

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

На правах рукописи



Ломакин Макарий Сергеевич

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

1.4.15 – Химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н., доцент

Проскурина Ольга Венедиктовна

Санкт-Петербург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1. Кристаллографическое строение соединений со структурой пирохлора.....	10
1.2. Методы получения соединений со структурой пирохлора	15
1.3. Метод гидротермального синтеза	19
1.4. Свойства соединений со структурой пирохлора	20
1.5. Фазовые равновесия в системе $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$	21
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА И МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ОБРАЗЦОВ	27
2.1. Методика гидротермального синтеза образцов	27
2.2. Методы физико-химической характеристики образцов.....	35
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ	40
3.1. Формирование соединений со структурой пирохлора в системе $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ в гидротермальных условиях.....	45
3.1.1. Влияние pH суспензии аморфного предшественника на процессы фазообразования в системе $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$	45
3.1.2. Влияние pH суспензии аморфного предшественника на морфологию и размерные параметры частиц и кристаллитов соединений со структурой пирохлора	48
3.1.3. Влияние температуры гидротермальной обработки на морфологию и размерные параметры частиц и кристаллитов соединений со структурой пирохлора	57
3.1.4. Влияние продолжительности изотермической выдержки при гидротермально-микроволновой обработке на формирование соединений со структурой пирохлора...	64
3.1.5. Влияние способа получения суспензии аморфного предшественника и продолжительности изотермической выдержки при гидротермальной обработке на формирование соединений со структурой пирохлора	72
3.2. Кристаллическая структура пирохлоров переменного состава в системе $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$	89
3.2.1. Распределение железа по структурно-неэквивалентным позициям соединений со структурой пирохлора	97

3.2.2. Рентгеноструктурный анализ порошков соединений со структурой пирохлора методом Ритвельда	100
3.3. Концентрационная область устойчивости соединений со структурой пирохлора в системе $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ при $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$	117
3.4. Термическая устойчивость соединений со структурой пирохлора в системе $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$	128
3.5. Свойства соединений со структурой пирохлора в системе $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$	135
3.5.1. Оптические свойства соединений со структурой пирохлора	136
3.5.2. Магнитные свойства соединений со структурой пирохлора	155
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	160
БЛАГОДАРНОСТИ	162
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	163

ВВЕДЕНИЕ

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 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ 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 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$, 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 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$, 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 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ 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 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ 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 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ 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 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$.
5. Определение ширины запрещённой зоны и энергетического положения максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости соединений переменного состава со структурой пирохлора в системе $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$.

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

Научная новизна работы

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

Определено влияние рН суспензии аморфного предшественника на фазообразование в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$; 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 ($T = 90 - 200$ °C, $P \leq 7$ 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*) 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 рН 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 Fe^{3+} и W^{6+} располагаются в не имеющей вакансий подрешетке B_2O_6 , в то время как катионы Bi^{3+} располагаются в подрешетке A_2O^δ , имеющей значительное количество катионных вакансий; в подрешетке A_2O^δ катионы Bi^{3+} и анионы кислорода смещены в общие кристаллографические позиции Вайкоффа – $96g$ и $32e$, соответственно.

4. Установлены концентрационная область устойчивости соединений переменного состава $(\text{Bi}_z\text{□}_{2-z})(\text{Fe}_{2-y}\text{W}_y)\text{O}_6\text{O}'_\delta$ со структурой пирохлора при $T = 200$ °С 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 ~ 725 °С.

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, в которых ширина запрещённой зоны для непрямых разрешённых 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 $(\text{Bi}, \text{□})_2(\text{Fe}, \text{W})_2\text{O}_6\text{O}'_\delta$ 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), мёссбауэровской спектроскопии (МС), синхронного термического анализа (ДСК/ТГ), спектроскопии диффузного отражения (СДО), рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС и УФЭС), а также магнитометрии в постоянном (ДС-магнитометрия) и переменном (АС-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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Кристаллографическое строение соединений со структурой пирохлора

Идеальной структуре кубического пирохлора (пространственная группа (пр. гр.) $Fd\bar{3}m$ (227) в установке 2 (далее обозначена как $Fd\bar{3}m:2$ (227)), $Z=8$) соответствует формульная единица $A_2B_2O_6O'$ (так называемые α -пирохлоры), полученная сложением двух взаимопроникающих подрешёток, $A(16d)_2O'(8b)$ и $B(16c)_2O(48f)_6$ (в скобках указаны позиции Вайкоффа (ПВ) соответствующих атомов). Подрешётка A_2O' имеет структуру антикристобалита и представляет собой сетку тетраэдров, соединённых друг с другом через вершины, в которых на позиции A (координационное число (КЧ) = 8, координационный полиэдр (КП) – квадратная антипризма) преимущественно локализуются катионы $Me^{1+,2+,3+}$ с большим радиусом ($r_A \approx 0.9 - 1.2 \text{ \AA}$). Внутри тетраэдров располагается анион кислорода O' (ПВ $8b$). Подрешётка B_2O_6 представляет собой сетку из кислородных октаэдров, соединённых друг с другом через вершины, в которых находятся анионы кислорода O (ПВ $48f$). Внутри кислородных октаэдров на позиции B (КЧ = 6, КП – октаэдр) локализуются катионы $Me^{4+,5+,6+}$ с малым радиусом ($r_B \approx 0.6 - 0.7 \text{ \AA}$). Позиция A имеет координацию 8 и находится внутри кольца, составленного из шести анионов кислорода на ПВ $48f$, а над ней и под ней на одинаковом расстоянии располагаются два аниона кислорода на ПВ $8b$ (Рисунок 1) [1]. Обратим внимание на то, что в «идеальной» элементарной ячейке пирохлора присутствуют тетраэдрические пустоты (ПВ $8a$), наличие которых не в последнюю очередь обеспечивает для структурного типа пирохлора высокую толерантность к вакансиям [2].

Статическое смещение атомов (понижение локальной симметрии позиций) в подрешётке A_2O'

При формировании тройных и более многокомпонентных пирохлоров с участием катионов $Me^{2+,3+}$ относительно малого радиуса (Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} и др.), предпочитающих октаэдрическую координацию, наблюдается преимущественная локализация этих катионов в позиции B , однако, при наличии определённых локальных структурных искажений в подрешётке A_2O' , катионы $Me^{2+,3+}$ обнаруживаются и в позиции A [3, 4]. Принято считать, что такие локальные структурные искажения в подрешётке A_2O' характерны для случая, когда «основной» катион, располагающийся в позиции A (например, Bi^{3+}), содержит неподелённую электронную пару (в случае висмута $6s^2$), проявляющую стереохимическую активность [5-7]. В этом случае, в структуре на локальном уровне возникает статическое смещение атомов в позициях A и O' , что

приводит к изменению их позиций Вайкоффа с частных на общие, но не изменяет пространственную группу структуры кубического пироклора ($Fd\bar{3}m: 2 (227)$).

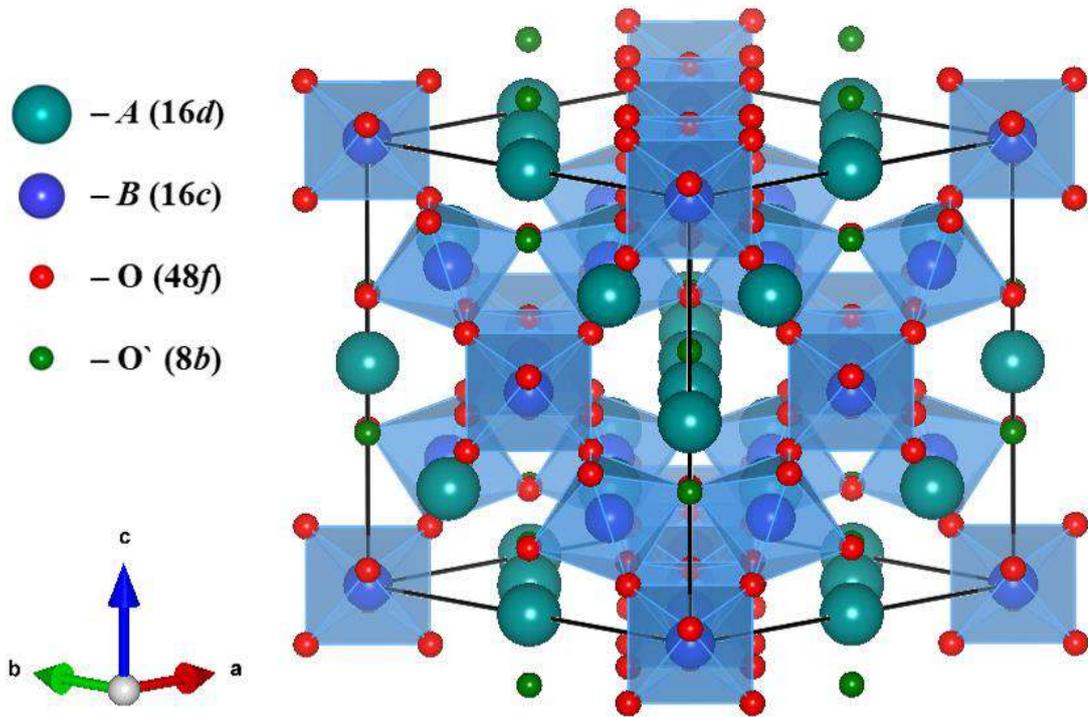


Рисунок 1. Кристаллическая структура фазы пироклора, соответствующая идеальной модели $A(16d)_2B(16c)_2O(48f)_6O'(8b)$. В скобках указаны позиции Вайкоффа соответствующих атомов. Визуализация структуры выполнена в программном комплексе VESTA 3.

Отметим, что суть описанного статического смещения атомов в подрешётке A_2O' заключается в том, что атомы, находящиеся в частных кристаллографических ПВ $16d$ (A) и $8b$ (O'), смещаются в общие, например, $96g$ и $32e$, соответственно (Рисунок 2) [3]. Физически это означает, что «вокруг» частной позиции $16d$ возникает шесть эквивалентных общих позиций (в случае $96g$), заселённость каждой из которых равняется $1/6$ от заселённости исходной частной позиции. В этом случае, каждый из 16 катионов в позиции A , находящихся в одной элементарной ячейке (если позиция A полностью заселена), может быть с равной вероятностью обнаружен в одной из 6 общих позиций. Аналогичная ситуация имеет место и в случае смещения атомов кислорода ($8b \rightarrow 32e$), при котором заселённость общей позиции $32e$ равняется $1/4$ от заселённости исходной частной позиции. Вследствие описанного статического смещения атомов в позициях A и O' происходит уменьшение «эффективного» КЧ позиции A , поскольку изменяются длины связей атомов в позиции A с атомами кислорода первой координационной сферы [5, 6]. По этой причине становится возможна локализация в позиции A некоторых количеств катионов $Me^{2+,3+}$ относительно малого радиуса, для которых КЧ более 6 являются

менее предпочтительными. Распределение катионов $Me^{2+,3+}$ по структурно-неэквивалентным позициям (A и B) соединений со структурой пирохлора является предметом активных исследований [3-7].

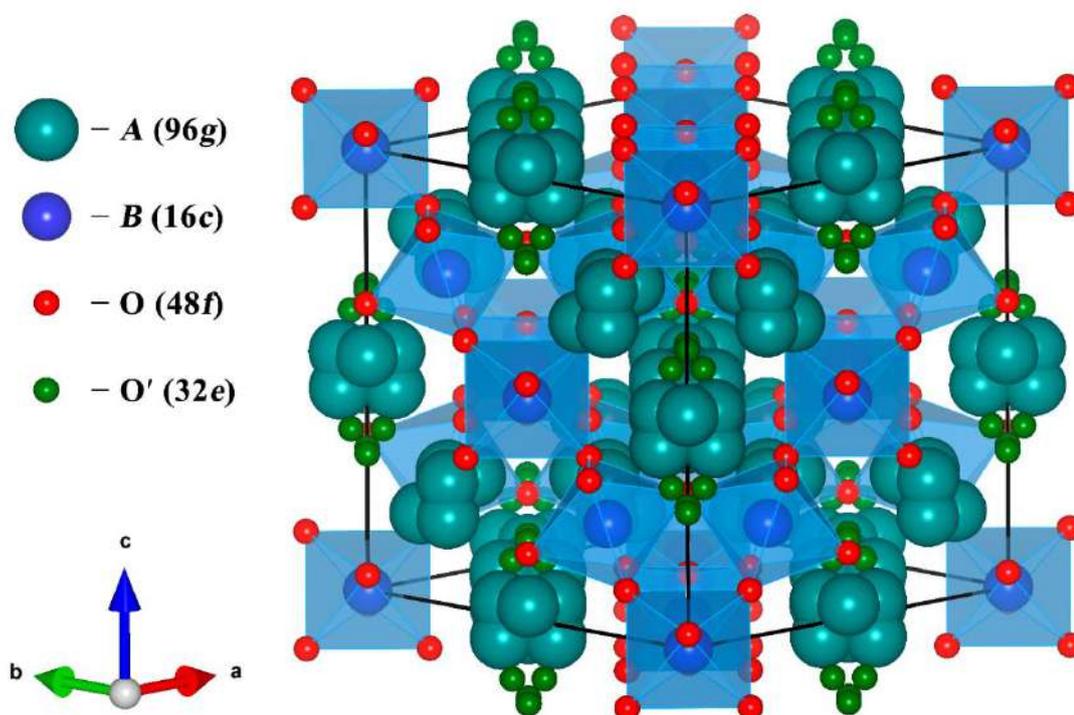


Рисунок 2. Кристаллическая структура фазы пирохлора, соответствующая модели, учитывающей смещение катионов металлов на позиции A и анионов кислорода на позиции O' из частных кристаллографических позиций Вайкоффа в общие (A: $16d \rightarrow 96g$ и O': $8b \rightarrow 32e$). Визуализация структуры выполнена в программном комплексе VESTA 3.

«Дефектные» пирохлоры

Отметим, что идеальная стехиометрия ($A_2B_2O_7$, α -пирохлоры) обычно реализуется только в случае двойных пирохлоров, в которых позиции A и B заселены катионами металлов практически полностью, а количество ионных вакансий незначительно. В том случае, когда соединение содержит три и более компонентов, в структуре часто наблюдаются отклонения от идеальной стехиометрии. Однако, принято считать, что структурообразующей подрешёткой является B_2O_6 , т.е. катионная и кислородная позиции заселены в этой подрешётке полностью [8]. В то же время, подрешётка A_2O' может иметь как катионные, так и кислородные вакансии, количество которых определяется как качественным, так и количественным химическим составом соединения [4, 9]. В тех случаях, когда в структуре пирохлора подрешётка A_2O' имеет существенное количество ионных вакансий, принято говорить о «дефектных» пирохлорах, состав которых с учётом возможных вакансий на позиции O 48f в общем виде можно выразить формулой: $A_{2-m}B_2O_{6-w}O'_{1-n}$ ($m = 0 - 1.7$, $w = 0 - 0.7$, $n = 0 - 1$) [10], где комбинация индексов m , w

и n определяется электронейтральностью соединения с учётом зарядового состояния катионов. На самом деле, понятие «дефектный» пироклор, применяемое для соединений со структурой пироклора, кристаллизующихся в пр. гр. $Fd\bar{3}m: 2$ (227), является не совсем корректным в этом случае, поскольку наталкивает на мысль о структурных изменениях относительно характеризующей структурный тип пироклора пр. гр. $Fd\bar{3}m: 2$ (227), в то время как речь идёт только о нарушениях стехиометрии $A_2B_2O_7$, не приводящих к каким-либо структурным трансформациям. В связи с этим, более предпочтительным здесь является употребление понятия «дефицитный» пироклор [10].

Частным случаем «дефектной» стехиометрии является формульная единица AB_2O_6 , – так называемые β -пироклоры, в которых катион на позиции A имеет заряд $1+$ [8, 11-15]. Отдельно следует отметить существование кубического пироклора состава W_2O_6 (дегидратированная форма минерала Элсморит (Elsmoreite) – $W_2O_6 \cdot H_2O$ [16, 17]), в котором подрешётка A_2O отсутствует ($m = 2, w = 0, n = 1$) [18].

Пироклороподобные соединения

Полезным будет упомянуть, что помимо α - и β -пироклоров, кристаллизующихся в пр. гр. $Fd\bar{3}m: 2$ (227), известны их различные низкосимметричные политипы, часто называемые пироклороподобными соединениями или «разупорядоченными» α - и β -пироклорами [8]. Формирование низкосимметричных модификаций обусловлено различными разупорядочениями структурных блоков исходного структурного мотива пироклора, описываемого пр. гр. $Fd\bar{3}m: 2$ (227), что приводит к понижению симметрии элементарной ячейки [8]. На самом деле, такие низкосимметричные модификации, так же как и кубический пироклор, можно рассматривать как различные полиморфные модификации соединений состава $A_2B_2O_7$, имеющие схожий структурный мотив, поскольку их взаимные фазовые превращения наблюдаются при изменении температуры при постоянном составе [19, 20]. Правильная структурная идентификация низкосимметричных политипов пироклора по порошковым рентгеновским дифрактограммам является непростой задачей, поскольку при описанных случаях понижения симметрии к серии отражений, характерных для пр. гр. $Fd\bar{3}m: 2$ (227), добавляются дополнительные пики, нередко имеющие небольшие интенсивности, что существенно усложняет процедуру индентирования [8].

Родственные структурному типу пироклора соединения и фактор толерантности

Известно, что химический состав определяет фазовый состав при данных термодинамических параметрах (T и P), а также, если речь идёт о соединениях с ионной связью,

определяет кристаллическую структуру отдельных фаз. В связи с этим, распространённым приёмом (но не единственным), позволяющим предсказать или объяснить формирование того или иного структурного типа, либо низкосимметричного политипа (в случае, например, перовскитов), является поиск критерия размерного соответствия атомов разного сорта, входящих в состав соединения [21]. Одним из примеров такого критерия размерного соответствия является фактор толерантности Гольдшмидта, представляющий собой безразмерное число, которое рассчитывается исходя из отношения ионных радиусов катионов и показывает, какой тип структурного искажения «идеальной» ячейки кубического перовскита будет реализован в случае формирования соединения такого состава [22].

Подобный фактор толерантности был предложен и для структуры пирохлора, например, в «классическом» обзоре Subramanian и др. (1983) [9]: $t = r_A^{3+}/r_B^{4+}$. Если $t < 1.46$, то соединения состава $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$ стабилизируются в структуре дефектного флюорита, в то время как в диапазоне $1.46 < t < 1.78$ наблюдается формирование соединений со структурой пирохлора. Здесь отметим, что аналитические выражения факторов толерантности подбираются исходя из особенностей данного структурного типа, причём для данного структурного типа может быть предложено несколько факторов толерантности, как это обнаруживается при анализе литературы для случая структуры пирохлора [23 – 27].

Таким образом, использование факторов толерантности для оценки возможности стабилизации того или иного структурного типа, естественно, не является строгим и допускает исключения, однако, набранный к настоящему времени массив данных позволяет в некоторых случаях (при определённых зарядовых комбинациях *A*- и *B*-катионов) достаточно надёжно предсказывать формирование одного из двух родственных пирохлору структурных типов: дефектный флюорит (пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (225)) или пирохлор (пр. гр. $Fd\bar{3}m: 2$ (227)) [9, 28] и веберит (пр. гр. $Imma$ (74)) или пирохлор (пр. гр. $Fd\bar{3}m: 2$ (227)) [24-28].

В связи с тем, что соединения состава $A_2B_2O_7$ могут быть стабилизированы как в структуре пирохлора, так и в структуре флюорита, описание структуры пирохлора можно произвести с позиции структуры флюорита (CaF_2 , пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (225)). Если из структуры флюорита «удалять» анионы таким образом, чтобы распределение анионных вакансий было беспорядочным, то формируется дефектный флюорит (сильно разупорядоченный пирохлор). Если же количество анионных вакансий достигает 1/8 от общего количества анионных позиций, а сами вакансии упорядочены таким образом, что в половине «кубических» полиэдров не хватает двух противоположных вершин, то формируется гипотетическая структура кубического пирохлора (упорядоченный дефектный флюорит), КП позиции *A* в котором представляет собой

правильный куб, что, на самом деле, не наблюдается на практике [2]. Для реальных кристаллов со структурой кубического пирохлора КП позиции A – квадратная антипризма, а позиции B – октаэдр, поэтому координата x позиции $48f$ принимает значение вблизи 0.3125 (это значение соответствует идеальному октаэдру $[BO_6]$), в то время как в гипотетическом случае, описанном выше, $x = 0.375$ ($[AO_8]$ – идеальный куб).

Стабилизация одного из трёх типов кристаллической структуры (дефектный флюорит или пирохлор и веберит или пирохлор), как было показано выше, может быть предсказана на основании фактора толерантности (t), однако, установить в первом описанном случае, например, по данным порошковой рентгеновской дифрактометрии, какой из этих структурных типов стабилизировался для данного соединения состава $A_2B_2O_7$ достаточно затруднительно. Связано это с тем, что порошковые дифрактограммы пирохлора и дефектного флюорита отличаются только наличием в первом случае рефлексов с индексами Миллера 111 и 311 [8].

1.2. Методы получения соединений со структурой пирохлора

В большинстве оксидных систем соединения со структурой пирохлора получают твердофазным методом из простых оксидов [3, 20, 29-51]. Температура синтеза, как правило, превышает 1000 °С, что позволяет достигать состояния термодинамического равновесия в обозримые промежутки времени и получать хорошо окристаллизованные материалы, в том числе в керамическом виде [7, 37, 40, 41, 46].

Другая группа методов синтеза соединений со структурой пирохлора объединяет подходы «мягкой» химии, в рамках которых возможности влияния на размеры и морфологию формирующихся частиц новой фазы значительно шире [52-65]. Среди подходов «мягкой» химии метод гидротермального синтеза обладает двумя ключевыми преимуществами, позволяя получать неустойчивые при повышенных температурах оксидные соединения и нанокристаллические соединения [17, 55, 59, 63-65]. Тем не менее, подходы «мягкой» химии используются для получения соединений со структурой пирохлора достаточно редко, что, по всей видимости, обусловлено довольно трудоёмкой процедурой синтеза, включающей в себя «растворную» стадию. При этом, как правило, образующийся продукт является своего рода предшественником, который далее термообрабатывают при более высоких температурах с целью кристаллизации остаточной аморфной фазы и получения плотных керамических изделий [56, 58].

Таким образом, проведённый анализ литературы показывает, что в настоящее время основным методом получения соединений со структурой пирохлора является твердофазный метод, в то время как получению этих соединений методами «мягкой» химии практически не уделяется внимания, несмотря на некоторые очевидные преимущества этих методов. Одним из таких преимуществ, как уже было отмечено, является возможность получения нанокристаллических соединений, что, очевидно, достигается снижением температуры и продолжительности синтеза. Здесь важно подчеркнуть, что эти факторы не являются единственными, поскольку ещё одним приёмом, обеспечивающим получение наночастиц, является использование пространственных ограничений, препятствующих массопереносу компонентов между формирующимися частицами новой фазы [66]. Пространственные ограничения могут быть созданы «заранее», то есть до момента начала формирования новой фазы, что реализуется путём выполнения синтеза в так называемых нанореакторах и является достаточно развитым синтетическим подходом [67-70]. С другой стороны, пространственные ограничения могут возникать в результате их самоорганизации непосредственно во время формирования новой фазы [71-75]. В случае самоорганизации пространственных ограничений можно выделить ключевое преимущество такого подхода над подходом, подразумевающим использование «заготовленных» нанореакторов: такой нанореактор нужно, во-первых, создать, а во-вторых, извлечь из него готовый продукт, что, очевидно, усложняет процедуру синтеза. Разумеется, для возникновения в процессе синтеза самоорганизующихся пространственных ограничений необходимо создание определённых условий, что требует комплексного подхода к разработке физико-химических основ направленного воздействия на реакцию систему, приводящего к самоорганизации пространственных ограничений, обеспечивающих получение нанокристаллов и нанокомпозитов [76].

Таким образом, представляется интересным рассмотреть наиболее перспективные подходы «мягкой» химии к получению нанокристаллических соединений со структурой пирохлора, в которых реализуются самоорганизующиеся ограничения массопереноса, препятствующие росту кристаллов формирующихся фаз.

Одним из наиболее широко используемых подходов к синтезу наноразмерных оксидных частиц и нанокомпозитов среди методов «мягкой» химии является применение различных вариантов золь-гель методов [77]. Данная группа методов представляет большой интерес, в частности, благодаря возможности получения этими методами широко класса соединений, в том числе, со структурой пирохлора [62, 78-81]. В процессе синтеза золь-гель методом реакция система проходит ряд последовательных стадий, наиболее значимыми среди которых являются стадия образования золя, стадия формирования геля в результате поликонденсации частиц золя,

а также стадия удаления из геля жидкой фазы (в частности, сушки геля) с последующей термообработкой полученного ксерогеля/аэрогеля. К настоящему времени разработано множество вариаций описанного метода, отличающихся способом образования золя и механизмом его поликонденсации и, в то же время, сохраняющих общую последовательность протекания процессов [82, 83]. Отметим, что структура и природа формирующегося геля, а также режим его термообработки, будут в значительной степени определять процессы фазообразования и роста наночастиц сложных оксидов и нанокompозитов, в том числе и в случаях самоорганизации в этих процессах пространственных ограничений.

Среди наиболее развивающихся в последнее время подходов к получению оксидных наночастиц стоит особо отметить группу методов механохимического-гидротермального синтеза [84-86], физико-химические основы которого были разработаны В.В. Болдыревым [87]. В работе [88] в одном из первых исследований было обращено внимание на возможность протекания гидротермальных процессов в условиях механохимической активации реакционной системы, содержащей смесь оксидов и воду. С этого времени было положено начало экспериментальным исследованиям в области направленного воздействия механических активаторов на реакционную систему с целью создания в последней гидротермальных условий [89-94]. Полученные в результате описанного метода наночастицы характеризуются более узким распределением по размерам, чем наночастицы, полученные традиционным методом гидротермального синтеза [95, 96]. Наблюдаемые на опыте закономерности хорошо описываются в рамках предложенных В.В. Болдыревым представлений о возникновении в таких реакционных системах областей одновременного локального повышения температуры и давления вплоть до 750°C и 450 атм., соответственно [87, 89, 91]. В результате подобных процессов формируются микро-автоклавы. На активацию в реакционной системе рассмотренных гидротермальных условий влияют режим силового воздействия механических активаторов и концентрация водной пульпы, содержащей предшественники [91, 97]. Отметим, что в литературе не удалось обнаружить работ, посвящённых применению механохимического-гидротермального метода для синтеза соединений со структурой пирохлора, однако, имеется информация о синтезе пирохлоров при использовании высокоэнергетического помола в мельницах [98, 99], в результате которого получают предшественник, подвергающийся далее отжигу для стабилизации кристаллической фазы пирохлора.

Среди других активно развивающихся подходов к синтезу нанокристаллических материалов методами «мягкой» химии отметим группу методов микрореакторного синтеза [100]. Микрореакторы представляют собой проточные аппараты химической технологии, в которых реализуется интенсивное смешение растворов с использованием кинетической энергии потоков

в качестве источника энергии для гомогенизации реагирующих компонентов [101, 102]. Наиболее известным является смешение двух струй в замкнутом объеме [103] или столкновение встречных струй с образованием жидкостной пелены в свободном объеме [104]. Благодаря удачному сочетанию трех факторов: 1) высокой скорости подаваемых растворов (а значит, и производительности), 2) уровню гомогенизации в зоне смешения, приближающемуся к идеальному [105], 3) компактности аппаратного оформления процесса, новые методы интенсивного соосаждения представляются перспективными для относительно легкого переноса на промышленный масштаб. Отметим, что в условиях микрореакторного синтеза реализация пространственных ограничений возможна за счет образования при смешении растворов реагентов самоорганизующегося реактора – вихря масштаба Колмогорова [74]. Микрореакторные методы синтеза развиваются в широком плане как с точки зрения аппаратных средств и методик, так и с точки зрения варьирования объектов синтеза [106-116], однако, по всей видимости, получение многокомпонентных оксидов со структурой пирохлора с применением микрореакторных технологий впервые было осуществлено лишь в работе 2023 г. [117].

Отдельно отметим так называемый метод растворного (жидкофазного) горения, который, строго говоря, не относится к подходам «мягкой» химии, но имеет с ними много общего. Метод растворного горения основан на самоподдерживающейся окислительно-восстановительной реакции, сопровождающейся выделением большого количества энергии и газообразных продуктов в сравнительно небольшие промежутки времени (от долей до нескольких десятков секунд) [118, 119]. При синтезе нанокристаллических оксидов в рамках метода растворного горения реализация самоорганизующихся барьеров в реакционной зоне потенциально возможна за счет выделения газообразных продуктов и формирования развитой поровой структуры, то есть получения веществ с пенообразной морфологией, в которых твердофазный продукт располагается в межпоровом пространстве и тем самым слагает стенки пор некоторой конечной толщины [120, 121]. Варьирование различных параметров процесса (типа топлива, соотношения топливо-окислитель и т.п.) позволяет в широких пределах изменять размерные параметры частиц и кристаллитов формирующихся фаз. В литературе известны работы, посвященные применению метода растворного (жидкофазного) горения для синтеза нанокристаллических оксидов со структурой пирохлора [62, 122, 123], однако, их количество существенно уступает работам, в которых этим методом выполняют синтез перовскитов и других соединений [76, 121, 124, 125].

1.3. Метод гидротермального синтеза

Гидротермальный синтез относится к методам «мягкой» химии и является частным случаем сольвотермального метода. Приставка гидро-/сольво- определяет природу растворителя, в котором происходит формирование и рост частиц новых фаз: в случае гидротермального синтеза в качестве растворителя выступает вода, а в случае сольвотермального – любая другая жидкость. Гидротермальный синтез базируется на том основании, что при температуре выше 100°C и давлении выше 101.325 кПа растворимость достаточного большого числа неорганических соединений резко возрастает, что приводит к растворению менее устойчивых соединений и последующей кристаллизации более устойчивых [95, 126].

Часто, первой стадией синтеза является получение аморфного предшественника, впоследствии подвергаемого гидротермальной обработке [55, 59, 63, 127-139]. Аморфный предшественник обычно получают так называемым методом «соосаждения», сущность которого состоит в том, что в реакционной системе создают такие условия, при которых все взаимодействующие компоненты полностью или частично находятся в дисперсной фазе. При синтезе широкого круга различных сложных оксидных структур соосаждение проводят, используя широко известный лабораторный приём смешения растворов реагентов, заключающийся в медленном добавлении по каплям одного раствора к другому при перемешивании последнего магнитной или лопастной мешалкой. При этом варьируются концентрации растворов реагентов и последовательность их смешения [59, 132], температура реакционной среды [130, 132, 138-141], интенсивность силового воздействия полей различной природы, например, ультразвука [142-145], на реакционную систему. В некоторых случаях нагрев реакционной среды осуществляют с помощью микроволнового излучения [59, 145-147]. Тем не менее, при капельной подаче растворов реагентов на относительно низком уровне остаются и производительность процесса, и степень гомогенизации реагирующих компонентов. Эти положения определяют невозможность масштабирования такого метода синтеза за рамки лабораторных исследований.

Гидротермальный метод имеет ряд преимуществ, по сравнению с другими, поскольку, во-первых, позволяет получать неустойчивые при высоких температурах соединения, во-вторых, имеется возможность в широких пределах варьировать химическую предысторию осаждаемых компонентов и влиять, таким образом, на состав, структуру, морфологические и размерные параметры частиц и кристаллитов формирующихся соединений.

На практике метод гидротермального синтеза реализуется путём нагрева суспензии предшественника (как правило, аморфного) в тефлоновых тиглях, помещённых в герметичные стальные цилиндры – автоклавы. Автоклавы способны долгое время выдерживать как высокие температуры, так и давления. Гидротермальную обработку ведут, как правило, при температурах 100 – 370 °С (критическая точка воды: 374.2 °С, 21.4 МПа). При ещё более высоких температурах и давлениях реализуется синтез в сверхкритических условиях [126].

1.4. Свойства соединений со структурой пироклора

Ключевой особенностью структуры пироклора является большая изоморфная ёмкость и высокая толерантность к вакансиям (высокий фактор толерантности), благодаря которой этот структурный тип реализуется во многих двойных, тройных и более многокомпонентных оксидных системах, среди которых наиболее активно изучаются висмутсодержащие оксидные системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\{\text{A}_{(i)}^{2+,3+}\text{O}_n\}\text{-}\{\text{E}_{(j)}^{4+,5+,6+}\text{O}_p\}$ ($\text{A}_{(i)} = \text{Fe, Mn, Cr, Ga, Ni, Co, Zn, In, Al}$; $\text{E}_{(j)} = \text{Nb, Ti, Sb, Te, Ta, Ir}$) [3, 5-7, 20, 29-60, 148-153].

Для тройных и более многокомпонентных соединений переменного состава со структурой пироклора характерно наличие широкой области гомогенности, в пределах которой можно существенно менять их количественный состав за счёт образования/заселения в структуре ионных вакансий и, как следствие, варьировать функциональные свойства материалов на их основе [3, 38-40, 43].

Наиболее активно исследуются магнитные [30-38, 41, 52, 53, 55, 59], оптические [34, 42, 43, 51, 54, 57, 60, 148-150], транспортные [37, 40, 44-48, 50, 149, 151], фотокаталитические [51, 53, 54, 59, 60, 148] и диэлектрические [37, 39-41, 44, 53, 149-153] свойства соединений со структурой пироклора. Оптические (диэлектрические) и транспортные (электрон-проводящие) свойства будут в первую очередь определяться энергетическими диаграммами соединений, а именно, энергетическим положением максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости относительно энергии вакуума, а также шириной запрещённой зоны; транспортные (ион-проводящие) свойства будут в первую очередь определяться природой и количеством ионных вакансий, что, в свою очередь, будет зависеть от зарядового состояния входящих в структуру катионов; магнитные свойства будут в первую очередь определяться природой парамагнитных атомов и степенью их магнитного разбавления; фотокаталитические будут в первую очередь определяться, опять же, энергетическими диаграммами соединений, а также степенью дисперсности порошков.

Отдельно отметим, что соединения со структурой пирохлора являются геометрически фрустрированными магнетиками, активный интерес к которым наблюдается и в физике конденсированного состояния, и в науке о материалах [154, 155]. Фрустрированная система неспособна минимизировать свою полную энергию путем минимизации парной энергии взаимодействия каждой взаимодействующей пары составляющих эту систему частиц (или степеней свободы) [156]. В случае соединений со структурой пирохлора фрустрация имеет геометрический генезис, поскольку вызвана особенностями кристаллической структуры. В разделе 1.1 было рассмотрено два способа описания структуры пирохлора: как две взаимопроникающие решётки A_2O' и B_2O_6 , и как упорядоченный дефектный флюорит. Третьим способом является представление структуры пирохлора в виде двух взаимопроникающих сеток связанных через вершины тетраэдров B_4 и A_4O' : в центре тетраэдров B_4 находится незаселённая позиция $8a$ (кислороды на позиции $48f$ располагаются вне B_4 тетраэдров), в то время как в центре тетраэдров A_4O' находится позиция $8b$, в которой локализуется кислород O' . Если два из расположенных в вершинах тетраэдра спина направлены антипараллельно, что соответствует минимальной энергии их парного взаимодействия, то два других спина не могут расположиться так, чтобы энергия их парных взаимодействий со всеми соседними спинами была минимальна для всех парных взаимодействий [155], то есть при таком расположении спинов (в вершинах тетраэдра) нельзя минимизировать энергию всех парных взаимодействий одновременно. В пирохлорах, содержащих магнитные ионы, невозможна реализация дальнего магнитного упорядочения, и имеют место лишь антиферромагнитные взаимодействия ближнего порядка, в то время как при низких температурах для ряда пирохлоров наблюдается переход в состояние спинового стекла и, реже, в состояние спиновой жидкости или спинового льда [154, 155]. Состояние спинового стекла характеризуется заморозкой спинов, ориентированных случайным образом, то есть случайное распределение спин-спиновых взаимодействий не меняется во времени. Таким образом, исследование магнитного поведения соединений со структурой пирохлора в области низких температур представляет большой интерес для фундаментальной науки, поскольку открывает возможности для обнаружения новых физических эффектов [155], которые, в свою очередь, могут обеспечить перспективы применения функциональных материалов на их основе в различных областях науки и техники, например, в спинтронике [157].

1.5. Фазовые равновесия в системе $Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - WO_3$

В научной литературе исследованию формирующихся в системе $Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - WO_3$ сложных оксидных соединений посвящены лишь отдельные работы, не имеющие

систематического характера [158-164]. В основной своей массе эти работы сосредоточены на исследовании возможности внедрения атомов железа в двойной оксид со структурой фазы Ауривиллиуса – Bi_2WO_6 . Следует отметить, что доподлинно не известно, имеет ли место такое внедрение и к чему оно приводит – к формированию более многослойных железосодержащих фаз Ауривиллиуса, или же к образованию композитов, в которых оксид железа формируется в виде наночастиц и располагается в межзёрненном пространстве или на поверхности доминирующей фазы Bi_2WO_6 .

В кристаллографической базе данных PDF-2 обнаруживаются только три зарегистрированных соединения, формирующихся в этой системе, причём все они имеют библиографическую ссылку на одну и ту же работу [158] 1983 года: $\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{WO}_6$ (PDF-2 № 38-1285, сингония ромбическая, пр. группа неизвестна), $\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{WO}_6$ (PDF-2 № 38-1286, сингония моноклинная, пр. группа неизвестна), BiFeWO_6 (PDF-2 № 38-1289, сингония тетрагональная, пр. группа неизвестна). В этой работе [158] Ramanan и др. исследовали формирование соединений на линиях составов $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{WO}_6$ ($M = \text{Fe}, \text{Cr}$), получение которых производилось соосаждением компонентов из растворов с последующей термообработкой полученного осадка. В результате было установлено, что при $x = 0.5$ формируется орторомбическая многослойная фаза Ауривиллиуса $\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{WO}_6$, в то время как при $x = 1.0$ формируется кубический дефектный пирохлор состава BiFeWO_6 . Было показано, что при отжиге этих соединений протекают фазовые превращения: орторомбический \rightarrow моноклинный ($\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{WO}_6$); кубический \rightarrow тетрагональный (BiFeWO_6). К сожалению, в работе [158] не представлена дифрактограмма соединения, которое было обозначено как кубический дефектный пирохлор состава BiFeWO_6 , и не приводятся характеризующие его кристаллическую структуру данные (углы Брэгга, индексы Миллера рефлексов и т.п.), которые, в том числе, не удастся обнаружить и в кристаллографической базе данных PDF-2 (в то время как такая информация о пирохлоре состава BiCrWO_6 в PDF-2 представлена).

Следует упомянуть, что о получении в этой оксидной системе новых соединений было объявлено и в других, относительно недавних, работах, например, [161, 164]. Отметим, что в этих работах авторы приписывают новым соединениям практически одинаковый набор непроиндексированных рефлексов ($2\theta = 29.65^\circ, 34.60^\circ, 49.60^\circ, 58.81^\circ$ и 61.71° [161] ($\text{Cu-K}\alpha_1$ излучение), однако, характерных для кубического пирохлора рефлексов на углах $2\theta \sim 15^\circ$ и 28.5° ни в какой из работ не наблюдается. Нельзя сказать наверняка, но вполне возможно, что в этих работах [161, 164] скорее наблюдалось формирование соединения со структурой дефектного флюорита, чем со структурой кубического пирохлора.

Представленный анализ литературных источников показывает, что, по всей видимости, до публикации в 2020 г. работы [165], соединения со структурой кубического пирохлора в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ либо ещё не были синтезированы, либо, принимая во внимание работу [158], не были структурно охарактеризованы. В последующих работах автора диссертации соединения со структурой кубического пирохлора были исследованы более подробно [117, 166-171].

В отличие от трехкомпонентной системы, фазовые равновесия в смежных двухкомпонентных системах ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ [172], $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ [173], $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [174]) условно можно считать хорошо изученными, поскольку для этих систем построены диаграммы плавкости. В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ установлено формирование следующих соединений: Bi_2WO_6 (PDF-2 № 73-1126), $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (PDF-2 № 33-221), $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ (PDF-2 № 39-61), $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$ (PDF-2 № 31-205); в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$: Fe_2WO_6 (PDF-2 № 70-2024), $\text{Fe}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ (PDF-2 № 24-538), $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ (PDF-2 № 38-200); в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$: BiFeO_3 (PDF-2 № 20-169), $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (PDF-2 № 72-1832), $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (PDF-2 № 46-416), $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$ (PDF-2 № 20-170).

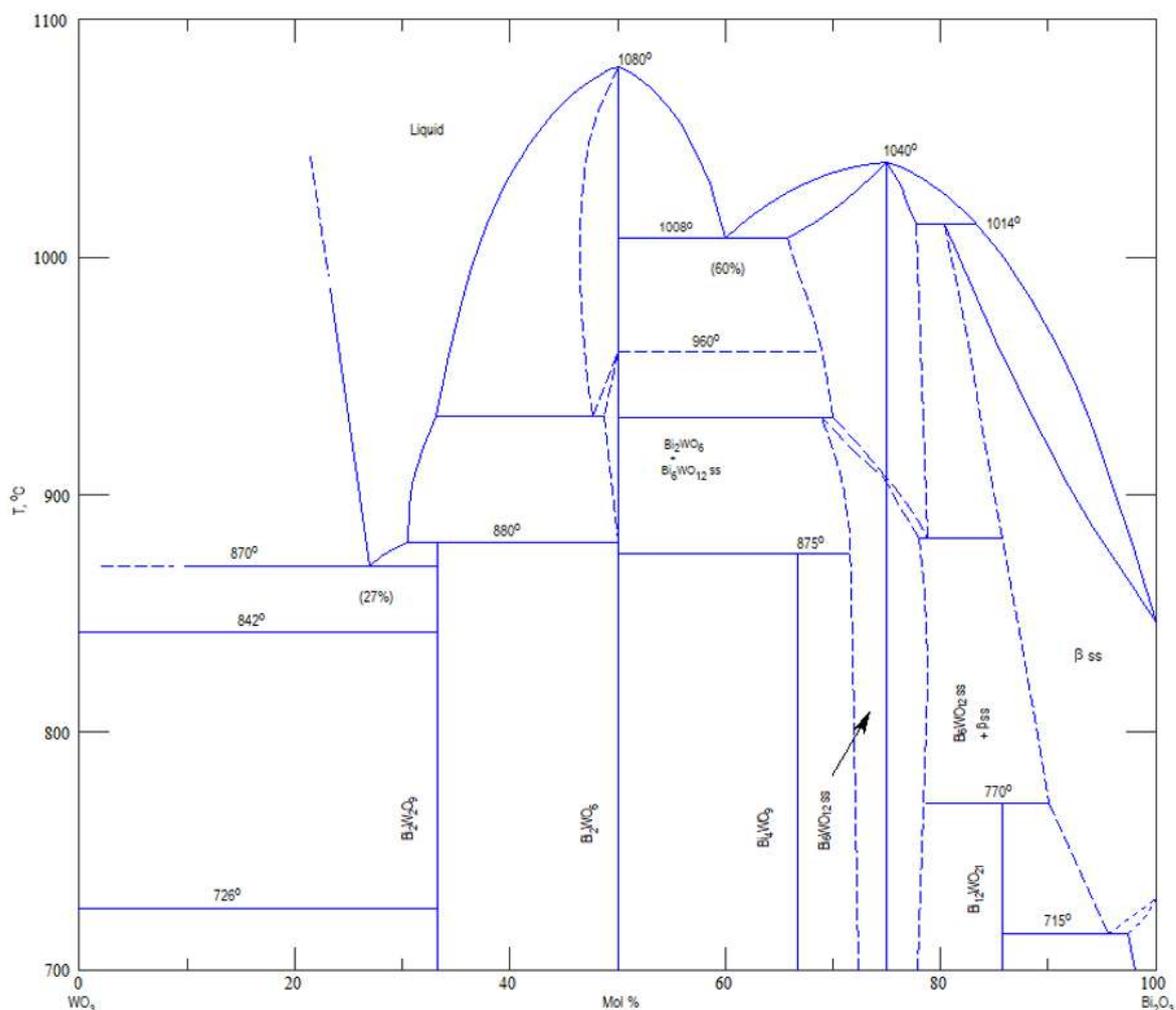


Рисунок 3. Фазовая диаграмма системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ по данным работы [172].

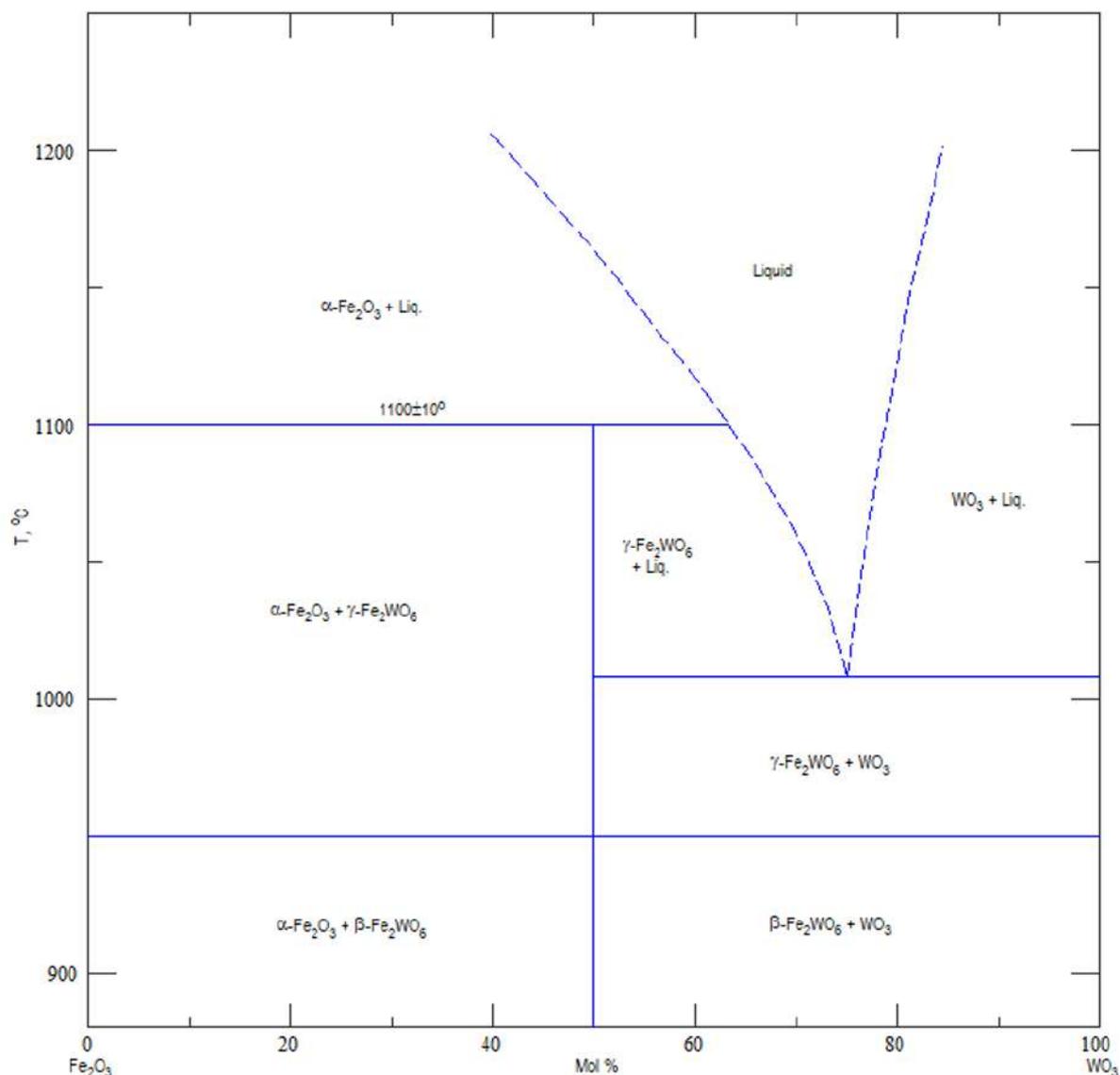


Рисунок 4. Фазовая диаграмма системы Fe₂O₃ – WO₃ по данным работы [173].

Следует, однако, отметить, что на построенных диаграммах состояния этих систем отображены фазовые равновесия лишь для высокотемпературной области, в то время как информация о фазовых равновесиях, имеющих место в низкотемпературной области этих фазовых диаграмм (< 600 – 700 °C), отсутствует. Причина этому хорошо известна и заключается в том, что, при получении соединений методом твердофазного синтеза (как правило, именно с помощью этого метода ведут синтез при исследовании диаграмм состояния оксидных соединений), равновесие при таких низких температурах устанавливается очень долго (иногда годы). Кроме того, сложно оценить факт достижения именно равновесного состояния, а не метастабильного.

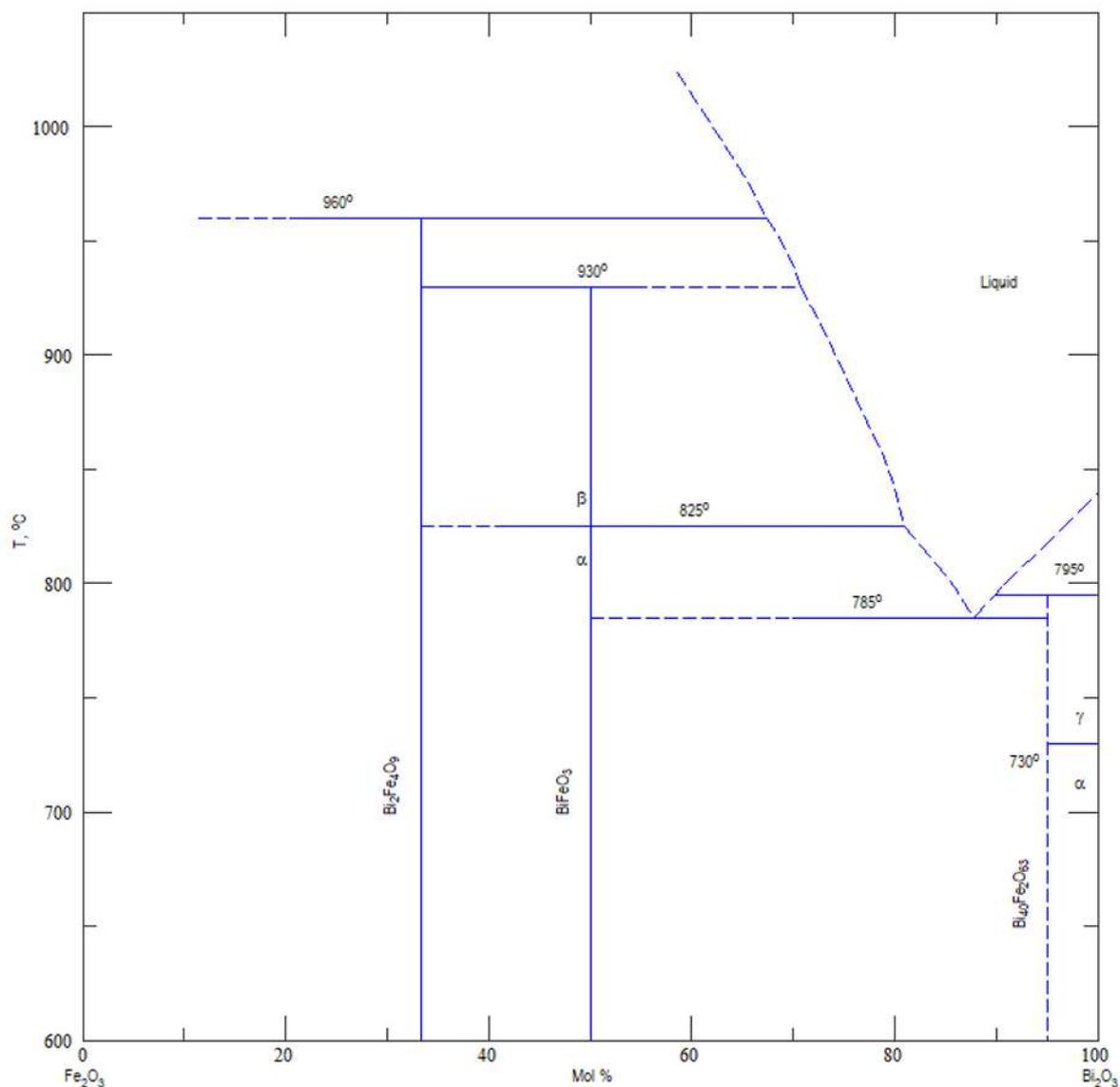


Рисунок 5. Фазовая диаграмма системы Bi_2O_3 – Fe_2O_3 по данным работы [174].

Известно, что главным фактором, ограничивающим скорость твердофазного взаимодействия при низких температурах, является диффузия компонентов в зону реакции/кристаллизации. Одним из способов активации диффузии компонентов является введение в реакцию систему некой подвижной фазы, через которую осуществляется массоперенос реагирующих компонентов, но при этом сама подвижная среда по отношению к ним химически инертна. Такой подвижной средой может являться, например, гидротермальный флюид (гидротермальный синтез) [95, 96] или расплав легкоплавкой соли (синтез в расплавах) [175]. Таким образом, построение фазовых диаграмм в низкотемпературной области следует вести при использовании таких методов синтеза, в рамках которых стабилизация кристаллической фазы осуществляется при низких температурах, а активация диффузии

компонентов осуществляется через инертную подвижную среду, что обеспечивает достижение состояния равновесия в обозримые промежутки времени.

При использовании гидротермального метода синтеза стабилизация кристаллической фазы осуществляется при малых T (100 – 200°C), а значит происходит преимущественно за счёт энтальпийного вклада в изменение энергии Гиббса ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), в то время как влияние энтропийного члена сводится к минимуму. Если в результате формируются соединения, неустойчивые при повышенных температурах, характерных для твердофазного метода, то такие соединения являются энтальпийно стабилизированными [176, 177]. Кроме того, на примере соединений структурного типа пирохлора можно ожидать, что распределение катионов $Me^{2+,3+}$ относительно малого радиуса по структурно-неэквивалентным позициям A и B , а также концентрационная область устойчивости (при температурах синтеза) многокомпонентных соединений, полученных гидротермальным методом (при минимизации энтропийного разупорядочения) и твердофазным методом, будут различными. Это позволяет ожидать возникновения новых интересных свойств и, соответственно, перспектив для промышленного внедрения [178].

