

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. Ломанова<sup>1</sup>, В. В. Гусаров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

<sup>2</sup>Санкт-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  $\sim 3.7$  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].

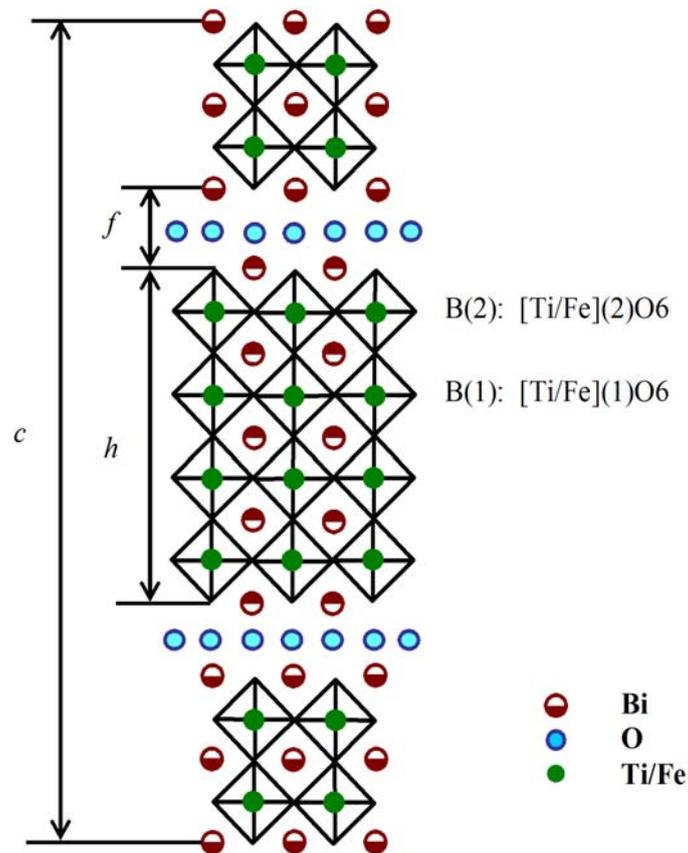


Рис. 1. Структура соединения  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$

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  $\text{Bi}^{3+}$  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  $\text{ViFeO}_3$ . 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  $\text{ViFeO}_3$ .

Исходные вещества измельчали и смешивали в вибромельнице 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 вибромельнице, 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  $\text{ViFeO}_3$  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  $\text{ViFeO}_3$  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  $\text{ViFeO}_3$ . 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  $\text{ViFeO}_3$  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.

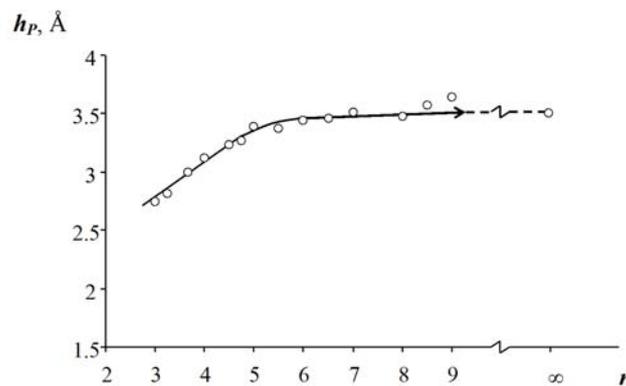


РИС. 2. Зависимости средней толщины слоя перовскитоподобного блока  $h_P$  (Å) от числа слоев  $n$

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  $\text{Fe}^{3+}$  и титана  $\text{Ti}^{4+}$  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) —  $\alpha$ , а также значений изомерного сдвига  $^{57}\text{Fe}$  ( $\delta$ ), 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.

