

УДК 541.124

О ПРЕДЕЛЬНОЙ ТОЛЩИНЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО БЛОКА В ФАЗАХ АУРИВИЛЛИУСА В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Н. А. Ломанова¹, В. В. Гусаров^{1,2}

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

natus@hotbox.ru, victor.v.gusarov@gmail.com

PACS 61.66.Fn

Проведен анализ устойчивости фаз Ауривиллиуса в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Определены структурные и физико-химические параметры, позволяющие рассчитать предельные значения длины гомологического ряда соединений $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$. Показано, что максимальная толщина перовскитоподобного блока данных соединений составляет ~ 3.7 нм.

Ключевые слова: оксиды, соединения со слоистой структурой, фазы Ауривиллиуса, перовскитоподобные нанослои.

1. Введение

Перовскитоподобные соединения в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обладают перспективными для широкого практического применения каталитическими, полупроводниковыми, сегнетоэлектрическими, магнитными свойствами [1–7]. Это определяет большой интерес исследователей к соединениям на основе рассматриваемой системы.

В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ реализуется гомологический ряд соединений с общей формулой $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ [8–10], обладающих слоистой перовскитоподобной структурой типа фаз Ауривиллиуса. Строение таких соединений может рассматриваться как композиция сросшихся флюоритоподобных слоев $\{(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}\}_\infty$ и перовскитоподобных блоков $\{(A_{n-1}B_nO_{3n+1})^{2-}\}_\infty$ (рис. 1). В перовскитоподобных блоках большие катионы А, такие, например, как Na, K, Ca, Sr, Ba, Tl, Pb, Bi, Ln (Ln-редкоземельный элемент), являются восьми-двенадцати-координированными ионами кислорода, а катионы В, такие как Ti, V, Cr, Mn, Fe, Nb, Ta, Ru, Ir и т.д. занимают две различные октаэдрические структурные позиции (рис. 1). В приведенных формулах соединений n – число октаэдрических слоев в перовскитоподобном блоке. Величина n может принимать целые или дробные значения. Дробные значения n соответствуют структурам, в которых чередуются перовскитоподобные блоки толщиной $h_i(n_i)$ с различным числом n_i октаэдрических слоев в блоке. Таким образом, в элементарной ячейке соединений $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ чередуются флюоритоподобные слои $\{(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}\}_\infty$, имеющие толщину $f \approx 4.08 \text{ \AA}$ [11] и ширину $a_f = 3.80 \text{ \AA}$ [12], и перовскитоподобные блоки $\{(\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+1})^{2-}\}_\infty$ со средней толщиной $h(n) = \sum_{i=1}^k v_i \cdot n_i$ (v_i – число перовскитоподобных блоков, включающих n_i октаэдрических слоев, k – число перовскитоподобных блоков различной толщины в фазе Ауривиллиуса), зависящей от числа

октаэдрических слоев в перовскитоподобном блоке $n = \sum_{i=1}^k v_i \cdot n_i / \sum_{i=1}^k v_i$ (рис. 1). В [12] было предложено эмпирическое соотношение, определяющее параметр a_p для идеализированного перовскитоподобного блока $\{(A_2B_3O_{12})^{2-}\}$

$$a_p = 1.33r_B + 0.60r_A + 2.36 \text{ \AA},$$

где r_B — ионный радиус октаэдрически координированного катиона В, r_A — ионный радиус 8-координированного катиона А, значения ионных радиусов здесь и далее принимаются по системе ионных радиусов Шэннона и Прюита [13].

