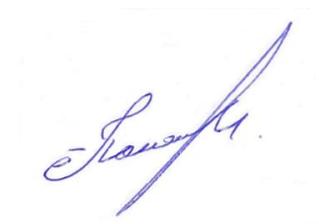


МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*



**Ломакин Макарий Сергеевич**

**Формирование, строение, свойства соединений со структурой пирохлора  
в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  и функциональные материалы на их основе**

1.4.15 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена:

– в лаборатории Новых неорганических материалов Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

– на кафедре Физической химии Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

Научный руководитель: **Проскурина Ольга Венедиктовна**

кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Егорышева Анна Владимировна**

доктор химических наук,

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
РАН, главный научный сотрудник

**Казин Павел Евгеньевич**

доктор химических наук,

Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова, кафедра неорганической химии,  
профессор

**Пийр Ирина Вадимовна**

доктор химических наук, доцент

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, главный научный  
сотрудник

Защита диссертации состоится «29» ноября 2024 года в 17 ч 00 мин на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет, ауд. 446

E-mail: lomakinmakariy@gmail.com (Ломакин М.С., соискатель), ea\_er@mail.ru (Еремина Е.А., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3122>

Автореферат разослан «28» октября 2024 года

Ученый секретарь

Диссертационного совета МГУ.014.8,

кандидат химических наук

Е.А. Еремина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность

В настоящее время активно развиваются наукоемкие технологии преобразования энергии и хранения информации, среди которых фотовольтаика, фотокатализ, твердооксидные топливные элементы и спинтроника. Перспективы развития этих направлений будут во многом определяться применением новых функциональных материалов, обладающих возможностью «настройки» их электрофизических и магнитных характеристик путём варьирования химического состава, морфологических и размерных параметров частиц и кристаллитов составляющих их оксидных соединений. Среди сложных многокомпонентных оксидов соединения переменного состава со структурой пирохлора являются перспективными кандидатами для создания на их основе широкого круга функциональных материалов, устойчивых при работе в условиях окружающей среды.

Ключевыми особенностями кубической структуры пирохлора, которую можно представить в виде двух взаимопроникающих подрешёток –  $A_2O'$  и  $B_2O_6$ , являются большая изоморфная ёмкость и высокая толерантность к вакансиям, благодаря которым этот структурный тип реализуется во многих двойных, тройных и более многокомпонентных оксидных системах. Для тройных и более многокомпонентных соединений переменного состава со структурой пирохлора характерно наличие широкой области гомогенности, в пределах которой можно существенно менять соотношение компонентов и долю ионных вакансий в структуре и, как следствие, варьировать функциональные свойства материалов на их основе. Среди таких, наиболее чувствительных к составу и степени дефектности (в том числе, двумерной), свойств, можно выделить оптические, транспортные и магнитные свойства. Оптические и транспортные (электрон-проводящие) свойства будут в первую очередь определяться энергетическими диаграммами соединений; транспортные (ион-проводящие) – природой и количеством ионных вакансий; магнитные – природой магнитных атомов и степенью их магнитного разбавления.

Среди наиболее изученных соединений со структурой пирохлора следует отметить многокомпонентные висмутсодержащие соединения  $Bi_2O_3 - \{A_{(i)}^{2+,3+}O_n\} - \{E_{(j)}^{4+,5+,6+}O_p\}$  ( $A_{(i)} = Fe, Mn, Cr, Ga, Ni, Co, Zn, In, Al$  и др.;  $E_{(j)} = Nb, Ti, Sb, Te, Ta, Ir$  и др.). В подавляющем большинстве перечисленных оксидных систем соединения со структурой пирохлора получают твердофазным методом из простых оксидов, в то время как получению таких соединений методами «мягкой» химии, например, гидротермальным методом, посвящено значительно меньшее количество публикаций.

В научной литературе информация о формирующихся в системе  $Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - WO_3$  соединениях и их взаимных фазовых превращениях представлена лишь отдельными работами, не имеющими систематического характера, при этом сведения о формировании соединений со структурой пирохлора в указанной системе отсутствовали. Таким образом, актуальность работы связана с подробным изучением впервые полученных соединений переменного состава со

структурой пирохлора в системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ , обладающих перспективными оптическими и магнитными свойствами.

### **Цель и задачи работы**

**Целью работы** является определение условий формирования в гидротермальных средах, области устойчивости, структурных характеристик и свойств соединений переменного состава со структурой пирохлора в системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ , а также установление корреляций в ряду «условия синтеза – химический состав – кристаллическая структура – морфология и размерные параметры кристаллитов и частиц – функциональные свойства».

Для достижения цели требовалось решение следующих **задач**:

1. Разработка методики гидротермального синтеза соединений переменного состава со структурой пирохлора в системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  без примесей других кристаллических фаз.

2. Определение химического состава, структурных характеристик, морфологии и размерных параметров кристаллитов и частиц соединений переменного состава со структурой пирохлора в системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  в зависимости от условий формирования аморфного предшественника и режимов его гидротермальной обработки.

3. Определение параметров кристаллической структуры, в том числе распределения элементов по структурно-неэквивалентным позициям, соединений переменного состава со структурой пирохлора в системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  по данным мёссбауэровской спектроскопии и с помощью рентгеноструктурного анализа порошков методом Ритвельда.

4. Определение концентрационных и температурных границ области устойчивости соединений переменного состава со структурой пирохлора в системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ .

5. Определение ширины запрещённой зоны и энергетического положения максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости соединений переменного состава со структурой пирохлора в системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ .

6. Определение температурных (в диапазоне: 1.8–300 К) и полевых (при 2 К) зависимостей намагниченности соединений переменного состава со структурой пирохлора в системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ .

### **Научная новизна работы**

Впервые в системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  методом гидротермального синтеза были получены новые соединения переменного состава  $(\text{Vi}, \square)_2(\text{Fe}, \text{W})_2\text{O}_6\text{O}^{\delta}$  со структурой пирохлора и разработана методика их гидротермального синтеза без примесей других кристаллических фаз.

Определено влияние pH суспензии аморфного предшественника на фазообразование в системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ ; определено влияние условий формирования аморфного предшественника, в том числе при смешении растворов реагентов в микрореакторе с интенсивно закрученными потоками, и параметров его гидротермальной обработки на морфологию и

размерные параметры кристаллитов и частиц соединений переменного состава  $(\text{Bi}, \square)_2(\text{Fe}, \text{W})_2\text{O}_6\text{O}^{\delta}$  со структурой пирохлора.

Определены параметры кристаллической структуры соединений переменного состава  $(\text{Bi}, \square)_2(\text{Fe}, \text{W})_2\text{O}_6\text{O}^{\delta}$ , в том числе установлено распределение элементов по структурно-неэквивалентным позициям и определены координаты и коэффициенты заселённости позиций.

Определены концентрационные и температурные границы области устойчивости соединений переменного состава  $(\text{Bi}, \square)_2(\text{Fe}, \text{W})_2\text{O}_6\text{O}^{\delta}$  со структурой пирохлора.

Определены ширина запрещённой зоны и энергетическое положение максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости соединений переменного состава  $(\text{Bi}, \square)_2(\text{Fe}, \text{W})_2\text{O}_6\text{O}^{\delta}$  со структурой пирохлора и выявлено влияние химического состава на энергетические диаграммы указанных полупроводниковых соединений.

Определены температурные (в диапазоне: 1.8–300 К) и полевые (при 2 К) зависимости намагниченности соединений переменного состава  $(\text{Bi}, \square)_2(\text{Fe}, \text{W})_2\text{O}_6\text{O}^{\delta}$  со структурой пирохлора и выявлена природа магнитного перехода, обнаруженного для указанных соединений при близких к абсолютному нулю температурах.

### **Теоретическая и практическая значимость**

В работе развиты научные основы направленного синтеза в гидротермальных условиях соединений переменного состава со структурой пирохлора в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ , обладающих перспективными оптическими и магнитными свойствами, и, как следствие, потенциалом выступать в роли прекурсоров для создания на их основе функциональных материалов, перспективных для применения в различных областях науки и техники.

Результаты уточнения параметров кристаллической структуры впервые синтезированных соединений включены в международную базу данных неорганических соединений (Cambridge Structural Database (CSD)) и могут быть использованы в качестве справочных материалов, а также в учебном процессе.

При масштабировании процесса получения новых соединений переменного состава со структурой пирохлора в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  показана перспективность использования микрореакторов с интенсивно закрученными потоками, что обеспечивается повышением производительности процесса синтеза аморфного предшественника более чем на три порядка и высокой степенью гомогенности его состава. Получены патенты на способы синтеза порошков.

Работа выполнена в рамках проектов РНФ № 20-63-47016, 21-13-00260, гос. задания лаборатории Новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе (тема 0040-2019-0010) и поддержана персональной стипендией АО «Новбытхим» в 2023-2024 гг.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. В системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  установлено формирование в гидротермальных условиях ( $T = 90 - 200$  °С,  $P \leq 7$  МПа) новых соединений переменного состава  $(\text{Bi}, \square)_2(\text{Fe}, \text{W})_2\text{O}_6\text{O}^{\delta}$  со структурой пирохлора (*нр. гр.  $Fd\bar{3}m$ , № 227*) и разработана методика их синтеза без примесей

других кристаллических фаз, включающая в себя соосаждение реагирующих компонентов и гидротермальную обработку образующейся суспензии аморфного предшественника.

2. Установлено, что pH суспензии аморфного предшественника ключевым образом влияет на процессы фазообразования в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ , определяя химический и фазовый состав продуктов гидротермального синтеза, а также морфологию и размерные параметры частиц и кристаллитов соединений переменного состава  $(\text{Bi}, \square)_2(\text{Fe}, \text{W})_2\text{O}_6\text{O}^\delta$  со структурой пирохлора; скорости роста кристаллитов и их агрегирования значительно превышают скорость зародышеобразования.

3. Показано, что в структуре соединений переменного состава  $(\text{Bi}, \square)_2(\text{Fe}, \text{W})_2\text{O}_6\text{O}^\delta$  катионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{W}^{6+}$  располагаются в не имеющей вакансий подрешетке  $B_2\text{O}_6$ , в то время как катионы  $\text{Bi}^{3+}$  располагаются в подрешетке  $A_2\text{O}^\delta$ , имеющей значительное количество катионных вакансий; в подрешетке  $A_2\text{O}^\delta$  катионы  $\text{Bi}^{3+}$  и анионы кислорода смещены в общие кристаллографические позиции Вайкоффа –  $96g$  и  $32e$ , соответственно.

4. Установлены концентрационная область устойчивости соединений переменного состава  $(\text{Bi}_z\square_{2-z})(\text{Fe}_{2-y}\text{W}_y)\text{O}_6\text{O}^\delta$  со структурой пирохлора при  $T = 200$  °C и  $P \sim 7$  МПа ( $0.60 \leq z \leq 1.35$ ;  $1.32 \leq y \leq 1.96$ ;  $\delta \sim 1$ ) и верхний температурный предел устойчивости соединений, составляющий  $\sim 725$  °C.

5. Установлено, что соединения переменного состава  $(\text{Bi}, \square)_2(\text{Fe}, \text{W})_2\text{O}_6\text{O}^\delta$  со структурой пирохлора являются широкозонными полупроводниками, в которых ширина запрещенной зоны для непрямых разрешенных электронных переходов, а также энергетическое положение максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости относительно энергии вакуума практически не зависят от химического состава указанных соединений.

6. Установлено, что соединения переменного состава  $(\text{Bi}, \square)_2(\text{Fe}, \text{W})_2\text{O}_6\text{O}^\delta$  со структурой пирохлора являются парамагнетиками с преимущественно антиферромагнитным взаимодействием ближнего порядка и относятся к классу геометрически фрустрированных магнетиков; температура перехода в состояние спинового стекла, температура Кюри-Вейсса и параметр фрустрации, а также остаточная намагниченность и коэрцитивная сила при 2 К зависят от химического состава указанных соединений, а именно, степени магнитного разбавления позиции  $B$ .