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА И МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ОБРАЗЦОВ

2.1. Методика гидротермального синтеза образцов

Все обсуждаемые в диссертационной работе образцы были получены методом гидротермального синтеза, общую последовательность выполнения которого не изменяли, но производили варьирование различных параметров (условий) процесса. По признаку варьируемого в процессе синтеза параметра (условия) полученные образцы были объединены в серии (I, II, III, IV и V), что сделано для удобства изложения результатов диссертационной работы.

Общая методика синтеза

Общая методика синтеза включала в себя следующие процедуры:

1. *приготовление раствора нитратов висмута (III) и железа (III):*

навески кристаллогидрата нитрата висмута (III), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (осч), и кристаллогидрата нитрата железа (III), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (чда), растворяли в 6 М HNO_3 (хч), затем в полученный раствор добавляли дистиллированную воду в количестве, соответствующем получению раствора с концентрацией катионов висмута $C_{\text{Bi}} \approx 0.070$ М;

2. *приготовление раствора вольфрамата (VI) натрия:*

навеску кристаллогидрата вольфрамата натрия, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (осч), растворяли в дистиллированной воде, количество которой соответствовало получению раствора с концентраций вольфрагат-анионов $C_{\text{W}} \approx 0.140$ М;

3. *смешение раствора нитратов висмута (III) и железа (III) с раствором вольфрамата (VI) натрия:*

в кислый раствор нитратов висмута (III) и железа (III), постоянное перемешивание которого осуществлялось с помощью магнитной мешалки, по каплям добавляли водный раствор вольфрамата (VI) натрия, в результате чего наблюдалось постепенное образование белой суспензии, которая по завершении этой процедуры дополнительно перемешивалась в течение 1 часа (стакан, в котором находился раствор вольфрамата натрия, ополаскивался дистиллированной водой);

4. *смешение суспензии с раствором гидроксида натрия:*

в полученную белую суспензию при постоянном перемешивании по каплям добавляли раствор 2 М NaOH (чда) (прямое осаждение) до различных значений pH, в результате чего суспензия постепенно приобретала оранжевый оттенок, а по завершении этой процедуры дополнительно перемешивалась в течение 1 часа и обозначалась как суспензия аморфного предшественника;

5. *гидротермальная обработка суспензии аморфного предшественника:*

суспензию аморфного предшественника помещали в тефлоновые вкладыши, которые, в свою очередь, помещали в стальные автоклавы (комнатной температуры) и далее в сушильный шкаф, разогретый до заданной температуры (T), в результате чего суспензию аморфного предшественника подвергали гидротермальной обработке в течение заданной продолжительности изотермической выдержки (τ);

6. *промывка полученного порошка и его сушка:*

после окончания изотермической выдержки автоклавы извлекались из горячего сушильного шкафа и остывали на воздухе в естественном режиме, после чего маточный раствор сливали, а полученный осадок несколько раз промывали дистиллированной водой методом декантации до постоянного значения pH и затем сушили при 80°C до постоянной массы.

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. Далее даны комментарии на тему обоснования выбора использованных значений фиксированных и варьируемых параметров процесса синтеза, а также дополнительные комментарии по описанию деталей эксперимента в каждом случае.

Образцы серии I

Синтез образцов серии I выполнялся строго по описанной выше методике. Условия синтеза представлены в Таблице 1. Единственным варьируемым параметром процесса синтеза являлось значение pH суспензии аморфного предшественника, определяемое количеством добавленной щёлочи.

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 ^а	Способ получ. САП ^б	pH САП ^г	T, °C ^д	P, МПа ^е	τ, ч (мин, сек) ^ё			
I	9	Bi _{0.5} Fe _{0.36} WO _{4.29}	Капел. смеш.	1, 2, ..., 8 и 10	200	~ 7	24 ч	РФА, РСМА, РЭМ	1, 2	
II	6	Bi _{0.5} Fe _{1.5} WO ₆	Капел. смеш.	1	90, 110, ..., 190	< 7	24 ч	РФА, РСМА, РЭМ		
III	9	Bi _{0.5} Fe _{0.36} WO _{4.29}	Капел. смеш.	4 – 5	180 (микроволновой нагрев)	~ 1	1, 15, 30, 45 сек и 1, 2, ..., 5 мин	РФА, РСМА, РЭМ, ПЭМ		
IV	7	Bi _{0.84} Fe _{0.56} WO _{5.10}	MP ^в	2.0 – 2.2	200	~ 7	0.5, 1, 1.5, 2, 3, 6, 24 ч	РФА, РСМА, РЭМ, ПЭМ	1, 3 – 6	
	7		Капел. смеш.							
V	5	Bi _n Fe _m WO _z (где 0.35 ≤ n ≤ 1.29; 0.06 ≤ m ≤ 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, 4
	17									

^а 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 Fe₂O₃ относительно области устойчивости пирохлора; серия V – номинальный состав соответствует широкой области составов, охватывающих, в том числе, область устойчивости пирохлора; ^б Смешение растворов реагентов при получении суспензии аморфного предшественника (САП) производили путём добавления растворов реагентов друг к другу по каплям (капел. смеш. (описан выше)); ^в 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); ^г 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; ^д 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 охлад. ~ 25 °C/мин (температурные кривые нагрев/охлаждение см. далее по тексту)) может привести к резкому скачку давления; ^е Приблизительное значение давления (P) в реакционной системе определялось с использованием таблиц Кеннеди [179, 180] (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); ^ё Серии I, II, V – продолжительность изотермической выдержки (τ) (серии III, IV – максимальная τ) соответствует точке на плато на зависимости степени превращения аморфной фазы в кристаллическую фазу пирохлора от τ.

Определение рН суспензии аморфного предшественника производилось с помощью индикаторной бумаги (обозначение рН = 1 является условным, поскольку, согласно показаниям рН-метра Ohaus Starter 2100 (использовался электрод ST 230 для суспензий и эмульсий), откалиброванного по двум буферным растворам (1.68 и 4.01), рН суспензии аморфного предшественника имел в этом случае значение $\sim 0.5 - 0.7$). Контроль температуры в камере сушильного шкафа (BINDER ED 53) производился по показаниям встроенной термопары (в камере одновременно находились все автоклавы). Продолжительность изотермической выдержки принималась равной периоду времени, в течение которого автоклавы находились в разогретой до 200 °С камере сушильного шкафа (автоклавы комнатной температуры помещались в разогретый сушильный шкаф).

Образцы серии II

Синтез образцов серии II выполнялся по описанной выше методике, за исключением выполнения процедуры 4, то есть в данном случае в качестве суспензии аморфного предшественника выступала суспензия, полученная в результате процедуры 3. Условия синтеза представлены в Таблице 1. Единственным варьируемым параметром процесса синтеза являлась температура изотермической выдержки при гидротермальной обработке. Номинальный состав был заведомо обогащен по оксиду железа относительно границы области устойчивости фазы пирохлора с той целью, чтобы увеличить концентрацию этого компонента в реакционной системе и избежать, таким образом, формирования примесных фаз в области сильноокислых значений рН (этот приём был разработан на основании полученных по образцам серии I результатов). Обозначение рН = 1 является условным, поскольку, согласно показаниям рН-метра Ohaus Starter 2100 (использовался электрод ST 230 для суспензий и эмульсий), откалиброванного по двум буферным растворам (1.68 и 4.01), рН суспензии аморфного предшественника имел значение $\sim 0.5 - 0.7$. Контроль температуры в камере сушильного шкафа (BINDER ED 53) производился по показаниям встроенной термопары (в камере находился только один автоклав). Продолжительность изотермической выдержки принималась равной периоду времени, в течение которого автоклавы находились в разогретой до заданной температуры камере сушильного шкафа (автоклавы комнатной температуры помещались в разогретый сушильный шкаф).

Образцы серии III

Синтез образцов серии III выполнялся по описанной выше методике, за исключением того, что гидротермальная обработка суспензии аморфного предшественника производилась в условиях микроволнового нагрева. Условия синтеза представлены в Таблице 1. Единственным варьируемым параметром процесса синтеза являлась продолжительность изотермической

выдержки при гидротермально-микроволновой обработке. Использование микроволнового излучения позволяет существенно снизить инерционность нагрева реакционной системы, что обеспечивает возможность исследовать процессы формирования новых фаз при малых продолжительностях изотермической выдержки (Рисунок 6). Контроль температуры реакционной системы производился по показаниям погружённой в автоклав термопары, в то время как контроль давления в реакционной системе производился по показаниям встроенных датчиков давления. Продолжительность изотермической выдержки принималась равной периоду времени, в течение которого температура реакционной системы в автоклаве соответствовала 180 °С.

Отметим, что с учётом специфики используемого оборудования, процедура 5 была выполнена следующим образом:

- суспензию аморфного предшественника переносили в автоклав (объём которого 30 мл), представляющий собой стеклянную ампулу с герметичной крышкой (степень заполнения объёма ~25% при загрузке 8 мл суспензии предшественника), который затем помещали в установку для микроволнового нагрева Monowave 400 (Anton Paar);
- после этапа гидротермально-микроволновой обработки (в течение которой осуществлялось непрерывное перемешивание реакционной системы с помощью якоря магнитной мешалки со скоростью 600 об/мин), программа которой приведена ниже, суспензию извлекали из автоклава, потом его промывали и подвергали следующие 8 мл суспензии предшественника гидротермально-микроволновой обработке при тех же параметрах (эту процедуру повторяли до тех пор, пока весь объём суспензии предшественника, продолжающейся перемешиваться, не был использован для получения одного образца). Для получения следующего образца всю описанную выше методику синтеза повторяли заново;
- нагрев производили со скоростью 180°С/мин до температуры 180°С. Продолжительность изотермической выдержки при температуре 180°С варьировалась следующим образом: 1, 15, 30, 45 сек и 1, 2, 3, 4, 5 мин. Контроль температуры производился по показаниям погружённой в реакционную среду термопары. Максимальное давление, которое достигалось в системе в процессе гидротермально-микроволновой обработки, составляло ~ 10 бар;
- после нагрева до температуры 180°С и изотермической выдержки при этой температуре в течение указанной выше продолжительности микроволновой нагрев отключался, и производилось охлаждение стеклянной ампулы до температуры 60 °С

(зависимости температуры от времени при гидротермально-микроволновой обработке приведены на Рисунке 6).

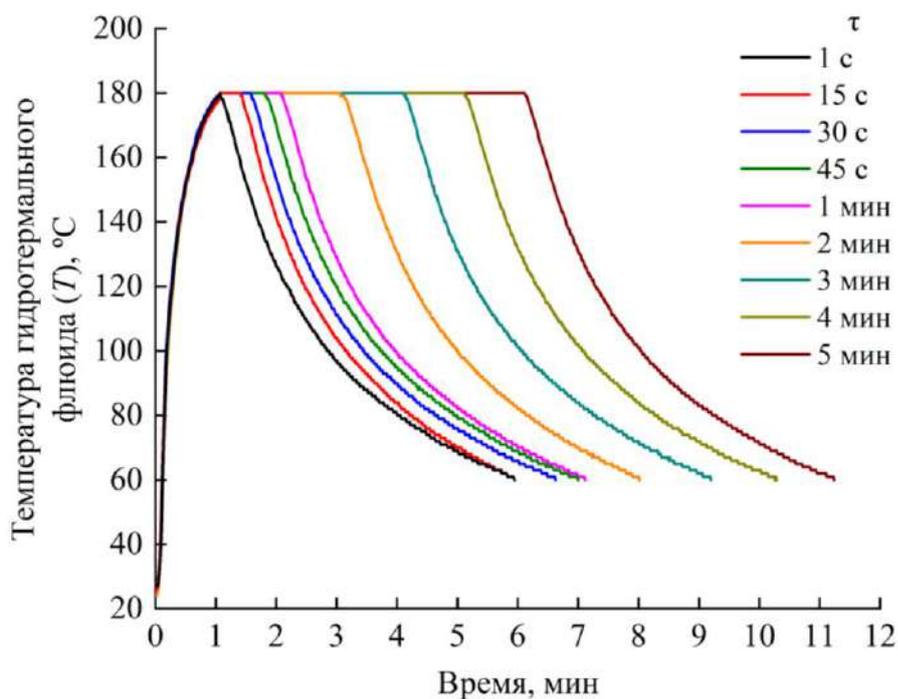


Рисунок 6. Кривые зависимости температуры реакционной среды от времени при гидротермально-микроволновой обработке (τ – продолжительность изотермической (180 °C) выдержки).

Образцы серии IV

Синтез образцов серии IV выполнялся по описанной выше методике, однако, получение суспензии аморфного предшественника (процедуры 3 и 4) было в том числе осуществлено в микромасштабном проточном аппарате химической технологии – микрореакторе с интенсивно закрученными потоками, геометрия которого представлена на Рисунке 7. Условия синтеза представлены в Таблице 1. В процессе синтеза варьировалось два параметра: способ получения суспензии аморфного предшественника (**серия IV Dr** – процедуры 3 и 4 выполнены в соответствии с описанием выше («традиционный» лабораторный приём или «капельное смешение») и **серия IV MR** – процедуры 3 и 4 выполнены с использованием микрореактора (микрореакторная технология)) и продолжительность изотермической выдержки при гидротермальной обработке. Использование микрореактора обеспечивает повышение производительности получения суспензии аморфного предшественника на несколько порядков (в зависимости от задаваемых расходов растворов реагентов). Согласно показаниям pH-метра Ohaus Starter 2100 (использовался электрод ST 230 для суспензий и эмульсий), откалиброванного по двум буферным растворам (1.68 и 4.01), pH суспензии аморфного предшественника в случае

MR имел значение 2.23 (рН остывшего маточного раствора ($\tau = 24$ ч) – 1.89), а в случае Dr – 2.13 (рН остывшего маточного раствора ($\tau = 24$ ч) – 1.64). Контроль температуры в камере сушильного шкафа (BINDER ED 53) производился по показаниям встроенной термодпары (в камере одновременно находились семь автоклавов одной из двух подсерий (MR или Dr)). Продолжительность изотермической выдержки принималась равной периоду времени, в течение которого автоклавы находились в разогретой до 200 °С камере сушильного шкафа (только при получении образцов этой серии суспензия аморфного предшественника быстро (во избежание вскипания) помещалась в предварительно разогретые до ~ 200 °С тефлоновые вкладыши и стальные автоклавы, которые затем помещались в разогретый сушильный шкаф – такой приём позволяет снизить инерционность нагрева реакционной системы, что особенно важно при небольших продолжительностях изотермической выдержки).

Смешение растворов реагентов в микрореакторе производили следующим образом: растворы синхронно при помощи насосов объемного типа подавали в микрореактор – раствор А нитратов висмута и железа – в один тангенциальный патрубок, раствор Б вольфрамата натрия – во второй тангенциальный патрубок, а раствор щелочи – в осевой патрубок. При этом благодаря конструкции микрореактора «микро-BCA-1» сначала происходило смешение растворов А и Б умеренной интенсивности (в широкой части конфузора, примыкающей к тангенциальным патрубкам) с образованием суспензии, а затем, в зоне на выходе из центрального сопла, полученная суспензия интенсивно смешивалась с раствором щелочи с образованием суспензии аморфного предшественника. Объем зоны смешения растворов А и Б составил 3.4 мл, а объем зоны интенсивного смешения суспензии со щелочью составил всего 0.35 мл, при этом время пребывания в зоне интенсивного смешения, учитывая заданные расходы растворов реагентов, составило ~ 3.0 мс, что является индикатором высокого качества микросмешения [181]. Расходы растворов контролировали при помощи электромагнитных расходомеров M2000 Wager Meter (погрешность измерений не превышала 2 %). Расходы растворов были подобраны с учетом заданной стехиометрии продукта, исходных концентраций реагентов, заданного значения рН суспензии аморфного предшественника ($\sim 2.2 \pm 0.1$), а также с учётом диаметров патрубков для подачи растворов и вязкости растворов: $Q_A = 3.21$ л/мин; $Q_B = 1.93$ л/мин; $Q_{NaOH} = 1.81$ л/мин.

Образцы серии V

Синтез образцов серии V выполнялся строго по описанной выше методике. Условия синтеза представлены в Таблице 1. Единственным варьируемым параметром процесса синтеза являлся заложенный по синтезу номинальный состав (Таблица 2), определяемый соотношением навесок реагентов (для удобства все образцы этой серии были пронумерованы). Остальные

образцы серии V, можно сказать, дублируют представленные в Таблице 2, поэтому не приводятся в диссертации.

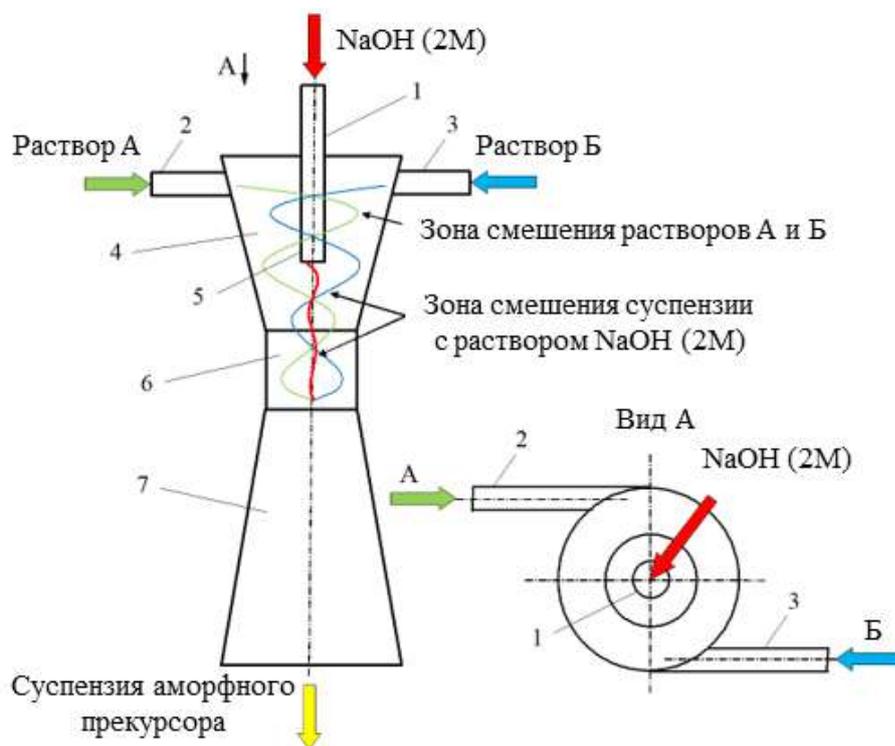


Рисунок 7. Схема синтеза в микрореакторе «микро-ВСА-1» и геометрия аппарата: 1 – осевой патрубков; 2,3 – тангенциальные патрубки; 4 – конфузор; 5 – сопло; 6 – горловина; 7 – диффузор.

Согласно показаниям рН-метра Ohaus Starter 2100 (использовался электрод ST 230 для суспензий и эмульсий), откалиброванного по двум буферным растворам (4.01 и 7.01), значения рН суспензии аморфного предшественника в случае всех образцов этой серии находились в диапазоне 4.5 – 5.0. Контроль температуры в камере сушильного шкафа (BINDER ED 53) производился по показаниям встроенной термопары (в камере одновременно находилось по четыре автоклава). Продолжительность изотермической выдержки принималась равной периоду времени, в течение которого автоклавы находились в разогретой до 200 °С камере сушильного шкафа (автоклавы комнатной температуры помещались в разогретый сушильный шкаф).

Важно отметить, что рН суспензии аморфного предшественника и рН маточного раствора, представляющего собой остывший гидротермальный флюид, существенно не отличались (разница составляла менее ~ 0.5 ед. рН).

Отметим также, что при получении всех образцов было установлено, что дисперсная фаза суспензии предшественника до стадии гидротермальной обработки является аморфной. Это

следует, во-первых, из рентгеновских дифрактограмм порошков, полученных сушкой непромытого осадка суспензии предшественника, на которых из кристаллических фаз фиксируется только нитрат натрия, а во-вторых, из данных по исследованию скоплений частиц этой аморфной фазы методом электронной микродифракции. По этой причине употребляется обозначение «суспензия аморфного предшественника».

Таблица 2. Номинальный состав образцов серии V.

Образец	Номинальный состав		
	Bi/W, ат.	Fe/W, ат.	Bi/Fe, ат.
5.7	0.47	0.41	1.15
5.10	1.18	0.99	1.19
5.12	0.35	0.24	1.46
5.14	0.62	0.44	1.41
5.15	0.83	0.59	1.41
5.19	0.35	0.17	2.06
5.23	1.07	0.65	1.65
5.27	0.35	0.12	2.92
5.28	0.46	0.18	2.56
5.29	0.59	0.26	2.27
5.30	0.77	0.37	2.08
5.31	1.02	0.51	2.00
5.35	0.35	0.06	5.83
5.36	0.45	0.12	3.75
5.37	0.58	0.19	3.05
5.38	0.75	0.27	2.78
5.39	0.97	0.40	2.43
5.40	1.29	0.57	2.26
5.43	0.57	0.12	4.75
5.44	0.73	0.19	3.84
5.45	0.93	0.29	3.21
5.49	0.90	0.20	4.50

2.2. Методы физико-химической характеристики образцов

В работе использовались следующие методы физико-химической характеристики порошкообразных образцов:

- химический состав образцов определяли на растровом электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH, оснащённом приставкой для рентгеноспектрального микроанализа Oxford Instruments, а также методом рентгенофлуоресцентного анализа на кристалл-дифракционном рентгеновском спектрометре Спектроскан МАКС GF2E;

- фазовый анализ образцов при $T = 25$ °C проводили с помощью метода порошковой рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра Rigaku SmartLab 3 (Rigaku Corporation, Япония) в геометрии Брэгга-Брентано (излучение $\text{Cu-}K_{\alpha}/\text{Co-}K_{\alpha}$, K_{β} -фильтр), оснащённого линейным (1D) кремниевым детектором D/TeX Ultra 250. Дифрактограммы образцов 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 510 серии V ($\text{Cu-}K_{\alpha}$ излучение), по которым производились профильный анализ, подгонка методом Ле Бойла и уточнение методом Ритвельда, были получены следующим образом: для каждого образца снимали по пять дифрактограмм ($2\theta = 6^{\circ} - 140^{\circ}$ с шагом $\Delta 2\theta = 0,01^{\circ}$ и временем выдержки в точке 512 с (преобразование из линейного детектора (используемого) в точечный детектор (гипотетический))), которые затем суммировали (для каждого образца отдельно) и получали, таким образом, одну дифрактограмму (для каждого образца общее время выдержки в точке на суммарной дифрактограмме составляло $512 \text{ (сек)} \cdot 5 = 2560 \text{ (сек)}$) – такой приём позволил существенно увеличить статистику накопления и усреднить случайные ошибки, поскольку суммарная дифрактограмма складывается из нескольких «прогонов» гониометра;

- рентгеноструктурный анализ порошков соединений со структурой пирохлора методом Ритвельда осуществляли в программном комплексе TOPAS;

- предварительная обработка измеренных при $T = 25$ °C на порошковом дифрактометре Rigaku SmartLab 3 дифрактограмм образцов с целью получения параметров наблюдаемых рефлексов, необходимых для предварительного анализа, проводилась с помощью программы EVA, версия 5.1.0.5 (Bruker AXS, Германия). К этим параметрам рефлексов относятся такие параметры как наблюдаемые углы Брэгга $2\theta_{\text{B}}^{\text{obs}}$ рефлексов, их полная ширина на половине максимальной интенсивности (full width half maximum, $FWHM$), максимальная (I_{max}) и интегральная (I_{int}) интенсивности рефлексов. Для повышения прецизионности дальнейшего предварительного анализа наблюдаемые значения углов Брэгга корректировались на угловые поправки [182]. Угловые поправки были получены методом внешнего стандарта из дополнительных измерений смесей порошкообразных образцов и порошка NaCl, откалиброванного с помощью порошкового рентгенодифракционного стандарта Si640f (NIST, США) методом внутреннего стандарта. Инструментальное уширение дифрактометра Rigaku SmartLab 3 (к другим дифрактометрам коррективка не применялась) ($FWHM_{\text{instr}}$) было скорректировано с помощью эталона, съёмка которого производилась в таких же условиях, в которых снимались дифрактограммы образцов (к которым применяется коррективка). В качестве эталона использовалась монокристаллическая пластина SrTiO_3 с полированной

стороной, перпендикулярной кристаллографическому направлению [100]. Важно отметить, что расчёт параметров микроструктуры (средние размеры кристаллитов (D) и микродеформации (ϵ_s)) синтезированных пироксидов производили по дифрактограммам, снятым только на дифрактометре Rigaku SmartLab 3;

- рентгенофазовый анализ измеренных порошковых дифрактограмм образцов был проведён с помощью программы Crystallographica Search-Match версия 3.1.0.2 (Oxford Cryosystems Ltd., Англия) с использованием порошковой базы данных Powder Diffraction File-2 (PDF-2) [183], а также с помощью порошковой базы данных Cambridge Structural Database (CSD).

- оценка средних размеров кристаллитов (с учётом инструментального уширения прибора) и микронапряжений проводилась двумя графическими методами: методом «Вильямсона-Холла» (WHP, Williamson–Hall plot) [184] и методом «Размер – микродеформация» (SSP, size–strain plot) [185] с учётом псевдо-Фойгтовского (pV , pseudo-Voigt) типа наблюдаемых рефлексов;

- порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных отжигом-закалкой, получали с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра ДРОН-8Н (АО «ИЦ «Буревестник», Россия) в геометрии Брэгга-Брентано (излучение $Cu-K\alpha$, $K\beta$ -фильтр), оснащенного позиционно-чувствительным линейным детектором Mythen2 R 1D (DECTRIS Ltd., Швейцария);

- микроструктуру образцов анализировали на растровом электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH и на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100F (на последнем при ускоряющем напряжении 200 кВ);

- исследование состояния ближайшего окружения атомов железа в структуре новых соединений проводили по мёссбауэровским спектрам, которые получали с использованием многофункционального мессбауэровского спектрометра фирмы WISSEL GmbH в режиме постоянного ускорения при 298 К и 77 К с использованием источника $^{57}Co(Rh)$ с активностью 30 мКи (изомерный сдвиг определяли относительно α -Fe, а статистический анализ спектров проводили с использованием программы DISTRIBUTION из программного пакета MS Tools). Относительная доля атомов железа, принадлежащих различным фазам, определялась, как сумма площадей соответствующих дублетов в предположении близости коэффициентов Мессбауэра;

- высокотемпературные рентгеновские исследования проводились с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV (Rigaku Corporation, Япония), оснащенного высокотемпературной камерой SHT-1500 (Rigaku

Corporation, Япония) в геометрии Брэгга-Брентано (излучение Cu- K_{α} , K_{β} -фильтр). Измерения проводились на воздухе в диапазоне температур от 25 °C до 585 °C (шаг составлял 40 °C) и в диапазоне 585-785 °C (шаг составлял 20 °C), скорость нагрева между температурными точками составляла 10 °C/мин, выдержка при заданной температуре перед съёмкой дифрактограммы составляла 20 минут. Образец готовили путем осаждения из спиртовой суспензии на стандартную платиновую подложку. Температуру контролировали с помощью термопары Pt-Rh, расположенной в непосредственной близости от подложки. Перед экспериментом положения углов дифракции корректировали с помощью внешнего кремниевого эталона;

- термическое поведение образцов было исследовано с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии совместно с термогравиметрией при нагревании образца в открытом платиновом тигле в диапазоне температур 30 – 900 °C в динамической атмосфере аргона (расход 50 мл/мин) со скоростью нагрева 10 °C/мин на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F5 Jupiter;

- измерения методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили на фотоэлектронном спектрометре «Escalab 250Xi» с использованием излучения Al- K_{α} (энергия фотона 1486.6 эВ). Для случая ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии был использован HeI источник излучения с энергией фотона 21.22 эВ. Спектры регистрировались в режиме постоянной энергии пропускания (100 эВ для обзорного спектра и 50 эВ для отдельных линий), а размер пучка составлял 650 мкм. Энергетическое разрешение составило ~ 0.3 эВ. Исследования проводились при комнатной температуре в условиях сверхвысокого вакуума порядка 10^{-9} мбар. Анионно-электронная система компенсации заряда использовалась для нейтрализации заряда образца во время измерений;

- спектры диффузного отражения образцов были получены при комнатной температуре с помощью спектрофотометра Cary Varian 5000 в диапазоне от 0.6 до 5.0 эВ. Определение оптической ширины запрещенной зоны проводилось по методу Тауца [186]: $(h\nu F(r))^{1/n} = A(h\nu - E_g)$, где E_g – ширина запрещенной зоны, h – постоянная Планка, ν – частота колебаний электромагнитных волн, $F(r) = (1 - r_{\infty})^2/2r_{\infty}$ – функция Кубелки-Мунка [187], A – постоянная. Экспонента n определяется природой электронного перехода;

- измерения DC-намагниченности были проведены на SQUID магнитометре MPMS 3 (Quantum Design Inc.). Температурные зависимости DC-намагниченности были получены в режимах zero-field cooled (ZFC) и field-cooled-cooling (FCC) в диапазоне

температур 1.8-300 К и в магнитных полях смещения 10, 500 и 1000 Э. Также были получены изотермические полевые зависимости DC-намагниченности в диапазоне магнитных полей от -70 кЭ до 70 кЭ;

- измерения AC-намагниченности были проведены на установке PPMS-9+Evercool II (Quantum Design Inc.) с помощью опции ACMS. Были получены температурные зависимости AC-намагниченности в диапазоне температур 1.9-10 К при приложении переменного магнитного поля различной частоты (91-1001 Гц) в нулевом поле смещения.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Глава 3 диссертационной работы состоит из пяти Разделов, в каждом из которых объектами исследований являются новые соединения переменного состава со структурой пирохлора, формирующиеся в условиях гидротермального синтеза, а конкретный предмет исследований определяется исходя из поставленных выше Целей диссертационной работы: Раздел 3.1 посвящён определению особенностей формирования новых соединений переменного состава со структурой пирохлора в условиях гидротермального синтеза; Раздел 3.2 посвящён характеристике кристаллохимического строения соединений со структурой пирохлора; Раздел 3.3 посвящён определению концентрационных границ области устойчивости соединений со структурой пирохлора при $T = 200$ °С и $P \sim 7$ МПа; Раздел 3.4 посвящён определению термической устойчивости соединений со структурой пирохлора; Раздел 3.5 посвящён характеристике оптических и магнитных свойств соединений со структурой пирохлора. Разделы 3.1, 3.2 и 3.5 состоят из нескольких Подразделов, в каждом из которых предмет исследований более конкретизирован.

Перед тем, как перейти к обсуждению основных результатов диссертационной работы, нельзя не остановиться на кратком изложении результатов работы [165], положившей начало систематическому изучению новых соединений переменного состава со структурой пирохлора, формирующихся в гидротермальных условиях в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$. Впервые указанные соединения были получены методом гидротермального синтеза в составе многофазных композитов [165]. Структурная характеристика новых соединений была осуществлена по данным порошковой рентгеновской дифрактометрии путём индирования рефлексов указанных соединений в программном пакете PDWin 4.0, а полученные структурные данные составили основу, так называемого, Crystallographic Information File (CIF), который был загружен в Кэمبرиджскую кристаллографическую базу данных (Cambridge Structural Database (CSD)) под номером 1961005.

Кратко обсудим результаты работы [165]. Условия гидротермального синтеза образцов представлены в Таблице 3, валовый химический состав – в Таблице 4, рентгеновские дифрактограммы – на Рисунке 8, результаты индирования рефлексов соединения со структурой пирохлора – в Таблице 5, а микрофотографии – на Рисунке 9. Поскольку обсуждаемая работа выполнялась в отсутствие сведений о влиянии pH на процессы фазообразования в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$, то используемое значение pH (~ 1) не обеспечило получение продуктов гидротермального синтеза с заданным по синтезу (номинальным) составом, и для всех образцов

можно наблюдать обеднение их валовых составов по компоненту Fe_2O_3 . Тем не менее, согласно данным РФА, во всех образцах (за исключением имеющих номинальный состав Bi_2WO_6 и $\text{Bi}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{WO}_6$) обнаруживается железосодержащая фаза со структурой пирохлора, которая в области обеднённых по Fe_2O_3 составов сосуществует с фазой Bi_2WO_6 (однослойная фаза Ауривиллиуса, PDF-2 № 73-1126), а в области обогащённых по Fe_2O_3 составов сосуществует с фазой гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, PDF-2 № 33-664). Отметим, что параметр a кубической элементарной ячейки пирохлора меняется в ряду полученных образцов, что свидетельствует о формировании соединений переменного состава. На микрофотографиях образцов, содержащих пирохлор и Bi_2WO_6 , наблюдаются условно сферические частицы (пирохлор) и более крупные цветочкоподобные агломераты, состоящие из сросшихся пластинчатых частиц (Bi_2WO_6), в то время как в других образцах, содержащих пирохлор и гематит, помимо сферических частиц (пирохлор) наблюдаются хлопья-подобные частицы (гематит). Фазовая идентификация частиц, имеющих различные морфологические мотивы, результаты которой представлены выше, осуществлялась с помощью локального РСМА по отдельным частицам и их скоплениям.

Таблица 3. Условия гидротермального синтеза образцов, полученных в работе [165].

Номинальный состав	Способ получ. САП ^a	pH САП	T , °C	P , МПа	τ , ч
$\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{WO}_6$ (где $0 < x < 1.9$)	Капел. смеш.	1	200	~ 7	6 ч

^a Суспензия аморфного предшественника

Таблица 4. Валовый химический состав образцов, полученных в работе [165]. Сопоставляются два метода определения химического состава: рентгенофлуоресцентный анализ (РФлуА) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА).

Номинальный состав		РФлуА	РСМА
Формула	Bi/Fe, ат.		
Bi_2WO_6	-	$\text{Bi}_{2.02}\text{WO}_6$	$\text{Bi}_{2.05}\text{WO}_6$
$\text{Bi}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{WO}_6$	19.00	$\text{Bi}_{1.84}\text{Fe}_{0.04}\text{WO}_q$	$\text{Bi}_{1.86}\text{Fe}_{0.05}\text{WO}_q$
$\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{WO}_6$	9.00	$\text{Bi}_{1.73}\text{Fe}_{0.10}\text{WO}_q$	$\text{Bi}_{1.76}\text{Fe}_{0.09}\text{WO}_q$
$\text{Bi}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{WO}_6$	5.70	$\text{Bi}_{1.64}\text{Fe}_{0.14}\text{WO}_q$	$\text{Bi}_{1.64}\text{Fe}_{0.11}\text{WO}_q$
$\text{Bi}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{WO}_6$	4.00	$\text{Bi}_{1.56}\text{Fe}_{0.20}\text{WO}_q$	$\text{Bi}_{1.55}\text{Fe}_{0.17}\text{WO}_q$
$\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{WO}_6$	3.00	$\text{Bi}_{1.48}\text{Fe}_{0.29}\text{WO}_q$	$\text{Bi}_{1.49}\text{Fe}_{0.25}\text{WO}_q$
$\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{1.0}\text{WO}_6$	1.00	$\text{Bi}_{0.99}\text{Fe}_{0.46}\text{WO}_q$	$\text{Bi}_{1.00}\text{Fe}_{0.45}\text{WO}_q$
$\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{WO}_6$	0.33	$\text{Bi}_{0.51}\text{Fe}_{0.78}\text{WO}_q$	$\text{Bi}_{0.53}\text{Fe}_{0.79}\text{WO}_q$
$\text{Bi}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{WO}_6$	0.25	$\text{Bi}_{0.42}\text{Fe}_{0.90}\text{WO}_q$	$\text{Bi}_{0.42}\text{Fe}_{0.86}\text{WO}_q$
$\text{Bi}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{WO}_6$	0.18	$\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.97}\text{WO}_q$	$\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{1.00}\text{WO}_q$
$\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{WO}_6$	0.11	$\text{Bi}_{0.20}\text{Fe}_{1.09}\text{WO}_q$	$\text{Bi}_{0.21}\text{Fe}_{1.14}\text{WO}_q$
$\text{Bi}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{WO}_6$	0.05	$\text{Bi}_{0.11}\text{Fe}_{1.33}\text{WO}_q$	$\text{Bi}_{0.10}\text{Fe}_{1.30}\text{WO}_q$

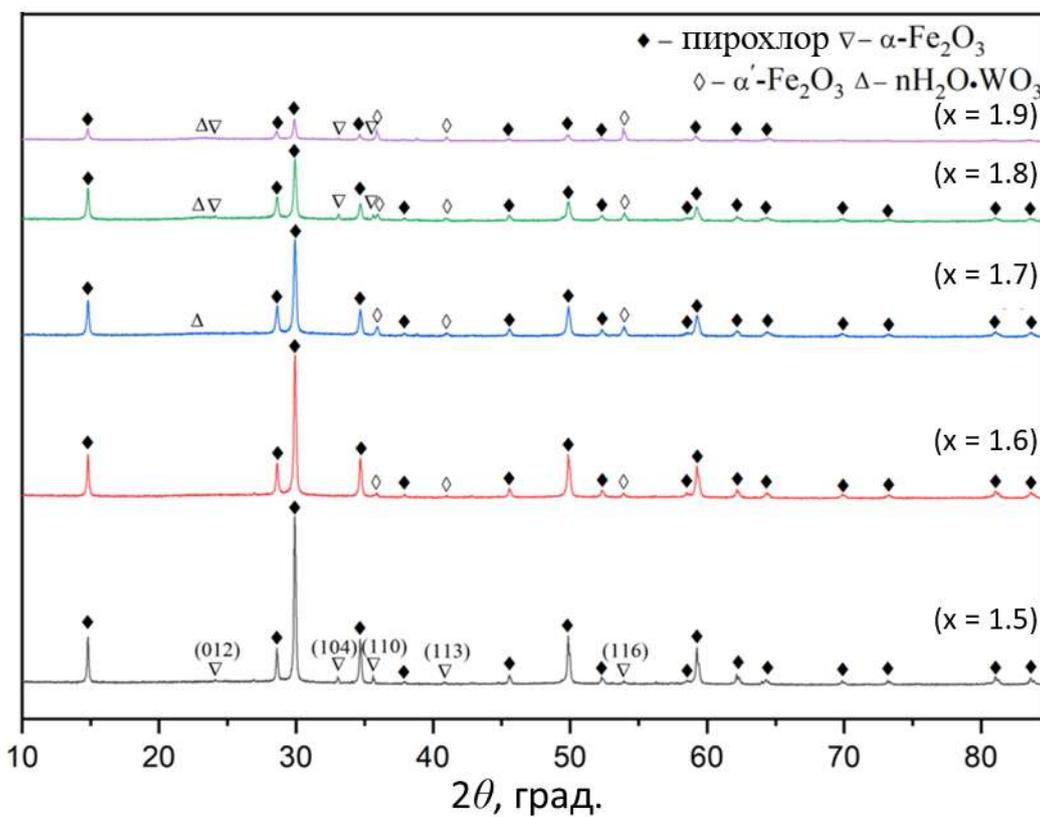
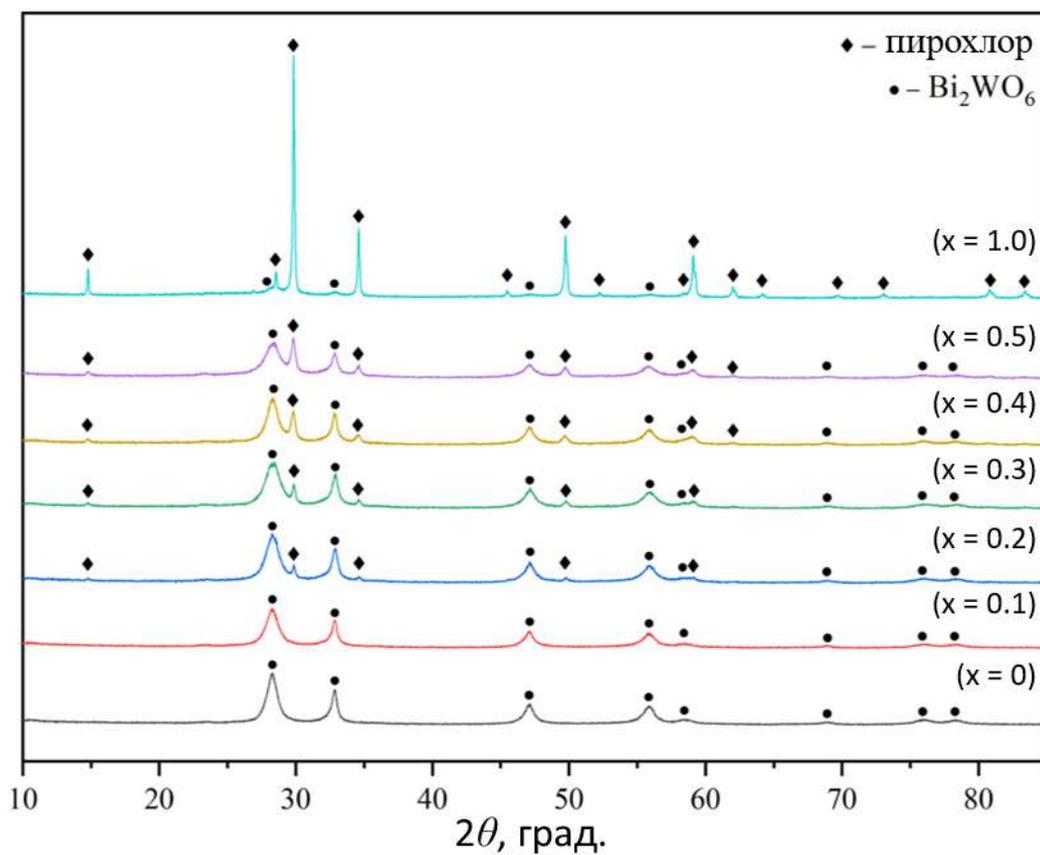


Рисунок 8. Порошковые рентгеновские дифрактограммы ($\text{Cu-K}\alpha$ излучение) образцов, полученных в работе [165]. Номинальный состав задаётся формулой: $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{WO}_6$ (где $0 < x < 1.9$).

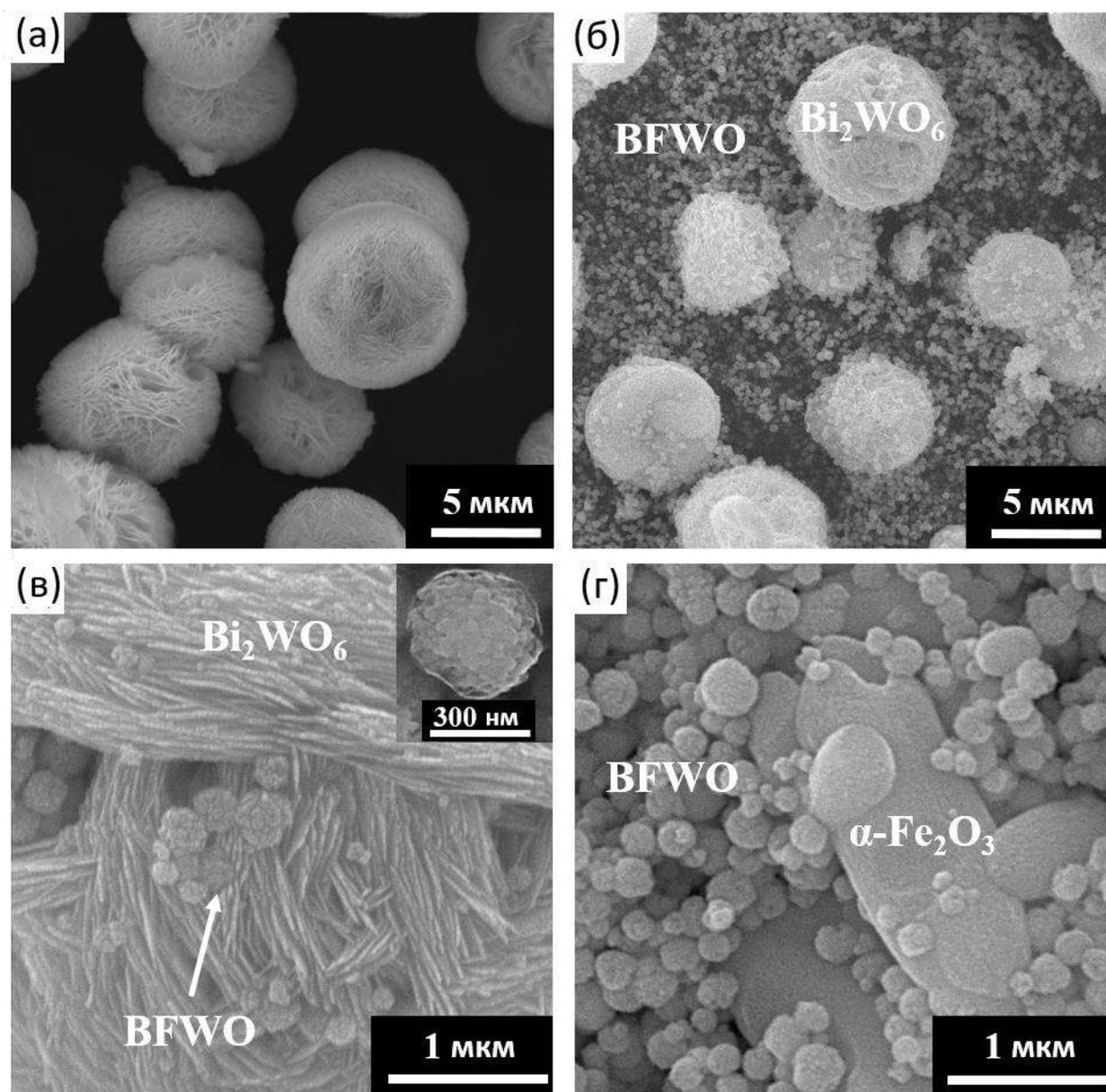


Рисунок 9. Микрофотографии образцов, полученных в работе [165] (номинальный состав: (а) – Bi_2WO_6 ; (б, в) – $\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{WO}_6$; (г) – $\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{WO}_6$). Аббревиатура BFWO относится к пирохлору.

Отметим, что, после процедуры индирования порошковых рентгеновских дифрактограмм (Таблица 5), в результате которой и стал возможен фазовый анализ состава образцов, были предприняты попытки уточнения структурных параметров впервые полученных пирохлоров методом Ритвельда, а также исследования полученных образцов методом Мёссбауэровской спектроскопии. Данные этих исследований не представлены в диссертации, поскольку аналогичные исследования были проведены для пяти однофазных образцов серии V (см. Раздел 3.2).

Таблица 5. Результаты индцирования рефлексов соединения со структурой пирохлора, полученного в работе [165] (номинальный состав образца: $\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{1.0}\text{WO}_6$).

$2\theta,^\circ$	$d, \text{Å}$	hkl	Относительная I
14.789(2)	5.9852(6)	111	8.87
24.515(9)	3.63(2)	220	0.03
28.559(3)	3.1230(7)	311	5.46
29.848(6)	2.9910(6)	222	100.00
34.600(2)	2.5903(6)	400	29.51
37.8329(9)	2.3761(4)	331	0.07
42.742(4)	2.1139(8)	422	0.69
45.458(3)	1.9937(3)	511	2.47
49.7471(7)	1.8314(6)	440	33.89
52.201(5)	1.7509(5)	531	1.90
52.917(8)	1.7289(6)	442	0.01
56.125(4)	1.6374(9)	620	0.16
58.356(8)	1.5800(4)	533	1.80
59.1086(8)	1.5617(4)	622	28.76
62.022(2)	1.4951(5)	444	7.61
64.160(4)	1.4504(9)	551	2.23
67.6371(8)	1.3840(4)	642	0.03
69.682(12)	1.3483(2)	731	2.01
73.011(4)	1.2948(3)	800	3.12
75.0024(4)	1.2653(2)	733	0.14
78.253(12)	1.2208(8)	822	0.11

Отметим, что прецизионность таких структурных исследований существенно возрастает, если анализу подвергаются образцы, не содержащие других кристаллических фаз, кроме пирохлора, поскольку, во-первых, отсутствует переналожение рефлексов различных фаз (что наблюдалось для полученных многофазных композитов), а, во-вторых, на мессбауэровском спектре отсутствует секстетная составляющая (обусловленная гематитом), что увеличивает плотность сигнала дублетной составляющей (обусловленной пирохлором). Кроме того, исследования методом мессбауэровской спектроскопии образцов серии V при 77 К показали, что аналогичные исследования, проведённые ранее в случае композитов пирохлор/ α - Fe_2O_3 , на самом деле были проведены при температуре, превышающей температуру кипения жидкого азота на несколько десятков градусов (из-за сбоя в работе системы охлаждения), что, опять же, оправдывает целесообразность выполненных на однофазных образцах серии V повторных исследований.

Возвращаясь к обсуждению основных результатов диссертационной работы, отметим, что синтетическая её часть, подробное описание которой даётся в Разделе 2.1, строилась таким образом, что каждая полученная серия образцов направлена на обнаружение закономерностей в ряду: условия синтеза – состав – структура – дисперсность – свойства. В связи с этим, выбор в

каждом случае условий синтеза образцов (Таблица 1) определялся конкретным предметом (задачей) исследования, в то время как оптимальные значения фиксированных и варьируемых в процессе синтеза параметров определялись на основании полученных в работе [165] данных и результатов ряда дополнительных экспериментов.

Во всех Разделах или Подразделах данной Главы диссертационной работы обсуждение каждой серии образцов в обязательном порядке включает характеристику их химического и фазового состава, а также морфологии и размерных параметров частиц и кристаллитов фаз пироклора, в то время как в завершении даются конкретные по данному Разделу или Подразделу выводы.

3.1. Формирование соединений со структурой пироклора в системе $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ в гидротермальных условиях

Данный раздел диссертационной работы посвящён определению особенностей формирования новых соединений переменного состава со структурой пироклора в условиях гидротермального синтеза и включает обсуждение результатов синтеза и исследования образцов четырёх серий: **I, II, III и IV**.

3.1.1. Влияние pH суспензии аморфного предшественника на процессы фазообразования в системе $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$

Химический состав образцов серии I

Валовые химические составы образцов серии I, представленные в Таблице 6, свидетельствуют о том, что pH суспензии аморфного предшественника существенно влияет на валовый состав продуктов гидротермального синтеза.

При $\text{pH} = 1$ наблюдается обеднение валового химического состава продуктов гидротермального синтеза по оксиду железа, при $\text{pH} = 2, 3, 4$ и 5 валовый состав в целом соответствует номинальному, а при дальнейшем увеличении pH валовый состав обедняется по оксиду вольфрама, причём тем больше, чем выше значение pH.

Обнаруженная закономерность обусловлена различной растворимостью компонентов аморфного предшественника при различных значениях pH, что приводит к перераспределению компонентов между жидкой и твёрдой фазой при его изменении.

Таблица 6. Валовые химические составы образцов серии I в отн. ат. ед., по данным рентгеноспектрального микроанализа.

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	Fe ₂ O ₃	пирохлор + Bi ₂ 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	WO ₃	пирохлор
		7	0.74	0.51	1.46	WO ₃	пирохлор
		8	0.93	0.57	1.62	WO ₃	пирохлор + Bi ₂ WO ₆
		10	2.39	1.90	1.26	WO ₃	Bi ₂ WO ₆ + δ -Bi ₂ O ₃

Поскольку в реакционной системе (автоклаве) не может возникнуть новых порций реагирующих компонентов, то изменение валового состава образцов относительно номинального возможно только за счёт того, что часть компонентов не вошла в состав продукта гидротермального синтеза, то есть осталась растворённой в остывшем гидротермальном флюиде, а затем была удалена из системы при промывке осадка.

Фазовый состав образцов серии I

Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных при pH = 1, 8 и 10, представлены на Рисунке 10, а образцов, полученных при pH = 2, 3, 4, 5, 6 и 7, представлены на Рисунке 11. На дифрактограммах образцов, полученных при pH = 1 и 8 (Рисунок 10), наблюдаются рефлексы фазы пирохлора (CSD Deposition Number 1961005, [165]) и фазы Ауривиллиуса Bi₂WO₆ (PDF-2 № 73-1126), количество которой во втором случае примесное. При этом, в случае образца, полученного при pH = 1, рефлексы фазы пирохлора имеют заметно большее уширение, чем в случае образца, полученного при pH = 8, что указывает на существенно меньшие размеры кристаллитов в первом случае. По данным рентгеновской дифракции в образце, полученном при pH = 10 (Рисунок 10), сосуществуют две кристаллические фазы: фаза Bi₂WO₆ и фаза на основе δ -Bi₂O₃ (PDF-2 № 16-654). Состав фазы на основе δ -Bi₂O₃, полученный методом локального рентгеноспектрального микроанализа, можно записать в виде Bi_{3.35}Fe_{0.68}WO_{9.05}.

В образцах, полученных при pH = 2, 3, 4, 5, 6 и 7, обнаруживаются рефлексы только фазы пирохлора (Рисунок 11). Параметр *a* кубической элементарной ячейки фазы пирохлора в образцах, полученных при pH = 2, 3, 4 и 5 меняется незначительно и в среднем составляет ~ 10.33 Å, что указывает на близкий состав полученных при этих условиях соединений.