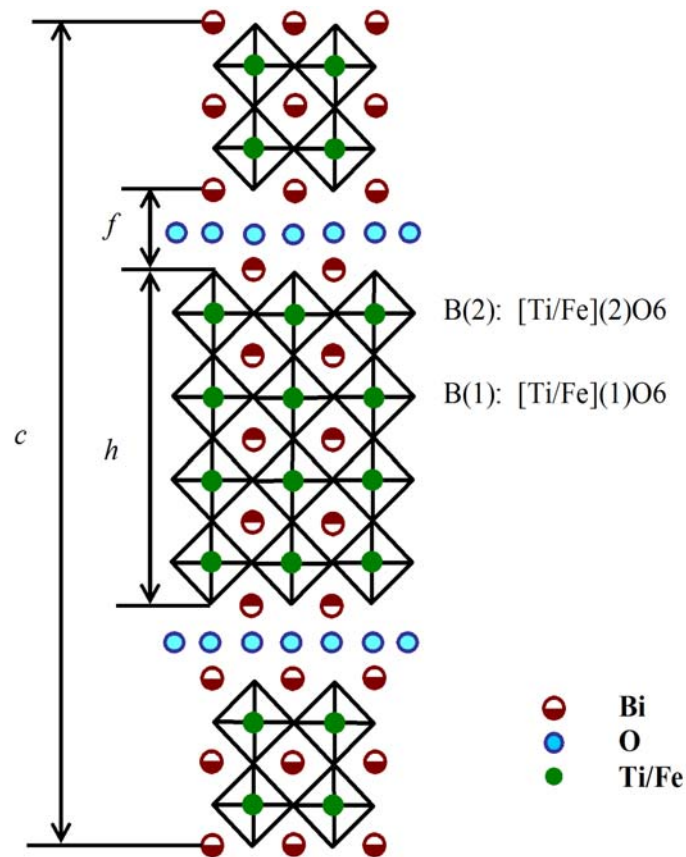


Рис. 1. Структура соединения $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$

Сравнение значений параметров a_p и a_f было использовано в работах [14–16] для прогноза возможности существования соединения со структурой фазы Ауривиллиуса определенной состава. При этом в работах [15, 16] учитывались изменения в значениях параметров, связанные с образованием твердых растворов и перераспределением катионов A^{m+} и Bi^{3+} по структурно неэквивалентным позициям в слое с флюоритовой структурой и перовскитоподобном блоке. В подходе, базирующемся на сравнении значений a_f и a_p , для анализа устойчивости фаз Ауривиллиуса в зависимости от их состава отсутствует возможность прямого учета толщины перовскитоподобного слоя. Это значительно ограничивает прогностическую ценность данного метода.

В работе [17] для прогноза устойчивости фаз Ауривиллиуса использовался подход, базирующийся на анализе значений фактора толерантности перовскитовой структуры.

Результатом этого анализа явился вывод о независимости устойчивости соединений гомологического ряда $\text{Vi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ от толщины их перовскитоподобного блока. Вместе с тем, многочисленные экспериментальные исследования показывают, что для этих соединений существует предельное значение n , при превышении которого фазы Ауривиллиуса теряют устойчивость.

В работе [18] в качестве критического параметра, определяющего предельное значение n для соединений гомологического ряда $\text{Vi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$, было использовано различие в площади поверхности грани (001) элементарной ячейки данного соединения и площади поверхности соответствующей грани перовскитоподобного слоя ViFeO_3 . Таким образом, было показано, что предельными для данного гомологического ряда соединений будут значения $n = 12-13$ [18], что отвечает толщине перовскитоподобного блока $h \approx 5$ нм. Вместе с тем, многочисленные экспериментальные результаты показывают, что n , как правило, не превышает значений $n = 8-9$ ($h = 3-4$ нм) [17-20]. Такое различие между прогнозом и реальным предельным значением n гомологического ряда $\text{Vi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ свидетельствует о необходимости учета дополнительных структурных и физико-химических факторов, влияющих на устойчивость фаз Ауривиллиуса.

Таким образом, актуальным является анализ влияния физико-химических и структурных параметров на устойчивость фаз Ауривиллиуса. Особенный интерес представляет определение зависимости устойчивости слоистых перовскитоподобных соединений от толщины перовскитоподобного блока, достигающей в ряде случаев значений в несколько нанометров. Подобные соединения, как было показано в [21], при предельных значениях толщины перовскитоподобного блока находятся в состоянии, близком к безразличному равновесию и могут рассматриваться как наноструктуры, переходные от химического соединения к гетерогенной системе.

2. Экспериментальная часть

Образцы приготавливали методом твердофазного синтеза из оксида висмута квалификации «ч», оксида железа (III) квалификации «чда» и оксида титана (IV) квалификации «ОСЧ». Указанные оксиды брались в соответствии со стехиометрией $\text{Vi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$, где $n = 3, 3.17, 3.25, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5, 7, 7.5, 8, 9, 10$ и стехиометрией ViFeO_3 .