**Достоверность результатов работы** обеспечена использованием широкого круга современных физико-химических методов анализа, выполненных на сертифицированном научном оборудовании мирового уровня, при этом не наблюдается противоречий при сопоставлении результатов, полученных различными методами исследования. Характеризация полученных порошков проводилась методами рентгенофазового анализа (РФА), в том числе высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии (ВТРД), рентгеноструктурного анализа (РСА) (метод Ритвельда), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), рентгенофлуоресцентного анализа (РФлуА), растровой и просвечивающей электронной

микроскопии (РЭМ и ПЭМ), мессбауэровской спектроскопии (МС), синхронного термического анализа (ДСК/ТГ), спектроскопии диффузного отражения (СДО), рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС и УФЭС), а также магнитометрии в постоянном (DC-магнитометрия) и переменном (AC-магнитометрия) магнитном поле.

#### **Публикации и апробация работы**

По теме диссертационной работы опубликовано 7 научных статей в международных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, а также получено 2 патента РФ. Результаты работы были апробированы на 20 всероссийских и международных конференциях в виде устных докладов, 5 из которых были отмечены дипломами как «лучший устный доклад молодого учёного».

#### **Личный вклад соискателя**

Соискателем был выполнен поиск и систематический анализ литературных данных по теме диссертационной работы, на основании которых был подготовлен литературный обзор и сформулирована актуальность выполненных соискателем научных исследований; выполнен синтез объектов исследования и проведена их комплексная физико-химическая характеристика; выполнены анализ, обработка и интерпретация полученных данных.

Часть исследований была выполнена в тесном сотрудничестве с соавторами совместных публикаций, при этом автор диссертационной работы принимал непосредственное участие в обработке, анализе, обсуждении и интерпретации полученных данных.

#### **Структура и объём работы**

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения и списка литературы. Работа изложена на 183 страницах, содержит 66 рисунков, 22 таблицы и 254 ссылки на литературные источники.

### **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту. Охарактеризованы степень достоверности и апробация результатов, обозначен личный вклад автора, а также изложены структура и объём диссертационной работы.

В **главе 1 (обзор литературы)** представлен обзор литературы по соответствующей тематике, на основании которого были сформулированы актуальность, цель и задачи диссертационной работы. Обзор литературы состоит из пяти разделов, в которых: (1) дано кристаллохимическое описание структурного типа пирохлора; (2) рассмотрены различные методы синтеза соединений со структурой пирохлора; (3) отдельно рассмотрены особенности гидротермального синтеза оксидов; (4) рассмотрены характерные для соединений со структурой пирохлора магнитные, оптические, транспортные и др. свойства; (5) изложены сведения о фазовых равновесиях в смежных двойных системах, в том числе систематизированы данные по системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ .

В главе 2 (экспериментальная часть) дана информация об использованных в работе реактивах, изложена методика гидротермального синтеза соединений со структурой пирохлора в системе  $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ , описаны методы физико-химической характеристики полученных образцов, а также описаны методики обработки экспериментальных данных. Отметим, что при обработке данных рентгеновской дифрактометрии производился учёт инструментального уширения дифрактометра и вводились угловые поправки.

### Глава 3 (результаты и обсуждение)

Впервые соединения со структурой кубического пирохлора (*np. гр.  $Fd\bar{3}m$  (227)*) в системе  $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  были получены (в составе многофазных композитов) и структурно охарактеризованы в работе [1], со ссылкой на которую в Кембриджской кристаллографической базе данных (CSD) был размещён CIF (1961005) новых соединений. Накопленный в рамках этой работы экспериментальный материал послужил основой для создания стратегии дальнейшего всестороннего исследования указанных соединений, результаты которого подробно изложены в диссертации. Синтетическая часть диссертационной работы, краткое описание которой даётся ниже, строилась таким образом, что каждая полученная серия образцов направлена на обнаружение конкретных закономерностей в ряду: условия синтеза – состав – структура – дисперсность – свойства. В связи с этим, выбор в каждом случае условий синтеза образцов определялся конкретным предметом (задачей) исследования, в то время как оптимальные значения фиксированных и варьируемых в процессе синтеза параметров определялись на основании полученных в работе [1] данных и результатов ряда дополнительных экспериментов.

**Разработанная методика гидротермального синтеза соединений переменного состава со структурой пирохлора в системе  $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$**  включает в себя следующие процедуры и позволяет варьировать отмеченные параметры процесса:

- приготовление раствора нитратов висмута и железа и раствора вольфрамата натрия, взятых в заданном стехиометрическом соотношении (*варьируется*);
- смешение раствора нитратов висмута и железа с раствором вольфрамата натрия с образованием суспензии, которое осуществляется путём добавления по каплям второго раствора к первому при постоянном перемешивании;
- смешение суспензии с раствором гидроксида натрия, добавляемого в суспензию по каплям при постоянном перемешивании суспензии, для образования суспензии аморфного предшественника с заданным значением pH (*варьируется*);
- гидротермальная (или *гидротермально-микроволновая*) обработка суспензии аморфного предшественника при заданной температуре (*варьируется*) и в течение заданной продолжительности изотермической выдержки (*варьируется*);
- промывка полученного порошка и его сушка.

При сохранении общей последовательности описанных процедур, получение суспензии аморфного предшественника было в том числе осуществлено в микромасштабном проточном

аппарате химической технологии – микрореакторе с интенсивно закрученными потоками, что обеспечило повышение производительности на этой стадии синтеза более чем на три порядка и высокую степень гомогенности состава аморфного предшественника.

Разработанная методика гидротермального синтеза позволяет получать соединения со структурой пирохлора в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  с близким к заложенному по синтезу составом и без примесей других кристаллических фаз при следующих условиях: (1) номинальный состав, заложенный по синтезу, должен соответствовать области устойчивости структурного типа пирохлора; (2) рН суспензии аморфного предшественника должен находиться в диапазоне от  $\sim 2$  до  $\sim 5$ .

В Таблице 1 собраны общие сведения о всех синтезированных образцах, а именно, представлены условия их синтеза, методы физико-химической характеристики и соответствующие положения, выносимые на защиту. Следует отметить, что при получении образцов по описанной выше методике, установлен факт внедрения примесных количеств нецелевого компонента ( $\text{Na}^+$ ) в структуру пирохлора (в подрешётку  $\text{A}_2\text{O}^{\cdot}$ ), если рН суспензии аморфного предшественника составляет 4 – 5. В этом случае обнаружено, что количество внедряющегося в структуру пирохлоров натрия уменьшается до неопределимого методом РСМА уровня при обогащении состава соединений по оксиду висмута, т.е. при уменьшении количества катионных вакансий в подрешётке  $\text{A}_2\text{O}^{\cdot}$ . В других случаях, когда синтез ведётся в более кислых средах (рН  $\sim 1 - 2$ ), формирующиеся пирохлоры не содержат примесей натрия. Дополнительные эксперименты показали, что для формирования в гидротермальных условиях соединений со структурой пирохлора необходимо участие всех трёх оксидов ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{WO}_3$ ), в то время как  $\text{Na}^+$  является лишь допирующим катионом, присутствие которого не является необходимым условием для стабилизации этого структурного типа. Принимая во внимание вышесказанное, наличие примесей натрия в составе некоторых соединений со структурой пирохлора можно исключить из рассмотрения при обработке экспериментальных данных по определению оптических и магнитных свойств полученных порошков пирохлоров.

**Влияние рН суспензии аморфного предшественника на процессы фазообразования в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$**  было исследовано на примере образцов серии I (Таблицы 1, 2). Установлено, что при рН = 1 наблюдается обеднение валового химического состава продуктов гидротермального синтеза по оксиду железа, при рН = 2, 3, 4 и 5 валовый состав в целом соответствует номинальному, а при дальнейшем увеличении рН валовый состав обедняется по оксиду вольфрама, причём тем больше, чем выше значение рН. В диапазоне рН от 2 до 7 установлено формирование соединений со структурой пирохлора без примеси других кристаллических фаз, однако, при рН = 6 и 7 наблюдается обеднение состава соединений по оксиду вольфрама.

**Таблица 1.** Общие сведения о всех синтезированных образцах, обсуждаемых в диссертационной работе.

Серия	Кол-во	Условия синтеза						Методы физико-химической характеристики	Положения, выносимые на защиту
		Номинальный состав <sup>а</sup>	Способ получ. САП <sup>б</sup>	pH САП <sup>г</sup>	<i>T</i> , °C <sup>д</sup>	<i>P</i> , МПа <sup>е</sup>	$\tau$ , ч (мин, сек) <sup>ё</sup>		
I	9	Bi <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.36</sub> WO <sub>4.29</sub>	Капел. смеш.	1, 2, ..., 8 и 10	200	~ 7	24 ч	РФА, РСМА, РЭМ	1, 2
II	6	Bi <sub>0.5</sub> Fe <sub>1.5</sub> WO <sub>6</sub>	Капел. смеш.	1	90, 110, ..., 190	< 7	24 ч	РФА, РСМА, РЭМ	
III	9	Bi <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.36</sub> WO <sub>4.29</sub>	Капел. смеш.	4 – 5	180 (микроволновой нагрев)	~ 1	1, 15, 30, 45 сек и 1, 2, ..., 5 мин	РФА, РСМА, РЭМ, ПЭМ	
IV	7 7	Bi <sub>0.84</sub> Fe <sub>0.56</sub> WO <sub>5.10</sub>	MP <sup>в</sup>	2.0 – 2.2	200	~ 7	0.5, 1, 1.5, 2, 3, 6, 24 ч	РФА, РСМА, РЭМ, ПЭМ	
			Капел. смеш.						
V	5	Bi <sub><i>n</i></sub> Fe <sub><i>m</i></sub> WO <sub><i>z</i></sub> (где 0.35 ≤ <i>n</i> ≤ 1.29; 0.06 ≤ <i>m</i> ≤ 0.99)	Капел. смеш.	4 – 5	200	~ 7	72 ч	РФА, РСМА, РЭМ, РСА, МС, ДСК/ТГ, ВТРД, СДО, РФЭС, УФЭС, ДС- и АС-магнитометрия	1, 3 – 6
	17								1, 4