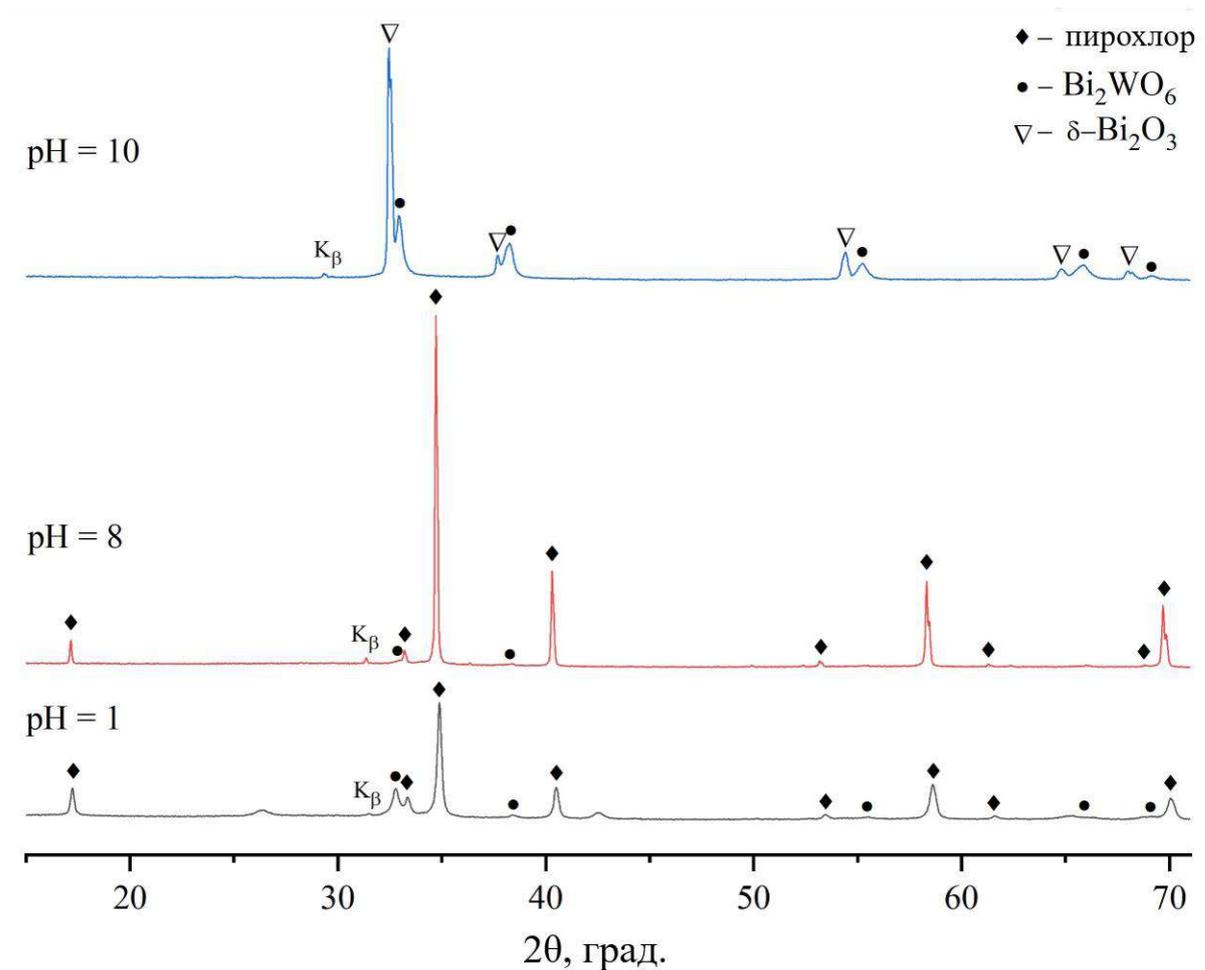


Рисунок 10. Рентгеновские дифрактограммы (Co- K_{α} излучение) образцов серии I, полученных при значениях pH = 1, 8 и 10.

В то же время, параметр a элементарной ячейки фазы пирохлора в образцах, полученных при pH = 6, 7 и 8, составляет ~ 10.34 , 10.36 и 10.38 Å, соответственно, что указывает на всё большее обеднение по оксиду вольфрама состава соединений со структурой пирохлора в этих образцах.

Таким образом, установлено, что фазовый состав и состав отдельных фаз продуктов гидротермального синтеза в водно-солевой системе, содержащей все три элемента – Bi^{3+} , Fe^{3+} и W^{6+} , значительно зависит от pH. Показано, что, если номинальный состав, заложенный по синтезу, соответствует или находится вблизи области устойчивости соединений со структурой пирохлора, то валовый состав продуктов гидротермального синтеза будет близко соответствовать номинальному составу в том случае, если значение pH реакционной системы будет находиться в диапазоне 2 – 5. Можно предположить, что в случае ведения синтеза при номинальных составах, находящихся в какой-либо другой области концентрационного треугольника исследуемой системы, потребуется подбирать другое оптимальное значение pH

реакционной системы, чтобы обеспечить сохранение заданного по синтезу соотношения компонентов.

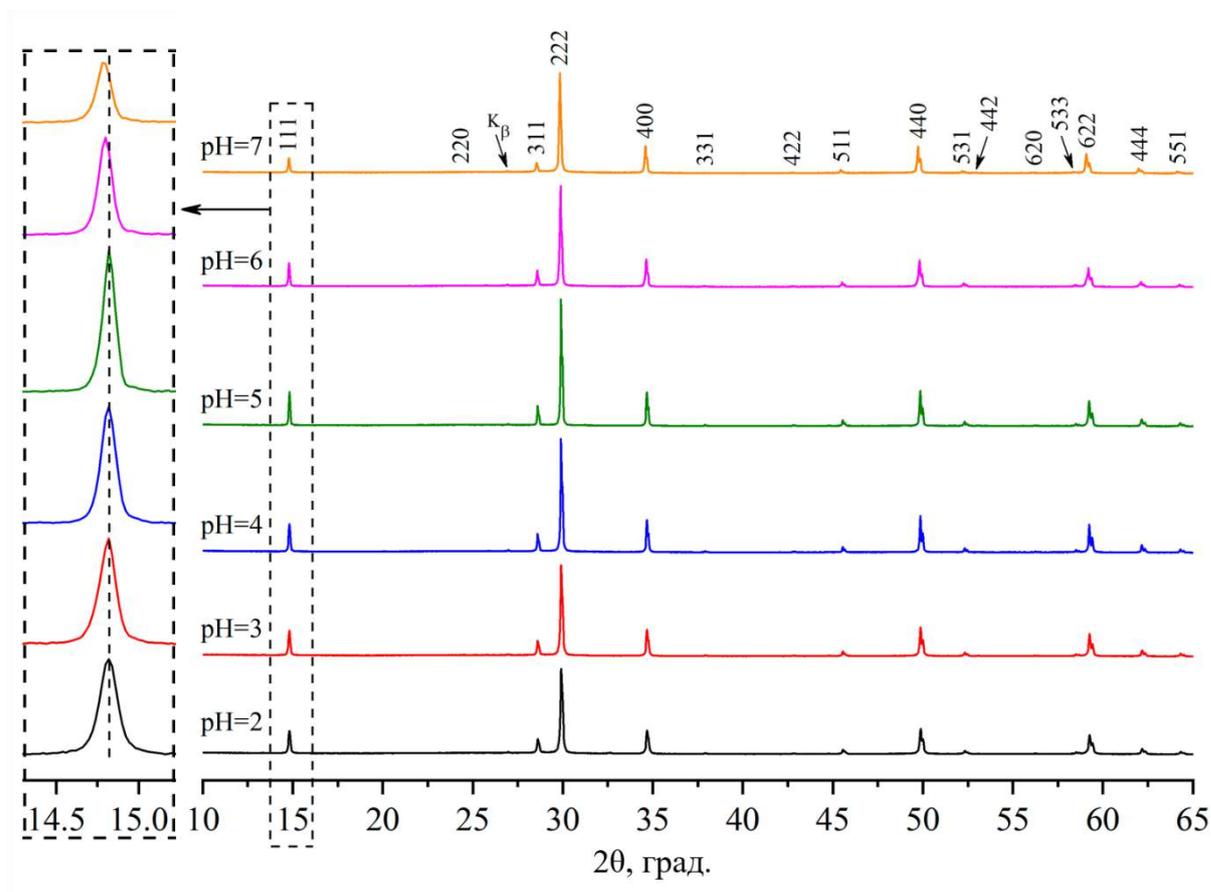


Рисунок 11. Рентгеновские дифрактограммы ($\text{Cu-K}\alpha$ излучение) образцов серии I, полученных при значениях $\text{pH} = 2, 3, 4, 5, 6$ и 7 (все обозначенные индексами Миллера рефлексы принадлежат соединениям со структурой пирохлора).

Обнаруженные закономерности позволяют заключить, что разработанная методика синтеза, подробно изложенная в Разделе 2.1, будет обеспечивать получение соединений со структурой пирохлора с заданным составом и без примесей других кристаллических фаз в том случае, если номинальный состав будет соответствовать области устойчивости этих соединений, а значение pH реакционной системы будет находиться в диапазоне $2 - 5$.

3.1.2. Влияние pH суспензии аморфного предшественника на морфологию и размерные параметры частиц и кристаллитов соединений со структурой пирохлора

Морфология и размерные параметры частиц и кристаллитов соединений со структурой пирохлора исследовались для образцов серии I, полученных при $\text{pH} = 2, 3, 4, 5, 6$ и 7 , которые не содержат других кристаллических фаз.

Размерные параметры кристаллитов фазы пирохлора в образцах серии I

Для расчёта среднего размера кристаллитов по методу «Вильямсона-Холла» [184] были выбраны четыре группы рефлексов (Рисунок 12 а). В первую группу вошли рефлексы, отвечающие взаимно разориентированным семействам атомных плоскостей, и рассчитанный в этом случае средний размер кристаллитов усреднён по некоторым кристаллографическим направлениям. По каждому кристаллографическому направлению было взято только по одному наиболее интенсивному рефлексу, поэтому в первую группу вошли следующие рефлексы: 222, 400, 440 и 622 (соответствующие кристаллографические направления: [111], [100], [110] и [311]). Во вторую группу вошли рефлексы, отвечающие перпендикулярным одному кристаллографическому направлению семействам атомных плоскостей. Расчёт для всех образцов проводился только в направлении [111], для чего использовалась группа рефлексов 111, 222 и 444. В третью группу вошли рефлексы, отвечающие семействам атомных плоскостей, перпендикулярным близким кристаллографическим направлениям: 511, 531, 711, 731, 1022 и 1062 (соответствующие кристаллографические направления: [511], [531], [711], [731], [511] и [531]). Значения средних размеров кристаллитов, рассчитанных по второй и третьей группе рефлексов, будут отражать их анизотропию. В четвертую группу рефлексов вошли все перечисленные выше рефлексы: 111, 222, 400, 511, 440, 531, 622, 444, 711, 731, 1022 и 1062, и рассчитанный в этом случае средний размер кристаллитов будет усреднён по всем представленным кристаллографическим направлениям. Использование метода «Вильямсона-Холла» является оправданным, поскольку графики (Рисунок 13) показывают наличие в кристаллитах микродеформаций (ϵ_s), учитывать которые необходимо, поэтому использование в этом случае формулы Шеррера является некорректным и будет приводить к «занижению» рассчитываемых средних размеров кристаллитов.

Зависимости средних размеров кристаллитов от рН суспензии аморфного предшественника, полученные по четырём группам рефлексов, имеют схожий характер – при увеличении рН от 2 до 4 средний размер кристаллитов плавно увеличивается, затем резко увеличивается и при рН = 5 достигает максимальной величины, в то время как при дальнейшем увеличении рН от 5 до 7 наблюдается некоторое уменьшение среднего размера кристаллитов (Рисунок 12 а). При этом следует отметить, что средние размеры кристаллитов, рассчитанные по различным группам рефлексов, с учётом погрешности отличаются друг от друга несущественно, что свидетельствует об отсутствии выраженной анизотропии кристаллитов и позволяет с некоторым приближением рассматривать их как сферические, что является типичным для кристаллов кубической сингонии. Большие погрешности средних размеров кристаллитов обусловлены, в первую очередь, трудностью прецизионного определения *FWHM* (ширины на

полувысоте) узких рефлексов, а в случае образца, полученного при $\text{pH} = 6$, ещё и тем, что для рефлексов, находящихся на дальних углах 2θ , наблюдается асимметрия, вызванная, очевидно, присутствием некоторой серии твёрдых растворов (подобное наблюдается для всех образцов, но менее выражено).

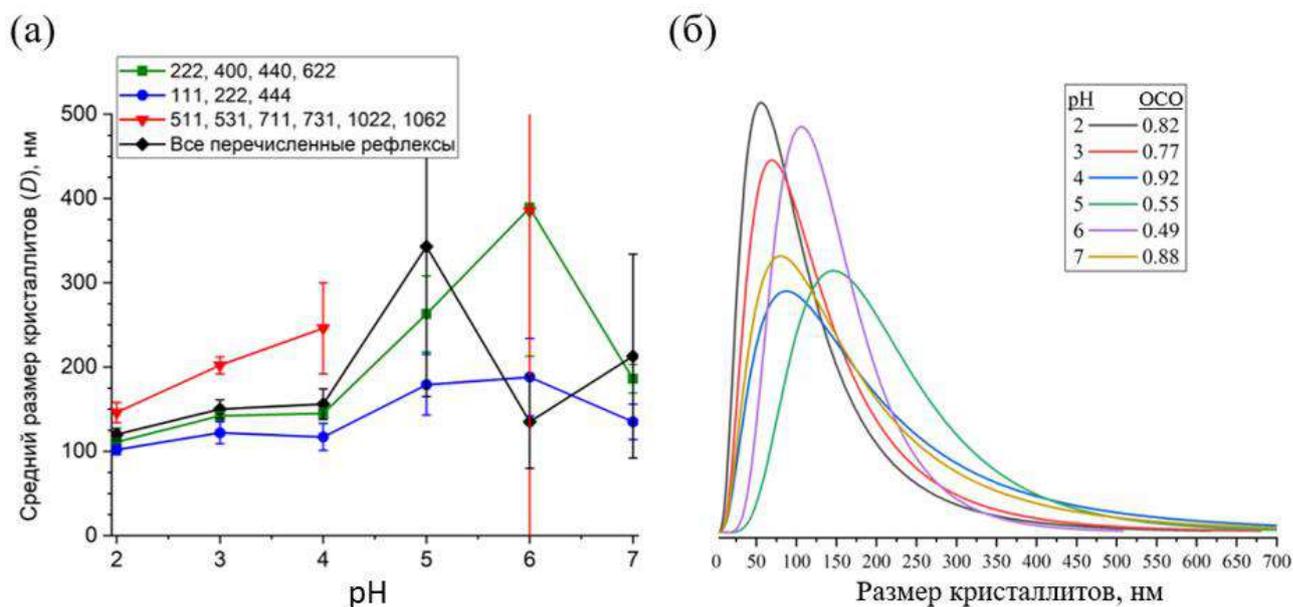


Рисунок 12. Размерные параметры кристаллитов соединений со структурой пирохлора в зависимости от pH суспензии аморфного предшественника (образцы серии I): *a* – средние размеры кристаллитов, рассчитанные методом «Вильямсона-Холла» по четырём группам рентгеновских рефлексов (*прим.* (1) для образцов, полученных при $\text{pH} = 5$ и 7 (группа рефлексов 511, 531, 711, 731, 1022, 1062), метод «Вильямсона-Холла» не даёт численную оценку, и, в этих случаях, D условно соответствует «бесконечным» размерам (на графике эти точки не указаны), в то время как (2) погрешность D для случая образца, полученного при $\text{pH} = 6$, составляет 2394 нм (границы погрешности выходят за пределы графика); (3) линии, соединяющие символы, не являются аппроксимирующей функцией, и служат для удобства восприятия); *b* – функции объёмного логнормального распределения кристаллитов по размерам, рассчитанные по рефлексу 222, и значения относительного стандартного отклонение (ОСО).

На Рисунке 12 б представлены функции объёмного логнормального распределения кристаллитов фазы пирохлора по размерам, рассчитанные по рефлексу 222. Наблюдаемая тенденция изменения средневзвешенного значения при увеличении pH суспензии аморфного предшественника коррелирует с характером зависимости от этого параметра среднего размера кристаллитов, рассчитанного по методу «Вильямсона-Холла» (Рисунок 12 а). Наиболее узкое объёмное распределение кристаллитов по размеру наблюдается для образцов, полученных при $\text{pH} = 5$ и 6 (относительные стандартные отклонение (ОСО) наименьшие).

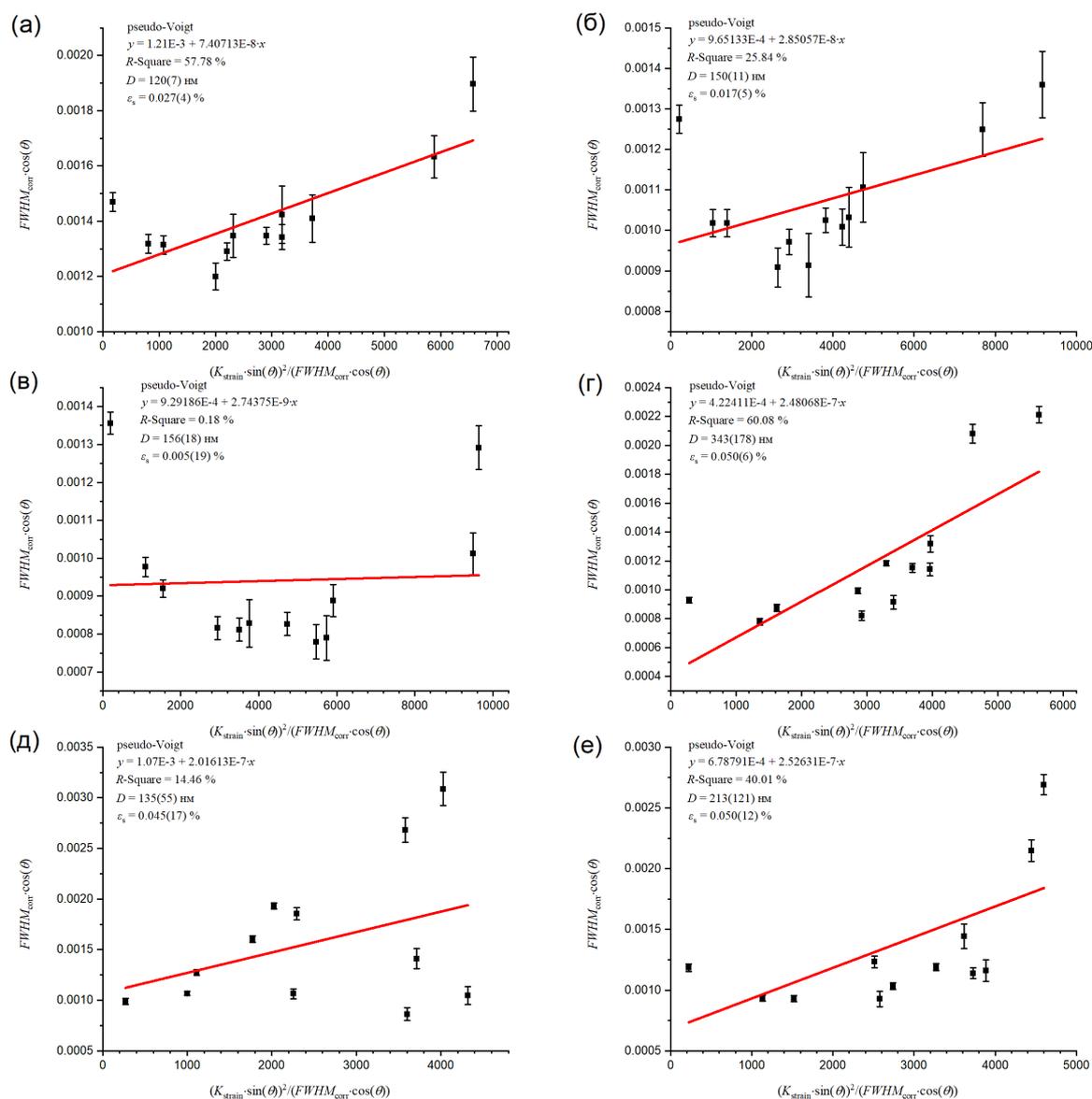


Рисунок 13. Графики «Вильямсона-Холла» для образцов серии I, синтезированных при различных значениях pH суспензии аморфного предшественника (а (pH = 2), б (pH = 3), в (pH = 4), г (pH = 5), д (pH = 6), е (pH = 7)). Расчёт производился по группе рефлексов: 111, 222, 400, 511, 440, 531, 622, 444, 711, 731, 1022 и 1062.

Морфология и размерные параметры частиц фазы пирохлора в образцах серии I

Микрофотографии образцов представлены на Рисунке 14, а гистограммы объёмного распределения частиц по размерам и описывающие их функции нормального распределения представлены на Рисунке 15. Форма частиц во всех образцах близка к изотропной, и в первом приближении они могут рассматриваться как сферические. При этом детальный анализ морфологии частиц показывает, что значительная их доля имеет октаэдрический габитус с сильно сточенными рёбрами и вершинами. Данный морфологический мотив в различной степени

просматривается для всех образцов, но наиболее выражен для образца, полученного при $pH = 5$ (Рисунок 14 г).

Гистограммы построены по случайным выборкам объёмом 300 агрегатов для каждого образца. Расчётная функция нормального распределения хорошо описывает гистограммы объёмного распределения частиц по размерам, что позволяет определить средний (средневзвешенный) размер частиц и относительное стандартное отклонение (Рисунок 15). Средний размер частиц зависит от pH суспензии аморфного предшественника таким же образом, как и средний размер кристаллитов, а именно, средний размер частиц возрастает с ~ 330 до 880 нм с увеличением pH суспензии аморфного предшественника от 2 до 5, а затем уменьшается с ~ 880 до 340 нм при дальнейшем увеличении pH от 5 до 7 (Рисунок 16).

Сравнение средних размеров частиц и кристаллитов соединений со структурой пирохлора, 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 $pH = 7$, разница между средними размерами частиц и кристаллитов незначительна, что может свидетельствовать о наличии в этом образце значительного количества монокристаллических частиц.

На поверхности отдельных частиц при большом увеличении (Рисунок 14) видны частицы меньших размеров, которые, в свою очередь, могут быть как монокристаллическими, так и поликристаллическими. Гистограммы объёмного распределения поверхностных частиц по размерам и описывающие их функции нормального распределения представлены на Рисунке 17. Для каждого образца объём случайной выборки для построения гистограмм составлял по 60 малых частиц с поверхностного слоя 5 частиц (агрегатов). Установлено, что средний (средневзвешенный) размер малых частиц, располагающихся в поверхностном слое агрегатов, практически одинаков для всех образцов и находится в пределах $30 - 40$ нм. При этом, средние размеры малых частиц оказываются существенно меньше средних размеров кристаллитов (Рисунок 12 а). Так как кристаллит не может состоять из двух или более отдельных частиц, то объяснить данный факт можно только неоднородным распределением кристаллитов разных размеров по объёму агрегата. Так, если в поверхностном слое располагаются кристаллиты меньших размеров, чем кристаллиты, находящиеся внутри агрегата, то средние размеры кристаллитов вполне могут оказаться больше средних размеров частиц поверхностного слоя агрегата. Различие в размерах кристаллитов, расположенных на периферии и в объёме агрегата, может быть связано как с более длительным временем существования кристаллитов, находящихся внутри агрегата, так и с более тесным их контактом друг с другом, что способствует

активному массопереносу между ними. Оба указанных фактора способствуют росту кристаллитов образующейся в гидротермальных условиях фазы пирохлора.

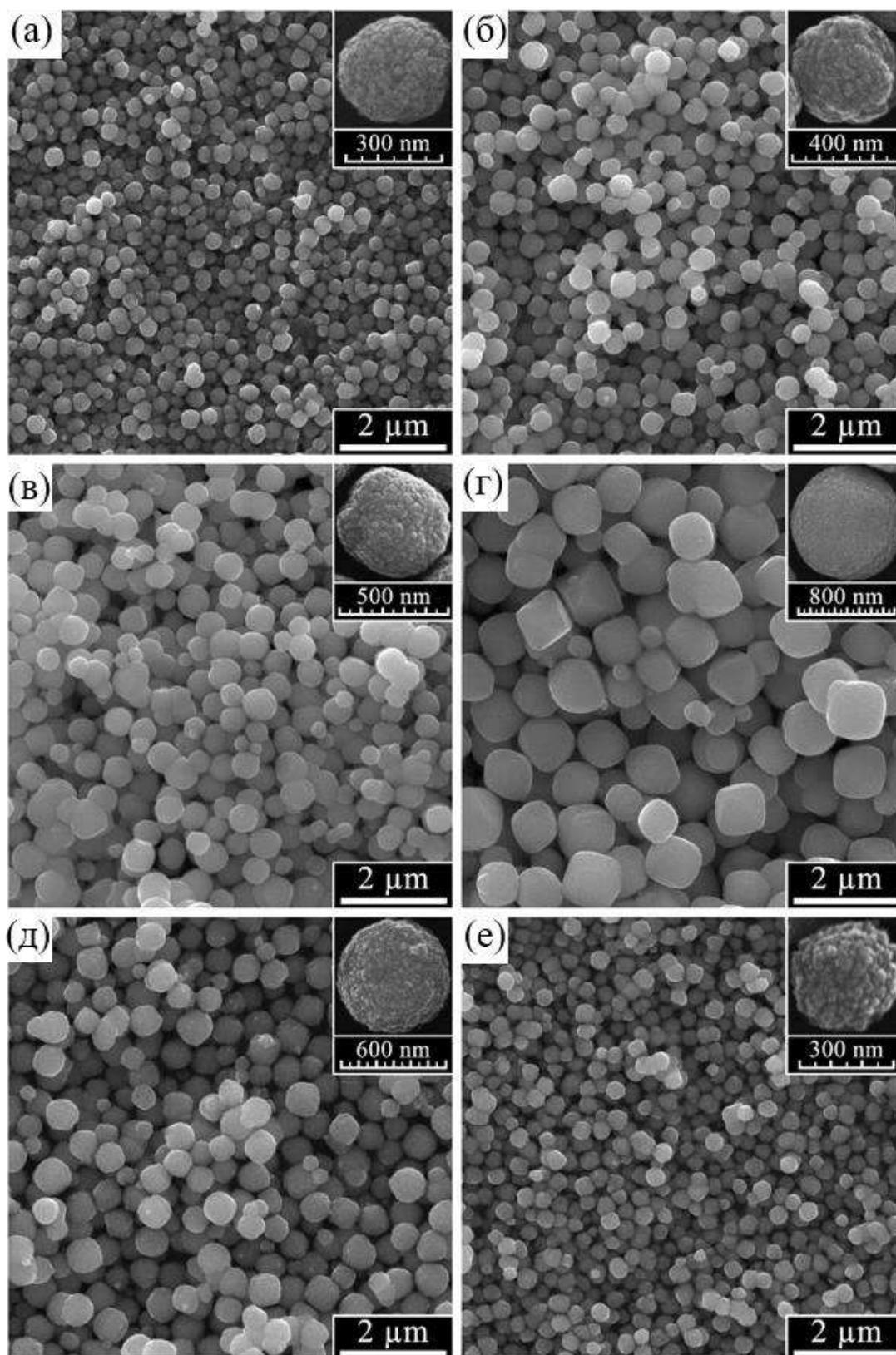


Рисунок 14. Микрофотографии образцов серии I, полученных при различных значениях pH суспензии аморфного предшественника (pH = 2 (а), 3 (б), 4 (в), 5 (г), 6 (д) и 7 (е)).

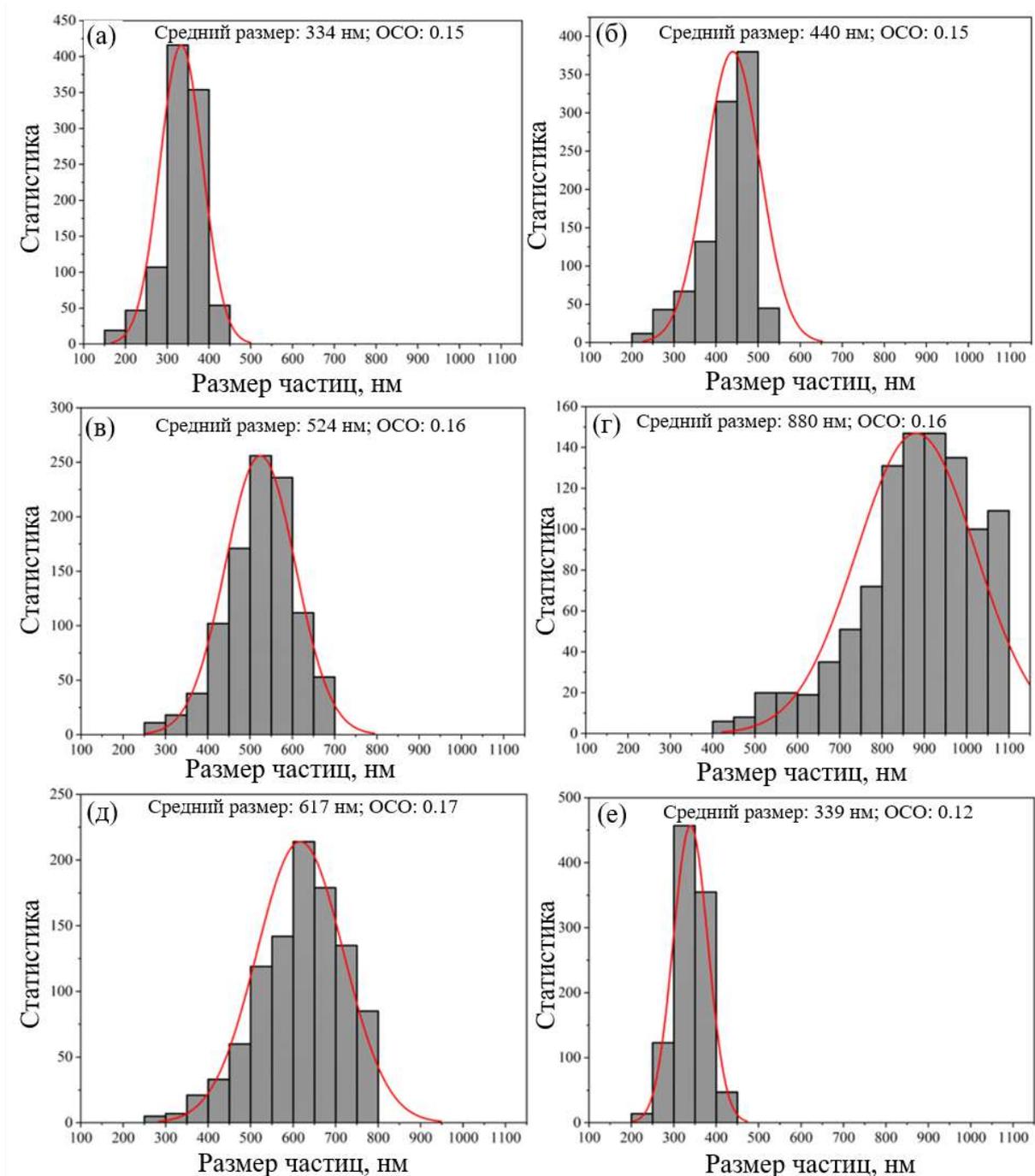


Рисунок 15. Гистограммы и соответствующие функции объёмного нормального распределения частиц по размерам и параметры нормального распределения: средний размер и ОСО (относительное стандартное отклонение), для образцов серии I, полученных при различных значениях рН суспензии аморфного предшественника (рН = 2 (а), 3 (б), 4 (в), 5 (г), 6 (д) и 7 (е)).

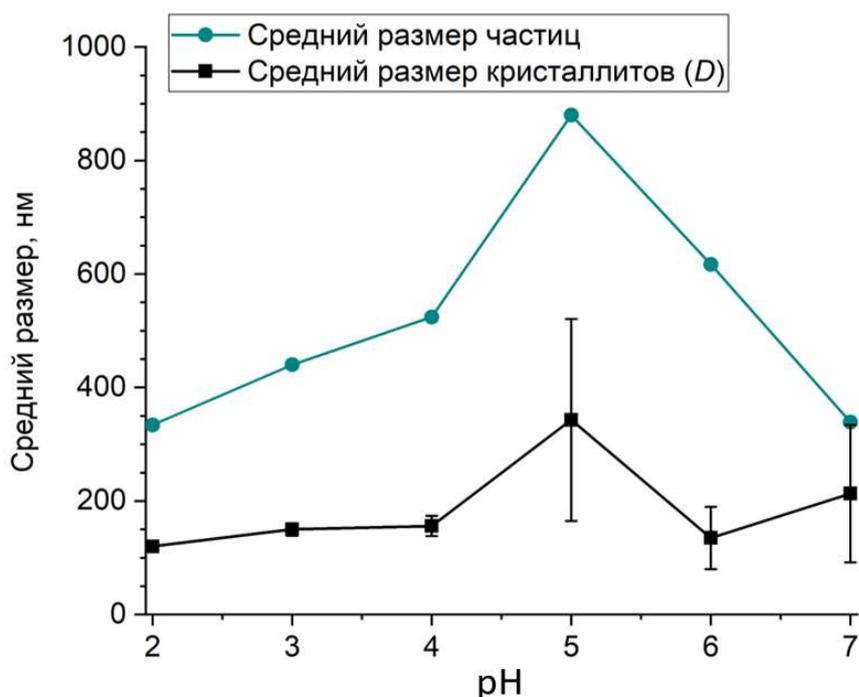


Рисунок 16. Зависимости средних размеров частиц и кристаллитов соединений со структурой пирохлора от pH суспензии аморфного предшественника (образцы серии I) (прим. средний размер кристаллитов рассчитан методом «Вильямсона-Холла» по группе рефлексов: 111, 222, 400, 511, 440, 531, 622, 444, 711, 731, 1022 и 1062, см. Рисунок 12 а).

Таким образом, установлено, что значение pH суспензии аморфного предшественника существенно влияет на морфологию и размеры формирующихся частиц и кристаллитов фазы пирохлора. Зависимости среднего размера частиц (Рисунок 16) и кристаллитов (Рисунок 12 а) от pH суспензии аморфного предшественника имеют экстремальный характер и коррелируют друг с другом: при увеличении pH от 2 до 5 средние размеры частиц и кристаллитов увеличиваются, а при дальнейшем увеличении pH от 5 до 7 – уменьшаются. При этом, показано, что формирующиеся кристаллиты фазы пирохлора можно рассматривать как изометричные (Рисунок 12 а). При pH = 5 наблюдается формирование октаэдрических частиц, в то время как при других значениях pH частицы фазы пирохлора имеют условно сферическую форму, более или менее напоминающую плохо огранённый октаэдр (Рисунок 14).

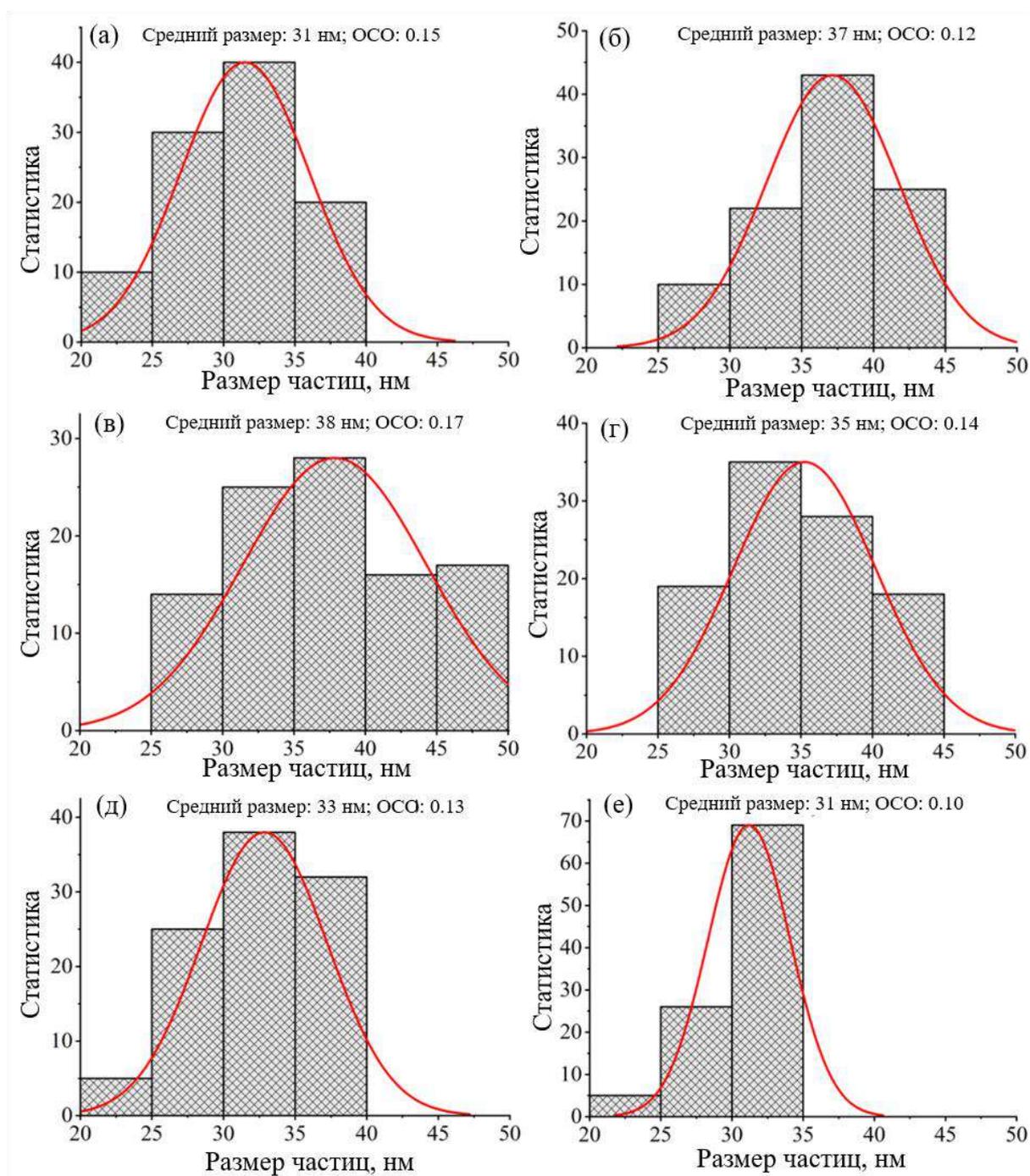


Рисунок 17. Гистограммы и соответствующие функции объёмного нормального распределения частиц, располагающихся в поверхностном слое агрегатов (более крупных частиц), по размерам и параметры нормального распределения: средний размер и ОСО (относительное стандартное отклонение), для образцов серии I, полученных при различных значениях рН суспензии аморфного предшественника (рН = 2 (а), 3 (б), 4 (в), 5 (г), 6 (д) и 7 (е)).

3.1.3. Влияние температуры гидротермальной обработки на морфологию и размерные параметры частиц и кристаллитов соединений со структурой пирохлора

Химический состав образцов серии II

Валовый химический состав образцов серии II представлен в Таблице 7. Во всех образцах атомное соотношение Bi/W в целом соответствует номинальному составу, в то время как количество атомов железа по отношению к этим элементам оказывается значительно меньше, чем в номинальном составе. Последнее является ожидаемым, принимая во внимание получение качественно схожих результатов в случае образца серии I, синтез которого проводился при аналогичном значении pH (см. 3.1.1.), и обусловлено, опять же, тем, что при гидротермальной обработке в сильно кислых средах ($\text{pH} < 1$) значительная часть содержащего атомы железа компонента остаётся растворенной в остывшем гидротермальном флюиде и удаляется при промывке осадка. Именно по этой причине при синтезе образцов серии II их номинальный состав был заведомо обогащён по оксиду железа (III) относительно предполагаемой границы области устойчивости фазы пирохлора со стороны этого компонента. Отметим, что в случае образца серии II, полученного при $T = 190$ °С, некоторый избыток железа в его валовом составе относительно других образцов этой серии обусловлен присутствием в этом образце ещё одной железосодержащей фазы (помимо фазы пирохлора), которая при более низких температурах не обнаруживается (см. далее).

Таблица 7. Валовые химические составы образцов серии II в отн. ат. ед., по данным рентгеноспектрального микроанализа.

$T, ^\circ\text{C}$	Номинальный состав	Валовый химический состав		
		Bi/W $\pm \Delta$	Fe/W $\pm \Delta$	Bi/Fe $\pm \Delta$
90	Bi _{0.5} Fe _{1.5} WO ₆	0.50 \pm 0.02	0.40 \pm 0.01	1.26 \pm 0.06
110		0.54 \pm 0.04	0.35 \pm 0.02	1.57 \pm 0.03
130		0.56 \pm 0.03	0.36 \pm 0.01	1.53 \pm 0.12
150		0.53 \pm 0.05	0.37 \pm 0.03	1.41 \pm 0.06
170		0.54 \pm 0.02	0.39 \pm 0.01	1.38 \pm 0.05
190		0.54 \pm 0.02	0.57 \pm 0.06	0.96 \pm 0.08

Фазовый состав образцов серии II

Порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов серии II представлены на Рисунке 18. В случае образцов, полученных при $T = 90, 110, \dots, 170$ °С, все наблюдаемые рефлексы относятся к фазе со структурой кубического пирохлора (CSD 1961005). В случае образца,

полученного при $T = 190$ °С, на дифрактограмме помимо рефлексов от фазы пирохлора обнаруживаются рефлексы небольшой интенсивности от фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Результаты рентгенофазового анализа этого образца свидетельствуют о том, что на тройной фазовой диаграмме системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ имеется двухфазная область, в которой фаза пирохлора сосуществует с фазой гематита в области обогащённых по оксиду железа (III) составов. Следует отметить, что в полученных образцах серии II фаза гематита может оказаться нанокристаллической, а также часть железа (III) может присутствовать в аморфной фазе, находящейся, например, в межзёрненном пространстве [188, 189]. В обоих описанных случаях рентгеновская дифракция не позволит идентифицировать примесную железосодержащую фазу в присутствии соединений со структурой пирохлора, в которых основными рассеивающими центрами являются «тяжёлые» атомы висмута и вольфрама. По этой причине нельзя полагать, что валовый состав образцов, полученных при $T \leq 170$ °С, соответствует границе области устойчивости фазы пирохлора со стороны оксида железа (III).

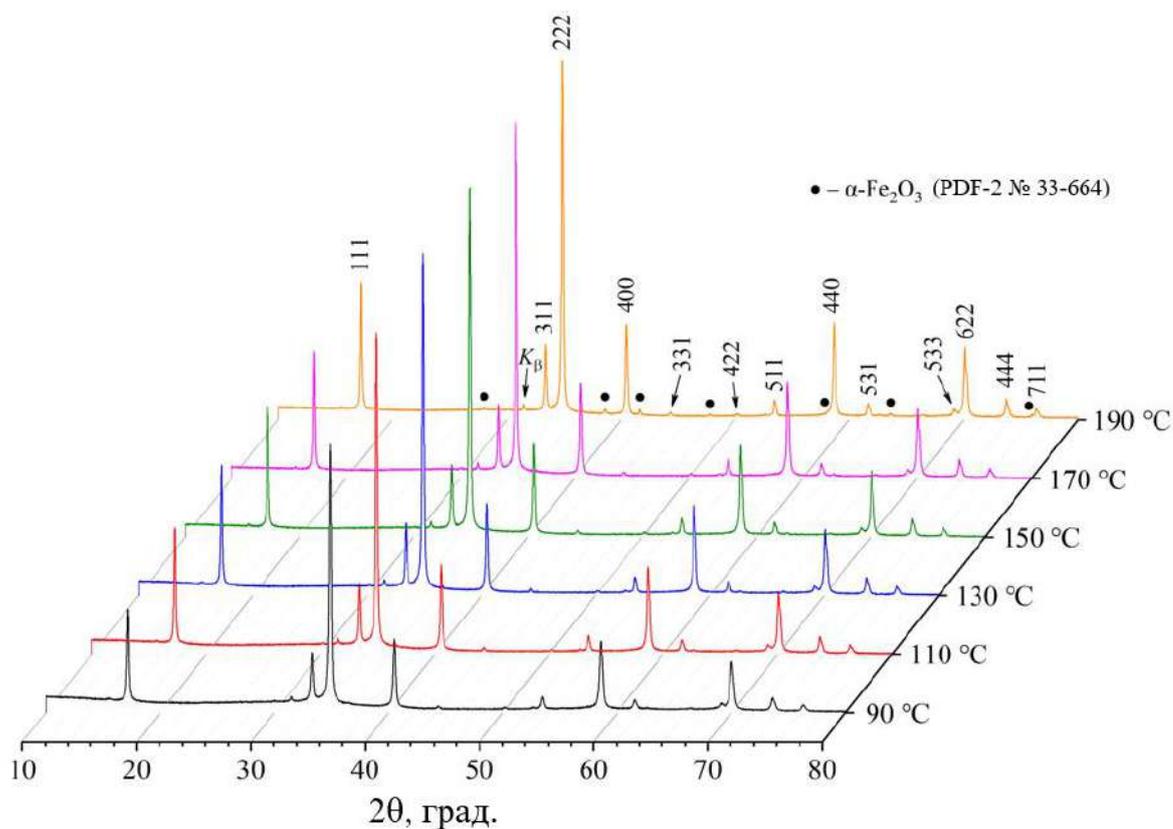


Рисунок 18. Рентгеновские дифрактограммы (Co-K_α излучение) образцов серии II, полученных при различных температурах синтеза (все обозначенные индексами Миллера рефлексы принадлежат соединениям со структурой пирохлора).

Параметр a элементарной ячейки соединений со структурой пирохлора в пределах погрешности одинаков для всех образцов серии II и составляет $\sim 10.33 \text{ \AA}$, что указывает на отсутствие заметного изменения состава этих соединений.

Таким образом, 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 ($\text{pH} < 1$) и $T \leq 170 \text{ }^\circ\text{C}$, обеспечивает получение соединений со структурой пирохлора с заданным по синтезу атомным соотношением Vi/W и без примесей не содержащих оксида железа (III) кристаллических фаз, например, Vi_2WO_6 , что наблюдалось в случае образца серии I, полученного при аналогичном значении pH , но в отсутствие избытка оксида железа (III) в номинальном составе. Дальнейшее же повышение температуры синтеза в случае наличия в номинальном составе избытка оксида железа (III) приводит к формированию второй кристаллической фазы – гематита.

Размерные параметры кристаллитов соединений со структурой пирохлора в образцах серии II

На Рисунке 19 а представлены зависимости среднего размера кристаллитов соединений со структурой пирохлора от температуры синтеза, а на Рисунке 19 б представлены функции логнормального объёмного распределения кристаллитов по размерам по рефлексу 222 в зависимости от температуры синтеза. Средний размер кристаллитов был оценён двумя способами: (1) графическим методом «Вильямсона–Холла» (Рисунок 20), где в расчёте участвовали рефлексы, отвечающие различным кристаллографическим направлениям, и (2) как средневзвешенное значение функции логнормального объёмного распределения кристаллитов по размерам по рефлексу 222. Средний размер кристаллитов, рассчитанный способом (1), для каждой взятой температуры оказывается больше, чем рассчитанный способом (2), однако, обе представленные зависимости хорошо коррелируют друг с другом. При повышении температуры обработки суспензии аморфного предшественника от 90 до $110 \text{ }^\circ\text{C}$ средний по всем кристаллографическим направлениям размер кристаллитов скачкообразно увеличивается от ~ 70 до 90 нм , а средний в направлении $[111]$ – от ~ 55 до 70 нм ; при дальнейшем повышении температуры гидротермальной обработки до $190 \text{ }^\circ\text{C}$ средний размер кристаллитов более плавно возрастает до $\sim 110 \text{ нм}$ в первом случае и до $\sim 80 \text{ нм}$ во втором. По всей видимости, различия в рассчитанных двумя способами средних размерах кристаллитов обусловлены тем, что учёт инструментального уширения прибора в первом случае производится по внешнему эталону, а во втором случае рассчитывается исходя из оптической конфигурации дифрактометра.

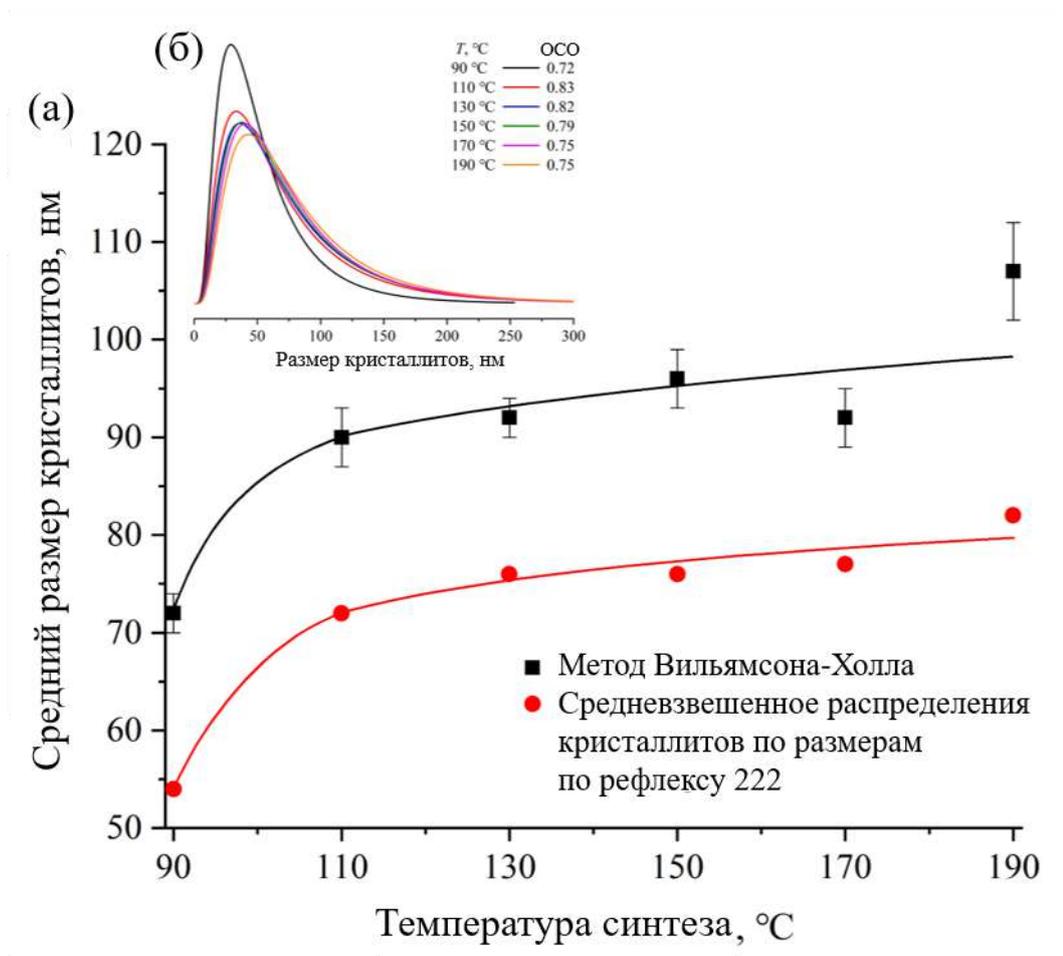


Рисунок 19. (а) Зависимости среднего размера кристаллитов соединений со структурой пирохлора от температуры синтеза и (б) функции логнормального объёмного распределения кристаллитов по размерам по рефлексу 222 в зависимости от температуры синтеза.

Морфология и размерные параметры частиц соединений со структурой пирохлора в образцах серии II

Микрофотографии образцов серии II (90, 110 и 190 °C) представлены на Рисунке 21. Во всех образцах серии II, за исключением образца, полученного при $T = 190$ °C, наблюдается лишь один морфологический мотив – условно сферические частицы фазы пирохлора, размер которых зависит от температуры обработки суспензии аморфного предшественника. В образце, полученном при $T = 190$ °C (Рисунок 21 в), помимо частиц фазы пирохлора, наблюдаются редкие крупные частицы, напоминающие вытянутый сфероид. Согласно данным локального рентгеноспектрального микроанализа, эти крупные частицы являются фазой α -Fe₂O₃ (спектр 1: Bi_{0.73}Fe_{20.0}WO_{34.10}), рефлексы от которой были обнаружены на дифрактограмме образца. Следует отметить, что состав фазы пирохлора (спектр 2: Bi_{0.59}Fe_{0.38}WO_{4.46}), полученный с некоторой

ограниченной области, не содержащей частиц гематита, в целом совпадает с валовым составом других образцов этой серии.

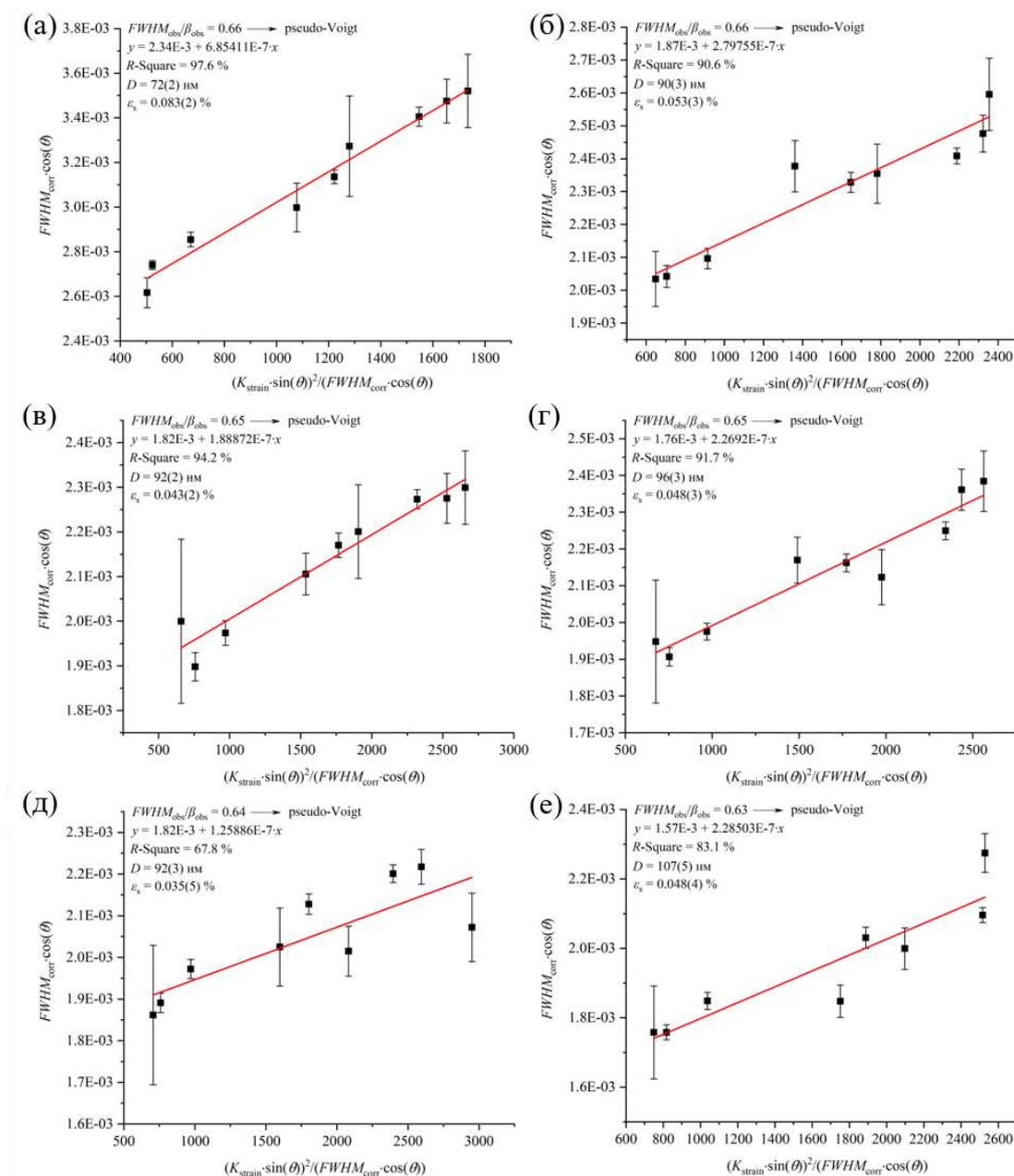


Рисунок 20. Графики «Вильямсона-Холла» для образцов серии II, полученных при различных температурах синтеза (а (90 °С), б (110 °С), в (130 °С), г (150 °С), д (170 °С), е (190 °С)).