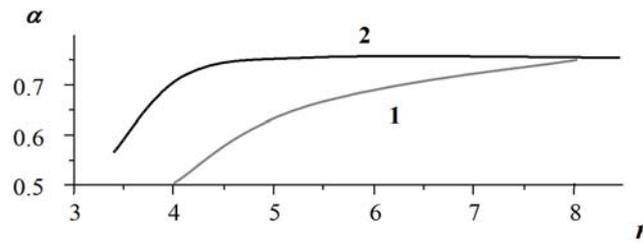


Рис. 3. Распределение  $\alpha$  ионов железа между позициями В(1) и В(2) для случаев: 1 — статистическое распределение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  по позициям В(1) и В(2); 2 — частично упорядоченное распределение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  по позициям В(1) и В(2)

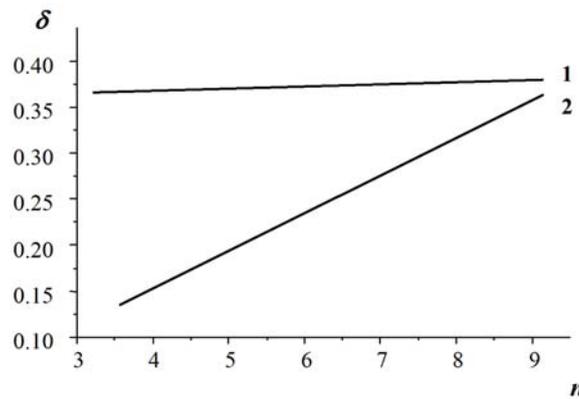


Рис. 4. Зависимость изомерного сдвига ионов железа  $\delta$  (мм/с) в позициях В(1) и В(2) от числа  $n$  — кривые 1 и 2 соответственно

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  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  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  $\text{Bi}^{3+}$  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  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  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  $\text{BiFeO}_3$  (см. рис. 5).

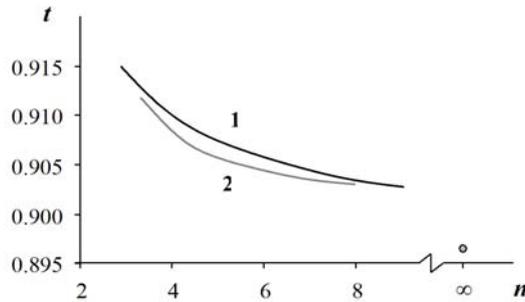


РИС. 5. Зависимость фактора толерантности  $t$  перовскитоподобного блока фаз Ауривиллиуса от числа  $n$ : 1 — статистическое распределение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  по позициям В(1) и В(2); 2 — частично упорядоченное распределение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  по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

Следует отметить, что упорядочение в распределении  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  между слоями В(2) и В(1), состоящее в увеличении доли  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  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

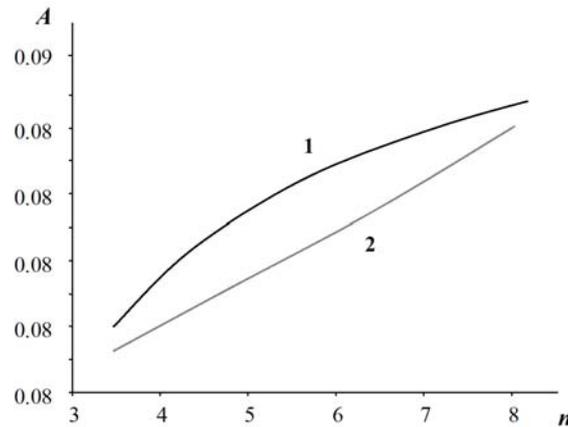


РИС. 6. Зависимость степени структурного подобия  $A$  между флюоритоподобными и перовскитоподобными слоями фаз Ауривиллиуса от числа  $n$ : 1 — статистическое распределение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  по позициям В(1) и В(2); 2 — частично упорядоченное распределение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  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  $\text{Fe}^{3+}$  [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) становится 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  $\text{BiFeO}_3$  до  $\sim 2$  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  $\sim 3.7$  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  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  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  $\text{BiFeO}_3$ .

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  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – $\text{BiFeO}_3$  // 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] Hervoches 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  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – $\text{BiFeO}_3$  // 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  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – $\text{BiFeO}_3$  // 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  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – $\text{BiFeO}_3$  // 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  $\text{BiFeO}_3$  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  $\text{BiFeO}_3$ – $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{TiO}_2$ – $\text{Fe}_2\text{O}_3$  // 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  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BiFeO}_3$  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.