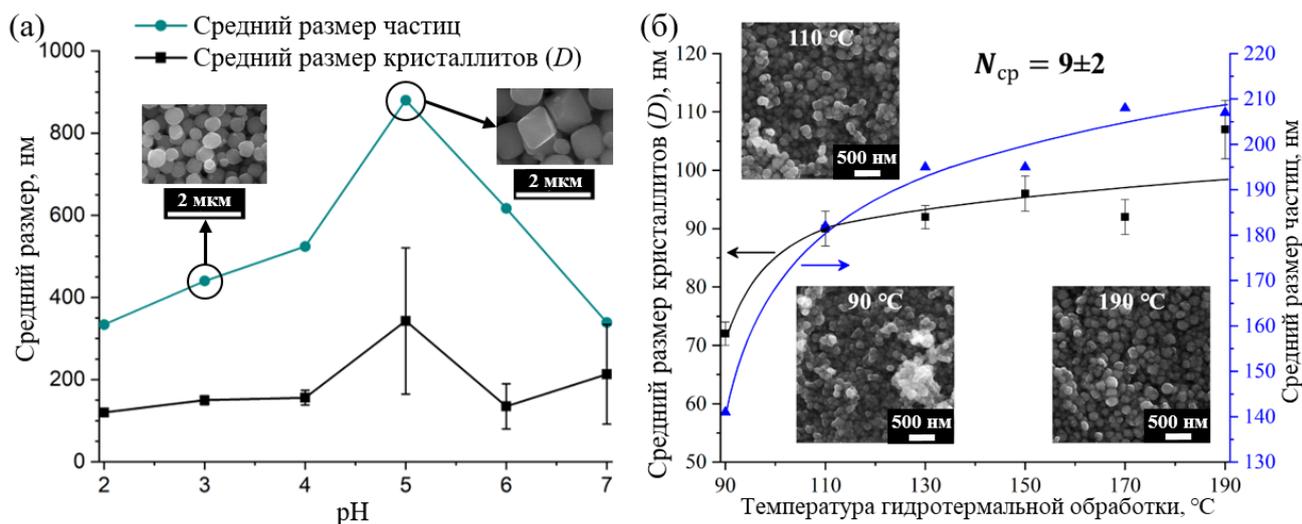
<sup>а</sup> Серии I, III, IV – номинальный состав соответствует получению пирохлоров без примесей других кристаллических фаз (при условии  $2 \leq \text{pH} \leq 5$ ); серия II – номинальный состав соответствует области составов, обогащённых по Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> относительно области устойчивости пирохлора; серия V – номинальный состав соответствует широкой области составов, охватывающих, в том числе, область устойчивости пирохлора; <sup>б</sup> Смешение растворов реагентов при получении суспензии аморфного предшественника (САП) производили путём добавления растворов реагентов друг к другу по каплям (капел. смеш. (описан выше)); <sup>в</sup> Получение САП в случае серии IV также производили в проточном аппарате химической технологии – микрореакторе (MP) с интенсивно закрученными потоками (при аналогичных концентрациях растворов реагентов и последовательности их смешения); <sup>г</sup> Серия I – варьирование pH в широком диапазоне; серия II – pH обеспечивает получение частиц и кристаллитов пирохлора с наименьшими размерами; серии III, IV, V – pH обеспечивает сохранение заданного по синтезу (номинального) состава и, при этом условии, получение частиц и кристаллитов пирохлора с наименьшими (серия IV) и наибольшими (серии III, V) размерами; <sup>д</sup> Серии I, IV, V – температура (*T*) находится вблизи верхнего предела использования тефлонового вкладыша (ПТФЭ); серия II – минимальное значение *T* находится вблизи границы перехода в режим гидротермального синтеза ( $T > 100$  °C,  $P > 0.1$  МПа); серия III – дальнейшее повышение *T* при быстром микроволновом нагреве реакционной системы в сосуде (виале) (скорость нагр. ~ 180 °C/мин; скорость охлажд. ~ 25 °C/мин (температурные кривые нагрев/охлаждение см. далее по тексту)) может привести к резкому скачку давления; <sup>е</sup> Приблизительное значение давления (*P*) в реакционной системе определялось с использованием таблиц Кеннеди (серии I, II, IV, V) и встроенного датчика давления (серия III), а соответствующая степень заполнения реакционного пространства составляла ~ 80 % (серии I, II, IV, V) и ~ 25 % (серия III); <sup>ё</sup> Серии I, II, V – продолжительность изотермической выдержки ( $\tau$ ) (серии III, IV – максимальная  $\tau$ ) соответствует точке на плато на зависимости степени превращения аморфной фазы в кристаллическую фазу пирохлора от  $\tau$ .

Показано, что при  $\text{pH} = 1, 8$  и  $10$  валовый химический состав продуктов гидротермального синтеза находится за пределами области устойчивости соединений со структурой пирохлора, что приводит к формированию многофазных смесей (Таблица 2). Обнаруженные закономерности обусловлены различной растворимостью компонентов аморфного предшественника при различных значениях  $\text{pH}$ , что приводит к перераспределению компонентов между жидкой и твёрдой фазой при его изменении. В том случае, когда часть компонентов не входит в состав продукта гидротермального синтеза, она удаляется из системы при промывке осадка вместе с остывшим гидротермальным флюидом.

**Таблица 2.** Валовый химический и фазовый состав продуктов гидротермального синтеза в зависимости от  $\text{pH}$  суспензии аморфного предшественника (при заданном номинальном составе).

Хим. состав		Bi/W, ат.	Fe/W, ат.	Bi/Fe, ат.	Обеднение вал. хим. состава по:	Фазовый состав	
Ном. состав		0.50	0.36	1.39			
Вал. состав	pH	1	0.52	0.32	1.66	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	пирохлор + $\text{Bi}_2\text{WO}_6$
		2	0.50	0.34	1.47	-	пирохлор
		3	0.50	0.36	1.38	-	пирохлор
		4	0.49	0.37	1.35	-	пирохлор
		5	0.53	0.38	1.37	-	пирохлор
		6	0.62	0.40	1.53	$\text{WO}_3$	пирохлор
		7	0.74	0.51	1.46	$\text{WO}_3$	пирохлор
		8	0.93	0.57	1.62	$\text{WO}_3$	пирохлор + $\text{Bi}_2\text{WO}_6$
		10	2.39	1.90	1.26	$\text{WO}_3$	$\text{Bi}_2\text{WO}_6 + \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

**Влияние  $\text{pH}$  суспензии аморфного предшественника на морфологию и размерные параметры частиц и кристаллитов соединений со структурой пирохлора в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$**  было исследовано на примере образцов серии I, полученных в диапазоне  $\text{pH}$  от 2 до 7 (Таблицы 1 и 2). Зависимости среднего размера частиц и кристаллитов соединений со структурой пирохлора от  $\text{pH}$  суспензии аморфного предшественника имеют экстремальный характер и коррелируют друг с другом (Рисунок 1 а): при увеличении  $\text{pH}$  от 2 до 5 средние размеры частиц и кристаллитов увеличиваются, а при дальнейшем увеличении  $\text{pH}$  от 5 до 7 – уменьшаются. Сравнение средних размеров частиц и кристаллитов, рассчитанных для каждого образца, позволяет заключить, что размеры частиц во всех образцах превосходят средние размеры кристаллитов, т.е. частицы являются преимущественно поликристаллическими. Однако, в случае образца, полученного при  $\text{pH} = 7$ , разница между средними размерами частиц и кристаллитов незначительна, что может свидетельствовать о наличии в этом образце значительного количества монокристаллических частиц. При этом, показано, что средние размеры кристаллитов, рассчитанные по различным группам рефлексов, с учётом погрешности отличаются друг от друга незначительно, что свидетельствует об отсутствии выраженной анизотропии кристаллитов и позволяет с некоторым приближением рассматривать их как сферические, что является типичным для кристаллов кубической сингонии. При  $\text{pH} = 5$  наблюдается формирование октаэдрических частиц, в то время как при других значениях  $\text{pH}$  частицы фазы пирохлора имеют условно сферическую форму.

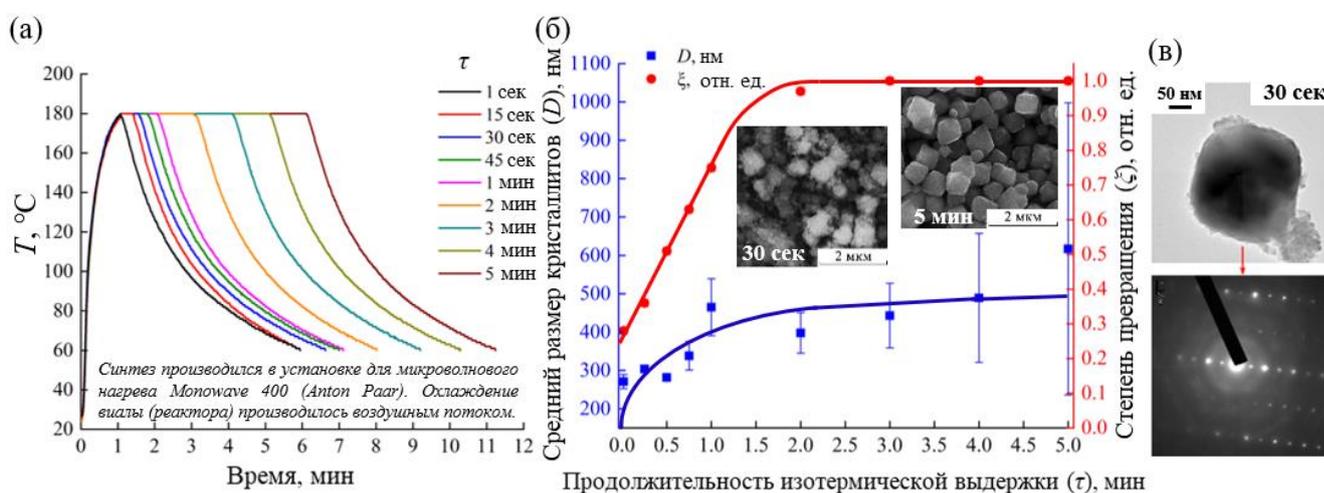


**Рисунок 1.** (а) Зависимости средних размеров частиц и кристаллитов соединений со структурой пирохлора от pH суспензии аморфного предшественника (средний размер частиц рассчитан по функциям объёмного нормального распределения частиц по размерам, а средний размер кристаллитов рассчитан методом «Вильямсона-Холла» по группе рефлексов: 111, 222, 400, 511, 440, 531, 622, 444, 711, 731, 1022 и 1062) (образцы **серии I**); (б) Зависимости средних размеров частиц и кристаллитов соединений со структурой пирохлора от температуры синтеза ( $N_{cp}$  – среднее число кристаллитов в частице) (образцы **серии II**).

**Влияние температуры гидротермальной обработки на морфологию и размерные параметры частиц и кристаллитов соединений со структурой пирохлора в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$**  было исследовано на примере образцов серии II (Таблица 1), валовый состав которых по соотношению  $\text{Bi}/\text{W}$  в пределах погрешности соответствует номинальному, но является обеднённым по компоненту  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , значительная часть которого остаётся в маточном растворе. Установлено, что обогащение номинального состава по оксиду железа (III) относительно предполагаемой границы области устойчивости фазы пирохлора со стороны этого компонента, при выполнении синтеза в сильно кислых средах ( $\text{pH} \leq 1$ ) и  $T \leq 170$  °C, обеспечивает получение соединений со структурой пирохлора с заданным по синтезу атомным соотношением  $\text{Bi}/\text{W}$  и без примесей не содержащих оксида железа (III) кристаллических фаз, например,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (см. образцы серии I). Дальнейшее же повышение температуры синтеза (190 °C) в случае наличия в номинальном составе избытка оксида железа (III) приводит к формированию второй кристаллической фазы – гематита. Показано, что при увеличении  $T$  от 90 до 110 °C скачкообразно увеличиваются средние размеры частиц и кристаллитов фазы пирохлора, в то время как при дальнейшем увеличении  $T$  до 190 °C средние размеры частиц и кристаллитов синхронно возрастают, но более плавно (Рисунок 1 б). В рассмотренном диапазоне  $T$  от 90 до 190 °C не наблюдается устойчивого изменения среднего числа кристаллитов в частице ( $9 \pm 2$  ед.), грубо оценённого как отношение объёмов сфер, диаметры которых равны средним размерам частиц и кристаллитов. Обнаруженные закономерности свидетельствуют о том, что рост частиц обусловлен, главным образом, увеличением размеров составляющих их кристаллитов, в то время как увеличения степени агрегирования при повышении температуры не происходит. Соединения

со структурой пирохлора с наименьшими средними размерами кристаллитов и частиц были получены при  $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ :  $72 \pm 2\text{ нм}$  и  $141 \pm 28\text{ нм}$ , соответственно.