Построенные гистограммы объёмного распределения частиц фазы пирохлора по размерам хорошо описываются функцией нормального распределения (Рисунок 22), по которой и были определены средние размеры частиц. Зависимость среднего размера частиц от температуры синтеза хорошо коррелирует с зависимостью от этого параметра среднего размера кристаллитов (метод «Вильямсона-Холла») (Рисунок 21 г): при повышении температуры обработки суспензии

аморфного предшественника от 90 до 110 °С средний размер частиц скачкообразно увеличивается от ~ 140 до 180 нм, а при дальнейшем повышении температуры гидротермальной обработки до 190 °С более плавно возрастает до ~ 210 нм.

Следует отметить, что наблюдаемые на микрофотографиях частицы фазы пирохлора являются преимущественно поликристаллическими, что следует из сопоставления средних размеров частиц и кристаллитов. В предположении, что все частицы и кристаллиты являются условно сферическими, а их диаметры равны средним размерам частиц и кристаллитов (Рисунок 21 г), соответственно, среднее число кристаллитов в частице, грубо оценённое как отношение объёмов этих сфер, будет составлять 9 ± 2 ед. вне зависимости от температуры синтеза.

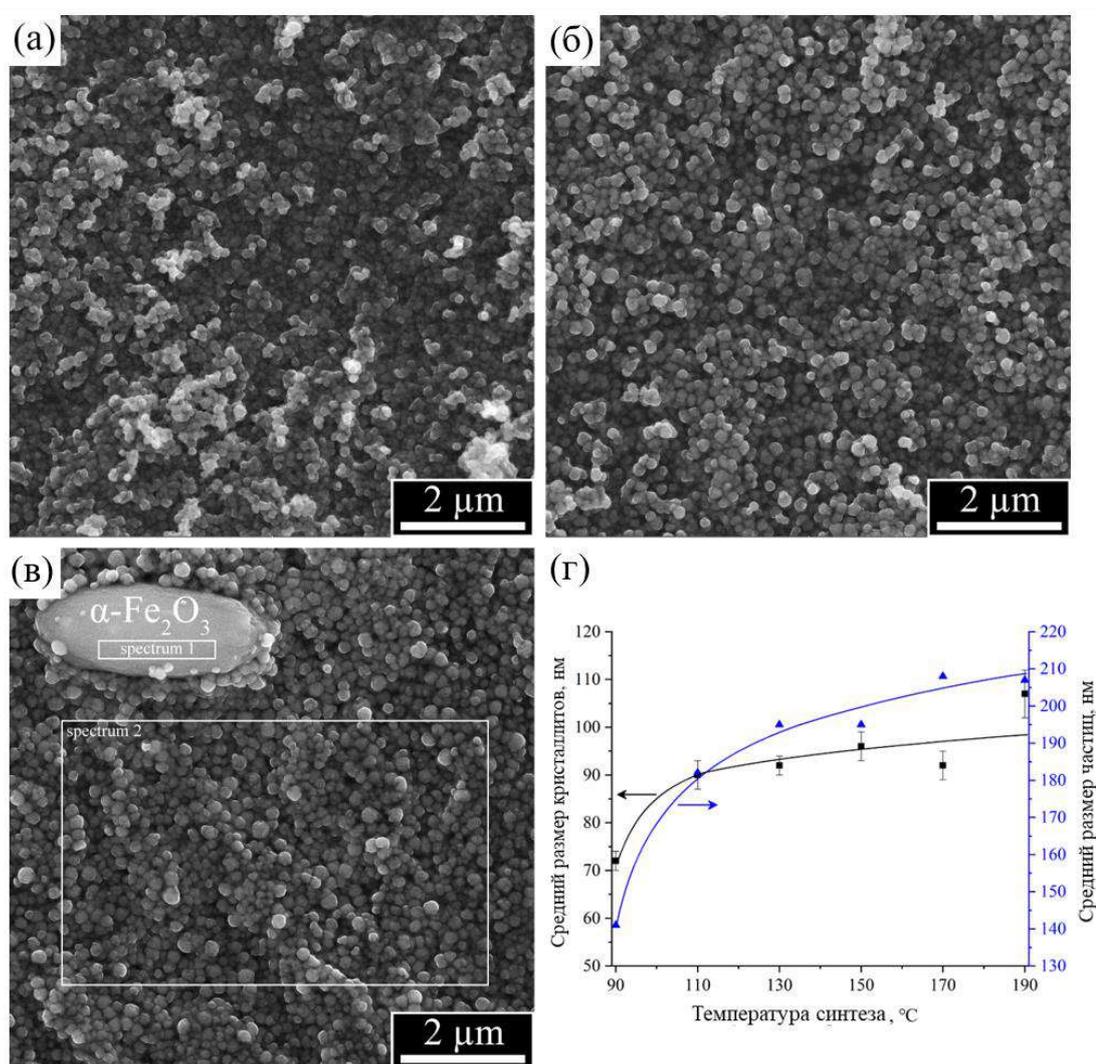


Рисунок 21. (а (90 °С), б (110 °С), в (190 °С)) Микрофотографии образцов серии II и (г) зависимости средних размеров частиц и кристаллитов (метод «Вильямсона-Холла») соединений со структурой пирохлора от температуры синтеза.

Таким образом, на основании анализа влияния температуры изотермической выдержки на размерные параметры частиц и кристаллитов фазы пирохлора можно заключить, что увеличение размеров частиц фазы пирохлора при повышении температуры (в рассмотренном температурном диапазоне) происходит преимущественно за счёт увеличения размеров составляющих их кристаллитов, в то время как агрегирования частиц при повышении температуры не происходит. Скачкообразное увеличение среднего размера кристаллитов и, как следствие, частиц при повышении температуры обработки суспензии аморфного предшественника от 90 до 110 °С, по всей видимости, может свидетельствовать о резком увеличении растворимости компонентов аморфного предшественника при переходе в режим гидротермального синтеза ($T > 100$ °С). Соединения со структурой пирохлора с наименьшими средними размерами частиц и кристаллитов были получены при $T = 90$ °С: 141 ± 28 нм и 72 ± 2 нм, соответственно.

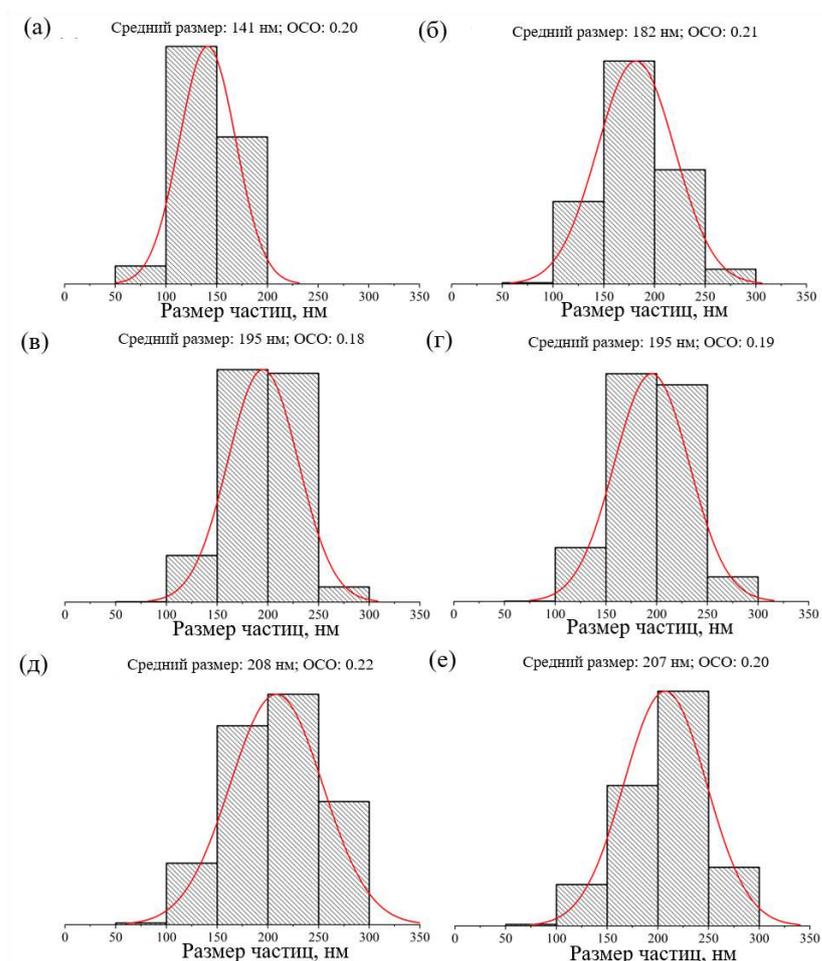


Рисунок 22. Гистограммы и соответствующие функции объёмного нормального распределения частиц соединений со структурой пирохлора по размерам и параметрам нормального распределения: средний размер и ОСО (относительное стандартное отклонение), для образцов серии II, полученных при различных температурах синтеза (а (90 °С), б (110 °С), в (130 °С), г (150 °С), д (170 °С), е (190 °С)).

3.1.4. Влияние продолжительности изотермической выдержки при гидротермально-микроволновой обработке на формирование соединений со структурой пирохлора

Химический состав образцов серии III

Данные по валовому химическому составу образцов серии III представлены в Таблице 8. Валовые составы всех образцов в целом хорошо соответствуют номинальному составу, заложенному по синтезу. Полученные результаты подтверждают установленные ранее закономерности, в соответствии с которыми в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ состав образующейся в гидротермальных условиях фазы пирохлора будет совпадать с номинальным составом в том случае, если рН суспензии аморфного предшественника находится в диапазоне от ~ 2 до ~ 5 (см. 3.1.1.).

Таблица 8. Валовые химические составы образцов серии III в отн. ат. ед., по данным рентгеноспектрального микроанализа.

		$\text{Bi/W} \pm \Delta$	$\text{Fe/W} \pm \Delta$	$\text{Bi/Fe} \pm \Delta$
Номинальный состав		0.50	0.36	1.37
Продолжительность изотермической выдержки (τ)	1 сек	0.56 ± 0.01	0.37 ± 0.02	1.53 ± 0.05
	15 сек	0.50 ± 0.08	0.37 ± 0.02	1.35 ± 0.15
	30 сек	0.56 ± 0.05	0.37 ± 0.02	1.49 ± 0.07
	45 сек	0.55 ± 0.03	0.37 ± 0.02	1.47 ± 0.03
	1 мин	0.53 ± 0.02	0.37 ± 0.01	1.44 ± 0.04
	2 мин	0.52 ± 0.04	0.37 ± 0.02	1.39 ± 0.06
	3 мин	0.52 ± 0.03	0.38 ± 0.02	1.39 ± 0.08
	4 мин	0.52 ± 0.09	0.37 ± 0.03	1.39 ± 0.12
	5 мин	0.48 ± 0.03	0.37 ± 0.01	1.29 ± 0.07

Фазовый состав образцов серии III

Порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов серии III представлены на Рисунке 23 а. Из кристаллических фаз на дифрактограммах присутствует только фаза со структурой кубического пирохлора (CSD 1961005), поскольку положения всех имеющихся брэгговских рефлексов полностью совпадают с рефлексами от этой фазы. Параметр a элементарной ячейки фазы пирохлора практически не меняется при изменении продолжительности изотермической выдержки и составляет $\sim 10.34 \text{ \AA}$ для всех полученных образцов.

Визуальный качественный анализ указывает на присутствие на дифрактограммах, помимо узких брэгговских рефлексов, двух широких гало, регистрирующихся в результате безинтерференционного рассеяния рентгеновского излучения аморфной фазой, не имеющей дальнего порядка. По мере возрастания продолжительности изотермической выдержки (τ) увеличивается интегральная интенсивность брэгговских рефлексов фазы пирохлора, и уменьшается интегральная интенсивность аморфных гало. Для количественной оценки степени превращения аморфной фазы в кристаллическую фазу пирохлора (ζ) было проведено сравнение сумм интегральных интенсивностей аморфных гало и рефлексов от кристаллической фазы пирохлора при каждом значении продолжительности изотермической выдержки (τ). Рассчитанная таким способом степень превращения (ζ) практически достигает единицы уже при $\tau = 2$ мин (Рисунок 23 б, правая ось ординат).

Размерные параметры кристаллитов соединений со структурой пирохлора в образцах серии III

Расчет средних размеров кристаллитов был проведен методом «Вильямсона-Холла» (из-за присутствующих в кристаллитах микродеформаций, что уверенно показывают графики (Рисунок 24)) для случая рефлексов с псевдо-Фойгтовскими профилями. Зависимость среднего размера кристаллитов (D) фазы пирохлора от продолжительности изотермической выдержки (τ) (Рисунок 23 б, левая ось ординат) четко показывает тенденцию роста среднего размера кристаллитов с увеличением продолжительности изотермической выдержки, несмотря на большие стандартные отклонения δD , особенно для образцов с большой продолжительностью изотермической выдержки и, соответственно, большим размером кристаллитов (большие значения δD возникают из-за большого разброса экспериментальных точек на графике «Вильямсона-Холла», очевидно, из-за трудности прецизионного определения $FWHM_{\text{obs}}$ узких рефлексов).

Представленные на Рисунке 23 б зависимости степени превращения аморфной фазы в кристаллическую фазу пирохлора (ζ) и среднего размера кристаллитов фазы пирохлора (D) от продолжительности изотермической выдержки (τ) хорошо коррелируют друг с другом. При увеличении продолжительности изотермической выдержки с 1 сек до 2 мин наблюдается заметный рост степени превращения и среднего размера кристаллитов, который при дальнейшем увеличении её продолжительности с 2 до 5 мин замедляется. Поскольку в образце, полученном при 1 сек изотермической выдержки, степень превращения аморфной фазы в кристаллическую фазу пирохлора (ζ) уже составляет ~ 0.3 , можно предположить, что процесс формирования фазы

пирохлора протекает при гораздо более низкой температуре, чем температура изотермического режима синтеза, равная 180°C (Рисунок 6).

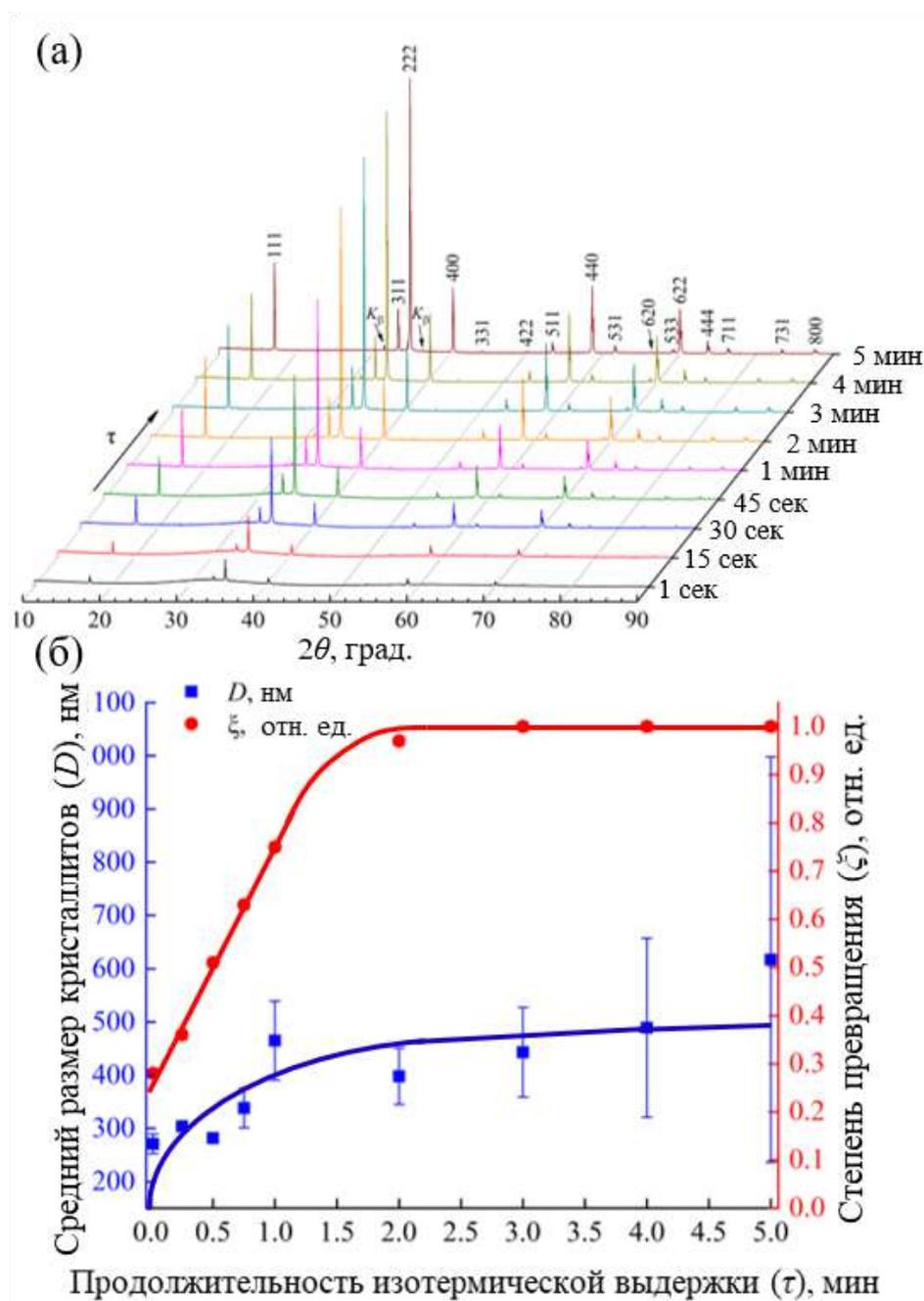


Рисунок 23. (а) Рентгеновские дифрактограммы ($\text{Co-K}\alpha$ излучение) образцов серии III, синтезированных при различной продолжительности изотермической выдержки (τ) (все обозначенные индексами Миллера рефлексы принадлежат соединениям со структурой пирохлора); (б) зависимости (правая ось ординат) степени превращения аморфной фазы в кристаллическую фазу пирохлора (ξ) и (левая ось ординат) среднего размера кристаллитов фазы пирохлора (D) от продолжительности изотермической выдержки (τ).

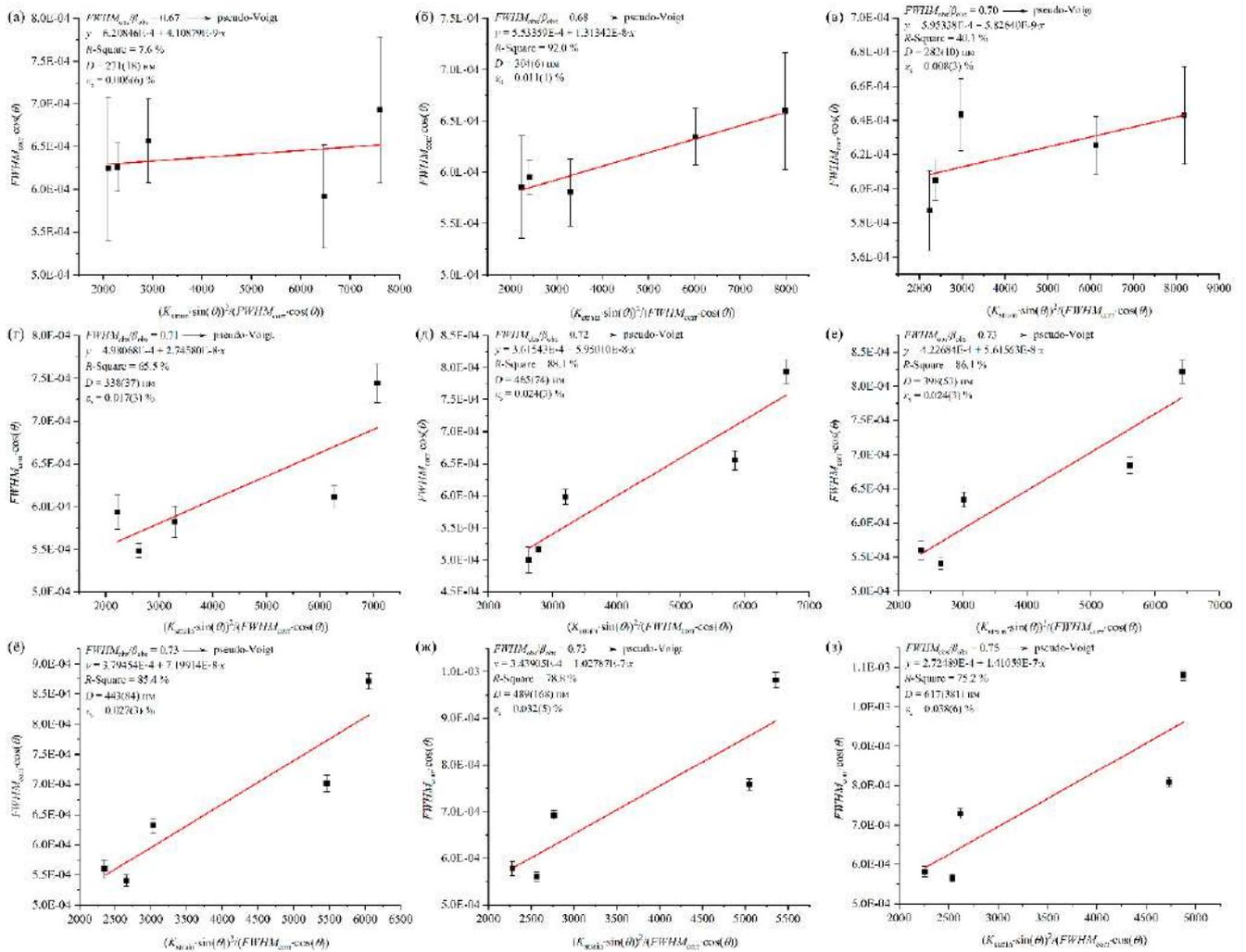


Рисунок 24. Графики «Вильямсона-Холла» для образцов серии III, синтезированных при различной продолжительности изотермической выдержки (τ) (1 (а), 15 (б), 30 (в), 45 (г) сек и 1 (д), 2 (е), 3 (ё), 4 (ж), 5 (з) мин).

Представленные на Рисунке 23 б зависимости указывают на то, что строительным материалом для формирования кристаллитов фазы пирохлора является аморфная фаза близкого к ней состава. Последнее положение подтверждается тем, что валовый состав всех образцов практически одинаков (Таблица 8), то есть не зависит от массового соотношения кристаллической и аморфной фазы в образце. По всей видимости, обсуждаемую аморфную фазу можно рассматривать как остатки дисперсной фазы суспензии аморфного предшественника, хотя они могут не являться строго идентичными, поскольку не исключено, что в процессе термообработки имели место некоторые изменения в химическом составе и структуре последней, предшествующие процессу кристаллизации фазы пирохлора.

Морфология и размерные параметры частиц соединений со структурой пирохлора в образцах серии III

Микрофотографии образцов серии III представлены на Рисунке 25 ($\tau = 1$ (а), 30 (б) сек и 1 (в), 5 (г) мин). На микрофотографиях образцов, полученных при 1 и 30 сек изотермической выдержки (Рисунок 25 а, б), наблюдаются редкие частицы размером $\sim 350\text{--}450$ нм, форма которых напоминает плохо огранённый куб или сферу. С увеличением продолжительности изотермической выдержки количество таких частиц в образцах возрастает, а их габитус приобретает всё более выраженную октаэдрическую форму. Отметим, что в случае образца, полученного при 5 мин изотермической выдержки (Рисунок 25 г), почти весь массив частиц представлен крупными октаэдрическими частицами.

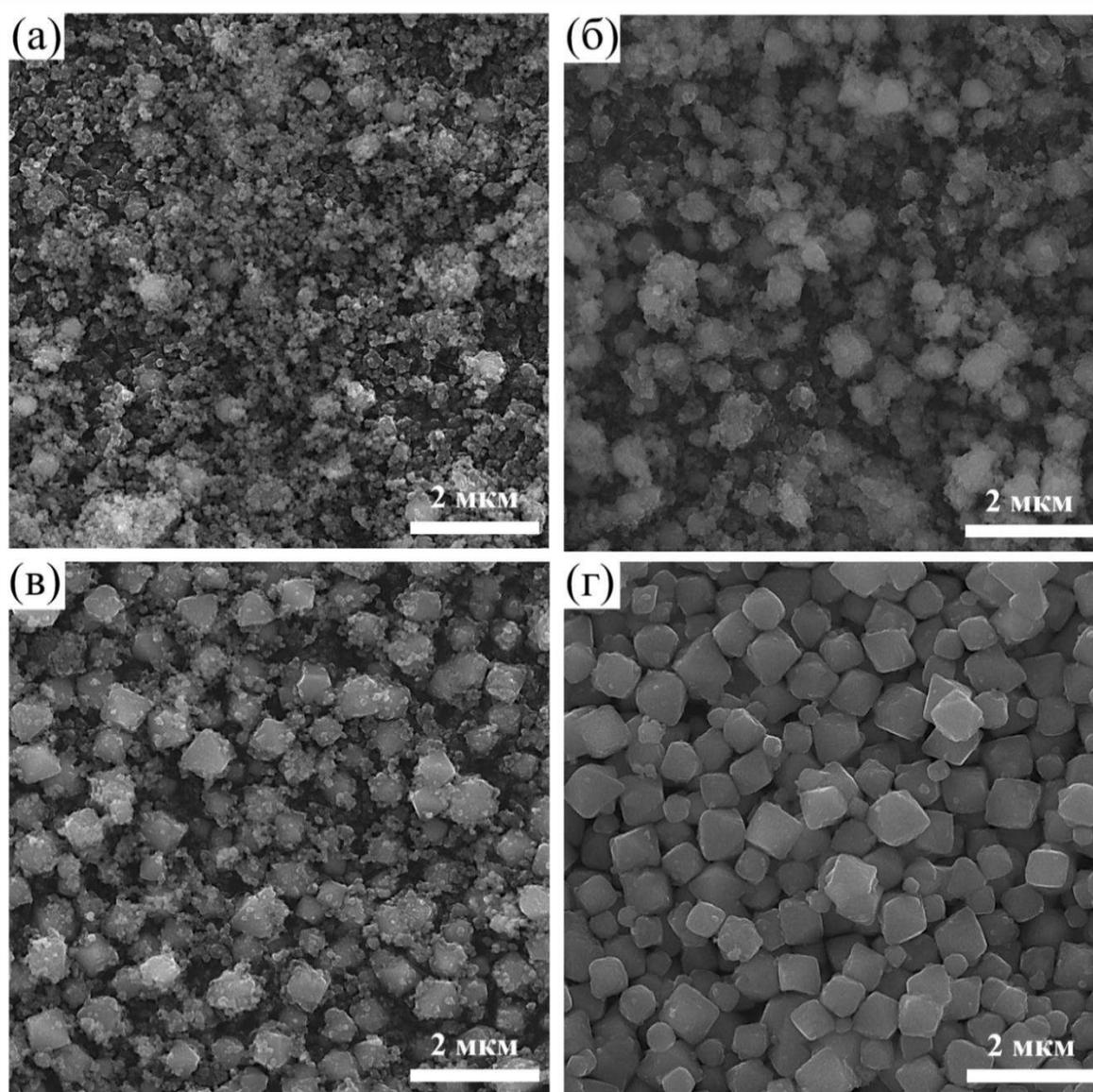


Рисунок 25. Микрофотографии образцов серии III, синтезированных при различной продолжительности изотермической выдержки (τ) (1 (а), 30 (б) сек и 1 (в), 5 (г) мин).

Помимо крупных частиц, в образцах, полученных при малой продолжительности изотермической выдержки, присутствует большое количество бесформенных агломератов разных размеров, составленных из частиц размером ~ 100 нм (Рисунок 25 а, б). Присутствие такого морфологического мотива постепенно уменьшается с увеличением продолжительности изотермической выдержки, и в образце, полученном при 5 мин изотермической выдержки, он практически не наблюдается (Рисунок 25 г). Таким образом, можно сделать вывод, что кристаллическая фаза пирохлора в образцах представлена именно крупными частицами, габитус которых в конечном итоге приобретает форму октаэдра. Малые же частицы в составе бесформенных агломератов, по всей видимости, имеют аморфную структуру и сами являются агломератами. Данный вывод соответствует характеру изменения степени превращения аморфной фазы в кристаллическую фазу пирохлора (ζ) и среднего размера кристаллитов фазы пирохлора (D) с ростом продолжительности изотермической выдержки (τ) (Рисунок 23 б), поскольку доля и размер крупных октаэдрических частиц постепенно увеличиваются с ростом продолжительности изотермической выдержки, а доля бесформенных агломератов уменьшается. Отметим, что при всех исследованных τ наблюдаемые размеры формирующихся частиц фазы пирохлора несущественно, но превосходят средние размеры кристаллитов, что указывает на преимущественно поликристаллическую природу частиц, однако, не исключает формирования монокристаллических частиц.

Данные просвечивающей электронной микроскопии образцов серии III представлены на Рисунке 26 ($\tau = 1$ (а), 30 (б) сек и 5 (в) мин). В образце, полученном при $\tau = 1$ сек (Рисунок 26 а), можно выделить два морфологических мотива – крупные частицы (~ 300 – 450 нм), плохо пропускающие первичный электронный пучок, и массив из значительно более маленьких частиц, собранных в плоские агломераты, распределённые по подложке. На картине электронной дифракции, полученной с некоторой области таких маленьких частиц, можно наблюдать широкое кольцо малого радиуса, находящееся вблизи первичного пучка, а также два узких кольца, относящихся к дифракции от подложки (углеродной плёнки, поддерживающей частицы). Уширенное кольцо на электронной дифрактограмме свидетельствует о наличии в образце вещества, в котором отсутствует дальний порядок.

При исследовании таких маленьких частиц в режиме разрешения решетки (HRTEM) не удалось увидеть никаких признаков кристаллических плоскостей (на live-FFT ни разу не появлялись точечные рефлексы), что также указывает на аморфную природу этих частиц. В то же время, на дифракционной картине, полученной с ограниченной области крупной частицы (Рисунок 26 а), можно увидеть признаки монокристалла, а именно: точечные рефлексы, отстоящие друг от друга на вектор трансляции обратной решетки.

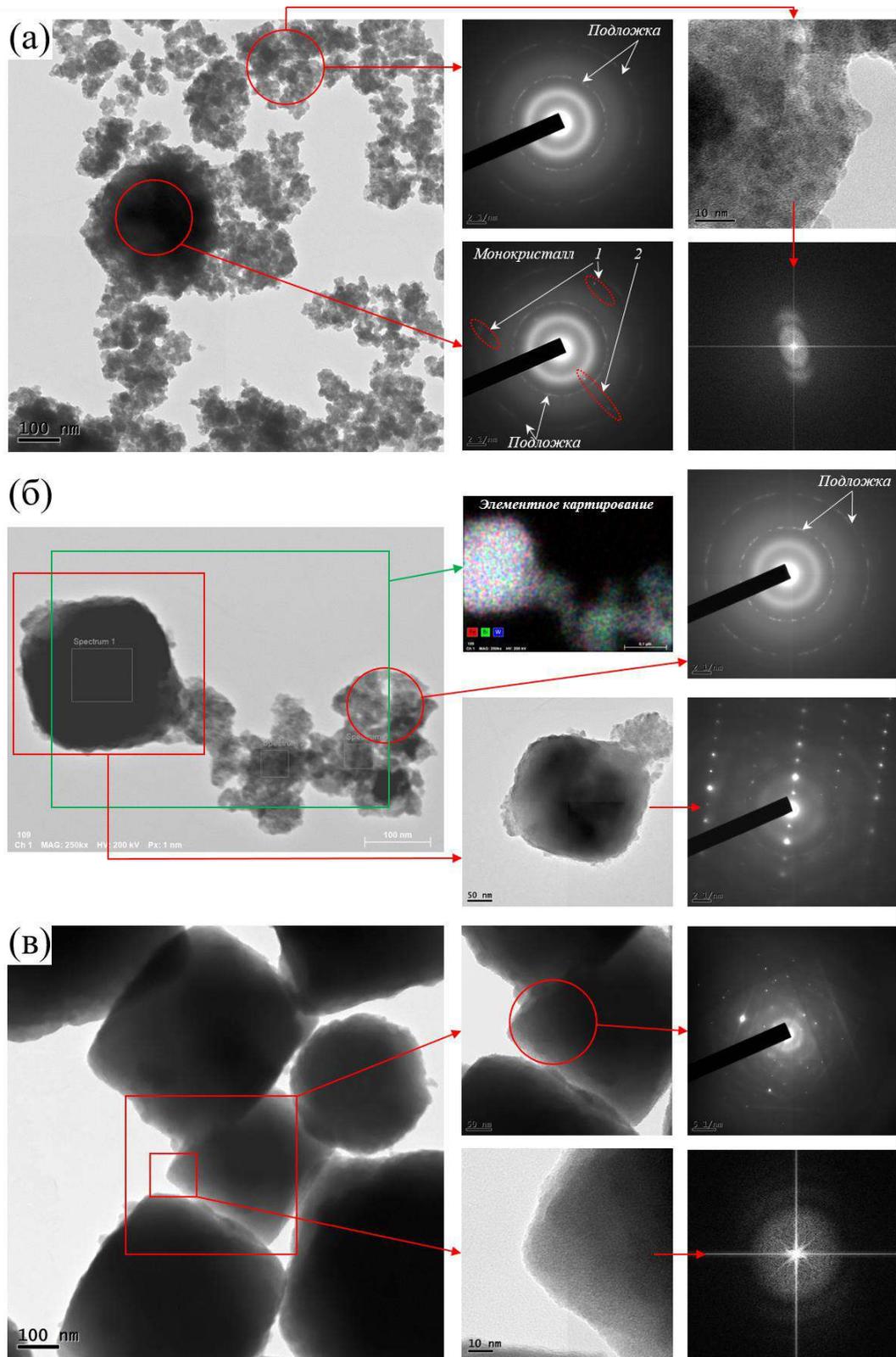


Рисунок 26. Данные по просвечивающей электронной микроскопии образцов серии III, синтезированных при различной продолжительности изотермической выдержки (τ) (1 (а), 30 (б) сек и 5 (в) мин).

Помимо точечных рефлексов на дифракционной картине наблюдается уширенное кольцо от аморфной фазы, которая, по всей видимости, располагается на поверхности крупных частиц.

Данные просвечивающей электронной микроскопии образца, полученного при $\tau = 30$ сек, представлены на Рисунке 26 б. В этом образце также можно выделить два морфологических мотива: крупные частицы ($\sim 300\text{--}450$ нм), габитус которых напоминает плохо огранённый октаэдр, и агломераты, составленные из частиц значительно меньших размеров. Наблюдаемая дифракционная картина, полученная со скопления таких маленьких частиц, характерна для аморфной фазы. На дифракционной картине, полученной с крупной частицы, присутствуют ряды точечных рефлексов, а также тусклое уширенное кольцо малого радиуса от аморфной фазы, находящейся на поверхности частицы. В данном случае, частица ориентирована к первичному пучку таким образом, что одна из систем атомных плоскостей находится в брэгговском положении, что видно по появлению на дифракционной картине рядов из точечных рефлексов. Основными векторами трансляции на представленной дифракционной картине, по всей видимости, являются: $g = (111)$ и $g = (331)$, которым соответствуют измеренные межплоскостные расстояния $\sim 6.1 \text{ \AA}$ и $\sim 2.4 \text{ \AA}$, соответственно.

Результаты элементного (Ві, Fe и W) картирования поверхности крупных и малых частиц свидетельствуют о том, что распределение всех элементов в выделенной области является равномерным, причём между частицами различных фаз визуально не обнаруживается отличий в распределении элементов (Рисунок 26 б).

В образце, полученном при $\tau = 5$ мин (Рисунок 26 в), преобладающим морфологическим мотивом являются крупные частицы ($\sim 0.35\text{--}0.8$ мкм), большинство которых имеет форму октаэдра, в то время как агломераты малых частиц аморфной фазы встречаются на поверхности подложки значительно реже. Представленная дифракционная картина с ограниченной области крупной частицы является классическим примером дифракции от большого монокристалла, поскольку, помимо рядов точечных рефлексов, отчётливо видны Кикучи-линии – тёмные и светлые полосы. Кикучи-линии, возникающие на дифракционной картине, являются следствием диффузионного рассеяния электронов в толще монокристалла. Таким образом, их появление на картинах электронной дифракции возможно только при дифракции от монокристалла сравнительно большой толщины, для которого кинематическое приближение не применимо, что хорошо согласуется с результатами оценки в этом образце среднего размера кристаллитов фазы пирохлора по методу «Вильямсона-Холла» ($D \sim 600$ нм). Помимо точечных рефлексов и Кикучи-линий на дифракционной картине обнаруживается тусклое уширенное кольцо малого радиуса, означающее присутствие аморфной фазы. При исследовании тонких краев таких частиц в режиме

разрешения решетки (HRTEM), также, как и в случае образцов, полученных при меньших τ , не удалось увидеть никаких признаков кристаллических плоскостей. Это может свидетельствовать о локализации остаточной аморфной фазы на поверхности частиц фазы пирохлора.

Таким образом, принимая во внимание, что при всех исследованных τ средние размеры формирующихся частиц фазы пирохлора несущественно, но превосходят средние размеры кристаллитов, причём, в образце, полученном при $\tau = 1$ сек, средний размер кристаллитов уже составляет ~ 270 нм, в то время как степень превращения достигает всего ~ 0.3 , можно заключить, что скорости роста кристаллитов и их агрегирования существенно превышают скорость зародышеобразования. Показано, что увеличение средних размеров кристаллитов фазы пирохлора существенно замедляется в отсутствие аморфной фазы, что свидетельствует о том, что увеличение размеров кристаллитов происходит в первую очередь за счёт вещества аморфной фазы.

3.1.5. Влияние способа получения суспензии аморфного предшественника и продолжительности изотермической выдержки при гидротермальной обработке на формирование соединений со структурой пирохлора

Химический состав образцов серии IV

Данные по валовому химическому составу образцов серии IV представлены в Таблице 9 (MR) и Таблице 10 (Dr). Как можно заметить из представленных данных, валовые составы всех образцов, независимо от условий синтеза (способа получения суспензии аморфного предшественника и продолжительности её изотермической выдержки при гидротермальной обработке), хорошо соответствуют номинальному составу.

Однако, было обнаружено, что на внутренних стенках тefлоновых вкладышей после извлечения из них продукта гидротермального синтеза (например, при $\tau = 6$ ч), можно, в случае образцов подсерии Dr, отметить тёмно-красный налёт, отсутствующий в случае образцов подсерии MR. Данные по локальному рентгеноспектральному микроанализу, полученные с некоторой области такого налёта, свидетельствуют о присутствии в нём фазы на основе оксида железа (III), поскольку количество других элементов (Bi и W), по сравнению с Fe, незначительно. Представленные данные говорят о том, что, по всей видимости, в случае капельной подачи раствора NaOH в суспензию, полученную при смешении раствора нитратов висмута и железа и раствора вольфрамата натрия, имеет место неравномерное распределение гидроксид-анионов по объёму реакционного пространства, поэтому в месте соприкосновения капель раствора NaOH с поверхностью суспензии образуется сильно щелочная среда.

Таблица 9. Валовый химический состав образцов серии IV (MR), синтезированных при различной продолжительности изотермической выдержки (τ), в отн. ат. ед., по данным рентгеноспектрального микроанализа.

		Bi/W $\pm \Delta$	Fe/W $\pm \Delta$	Bi/Fe $\pm \Delta$
Номинальный состав		0.84	0.56	1.50
Продолжительность изотермической выдержки (τ), ч	0.5	0.83 \pm 0.02	0.55 \pm 0.01	1.52 \pm 0.01
	1	0.79 \pm 0.02	0.54 \pm 0.02	1.47 \pm 0.06
	1.5	0.81 \pm 0.02	0.54 \pm 0.02	1.49 \pm 0.04
	2	0.77 \pm 0.01	0.54 \pm 0.01	1.43 \pm 0.02
	3	0.80 \pm 0.02	0.54 \pm 0.01	1.47 \pm 0.03
	6	0.83 \pm 0.06	0.54 \pm 0.02	1.52 \pm 0.06
	24	0.83 \pm 0.06	0.55 \pm 0.03	1.50 \pm 0.05

Таблица 10. Валовый химический состав образцов серии IV (Dr), синтезированных при различной продолжительности изотермической выдержки (τ), в отн. ат. ед., по данным рентгеноспектрального микроанализа.

		Bi/W $\pm \Delta$	Fe/W $\pm \Delta$	Bi/Fe $\pm \Delta$
Номинальный состав		0.84	0.56	1.50
Продолжительность изотермической выдержки (τ), ч	0.5	0.87 \pm 0.04	0.54 \pm 0.02	1.60 \pm 0.02
	1	0.83 \pm 0.02	0.52 \pm 0.02	1.59 \pm 0.06
	1.5	0.83 \pm 0.02	0.55 \pm 0.03	1.52 \pm 0.07
	2	0.83 \pm 0.01	0.55 \pm 0.02	1.51 \pm 0.04
	3	0.86 \pm 0.04	0.55 \pm 0.02	1.56 \pm 0.05
	6	0.84 \pm 0.01	0.55 \pm 0.03	1.54 \pm 0.07
	24	0.83 \pm 0.02	0.55 \pm 0.01	1.51 \pm 0.02

В это же время, в других объёмах реакционного пространства повышение значения pH происходит гораздо медленнее из-за недостаточно интенсивного перемешивания реакционной среды при использовании магнитной мешалки. Как итог, недостаточное перемешивание приводит к тому, что среднее значение pH в реакционной системе постепенно растёт при добавлении щелочи, но вместе с тем, в поверхностной области имеются объёмы, в которых на протяжении всего процесса добавления щелочи pH близко к 14. Находящаяся в этих объёмах дисперсионной среды часть катионов железа (III) переходит в гидроксидную форму, устойчивую

в щелочных средах. После окончания добавления щелочи значение pH постепенно выравнивается по объёму реакционного пространства, однако, продолжительность дополнительного перемешивания суспензии аморфного предшественника (~ 1 час) оказывается недостаточной для того, чтобы эта часть железосодержащего компонента перешла в форму, устойчивую в кислой среде (pH ~ 2.2). Таким образом, в процессе гидротермальной обработки в реакционном объёме происходит пространственное обособление реагирующих компонентов, а именно, та часть железосодержащего компонента, которая находится в неравновесной форме, соответствующей щелочным средам, формирует примесную обогащённую по оксиду железа (III) фазу, которая и была обнаружена на стенках тефлонового вкладыша.

В том случае, когда получение суспензии аморфного предшественника производится в микрореакторе при непрерывной подаче закрученных потоков растворов реагентов, в каждый момент времени с определённым объёмом суспензии, полученной при смешении раствора нитратов и раствора вольфрамата натрия, соприкасается одно и то же количество раствора NaOH. Это приводит к резкому повышению значения pH от ~1 до ~2.2 без дальнейшего его роста в какой-либо области реакционного пространства. В процессе гидротермальной обработки полученной таким образом суспензии аморфного предшественника не происходит пространственного обособления реагирующих компонентов, и, как итог, из кристаллических фаз образуется только фаза пирохлора.

Формирование примесной фазы на основе оксида железа (III) в процессе гидротермальной обработки суспензии аморфного предшественника должно сказываться на составе образующейся кристаллической фазы пирохлора, который должен в таком случае обедняться по оксиду железа относительно номинального состава. Однако, поскольку количество образовавшейся и оставшейся на стенках тефлоновых вкладышей примесной фазы незначительно, определённый по данным рентгеноспектрального микроанализа валовый состав образцов подсерии Dr практически не отличается от номинального и не изменяется в пределах подсерии (Таблица 10).

Фазовый состав образцов серии IV

Порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов серии IV представлены на Рисунке 27 а (MR), б (Dr). Все наблюдаемые рефлексы относятся к фазе со структурой кубического пирохлора (CSD 1961005), причём параметр a её элементарной ячейки в пределах погрешности одинаков для всех образцов и составляет ~ 10.36 Å. В случае образцов серии Dr, рефлексы от фазы на основе оксида железа (III) на дифрактограммах не проявляются. Это свидетельствует о том, что в полученных образцах она либо отсутствует, либо её количество

незначительно, поскольку основная часть этой фазы, видимо, сформировалась и осталась на стенках тефлоновых вкладышей.

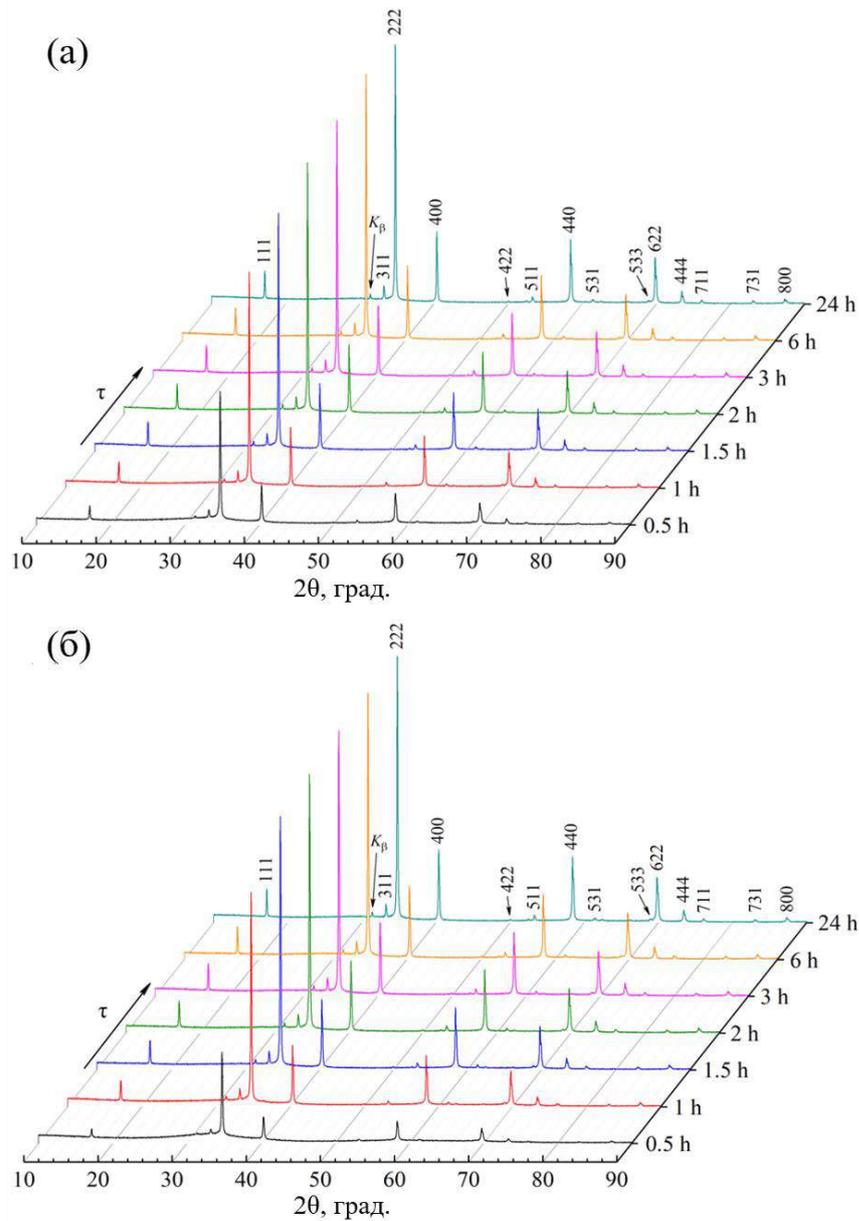


Рисунок 27. (а – микрореактор, б – капельное смешение) Рентгеновские дифрактограммы ($\text{Co-K}\alpha$ излучение) образцов серии IV, синтезированных при различной продолжительности изотермической выдержки (τ) (все обозначенные индексами Миллера рефлексы принадлежат соединениям со структурой пирохлора).

Помимо рефлексов от кристаллической фазы пирохлора, при рассмотрении дифрактограмм образцов, синтезированных при малых τ , в логарифмических координатах, на них можно наблюдать два аморфных гало, интегральная интенсивность которых относительно рефлексов фазы пирохлора зависит как от τ , так и от способа получения суспензии аморфного

предшественника. Степень превращения аморфной фазы в кристаллическую фазу пирохлора (ζ) для каждого значения τ была рассчитана как отношение абсолютной интенсивности рефлекса 222 фазы пирохлора в данном образце к таковой в образце, полученном при $\tau = 24$ ч (MR или Dr), для которого предполагалось $\zeta \sim 1$ (Рисунок 28 а, б). Правомерность такого предположения подтверждается тем, что в процессе отжига этих образцов при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 6 ч не происходит кристаллизации аморфной фазы ни в фазу пирохлора (не наблюдается изменения среднего размера кристаллитов), ни в какие-либо другие фазы (не наблюдается появления новых рефлексов). Из представленных на Рисунке 28 а, б (правая ОУ) зависимостей следует, что с увеличением τ от 0.5 до 2 ч степень превращения ζ увеличивается от $\sim 45\%$ до $\sim 100\%$ в случае образцов подсерии MR (Рисунок 28 а), и от $\sim 30\%$ до $\sim 100\%$ в случае образцов подсерии Dr (Рисунок 28 б).

Размерные параметры кристаллитов соединений со структурой пирохлора в образцах серии IV

Средний размер кристаллитов фазы пирохлора рассчитывался графическим методом «Вильямсона-Холла» (из-за присутствующих в кристаллитах микродеформаций, что уверенно показывают графики (Рисунок 29 (MR) и 30 (Dr)) для рефлексов с псевдо-Фойгтовскими профилями и с учётом инструментального уширения прибора. В расчёте участвовали рефлексы 222, 400, 440, 622 и 444. Зависимости среднего размера кристаллитов фазы пирохлора (D) от τ представлены на Рисунке 28 а, б (левая ОУ). С увеличением τ от 0.5 до 1 ч средний размер кристаллитов D увеличивается от ~ 120 до ~ 155 нм в случае образцов подсерии MR, и от ~ 100 до ~ 140 нм в случае образцов подсерии Dr. При дальнейшем увеличении τ от 1 до 24 ч средний размер кристаллитов в пределах погрешности не изменяется.

По рефлексу 222 были построены функции логнормального объёмного распределения кристаллитов фазы пирохлора по размерам (Рисунок 28 в, г). Величины относительного стандартного отклонения построенных распределений заметно уменьшаются с увеличением τ от 0.5 до 1 ч, но при дальнейшем её увеличении до 24 ч в пределах погрешности не изменяются, что свидетельствует о более узком распределении кристаллитов по размерам в случае образцов, полученных при более длительной гидротермальной обработке.

Представленные выше зависимости среднего размера кристаллитов фазы пирохлора (D) и степени превращения аморфной фазы в кристаллическую фазу пирохлора (ζ) от τ хорошо коррелируют друг с другом. Это свидетельствует о том, что рост кристаллитов происходит за счёт кристаллизации аморфной фазы, в то время как процесс перекристаллизации по механизму

Оствальдовского созревания не выражен, поскольку не наблюдается увеличения среднего размера кристаллитов при увеличении τ в отсутствие аморфной фазы.

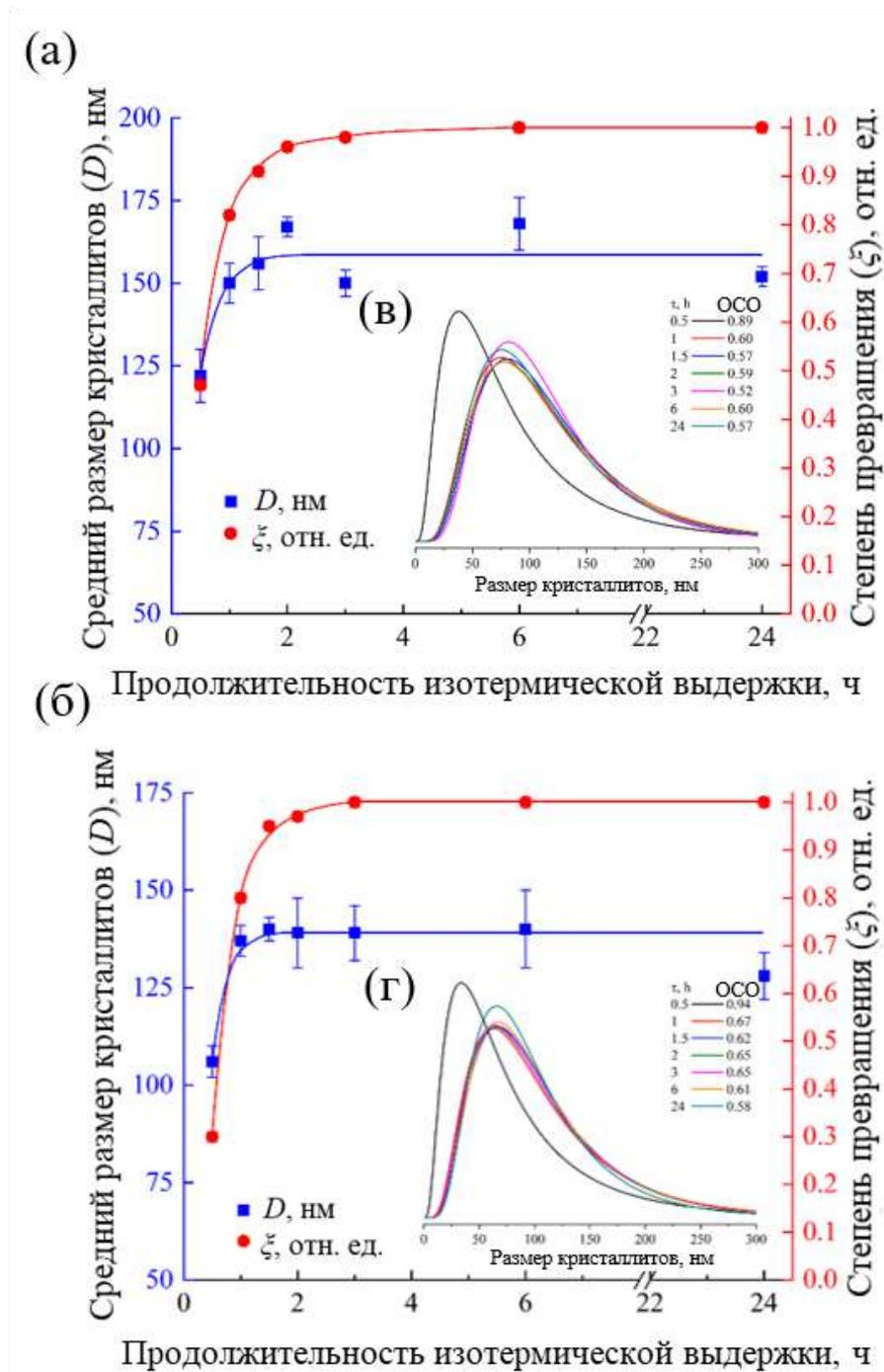


Рисунок 28. (а – микрореактор, б – капельное смешение) Зависимости степени превращения аморфной фазы в кристаллическую фазу пирохлора (ζ) и среднего размера кристаллитов фазы пирохлора (D) от продолжительности изотермической выдержки (τ); (в – микрореактор, г – капельное смешение) функции логнормального объёмного распределения кристаллитов по размерам по рефлексу 222 в зависимости от продолжительности изотермической выдержки (τ) (ОСО – относительное стандартное отклонение).