Исходные вещества измельчали и смешивали в вибрмельнице из халцедона с халцедоновым мелющим шарообразным телом. После помола образцы прессовали в виде таблеток и обжигали. Обжиг проводили на воздухе в температурном диапазоне 600-900 °С с пошаговым повышением температуры. После каждого шага обжига образцы измельчали в вибрмельнице, прессовали и обжигали при более высокой температуре. Подробно методика синтеза фаз Ауривиллиуса $\text{Vi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ и перовскитоподобного ViFeO_3 описана в работах [19, 22].

Фазовое состояние образцов определяли методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Кроме этого, фазовое состояние образцов и элементный состав фаз определяли по данным сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа. Использовали сканирующий электронный микроскоп CamScan MV2300 с микронзондовой приставкой Oxford Link.

3. Результаты и их обсуждение

Данные рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа образцов синтезированных соединений $\text{Vi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ ($n = 3, 3.17, 3.25, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5, 7, 7.5, 8, 9$) и ViFeO_3 показали, что они с высокой

степенью точности могут рассматриваться как однофазные и соответствующие заданной стехиометрии.

Соединения гомологического ряда $\text{Vi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ с $n > 9$ получить методом твердофазного синтеза не удалось. На дифрактограммах соответствующих образцов присутствовали дифракционные максимумы, принадлежащие различным фазам.

Для анализа структурных изменений, происходящих в перовскитоподобном блоке в зависимости от числа перовскитоподобных слоев в нем, построена зависимость средней толщины этого слоя $h_P = h/n = (c/2 - f)/n$ (параметры h , c , n , f описаны во введении и приведены на рис. 1). График кривой $h_P(n)$ приведен на рис. 2. Анализ характера зависимости средней толщины перовскитоподобного слоя от числа слоев в блоке показывает, что, начиная с $n = 5$, значения h_P становятся приблизительно равными соответствующему структурному параметру для перовскитоподобного ViFeO_3 . Вместе с тем, фазы Ауривиллиуса состава $\text{Vi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ синтезированы для значений n из более широкого интервала $3 \leq n \leq 9$, т. е. близость величины h_P к соответствующему параметру структуры ViFeO_3 нельзя рассматривать как условие потери устойчивости для фаз Ауривиллиуса. Однако, при $n > 5$ наблюдается резкое уменьшение термической устойчивости соединений, причем сближаются значения температур солидуса и ликвидуса [23]. Последнее обстоятельство свидетельствует, как было показано в [23], о приближении системы к состоянию, близкому к безразличному равновесию.

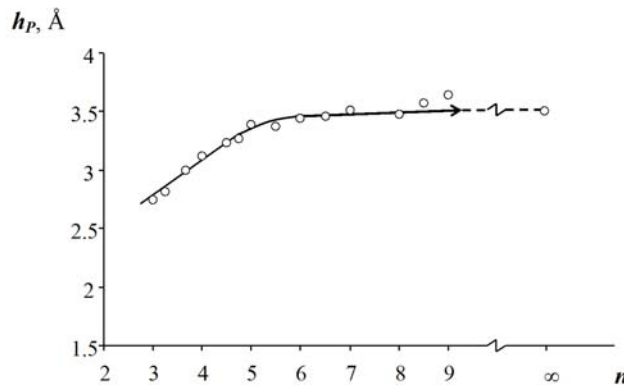


РИС. 2. Зависимости средней толщины слоя перовскитоподобного блока h_P (Å) от числа слоев n

Для определения влияния размерных параметров структуры соединений $\text{Vi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ на их устойчивость представляет интерес анализ зависимости величины $A = (a_P - a_f)/a_f$ и фактора толерантности t перовскитоподобного блока от числа слоев в перовскитоподобном блоке (n). При расчете этих зависимостей необходимо учитывать перераспределение ионов железа Fe^{3+} и титана Ti^{4+} между подрешетками В(1) и В(2) (см. рис. 1). Соответствующие расчеты могут проводиться как для случаев чисто статистического распределения ионов по позициям В(1) и В(2), которое можно принять на основании результатов работ [24, 25], так и для предпочтительного замещения ионами железа и титана определенных позиций, подтверждающегося данными мессбауэровской спектроскопии работ [20, 26].