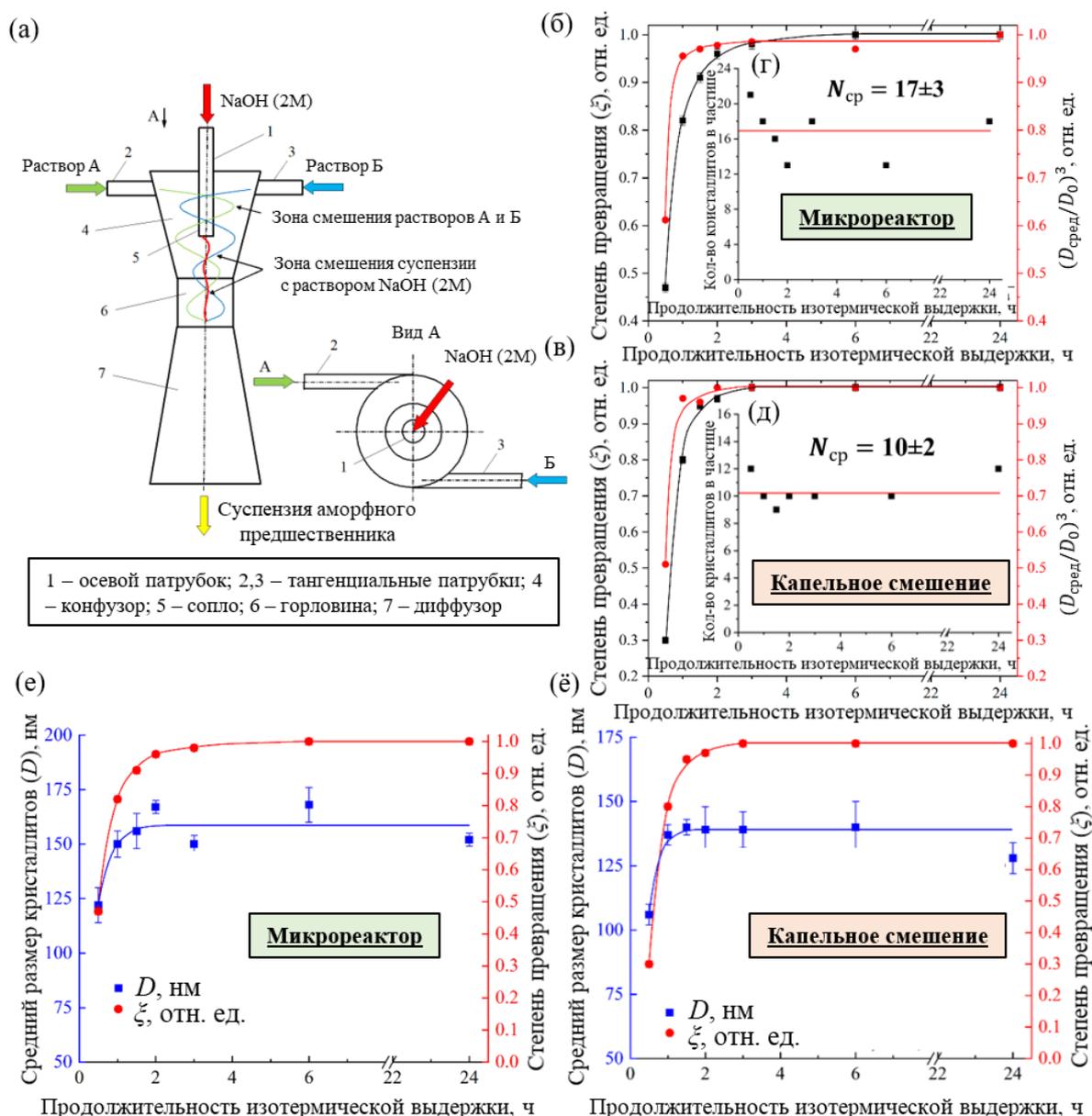
**Влияние продолжительности изотермической выдержки при гидротермально-микроволновой обработке на формирование соединений со структурой пирохлора в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$**  было исследовано на примере образцов серии III (Таблица 1, Рисунок 2 а), валовый состав которых в пределах погрешности соответствует номинальному. Зависимости среднего размера кристаллитов и степени превращения аморфной фазы в кристаллическую фазу пирохлора от продолжительности изотермической выдержки хорошо коррелируют друг с другом (Рисунок 2 б): увеличение средних размеров кристаллитов существенно замедляется в отсутствие аморфной фазы, что свидетельствует о том, что увеличение размеров кристаллитов происходит в первую очередь за счёт кристаллизации аморфной фазы. Установлено, что при  $\tau = 1\text{ сек}$  (нагрев до  $180\text{ }^\circ\text{C}$  и немедленное охлаждение) средние размеры кристаллитов фазы пирохлора уже составляют  $\sim 270\text{ нм}$ , в то время как при  $\tau = 30\text{ сек}$  на картинах электронной дифракции можно отметить Кикучи-линии, что подтверждает образование крупных субмикронных кристаллов (Рисунок 2 в). Принимая во внимание, что при всех исследованных  $\tau$  средние размеры формирующихся частиц фазы пирохлора несущественно, но превосходят средние размеры кристаллитов, причём, в образце, полученном при  $\tau = 1\text{ сек}$ , средний размер кристаллитов уже составляет  $\sim 270\text{ нм}$ , в то время как степень превращения достигает всего  $\sim 0.3$ , можно заключить, что скорости роста кристаллитов и их агрегирования существенно превышают скорость зародышеобразования.



**Рисунок 2.** (а) Кривые зависимости температуры реакционной среды от времени при гидротермально-микроволновой обработке ( $\tau$  – продолжительность изотермической ( $180\text{ }^\circ\text{C}$ ) выдержки); (б) зависимости (правая ось ординат) степени превращения аморфной фазы в кристаллическую фазу пирохлора ( $\xi$ ) и (левая ось ординат) среднего размера кристаллитов фазы пирохлора ( $D$ ) от продолжительности изотермической выдержки; (в) октаэдрическая частица фазы пирохлора, окружённая слоем аморфной фазы, и картина электронной дифракции с этой частицы (образцы серии III).

**Влияние продолжительности изотермической выдержки при гидротермальной обработке на формирование соединений со структурой пирохлора в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$**  было исследовано на примере образцов серии IV (Таблица 1), валовый состав которых в пределах погрешности соответствует номинальному. Установлено, что

характер обнаруженных при формировании и росте частиц и кристаллитов соединений со структурой пирохлора закономерностей не зависит от способа получения суспензии аморфного предшественника: рост частиц обусловлен увеличением размеров составляющих их кристаллитов, которое, в свою очередь, наблюдается только в присутствии аморфной фазы, в то время как в её отсутствие устойчивый рост кристаллитов, обусловленный Оствальдовским созреванием, не наблюдается, так же как не наблюдается увеличения степени агрегирования кристаллитов (Рисунок 3).



**Рисунок 3.** (а) Схема синтеза в микрореакторе и геометрия аппарата; (б – микрореактор, в – капельное смешение) – зависимости степени превращения аморфной фазы в кристаллическую фазу пирохлора ( $\xi$ ) и относительного среднего объёма частиц фазы пирохлора  $(D_{ср.}/D_0)^3$  от продолжительности изотермической выдержки ( $D_{ср.}$  – средний диаметр сферических частиц в образце;  $D_0$  – средний диаметр сферических частиц в образце, полученном при  $\tau = 24$  ч); (г – микрореактор, д – капельное смешение) – зависимости среднего числа кристаллитов фазы пирохлора в частице ( $N_{ср}$ ) от продолжительности изотермической выдержки; (е – микрореактор, ё – капельное смешение) – зависимости степени превращения аморфной фазы в кристаллическую фазу пирохлора ( $\xi$ ) и среднего размера кристаллитов фазы пирохлора ( $D$ ) от продолжительности изотермической выдержки (образцы серии IV).

Отметим, однако, что в случае микрореакторного синтеза средние размеры частиц и кристаллитов, а также среднее число кристаллитов в частице незначительно превосходят таковые для случая смешения растворов реагентов по каплям, что обусловлено небольшими различиями в условиях синтеза (во втором случае среда чуть более кислая, чем в первом) и скорее всего не связано с изменением способа получения суспензии аморфного предшественника.

**Кристаллическая структура пироксидов переменного состава в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$**  была исследована на примере пяти избранных образцов серии V (Таблица 1), которые отличаются валовым химическим составом и, согласно данным РФА, могут рассматриваться как однофазные (Таблица 3). Остальные семнадцать образцов серии V содержат заметные количества фазы  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  и обсуждаются в разделе **концентрационная область устойчивости**. Отметим, что валовый состав каждого образца серии V существенно не отличается от соответствующего номинального состава, что, главным образом, достигается используемым значением pH (4 – 5).

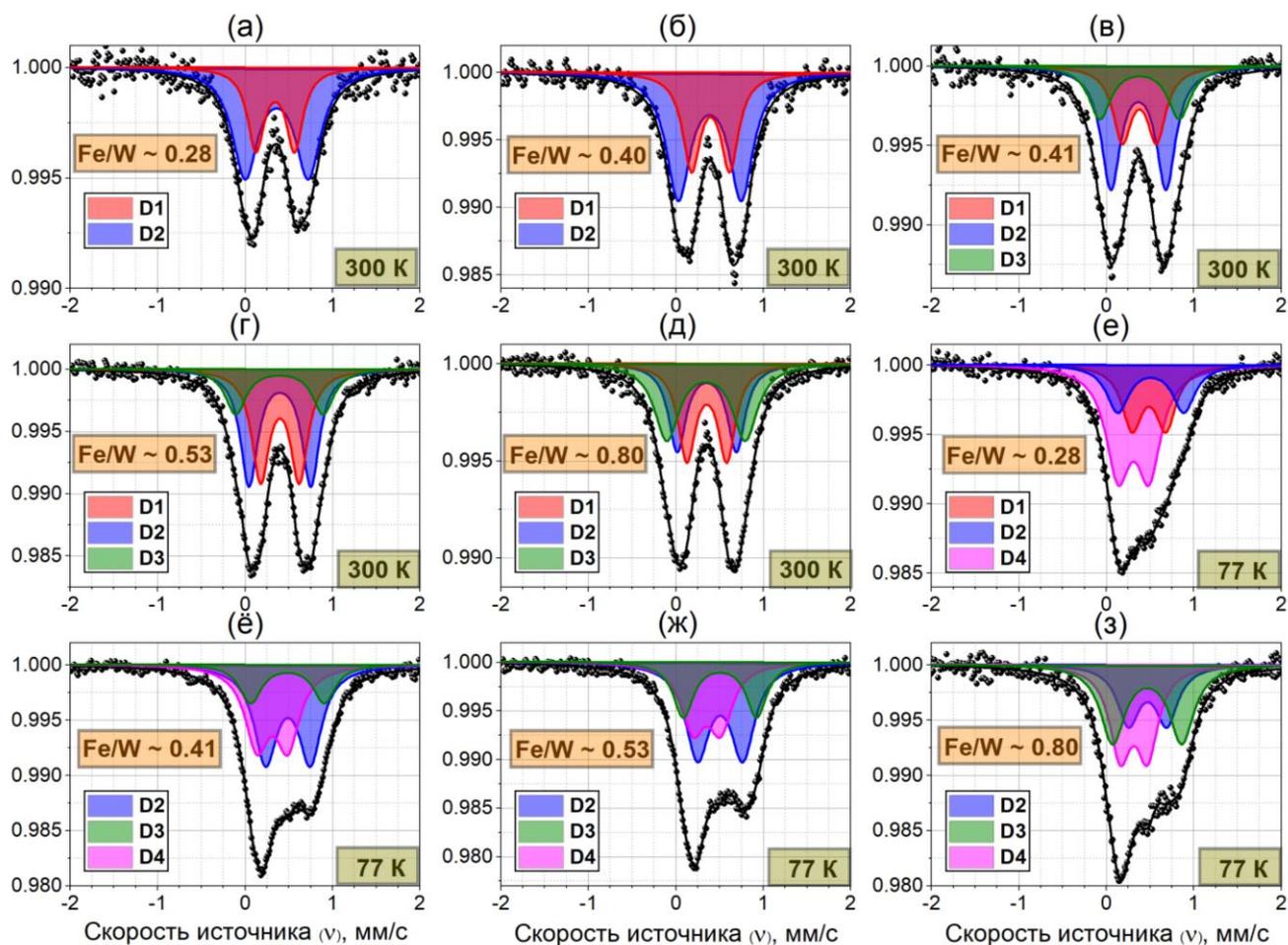
Согласно представленным в Таблице 3 данным, наблюдается изменение параметра  $a$  кубической элементарной ячейки пироксидов в образцах 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10, что является следствием различного химического состава указанных соединений. Расчёт микроструктурных параметров ( $D$  и  $\epsilon_s$ ) производится двумя графическими методами: методом «Вильямсона-Холла» (WHP) и методом «Размер-Микродеформация» (SSP). Оба метода дают близкие результаты, подтверждая друг друга и свидетельствуя о больших (субмикронных) размерах кристаллитов и наличии микродеформаций в них. В этих образцах частицы соединений со структурой пироксидов имеют более (образцы 5.14, 5.15 и 5.10) или менее (образцы 5.12 и 5.7) ярко выраженный октаэдрический габитус и субмикронные размеры.

