric nonlinear characteristics in bismuth-based cubic pyrochlores // Ceram. Int. Elsevier, 2014. Vol. 40, № 9 PART A. P. 13841–13845.

154. Dong H.L. et al. Crystal structures, phase stability, and dielectric properties of $(1-x)\text{Bi}_{3/2}\text{MgNb}_{3/2}\text{O}_7-x\text{Bi}_2\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$ ceramics // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 615. P. 433–439.

155. Dong H. et al. Preparation and characterization of highly (222)-oriented bismuth magnesium niobate thin film by sol-gel method // Mater. Lett. 2016. Vol. 181. P. 253–256.

156. Ning P. et al. Enhanced tunability of $\text{Bi}_{3/2}\text{MNb}_{3/2}\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ni}$) thin films // Mater. Lett. 2012. Vol. 87. P. 5–8.

157. Wang H. et al. Bismuth zinc niobate ($\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$) ceramics derived from metallo-organic decomposition precursor solution // *Solid State Commun.* 2004. Vol. 132, № 7. P. 481–486.
158. Roper-Vega J.L. et al. Photophysical and photocatalytic properties of $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ (M=Al, In, Ga, Fe) thin films prepared by dip-coating // *Mater. Sci. Eng. B.* 2010. Vol. 174, № 1998. P. 196–199.
159. Rosas-Barrera K.L. et al. Photocatalytic degradation of methyl orange using $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ (M=Al, Fe, Ga, In) semiconductor films on stainless steel // *Catal. Today.* 2011. Vol. 166, № 1. P. 135–139.
160. Rosas-Barrera K.L. et al. Photoelectrolytic hydrogen production using $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ (M=Al, Ga) semiconductor film electrodes prepared by dip-coating // *Mater. Sci. Eng. B.* 2011. Vol. 176, № 17. P. 1359–1363.
161. Bencina M. et al. Intensive visible-light photoactivity of Bi- and Fe-containing pyrochlore nanoparticles. // *Nanoscale.* 2014. Vol. 6, № 2. P. 745–748.
162. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features // *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* 2014. Vol. 229, № 5. P. 345–352.
163. Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *J. Synchrotron Radiat.* 2005. Vol. 12, № 4. P. 537–541.
164. Buyanov R.A., Krivoruchko O.P. Preparation of oxide catalysts: From the studies of the mechanisms of synthesis and crystallization towards control of properties // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1987. Vol. 35, № 1–2. P. 293–302.
165. Penn R.L., Banfield J.F. Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals // *Science.* 1998. Vol. 281, № 5379. P. 969–971.
166. Ivanov V.K. et al. Oriented attachment of particles: 100 years of investigations of non-classical crystal growth // *Russ. Chem. Rev.* 2014. Vol. 83, № 12. P. 1204–1222.
167. Zhou Q. et al. Diffraction and spectroscopic study of pyrochlores $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$ // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 589. P. 425–430.
168. Sleight A.W., Bouchard R.J. A New Cubic KSbO_3 Derivative Structure with Interpenetrating Networks. Crystal Structure of $\text{Bi}_3\text{GaSb}_2\text{O}_{11}$ // *Inorg. Chem.* 1973. Vol. 12, № 10. P. 2314–2316.
169. Ismunandar B., Kennedy B.J., Hunter B. a. Structural and Surface Properties of $\text{Bi}_3(\text{MSb}_2)\text{O}_{11}$ (M= Al, Ga) // *J. Solid State Chem.* 1996. Vol. 127, № 2. P. 178–185.
170. Krivovichev S. V., Filatov S.K. Metal arrays in structural units based on anion-centered metal tetrahedra // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. International Union of Crystallography*, 1999. Vol. 55, № 5. P. 664–676.
171. Ismunandar B., Kennedy B.J., Hunter B.A. Observations on pyrochlore oxide structures // *Mater. Res. Bull.* 1999. Vol. 34, № 8. P. 1263–1274.
172. Teixeira Z. et al. Preparation and characterization of powders and thin films of $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ and $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ pyrochlore oxides // *Mater. Chem. Phys.* 2010. Vol. 124, № 1. P. 552–557.
173. Garza-Tovar L.L. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue on $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ (M = Al, Fe, In, Sm) sol-gel catalysts // *J. Mol. Catal. a-Chemical.* 2006. Vol. 247, № 1–2. P. 283–290.
174. Gupta H.C. et al. Lattice dynamic investigation of the zone center wavenumbers of the cubic $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlores // *J. Raman Spectrosc.* 2001. Vol. 32, № 1. P. 41–44.
175. Arenas D.J. et al. Raman study of phonon modes in bismuth pyrochlores // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2010. Vol. 82, № 21. P. 1–8.
176. Chen M., Tanner D.B., Nino J.C. Infrared study of the phonon modes in bismuth pyrochlores // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 72, № 5. P. 54303.