Зависимости распределения ионов железа по позициям В(1) и В(2) — α , а также значений изомерного сдвига ^{57}Fe (δ), расположенного в различных структурно-неэквивалентных позициях от числа слоев в перовскитоподобном блоке (n) соединений $\text{Vi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$, построенные по данным работ [20, 26] приведены на рис. 3 и 4.

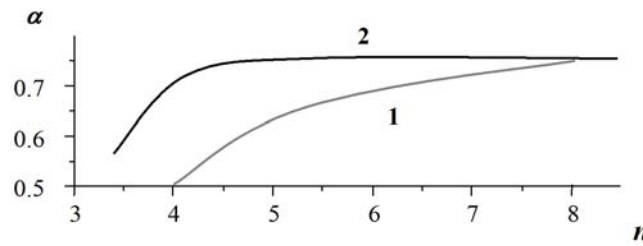


Рис. 3. Распределение α ионов железа между позициями В(1) и В(2) для случаев: 1 — статистическое распределение ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} по позициям В(1) и В(2); 2 — частично упорядоченное распределение ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} по позициям В(1) и В(2)

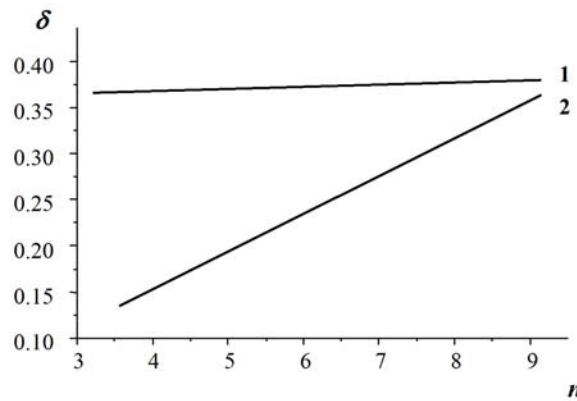


Рис. 4. Зависимость изомерного сдвига ионов железа δ (мм/с) в позициях В(1) и В(2) от числа n — кривые 1 и 2 соответственно

Для анализа устойчивости соединений $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ были построены зависимости $A = A(n)$. При этом при расчете величины A принимались структурные параметры внешних слоев перовскитоподобного блока В(2), находящихся в контакте с флюоритоподобным слоем $\{(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}\}_\infty$ (см. рис. 1). Средние значения радиусов катионов в позициях В(1) и В(2) рассчитывались в предположении выполнения закона аддитивности. Радиусы ионов Ti^{4+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , O^{2-} при соответствующих значениях координационного числа были взяты из работы [13].

Расчет величины $t(n)$ осуществлялся для внутренних, предположительно, наименее искаженных слоев перовскитоподобного блока, т. е. на основании следующего выражения:

$$t = \frac{r_{\text{Bi}^{3+}(\text{XII})} + r_{\text{O}^{2-}(\text{VI})}}{\sqrt{2} \cdot (r_{(\text{Ti}^{4+}, \text{Fe}^{3+}; \text{B}(1))} + r_{\text{O}^{2-}(\text{VI})})},$$

где $r_{\text{Bi}^{3+}(\text{XII})}$ — ионный радиус Bi^{3+} в 12-координированном окружении; $r_{\text{O}^{2-}(\text{VI})}$ — радиус октаэдрически координированного иона кислорода; $r_{(\text{Ti}^{4+}, \text{Fe}^{3+}; \text{B}(1))}$ — средний ионный радиус октаэдрически окруженного кислородом катиона в позиции В(1), рассчитанный по соотношению аддитивности с учетом заселенности позиции В(1).

График зависимости фактора толерантности $t = t(n)$, приведенный на рис. 5, показывает, что как для статистического распределения ионов по слоям В(1) и В(2), так и для частично упорядоченного распределения ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} между внешними и внутренними слоями перовскитоподобного блока значение t меняется слабо, оставаясь в пределах

$0.915 > t > 0.902$ для $3 < n < 10$, соответственно, т. е. в пределах устойчивости структуры перовскита [27]. При этом значения t перовскитоподобного блока фаз Ауривиллиуса оказываются ближе к значению $t=1$, соответствующему идеальной перовскитовой структуре, чем значение фактора толерантности BiFeO_3 (см. рис. 5).