**Таблица 3.** Условные обозначения однофазных образцов **серии V**, их валовый химический состав (в отн. ат. ед.  $\text{Bi}/\text{W}$ ), а также значения структурных (параметр  $a$  кубической элементарной ячейки) и микроструктурных (средний размер кристаллитов  $D$  и микронапряжения  $\epsilon_s$ ) параметров соединений переменного состава со структурой пироксидов, рассчитанные в результате профильного анализа порошковых дифрактограмм. Коэффициент детерминации ( $R_{\text{cod}}$ ) можно рассматривать, как показатель надёжности полученных значений.

Образец	Bi/W, ат.	$a$ , Å	WHP			SSP		
			$D$ , нм	$\epsilon_s$ , %	$R_{\text{cod}}$	$D$ , нм	$\epsilon_s$ , %	$R_{\text{cod}}$
5.12	0.52(3)	10.33193(8)	$\infty$	0.050(6)	73.88	$\infty$	0.050(6)	0.39
5.7	0.55(2)	10.34118(13)	517(380)	0.066(4)	62.63	225(21)	0.056(3)	75.85
5.14	0.61(2)	10.34786(34)	145(55)	0.072(10)	31.90	201(27)	0.080(5)	64.85
5.15	0.81(1)	10.36836(10)	1876(7130)	0.057(6)	39.29	$\infty$	0.057(10)	0.58
5.10	1.26(9)	10.40591(12)	149(20)	0.045(4)	52.31	114(3)	0.031(4)	98.42

**Распределение железа по структурно-неэквивалентным позициям соединений со структурой пироксидов в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$**  было установлено на примере однофазных образцов 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10 серии V (Таблицы 1, 3) по данным мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{57}\text{Fe}$ . Результаты обработки измерений приводятся в зависимости от валового химического состава образцов (по данным РСМА), выраженного в виде атомных соотношений Fe/W. На полученных при 300 К и 77 К мессбауэровских спектрах

наблюдается только дублетная составляющая, что свидетельствует об отсутствии при этих температурах магнитного упорядочения и является типичным для железосодержащих пироксенов (Рисунок 4). Визуальный анализ наблюдаемого на спектрах (300 К и 77 К) экспериментального дублета показывает, что для его описания требуется несколько расчётных дублетов, что означает наличие вариации локальных окружений атомов железа в каждом образце.



**Рисунок 4.** Мёссбауэровские спектры однофазных образцов **серии V** (300 К: **а** (5.12), **б** (5.7), **в** (5.14), **г** (5.15), **д** (5.10); 77 К: **е** (5.12), **ё** (5.14), **ж** (5.15), **з** (5.10)). На рисунках представлены атомные соотношения Fe/W, соответствующие валовому химическому составу образцов.

Для случая 300 К изомерные сдвиги (IS) расчётных дублетов имеют близкие величины (0.36 – 0.39 мм/с), соответствующие железу в зарядовом состоянии  $Fe^{3+}$ , в то время как величины их квадрупольного расщепления (QS) оказываются различными (0.44 – 0.90 мм/с), однако все они соответствуют состоянию атомов железа в октаэдрической координации. В связи с тем, что исследуемые образцы можно рассматривать как однофазные, можно утверждать, что все три расчётных дублета (300 К) описывают состояние ближайшего окружения атомов железа в структуре пироксена. Величины QS этих дублетов свидетельствуют о том, что атомы железа преимущественно локализируются в подрешетке вольфрама ( $B_2O_6$ ) и имеют вариацию локальных окружений. Отдельно отметим, что на полученных мёссбауэровских спектрах не обнаруживается дублета, параметры которого могли бы соответствовать состоянию ближайшего окружения

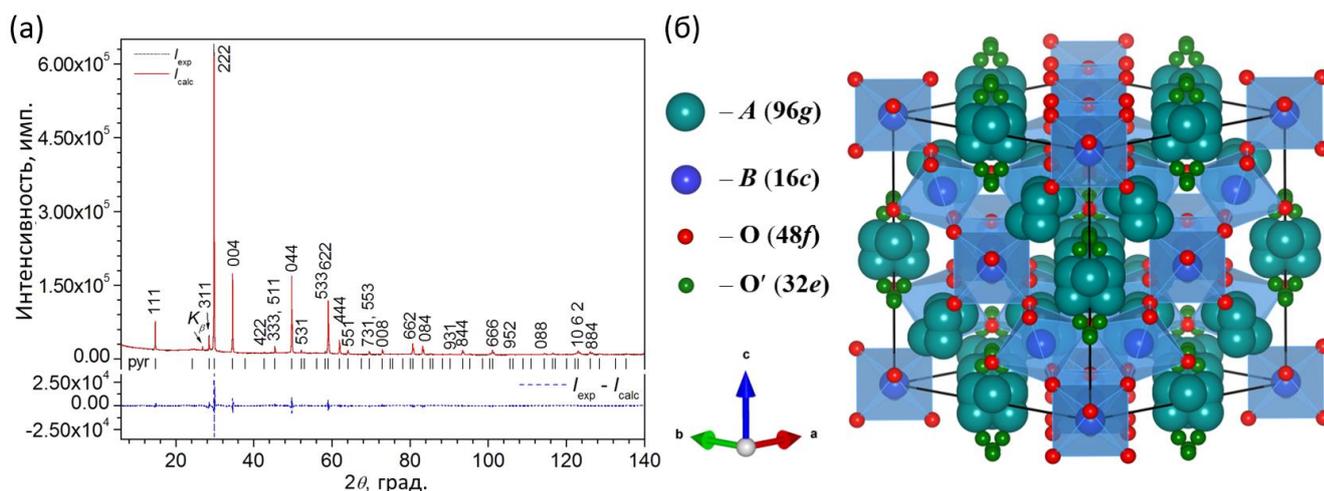
атомов железа в менее симметричной позиции *A*, поскольку величина *QS* такого дублета, принимая во внимание литературные данные, должна заметно превышать 1 мм/с, однако, локализация некоторых количеств атомов железа в подрешётке  $A_2O'$  не исключается. В ряду исследованных пироксидов обнаружена закономерность в изменении соотношения площадей расчётных дублетов (300 К), свидетельствующая о том, что локальные изменения кристаллической структуры, сопутствующие увеличению количества атомов железа в позиции *B*, приводят к увеличению доли менее симметричных состояний их ближайшего окружения.

Для случая 77 К IS одного из дублетов (D4) принимает значение  $\sim 0.31$  мм/с, что свидетельствует о проявлении при этой температуре некоторых состояний ближайшего окружения атомов железа, отличных от таковых, характерных для ряда других известных пироксидов. Эти состояния могут характеризовать атомы железа в структуре синтезированных пироксидов, возникая, например, вследствие упорядочения атомов кислорода или ионных вакансий.

**Рентгеноструктурный анализ порошков соединений со структурой пироксидов в системе  $Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - WO_3$  методом Ритвельда** производили для однофазных образцов 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10 серии V (Таблицы 1, 3). При этом, в соответствии с результатами мёссбауэровской спектроскопии, было принято, что железо в структуре фазы пироксидов локализуется только в подрешётке  $B_2O_6$ . Для исследованных соединений было установлено, что коэффициент заселённости позиции *A* висмутом меняется в пределах от  $\sim 0.36$  до  $\sim 0.68$ , чему соответствует изменение параметра *a* кубической элементарной ячейки в диапазоне от  $\sim 10.3325$  до  $\sim 10.4060$  Å, в то время как коэффициент заселённости позиции  $O'$  кислородом во всех случаях близок к 1. Это свидетельствует о наличии значительного количества катионных вакансий в позиции *A* и может являться предпосылкой к возникновению ионной проводимости.

При подборе оптимальной структурной модели, учитывающей статическое смещение атомов висмута и кислорода в подрешётке  $A_2O'$  из соответствующих им частных кристаллографических позиций Вайкоффа *16d* и *8b* в общие («расщеплённые») позиции, было установлено, что наилучшее соответствие между расчётной и экспериментальной дифрактограммами достигается при использовании модели  $Bi\ 96g, O'\ 32e$  (Рисунок 5).

Следует отметить, что полученные в результате Ритвельдовского уточнения химические составы соединений со структурой пироксидов (Таблица 4) в целом коррелируют с валовыми химическими составами соответствующих однофазных образцов, которые задавались в качестве начального приближения состава перед процедурой уточнения. Однако, первые заметно обеднены по оксиду железа и незначительно по оксиду висмута по сравнению со вторыми, что, по всей видимости, связано с ограниченной точностью метода РСМА, особенно при определении количества относительно «лёгких» атомов, таких как железо.



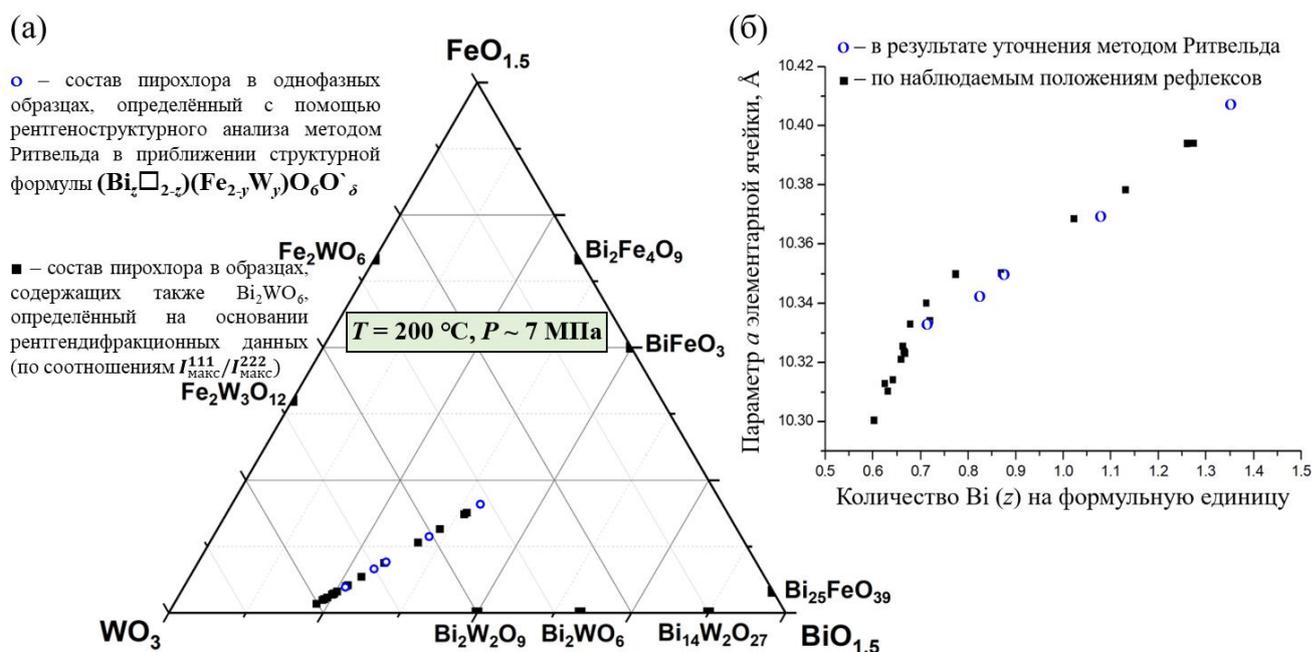
**Рисунок 5.** (а) Графические результаты Ритвельдовской подгонки расчётной дифрактограммы ( $I_{\text{calc}}$ , красная сплошная линия) к экспериментальной ( $I_{\text{exp}}$ , чёрная пунктирная линия) и их разность ( $I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}}$ , синяя штриховая линия) (на примере однофазного образца 5.15 **серии V**); (б) кристаллическая структура фазы пироклора, соответствующая модели, учитывающей статическое смещение атомов висмута на позиции  $A$  и атомов кислорода на позиции  $O'$  из частных кристаллографических позиций Вайкоффа в общие («расщеплённые») позиции: ( $A$ )  $16d \rightarrow 96g$  и ( $O'$ )  $8b \rightarrow 32e$ .