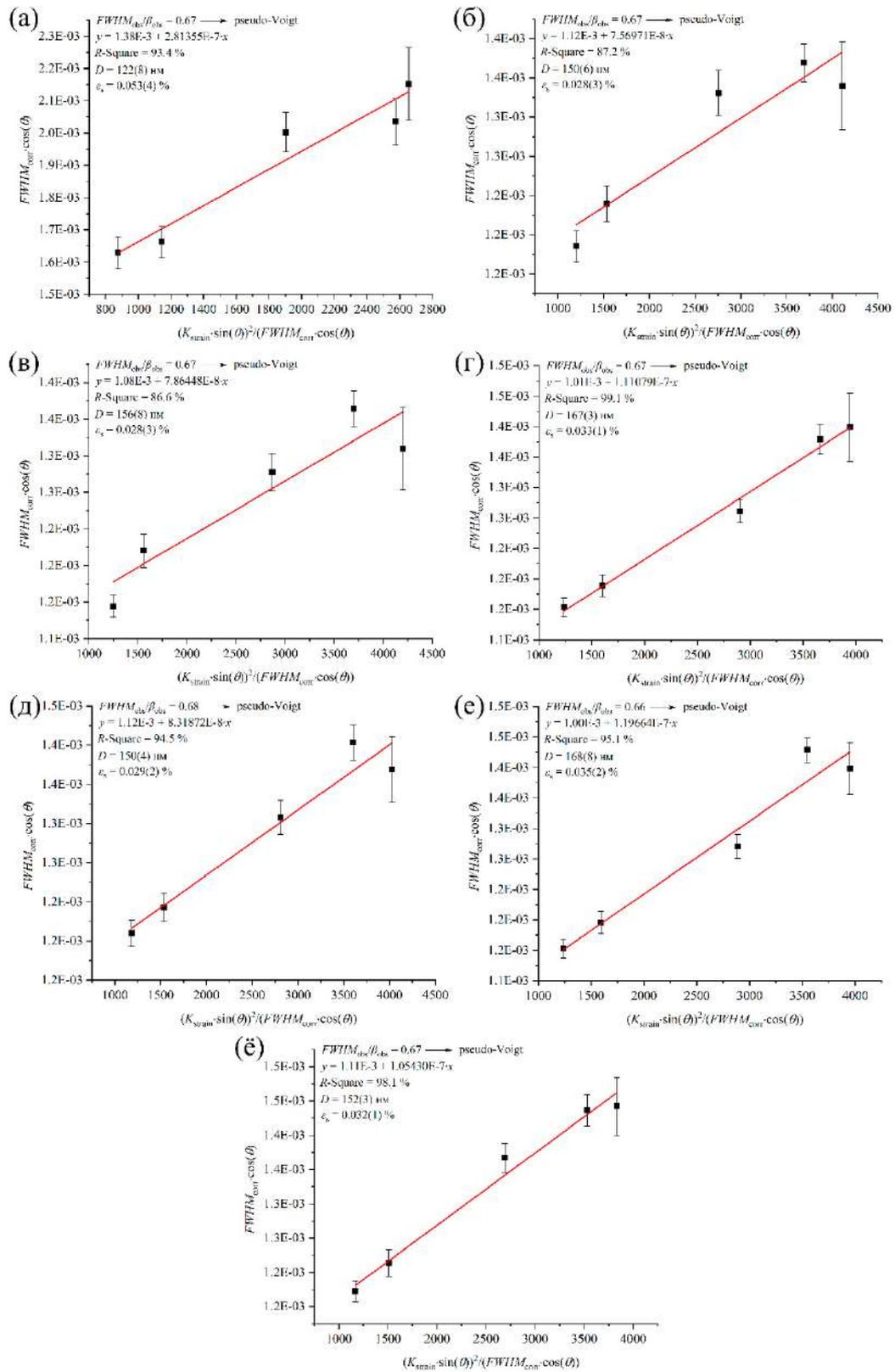


Рисунок 29. (микрореактор) Графики «Вильямсона-Холла» для образцов серии IV, синтезированных при различной продолжительности изотермической выдержки (τ) (0.5 (а), 1 (б), 1.5 (в), 2 (г), 3 (д), 6 (е), 24 (ё) ч). Тип профиля рефлексов фазы пирохлора псевдо-Фойгтовский (pseudo-Voigt).

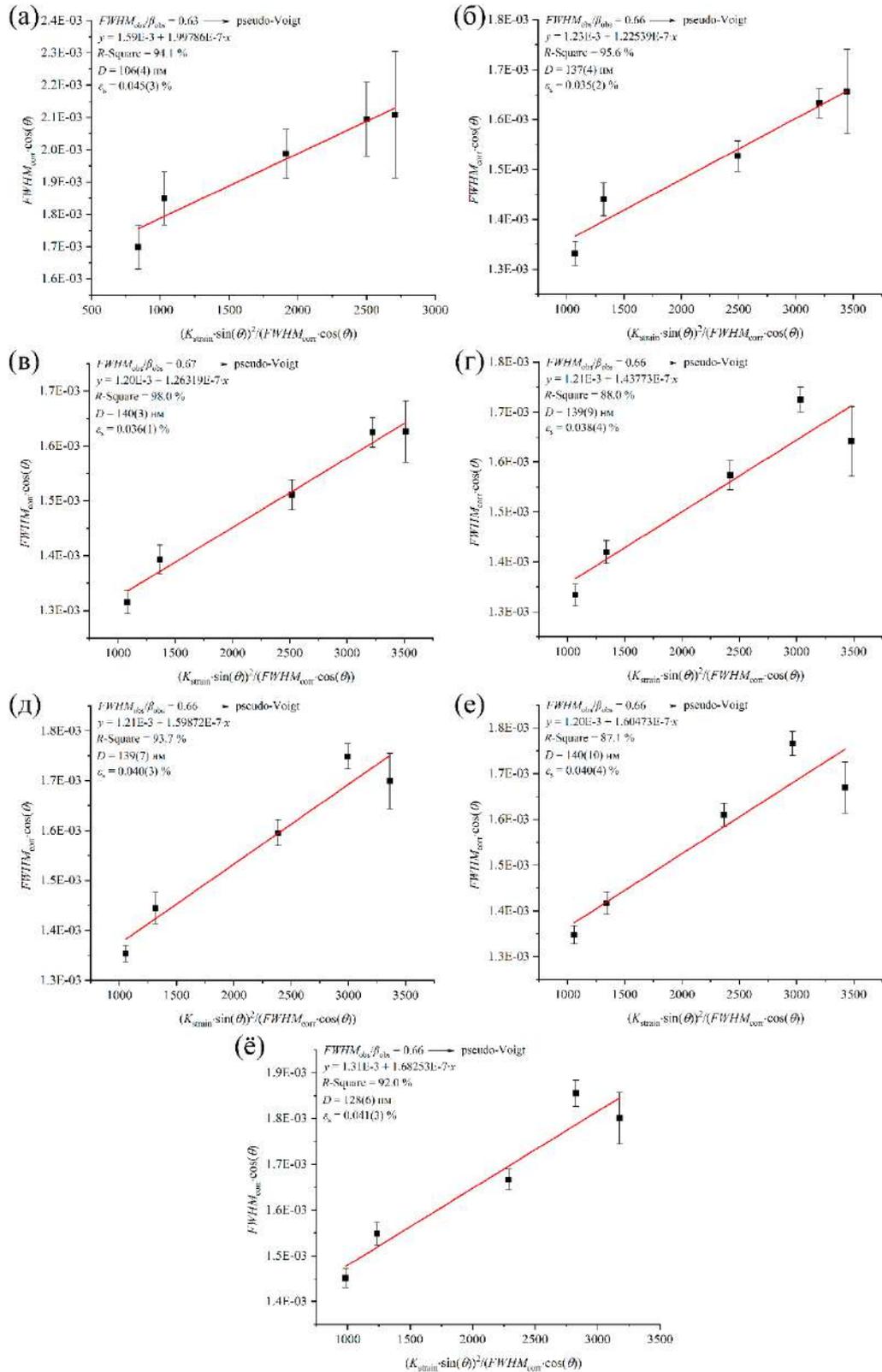


Рисунок 30. (капельное смешение) Графики «Вильямсона-Холла» для образцов серии IV, синтезированных при различной продолжительности изотермической выдержки (τ) (0.5 (а), 1 (б), 1.5 (в), 2 (г), 3 (д), 6 (е), 24 (ё) ч). Тип профиля рефлексов фазы пирохлора псевдо-Фойгтовский (pseudo-Voigt).

Морфология и размерные параметры частиц соединений со структурой пирохлора в образцах серии IV

Микрофотографии образцов серии IV представлены на Рисунке 31 (0.5 (а), 1 (в), 24 (д) ч – микрореактор и 0.5 (б), 1 (г), 24 (е) – капельное смешение). Можно отметить, что частицы фазы пирохлора во всех образцах имеют условно сферическую форму, то есть их морфология практически не зависит от способа получения суспензии аморфного предшественника и продолжительности её гидротермальной обработки. Однако, в образцах, полученных при $\tau = 0.5$ ч, помимо сферических частиц, можно заметить прозрачную матовую плёнку, обволакивающую эти частицы. Согласно данным рентгеновской дифракции (Рисунок 27 а, б) в этих образцах присутствует значительное количество аморфной фазы, которая, по всей видимости, концентрируется на поверхности частиц фазы пирохлора, и поэтому хорошо заметна на микрофотографиях.

Построенные гистограммы объёмного распределения частиц фазы пирохлора по размерам (размер выборки составлял 500 частиц в каждом образце подсерий MR и Dr) хорошо описываются функцией нормального распределения (Рисунок 32 (MR) и 33 (Dr)), по которой и были определены средние размеры частиц. Средний размер частиц в образцах подсерии MR составляет ~ 400 нм, кроме образца, полученного при $\tau = 0.5$ ч (~ 340 нм), то есть, при увеличении τ от 1 до 24 ч средний размер частиц практически не меняется. Схожим образом зависит от τ средний размер частиц в случае образцов подсерии Dr, а именно, увеличивается от ~ 240 нм до ~ 300 нм при увеличении τ от 0.5 до 1 ч и при дальнейшем увеличении τ уже практически не меняется.

На Рисунке 34 а, б представлены зависимости степени превращения аморфной фазы в кристаллическую фазу пирохлора (ξ) и относительного среднего объёма принятых сферическими частиц фазы пирохлора $((D_{\text{сред.}}/D_0)^3$, где D_0 – средний размер частиц в образце, полученном при $\tau = 24$ ч (MR или Dr)) от продолжительности изотермической выдержки (τ). Представленные зависимости свидетельствуют о том, что заметный рост частиц происходит только в присутствии значительных количеств аморфной фазы, т.е., при $\tau < 1$ ч, и замедляется с уменьшением доли аморфной фазы. При дальнейшем увеличении τ от 1 до 24 ч не наблюдается увеличения среднего размера частиц. Схожую тенденцию можно наблюдать на графиках зависимости среднего размера кристаллитов фазы пирохлора от τ (Рисунок 28).

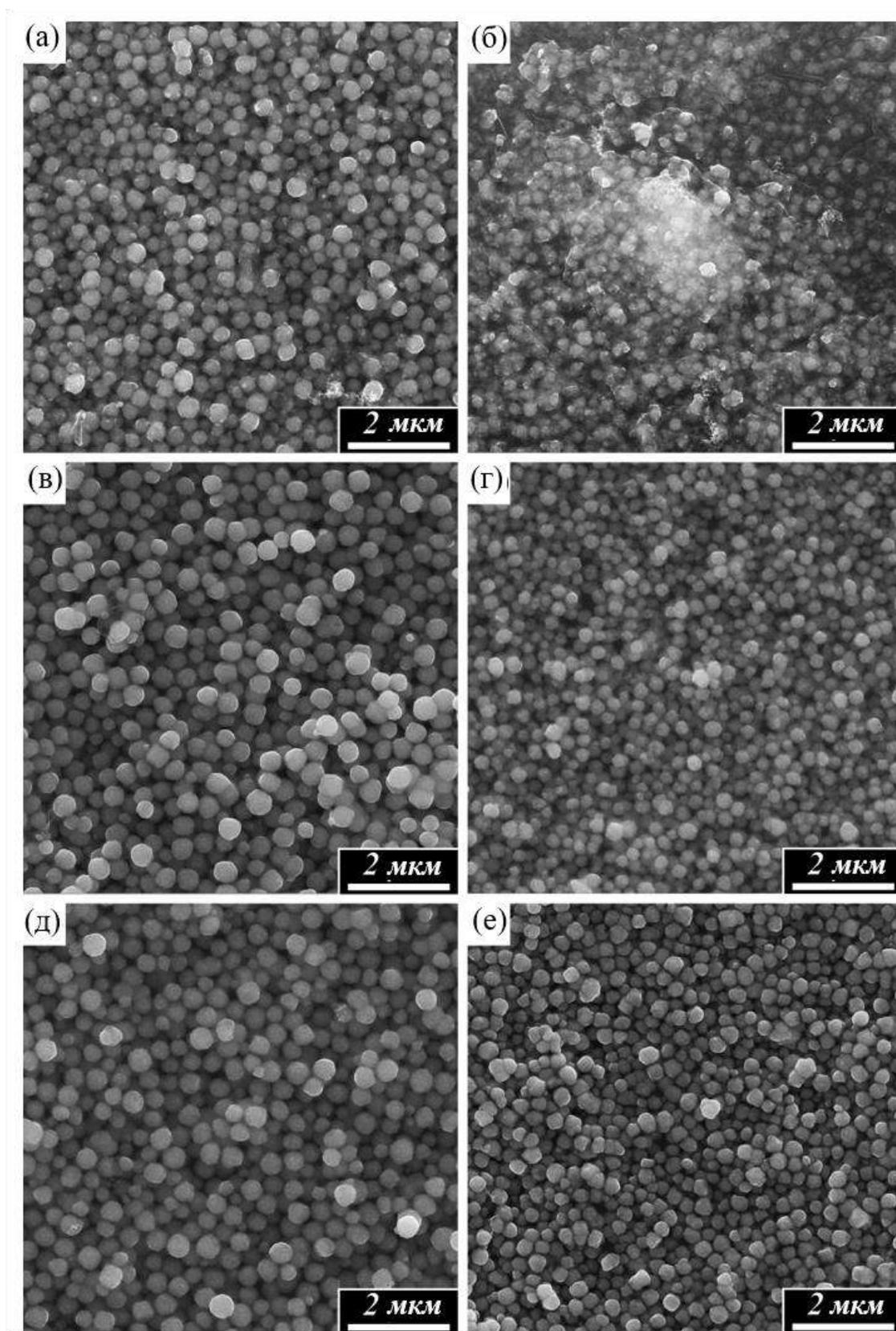


Рисунок 31. (0.5 (а), 1 (в), 24 (д) ч – микрореактор и 0.5 (б), 1 (г), 24 (е) – капельное смешение) Микрофотографии образцов серии IV, синтезированных при различной продолжительности изотермической выдержки (τ).

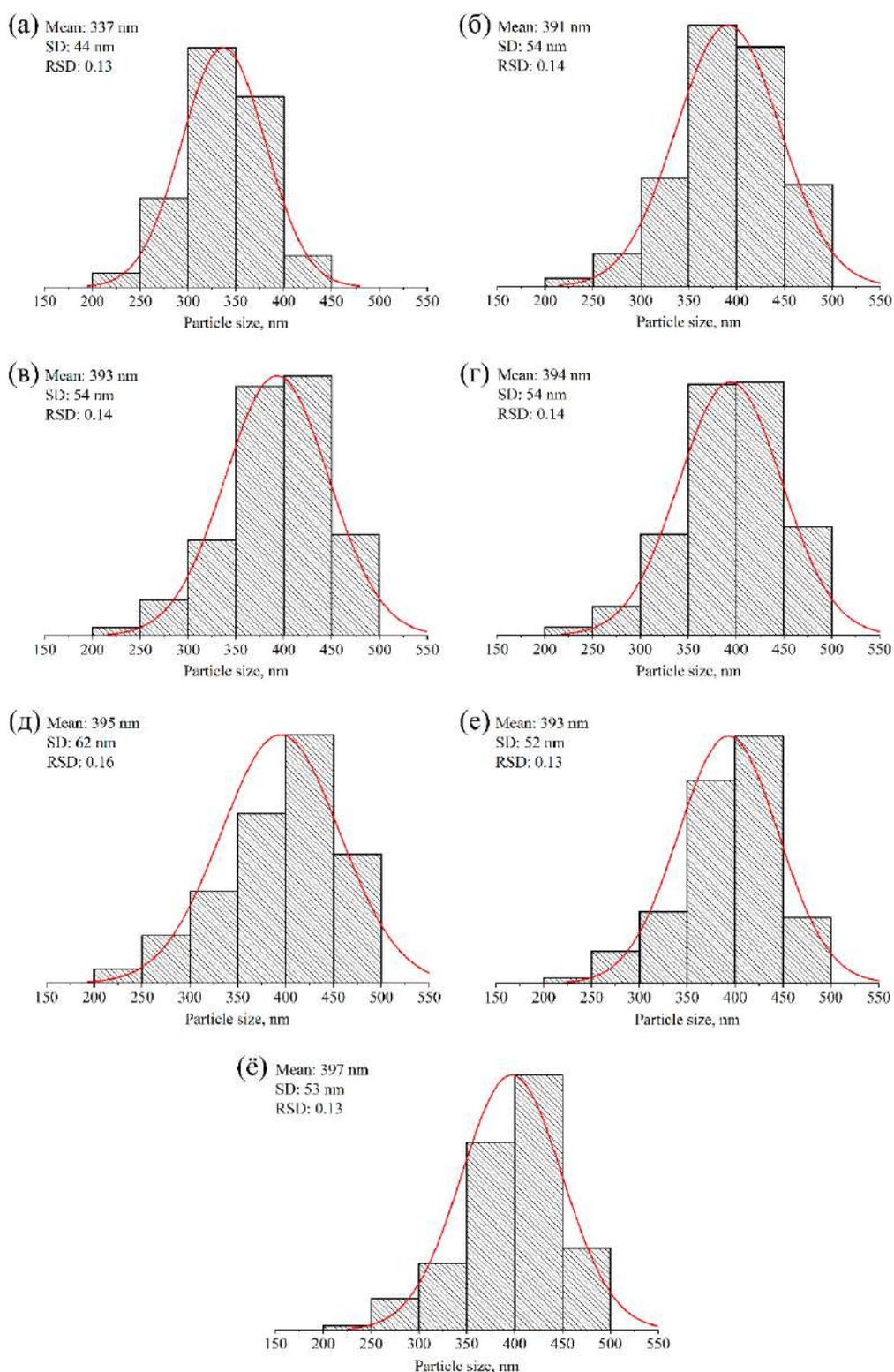


Рисунок 32. (микрореактор) Гистограммы и соответствующие функции объёмного нормального распределения частиц соединений со структурой пирохлора по размерам и параметры нормального распределения: средний размер (Mean), стандартное отклонение (SD) и относительное стандартное отклонение (RSD) для образцов серии IV, синтезированных при различной продолжительности изотермической выдержки (τ) (0.5 (а), 1 (б), 1.5 (в), 2 (г), 3 (д), 6 (е), 24 (ё) ч).

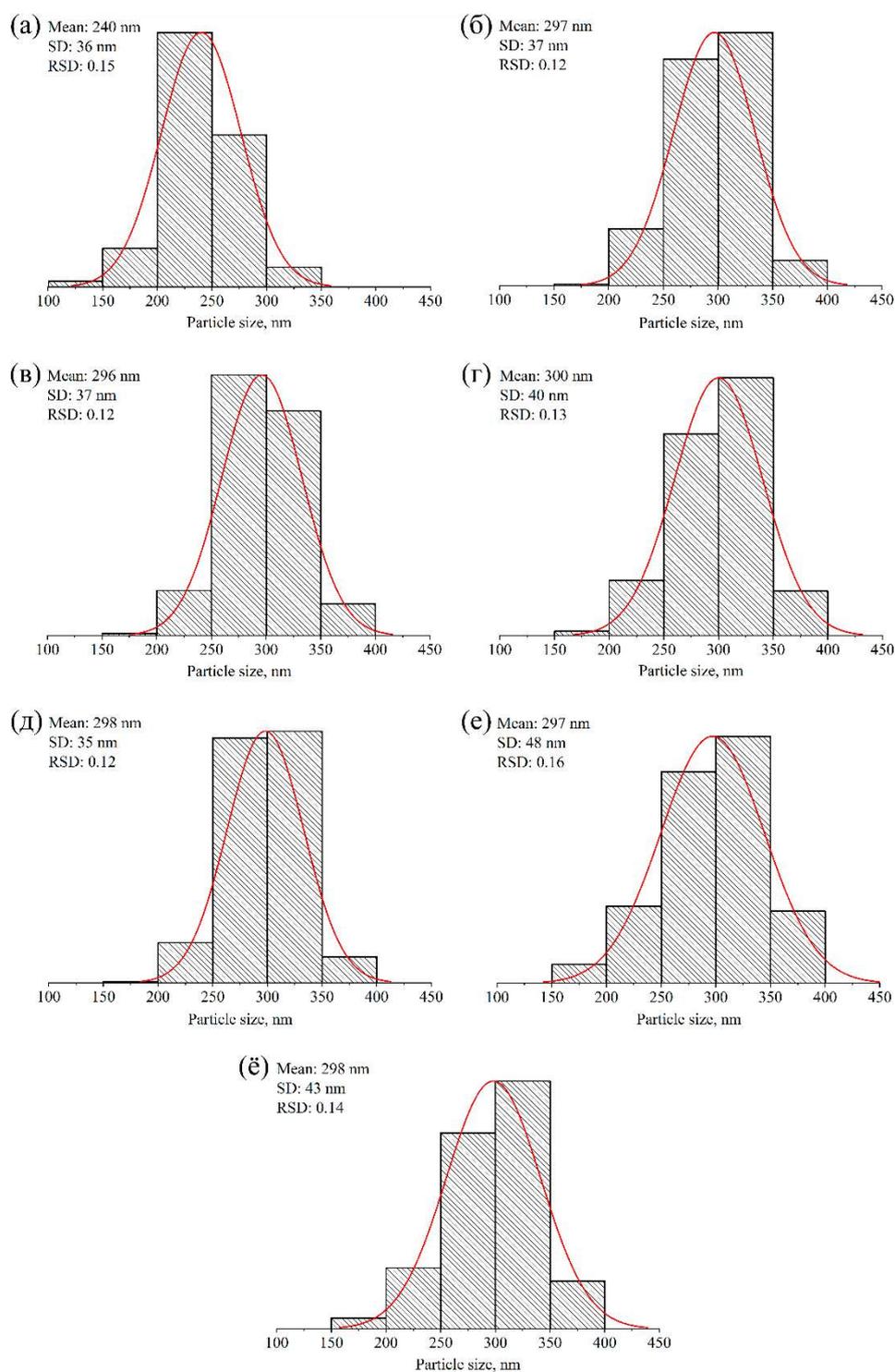


Рисунок 33. (капельное смешение) Гистограммы и соответствующие функции объёмного нормального распределения частиц соединений со структурой пирохлора по размерам и параметры нормального распределения: средний размер (Mean), стандартное отклонение (SD) и относительное стандартное отклонение (RSD) для образцов серии IV, синтезированных при различной продолжительности изотермической выдержки (τ) (0.5 (а), 1 (б), 1.5 (в), 2 (г), 3 (д), 6 (е), 24 (ё) ч).

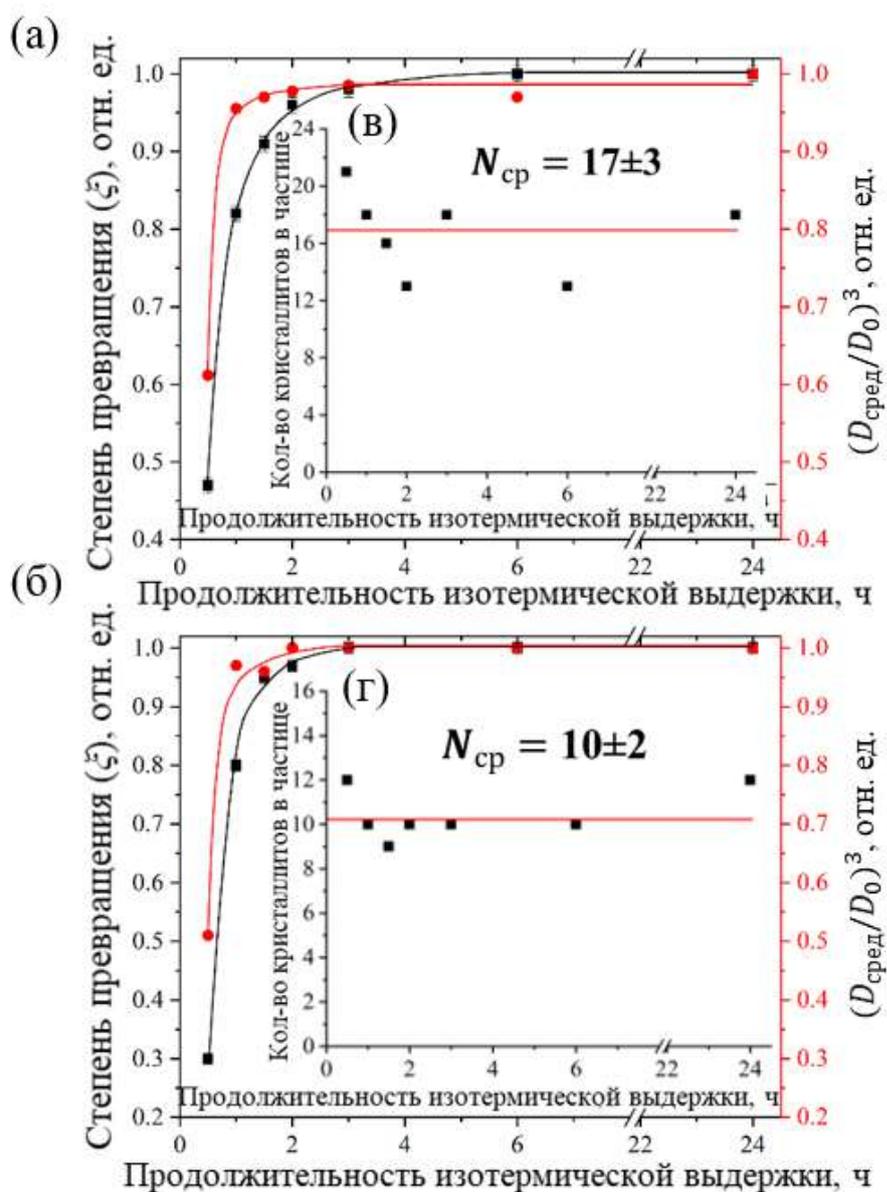


Рисунок 34. (а – микрореактор, б – капельное смешение) Зависимости степени превращения аморфной фазы в кристаллическую фазу пирохлора (ζ) и относительного среднего объема принятых сферическими частиц фазы пирохлора $((D_{\text{сред}}/D_0)^3$, где D_0 – средний размер частиц в образце, полученном при $\tau = 24$ ч (MR или Dr)) от продолжительности изотермической выдержки (τ); (в – микрореактор, г – капельное смешение) зависимости среднего количества кристаллитов фазы пирохлора в частице (N_{cp}) от продолжительности изотермической выдержки (τ).

На Рисунке 34 в, г представлены зависимости среднего количества кристаллитов фазы пирохлора в частице (N_{cp}) от продолжительности изотермической выдержки (τ), грубая оценка которого в каждом образце производилась как отношение среднего объема принятых сферическими частиц к таковому для кристаллитов (средние диаметры принимались равными

средним размерам). В образцах подсерии MR среднее количество кристаллитов в частице составляет ~ 17 ед., а в образцах подсерии Dg ~ 10 ед. Следует отметить, что, независимо от способа получения суспензии аморфного предшественника, устойчивого изменения среднего количества кристаллитов фазы пирохлора в частице при увеличении τ не происходит. Это может свидетельствовать о том, что, во-первых, увеличение размеров частиц при $\tau < 1$ ч происходит преимущественно за счёт увеличения размеров составляющих их кристаллитов, которое, в свою очередь, обусловлено кристаллизацией новых «порций» фазы пирохлора на поверхности частиц за счёт «вещества» аморфной фазы, во-вторых, заметного агрегирования частиц при увеличении τ не происходит.

Данные по просвечивающей электронной микроскопии образца подсерии MR, синтезированного при $\tau = 24$ ч, представлены на Рисунке 35. При рассмотрении микрофотографии некоторого скопления частиц (Рисунок 35 а) можно отметить, что их форма близка, но не является строго сферической – поверхность частиц может содержать почти плоские участки (границы) и она не является гладкой, а имеет чешуйчатое строение, т.е. содержит неровности мелкого масштаба порядка 10 нм. На вставке к Рисунку 35 а представлена микродифракция с этих частиц. На ней присутствует некоторое множество точечных рефлексов, которые не образуют ни регулярную сетку, ни дифракционные кольца, что говорит о том, что в Брэгговские условия попало 5-10 кристаллитов. Это даёт основания полагать, что частицы имеют преимущественно монокристаллическое строение, либо состоят из нескольких кристаллитов. Кольца, которые также видны на картине электронной дифракции, являются артефактами, т.к. относятся к поддерживающей углеродной пленке. При изучении краев некоторых частиц в режиме разрешения решетки (HRTEM) можно заметить (Рисунок 35 б), что кристаллические плоскости обрываются лишь на границе частицы, что говорит об отсутствии в данном случае слоя аморфной фазы на их поверхности. Однако, на некоторых частицах можно заметить границу на расстоянии 2-3 нм от поверхности. На самой поверхности межплоскостное расстояние имеет значение « d » (для разных систем плоскостей d разное) и затем плавно меняется до значения « $2d$ » ближе к центру частицы, т.е. две плоскости сливаются в одну. Именно плавное изменение контраста, без четкой границы, и отсутствие межзеренных границ внутри приповерхностного слоя позволяет предположить, что удвоение межплоскостного расстояния – это электронно-оптический эффект (муар, дефокусировка и т.п.).

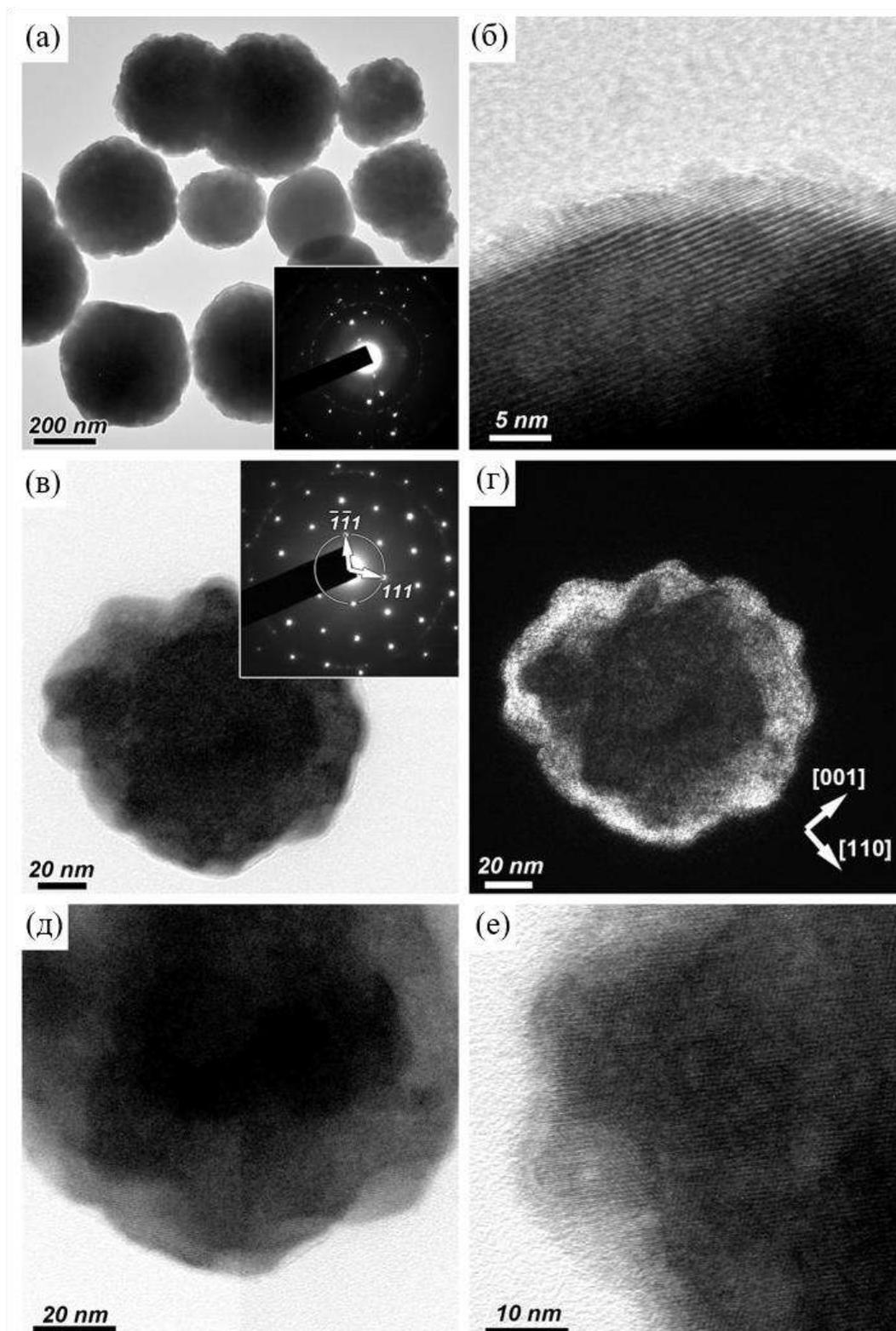


Рисунок 35. (микрореактор) Данные просвечивающей электронной микроскопии образца, синтезированного при продолжительности изотермической выдержки (τ) 24 часа.

На Рисунке 35 в показана отдельно лежащая частица и микродифракция с неё. Наблюдаемая дифракционная картина является «классическим примером» дифракции от монокристалла (с учетом артефактов в виде двух колец, описанных выше) и представляет

регулярную сетку рефлексов, построенную трансляциями двух базисных векторов $g=(111)$ и $g=(\bar{1}\bar{1}1)$. Измеренные соответствующие межплоскостные расстояния равны 5.98 \AA и угол между ними составляет 109.5° . Данная дифракционная картина является сечением обратной решетки кубического кристалла плоскостью $(1\bar{1}0)$. На Рисунке 35 г представлено темнопольное изображение этой частицы в отражении $g=(220)$ из которого следует, что края частицы рассеивают электроны когерентно, что также подтверждает её монокристаллическое строение. Обозначенные кристаллографические направления определены по дифракционной картине, представленной на Рисунке 35 в. Рассмотрение этой частицы в режиме разрешения решётки (Рисунок 35 д, е) подтверждает присутствие на её поверхности сплошной сетки атомных рядов с постоянными смежным углом и межплоскостными расстояниями независимо от расположения рассматриваемого участка поверхности частицы. Следует, однако, отметить, что размеры исследованных методом просвечивающей электронной микроскопии частиц заметно меньше, чем средний размер частиц в этом образце, рассчитанный по данным сканирующей электронной микроскопии. Другими словами, нужно учитывать, что метод просвечивающей электронной микроскопии не позволяет исследовать крупные частицы целиком: электроны первичного пучка, проходя через них, попросту не достигают подложки, поскольку многократно дифрагируют в толще частицы, что не позволяет определить её внутреннее строение, в частности, подтвердить её моно- или поликристаллическую природу.

Таким образом, 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. Показано, что в синтезированных образцах частицы фазы пирохлора относительно небольших размеров, сопоставимых со средним размером кристаллитов, являются преимущественно монокристаллическими, что следует из данных по исследованию таких частиц методом просвечивающей электронной микроскопии. Напротив, более крупные частицы, размер которых сопоставим со средним размером частиц и превосходит его, являются преимущественно агрегатами, состоящими из нескольких кристаллитов. 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.

Кроме того, установлено, что в случае капельной подачи раствора NaOH в суспензию, полученную при смешении раствора нитратов висмута и железа и раствора вольфрамата натрия, имеет место неравномерное распределение гидроксид-анионов по объёму реакционного пространства, что приводит к формированию примесной фазы на основе оксида железа (III) на стадии гидротермальной обработки суспензии аморфного предшественника. В случае получения суспензии аморфного предшественника интенсивным соосаждением в микрореакторе при непрерывной подаче закрученных потоков растворов реагентов обеспечивается формирование однородного по составу и структуре предшественника, поэтому в процессе последующей гидротермальной обработки из кристаллических фаз образуется только целевой продукт (фаза пирохлора).

Представленные результаты свидетельствуют о том, что при масштабировании процесса получения новых соединений переменного состава со структурой пирохлора в системе $Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - WO_3$ перспективность использования микрореактора с интенсивно закрученными потоками обеспечивается повышением производительности процесса синтеза аморфного предшественника более чем на три порядка и высокой степенью его гомогенности.

Масштабирование процесса получения новых соединений переменного состава со структурой пирохлора в системе $Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - WO_3$ на промышленный уровень

Разработанная в рамках диссертационной работы и подробно описанная в разделе 2.1 методика гидротермального синтеза соединений со структурой пирохлора включает в себя несколько стадий (процедур), поэтому, очевидно, что повышение общей производительности процесса получения целевого порошкообразного продукта не будет достигнуто, пока производительность всех остальных стадий не будет пропорционально увеличена. С этой целью был предложен и запатентован промышленный способ получения соединений со структурой пирохлора, которые могут выступать в роли порошкообразных прекурсоров функциональных материалов [170], включающий приготовление раствора нитратов висмута и железа, раствора вольфрамата натрия и раствора щелочи, взятых в стехиометрическом соотношении, обеспечивающем получение сложного оксида заданного состава, смешение раствора нитратов висмута и железа с раствором вольфрамата натрия с образованием суспензии, смешение суспензии с раствором щелочи для образования суспензии аморфного предшественника, имеющей $pH = 2 - 2.4$, гидротермальную обработку суспензии аморфного предшественника, промывку полученного порошка и его сушку, отличающийся тем, что смешение исходных

растворов проводят в реакторе проточного смешения – микрореакторе с интенсивно закрученными потоками, при этом раствор нитратов висмута и железа подают в один тангенциальный патрубок, раствор вольфрамата натрия подают во второй тангенциальный патрубок, обеспечивая смешение этих растворов с образованием суспензии, а раствор щелочи подают в осевой патрубок, смешивая его с образовавшейся суспензией с получением суспензии аморфного предшественника, гидротермальную обработку суспензии аморфного предшественника проводят в проточном многоканальном автоклаве при температуре (190 – 210) °С в течение не менее 2 часов, причем промывку полученного порошка и его отделение от маточного раствора осуществляют в электрофлотационной машине, а сушку полученного порошка ведут комбинацией распыления суспензии и псевдоожиженного слоя при температуре (80 – 90) °С, при этом подачу сушильного агента под решетку псевдоожиженного слоя производят в импульсном режиме.

3.2. Кристаллическая структура пироксенов переменного состава в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$

Кристаллическая структура пироксенов переменного состава в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ исследовалась с помощью мёссбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа методом Ритвельда. Распределение железа по структурно-неэквивалентным позициям (*A* и *B*) производилось по данным обработки мёссбауэровских спектров, полученных при 300 и 77 К. Метод Ритвельда, при опоре на данные мёссбауэровской спектроскопии, использовался для прецизионного уточнения химического состава соединений, координат атомов висмута и кислорода в подрешётке $\text{A}_2\text{O}'$, а также других структурных и неструктурных параметров.

В данном разделе диссертационной работы исследование кристаллохимического строения соединений переменного состава со структурой пироксена проводится для образцов 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10 серии V, которые отличаются валовым химическим составом и, согласно данным РФА, могут рассматриваться как однофазные (см. ниже).

Химический состав образцов серии V (5.12, 5.7, 5.14, 5.15, 5.10)

Валовый химический состав однофазных образцов 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10 серии V представлен в Таблице 11.

Таблица 11. Валовый химический состав однофазных образцов 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10 серии V, в отн. ат. ед., по данным РСМА.

Образец	Bi/W $\pm \Delta$		Fe/W $\pm \Delta$		Bi/Fe $\pm \Delta$		Na/W $\pm \Delta$
	Ном. ^a	Валовый	Ном. ^a	Валовый	Ном. ^a	Валовый	Валовый
5.12	0.35	0.52 \pm 0.03	0.24	0.28 \pm 0.01	1.46	1.85 \pm 0.07	0.13 \pm 0.01
5.7	0.47	0.55 \pm 0.02	0.41	0.40 \pm 0.01	1.15	1.37 \pm 0.04	0.13 \pm 0.01
5.14	0.62	0.61 \pm 0.02	0.44	0.41 \pm 0.01	1.41	1.48 \pm 0.03	0.11 \pm 0.01
5.15	0.83	0.81 \pm 0.01	0.59	0.53 \pm 0.01	1.41	1.53 \pm 0.03	0.06 \pm 0.01
5.10	1.18	1.26 \pm 0.09	0.99	0.80 \pm 0.01	1.19	1.57 \pm 0.10	-

^a Номинальный состав, заложенный по синтезу.

Валовые составы образцов 5.14 и 5.15 хорошо совпадают с номинальными, в то время как валовые составы других образцов незначительно отличаются от соответствующих номинальных составов. Поскольку в реакционной системе (автоклаве) не может возникнуть новых порций реагирующих компонентов, то изменение валового состава образцов возможно только за счёт того, что часть компонентов не вошла в состав продукта гидротермального синтеза, то есть осталась растворённой в остывшем гидротермальном флюиде, а затем была удалена из системы при промывке осадка. Валовые составы образцов 5.12, 5.7 и 5.10 оказываются незначительно обеднены относительно их номинальных составов по следующим компонентам: 5.12 и 5.7 – по Fe₂O₃ и WO₃; 5.10 – по Fe₂O₃. Тем не менее, существенных отличий между валовыми и номинальными составами образцов не наблюдается, что обеспечено, главным образом, за счёт использования оптимального диапазона значений pH суспензии аморфного предшественника, позволяющего минимизировать изменение стехиометрии продукта гидротермального синтеза относительно номинального состава (см. Раздел 3.1.1). Следует, однако, отметить, что в валовых составах всех образцов, кроме образца 5.10, фиксируется примесное количество натрия. Появление натрия (нецелевого компонента) в продуктах гидротермального синтеза обусловлено, во-первых, его присутствием в составе реагентов, а во-вторых, используемым диапазоном значений pH суспензии аморфного предшественника. Второе утверждение основывается на том наблюдении, что в результате гидротермального синтеза с использованием тех же реагентов, но в области более кислых значений pH суспензии аморфного предшественника, валовый состав продуктов не содержит примесей натрия (см. образцы серий II и IV). Однако, при обсуждении этих образцов также показано, что скорости роста частиц и кристаллитов соединений со структурой пирохлора, формирующихся в исследуемой оксидной системе, существенно снижаются с увеличением кислотности суспензии аморфного предшественника. Последнее, безусловно, играет положительную роль, если стоит задача синтеза нанокристаллических соединений, но является отрицательным фактором, если стоит задача характеристики свойств,

присущих именно «объёмной» фазе, поскольку, в этом случае, необходимо, наоборот, минимизировать долю поверхностной фазы, а также обеспечить наиболее полную кристаллизацию вещества аморфного предшественника в целевой продукт. Возвращаясь к обсуждению образцов 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10 отметим, что именно для решения второй задачи были синтезированы образцы серии V, однако, использование натрийсодержащих реагентов привело к обнаружению этого нецелевого компонента в составе синтезированных образцов. По всей видимости, натрий присутствует в образцах не в составе отдельной фазы, а внедряется в структуру пирохлора в позицию А. Количество внедряющегося в структуру синтезированных пирохлоров натрия зависит и от химического состава соединений: при обогащении состава соединений по оксиду висмута, т.е. при уменьшении количества катионных вакансий в подрешётке A_2O , количество натрия в составе пирохлоров уменьшается до неопределимого методом РСМА уровня (например, образец 5.10).

Следует отметить, что дополнительные эксперименты показали, что для формирования в гидротермальных условиях соединений со структурой пирохлора необходимо участие всех трёх оксидов (Bi_2O_3 , Fe_2O_3 и WO_3), в то время как Na^+ является лишь допирующим катионом, присутствие которого не является необходимым условием для стабилизации этого структурного типа.

Фазовый состав образцов серии V (5.12, 5.7, 5.14, 5.15, 5.10)

Фазовый состав образцов исследовался с помощью метода порошковой рентгеновской дифрактометрии. На порошковых рентгеновских дифрактограммах всех образцов наблюдается одинаковый набор достаточно узких рефлексов (Рисунок 36), принадлежащих фазе кубической сингонии со структурой пирохлора (CSD 1961005) [165].

Помимо рефлексов фазы пирохлора детектированы три рефлекса неидентифицированной кристаллической фазы (или фаз) с углами Брэгга $2\theta_B \approx 21.2^\circ$, 24.0° и 24.8° (Cu- K_α излучение) очень слабой интенсивности, значение которой относительно интенсивности самого сильного рефлекса 222 фазы пирохлора (I_{\max}^{rel}) составляет $\sim 0.15\%$ – 0.36% . В дополнение, дифракционная картина образцов показывает наличие аморфных гало с центрами на $2\theta \approx 27.2^\circ$ и 52.5° , интенсивностями $I_{\max}^{\text{rel}} \sim 0.6\%$ и 0.3% соответственно и $FWHM$ (полная ширина на полувысоте) $\sim 9.5^\circ$. В результате проведения дополнительных экспериментов было установлено, что увеличение продолжительности изотермической выдержки при гидротермальной обработке не приводит к исчезновению этих аморфных гало, что указывает на то, что обнаруженная примесная (рентгено-)аморфная фаза образуется в результате выпадения осадка при охлаждении насыщенного по реагирующим компонентам гидротермального флюида по окончании изотермической выдержки (назовём её остаточной (рентгено-)аморфной фазой).

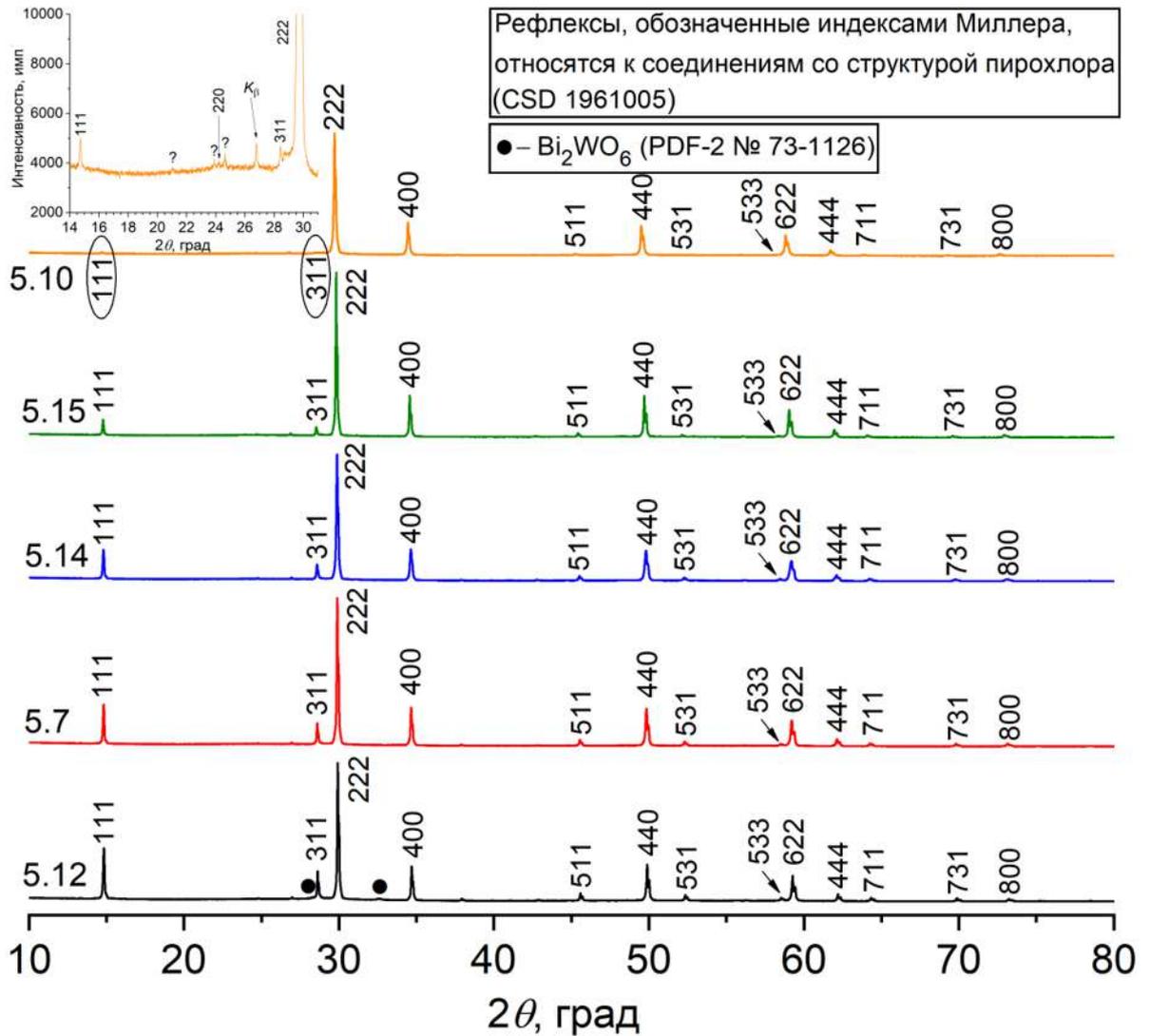


Рисунок 36. Рентгеновские дифрактограммы (Cu-K α излучение; диапазон съёмки 6 – 140 ° (представлены единичные (см. Раздел 2.2) дифрактограммы в диапазоне 10 – 80 °)) образцов 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10 серии V, отличающихся химическим составом и не содержащих других фаз, кроме фазы со структурой пирохлора (за исключением примесных количеств – см. два едва заметных аморфных гало с центрами на $2\theta \approx 27.2^\circ$ и 52.5° ; три рефлекса неидентифицированной фазы (или фаз) с углами Брэгга $2\theta_B \approx 21.2^\circ$, 24.0° и 24.8° очень слабой интенсивности; в случае образца 5.12 наблюдаются два едва заметных рефлекса минорной фазы Bi₂WO₆).

Отметим также, что на дифракционной картине образца 5.12, помимо описанного выше, наблюдается ограниченное количество рефлексов слабой интенсивности, относимых к орторомбической слоистой перовскитоподобной фазе Bi₂WO₆ (space group $P2_1ab$ (29)). Отметим, что фаза Bi₂WO₆ присутствует в образце 5.12 лишь в примесных количествах, поскольку самый сильный рефлекс этой фазы с индексами Миллера $hkl = 020$ и углом Брэгга $2\theta_B = 32.57^\circ$ характеризуется максимальной интенсивностью лишь $I_{\max}^{\text{rel}} = 0.66(1) \%$.

Таким образом, принимая во внимание, что доля обнаруженных выше примесных фаз в составе образцов **5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10** незначительна, в дальнейшем можно рассматривать эти образцы как **однофазные**.

На предварительном этапе анализа дифрактограмм образцов производилась оценка параметра a кубической элементарной ячейки кристаллических фаз пирохлора переменного состава (с помощью программы Celsiz, версия 1.1 [190]), а также средних размеров D областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения, называемых также кристаллитами, и абсолютного значения средней микродеформации (микронапряжения) ε_s в этих областях. Предварительная оценка параметра a элементарной ячейки производилась по величинам углов Брэгга $2\theta_B$ всех наблюдаемых рефлексов фазы пирохлора и индексам Миллера hkl этих рефлексов. Для предварительной оценки параметров микроструктуры (D и ε_s) профильный анализ дифрактограмм был проведён графическими методами «Вильямсона-Холла» (WHP) [184] и «Размер-Микродеформация» (SSP) [185] с помощью программы SizeCr [191]. Наблюдаемые рефлексы фазы пирохлора во всех образцах относятся к псевдо-Фойгт (pseudo-Voigt, pV) типу (согласно усреднённым по всем рефлексам величинам критерия $FWHM/B_{int}$ [192], где B_{int} – интегральная ширина рефлекса), что учитывалось при построении графиков WHP и SSP.

На Рисунке 37 а, б показаны построенные графики WHP и SSP, соответственно, на примере образца 5.12. Для образца 5.14 метод SSP показывает меньшую надёжность (коэффициент детерминации $R_{cod} = 31.90\%$), чем метод WHP ($R_{cod} = 64.85\%$), однако, оба метода дают близкие результаты, подтверждая друг друга и свидетельствуя о больших размерах кристаллитов и наличии микродеформаций в них: $D = 145(55)$ нм, $\varepsilon_s = 0.072(10)\%$ и $D = 201(27)$ нм, $\varepsilon_s = 0.080(5)\%$ в случае SSP и WHP соответственно. Отметим, что для образца 5.12 оба метода (SSP и WHP), а в случае образца 5.15 метод SSP показали, что видимый вклад в экспериментальную величину $FWHM_{corr}$ вносят только микродеформации, а средние размеры кристаллитов условно «бесконечны». В этих случаях величины микродеформации ε_s^{hkl} , отвечающие каждому наблюдаемому рефлексу с индексами Миллера hkl , рассчитывались программой SizeCr из уравнения Вильсона-Стокса (Wilson-Stokes) [193] (Рисунок 37 в, на примере образца 5.12).