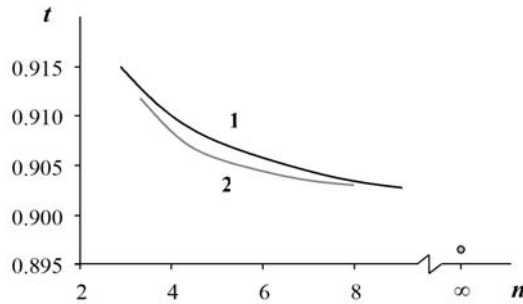


РИС. 5. Зависимость фактора толерантности t перовскитоподобного блока фаз Ауривиллиуса от числа n : 1 — статистическое распределение ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} по позициям В(1) и В(2); 2 — частично упорядоченное распределение ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} по позициям В(1) и В(2)

Следует отметить, что упорядочение в распределении Fe^{3+} и Ti^{4+} между слоями В(2) и В(1), состоящее в увеличении доли Fe^{3+} в слоях В(1) по сравнению со статистическим распределением катионов (см. рис. 3), приводит к небольшому уменьшению фактора толерантности, т. е. к относительному понижению устойчивости структуры перовскита. Таким образом, фактор толерантности перовскитоподобного блока фаз Ауривиллиуса нельзя считать характеристикой, определяющей предельное значение длины гомологического ряда соединений $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$, как было предложено в [17].

Зависимость $A = A(n)$ показывающая степень размерного несоответствия между перовскитоподобным и флюоритоподобным слоями, как функция числа слоев в перовскитоподобном блоке n , приведена на рис. 6. Представленные на рис. 6 результаты свидетельствуют об увеличении степени размерного несоответствия между флюоритоподобным и перовскитоподобным слоями с увеличением длины гомологического ряда соединений $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$. При этом для варианта неупорядоченного распределения ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} в позициях В(1) и В(2) степень несоответствия $A(n)$ больше, чем для частично упорядоченного распределения (см. рис. 6). Таким образом, достижение величины A некоторого предельного значения может быть критерием для определения предельных членов гомологических рядов соединений со структурой фаз Ауривиллиуса. Для $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ значение $A_{\text{пред}} \approx 0.09$ (9%) соответствует значению $n \approx 9$, являющемуся, как показывают многочисленные исследования, предельным членом гомологического ряда рассматриваемых соединений. Вместе с тем, следует отметить, что для оксидных структур, в том числе планарных, характерны несколько большие значения степени их размерного несоответствия, обеспечивающее устойчивое существование композиции слоев, достигающие, как правило, 10–15%.

Следует обратить внимание на один фактор, который, по-видимому, в значительной степени может влиять на устойчивость фаз Ауривиллиуса. Данный фактор определяется ненулевыми значениями заряда слоев $\{(A_{n-1}B_nO_{3n+1})^{2-}\}_\infty$ и $\{(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}\}_\infty$, составляющих структуру фаз Ауривиллиуса. В зависимости от значений электроотрицательности ионов, формирующих перовскитоподобный блок и характера перераспределения ионов по

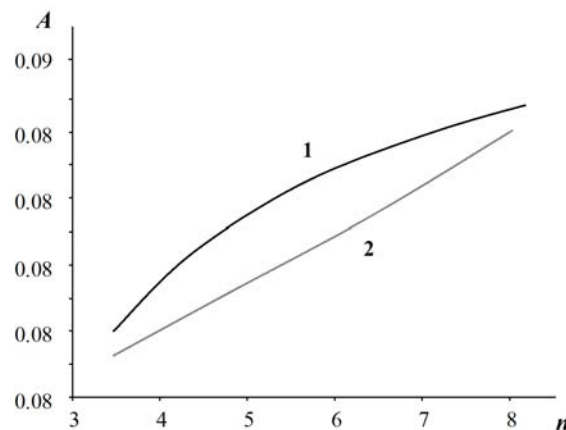


РИС. 6. Зависимость степени структурного подобия A между флюоритоподобными и перовскитоподобными слоями фаз Ауривиллиуса от числа n : 1 — статистическое распределение ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} по позициям В(1) и В(2); 2 — частично упорядоченное распределение ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} по позициям В(1) и В(2)

структурно-неэквивалентным позициям В(1) и В(2), эффективный заряд перовскитоподобного блока может быть по разному распределен в пространстве и, следовательно, в разной степени будет обеспечивать связь между перовскитоподобным и флюоритоподобным слоями.