**Таблица 4.** Химический состав соединений со структурой пироклора, полученный в результате Ритвельдовского уточнения (финальные значения  $R_{\text{wp}}$  представлены для модели  $\text{Bi } 96g$ ,  $O' 32e$ ) и представленный в виде атомных соотношений, а также в виде коэффициентов заселённости ( $q$ ) атомами позиций ( $q$ ), и валовый (вал.) химический состав соответствующих однофазных образцов **серии V**, полученный методом РСМА.

Образец	Bi/W, ат.		Fe/W, ат.		КЗ атомами позиций ( $q$ )			$R_{\text{wp}}$ , %
	Вал.	Ритвельд	Вал.	Ритвельд	$q_{\text{Bi}} (A)$	$q_{\text{W}} (B)$	$q_{\text{Fe}} (B)$	
5.12	0.52(3)	0.383(3)	0.28(1)	0.070(5)	0.358(2)	0.935(5)	0.065(5)	3.30
5.7	0.55(2)	0.469(3)	0.40(1)	0.131(4)	0.415(2)	0.884(4)	0.116(4)	3.12
5.14	0.61(2)	0.517(3)	0.41(1)	0.159(4)	0.446(2)	0.863(3)	0.137(3)	3.39
5.15	0.81(1)	0.695(4)	0.53(1)	0.284(5)	0.541(2)	0.779(4)	0.221(4)	3.17
5.10	1.26(9)	1.027(8)	0.80(1)	0.520(8)	0.676(3)	0.658(5)	0.342(5)	2.46

**Концентрационная область устойчивости соединений со структурой пироклора в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  при  $T = 200^\circ\text{C}$**  была установлена в результате определения состава соединений в образцах серии V (Таблица 1), отличающихся валовым химическим составом. В случае однофазных образцов 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10 этот состав был определён в результате прецизионного Ритвельдовского уточнения (Таблица 4), а в случае всех других образцов этой серии, содержащих, наряду с фазой пироклора, значительные количества фазы  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , состав соединений со структурой пироклора определялся на основании рентгенодифракционных данных при опоре на данные пяти образцов, полученные прецизионным Ритвельдовским уточнением.

Разработанный подход базируется на наблюдении, что абсолютные интенсивности рефлексов 111 ( $I_{\text{max}}^{111}$ ) и 222 ( $I_{\text{max}}^{222}$ ) соединений со структурой пироклора, имеющих различный химический состав, меняются друг относительно друга закономерным образом: при увеличении количества висмута на формульную единицу ( $z$ ), что происходит одновременно с уменьшением количества вольфрама на формульную единицу ( $y$ ), отношение абсолютной интенсивности рефлекса 111 к абсолютной интенсивности рефлекса 222 ( $I_{\text{max}}^{111}/I_{\text{max}}^{222}$ ) уменьшается.



**Рисунок 6.** (а) Концентрационная область устойчивости соединений переменного состава со структурой пироклора на фазовой диаграмме системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ . На бинарных системах представлены составы других соединений, информация о существовании которых обнаруживается в литературе; (б) зависимость параметра  $a$  кубической элементарной ячейки соединений со структурой пироклора от количества висмута на формульную единицу ( $z$ ) соединений (общая формула –  $(\text{Bi}_z\Box_{2-z})(\text{Fe}_{2-y}\text{W}_y)\text{O}_6\text{O}'_\delta$ ) (образцы **серии V**).

Обнаруженная закономерность была использована для построения кривых (по данным образцов 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10), описывающих зависимости количества висмута ( $z$ ) и вольфрама ( $y$ ) на формульную единицу соединений от соотношения  $I_{\max}^{111}/I_{\max}^{222}$ . По полученным кривым производилось определение химического состава соединений со структурой пироклора в образцах, содержащих значительные количества фазы  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (все остальные представленные образцы серии V), при этом, в соответствии с полученными ранее результатами, предполагалось, что атомы железа располагаются только в позиции B, а количество железа на формульную единицу определялось в предположении отсутствия в этой позиции вакансий, как 2-у, где  $y$  – количество вольфрама на формульную единицу.

Установленные таким способом концентрационные границы области устойчивости соединений переменного состава  $(\text{Bi}_z\Box_{2-z})(\text{Fe}_{2-y}\text{W}_y)\text{O}_6\text{O}'_\delta$  со структурой пироклора при  $T = 200\text{ °C}$  и  $P \sim 7\text{ МПа}$  составляют:  $0.60 \leq z \leq 1.35$ ;  $1.32 \leq y \leq 1.96$ ;  $\delta \sim 1$ . На фазовой диаграмме системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  полученные составы ложатся на прямую линию (Рисунок 6 а), поскольку содержание железа на формульную единицу строго определяется по выражению 2-у (см. общую формулу соединений) и не является независимым. Представленные на Рисунке 6 б в широком диапазоне составов данные позволяют заключить, что параметр  $a$  кубической элементарной ячейки соединений со структурой пироклора практически линейно возрастает при увеличении количества висмута на формульную единицу ( $z$ ) соединений. Другими структурными факторами, влияние которых на параметр  $a$  не столь заметно, могут являться изоморфное замещение  $\text{W}^{6+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$  (и наоборот), сопутствующее заселению вакансий в позиции A ( $\Box$ ) катионами  $\text{Bi}^{3+}$ , и наличие

примеси натрия в подрешётке  $A_2O$ , количество которого варьируется при изменении соотношения основных компонентов.

**Термическая устойчивость соединений со структурой пирохлора в системе  $Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - WO_3$**  была исследована на примере однофазного образца 5.10 серии V (Таблицы 1, 3, 4), не содержащего примесей натрия, в двух кинетических режимах: (1) в неравновесном (высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия (ВТРД) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)/термогравиметрия (ТГ)) и (2) в квазиравновесном (отжиг-закалка до комнатной температуры). Полученные в режиме отжиг-закалка данные можно отразить в виде следующей последовательности фазовых превращений: при нагревании в диапазоне  $T$  от комнатной до  $\sim 585$  °С не наблюдается фазовых превращений; в диапазоне  $T$  от  $\sim 585$  до  $\sim 725$  °С наблюдается изменение равновесного состава фазы со структурой пирохлора, чему соответствует её постепенное разложение с образованием фазы  $Bi_2WO_6$ ; при  $T \sim 725$  °С происходит полный распад фазы пирохлора состава, соответствующего вершине температурной области устойчивости этого структурного типа, на три оксида:  $Fe_2WO_6$ ,  $BiFeWO_6$  и едва заметные количества  $Bi_2W_2O_9$ . Фазовый состав полученной в итоге смеси оксидов, строго говоря, всё ещё не является равновесным, поскольку содержит четыре фазы, что указывает на возможность дальнейшего протекания твердофазных реакций при увеличении продолжительности отжига.

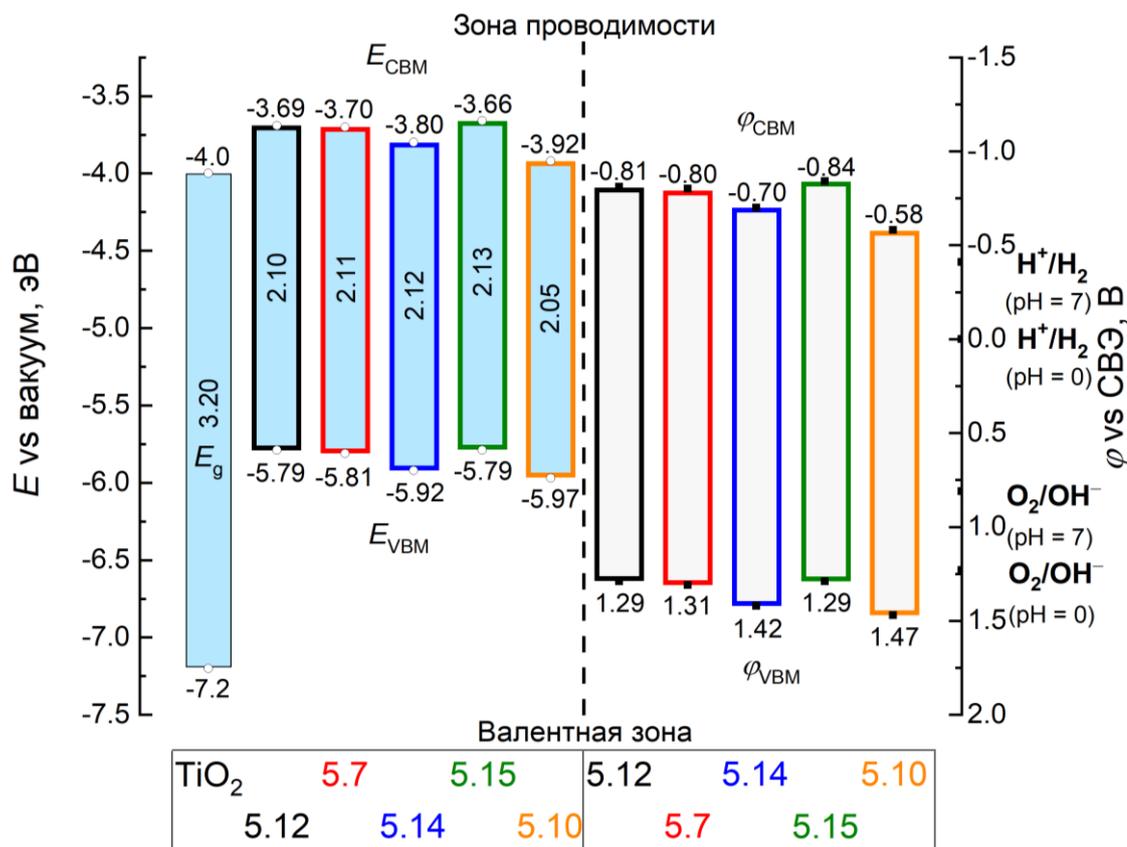
Отметим, что с представленными результатами качественно совпадают данные, полученные с помощью ВТРД. По результатам ДСК/ТГ измерений в интервале  $T$  от  $\sim 230$  до  $\sim 795$  °С различить тепловые эффекты твердофазных превращений не представляется возможным ввиду их малой интенсивности, в то время как в интервале  $T$  от  $\sim 795$  до  $\sim 900$  °С наблюдаются интенсивные эндотермические тепловые эффекты, которые можно связать с плавлением образовавшихся при разложении фаз.

**Оптические свойства соединений со структурой пирохлора в системе  $Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - WO_3$**  были определены для однофазных образцов 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10 серии V (Таблицы 1, 3, 4) по данным спектроскопии диффузного отражения, а также ультрафиолетовой и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Полученные методом РФЭС данные свидетельствуют о присутствии в образцах катионов металлов в формальных зарядовых состояниях  $Bi^{3+}$ ,  $W^{6+}$  и  $Fe^{3+}$ . По данным СДО установлено, что основной вклад в поглощение синтезированных пирохлоров вносят непрямые разрешённые электронные переходы, для которых ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ), рассчитанная по методу Гауца, в пределах погрешности не зависит от химического состава соединений и составляет  $\sim 2.1$  эВ. Энергетическое положение максимума валентной зоны относительно энергии вакуума ( $E_{VBM}$ ), определённое по данным УФЭС, составляет  $\sim -5.9$  эВ и также практически не зависит от состава соединений. В связи с тем, что не наблюдается устойчивой зависимости  $E_{VBM}$  и  $E_g$  от количественного химического состава синтезированных соединений со структурой пирохлора, то, очевидно, что она не

прослеживается и для энергетического положения минимума зоны проводимости относительно энергии вакуума ( $E_{CBM} = E_{VBM} + E_g$ ), которое составляет  $\sim -3.8$  эВ.