177. Burkov V.I. et al. Laser Raman Spectroscopy of Crystals with the Structure of Sillenite // J. Russ. Laser Res. 2001. Vol. 22, № 3. P. 243–267.
178. Egorysheva A.V. et al. Raman scattering in monocrystal $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ // Phys. Solid State. 2001. Vol. 43, № 9. P. 1655–1658.
179. Wang Q., Wang H., Yao X. Structure, dielectric and optical properties of $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5-x}\text{Ta}_x\text{O}_7$ cubic pyrochlores // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101, № 10. P. 104116.
180. Nalbandyan V.B. et al. New Phase of MnSb_2O_6 Prepared by Ion Exchange: Structural, Magnetic, and Thermodynamic Properties // Inorg. Chem. 2015. Vol. 54, № 4. P. 1705–1711.
181. Wang B., Chen S.C., Greenblatt M. The Crystal Structure and Ionic Conductivity of the Ilmenite Polymorph of NaSbO_3 // J. Solid State Chem. 1994. Vol. 108, № 1. P. 184–188.
182. Ramesha K. et al. Synthesis of new $(\text{Bi,La})_3\text{MSb}_2\text{O}_{11}$ phases ($\text{M} = \text{Cr, Mn, Fe}$) with KSbO_3 - type structure and their magnetic and photocatalytic properties // Bull. Mater. Sci. Indian Acad. Sci. 2011. Vol. 34, № 2. P. 271–277.
183. Babu G.S., Bedanta S., Valant M. Evidence of the spin glass state in $(\text{Bi}_{1.88}\text{Fe}_{0.12})(\text{Fe}_{1.42}\text{Te}_{0.58})\text{O}_{6.87}$ pyrochlore // Solid State Commun. 2013. Vol. 158. P. 51–53.
184. Clark L. et al. Oxygen miscibility gap and spin glass formation in the pyrochlore $\text{Lu}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ // J. Solid State Chem. 2013. Vol. 203. P. 199–203.
185. Jonason K. et al. Memory and Chaos Effects in Spin Glasses // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 81, № 15. P. 3243–3246.
186. Andreanov A. et al. Spin-glass transition in geometrically frustrated antiferromagnets with weak disorder // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2010. Vol. 81, № 1. P. 1–10.
187. Chatterjee R. Crystalline field theory of Ni^{2+} complexes // Can. J. Phys. 1967. Vol. 45, № 6. P. 2121–2131.
188. Bain G.A., Berry J.F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants // J. Chem. Educ. 2008. Vol. 85, № 4. P. 532.
189. Mydosh J.A. Disordered magnetism and spin glasses // J. Magn. Magn. Mater. 1996. Vol. 157–158. P. 606–610.
190. Chen W.R. et al. Re-entrant spin glass behavior in Mn-rich YMnO_3 // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 87, № 4. P. 1–4.
191. Ramirez A.P. Strongly Geometrically Frustrated Magnets // Annu. Rev. Mater. Sci. 1994. Vol. 24, № 1. P. 453–480.
192. Dey K., Majumdar S., Giri S. Ferroelectricity in spiral short-range-ordered magnetic state of spinel MnCr_2O_4 : Significance of topological frustration and magnetoelastic coupling // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2014. Vol. 90, № 18. P. 2–7.