Анализ зависимостей величин изомерных сдвигов для ионов железа, расположенных в позициях В(1) и В(2) от числа n , приведенных на рис. 4, показывает, что значения изомерных сдвигов железа, локализованного в позициях В(1) и В(2) характерны для ионов Fe^{3+} [28], но в позиции В(2) эффективный заряд ионов железа больше, чем в позициях В(1), так как значения изомерного сдвига для ионов железа в позиции В(1) [28]. С увеличением n значение эффективных зарядов ионов железа сближаются и при $n = 9$ становятся практически одинаковыми. Следует отметить, что при этом распределение ионов железа по позициям В(1) и В(2) становятся близким к неупорядоченному (см. рис. 3).

Проведенный анализ показывает, что наряду со структурными факторами на устойчивости фаз Ауривиллиуса может сказываться такой физико-химический параметр как электроотрицательность ионов, определяющая величину их эффективных зарядов, так как выравнивание значений эффективных зарядов ионов в позициях В(1) и В(2) способствует статистическому перераспределению ионов между внутренними и внешними слоями перовскитоподобного блока, а, следовательно, приводит к ослаблению связи между флюоритоподобным слоем и перовскитоподобным блоком в фазах Ауривиллиуса.

4. Заключение

Изучение особенностей строения слоистых перовскитоподобных соединений $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ показало наличие резких структурных изменений при увеличении толщины перовскитоподобного слоя на основе BiFeO_3 до ~ 2 нм ($n \approx 5$). Данные изменения коррелирует с уменьшением термической устойчивости фаз Ауривиллиуса и приближением системы к состоянию, близкому к безразличному равновесию.

При увеличении толщины перовскитоподобного блока до ~ 3.7 нм ($n \approx 9$) фазы Ауривиллиуса становятся неустойчивыми. Это коррелирует с выравниванием значений эффективных зарядов октаэдрически окруженных ионов в двух структурно-неэквивалентных

позициях перовскитоподобного блока. Неустойчивость фаз Ауривиллиуса коррелирует также с уменьшением упорядоченности в распределении ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} до полностью разупорядоченного их распределения при $n \approx 9$ между внутренними и внешними слоями перовскитоподобного блока и приближением значения параметра h_p к соответствующему параметру соединения BiFeO_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы», ГК № 16.516.11.6073) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00889-а).