Из сравнительного анализа построенных в шкале абсолютных энергий диаграмм энергетических зон синтезированных соединений переменного состава со структурой пироклора и известной для соединения  $TiO_2$  диаграммы (Рисунок 7, левая ось ординат) следует, что с энергетической точки зрения транспорт заряда через границу гетероперехода пироклор/ $TiO_2$  должен протекать самопроизвольно.

Полученные значения  $E_{VBM}$  и  $E_{CBM}$  были пересчитаны в водородную шкалу потенциалов (Рисунок 7, правая ось ординат), величины которых позволяют утверждать, что в фотоэлектрохимических ячейках, содержащих водородный электрод и фотоанод, покрытый материалом на основе синтезированных пироклоров, при генерации на последнем электронно-дырочных пар под действием квантов  $h\nu$ , процессы окисления молекул воды до кислорода (на фотоаноде с покрытием) и восстановления образующихся при этом протонов до водорода (на водородном электроде) при  $pH \leq 7$  должны протекать самопроизвольно.



**Рисунок 7.** Диаграммы энергетических зон синтезированных соединений со структурой пироклора в однофазных образцах 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10 **серии V** (хим. составы см. в Таблице 4), построенные в двух шкалах: (левая ось ординат) энергетической – шкала абсолютной энергии и (правая ось ординат) потенциальной – водородная шкала.

**Магнитные свойства соединений со структурой пироклора в системе  $Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - WO_3$**  были определены для однофазных образцов 5.14, 5.15 и 5.10 **серии V** (Таблицы 1, 3, 4) по данным измерений DC-намагниченности в зависимости от температуры и в зависимости от величины приложенного поля при постоянной температуре, а также АС-

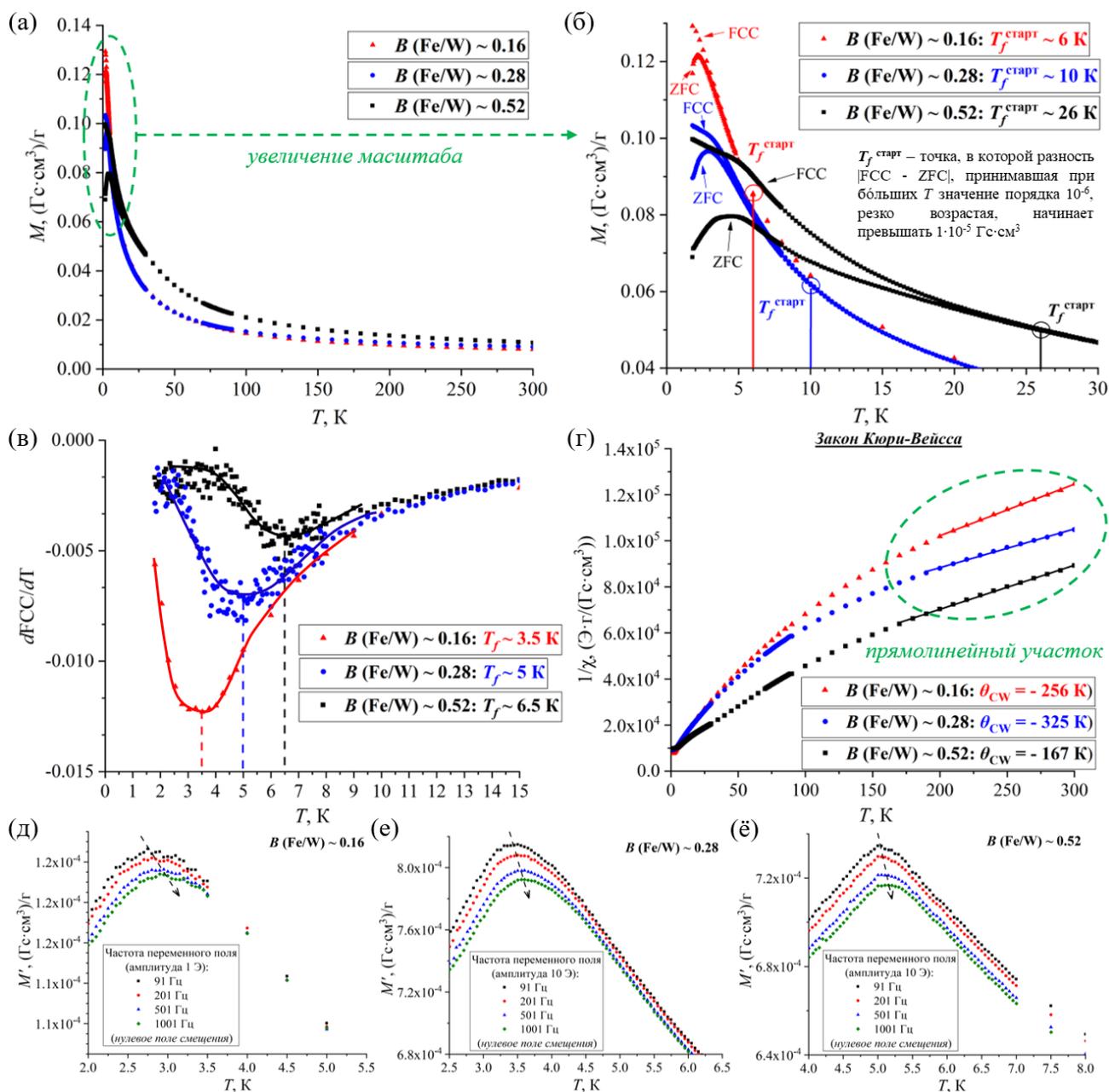
намагниченности в зависимости от температуры при различной частоте приложенного поля в нулевом поле смещения. Результаты обработки измерений приводятся в зависимости от химического состава указанных соединений, выраженного в виде атомных соотношений Fe/W, эквивалентных отношению коэффициентов заселённости позиции  $B$  этими элементами, которые, в свою очередь, определены в результате Ритвельдовского уточнения.

Полученные в координатах DC-намагниченность – температура (от 1.8 до 300 К, поле 1 кЭ) зависимости ( $M(T)$ ) свидетельствуют о парамагнитной природе синтезированных соединений практически во всём температурном диапазоне, что типично для структурного типа пирохлора (Рисунок 8 а). При этом в области температур, близких к температуре кипения жидкого гелия, обнаруживается переход в состояние спинового стекла, чему свидетельствуют наблюдаемый в этой области температур вид зависимости DC-намагниченности (линий FCC и ZFC) от температуры и наличие при этих температурах зависимости действительной части AC-намагниченности ( $M'$ ) от частоты приложенного поля (Рисунок 8 д, е, ё). Установлено, что  $T$  начала ( $T_f^{\text{старт}}$  – точка, в которой разность  $|FCC - ZFC|$ , принимавшая при бóльших  $T$  значение порядка  $10^{-6}$ , резко возрастая, начинает превышать  $1 \cdot 10^{-5}$  Гс·см<sup>3</sup>) (Рисунок 8 б) и завершения ( $T_f$  – точка минимума производной  $dFCC/dT$ ) (Рисунок 8 в) перехода в состояние спинового стекла уменьшаются при уменьшении количества железа в структуре синтезированных пирохлоров, то есть при увеличении магнитного разбавления позиции  $B$  атомами вольфрама.

Для исследования характера взаимодействия ближнего порядка при близких к комнатной температурах был использован закон Кюри-Вейсса:  $1/\chi = T/C - \theta_{CW}/C$ , где  $\chi$  – магнитная восприимчивость;  $\theta_{CW}$  – парамагнитная температура Кюри-Вейсса;  $C$  – постоянная Кюри-Вейсса (Рисунок 8 г). Полученные значения парамагнитной температуры Кюри-Вейсса ( $\theta_{CW}$ ) оказываются отрицательными, что указывает на преимущественно антиферромагнитный характер взаимодействия ближнего порядка при близких к комнатной температурах (Таблица 5).

Наблюдаемый при 300 К характер зависимости DC-намагниченности от величины приложенного поля ( $M(H)$ ) типичен для парамагнетиков, в то время как при температуре 2 К, при которой соединения находятся в состоянии спинового стекла, можно отметить появление петли гистерезиса (Рисунок 9 а, б). Установлено, что остаточная намагниченность ( $M_{\text{ост}}$ ) и коэрцитивная сила ( $H_c$ ) уменьшаются при уменьшении количества железа в структуре синтезированных пирохлоров, а параметр фрустрации ( $f = |\theta_{CW}|/T_f$ ) значительно увеличивается (Таблица 5).

Таким образом, обнаруженные закономерности магнитного поведения полученных соединений переменного состава со структурой пирохлора надёжно повторяют таковые, известные для ряда других соединений этого структурного типа, что, наряду с полученными значениями величин  $T_f^{\text{старт}}$ ,  $T_f$ ,  $\theta_{CW}$  и  $f$ , а также результатами измерений AC-намагниченности, позволяет относить синтезированные пирохлоры к классу геометрически фрустрированных магнетиков.

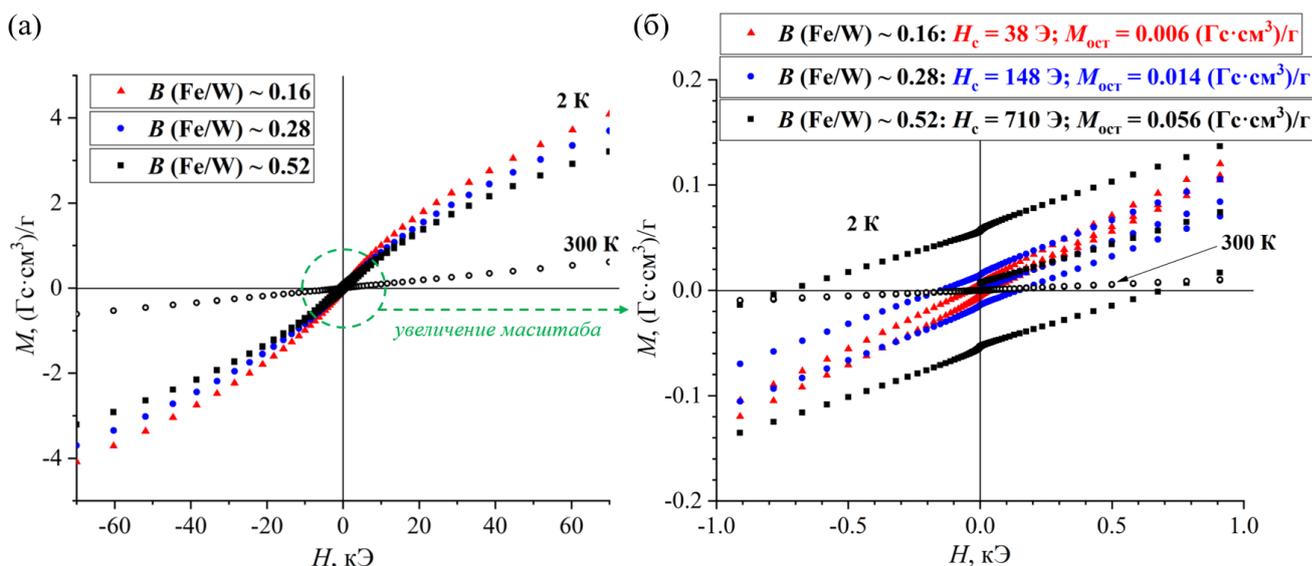


**Рисунок 8.** (а) Зависимость DC-намагниченности (в режимах FCC и ZFC) от температуры ( $M(T)$ ) в поле 1 кЭ и (б) то же самое, но в увеличенном масштабе; (в) производная кривой FCC по температуре ( $dFCC/dT$ ); (г) построение в координатах закона Кюри-Вейсса –  $1/\chi = f(T)$ ; (д-е) температурные зависимости действительной части AC-намагниченности ( $M'(T)$ ), полученные для различных частот в нулевом поле смещения. Атомные соотношения Fe/W взяты из Таблицы 4 (однофазные образцы **серии V**).