Финальные значения параметров структуры (a) и микроструктуры (D и ε_s), полученные в ходе предварительного (профильного) анализа дифрактограмм всех пяти образцов, обобщены в Таблице 12.

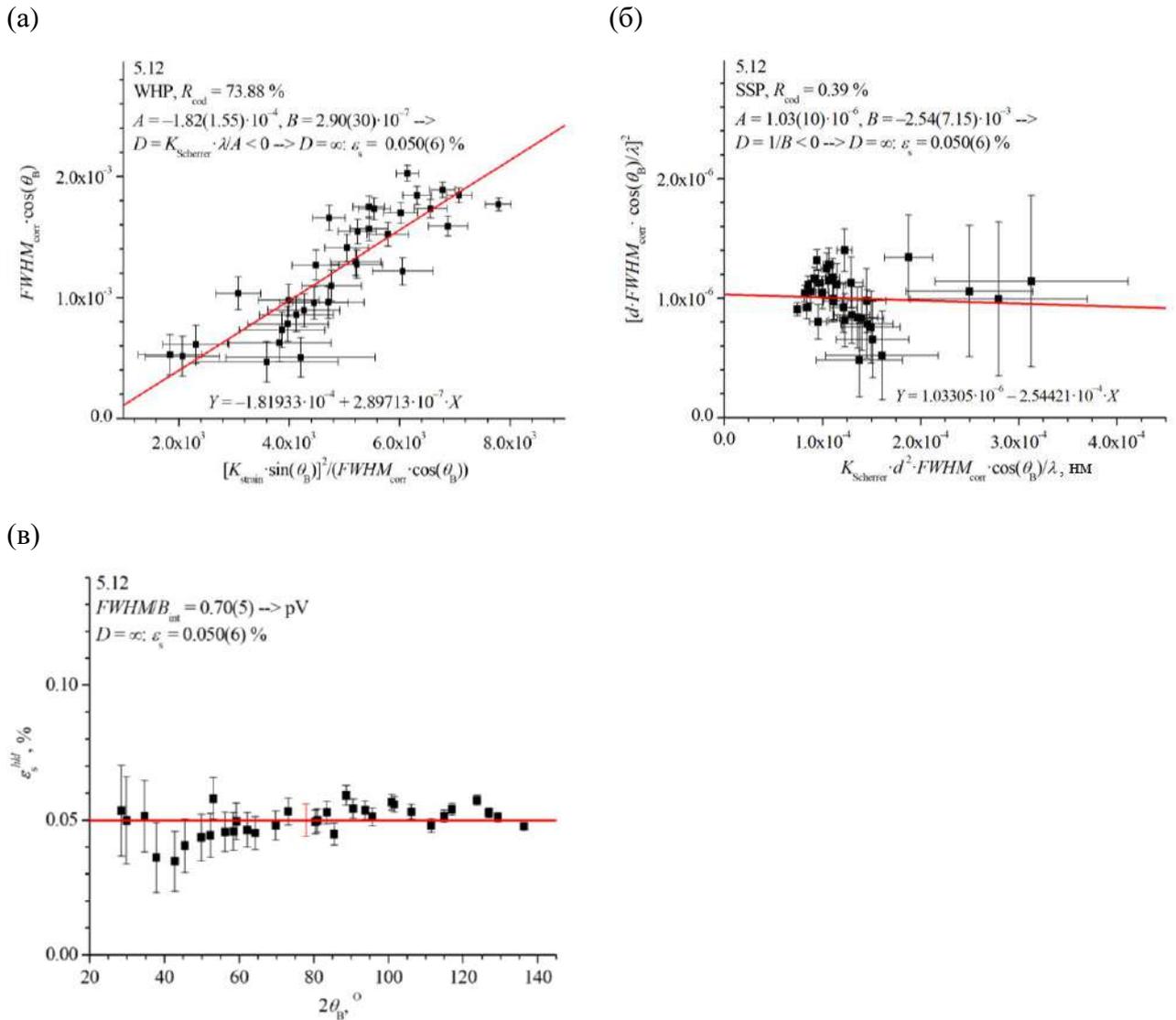


Рисунок 37. Графики (а) «Вильямсона-Холла» (WHP) и (б) «Размер-Микродеформация» (SSP), а также (в) распределение значений микродеформаций ε_s^{hkl} по углам Брэгга $2\theta_B$, построенные для образца 5.12. На рисунках представлены выражения аппроксимирующей прямой ($Y = A + B \cdot X$), по оси ординат отложены величины Y , по оси абсцисс отложены величины X . Символ d обозначает межплоскостное расстояние, соответствующее рефлексу с индексами Миллера hkl и углом Брэгга $2\theta_B$ (корректировки угла Брэгга проведены), в то время как $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ – длина волны Cu- $K_{\alpha 1}$ излучения (после корректировки вклада Cu- $K_{\alpha 2}$). Остальные символы объяснены в тексте. Значения ε_s^{hkl} рассчитаны для рефлексов hkl в рамках модели $D = \infty$. Горизонтальная линия соответствует среднему значению ε_s , полученному путем среднеквадратичного усреднения значений ε_s^{hkl} .

Таблица 12. Финальные значения структурных (параметр a кубической элементарной ячейки) и микроструктурных (средний размер кристаллитов D и микронапряжения ε_s) параметров соединений переменного состава со структурой пирохлора, рассчитанные в результате профильного анализа порошковых дифрактограмм образцов 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10 серии V. Обозначения: $FWHM/B_{int}$ – критерий типа профиля рефлекса; WHP – метод «Вильямсона-Холла»; SSP – метод «Размер-Микредеформация»; R_{cod} – коэффициент детерминации. В уравнениях Шеррера и Вильсона-Стокса использовались коэффициенты $K_{Scherrer} = 0.94$ и $K_{strain} = 4$.

Образец	$a, \text{Å}$	$FWHM/B_{int}$	WHP			SSP		
			$D, \text{нм}$	$\varepsilon_s, \%$	R_{cod}	$D, \text{нм}$	$\varepsilon_s, \%$	R_{cod}
5.12	10.33193(8)	0.70(5)	∞	0.050(6)	73.88	∞	0.050(6)	0.39
5.7	10.34118(13)	0.73(5)	517(380)	0.066(4)	62.63	225(21)	0.056(3)	75.85
5.14	10.34786(34)	0.76(7)	145(55)	0.072(10)	31.90	201(27)	0.080(5)	64.85
5.15	10.36836(10)	0.75(7)	1876(7130)	0.057(6)	39.29	∞	0.057(10)	0.58
5.10	10.40591(12)	0.70(6)	149(20)	0.045(4)	52.31	114(3)	0.031(4)	98.42

Морфология частиц соединений со структурой пирохлора в образцах серии V (5.12, 5.7, 5.14, 5.15, 5.10)

Во всех образцах обнаруживаются частицы только одного морфологического мотива, имеющие более (образцы 5.14, 5.15 и 5.10) или менее (образцы 5.12 и 5.7) ярко выраженный октаэдрический габитус (Рисунок 38). Октаэдрическая морфология частиц фазы пирохлора обусловлена, в первую очередь, используемым диапазоном значений рН суспензии аморфного предшественника (см. Раздел 3.1.2), обеспечивающим, в том числе, наибольшие (среди прочих значений рН) скорости роста частиц и кристаллитов в процессе дальнейшей гидротермальной обработки. Сравнивая для каждого образца наблюдаемые размеры частиц фазы пирохлора с рассчитанными средними размерами кристаллитов можно заключить, что частицы, размер которых сопоставим со средним размером кристаллитов, являются преимущественно монокристаллическими, в то время как частицы бóльших размеров являются преимущественно поликристаллическими. Отметим, что в образце 5.12, который, согласно данным рентгеновской дифрактометрии, содержит незначительную примесь фазы Vi_2WO_6 , обнаруживаются редкие пластинчатые частицы этой фазы. В то же время, на микрофотографиях не наблюдается никаких других морфологических мотивов, которые можно было бы отнести к примесным фазам, что является дополнительным показателем правомочности положения о том, что полученные образцы (5.12, 5.7, 5.14, 5.15, 5.10) можно рассматривать как однофазные.

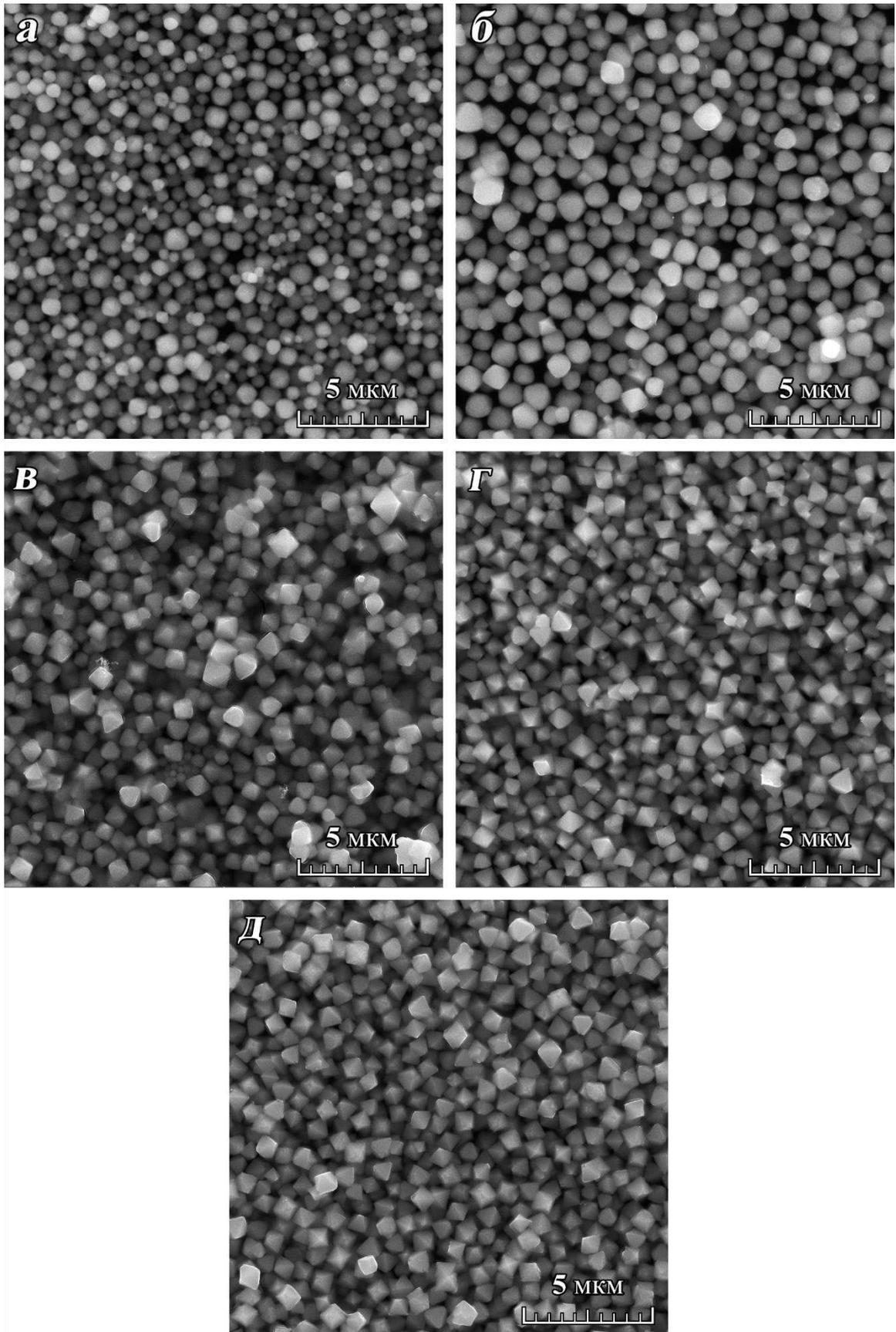


Рисунок 38. Микрофотографии образцов серии V (а (5.12), б (5.7), в (5.14), г (5.15), д (5.10)).

3.2.1. Распределение железа по структурно-неэквивалентным позициям соединений со структурой пирохлора

Для исследования состояния ближайшего окружения атомов железа в составе образцов 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10 серии V применялась Мёссбауэровская спектроскопия на изотопе ^{57}Fe . На всех полученных при комнатной температуре мёссбауэровских спектрах присутствует только дублетная составляющая, что свидетельствует об отсутствии при этой температуре магнитного упорядочения (Рисунок 39 а, б, в, г, д) и является типичным для железосодержащих пирохлоров [33, 35, 36, 44, 52, 55, 194-200]. Визуальный анализ наблюдаемого на спектре экспериментального дублета показывает, что для его описания требуется несколько расчётных дублетов, что означает наличие вариации локальных окружений атомов железа в каждом образце. В режиме «свободной подгонки», т.е. без внесения вручную каких-либо ограничений на параметры расчётных дублетов, их изомерные сдвиги (IS) 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. Установлено, что записанные при 300 К экспериментальные спектры образцов 5.12 и 5.7 наилучшим образом описываются двумя дублетами (D1 (QS ~ 0.45 мм/с) и D2 (QS ~ 0.70 мм/с)), в то время как образцов 5.14, 5.15 и 5.10 – тремя (D1, D2 и D3 (QS ~ 0.90 мм/с)). Параметры расчётных дублетов, полученные при обработке исходных мёссбауэровских спектров, представлены в Таблице 13.

Ранее, при опоре на данные РФА и РЭМ, было отмечено, что образцы 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10 можно рассматривать как однофазные. В связи с этим, можно полагать, что все три расчётных дублета D1, D2 и D3 (300 К) описывают состояние ближайшего окружения атомов железа в структуре пирохлора. При характеристике кристаллохимического строения железосодержащих пирохлоров одной из ключевых задач является исследование распределения атомов железа по структурно-неэквивалентным позициям. Известно, что в структуре тройных пирохлоров катионы $\text{Me}^{2+,3+}$ относительно малого радиуса преимущественно локализуются в октаэдрической позиции B, в то время как их количество в менее симметричной 8-ми координированной позиции A, как правило, заметно меньше [3, 38]. На мёссбауэровских спектрах железосодержащих пирохлоров помимо дублетов, имеющих характерные для октаэдрической координации величины QS (~ 0.5 – 0.8 мм/с), нередко фиксируется дублет с существенно большей величиной QS (~ 1.5 мм/с), но, при этом, с заметно меньшей площадью, который принято относить к менее симметричной позиции A [33, 35, 36].

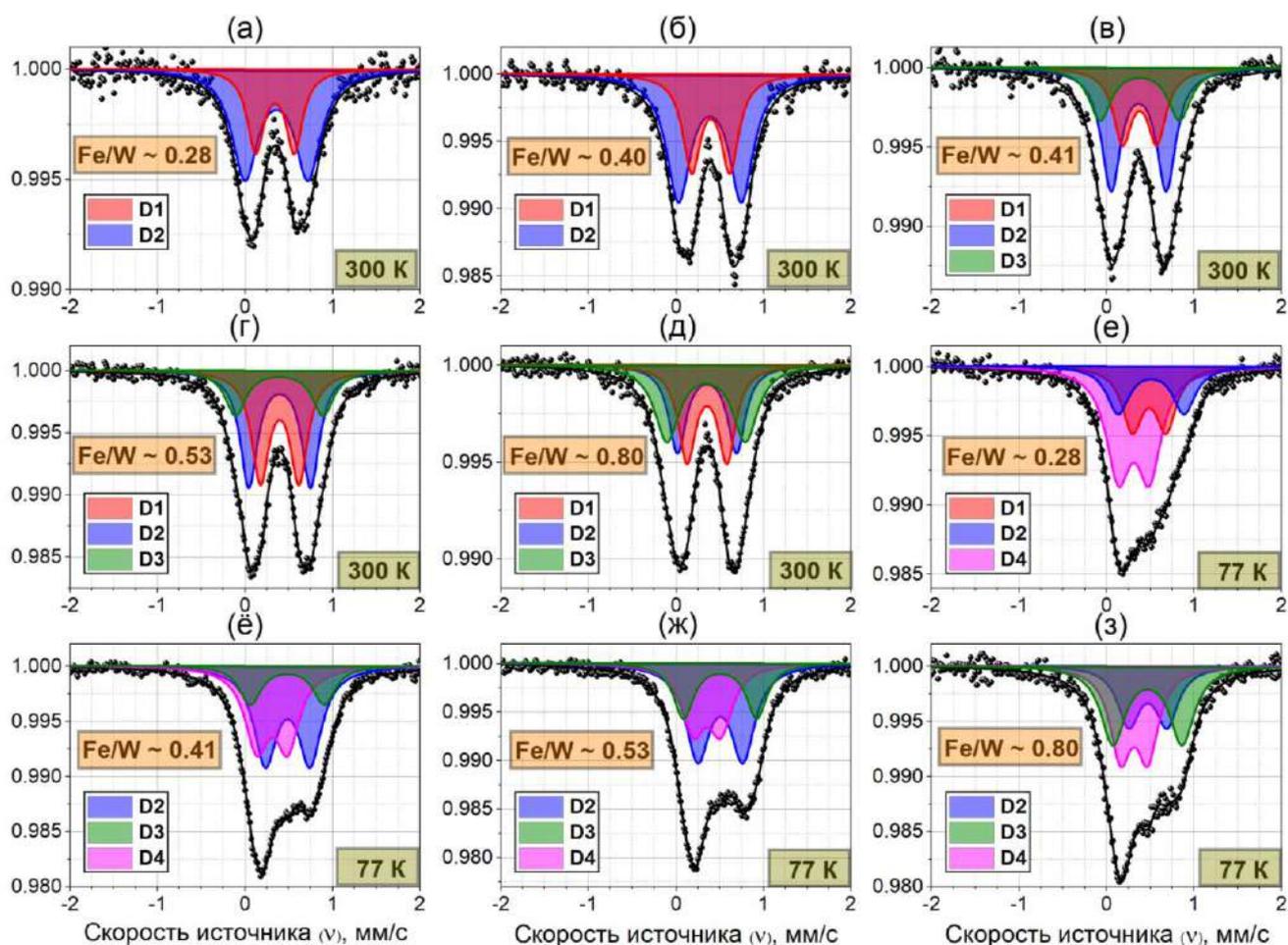


Рисунок 39. Мёссбауэровские спектры образцов серии V (300 K: а (5.12), б (5.7), в (5.14), г (5.15), д (5.10); 77 K: е (5.12), ё (5.14), ж (5.15), з (5.10)).

В случае полученных в работе соединений со структурой пирохлора такого дублета на мёссбауэровских спектрах не наблюдается (ни при 300 K, ни при 77 K), что свидетельствует о преимущественной локализации катионов Fe^{3+} в октаэдрической позиции B (подрешетка вольфрама, $B_2\text{O}_6$) и наличии вариации их локального окружения (дублеты D1, D2 и D3). Присутствие некоторых количеств атомов железа в позиции A при этом не исключается, однако, детектировать эти количества в рамках метода Мёссбауэровской спектроскопии не удалось.

Рассмотрим параметры расчётных дублетов D1, D2 и D3, характеризующих три наиболее вероятных состояния ближайшего окружения атомов железа в позиции B фазы пирохлора, полученные для случая 300 K. Близость величин IS и заметные различия величин QS дублетов D1, D2 и D3 свидетельствуют о том, что отражаемые ими состояния характеризуются различной симметрией градиента электрического поля на ядрах атомов железа, определяемой, в первую очередь, степенью искажения кислородного октаэдра (первой координационной сферы). Принимая во внимание, что атомы железа заселяют позицию B совместно с атомами вольфрама, очевидным является тот факт, что состояние ближайшего окружения атомов железа будет, в

первую очередь, зависеть от атомного соотношения Fe/W. Помимо этого, некоторый вклад сюда вносит и химический состав подрешетки A_2O , который меняется в зависимости от состава подрешетки B_2O_6 закономерным образом: при увеличении атомного соотношения Fe/W увеличивается соотношение Vi/\square (где \square – катионные вакансии в позиции A). Если сопоставить величины IS и QS дублетов D1 и D2 в образцах 5.12, 5.7, 5.14, 5.15, 5.10 и дублета D3 в образцах 5.14, 5.15 и 5.10, то, с учётом погрешности обработки, их устойчивой зависимости от состава фазы пирохлора при 300 К не наблюдается. Однако, хорошо прослеживается устойчивое изменение доли дублета D3 при изменении состава фазы пирохлора: в случае образцов 5.12 и 5.7, атомное соотношение Fe/W в которых наименьшее, дублет D3 не наблюдается вовсе, в то время как с ростом Fe/W доля дублета D3, имеющего бóльшую величину QS, по отношению к дублетам D1 и D2, имеющим меньшую величину QS, увеличивается. Обнаруженная закономерность свидетельствует 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.

Обработка наблюдаемого при 77 К экспериментального спектра была также, как и в случае 300 К, проведена в рамках гипотезы, предполагающей его описание несколькими дублетами (образец 5.7 при 77 К не анализировался) (Рисунок 39 е, ё, ж, з и Таблица 13). Установлено, что в режиме «свободной подгонки» записанные при 77 К экспериментальные спектры всех четырёх образцов наилучшим образом описываются тремя дублетами. Анализ параметров полученных расчётных дублетов показывает, что все они имеют различные величины QS, что указывает на сохранение обнаруженной для случая 300 К тенденции. Однако, важно отметить, что при 77 К не наблюдается характерная для случая 300 К тенденция в том, каким образом соотносятся IS расчётных дублетов: если при 300 К все дублеты имели практически одинаковые IS ($\sim 0.36 - 0.39$ мм/с), то при 77 К IS одного из дублетов (~ 0.31 мм/с) сдвигается относительно этого значения в одну сторону, а IS двух других дублетов ($\sim 0.48 - 0.50$ мм/с) – в другую. На этом основании дублет с IS ~ 0.31 мм/с получил обозначение D4, а два других дублета (IS $\sim 0.48 - 0.50$ мм/с) – D1 и D2 (образец 5.12); D2 и D3 (образцы 5.14, 5.15 и 5.10). В результате анализа литературных данных можно заключить, что при понижении температуры в диапазоне 300 – 77 К характер изменения IS и QS дублетов, описывающих состояние ближайшего окружения атомов железа в структуре железосодержащих пирохлоров, следующий: величина IS увеличивается от $\sim 0.35 - 0.40$ до $\sim 0.46 - 0.50$ мм/с, что обусловлено эффектом Доплера второго порядка и, по всей видимости, не связано со структурными изменениями, в то время как величина QS существенно не изменяется [52, 194, 197, 198]. Характер изменения величины IS дублетов D1, D2 и D3, наблюдаемый в диапазоне 300 – 77 К, полностью повторяет закономерность,

установленную для известных железосодержащих пироксидов, что позволяет однозначно отнести эти дублеты к фазе пироксидов. В то же время, величина IS дублета D4, наблюдаемого при 77 К, 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, либо вследствие уменьшения длин межатомных связей, что приводит к смещению атомов разного сорта и изменению локальных состояний их ближайшего окружения относительно более высоких температур. Здесь можно также отметить, что для дублетов D2 и D3 наблюдается некоторое уменьшение величин QS при понижении температуры. С другой стороны, появление дублета D4 может являться следствием протекания других структурных трансформаций при понижении температуры (например, полиморфных превращений), которые могут приводить к более существенным изменениям кристаллической структуры и отражаться на состоянии ближайшего окружения атомов железа. Кроме того, не исключено, что некоторая часть атомов железа может находиться в примесной аморфной фазе (или рентгеноаморфной, т.е. нанокристаллической), и наблюдаемый при 77 К дублет D4 описывает состояние ближайшего окружения именно таких атомов железа.

3.2.2. Рентгеноструктурный анализ порошков соединений со структурой пироксидов методом Ритвельда

Первым этапом рентгеноструктурных исследований соединений переменного состава со структурой пироксидов (образцы 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10 серии V) являлась полнопрофильная подгонка симулированной рентгеновской дифрактограммы к экспериментальной методом Ле Бойла [201], а завершающим этапом – методом Ритвельда [202].

Оба метода применялись с использованием программы TOPAS, версия 5 (Bruker AXS, Германия) [203]. Использовалась стандартная весовая схема $w_i = 1/y_i$, где y_i – это интенсивность на шаге i . Фон описывался полиномом Чебышева 6-ого порядка с добавкой гиперболической составляющей для малых углов дифракции ($2\theta < \sim 10^\circ$). Два аморфных гало с центрами на $2\theta \approx 27.2^\circ$ и 52.5° описывались путём подгонки параметров широких рефлексов pV-типа (псевдо-Фойгтовского) с $FWHM \sim 9.5^\circ$, которые рассматривались как добавка к фону. Для лучшей подгонки симулированной дифрактограммы, три неидентифицированные рефлекса задавались как рефлексы pV-типа и параметры их уточнялись. Дублетное излучение Cu-K α описывалось в рамках модели Бергера (Berger) с 5-ю спектральными линиями [204].

Таблица 13. Параметры дублетов (образцы 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10 серии V).

Температура записи мёсбауэровских спектров и параметры дублетов ^a		Образец				
		5.12	5.7	5.14	5.15	5.10
Температура, К		300				
Дублет (D1)	IS ^б , мм/с	0.345+/-0.004	0.397+/-0.004	0.378+/-0.007	0.398+/-0.003	0.354+/-0.002
	QS ^б , мм/с	0.441+/-0.012	0.436+/-0.012	0.391+/-0.054	0.442+/-0.020	0.457+/-0.057
	Г ^г , мм/с	0.234+/-0.035	0.248+/-0.033	0.262+/-0.051	0.243+/-0.016	0.245+/-0.043
Дублет (D2)	IS, мм/с	0.361+/-0.004	0.388+/-0.003	0.366+/-0.004	0.398+/-0.002	0.354+/-0.004
	QS, мм/с	0.722+/-0.020	0.720+/-0.019	0.631+/-0.028	0.707+/-0.025	0.676+/-0.051
	Г, мм/с	0.355+/-0.017	0.333+/-0.015	0.269+/-0.106	0.243+/-0.080	0.246+/-0.183
Дублет (D3)	IS, мм/с	-	-	0.379+/-0.009	0.393+/-0.007	0.344+/-0.007
	QS, мм/с	-	-	0.908+/-0.084	1.001+/-0.052	0.896+/-0.091
	Г, мм/с	-	-	0.310+/-0.062	0.292+/-0.040	0.344+/-0.025
Соотношения площадей дублетов (D1/D2/D3), %		33/67/-	36/64/-	28/48/24	39/41/20	33/30/37
Температура, К		77				
Дублет (D1)	IS, мм/с	0.487+/-0.014	-	-	-	-
	QS, мм/с	0.386+/-0.025	-	-	-	-
	Г, мм/с	0.282+/-0.054	-	-	-	-
Дублет (D2)	IS, мм/с	0.508+/-0.063	-	0.490+/-0.003	0.506+/-0.010	0.471+/-0.011
	QS, мм/с	0.755+/-0.125	-	0.510+/-0.020	0.518+/-0.041	0.437+/-0.055
	Г, мм/с	0.311+/-0.046	-	0.324+/-0.019	0.334+/-0.033	0.310+/-0.069
Дублет (D3)	IS, мм/с	-	-	0.485+/-0.008	0.505+/-0.006	0.467+/-0.007
	QS, мм/с	-	-	0.842+/-0.031	0.837+/-0.037	0.791+/-0.033
	Г, мм/с	-	-	0.303+/-0.035	0.282+/-0.044	0.341+/-0.029
Дублет (D4)	IS, мм/с	0.311+/-0.036	-	0.312+/-0.004	0.354+/-0.011	0.314+/-0.006
	QS, мм/с	0.354+/-0.061	-	0.353+/-0.011	0.315+/-0.028	0.311+/-0.013
	Г, мм/с	0.339+/-0.021	-	0.332+/-0.015	0.328+/-0.035	0.299+/-0.028
Соотношения площадей дублетов (D1/D2/D3/D4), %		26/22/-/52	-	-/45/17/38	-/46/23/31	-/25/38/37

^a Соответствующие значения χ^2 для случая 300 К: 0.958 (5.12); 0.710 (5.7); 1.407 (5.14); 0.399 (5.15); 0.975 (5.10) и для случая 77 К: 0.923 (5.12); 1.501 (5.14); 0.733 (5.15); 1.464 (5.10);

^b Изомерный сдвиг;

^b Квадрупольное расщепление;

^r Уширение линий дублета (*прим.*: естественное уширение ~ 0.23 мм/с).

Чтобы описать остатки рефлексов, возникающих из-за неполной отфильтровки Ni-фильтром, дополнительно задавалась спектральная линия Cu- K_{β} излучения ($\lambda = 1.392216$ Å), доля которого (~ 0.01 %) уточнялась. Чтобы уточнить параметры микроструктуры, профили рефлексов задавались FP-типа («first principles» или «fundamental parameters») [205, 203]. В случае рефлексов FP-типа, инструментальное уширение рассчитывалось программой TOPAS из геометрии дифрактометра и используемых щелей. Из оставшегося уширения рефлексов путём подгонки их профилей уточнялись параметры микроструктуры D и ε_s с использованием двойного Фойгтовского подхода (double Voigt approach) [206]. Чтобы сравнивать с результатами WHP и SSP, в качестве среднего размера кристаллитов D рассматривалась величина $Lvol_FWHM$, рассчитываемая программой TOPAS из $FWHM$ по уравнению Шеррера с коэффициентом $K_{Scherrer} = 0.94$, как и в профильном анализе программой SizeCr. В случае образца 5.12, при обоих методах подгонки (Ле Бойла и Ритвельда), задавалась структурная модель минорной фазы Bi_2WO_6 (space group $P2_1ab$ (29)) [207]. Координаты атомов этой фазы и заселённости позиций не уточнялись, уточнялись лишь изотропные температурные факторы атомов, общие для атомов металлов (Bi и W) и общие для атомов кислорода (O). Эффекты преимущественной ориентации для этой фазы уточнялись в модели Марч-Долласа (March-Dollase) [208] вдоль кристаллографического направления [010] и в модели сферических гармоник 8-ого порядка [209] для остальных направлений.

Полученные в результате профильного анализа рентгеновских дифрактограмм значения a , D и ε_s фаз пирохлора (Таблица 12) использовались в качестве стартовых значений этих параметров в методе Ле Бойла. Метод Ле Бойла не требует знания координат атомов, а лишь только задания пространственной группы и приблизительных параметров элементарной ячейки. Кроме параметров фона, к уточняемым параметрам в методе Ле Бойла относятся угловые поправки (начальные значения получают при задании параметров элементарной ячейки) и факторы масштабирования (scale factors) абсолютной шкалы интенсивностей рефлексов каждой задаваемой кристаллической фазы (для образца 5.12 дополнительно задавалась примесная кристаллическая фаза Bi_2WO_6) к экспериментальной шкале. Наиболее важными параметрами, уточнённые значения которых с хорошей точностью позволяет получить подгонка Ле Бойла,

являются параметры элементарной ячейки и параметры микроструктуры, приводящие к уширению рефлексов. Финальные значения параметра a кубической элементарной ячейки фаз пирохлора, средних размеров D кристаллитов и абсолютных средних величин микродеформаций ε_s , а также достигнутые факторы согласия, полученные методом Ле Бойла для всех пяти образцов, приведены в Таблице 14. Отметим, что значение R_{wp} , полученное в методе Ле Бойла, близко к наилучшему значению R_{wp} , которое может быть получено в методе Ритвельда.

Таблица 14. Финальные значения структурных (параметр a кубической элементарной ячейки) и микроструктурных (средний размер кристаллитов D и микронапряжения ε_s) параметров соединений переменного состава со структурой пирохлора, полученные в результате полнопрофильной подгонки симулированной дифрактограммы к экспериментальной методом Ле Бойла (образцы 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10 серии V). Обозначены финальные значения факторов согласия (весовой профильный фактор R_{wp} , профильный фактор R_p и их аналоги cR_{wp} и cR_p , см. определение факторов в [210]) и коэффициентов $m_{e.s.d.}$, используемых для корректировки величин оцениваемого стандартного отклонения (e.s.d.).

Образец	a , Å ^a	D , нм ^{a,б} ε_s , % ^{a,б,в}	R_{wp} , % R_p , %	cR_{wp} , % ^г cR_p , %	$m_{e.s.d.}$
5.12	10.33254(9)	513(25) 0.038(1)	3.219 2.111	9.911 11.922	6.160
5.7	10.34215(9)	735(48) 0.072(1)	3.105 2.102	9.687 12.704	5.304
5.14	10.34838(9)	361(13) 0.110(1)	3.303 2.124	10.422 12.955	4.384
5.15	10.36867(7)	608(24) 0.054(1)	3.096 1.882	10.114 12.541	4.819
5.10	10.40600(10)	205(4) 0.033(1)	2.440 1.674	8.862 13.093	6.082

^a Все величины оцениваемого стандартного отклонения (e.s.d.), полученные в методе Ле Бойла, были скорректированы путём умножения на коэффициент $m_{e.s.d}$ [211], рассчитанный в программе RietESD [212]. Такая процедура корректировки величин e.s.d. требуется с той целью, чтобы нивелировать влияние серийных корреляций, понижающих величины e.s.d., выдаваемые программой TOPAS;

^б в уравнениях Шеррера и Вильсона-Стокса использовались коэффициенты $K_{Scherrer} = 0.94$ и $K_{strain} = 4$;

^в величина ε_s связана с величиной e_0 , получаемой в методе Ле Бойла в программе TOPAS, как $\varepsilon_s(\%) = 2 \cdot e_0 \cdot 100\%$ (см. [212] для подробностей).

^г вычислено с использованием программы RietESD, подробности см. в [212].

Завершающим этапом рентгеноструктурных исследований являлось комплексное уточнение структурных параметров фаз пирохлора различного состава с помощью подгонки симулированных рентгеновских дифрактограмм к измеренным методом Ритвельда [202]. Этот этап посвящён, главным образом, последовательному решению двух основных задач: (1) прецизионному уточнению химического состава фаз пирохлора в синтезированных образцах и (2) подбору оптимальной структурной модели, наилучшим образом описывающей координаты атомов в позициях A и O' в структуре этих фаз пирохлора различного состава.

Полученные на предыдущем этапе в результате полнопрофильной подгонки Ле Бойла значения a , D и ε_s фаз пирохлора (Таблица 14) использовались в качестве стартовых значений этих параметров в методе Ритвельда. Уточнение методом Ритвельда требует в том числе задания стартовых значений всех остальных структурных параметров: (1) относительных координат (X/a , Y/a , Z/a) атомов (далее обозначены как x , y , z); (2) коэффициентов заполнения (p) позиций атомами разного сорта; (3) температурных факторов (в нашем случае изотропных температурных факторов (B_{iso})) атомов. В качестве стартовой структурной модели и, соответственно, стартовых координат атомов структуры пирохлора для случая всех образцов была взята структурная модель из [165] (space group $Fd\bar{3}m: 2$ (227)), учитывающая смещение катионов, находящихся в позиции A , из частной позиции Вайкоффа в общую ($16d$ ($1/2, 1/2, 1/2$) \rightarrow $96g$ (x, y, y)), в то время как атомы кислорода в подрешётке A_2O' в рамках этой структурной модели находятся в частной позиции $O2$ $8b$ ($3/8, 3/8, 3/8$). Здесь поясним, что атомы, заселяющие общую позицию A $96g$ (x, y, y), распределены по шести близким эквивалентным позициям, поэтому $q = 6 \cdot p$ – это суммарный коэффициент заполнения шести близких эквивалентных позиций A атомами одного сорта ($0 \leq q \leq 1$), в то время как в случае атомов, заселяющих частную позицию B $16c$ ($0, 0, 0$), $q = p$ ($0 \leq p \leq 1$). Соотношения стартовых значений суммарных коэффициентов заполнения (q) катионных позиций атомами разного сорта соответствовали атомным соотношениям, полученным в результате определения валового состава образцов методом РСМА (Таблица 11), поскольку, согласно данным РФА и РЭМ, образцы 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10 можно рассматривать как однофазные. Стартовое распределение атомов по структурно-неэквивалентным позициям A и B в процессе уточнения не менялось, т.е. атомы конкретного сорта располагались только в одной позиции и не перераспределялись между позициями. Было положено, что позицию A занимают атомы Vi , в ней допускаются катионные вакансии и находятся также атомы Na, примесные количества которых были обнаружены методом РСМА в валовом составе всех образцов, кроме образца 5.10. При этом, в соответствии с результатами мёссбауэровской спектроскопии, было принято, что железо в структуре фазы пирохлора локализуется только в подрешётке B_2O_6 , для которой предполагалось отсутствие кислородных вакансий в позиции $O1$ $48f$ ($x, 1/8, 1/8$) и

отсутствие катионных вакансий в позиции $B\ 16c\ (0, 0, 0)$, полностью заполненной атомами W и Fe . Полагалось, что атомы, находящиеся в одной позиции, характеризуются не только одинаковыми относительными координатами, но и одинаковыми изотропными температурными факторами (B_{iso}). Коэффициент заполнения атомами кислорода (p_{O2}) позиции $O2\ 8b\ (3/8, 3/8, 3/8)$, которая рассматривалась первоначально при уточнении структур фаз пирохлора в синтезированных образцах, рассчитывался по принципу электронейтральности из полученных заселённостей атомами соответствующих катионных позиций и с учётом полностью заполненной позиции $O1$:

$$p_{O2} = - \frac{p_{Bi} \cdot M_A \cdot Q_{Bi^{3+}} + p_{Na} \cdot M_A \cdot Q_{Na^{1+}} + p_W \cdot M_B \cdot Q_{W^{6+}} + p_{Fe} \cdot M_B \cdot Q_{Fe^{3+}} + p_{O1} \cdot M_{O1} \cdot Q_{O^{2-}}}{M_{O2} \cdot Q_{O^{2-}}}, \quad (1)$$

где $M_A = 96$, $M_B = 16$, $M_{O1} = 48$ и $M_{O2} = 8$ – это кратности Wyckoff-позиций $A\ 96g$, $B\ 16c$, $O1\ 48f$ и $O2\ 8b$ соответственно; $Q_{Bi^{3+}} = 3$, $Q_{Na^{1+}} = 1$, $Q_{W^{6+}} = 6$, $Q_{Fe^{3+}} = 3$ и $Q_{O^{2-}} = -2$ – валентности (заряды) ионов Bi^{3+} , Na^{1+} , W^{6+} , Fe^{3+} и O^{2-} соответственно (при уточнении методом Ритвельда программой TOPAS использовались рассеивающие способности ионов, указанных выше). При этом отслеживалось, чтобы коэффициент заполнения этой позиции не превышал единицы ($p_{O2} \leq 1$).

В методе Ритвельда помимо параметров, уточняемых в методе Ле Бойла и описанных выше, и параметров структуры (координат x, y, z атомов, коэффициентов заполнения (p) позиций атомами разного сорта и изотропных температурных факторов (B_{iso}) атомов), проводилось также уточнение параметров преимущественной ориентации вдоль кристаллографического направления $[111]$ в модели Марч-Долласа [208] и в модели сферических гармоник 8-ого порядка [209] для остальных направлений. С целью уменьшения корреляций между уточняемыми параметрами, параметры преимущественной ориентации и температурные факторы (B_{iso}) атомов, заселённости позиций атомами и масштабирующие факторы (scale factors), а также заселённости позиций атомами и температурные факторы атомов одновременно не уточнялись. В случае образца 5.12, содержащего примесь фазы Bi_2WO_6 , расчёт весового содержания кристаллических фаз при Ритвельдовской подгонке осуществлялся программой TOPAS с использованием масштабирующих факторов, объёмов и масс элементарных ячеек [213].

Из-за больших корреляций между уточняемыми параметрами и между заселённостями позиций тяжёлыми и лёгкими атомами, прямое уточнение заселённости позиции B тяжёлыми атомами W (атомный номер $Z = 74$) и лёгкими атомами Fe ($Z = 26$), а позиции A – тяжёлыми атомами Bi ($Z = 83$) и лёгкими атомами Na ($Z = 11$) при наличии катионных вакансий, не является эффективным приёмом и скорее приведёт к решению, которое соответствует лишь локальному минимуму. По этой причине, для решения задачи прецизионного уточнения химического состава фаз пирохлора, в структуре которых обе позиции (A и B) заселены атомами разного сорта и могут присутствовать вакансии, был использован оригинальный подход, в котором можно выделить

два этапа: определение оптимальных коэффициентов заполнения $p_{\text{Bi}}^{\text{opt}}$, $p_{\text{Na}}^{\text{opt}}$, $p_{\text{W}}^{\text{opt}}$ и $p_{\text{Fe}}^{\text{opt}}$ для случая (1), когда соотношение $q_{\text{Na}}/q_{\text{W}}$ отвечает результатам определения валового состава (Таблица 11) и, далее, для случая (2), когда это условие отменяется.

Первый этап был реализован следующим образом:

(1) вся процедура уточнения была условно разделена на циклы, на каждом из которых вручную, начиная со стартового значения, варьировался коэффициент заполнения одной катионной позиции (*A* или *B*) соответствующим ей сортом тяжёлых атомов (p_{Bi} или p_{W}) при уточнении всех неструктурных и структурных параметров;

(2) на каждом цикле уточнения строился график зависимости весового профильного фактора согласия R_{wp} от значений задаваемого коэффициента заполнения выбранной позиции (p_{Bi} или p_{W}) (Рисунки 40 а, б для образца 5.15 в качестве примера);

(3) по построенной зависимости $R_{\text{wp}}(p)$, имеющей характерный вид параболической функции, на каждом цикле определялся соответствующий её минимуму коэффициент заполнения выбранной позиции (p_{Bi} или p_{W});

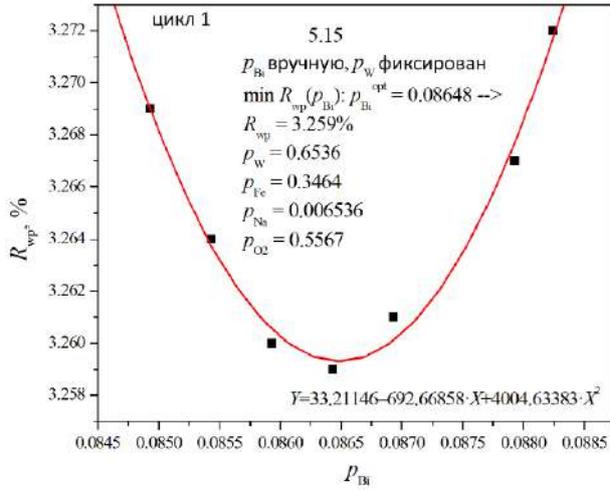
(4) соответствующий минимуму зависимости $R_{\text{wp}}(p)$ коэффициент заполнения дополнительно уточнялся (меняясь при этом лишь слабо), обозначался как оптимальный для данного цикла коэффициент заполнения выбранной позиции ($p_{\text{Bi}}^{(N)}$ или $p_{\text{W}}^{(N)}$, где N – номер цикла) и фиксировался на следующем цикле при построении графика $R_{\text{wp}}(p)$ для другой позиции;

(5) в процессе уточнения коэффициенты заполнения позиции *A* атомами Na (p_{Na}) и позиции *B* атомами Fe (p_{Fe}) зависели от коэффициента заполнения p_{W} и на каждом шаге уточнения вычислялись следующим образом: $p_{\text{Na}} = q_{\text{Na}}/6 = q_{\text{Na}}^{\text{bulk}}/q_{\text{W}}^{\text{bulk}} \cdot q_{\text{W}}/6$, где $q_{\text{Na}}^{\text{bulk}}/q_{\text{W}}^{\text{bulk}}$ – соотношение атомов Na и W в синтезированных образцах согласно валовому составу (Таблица 11), и $p_{\text{Fe}} = q_{\text{Fe}} = 1 - q_{\text{W}}$, в то время как коэффициент заполнения позиции O2 атомами кислорода (p_{O2}) вычислялся по формуле (1);

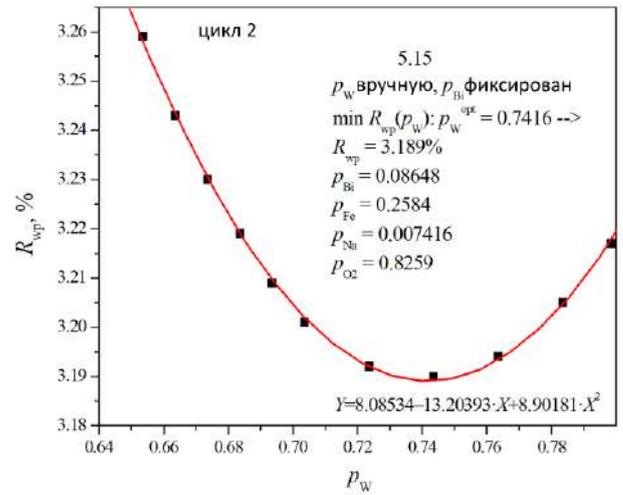
(6) подобные циклы уточнения повторялись до тех пор, пока величины оптимальных коэффициентов заполнения $p_{\text{Bi}}^{(N)}$ и $p_{\text{W}}^{(N)}$ не переставали меняться при переходе к следующему циклу в пределах e.s.d. (в среднем требовалось не более восьми циклов для каждого образца);

(7) строились графики зависимости оптимальных коэффициентов заполнения $p_{\text{Bi}}^{(N)}$ и $p_{\text{W}}^{(N)}$ от номера цикла и определялись их предельные значения путём аппроксимации зависимостей $p_{\text{Bi}}^{(N)}(N)$ и $p_{\text{W}}^{(N)}(N)$ по закону экспоненциального падения (Рисунки 40 в, г для образца 5.15 в качестве примера);

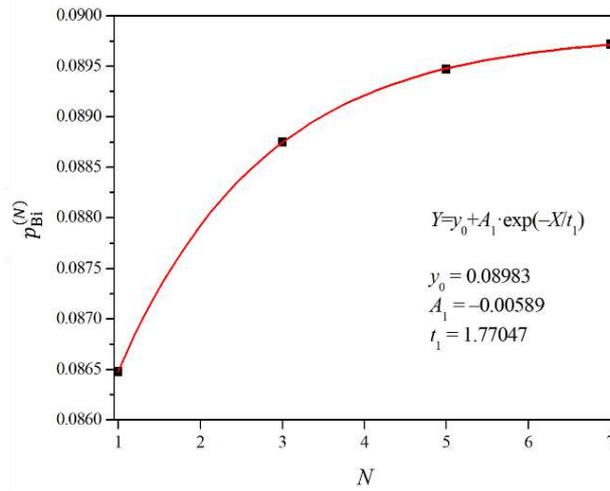
(а)



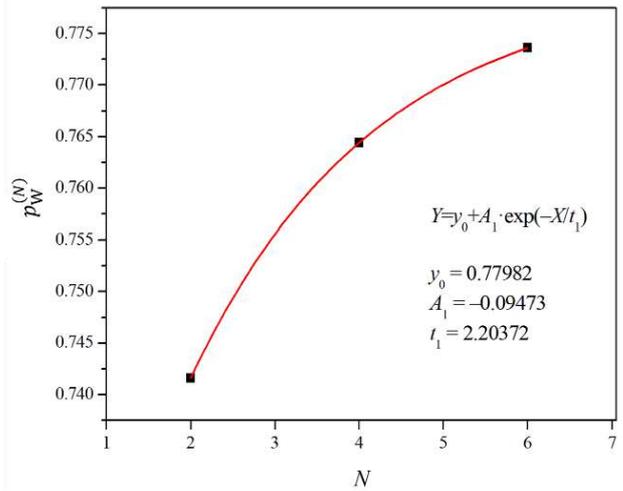
(б)



(в)



(г)



(д)

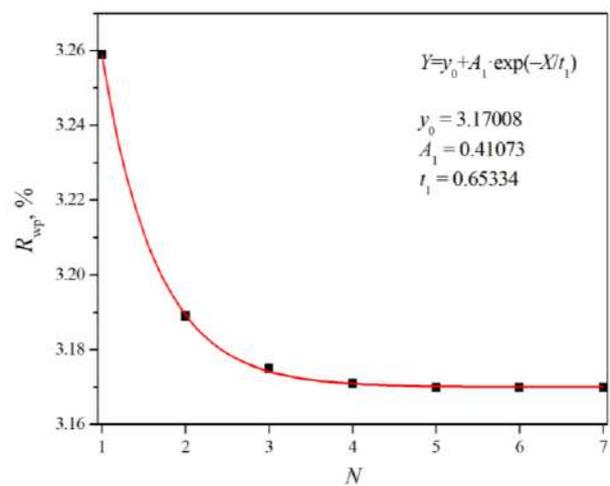


Рисунок 40. Образец 5.15. Зависимость весового профильного фактора R_{wpr} от коэффициента заполнения (а) позиции А 96g атомами Вi (p_{Bi}) в цикле уточнения $N = 1$ и (б) позиции В 16с атомами W (p_w) в цикле уточнения $N = 2$ при варьировании p_{Bi} в (а) или p_w в (б)

вручную (с сохранением условия $q_{Na} = 0.06 \cdot q_W$). Зависимости оптимальных значений коэффициентов заполнения (в) $p_{Bi}^{(N)}$ и (г) $p_W^{(N)}$, полученных из минимумов $R_{wp}(p)$, подобных изображённым на (а) и (б) и следом дополнительно уточнённых, от номера циклов уточнения N , в которых эти оптимальные значения получены. Зависимость R_{wp} от количества циклов уточнения N (д). На (а) и (б) показаны формулы параболической аппроксимирующей функции, где $Y = R_{wp}$, а $X = p_{Bi}$ на (а) или $X = p_W$ на (б). На (а) и (б) указаны значения коэффициентов заполнения всех позиций атомами, полученные при отвечающем минимуму $R_{wp}(p)$ значении p_{Bi} в (а) или p_W в (б). На (в, г, д) указаны коэффициенты y_0 , A_1 и t_1 аппроксимирующей функции экспоненциального падения $Y = y_0 + A_1 \cdot \exp(-X/t_1)$, где $Y = p_{Bi}^{(N)}$ или $p_W^{(N)}$ или R_{wp} на (в, г, д) соответственно, а $X = N$.

(8) предельные значения этих оптимальных коэффициентов заполнения дополнительно уточнялись (меняясь при этом лишь слабо), принимая финальные оптимальные значения (p_{Bi}^{opt} и p_W^{opt}) для случая, когда соотношение q_{Na}/q_W отвечает результатам определения валового состава методом РСМА. На Рисунке 40 д представлена зависимость R_{wp} от количества циклов уточнения N для образца 5.15 в качестве примера.

Ранее [214], подобная методика построения графиков $R_{wp}(p)$ позволила успешно получить состав сегнетоэлектрика-релаксора $PbNi_{1-x}Ta_xO_{3-\delta}$, в котором тяжёлые атомы Ta ($Z = 73$) и лёгкие атомы Ni ($Z = 28$) находятся в одной кристаллографической позиции.

Следующим этапом уточнения в рамках решения первой поставленной выше задачи являлось определение содержания Na в позиции А без привязки к индивидуальным для каждого образца соотношениям q_{Na}^{Bulk}/q_W^{Bulk} , отвечающим результатам определения валового состава методом РСМА (Таблица 11). Выполнение этого этапа также производилось в несколько шагов:

(1) значения p_{Bi}^{opt} и p_{Na}^{opt} , полученные выше при привязке к результатам РСМА, пересчитывались к значению p_{Bi}^{obs0} , которое отвечает «кажущемуся» коэффициенту заполнения позиции А только атомами Bi и соответствует суммарному рассеянию атомов Bi и Na с этими коэффициентами заполнения, причём, очевидно, что $p_{Bi}^{opt} < p_{Bi}^{obs0}$:

$$p_{Bi}^{obs0} = \frac{p_{Bi}^{opt} \cdot Z_{Bi} + p_{Na}^{opt} \cdot Z_{Na}}{Z_{Bi}}, \quad (2)$$

где $Z_{Bi} = 83$ и $Z_{Na} = 11$ – это атомные номера Bi и Na соответственно;

(2) стартуя с этого начального значения p_{Bi}^{obs0} , строился график $R_{wp}(p_{Bi})$, где коэффициент заполнения p_{Bi} позиции А атомами Bi задавался вручную при условии $p_{Na} = 0$. Из минимума этого графика $R_{wp}(p_{Bi})$ находилось оптимальное «кажущееся» значение p_{Bi}^{obs} (Рисунок 41 а);

(3) далее строился график $R_{wp}(p_{Bi})$, где коэффициент заполнения p_{Bi} также задавался вручную, но уже в предположении наличия атомов Na в позиции A вместе с атомами Bi. Коэффициент заполнения позиции A атомами Na вычислялся из условия, что суммарное рассеяние атомами Bi и Na равно вкладу в структурную амплитуду, получаемому при задании в этой позиции только атомов Bi, т.е. из p_{Bi}^{obs} :

$$p_{Na} = (p_{Bi}^{obs} - p_{Bi}) \cdot \frac{Z_{Bi}}{Z_{Na}}. \quad (3)$$

В этом случае очевидно, что, чем меньше задаваемое вручную «действительное» значение p_{Bi} по сравнению с оптимальным «кажущимся» значением p_{Bi}^{obs} , тем больше требуется значение p_{Na} для компенсации недостатка структурной амплитуды позиции A (Рисунок 41 б);

(4) из последнего графика $R_{wp}(p_{Bi})$ (Рисунок 41 б) определялось оптимальное «действительное» значение p_{Bi} и соответствующее ему оптимальное значение p_{Na} , отвечающие минимуму $R_{wp}(p_{Bi})$. При этом коэффициент заполнения позиции O2 атомами кислорода (p_{O2}) рассчитывался из принципа электронейтральности (формула (1)) при условии, что $p_{O2} \leq 1$. Предполагалось, что коэффициенты заполнения позиции B атомами W и Fe такие же, как найдено на предыдущем этапе уточнения ($p_W = p_W^{opt}$, а $p_{Fe} = p_{Fe}^{opt} = 1 - p_W^{opt}$). Последнее предположение подтверждалось тем, что попытка уточнения p_W приводила к изменению этой величины лишь в пределах меньше, чем e.s.d.;

(5) обозначенные на четвёртом шаге оптимальные коэффициенты заполнения для всех катионов дополнительно свободно уточнялись без фиксирования, в результате чего их значения практически не изменялись (в пределах меньше, чем e.s.d.), приняв, в итоге, финальные для стартовой структурной модели значения коэффициентов заполнения (p).