Литература

- [1] Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И. Новая группа сегнетоэлектриков (со слоистой структурой), I // Физика твердого тела. — 1959. — 1(1). — С. 169–170.
- [2] Scott J. F. Nanoferroelectrics: statics and dynamics // J. Phys.: Condens. Matter. — 2006. — V. 18. — P. 361–386.
- [3] Rao C.N.R., Raveau B. Transition metal oxides: structure, properties and synthesis of ceramic oxides. — New York: Wiley-VCH, 1998. — P. 74–75.
- [4] Isupov V.A. Curie temperatures of $A_{m-1}\text{Bi}_2\text{M}_m\text{O}_{3m+3}$ layered ferroelectrics // Neorg. Mater. — 1997. — 33(9). — P. 1106–1110.
- [5] Srinivas A., Mahesh Kumar M., Suryanarayana S.V., Bhimasankaram T. Investigation of dielectric and magnetic nature of $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ // Mater. Res. Bull. — 1999. — 34(6). — P. 989–996.
- [6] Srinivas A., Kima Dong-Wan, Honga Kug Sun, Suryanarayana S.V. Study of magnetic and magnetoelectric measurements in bismuth iron titanate ceramic- $\text{Bi}_8\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$ // Mater. Res. Bull. — 2004. — V. 39. — P. 55–61.
- [7] Jang J.S., Yoon S.S., Borse P.H. et al. Synthesis and characterization of aurivillius phase $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ layered perovskite for visible light photocatalysis // J. Cer. Soc. of Japan. — 2009. — 117(11). — P. 1268–1272.
- [8] Aurivillius B. Mixed bismuth oxides with layer lattices, I // Ark. Kemi. — 1949. — 1(1). — P. 463–471.
- [9] Aurivillius B. Mixed bismuth oxides with layer lattices, II // Ark. Kemi. — 1949. — 1(1). — P. 499–512.
- [10] Aurivillius B. Mixed bismuth oxides with layer lattices, III // Ark. Kemi. — 1950. — 1(2). — P. 519–528.
- [11] Ломанова Н.А., Морозов М.И., Уголков В.Л., Гусаров В.В. Свойства фаз Ауривиллиуса в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 // Неорган. матер. — 2006. — 42(2). — С. 189–195.
- [12] Newnham R.E., Wolfe R.W., Dorrain J.F. // Mater. Res. Bull. — 1971. — 6. — P. 1029.
- [13] Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // Acta crystallogr. B. — 1969. — V. 25, No. 6. — P. 928–929.
- [14] Lundberg M., Hutchison L. J., Smith D. The structure of $\text{Bi}_{15}\text{Ti}_9\text{Fe}_{11}\text{O}_{57}$ and related compounds derived by high-resolution electron microscopy // J. Sol. St. Chem. — 1989. — 80. — P. 178–188.
- [15] Hyatt N. C., Hriljac J. A., Comyn T. P. Cation disorder in $\text{Bi}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Aurivillius phases (Ln=La, Pr, Nd and Sm) // Mater. Res. Bull. — 2003. — 38. — P. 837–846.
- [16] Hervoche C.H., Lightfoot P. A variable-temperature powder neutron diffraction study of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // Chem. Mater. — 1999. — 11. — P. 3359.
- [17] Исмаилзаде И.Г., Нестеренко В.И., Миришли Ф.А., Рустамов П.Г. Рентгенографическое исследование системы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 // Кристаллография. — 1967. — 12(3). — С. 468–473.
- [18] Ломанова Н.А., Морозов М.И., Уголков В.Л., Гусаров В.В. Свойства фаз Ауривиллиуса в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 // Неорган. матер. — 2006. — 42(2). — С. 189–195.
- [19] Морозов М.И., Гусаров В.В. Синтез соединений типа $A_{m-1}\text{Bi}_2\text{M}_m\text{O}_{3m+3}$ в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 // Неорган. матер. — 2002. — 38(7). — С. 867–874.
- [20] Jartych E., Mazurek M., Lisinska-Czekaj A., Czekaj D. Hyperfine interactions in some Aurivillius $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ compounds // J. Magnetism and Magnetic Mater. — 2010. — No. 322. — P. 51–55.
- [21] Гусаров В.В. Слоистые соединения и слоистые гетероаналоги // Тез. докл. XV Междунар. конф. по химической термодинамике в России, Москва, 2005. — С. 26.
- [22] Морозов М.И., Ломанова Н.А., Гусаров В.В. Особенности образования BiFeO_3 в смеси оксидов висмута и железа (III) // Журн. общей химии. — 2003. — 73(11). — С. 1772–1776.
- [23] Ломанова Н.А., Гусаров В.В. Фазовые состояния в разрезе BiFeO_3 – $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ системы Bi_2O_3 – TiO_2 – Fe_2O_3 // Журн. неорган. химии. — 2010. — 55(10). — С. 1634–1638.

- [24] Krzhizhanovskaya M., Filatov S., Gusarov V., Paufler P., Bubnova R., Morozov M., Meyer D.C. Aurivillius phases in the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BiFeO_3 system: thermal behaviour and crystal structure // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 2005. — 631. — P. 1603–1608.
- [25] Hervoches C.H., Snedden A., Riggs R. et al. Structural behavior of the four-layer Aurivillius-phase ferroelectrics $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ and $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ // *J. Solid St. Chem.* — 2002. — 164(2). — P. 280–291.
- [26] Lomanova N.A., Semenov V.G., Panchuk V.V., Gusarov V.V. (in print).
- [27] Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскитоподобные кристаллы. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997. — 216с.
- [28] Химические применения мессбаэровской спектроскопии / Под ред. Гольданского В.И. — М.: Мир, 1970.