**Таблица 5.** Характеристики магнитного поведения соединений со структурой пирохлора в зависимости от атомного соотношения Fe/W (Таблица 4), характеризующего степень магнитного разбавления позиции B (однофазные образцы **серии V**).

$B$ (Fe/W)	$T_f^{\text{старт}}$ К	$T_f$ , К	$\theta_{\text{CW}}$ , К	$f$ , отн. ед.	Тип взаим. <sup>а</sup>	$H_c$ , Э	$M_{\text{ост.}}$ (Гс·см <sup>3</sup> )/Г
0.16	6	3.5	- 256	73	АФМ	38	0.006
0.28	10	5	- 325	65	АФМ	148	0.014
0.52	26	6.5	- 167	26	АФМ	710	0.056

<sup>а</sup> Антиферромагнитный тип (характер) взаимодействия ближнего порядка.



**Рисунок 9.** (а) Зависимости DC-намагниченности от величины приложенного поля ( $M(H)$ ) при 300 К (только для образца 5.10:  $B(\text{Fe}/\text{W}) \sim 0.52$ ) и 2 К (для образцов 5.14, 5.15 и 5.10) и (б) то же самое, но в увеличенном масштабе. Атомные соотношения Fe/W взяты из Таблицы 4 (однофазные образцы **серии V**).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  установлено формирование в гидротермальных условиях ( $T = 90 - 200$  °С,  $P \leq 7$  МПа) новых соединений переменного состава  $(\text{Bi}, \square)_2(\text{Fe}, \text{W})_2\text{O}_6\text{O}'_\delta$  со структурой пирохлора (*пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ , № 227*). Разработана методика гидротермального синтеза, позволяющая получать соединения без примесей других кристаллических фаз и с различной морфологией и размерными параметрами частиц и кристаллитов.

2. Установлено, что химический состав продуктов гидротермального синтеза в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  при варьировании pH суспензии аморфного предшественника изменяется относительно номинального состава следующим образом: при  $\text{pH} \leq 1$  наблюдается обеднение по оксиду  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; при  $2 \leq \text{pH} \leq 5$  не наблюдается заметной потери какого-либо компонента; при  $\text{pH} > 5$  наблюдается обеднение по оксиду  $\text{WO}_3$ . Установлено, что при формировании соединений скорости роста кристаллитов и их агрегирования значительно превышают скорость зародышеобразования. Установлено, что увеличение pH суспензии аморфного предшественника от  $\sim 1$  до  $\sim 5$  приводит к увеличению средних размеров кристаллитов и частиц фазы пирохлора, в то время как дальнейшее увеличение pH от  $\sim 5$  до  $\sim 7$  приводит к их уменьшению.

3. Показано, что в структуре соединений переменного состава  $(\text{Bi}, \square)_2(\text{Fe}, \text{W})_2\text{O}_6\text{O}'_\delta$  катионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{W}^{6+}$  располагаются в не имеющей вакансий подрешетке  $B_2\text{O}_6$ , в то время как катионы  $\text{Bi}^{3+}$  располагаются в подрешетке  $A_2\text{O}'$ , при этом, по результатам Ритвельдовского уточнения, установлено, что коэффициент заселённости позиции  $A$  висмутом может меняться в пределах от  $\sim 0.36$  до  $\sim 0.68$ , чему соответствует изменение параметра  $a$  кубической элементарной ячейки в диапазоне от  $\sim 10.3325$  до  $\sim 10.4060$  Å. В подрешетке  $A_2\text{O}'$  обнаружено смещение катионов  $\text{Bi}^{3+}$  ( $16d \rightarrow 96g$ ) и анионов кислорода ( $8b \rightarrow 32e$ ) в общие кристаллографические позиции Вайкоффа.

4. Определены концентрационные ( $T = 200\text{ °C}$  и  $P \sim 7\text{ МПа}$ :  $0.60 \leq z \leq 1.35$ ;  $1.32 \leq y \leq 1.96$ ;  $\delta \sim 1$ ) и температурные (вершина:  $T \sim 725\text{ °C}$ ) границы области устойчивости соединений переменного состава  $(\text{Bi}_z\text{□}_{2-z})(\text{Fe}_{2-y}\text{W}_y)\text{O}_6\text{O}^{\delta}$  со структурой пирохлора.

5. Установлено, что соединения переменного состава  $(\text{Bi}, \text{□})_2(\text{Fe}, \text{W})_2\text{O}_6\text{O}^{\delta}$  со структурой пирохлора являются широкозонными полупроводниками, основной вклад в поглощение которых вносят непрямые разрешённые электронные переходы. Ширина запрещённой зоны для этого типа электронных переходов, а также энергетическое положение максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости относительно энергии вакуума, в пределах погрешности не зависят от химического состава указанных соединений, составляя  $\sim 2.1$ ,  $\sim -5.9$  и  $\sim -3.8$  эВ, соответственно.

6. Установлено, что соединения переменного состава  $(\text{Bi}, \text{□})_2(\text{Fe}, \text{W})_2\text{O}_6\text{O}^{\delta}$  со структурой пирохлора при близких к комнатной температурах являются парамагнетиками с преимущественно антиферромагнитным взаимодействием ближнего порядка и относятся к классу геометрически фрустрированных магнетиков, для которых в области температур, близких к температуре кипения жидкого гелия, обнаруживается переход в состояние спинового стекла. Показано, что при обогащении химического состава указанных соединений по оксиду железа ( $0.16 \leq \text{Fe}/\text{W}$ , ат.  $\leq 0.52$ ) температура начала и завершения перехода в состояние спинового стекла увеличивается от  $\sim 6$  до  $\sim 26$  К и от  $\sim 3.5$  до  $\sim 6.5$  К, соответственно, при этом уменьшается параметр фрустрации от  $\sim 73$  до 26, и при 2 К наблюдается увеличение остаточной намагниченности и коэрцитивной силы от  $\sim 0.006$  до  $\sim 0.056$  (Гс·см<sup>3</sup>)/г и от  $\sim 38$  до  $\sim 710$  Э, соответственно.

По результатам диссертационной работы можно заключить, что впервые полученные соединения переменного состава со структурой кубического пирохлора в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  обладают перспективными оптическими и магнитными свойствами, что обеспечивает потенциал использования указанных соединений в роли прекурсоров для создания на их основе функциональных материалов, перспективных для применения в различных областях науки и техники. Построенные диаграммы энергетических зон синтезированных пирохлоров свидетельствуют о перспективах применения функциональных материалов на их основе в качестве светопоглощающих слоёв в фотовольтаических ячейках с  $\text{TiO}_2$  в качестве электрон-проводящего слоя, а также в качестве светопоглощающих покрытий для анодов в фотоэлектрохимических ячейках генерации водорода в процессе разложения воды. Синтезированные пирохлоры относятся к классу геометрически фрустрированных магнетиков, а функциональные материалы на их основе имеют перспективы применения, например, в устройствах спинтроники, поскольку показана возможность «настройки» параметров спин-спинового взаимодействия при варьировании состава соединений (степени магнитного разбавления).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю признательность своим научным руководителям – доценту, к.х.н. О.В. Проскуриной и чл.-корр. РАН, д.х.н. В.В. Гусарову, за мудрое руководство, неоценимую помощь в трактовке результатов, полезные советы о «научной жизни» и чуткое сопровождение на всех этапах формирования автора, как самостоятельного учёного.

Автор благодарит коллег, с которыми он трудился над решением широкого круга научных проблем «пирохлорной» тематики, за помощь в проведении исследований и интересные дискуссии при трактовке результатов. Отдельную благодарность автор выражает к.т.н. Д.П. Даниловичу и к.ф.-м.н. А.А. Левину за доброту, заботу и помощь.

### Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

#### **Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI:**

1. **Lomakin M.S.**, Proskurina O.V., Danilovich D.P., Panchuk V.V., Semenov V.G., Gusarov V.V. Hydrothermal Synthesis, Phase Formation and Crystal Chemistry of the pyrochlore/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  and pyrochlore/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Composites in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  System // *J. Solid State Chem.* – 2020. – Vol. 282. – P. 121064. (JIF – 2.726 (WoS), Q2 по WoS; 1.38 п.л.; доля участия – 60%)

2. **Lomakin M.S.**, Proskurina O.V., Gusarov V.V. Influence of Hydrothermal Synthesis Conditions on the Composition of the Pyrochlore Phase in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  system // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* – 2020. – Vol. 11. – № 2. – P. 246–251. (Импакт-фактор РИНЦ – 0.884; 0.38 п.л.; доля участия – 70%)

3. **Lomakin M.S.**, Proskurina O.V., Sergeev A.A., Buryanenko I.V., Semenov V.G., Voznesenskiy S.S., Gusarov V.V. Crystal Structure and Optical Properties of the Bi-Fe-W-O Pyrochlore Phase Synthesized via a Hydrothermal Method // *J. Alloys Compd.* – 2021. – Vol. 889. – P. 161598. (JIF – 6.371 (WoS), Q1 по WoS; 1.63 п.л.; доля участия – 60%)

4. **Ломакин М.С.**, Проскурина О.В., Левин А.А., Сергеев А.А., Леонов А.А., Неведомский В.Н., Вознесенский С.С. Формирование в условиях гидротермально-микроволнового синтеза и оптические свойства фазы пирохлора в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3 - (\text{H}_2\text{O})$  // *ЖНХ.* – 2022. – Том 67. – № 6. – С. 750–760. (JIF – 2.100 (WoS), Q3 по WoS; 0.69 п.л.; доля участия – 60%)

5. **Lomakin M.S.**, Proskurina O.V., Gusarov V.V. Pyrochlore Phase in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3 - (\text{H}_2\text{O})$  System: its Formation by Hydrothermal Synthesis in the Low-Temperature Region of the Phase Diagram // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* – 2023. – Vol. 14. – № 2. – P. 242–253. (JIF – 0.800 (WoS), Q3 по WoS; 0.75 п.л.; доля участия – 70%)

6. **Lomakin M.S.**, Proskurina O.V., Abiev R.Sh., Nevedomskiy V.N., Leonov A.A., Voznesenskiy S.S., Gusarov V.V. Pyrochlore Phase in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3 - (\text{H}_2\text{O})$  System: Physicochemical and Hydrodynamic Aspects of its Production Using a Microreactor with Intensively Swirled Flows // *Adv. Powder Technol.* – 2023. – Vol. 34. – № 7. – P. 104053. (JIF – 4.200 (WoS), Q1 по WoS; 1.88 п.л.; доля участия – 50%)

7. **Lomakin M.S.**, Proskurina O.V., Levin A.A., Nevedomskiy V.N. Pyrochlore phase in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3 - (\text{H}_2\text{O})$  system: its stability field in the low-temperature region of the phase diagram and thermal stability // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* – 2024. – Vol. 15. – № 2. – P. 240–254. (JIF – 0.800 (WoS), Q3 по WoS; 0.94 п.л.; доля участия – 60%)

#### **Иные публикации:**

8. Абиев Р.Ш., **Ломакин М.С.**, Проскурина О.В., Гусаров В.В. Способ получения порошка сложного оксида висмута, железа и вольфрама со структурой фазы пирохлора с использованием микрореактора с интенсивно закрученными потоками // Патент РФ № 2802703 от 31.08.2023 (доля участия – 30%).

9. **Ломакин М.С.**, Проскурина О.В., Гусаров В.В. Способ получения порошка сложного оксида висмута, железа и вольфрама со структурой фазы пирохлора // Патент РФ № 2825757 от 29.08.2024 (доля участия – 70%).

10. Nikolskaia A., Vildanova M., Kozlov S., **Lomakin M.**, Proskurina O., Almjasheva O., Gusarov V., Larina L., Shevaleevskiy O. The Bismuth-Containing Complex Oxides with Perovskite-Like Structure for Perovskite Solar Cells // *The 30th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC30).* 8-13 November 2020. Republic of Korea, Jeju. P2-T5-11 (доля участия – 20%).