Финальные значения факторов согласия, достигнутые в Ритвельдовском уточнении параметров структуры и микроструктуры кристаллических фаз пирохлора в случае, когда используется стартовая структурная модель с расположением атомов Bi и O2 в позициях 96g (x, y, y) и 8b ($1/8, 1/8, 1/8$) соответственно, сведены в Таблицу 15. В этой же Таблице 15 даются полученные значения изотропных температурных факторов (B_{iso}) атомов Bi и O2, обсуждение которых проводится ниже.

Переходя к решению второй поставленной выше задачи о возможном смещении атомов из частных позиций в подрешётке A_2O' , отметим, что, согласно литературным данным, при исследовании порошков висмутсодержащих пирохлоров ($Fd\bar{3}m: 2 (227)$) именно рентгеноструктурный анализ методом Ритвельда является основным приёмом, позволяющим оценить возможность и направления смещения атомов в позициях A и O' из частных позиций Вайкоффа в общие. Например, в работе [3] делались попытки разместить атомы Bi и O2 в

различных кристаллографических позициях (соответственно, модель 1: $16d$ ($1/2, 1/2, 1/2$) и $8b$ ($1/8, 1/8, 1/8$), модель 2: $96h$ ($0, y, -y$) и $8b$ ($1/8, 1/8, 1/8$), модель 3: $96g$ (x, y, y) и $8b$ ($1/8, 1/8, 1/8$), модель 4: $96g$ (x, y, y) и $32e$ (x, x, x), модель 5: $96g$ (x, y, y) и $96g$ (x, y, y) и модель 6: $96h$ ($0, y, -y$) и $32e$ (x, x, x)). Согласно [3], модель 1 показала наихудшие результаты: высокий $R_{wp} = 9.70\%$. Модели 2 и 6 дали $R_{wp} = 4.97\%$ и 4.95% . Модели 3, 4 и 5 показали одинаковые значения $R_{wp} = 4.90\%$, но модель 3 характеризовалась высоким значением изотропного температурного фактора атома O2.

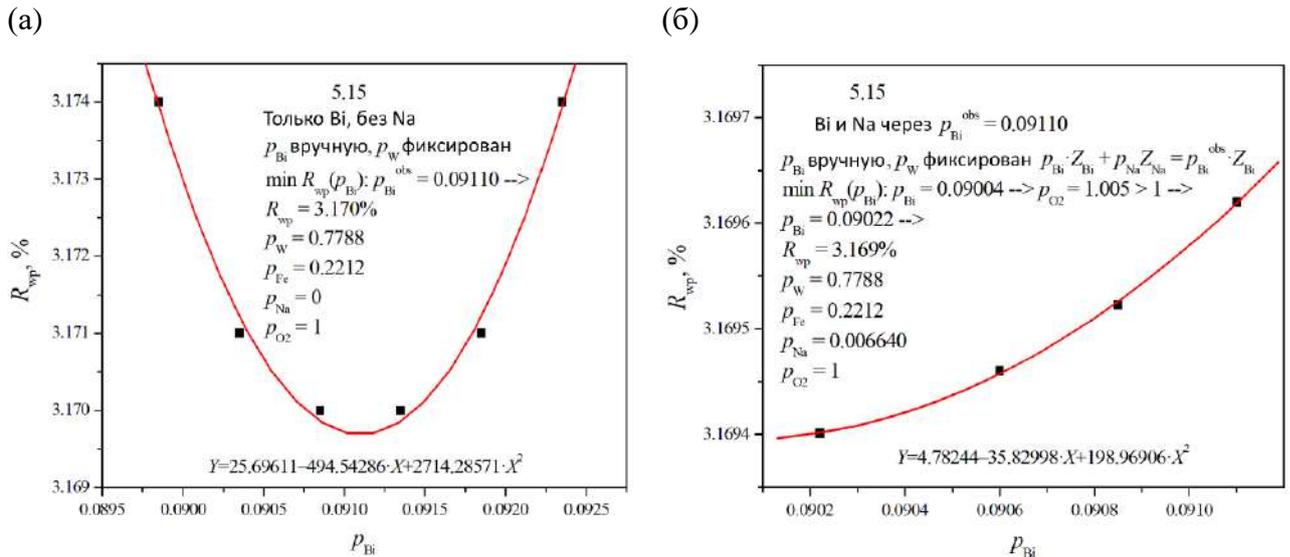


Рисунок 41. (а) Зависимости весового профильного фактора согласия R_{wp} , полученного в моделях (а) без и (б) с Na, от «кажущегося» и «действительного» коэффициента заполнения позиции А атомами Bi (p_{Bi}), задаваемого вручную. На рисунке (а) p_{Bi}^{obs} является оптимальным «кажущимся» коэффициентом заполнения, описывающим рассеяние атомов Bi и Na только атомами Bi. На рисунке (б) p_{Bi} является «действительным» коэффициентом заполнения позиции А атомами Bi в предположении, что в позиции А также находятся атомы Na, а суммарное рассеяние атомов Bi и Na такое же, какое у атомов Bi в случае p_{Bi}^{obs} . Оптимальные коэффициенты заполнения позиции В атомами W ($p_W = p_W^{opt}$) и атомами железа ($p_{Fe} = p_{Fe}^{opt} = 1 - p_W^{opt}$) такие же, какие были получены на предыдущем этапе уточнения.

Для решения задачи подбора оптимальной структурной модели, наилучшим образом описывающей координаты атомов в позициях А и О' в структуре полученных фаз пирохлора различного состава, осуществлялся перебор различных структурных моделей из работы [3], а именно, моделей 1 (А $16d$ и О2 $8b$), 4 (А $96g$ и О2 $32e$) и 5 (А $96g$ и О2 $96g$), и производилось сравнение между моделями получаемых факторов согласия, принимая во внимание адекватность итоговых значений структурных параметров.

Таблица 15. Финальные значения факторов согласия, полученные при использовании различных моделей размещения атомов Вi и O2 в подрешётке A2O` при уточнении методом Ритвельда (Фактор Брэгга R_B , весовой профильный фактор R_{wp} , профильный фактор R_p , и их аналоги cR_{wp} и cR_p , полученные без учёта фона [210]). Коэффициенты $m_{e.s.d.}$, использующиеся для корректировки величин e.s.d., полученных при уточнении, обозначены. Указаны изотропные температурные факторы (B_{iso}) атомов Вi и O2, полученные при уточнении.

Образец	Вайкофф Вi Вайкофф O2	R_{wp} , % cR_{wp} , % ^a	R_p , % cR_p , % ^a	R_B , % $m_{e.s.d.}$ ^b	B_{iso}^{Bi} , Å ² B_{iso}^{O2} , Å ²
5.12	16d	3.310	2.225	0.510	4.86(13)
	8b	10.202	12.631	6.377	4.0(1.3)
	96g	3.306	2.222	0.491	3.93(13) ^B
	8b	10.192	12.614	6.397	4.4(1.3)
	96g	3.305	2.221	0.484	3.94(13) ^Г
	32e	10.190	12.609	6.378	0.3(1.3) ^Г
	96g	3.305	2.221	0.480	3.93(13) ^Д
	96g	10.189	12.610	6.372	0.2(1.3) ^е
5.7	16d	3.168	2.168	0.605	4.46(11)
	8b	9.849	12.913	5.567	4.6(1.1)
	96g	3.122	2.144	0.479	2.35(10) ^B
	8b	9.708	12.770	5.331	5.7(1.6)
	96g	3.120	2.142	0.476	2.27(10) ^Г
	32e	9.701	12.759	5.339	0.1(1.6) ^Г
	96g	3.120	2.141	0.473	2.26(10) ^Д
	96g	9.701	12.757	5.332	0.1(1.6) ^е
5.14	16d	3.452	2.277	0.699	4.57(10)
	8b	10.899	13.946	5.168	6.0(1.6)
	96g	3.393	2.241	0.561	1.97(10) ^B
	8b	10.715	13.730	4.925	7.7(1.5)
	96g	3.391	2.239	0.557	1.90(10) ^Г
	32e	10.710	13.721	4.918	1.2(1.5) ^Г
	96g	3.391	2.239	0.558	1.90(10) ^Д
	96g	10.710	13.722	4.920	1.2(1.5) ^е
5.15	16d	3.296	2.073	0.752	4.76(10)
	8b	10.775	13.892	5.834	8.1(2.3)
	96g	3.169	1.979	0.510	1.63(9) ^B
	8b	10.360	13.256	5.288	10.0(2.1)
	96g	3.168	1.976	0.489	1.59(9) ^Г
	32e	10.356	13.235	5.255	2.7(2.1) ^Г
	96g	3.168	1.975	0.490	1.54(9) ^Д
	96g	10.356	13.232	5.225	2.6(2.1) ^е
5.10	16d	2.568	1.792	0.441	5.76(10)
	8b	9.358	14.140	6.657	8.5(2.7)
	96g	2.456	1.714	0.368	2.49(8) ^B
	8b	8.961	13.542	5.759	11.2(2.9)
	96g	2.456	1.712	0.381	2.50(8) ^Г
	32e	8.958	13.534	5.844	3.9(2.9) ^Г
	96g	2.456	1.712	0.377	2.50(8) ^Д
	96g	8.958	13.535	5.842	3.7(2.9) ^е

^a значения факторов согласия cR_{wp} and cR_p рассчитаны в программе RietESD (см. [212] для подробностей);

^b все величины оцениваемого стандартного отклонения (e.s.d.), полученные в методе Ле Бойла, были скорректированы путём умножения на коэффициент $m_{e.s.d}$ [211], рассчитанный в программе RietESD [212]. Такая процедура корректировки величин e.s.d. требуется с той целью, чтобы нивелировать влияние серийных корреляций, понижающих величины e.s.d., выдаваемые программой TOPAS;

^b образец 5.7, Vi 96g: $x = 0.4752(6)$, $y = z = 0.5068(10)$; Образец 5.10, Vi 96g: $x = 0.4736(5)$, $y = z = 0.5114(5)$; Образец 5.12, Vi 96g: $x = 0.4827(14)$, $y = z = 0.5034(28)$; Образец 5.14, Vi 96g: $x = 0.4729(5)$, $y = z = 0.5073(8)$; Образец 5.15, Vi 96g: $x = 0.4785(6)$, $y = z = 0.5163(4)$;

^г атомные координаты см. в Таблице 16;

^d образец 5.7, Vi 96g: $x = 0.4743(6)$, $y = z = 0.5058(10)$; Образец 5.10, Vi 96g: $x = 0.4738(5)$, $y = z = 0.5065(9)$; Образец 5.12, Vi 96g: $x = 0.4824(14)$, $y = z = 0.5024(29)$; Образец 5.14, Vi 96g: $x = 0.4722(5)$, $y = z = 0.5024(29)$; Образец 5.15, Vi 96g: $x = 0.4793(6)$, $y = z = 0.5171(4)$;

^e образец 5.7, O2 96g: $x = y = 0.3502(39)$, $z = 0.3517(83)$; Образец 5.10, O2 96g: $x = 0.347(7)$, $y = z = 0.347(14)$; Образец 5.12, O2 96g: $x = 0.353(5)$, $y = z = 0.355(11)$; Образец 5.14, O2 96g: $x = 0.349(5)$, $y = z = 0.349(9)$; Образец 5.15, O2 96g: $x = 0.347(6)$, $y = z = 0.347(11)$.

При этом полученные на предыдущем этапе заселённости позиций A и O2, соответствующие стартовой модели 3 (A 96g и O2 8b), пересчитывались под каждую модель таким образом, что суммарные коэффициенты заполнения q_{Vi} , q_{Na} и q_{O2} (в том числе, p_w и p_{Fe}) при этом не изменялись. В частности, при переходе к модели 1, шесть близкорасположенных эквивалентных позиций A в модели 3 сливались в одну позицию с коэффициентом заполнения в 6 раз большим, чем в модели 3. Заселённость позиции O2 атомами кислорода, как и ранее, вычислялась из принципа электронейтральности, но с соответствующими кратностями позиций A и O2 ($M = 8, 16, 32$ и 96 для позиции 8b, 16d, 32e и 96g соответственно).

Далее, для каждой структурной модели производилось уточнение всех структурных (кроме заселённостей) и неструктурных параметров. На последнем шаге проводилось уточнение заселённостей позиций атомами, однако, в независимости от структурной модели, их значения менялись при этом очень слабо, оставаясь в пределах e.s.d. Последнее свидетельствует о том, что коэффициенты заполнения атомами позиций, полученные на предыдущем этапе в рамках модели 3, близки к своим истинным значениям, которые, естественно, не зависят от выбранной структурной модели и должны быть достигнуты при использовании любой из них. Другими словами, не имеет значения, в рамках какой структурной модели было произведено описанное

выше прецизионное уточнение химического состава фаз пирохлора, если при этом используются одинаковые стартовые значения заселённостей позиций и не меняется методика процесса. Достигнутые факторы согласия для всех моделей и некоторые структурные параметры, необходимые для анализа (позиции Вайкоффа и температурные факторы (B_{iso}) атомов Bi и O2), показаны в Таблице 15.

Из представленных в Таблице 15 данных следует, что среди всех моделей значения факторов согласия выше, хотя и не так радикально, как в [3], для модели 1 (Bi 16*d* и O2 8*b*), соответствующей «идеальной» структуре пирохлора. Изотропный температурный фактор (B_{iso}) атома Bi, как и ожидалось, из-за описания шести близких позиций в модели 3 (Bi 96*g* и O2 8*b*) одной позицией в модели 1, заметно выше (для разных образцов $B_{iso}^{Bi} = 4.5(1) - 5.8(1) \text{ \AA}^2$ для модели 1 в сравнении с $B_{iso}^{Bi} = 1.6(1) - 3.9(1) \text{ \AA}^2$ для модели 3). Модели с атомом Bi (и Na) в расщеплённой позиции A 96*g* показывают несколько лучшие факторы расходимости, но, в отличие от [3], все они достаточно близки к таковым в модели 1. Изотропный температурный фактор атома O2 для моделей с помещением этого атома в расщеплённые близкие позиции 32*e* или 96*g* (модели 4 и 5 соответственно, $B_{iso}^{Bi} = 0.1(1.4) - 4(3) \text{ \AA}^2$) существенно ниже, чем в случае позиции 8*b* (модели 1 и 3, $B_{iso}^{Bi} = 4(1) - 11(3) \text{ \AA}^2$). В свете достигнутых практически равных факторов согласия и изотропных температурных факторов атомов разницы между моделями 4 (Bi 96*g* и O2 32*e*) и 5 (Bi 96*g* и O2 96*g*) практически нет. Тем не менее, основываясь на вышеперечисленных фактах, а также на том, что количество уточняемых параметров в случае модели 4 (A 96*g* и O2 32*e*) меньше, эта модель была выбрана в качестве предпочтительной.

В Таблице 16 приведены полученные при использовании модели 4 (A 96*g* и O2 32*e*) финальные уточнённые значения параметров структуры и микроструктуры фаз пирохлора; в Таблице 17 – длины межатомных связей между катионами в расщеплённой позиции A 96*g* и атомами кислорода их первой координационной сферы (O1 48*f* и O2 32*e* (расщеплённая позиция)); в Таблице 18 – химические составы фаз пирохлора в виде формульных единиц, рассчитанные по суммарным коэффициентам заполнения атомами позиций ($q_{Bi}^{\text{модель 4}}$, $q_{Na}^{\text{модель 4}}$, $q_{Fe}^{\text{модель 4}}$, $q_W^{\text{модель 4}}$, $q_{O2}^{\text{модель 4}}$). Графические результаты Ритвельдовской подгонки симулированной дифрактограммы к экспериментальной представлены на Рисунке 42 на примере образца 5.15 (Модель 4).

Таблица 16. Финальные значения структурных (параметр a кубической элементарной ячейки, относительные координаты атомов x , y , z , изотропные температурные факторы (B_{iso}), коэффициенты заполнения атомами позиций (p) и суммарные коэффициенты заполнения атомами позиций (q) и микроструктурных (средний размер кристаллитов D и микронапряжения ε_s) параметров соединений переменного состава со структурой пирохлора, полученные в результате полнопрофильной подгонки симулированной дифрактограммы к экспериментальной методом Ритвельда (образцы 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10 серии V) в модели Bi 96g, O2 32e (пространственная группа $Fd\bar{3}m: 2 (227)$). Коэффициент $r_{\text{MD}}^{[111]}$ (March-Dollase), полученный в результате Ритвельдовского уточнения, также обозначен.

Образец 5.12							
Ритвельдовское уточнение: ^a							
$a = 10.33255(10) \text{ \AA}$, $D = 521(26) \text{ nm}^{\circ}$, $\varepsilon_s = 0.038(1) \%^{\circ, \text{B}}$, $r_{\text{MD}}^{[111]} = 0.77(1)$							
Атом	Вайкофф	x	y	z	p	q	$B_{\text{iso}}, \text{ \AA}^2$
Bi	96g	0.4825(13)	0.5024(32)	y	0.0597(4)	0.358(2)	3.94(13)
Na	96g	x_{Bi}	y_{Bi}	y_{Bi}	0.0202(32)	0.121(19)	$B_{\text{iso Bi}}$
W	16c	0	0	0	0.9350(45)	0.9350(45)	1.55(4)
Fe	16c	0	0	0	0.0650(45) ^r	0.0650(45)	$B_{\text{iso W}}$
O1	48f	0.3067(11)	1/8	1/8	1	1	0.2(4)
O2	32e	0.3539(32)	x_{O2}	x_{O2}	0.250(3) ^d	1.00(1)	0.3(1.3)
Образец 5.7							
Ритвельдовское уточнение: ^a							
$a = 10.34264(9) \text{ \AA}$, $D = 628(32) \text{ nm}^{\circ}$, $\varepsilon_s = 0.0736(6) \%^{\circ, \text{B}}$, $r_{\text{MD}}^{[111]} = 0.78(1)$							
Атом	Вайкофф	x	y	z	p	q	$B_{\text{iso}}, \text{ \AA}^2$
Bi	96g	0.4743(6)	0.5058(10)	y	0.0692(4)	0.415(2)	2.27(10)
Na	96g	x_{Bi}	y_{Bi}	y_{Bi}	0.0170(27)	0.102(16)	$B_{\text{iso Bi}}$
W	16c	0	0	0	0.8839(37)	0.8839(37)	1.33(3)
Fe	16c	0	0	0	0.1161(37) ^r	0.1161(37)	$B_{\text{iso W}}$
O1	48f	0.3106(9)	1/8	1/8	1	1	0.2(3)
O2	32e	0.3508(27)	x_{O2}	x_{O2}	0.250(8) ^d	1.00(3)	0.1(1.6)
Образец 5.14							
Ритвельдовское уточнение: ^a							
$a = 10.34838(10) \text{ \AA}$, $D = 385(15) \text{ nm}^{\circ}$, $\varepsilon_s = 0.110(1) \%^{\circ, \text{B}}$, $r_{\text{MD}}^{[111]} = 0.85(1)$							
Атом	Вайкофф	x	y	z	p	q	$B_{\text{iso}}, \text{ \AA}^2$
Bi	96g	0.4722(5)	0.5065(9)	y	0.0744(4)	0.446(2)	1.90(10)
Na	96g	x_{Bi}	y_{Bi}	y_{Bi}	0.0119(25)	0.071(15)	$B_{\text{iso Bi}}$
W	16c	0	0	0	0.8631(34)	0.8631(34)	1.37(3)
Fe	16c	0	0	0	0.1369(34) ^r	0.1369(34)	$B_{\text{iso W}}$
O1	48f	0.3125(9)	1/8	1/8	1	1	0.2(3)
O2	32e	0.3491(30)	x_{O2}	x_{O2}	0.250(3) ^d	1.00(1)	1.2(1.5)

Образец 5.15							
Ритвельдовское уточнение: ^a $a = 10.36866(8) \text{ \AA}$, $D = 627(32) \text{ nm}^{\text{б}}$, $\varepsilon_s = 0.054(1) \%^{\text{б,в}}$, $r_{\text{MD}}^{[111]} = 0.84(1)$							
Атом	Вайкофф	x	y	z	p	q	$B_{\text{iso}}, \text{ \AA}^2$
Bi	96g	0.4791(6)	0.5169(4)	y	0.0902(4)	0.541(2)	1.59(9)
Na	96g	x_{Bi}	y_{Bi}	y_{Bi}	0.0064(26)	0.038(16)	$B_{\text{iso Bi}}$
W	16c	0	0	0	0.7787(42)	0.7787(42)	1.35(4)
Fe	16c	0	0	0	0.2213(42) ^г	0.2213(42)	$B_{\text{iso W}}$
O1	48f	0.3131(10)	1/8	1/8	1	1	0.2(4)
O2	32e	0.3468(37)	x_{O2}	x_{O2}	0.250(3) ^д	1.00(1)	2.7(2.1)
Образец 5.10							
Ритвельдовское уточнение: ^a $a = 10.40601(11) \text{ \AA}$, $D = 225(1) \text{ nm}^{\text{б}}$, $\varepsilon_s = 0.037(1) \%^{\text{б,в}}$, $r_{\text{MD}}^{[111]} = 0.79(1)$							
Атом	Вайкофф	x	y	z	p	q	$B_{\text{iso}}, \text{ \AA}^2$
Bi	96g	0.4736(5)	0.5112(5)	y	0.1126(5)	0.676(3)	2.50(8)
W	16c	0	0	0	0.6578(47)	0.6578(47)	1.51(5)
Fe	16c	0	0	0	0.3422(47) ^г	0.3422(47)	$B_{\text{iso W}}$
O1	48f	0.3127(12)	1/8	1/8	1	1	1.1(5)
O2	32e	0.3476(47)	x_{O2}	x_{O2}	0.250(3) ^д	1.00(1)	3.9(2.9)

^a все величины оцениваемого стандартного отклонения (e.s.d.), полученные в методе Ле Бойла, были скорректированы путём умножения на коэффициент $m_{\text{e.s.d}}$ [211], рассчитанный в программе RietESD [212]. Такая процедура корректировки величин e.s.d. требуется с той целью, чтобы нивелировать влияние серийных корреляций, понижающих величины e.s.d., выдаваемые программой TOPAS;

^б в уравнениях Шеррера и Вильсона-Стокса использовались коэффициенты $K_{\text{Scherrer}} = 0.94$ и $K_{\text{strain}} = 4$;

^в величина ε_s связана с величиной e_0 , получаемой в методе Ле Бойла в программе TOPAS, как $\varepsilon_s(\%) = 2 \cdot e_0 \cdot 100\%$ (см. [212] для подробностей).

^г рассчитано, как $p_{\text{Fe}} = 1 - p_{\text{W}}$;

^д рассчитано из принципа электронейтральности.

При сравнении параметров микроструктуры (средних размеров D кристаллитов и микродеформаций ε_s) и параметра a кубической элементарной ячейки фаз пирохлора, полученных на различных этапах обработки рентгеновских дифрактограмм (профильный анализ (Таблица 12), подгонка методом Ле Бойла (Таблица 14) и уточнение методом Ритвельда (Таблица 16)) можно отметить, что для всех образцов их значения сопоставимы друг с другом. Сравнение полученных в рамках модели 4 длин межатомных связей (Таблица 17) с литературными данными по другим висмутсодержащим пирохлорам [3, 30, 32-34, 40] показывает, что их величины

сопоставимы, что свидетельствует об адекватности значений атомных координат, полученных для позиций A и O2 (Таблица 16).

Таблица 17. Длины межатомных связей между катионами в расщеплённой позиции A 96g и атомами кислорода их первой координационной сферы (O1 48f и O2 32e (расщеплённая позиция)), а также между катионами в позиции B и атомами кислорода их первой координационной сферы (O1 48f), полученные при использовании модели 4 (A 96g и O2 32e) (Таблица 16). В случае образца 5.10 на позиции A локализуются только атомы Bi, а в случае всех остальных образцов в том числе и атомы Na. На позиции B в случае всех образцов локализуются атомы W и Fe.

Образец	5.12	5.7	5.14	5.15	5.10
A–O1, Å	2.5509(253)	2.4300(108)	2.3955(102)	2.3405(92)	2.3680(104)
	2.6186(296)×2	2.5477(121)×2	2.5240(113)×2	2.5373(84)×2	2.5338(107)×2
	2.8042(283)×2	2.8331(115)×2	2.8345(107)×2	2.8299(90)×2	2.8549(107)×2
	2.8660(245)	2.9347(109)	2.9439(104)	2.9947(90)	2.9938(108)
A–O2, Å	2.0446(435)	2.0159(290)	2.0021(330)	2.1520(402)	2.0703(513)
	2.0880(454)×2	2.0954(294)×2	2.0949(332)×2	2.0428(401)×2	2.1516(514)×2
	2.2084(443)×2	2.2077(291)×2	2.2089(331)×2	2.2624(400)×2	2.1753(514)×2
	2.2487(424)	2.2806(288)	2.2934(328)	2.1588(401)	2.2529(514)
	2.5441(447)	2.6034(292)	2.6314(331)	2.6938(401)	2.7418(514)
	2.6946(438)	2.7700(290)	2.8087(330)	2.8469(400)	2.7881(514)
B–O1, Å	1.9181(36)×6	1.9327(30)×6	1.9404(32)×6	1.9462(35)×6	1.9518(43)×6

Таблица 18. Химические составы фаз пироклора в виде отношений суммарных коэффициентов заполнения атомами позиций (q), полученных при использовании модели 4 (A 96g и O2 32e), а также в виде формульных единиц, рассчитанных по этим суммарным коэффициентам заполнения (Таблица 16).

Образец	Формульная единица	q_{Bi}/q_W	q_{Fe}/q_W	q_{Bi}/q_{Fe}	q_{Na}/q_W
5.12	$Bi_{0.716(4)}Na_{0.242(38)}\square_{1.043(38)}Fe_{0.131(9)}W_{1.869(9)}O_{7.0(2)}$	0.383(3)	0.070(5)	5.47(38)	0.13(2)
5.7	$Bi_{0.830(4)}Na_{0.204(32)}\square_{0.966(32)}Fe_{0.232(7)}W_{1.768(7)}O_{7.0(1)}$	0.469(3)	0.131(4)	3.58(10)	0.12(2)
5.14	$Bi_{0.892(4)}Na_{0.142(30)}\square_{0.966(30)}Fe_{0.274(7)}W_{1.726(7)}O_{7.0(1)}$	0.517(3)	0.159(4)	3.26(8)	0.08(2)
5.15	$Bi_{1.082(4)}Na_{0.076(32)}\square_{0.842(20)}Fe_{0.443(8)}W_{1.557(8)}O_{7.0(1)}$	0.695(4)	0.284(5)	2.45(2)	0.05(2)
5.10	$Bi_{1.352(6)}\square_{0.648(6)}Fe_{0.684(9)}W_{1.316(9)}O_{7.0(1)}$	1.027(8)	0.520(8)	1.98(3)	-

Следует отметить, что полученные в результате Ритвельдовского уточнения химические составы соединений со структурой пироклора (Таблица 18) в целом коррелируют с валовыми химическими составами соответствующих однофазных образцов (Таблица 11), 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.

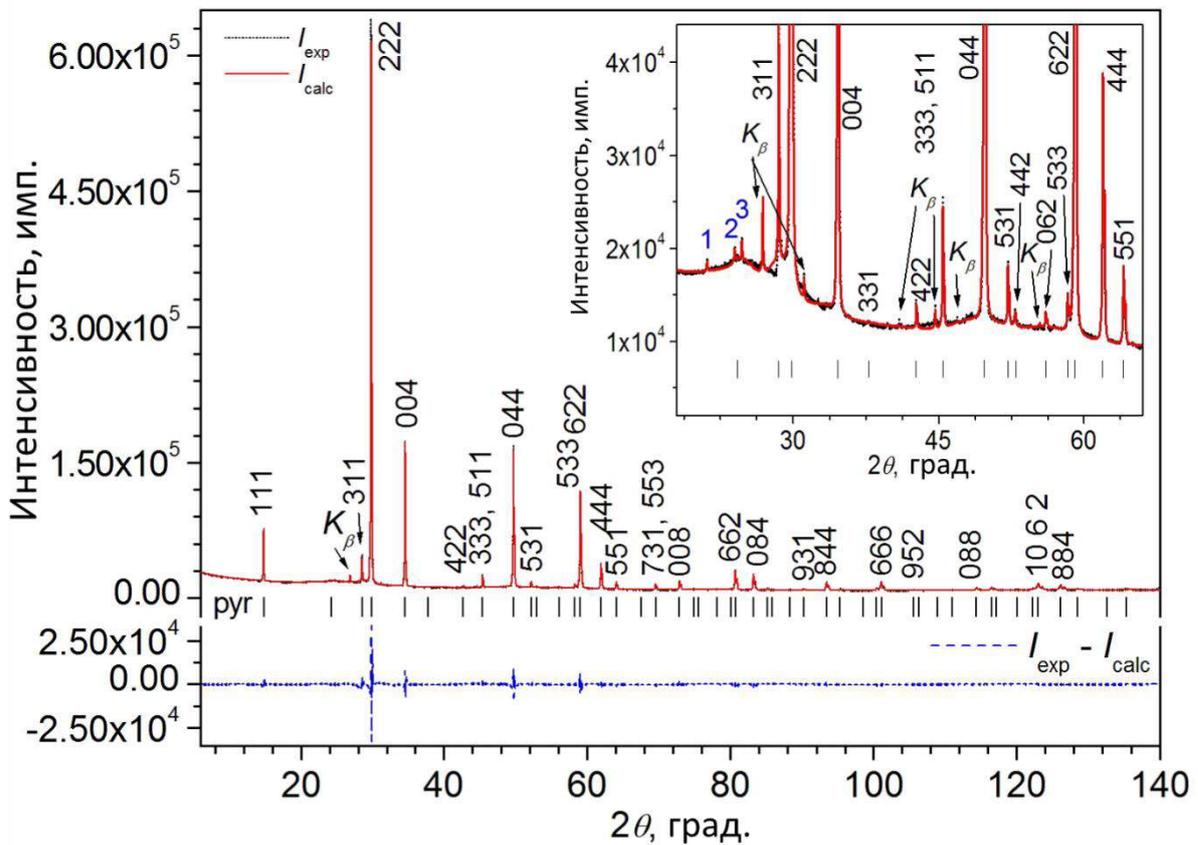


Рисунок 42. Финальные графические результаты Ритвельдовской подгонки симулированной дифрактограммы к экспериментальной (Cu- K_α излучение) методом Ритвельда для образца 5.15. На рисунке индексами Миллера (hkl) обозначены избранные рефлексы фазы пирохлора. На вставке к рисунку показана дифрактограмма в диапазоне $2\theta = 18^\circ - 66^\circ$ в увеличенном масштабе (цифрами 1, 2, 3 обозначены три неидентифицированных рефлекса очень малой интенсивности).

3.3. Концентрационная область устойчивости соединений со структурой пирохлора в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ при $T = 200^\circ\text{C}$

Концентрационная область устойчивости соединений со структурой пирохлора 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 5.19, 5.23, 5.27 – 5.31, 5.35 – 5.40, 5.43 – 5.45 и 5.49 серии V, отличающихся

валовым химическим составом и содержащих, кроме фазы пирохлора, заметные количества фазы Bi_2WO_6 .

Химический состав образцов серии V (5.19, 5.23, 5.27 – 5.31, 5.35 – 5.40, 5.43 – 5.45, 5.49)

Валовый химический состав образцов 5.19, 5.23, 5.27 – 5.31, 5.35 – 5.40, 5.43 – 5.45 и 5.49 серии V представлен в Таблице 19.

Таблица 19. Валовый химический состав образцов 5.19, 5.23, 5.27 – 5.31, 5.35 – 5.40, 5.43 – 5.45 и 5.49 серии V, в отн. ат. ед., по данным рентгеноспектрального микроанализа.

Образец	Bi/W	Fe/W	Bi/Fe
5.19	0.57	0.20	2.90
5.23	1.07	0.57	1.86
5.27	0.78	0.14	5.67
5.28	0.64	0.20	3.26
5.29	0.63	0.25	2.51
5.30	0.76	0.37	2.08
5.31	0.97	0.51	1.92
5.35	0.87	0.05	16.47
5.36	0.78	0.12	6.36
5.37	0.72	0.18	3.97
5.38	0.76	0.26	2.91
5.39	1.00	0.44	2.25
5.40	1.28	0.53	2.41
5.43	0.77	0.12	6.68
5.44	0.80	0.19	4.15
5.45	0.90	0.29	3.10
5.49	0.85	0.20	4.34

Валовые химические составы образцов 5.19, 5.23, 5.27 – 5.31, 5.35 – 5.40, 5.43 – 5.45 и 5.49 серии V удовлетворительно соответствуют номинальным составам, что обеспечивается правильно подобранными условиями синтеза, главным образом, значением pH суспензии аморфного предшественника. Отметим, что, как и в случае образцов 5.12, 5.7, 5.14 и 5.15, в некоторых других образцах серии V, валовый состав которых обеднён по оксиду висмута, фиксируются примесные количества натрия (нецелевого компонента). При этом, рассматривая все представленные образцы серии V, можно отметить тенденцию в том, что с увеличением количества оксида вольфрама (VI) в валовом составе образцов, происходящем одновременно с уменьшением количества оксида висмута (III) и оксида железа (III), количество натрия в валовом составе образцов увеличивается. По всей видимости, уменьшение количества висмута в подрешётке A_2O фаз пирохлора способствует локализации в позиции A всё больших количеств

катионов Na^+ , хотя не исключено нахождение некоторых количеств натрия и в рентгеноаморфной фазе, в то время как его нахождение в составе фазы Bi_2WO_6 маловероятно.

Таким образом, представленные в Таблице 19 валовые составы синтезированных образцов серии V охватывают широкую область составов вблизи области устойчивости соединений со структурой пирохлора.

Фазовый состав образцов серии V (5.19, 5.23, 5.27 – 5.31, 5.35 – 5.40, 5.43 – 5.45, 5.49)

Рентгеновские дифрактограммы образцов 5.19, 5.23, 5.27 – 5.31, 5.35 – 5.40, 5.43 – 5.45 и 5.49 серии V представлены на Рисунках 43 – 45.

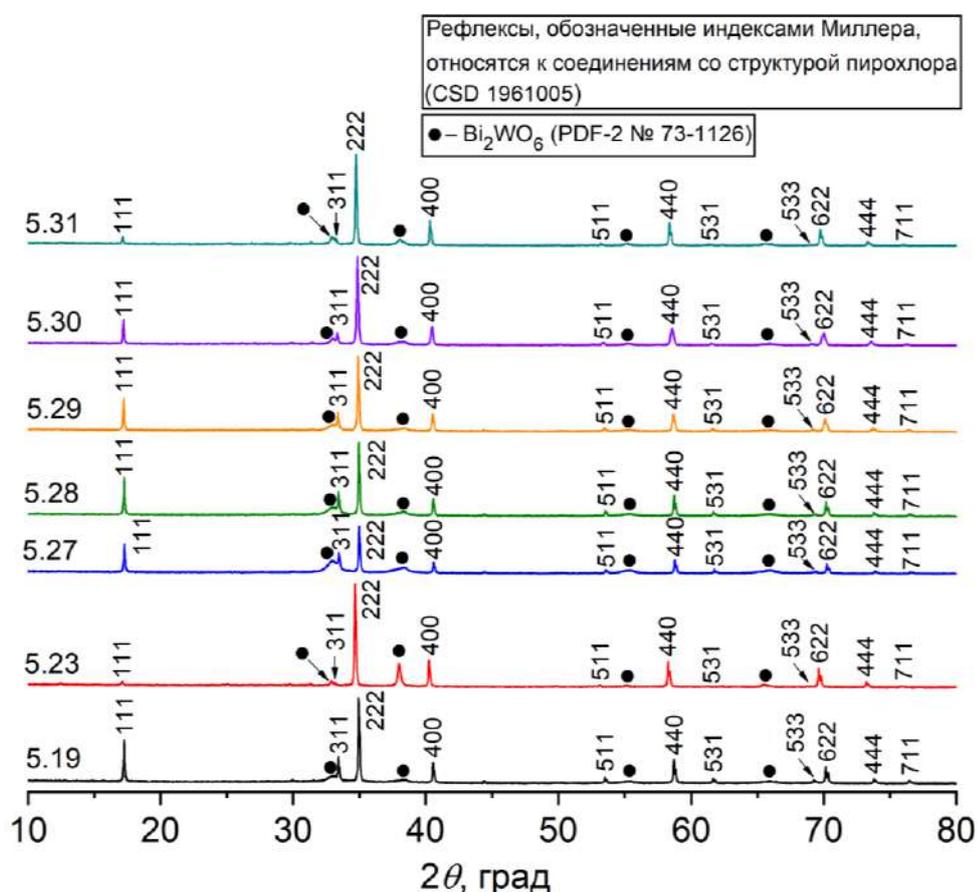


Рисунок 43. Рентгеновские дифрактограммы ($\text{Co-K}\alpha$ излучение) образцов 5.19, 5.23 и 5.27 – 5.31 серии V, отличающихся химическим составом и содержащих, кроме фазы пирохлора (избранные рефлексы отмечены индексами Миллера), заметные количества фазы Bi_2WO_6 (PDF-2 № 73-1126).

Во всех образцах наблюдаются интенсивные рефлексы фазы пирохлора (CSD 1961005), а также некоторые рефлексы ещё одной кристаллической фазы – Bi_2WO_6 (PDF-2 № 73-1126), интенсивность которых по отношению к рефлексам фазы пирохлора меняется в зависимости от валового химического состава образцов, однако, во всех случаях существенно превосходит

таковую, наблюдаемую для образца 5.12 (Рисунок 36). Кроме того, как и в случае образцов 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10, на дифрактограммах всех других образцов серии V наблюдаются два едва заметных аморфных гало с центрами на $\sim 31.5^\circ$ и 61.5° (Co- K_α излучение).

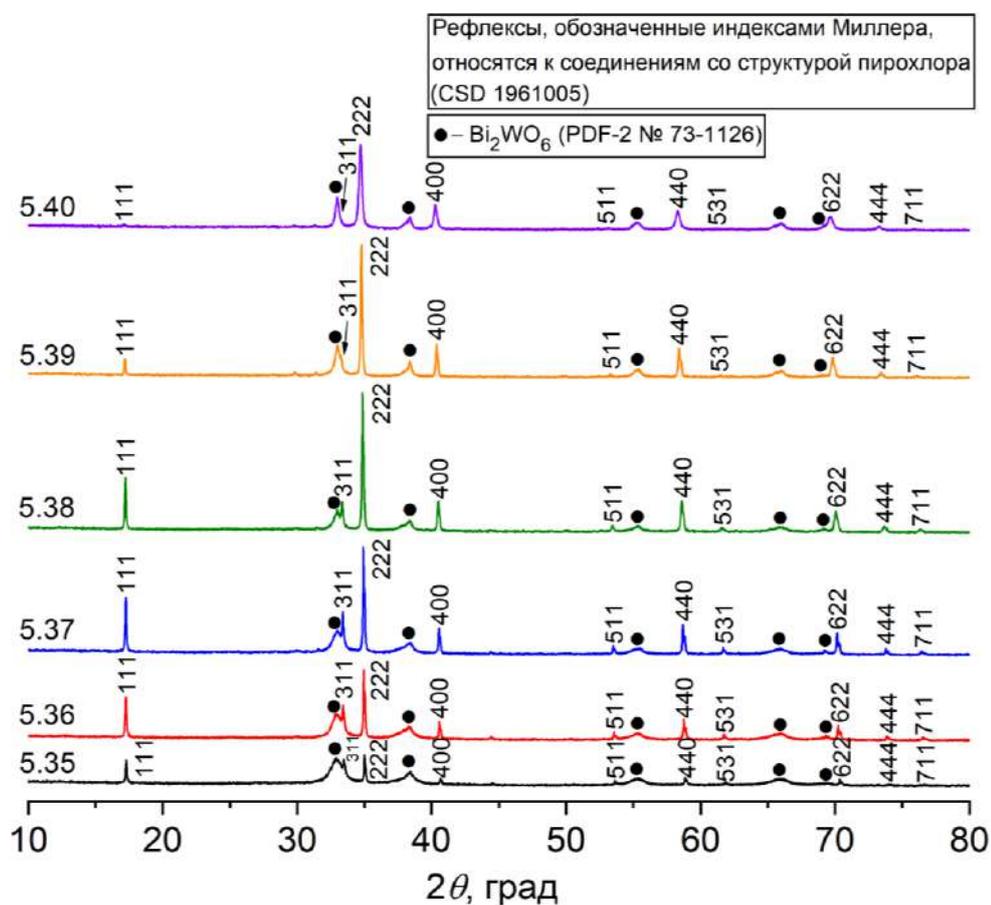


Рисунок 44. Рентгеновские дифрактограммы (Co- K_α излучение) образцов 5.35 – 5.40 серии V, отличающихся химическим составом и содержащих, кроме фазы пирохлора (избранные рефлексы отмечены индексами Миллера), заметные количества фазы Bi_2WO_6 (PDF-2 № 73-1126).

Морфология частиц соединений со структурой пирохлора в образцах серии V (5.19, 5.23, 5.27 – 5.31, 5.35 – 5.40, 5.43 – 5.45, 5.49)

Микрофотографии образцов 5.43 и 5.40 серии V представлены на Рисунке 46. Во всех полученных образцах соединения со структурой пирохлора формируются в виде субмикронных частиц, преимущественно имеющих чёткий октаэдрический габитус, либо же их форма напоминает плохо огранённый октаэдр и является условно сферической. Кроме частиц фазы пирохлора во всех образцах наблюдаются частицы фазы Bi_2WO_6 , которые в некоторых образцах имеют форму дисков и не срастаются (Рисунок 46 а, б), либо, в иных случаях, представляют собой цветок-подобные агрегаты, состоящие из сросшихся пластин (Рисунок 46 в, г). Поскольку морфологические мотивы частиц фазы пирохлора и фазы Bi_2WO_6 существенно отличаются,

имеется возможность исследовать состав частиц фазы пирохлора методом локального РСМА по отдельным частицам и их скоплениям.

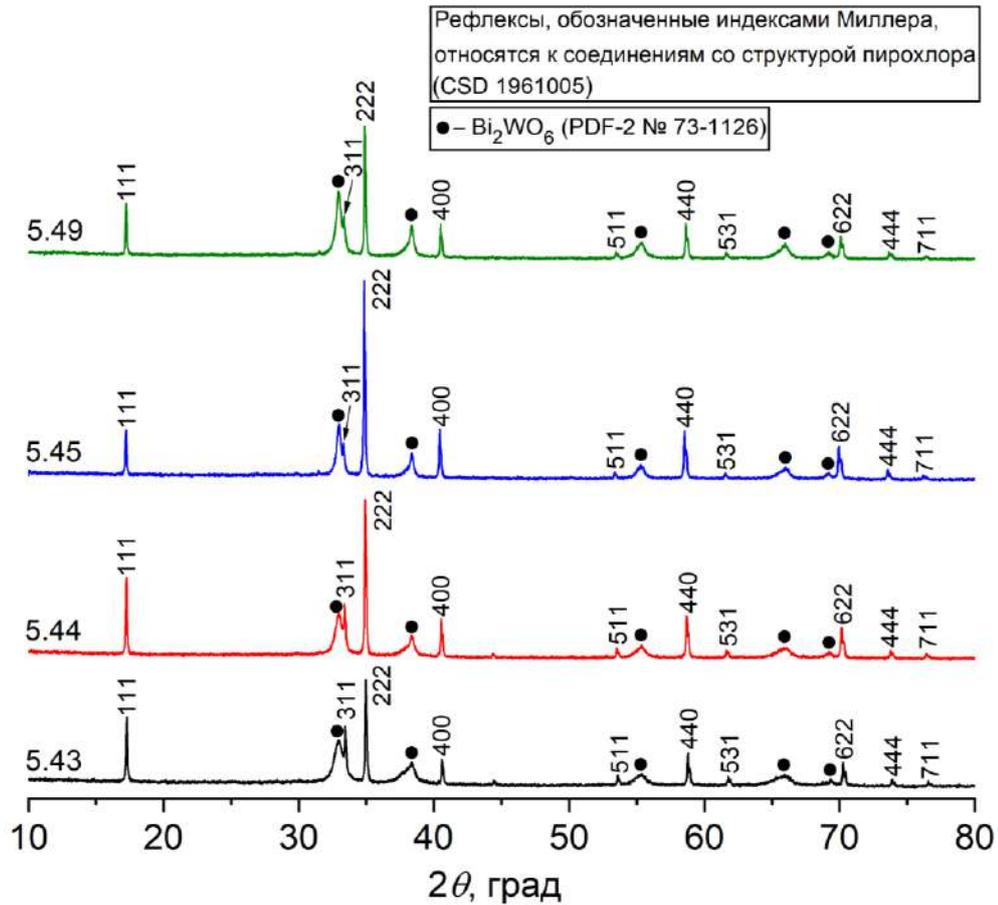


Рисунок 45. Рентгеновские дифрактограммы (Co-K α излучение) образцов 5.43 – 5.45 и 5.49 серии V, отличающихся химическим составом и содержащих, кроме фазы пирохлора (избранные рефлексы отмечены индексами Миллера), заметные количества фазы Bi₂WO₆ (PDF-2 № 73-1126).

Состав соединений со структурой пирохлора по данным локального (по частицам и их скоплениям) рентгеноспектрального микроанализа в образцах серии V (5.19, 5.23, 5.27 – 5.31, 5.35 – 5.40, 5.43 – 5.45, 5.49)

Метод локального РСМА по частицам и их скоплениям применялся для приблизительной (из-за ограниченной точности метода, которая дополнительно снижается по причине существенного уменьшения статистики) оценки химического состава соединений со структурой пирохлора в образцах серии V. Отметим, что в случае образцов 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10, в составе которых обнаружены лишь примесные количества посторонних фаз (см. Раздел 3.2), было установлено, что химический состав частиц фазы пирохлора в пределах погрешности совпадает с валовым химическим составом соответствующего образца. Для образцов 5.19, 5.23, 5.27 – 5.31, 5.35 – 5.40, 5.43 – 5.45 и 5.49, в которых, помимо фазы пирохлора, присутствуют

также заметные количества фазы Bi_2WO_6 , состав частиц фазы пирохлора отличается от валового химического состава соответствующего образца тем больше, чем больше в образце содержание фазы Bi_2WO_6 . Отметим также, что количества натрия, обнаруженные в валовом составе некоторых образцов, в целом совпадают с его количествами, обнаруженными в составе частиц фазы пирохлора в соответствующих образцах, что, опять же, свидетельствует о вхождении натрия в структуру фаз пирохлора, но не исключает нахождение некоторых его количеств в составе рентгеноаморфной фазы.

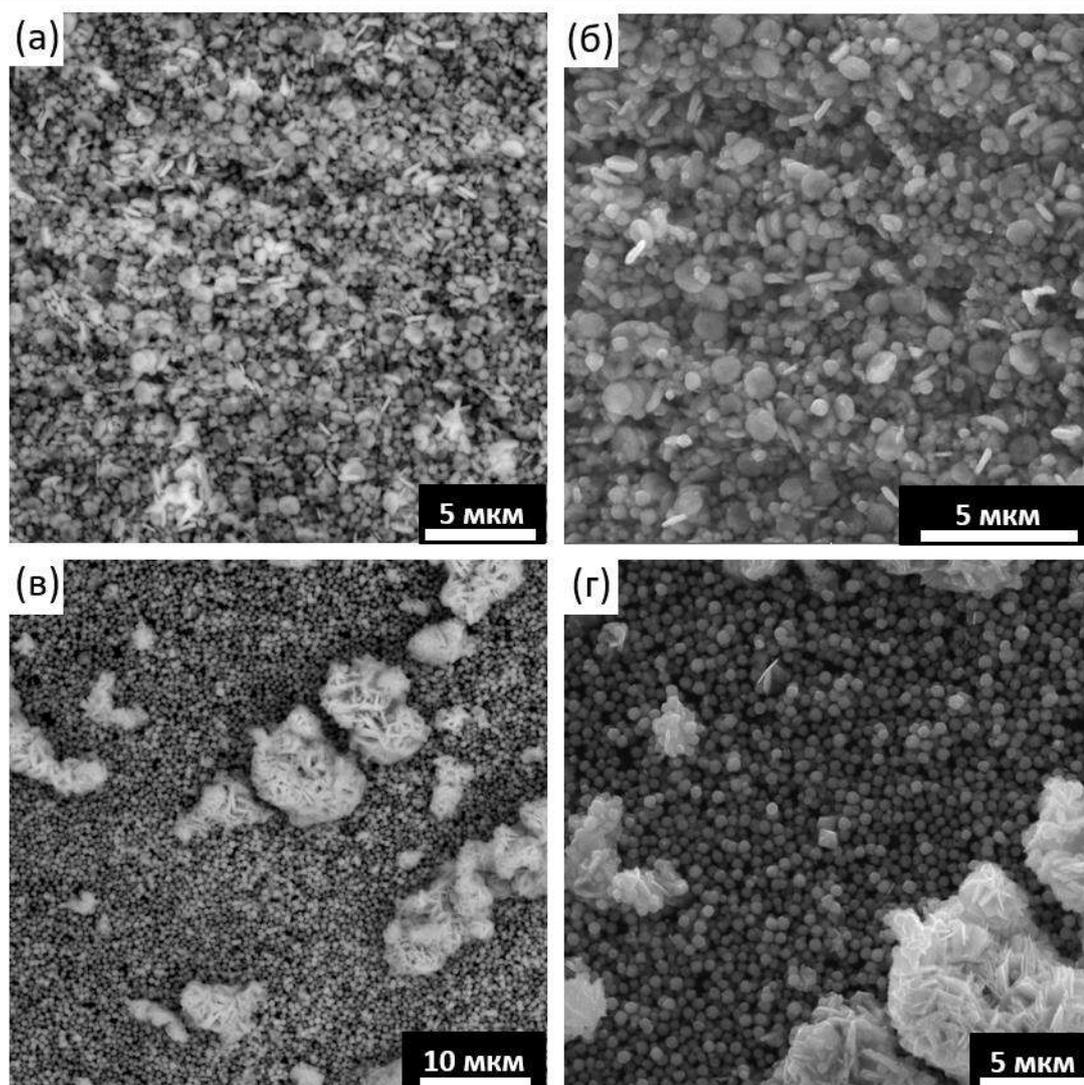


Рисунок 46. Микрофотографии образцов 5.43 и 5.40 серии V, отличающихся химическим составом и содержащих, кроме фазы пирохлора, фазу Bi_2WO_6 (а (режим фазового контраста), б – образец 5.43; в (режим фазового контраста), г – образец 5.40).

При обсуждении результатов исследования валового химического состава образцов серии V было отмечено, что натрий является допирующим элементом, поэтому его присутствием в тех образцах, в которых он обнаруживается, можно пренебречь, и валовые составы образцов, так же

как и приблизительные составы фаз пирохлора, определённые методом локального РСМА по отдельным частицам и их скоплениям, можно изображать не в концентрационном тетраэдре системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$, а как проекцию на его трехкомпонентную грань $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$, то есть, на концентрационном треугольнике (Рисунок 47). Важно отметить, что определённые таким образом составы соединений со структурой пирохлора нельзя рассматривать в качестве действительных и изображать на фазовой диаграмме, поскольку «прямое» определение химического состава соединений со структурой пирохлора с помощью РСМА, выполненного, в том числе, по отдельным частицам и их скоплениям, не является прецизионным.

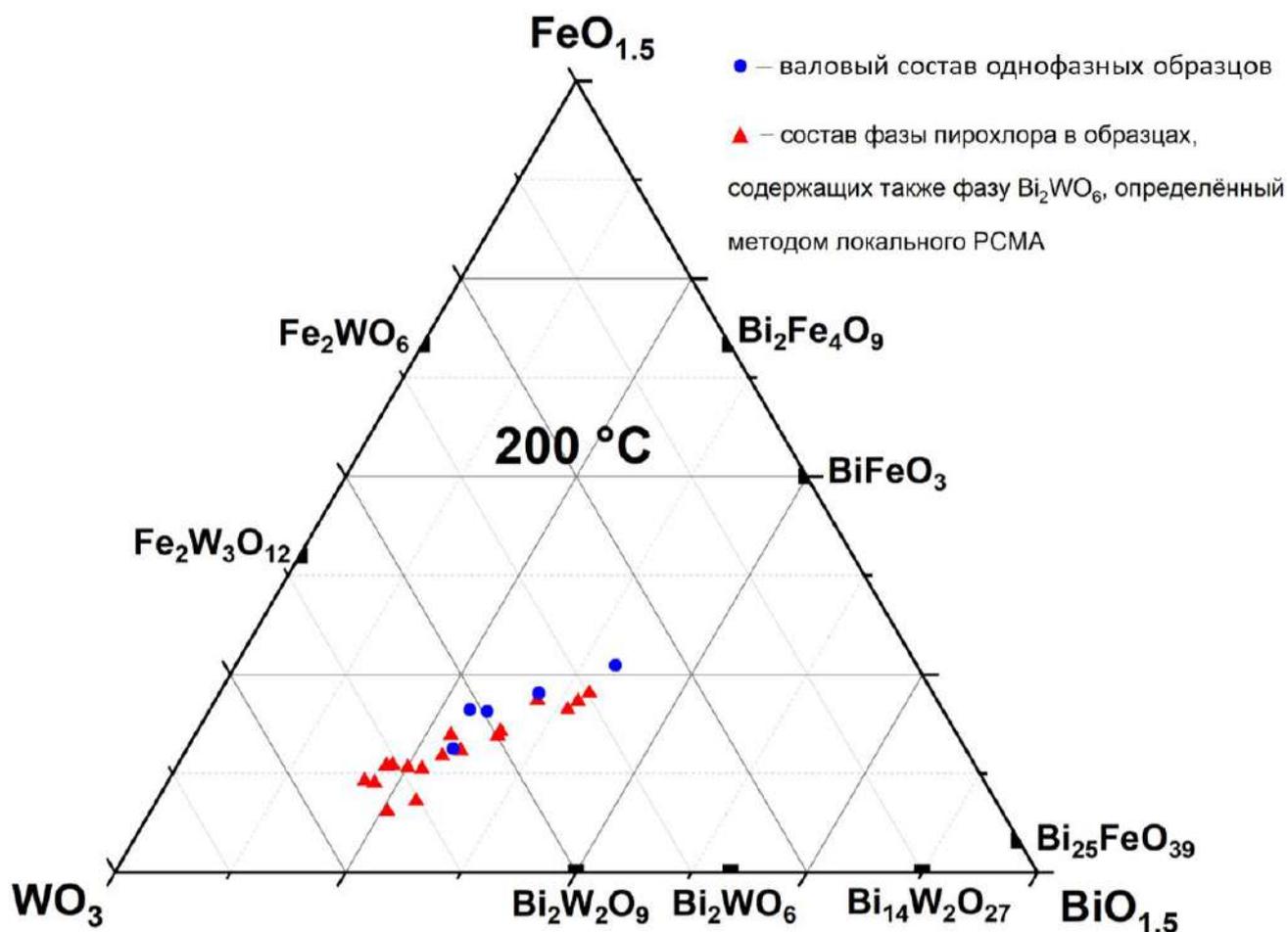


Рисунок 47. Отображение составов соединений со структурой пирохлора, определённых методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), на концентрационном треугольнике системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$. Образцы 5.12, 5.7, 5.14, 5.15, 5.10: синие круги (валовый состав однофазных образцов); образцы 5.19, 5.23, 5.27 – 5.31, 5.35 – 5.40, 5.43 – 5.45, 5.49: красные треугольники (состав частиц фазы пирохлора в образцах, содержащих также заметные количества фазы Bi_2WO_6)).

Состав соединений со структурой пирохлора на границе области устойчивости по данным рентгеноструктурных исследований (образцы серии V)

Отметим, что, строго говоря, во всех образцах серии V, помимо фазы пирохлора, обнаруживаются посторонние кристаллические фазы, количества которых варьируются от примесных (образцы 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10) до сопоставимых с количеством фазы пирохлора (образцы 5.19, 5.23, 5.27 – 5.31, 5.35 – 5.40, 5.43 – 5.45, 5.49). По этой причине состав соединений со структурой пирохлора во всех образцах серии V будет, на самом деле, соответствовать границе области устойчивости структурного типа пирохлора. В случае образцов 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10 этот состав был определён в результате прецизионного Ритвельдовского уточнения (см. раздел 3.2.2). Однако, в случае других образцов этой серии, содержащих, наряду с фазой пирохлора, значительные количества фазы Bi_2WO_6 , процедура прецизионного Ритвельдовского уточнения существенно усложняется, поскольку некоторые рефлексы этой фазы перенакладываются с рефлексами фазы пирохлора. Даже при наличии едва различимых количеств фазы Bi_2WO_6 в образце 5.12, трудоёмкость процесса прецизионного уточнения состава сосуществующей с ней фазы пирохлора существенно возросла, поскольку все структурные и неструктурные параметры посторонней фазы также нужно уточнять. По этой причине, чтобы упростить задачу обработки большого массива образцов, был предложен оригинальный способ приблизительной оценки состава фазы пирохлора в образцах, содержащих значительные количества фазы Bi_2WO_6 , на основании рентгендифракционных данных при опоре на данные образцов 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10, полученные прецизионным Ритвельдовским уточнением.

Разработанный подход базируется на наблюдении, что абсолютные интенсивности рефлексов 111 (I_{\max}^{111}) и 222 (I_{\max}^{222}) соединений со структурой пирохлора, 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 ($I_{\max}^{111}/I_{\max}^{222}$) уменьшается. Обнаруженная закономерность была использована для построения, назовём их, калибровочных кривых (по данным образцов 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10, Таблица 18), описывающих зависимость количества висмута на формульную единицу (z) соединений от соотношения $I_{\max}^{111}/I_{\max}^{222}$ (Рисунок 48 а) и зависимость количества вольфрама на формульную единицу (y) соединений от соотношения $I_{\max}^{111}/I_{\max}^{222}$ (Рисунок 48 б). Полученные калибровочные кривые применялись для определения химического состава соединений со структурой пирохлора в образцах, содержащих значительные количества фазы Bi_2WO_6 (все остальные представленные образцы серии V), следующим образом: по калибровочной кривой, представленной на Рисунке 48 а, определялось

количество висмута на формульную единицу (z), в то время как по калибровочной кривой, представленной на Рисунке 48 б, определялось количество вольфрама на формульную единицу (y). 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 $2-y$, где y – количество вольфрама на формульную единицу.

Установленные таким способом концентрационные границы области устойчивости соединений переменного состава $(\text{Bi}_z\text{W}_{2-z})(\text{Fe}_{2-y}\text{W}_y)\text{O}_6\text{O}'_\delta$ со структурой пирохлора при $T = 200$ °C и $P \sim 7$ МПа 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 49), поскольку содержание железа на формульную единицу строго определяется по выражению $2-y$ (см. общую формулу соединений) и не является независимым. Ранее было отмечено, что присутствие незначительных количеств железа в позиции A не исключается, поскольку наличие у атомов висмута неподелённой электронной пары ($6s^2$) делает возможным реализацию на локальном уровне способствующих этому «стереохимических» условий [5-7]. По этой причине, по всей видимости, вытянутая в линию область устойчивости соединений со структурой пирохлора является приближённым случаем и в действительности может иметь некоторую ширину в перпендикулярном направлении, которая будет определяться количеством локализованного в позиции A железа.

На рисунке 50 представлена зависимость параметра a кубической элементарной ячейки соединений со структурой пирохлора от состава соединений, выраженного в виде количества висмута на формульную единицу (z). Представленные в широком диапазоне составов данные позволяют заключить, что параметр a элементарной ячейки практически линейно возрастает при увеличении количества висмута на формульную единицу (z). По всей видимости, именно этот фактор (z), среди прочих, ключевым образом влияет на увеличение параметра a элементарной ячейки при изменении состава соединений, поскольку, очевидно, наибольшие изменения размеров элементарной ячейки стоит ожидать при изоморфном замещении катион/вакансия, что в случае полученных пирохлоров дополняется ещё и тем, что атомы висмута имеют наибольший среди нерадиоактивных элементов радиус. Однако, следует отметить, что представленная зависимость ($a = f(z)$) на самом деле описывается двумя прямолинейными участками, отличающимися тангенсом угла наклона, что указывает на некоторое влияние и других структурных факторов на параметр a элементарной ячейки (Рисунок 50). Такими структурными факторами, влияние которых на параметр a не столь заметно, могут являться изоморфное замещение W^{6+} на Fe^{3+} (и наоборот), сопутствующее заселению вакансий в позиции A (\square)

катионами Bi^{3+} , и наличие примеси натрия в подрешётке A_2O , количество которого варьируется при изменении соотношения основных компонентов.

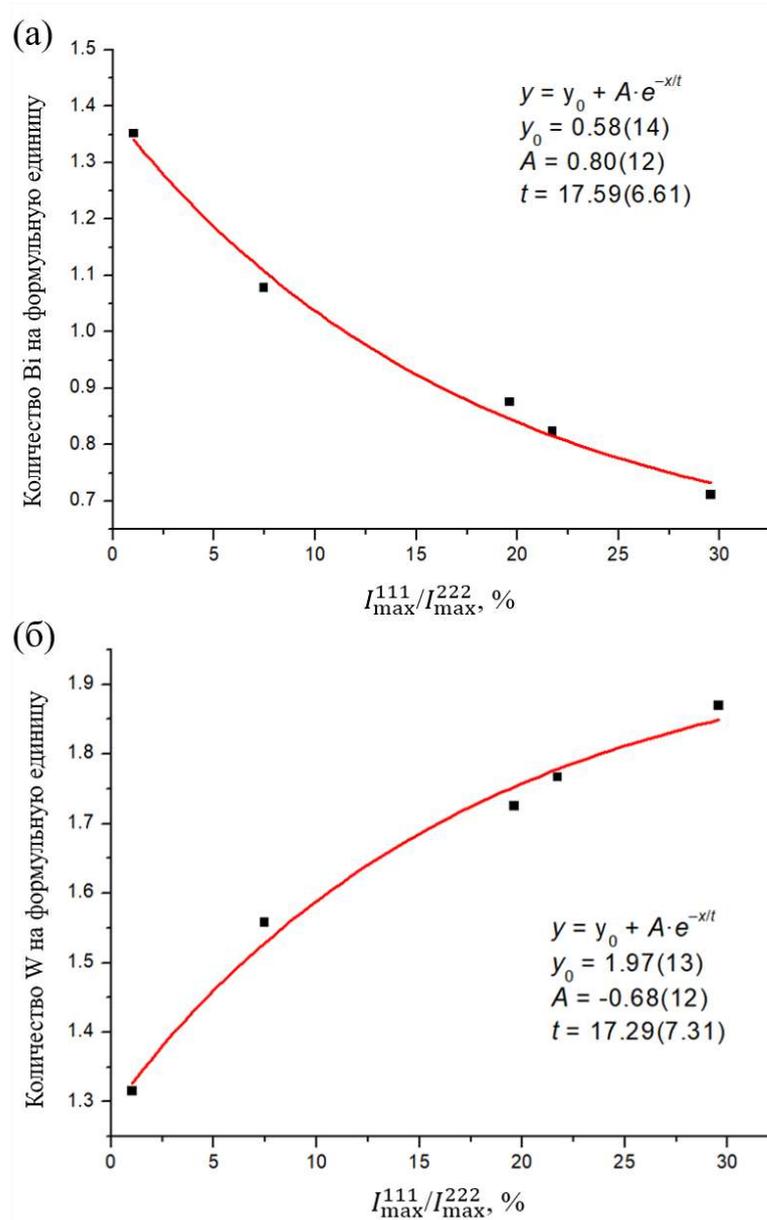


Рисунок 48. Калибровочные кривые, отражающие зависимости (а) количества висмута (z) и (б) количества вольфрама (y) на формульную единицу соединений со структурой пирохлора $(\text{Bi}_z\text{□}_{2-z})(\text{Fe}_{2-y}\text{W}_y)\text{O}_6\text{O}'_\delta$ от соотношения $I_{\max}^{111}/I_{\max}^{222}$ (по данным образцов 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10, Таблица 18).

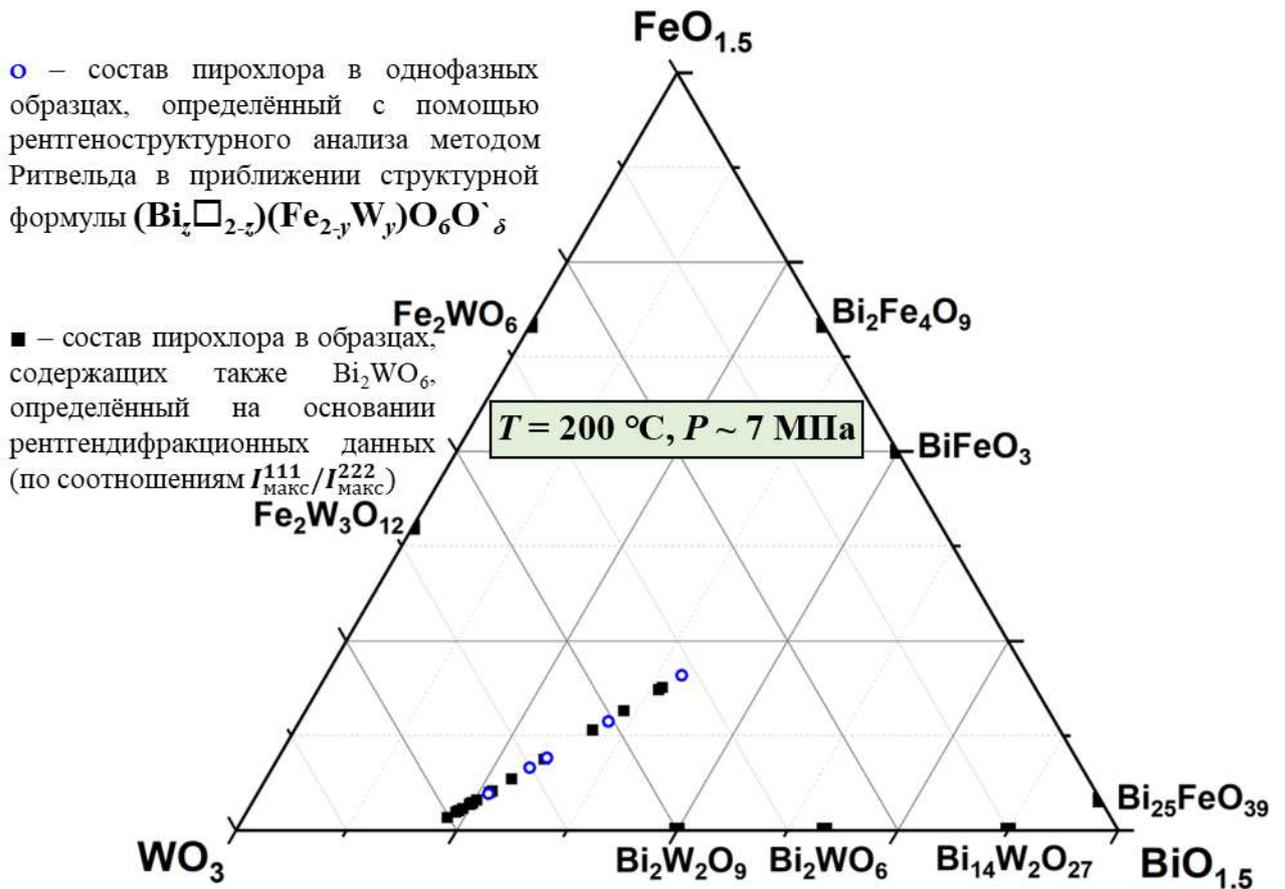


Рисунок 49. Концентрационная область устойчивости соединений переменного состава со структурой пирохлора на фазовой диаграмме системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$. Состав соединений со структурой пирохлора в однофазных образцах 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10 определён в результате прецизионного уточнения методом Ритвельда (обозначен синими пустыми кружками). Состав соединений со структурой пирохлора в образцах, содержащих значительные количества фазы Bi_2WO_6 (все остальные представленные образцы серии V), определён по калибровочным кривым (обозначен малыми чёрными закрашенными квадратами). На бинарных системах представлены составы других соединений, информация о существовании которых обнаруживается в литературе (обозначены большими чёрными закрашенными квадратами).

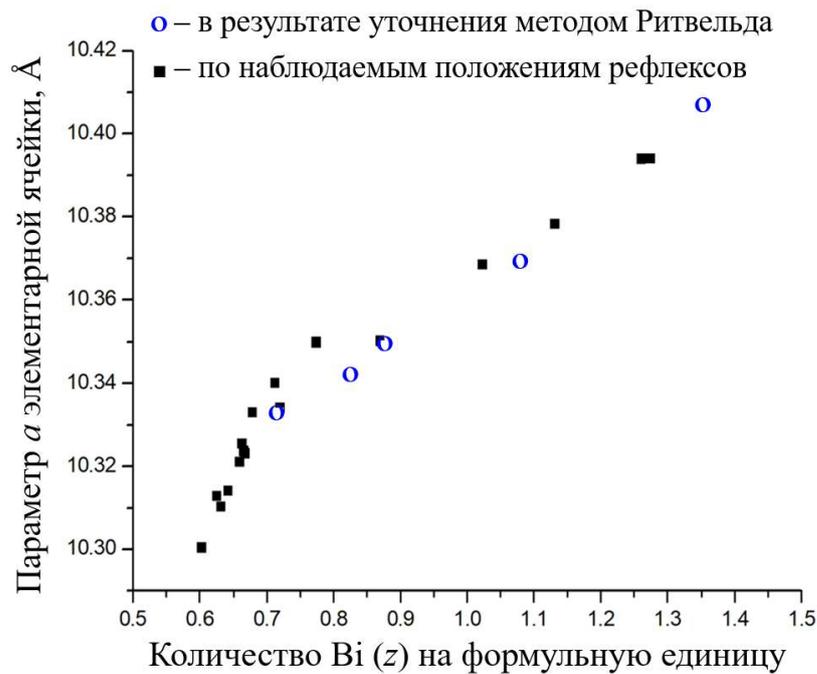


Рисунок 50. Зависимость параметра a кубической элементарной ячейки соединений со структурой пирохлора от количества висмута на формульную единицу (z) соединений (общая формула – $(\text{Bi}_z\text{□}_{2-z})(\text{Fe}_{2-y}\text{W}_y)\text{O}_6\text{O}^{\delta}$).

3.4. Термическая устойчивость соединений со структурой пирохлора в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$

Термическая устойчивость соединений со структурой пирохлора была исследована на примере образца 5.10, в составе которого обнаружены лишь примесные количества посторонних фаз (образец можно в некотором приближении рассматривать как однофазный) (см. Раздел 3.2), и не обнаружен натрий (нецелевой компонент), в двух кинетических режимах: (1) в неравновесном (высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия (Рисунок 51) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)/термогравиметрия (ТГ) (Рисунок 52)) и (2) в квазиравновесном (отжиг-закалка (Рисунок 53)).

Данные высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии образца 5.10 (Рисунок 51) свидетельствуют о том, что вплоть до температуры 545 °С в образце не происходит фазовых превращений. Начиная с температуры 585 °С на дифрактограммах фиксируется появление рефлексов, принадлежащих соединению Bi_2WO_6 (PDF-2 No. 73-1126). При дальнейшем повышении температуры до 765 °С интенсивность рефлексов фазы Bi_2WO_6 постоянно возрастает, однако, преобладающей фазой остаётся соединение со структурой пирохлора.

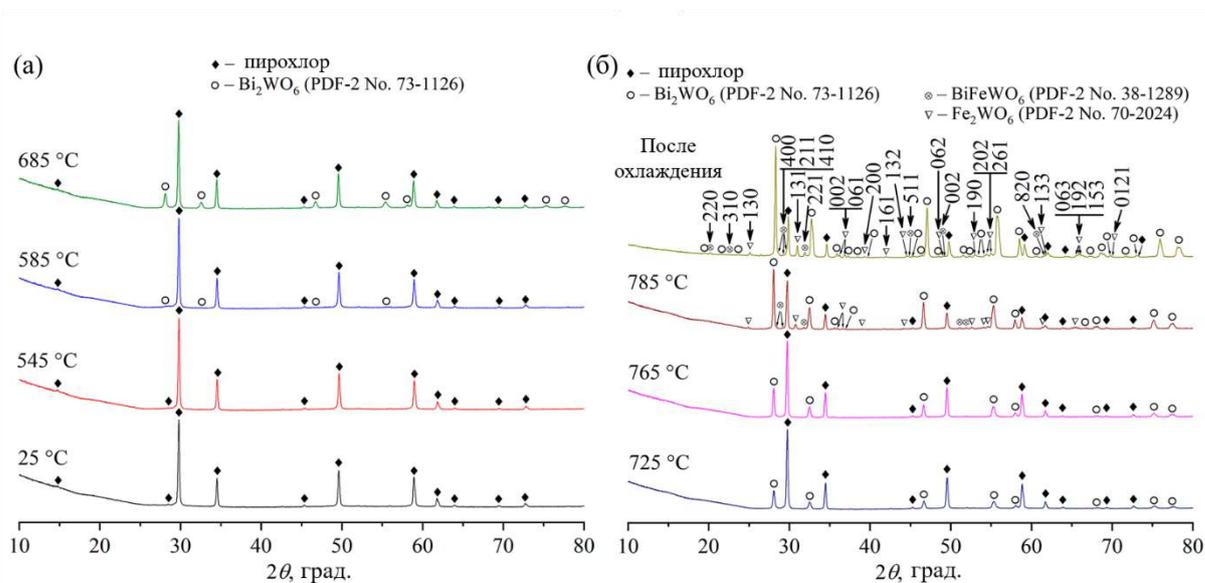


Рисунок 51. Порошковые рентгеновские дифрактограммы (Cu- $K\alpha$ излучение) образца 5.10, измеренные *in situ* при различных температурах нагрева: (а) от 25 °С до 685 °С; (б) от 725 °С до 785 °С.

Параметр элементарной ячейки фазы пирохлора в температурном диапазоне 585–765 °С увеличивается, однако, его изменение при повышении температуры обусловлено не только термическим расширением, но и изменением состава соединения в процессе его постепенного разложения. При температуре 785 °С на дифрактограмме фиксируются качественные и существенные количественные изменения: появляются рефлексы ещё двух фаз – Fe_2WO_6 (PDF No. 70-2024) и BiFeWO_6 (PDF No. 38-1289), а также резко уменьшается количество фазы пирохлора относительно фазы Bi_2WO_6 . На дифрактограмме образца, полученной после его охлаждения от 785 °С до комнатной температуры в режиме естественного охлаждения (40–50 мин), не наблюдается качественных изменений, однако, хорошо заметно дальнейшее уменьшение количества фазы пирохлора на фоне сосуществующих с ней фаз Bi_2WO_6 , Fe_2WO_6 и BiFeWO_6 . Таким образом, согласно представленным результатам высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии образца 5.10, в диапазоне температур 585–765 °С изменяется равновесный состав фазы пирохлора, чему соответствует её непрерывное разложение с образованием фазы Bi_2WO_6 при увеличении температуры, в то время как при температуре 785 °С наблюдаются признаки протекания процесса полного распада фазы пирохлора состава, соответствующего вершине температурной области устойчивости этой фазы.

Здесь отметим, что термическая устойчивость фазы пирохлора, как и любых других соединений, определяется её термодинамикой, в то время как скорость процесса твердофазного разложения, термодинамически возможного с определённой температуры (для твердофазных

процессов эта температура слабо зависит от давления), будет, главным образом, определяться скоростью ионной диффузии. Такая диффузия, в отличие от, например, атомной диффузии в металлах, затруднена из-за наличия у каждого катиона кислородного полиэдра, что обуславливает диффузию не отдельных атомов, а групп атомов (если речь идёт не о превращениях «мартенситного» типа). По всей видимости, именно такого рода кинетические затруднения имеют место в процессе разложения исследуемой фазы пирохлора, свидетельством чему является дальнейшее уменьшение её доли при охлаждении образца. Последнее означает, что температура полного распада фазы пирохлора на самом деле ниже, чем $785\text{ }^{\circ}\text{C}$, и после начала охлаждения от $785\text{ }^{\circ}\text{C}$ распад фазы продолжается до достижения температуры, соответствующей вершине её области устойчивости. Таким образом, стоит ожидать, что установленные выше по данным высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии границы температурных диапазонов, в которых протекают процессы разложения фазы пирохлора, сдвинуты в сторону больших температур относительно их фактических, т.е. термодинамически обусловленных, значений. Установить эти границы с меньшей ошибкой, очевидно, можно при переходе в режим нагрева, близкий к равновесному, например, в режим «отжиг-закалка».

Данные ДСК/ТГ образца 5.10 представлены на Рисунке 52. На начальной стадии нагревания в интервале от $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ на кривой ДСК наблюдается слабый эндотермический эффект с максимумом при $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, чему на кривой ТГ соответствует заметная ступень потерь 1.37% массы. При дальнейшем нагревании потеря массы наблюдается вплоть до температуры $580\text{ }^{\circ}\text{C}$, однако, в интервале $230\text{--}580\text{ }^{\circ}\text{C}$ она протекает более медленно и составляет только 0.47% . По всей видимости, потеря массы на этом этапе нагрева обусловлена дальнейшим выделением воды, но не исключено и разложение примесных карбонатов, образовавшихся в условиях гидротермального синтеза. Далее, при нагревании до температуры $815\text{ }^{\circ}\text{C}$, масса образца практически не изменяется. На кривой ДСК в интервале от $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $795\text{ }^{\circ}\text{C}$ различить тепловые эффекты не представляется возможным ввиду их малой интенсивности. Согласно данным высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии, в диапазоне температур $585\text{--}785\text{ }^{\circ}\text{C}$ протекают реакции разложения фазы пирохлора, которые, как и большинство твердофазных реакций, кинетически затруднены и имеют небольшие величины тепловых эффектов, что значительно затрудняет их обнаружение на кривой ДСК. Кроме того, следует учитывать, что тепловой эффект, соответствующий процессу постепенного разложения фазы пирохлора с образованием фазы V_2WO_6 («первый» этап разложения), очевидно, будет «размазан» по широкому температурному диапазону, что, в итоге, дополнительно затрудняет его обнаружение. Отметим, что в интервале от $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $795\text{ }^{\circ}\text{C}$ в том числе не обнаруживается присутствия экзотермических тепловых эффектов, обычно сопровождающих процессы кристаллизации

аморфной фазы при нагревании, что свидетельствует о её присутствии в образце лишь в незначительных количествах. В интервале температур 795–900 °С наблюдаются три идущих друг за другом эндотермических тепловых эффекта, которые можно связать с плавлением образовавшихся при разложении фаз.

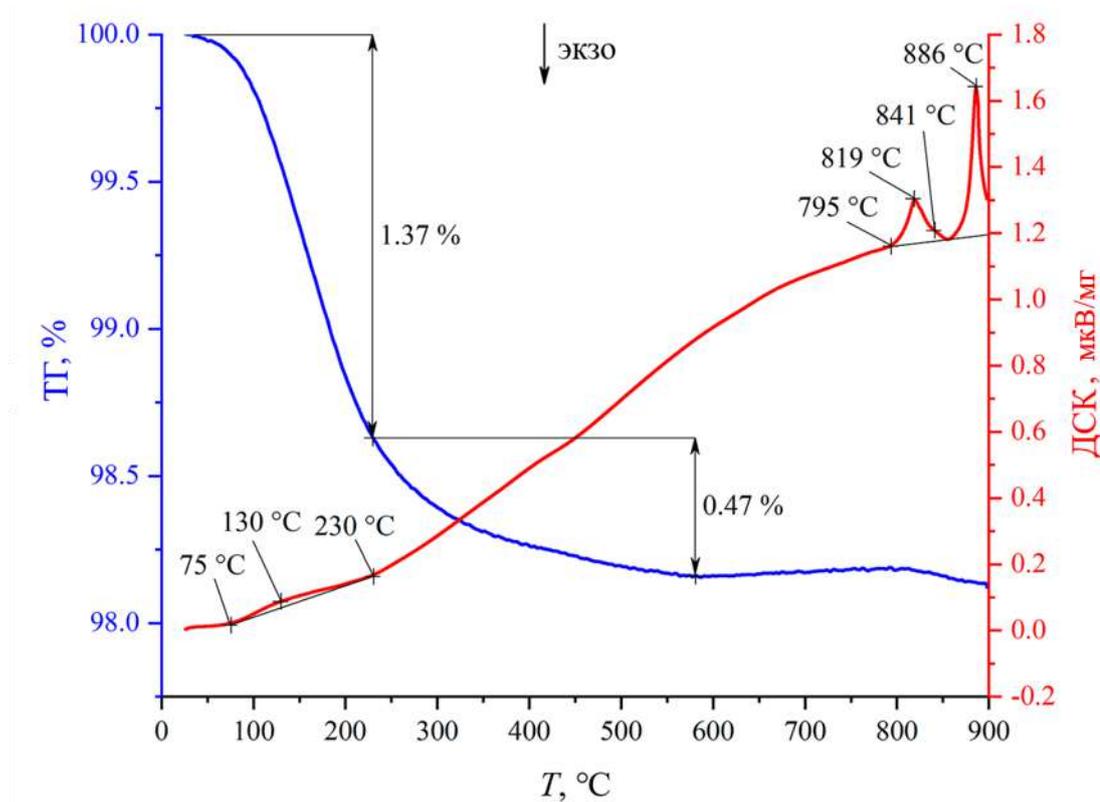


Рисунок 52. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ), полученные при нагревании образца 5.10.

С целью более точного определения границ температурных диапазонов, в которых протекают процессы твердофазного разложения фазы пирохлора, термообработку образца 5.10 проводили в режиме «отжиг-закалка». Отжиг проводили последовательно до температур 585, 685 и 725 °С (Рисунок 53), а закалку осуществляли до комнатной температуры на воздухе путём извлечения тигля с образцом из горячей печи. Продолжительность каждого отжига составляла 12 ч, а продолжительность остывания образцов до комнатной температуры составляла ~ 10–15 минут. Образец, полученный при отжиге до температуры 585 °С, после проведения рентгенофазового анализа и анализа валового химического состава, использовался при отжиге до температуры 685 °С и так далее. Отметим, что валовый химический состав полученных при отжиге образцов в пределах погрешности соответствует составу исходного образца, что свидетельствует об отсутствии заметного улетучивания компонентов.

На дифрактограмме образца, полученного при отжиге до 585 °С, наблюдается появление уширенных рефлексов нанокристаллов фазы Bi_2WO_6 (PDF-2 No. 73-1126), размер кристаллитов которой в кристаллографическом направлении [113] составляет ~ 28 нм, однако, интенсивность её рефлексов оказывается в разы больше, чем фиксируется по данным высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии при этой температуре. На дифрактограмме образца, полученного при отжиге до 685 °С, можно отметить дальнейшее увеличение интенсивностей рефлексов фазы Bi_2WO_6 , что качественно согласуется с данными высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии, однако, опять же, глубина протекания реакции разложения фазы пирохлора, соответствующая температуре 685 °С, заметно больше для случая «отжиг-закалка», что, собственно говоря, является ожидаемым. Существенные качественные и количественные изменения наблюдаются на дифрактограмме образца, полученного при отжиге до 725 °С: фиксируется появление трёх новых фаз – Fe_2WO_6 (PDF-2 No. 70-2024), BiFeWO_6 (PDF-2 No. 38-1289) и едва заметных количеств $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (PDF-2 No. 33-221), а рефлексы фазы пирохлора не наблюдаются, что свидетельствует о завершившемся распаде фазы пирохлора состава, соответствующего вершине её области устойчивости. Отметим, что в трёхкомпонентной системе в равновесии не может сосуществовать более трёх фаз, поэтому наблюдаемый для этого образца фазовый состав, строго говоря, всё ещё не является равновесным. Сопоставляя фазовый состав образца, полученного при отжиге до 725 °С, и данные высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии, полученные в диапазоне температур 725–785 °С, можно обнаружить, что он близок к фазовому составу, наблюдаемому на дифрактограмме, снятой *in situ* при 785 °С, т.е. показания температуры при съёмке дифрактограммы *in situ* более чем на 60° опережают температуру, при которой наблюдаемый на этой дифрактограмме фазовый состав близок к равновесному.

Таким образом, установлено, что синтезированные в гидротермальных условиях соединения со структурой пирохлора являются неустойчивыми при $T \geq 725$ °С, причём их твердофазное разложение протекает в два этапа: на первом этапе при повышении температуры наблюдается сужение равновесных границ концентрационной области устойчивости, что приводит к изменению состава соединений с образованием новой фазы (в случае исследованного образца 5.10, при постепенном разложении фазы пирохлора на этом этапе образуется фаза Bi_2WO_6); на втором этапе разложения соединение со структурой пирохлора состава, соответствующего вершине области устойчивости, одномоментно распадается на несколько фаз, и равновесная температура этого процесса не превышает 725 °С.

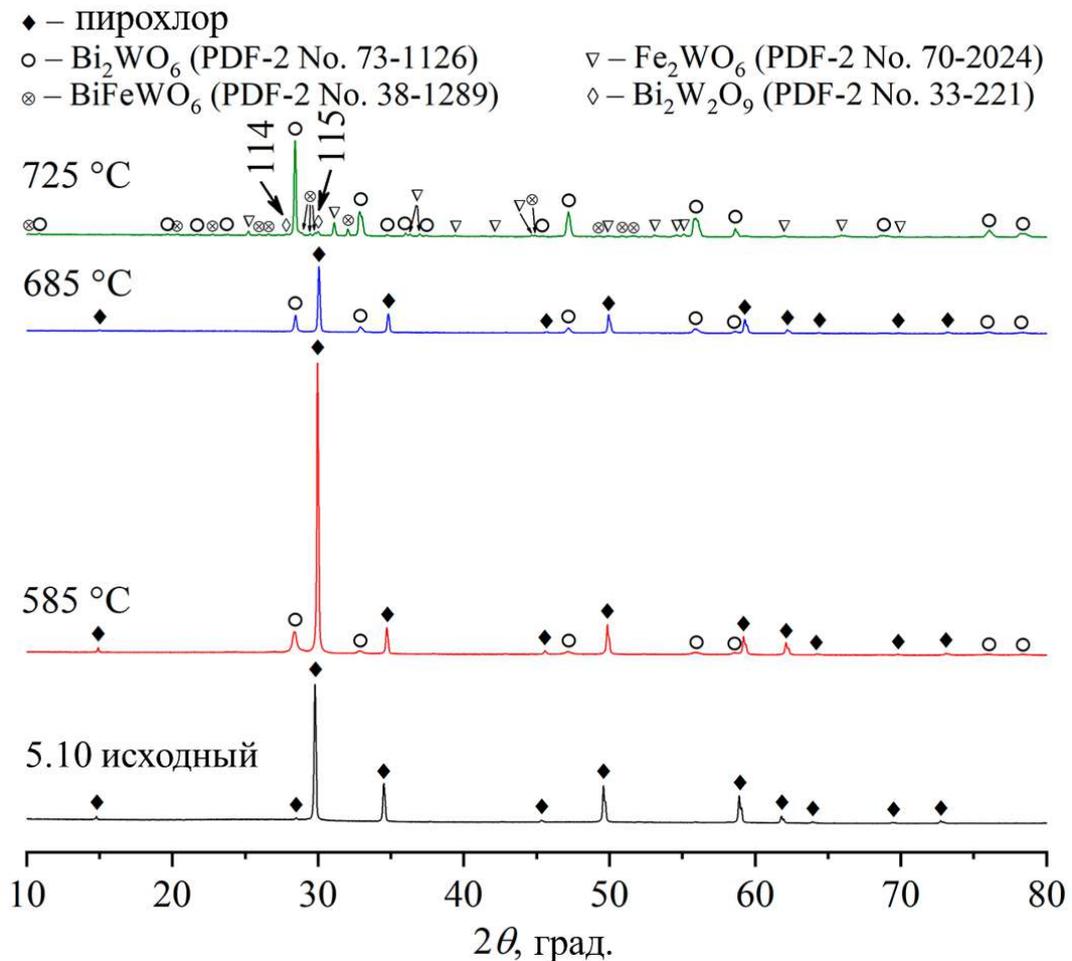


Рисунок 53. Порошковые рентгеновские дифрактограммы ($\text{Cu-K}\alpha$ излучение) образцов, полученных отжигом образца 5.10 до различных температур – 585 °C, 685 °C и 725 °C с закалкой до комнатной температуры. Записи дифрактограмм проведены при комнатной температуре.

Отметим, что природа фазы, образующейся на первом этапе разложения соединений со структурой пирохлора, а также температура начала разложения будут определяться составом подвергаемых нагреву пирохлоров, поскольку факт образования фазы Bi_2WO_6 при нагреве до температуры 585 °C установлен для случая пирохлоров, состав которых обогащён по оксиду висмута (образец 5.10). По этой причине, равновесный фазовый состав смеси, соответствующий температуре вершины области устойчивости соединений со структурой пирохлора, будет также зависеть от состава исходного пирохлора, однако, фазовый состав смеси, образующейся в результате распада пирохлора состава, соответствующего вершине области устойчивости, будет постоянным ввиду постоянства «состава вершины». Здесь отметим, что прецизионное определение состава, соответствующего вершине области устойчивости, является трудной задачей, поскольку здесь, например, не представляется возможным корректное применение метода Ритвельда для оценки количественного фазового состава образца, полученного при

отжиге до 725 °С, поскольку в кристаллографической базе данных PDF-2 отсутствует надёжная кристаллографическая информация о соединении условного состава BiFeWO_6 (PDF-2 No. 38-1289). Тем не менее, на основании полученных данных можно заключить, что положение вершины области устойчивости соединений со структурой пирохлора должно находиться в области составов, обогащённых по оксиду железа (III) относительно состава пирохлора в образце 5.10, поскольку при сужении границ области устойчивости с повышением температуры наблюдается разложение фазы пирохлора с образованием фазы Bi_2WO_6 .

Полученные данные о термической устойчивости соединений со структурой пирохлора свидетельствуют о том, что стабилизация этих фаз в исследуемой оксидной системе невозможна при температурах выше ~ 725 °С, что существенно осложняет осуществление их синтеза твердофазным методом. Хорошо известно [215-217], что активация твердофазного взаимодействия возможна лишь с появлением на границе раздела фаз жидкоподобной фазы (расплава), через которую скорость массопереноса реагирующих компонентов существенно выше, чем диффузия в твердом теле. Появление на поверхности кристаллов такой жидкоподобной фазы обусловлено плавлением двумерной неавтономной фазы, которое наблюдается при температурах, близких к $2/3T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}}$ – это температура плавления «объёмной» фазы. Температура плавления двумерной неавтономной фазы (T_{m2n}) или, как её ещё называют, температура Таммана [218] простых оксидов висмута (III), железа (III) и вольфрама (VI) может быть оценочно рассчитана с использованием $T_{\text{пл}}$ этих соединений (расчёт T_{m2n} производился в К, затем полученное значение переводилось в °С): Bi_2O_3 ($T_{\text{пл}} \sim 817$ °С; $T_{\text{m2n}} \sim 2/3T_{\text{пл}} \sim 454$ °С); Fe_2O_3 ($T_{\text{пл}} \sim 1566$ °С; $T_{\text{m2n}} \sim 2/3T_{\text{пл}} \sim 953$ °С); WO_3 ($T_{\text{пл}} \sim 1470$ °С; $T_{\text{m2n}} \sim 2/3T_{\text{пл}} \sim 889$ °С). Отметим, что при $T < 725$ °С плавление двумерной неавтономной фазы возможно только для Bi_2O_3 , и при попытках синтеза соединений со структурой пирохлора твердофазным методом из простых оксидов было обнаружено, что в реакцию вступают только оксиды Bi_2O_3 и WO_3 , в то время как оксид Fe_2O_3 с ними не взаимодействует (температура отжига ~ 680 °С; продолжительность отжига ~ 24 ч). По всей видимости, при таких невысоких для твердофазного метода синтеза температурах формированию соединений со структурой пирохлора в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ препятствуют существенные кинетические затруднения, обусловленные, главным образом, низкой реакционной способностью оксида железа (III).

Следует отметить, что успешными оказались попытки синтезировать соединения со структурой пирохлора в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ (в составе многофазных композитов) новым способом (получен патент на способ синтеза [219]), включающим приготовление раствора нитратов висмута и железа, раствора вольфрам-содержащего реактива, взятых в заданном соотношении, смешение раствора нитратов висмута и железа с раствором вольфрам-

содержащего реактива с образованием суспензии прекурсора, термообработку полученного порошка прекурсора на воздухе, при этом в качестве вольфрам-содержащего реактива используют паравольфрамат аммония, полученную при смешении исходных растворов суспензию предшественника выпаривают до полного испарения жидкости, полученный в результате выпаривания суспензии порошок предшественника нагревают до температуры 280-300 °С со скоростью 5-10 °С/мин и выдерживают при этой температуре не менее 1 часа, затем нагревают до температуры 580-600 °С со скоростью 10-15 °С/мин и выдерживают при этой температуре в течение 4-5 часов, после чего полученный порошок остывает в естественном режиме.

3.5. Свойства соединений со структурой пирохлора в системе $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$

Оптические и магнитные свойства соединений переменного состава со структурой пирохлора были определены для образцов 5.12, 5.7, 5.14, 5.15, 5.10 и 5.14, 5.15, 5.10, соответственно. Эти образцы можно рассматривать как однофазные, поскольку в них массовая доля фазы пирохлора существенно выше, чем содержание примесных фаз, таких как: остаточная (рентгено-)аморфная фаза; фаза V_2WO_6 (только в образце 5.12); неидентифицированная кристаллическая фаза (или фазы), представленная рефлексами с углами Брэгга $2\theta_{\text{В}} \approx 21.2^\circ$, 24.0° и 24.8° очень слабой интенсивности ($I_{\text{max}}^{\text{rel}}$ составляет $\sim 0.15\%$ – 0.36%) (см. Раздел 3.2). Принимая во внимание, что в обозначенных образцах примесные фазы присутствуют лишь в незначительных количествах, их можно исключить из рассмотрения при обработке экспериментальных данных по определению оптических и магнитных свойств полученных порошков-прекурсоров функциональных материалов, поскольку основной «отклик» будет обеспечиваться именно за счёт значительного преобладания доли соединений со структурой пирохлора переменного состава. Аналогичным образом можно исключить из рассмотрения факт наличия в структуре некоторых пирохлоров (образцы 5.12, 5.7, 5.14, 5.15) примесных количеств натрия, поскольку он является лишь допирующим катионом, присутствие которого не является необходимым условием для стабилизации структурного типа пирохлора.

Анализ научной литературы показывает, что соединения со структурой пирохлора в зависимости от качественного химического состава могут являться либо широкозонными полупроводниками [43, 56, 59, 60], либо диэлектриками [51], в то время как характер магнитного поведения этих соединений указывает на их принадлежность к классу геометрически фрустрированных магнетиков [31-33].

3.5.1. Оптические свойства соединений со структурой пирохлора

Оптические свойства соединений переменного состава со структурой пирохлора были определены для однофазных образцов 5.12, 5.7, 5.14, 5.15 и 5.10 по данным спектроскопии диффузного отражения (далее – СДО), а также рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (далее – РФЭС и УФЭС, соответственно). СДО применялась для оценки ширины запрещённой зоны методом Тауца; РФЭС – зарядового состояния атомов в поверхностном слое и положения максимума валентной зоны относительно уровня Ферми (E_{VF}); УФЭС – положения максимума валентной зоны относительно уровня Ферми (E_{VF}) и энергии вакуума (E_{VBM}).

На обзорных рентгеновских фотоэлектронных спектрах (далее – РФЭ спектрах), представленных на Рисунке 54, наблюдаются пики, положения которых можно надёжно соотнести с характеристическими энергиями связи (E_B) электронов остовных уровней с ядрами элементов Bi ($4f$ и $4d$), W ($4f$ и $4d$), Fe ($2p$), O ($1s$) и C ($1s$).

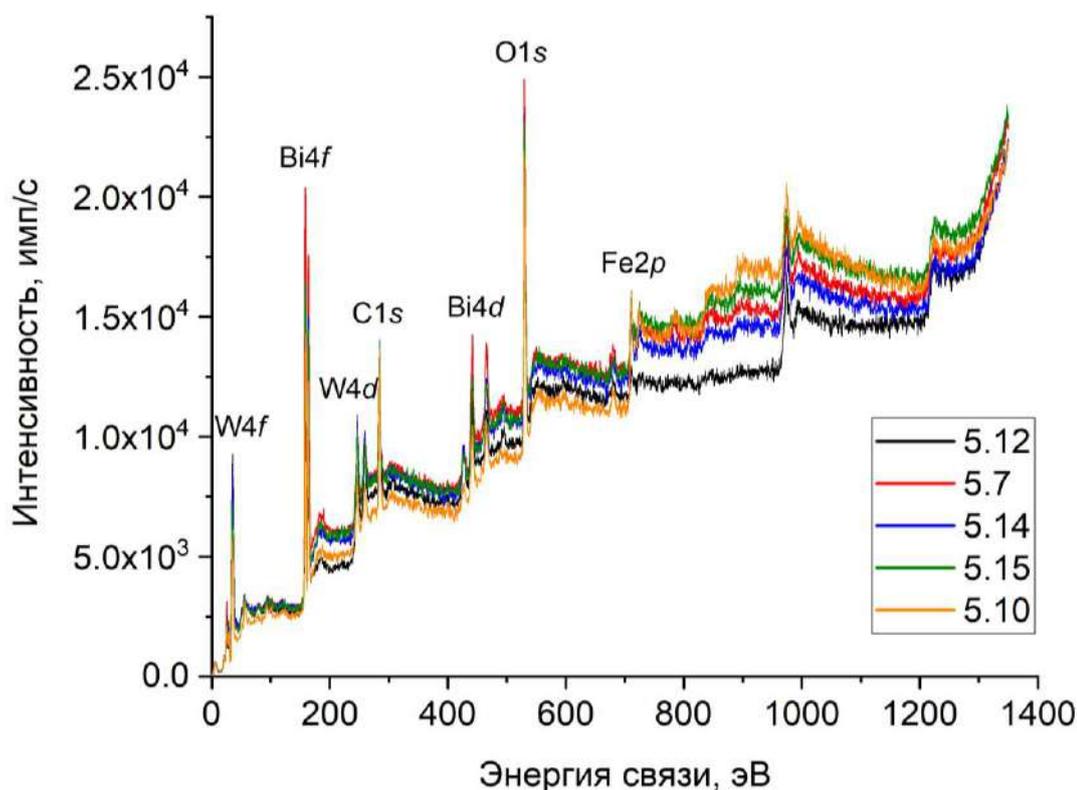


Рисунок 54. Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр (образцы серии V).

Соответствующие детальные РФЭ спектры (кроме Bi4d- и W4d-электронных уровней) и графические результаты деконволюции наблюдаемых пиков с помощью функции псевдо-Фойгта представлены на Рисунке 55, в то время как численные значения энергий связи (E_B), соответствующие центрам характеристических пиков, полученных в результате деконволюции, сведены в Таблице 20. На детальном РФЭ спектре Bi4f-электронного уровня висмута

наблюдается дублет, деконволюция которого показывает наличие двух главных характеристических пиков, энергии связи (E_B) которых соответствуют катионам висмута в формальном зарядовом состоянии Bi^{3+} , и двух минорных характеристических пиков. Эти минорные пики имеют существенно меньшую интенсивность, а их энергии связи (E_B) соответствуют зарядовому состоянию Bi^0 , которое нередко наблюдается для сложных оксидов, по всей видимости, из-за реконструкции поверхности [220]. Аналогичная ситуация имеет место при деконволюции дублета, наблюдаемого на детальном РФЭ спектре $W4f$ -электронного уровня вольфрама, катионы которого находятся в формальном зарядовом состоянии W^{6+} . Помимо описанного дублета на детальном РФЭ спектре $W4f$ -электронного уровня вольфрама обнаруживаются ещё два пика меньшей интенсивности, положения которых позволяют их рассматривать как $Bi5d_{3/2}$ и $W5p_{3/2}$ полосы, энергии связи (E_B) которых, опять же, свидетельствуют о формальных зарядовых состояниях Bi^{3+} и W^{6+} соответственно. Наблюдаемую на детальном РФЭ спектре $Fe2p$ -электронного уровня железа суперпозицию пиков можно рассматривать как «дублет», линии которого представляют собой $Fe2p_{3/2}$ и $Fe2p_{1/2}$ полосы с выраженным мультиплетным расщеплением. При деконволюции каждой полосы было использовано мультиплетное разложение на шесть Gupta and Sen (GS) пиков (например, $Fe2p_{3/2}$ I-IV – основные и $Fe2p_{3/2}$ Sat I-II – сателлитные), что является стандартным приёмом для $3d$ -элементов [221]. Было установлено, что энергии связи (E_B) пиков $Fe2p_{3/2}$ I-IV соответствует катионам железа в формальном зарядовом состоянии Fe^{3+} . На детальном РФЭ спектре $O1s$ -электронного уровня наблюдается суперпозиция трёх пиков, среди которых наиболее интенсивный пик имеет энергию связи (E_B), характерную для связи $Me-O$, в то время как энергии связи (E_B) двух других пиков, имеющих заметно меньшую интенсивность, соответствуют связям $O=C-O$ и $C-O-C$ (Таблица 20). Наличие некоторых количеств адсорбированных на поверхности углеродсодержащих молекул также подтверждается при деконволюции детального РФЭ спектра $C1s$ -электронного уровня, поскольку энергии связи (E_B) обнаруженных характеристических пиков соответствуют связям $C-C$, $C-O-C$ и $O=C-O$ (Таблица 20).

Таким образом, энергии связи (E_B) характеристических пиков атомов висмута, вольфрама и железа, полученных в результате деконволюции детальных РФЭ спектров, свидетельствует о присутствии в образцах катионов этих элементов в формальных зарядовых состояниях Bi^{3+} , W^{6+} и Fe^{3+} . При более детальном сравнительном анализе полученных величин энергий связи (E_B) с таковыми для случая простых оксидов Bi_2O_3 , WO_3 и Fe_2O_3 , представленными в различных литературных источниках (Таблица 20), можно отметить, что между ними не обнаруживается существенных отличий и практически все полученные величины E_B попадают в свои диапазоны

значений, соответствующие литературным данным, которые, заметим, иногда разнятся вплоть до ~ 1.5 эВ.

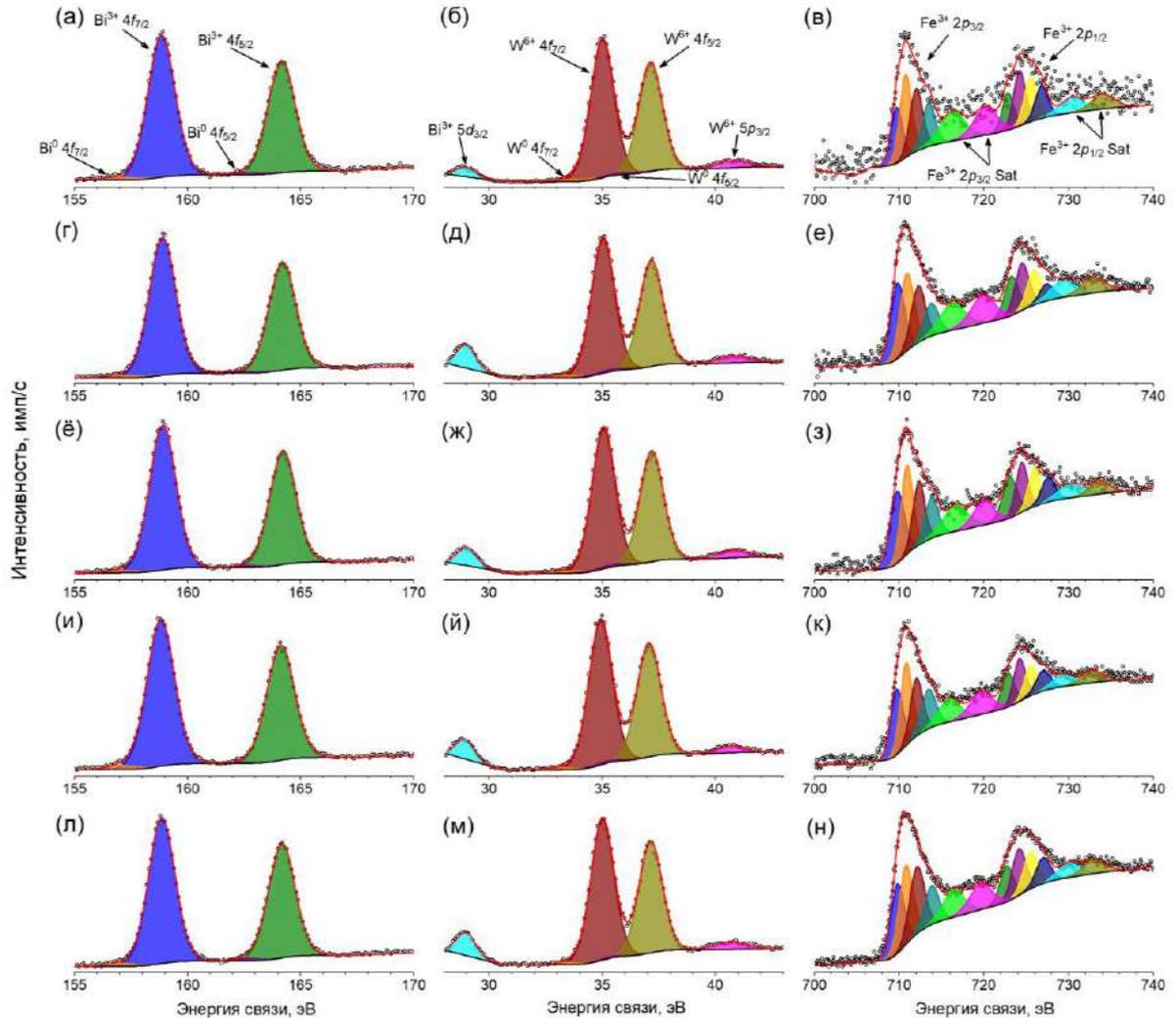


Рисунок 55. Детальные рентгеновские фотоэлектронные спектры (кроме $Bi4d$ - и $W4d$ -электронных уровней) и графические результаты деконволюции наблюдаемых пиков с помощью функции Pseudo-Voigt (образцы серии V: а, б, в (5.12); г, д, е (5.7); ё, ж, з (5.14); и, й, к (5.15); л, м, н (5.10)).

Сопоставление полученных величин энергий связи (E_B) между образцами показывает, что они незначительно отличаются, но едва ли можно говорить о какой-либо устойчивой закономерности в изменении этих величин при изменении количественного химического состава синтезированных соединений со структурой пирохлора. Отсутствие такой закономерности может являться подтверждением принятого ранее предположения об отсутствии перераспределения катионов различного сорта между двумя кристаллографическими позициями в структуре пирохлора (A и B) при изменении количественного химического состава соединений.

Таблица 20. Значения энергий связи (E_B), полученные при деконволюции наблюдаемых на детальных РФЭ спектрах пиков (образцы серии V).

Пик ^{a-e}	Образец и энергия связи (E_B), эВ						Лит. данные ^ж					
	5.12	5.7	5.14	5.15	5.10							
Bi4f _{7/2}	158.8	158.9	158.9	158.8	158.9		159.5 [222]; 160.0 [223]; 158.5 [224]; 158.8 [225]					
Bi4f _{5/2}	164.2	164.2	164.2	164.1	164.2		164.9 [222]; 165.28 [223]; 163.8 [224]; 164.15 [225]					
Bi5d _{3/2}	29.0	29.0	29.0	28.9	29.0		28.8 [224, 225]					
W4f _{7/2}	35.0	35.0	35.0	34.9	35.0		35.4 [226]; 35.5 [227]; 35.0 [228, 229]; 36.3 [230]; 36.0 [231]					
W4f _{5/2}	37.1	37.2	37.2	37.1	37.1		37.2 [228]; 37.7 [227]					
W5p _{3/2}	40.8	40.8	40.8	40.7	40.6		41.4 [226]					
Fe2p _{3/2} I	709.7	712.1 ^б	709.8	711.2 ^б	709.8	710.6 ^б	709.7	711.3 ^б	709.8	712.1 ^б	709.8	711.0 ^б [220]; 711.2 ^б [233];
Fe2p _{3/2} II	710.8		710.9		710.9		710.8		710.8		710.7 [232]	
Fe2p _{3/2} III	712.0		712.2		712.3		712.0		712.1		711.4 [232]	
Fe2p _{3/2} IV	713.5		713.6		713.8		713.5		713.8		712.3 [232]	
Fe2p _{3/2} Sat I	716.3	716.2	716.7	715.9	716.4		-					
Fe2p _{3/2} Sat II	720.2	719.8	720.0	719.7	719.7		-					
Fe2p _{1/2} I	722.8	723.2	723.0	722.8	722.7		-					
Fe2p _{1/2} II	724.2	724.3	724.5	724.2	724.1		-					
Fe2p _{1/2} III	725.5	725.6	726.0	725.5	725.5		-					
Fe2p _{1/2} IV	726.8	727.4	727.6	727.0	727.0		-					
Fe2p _{1/2} Sat I	730.4	729.3	730.2	729.3	730.0		-					
Fe2p _{1/2} Sat II	734.0	732.9	733.6	732.8	733.0		-					

^a Деконволюция наблюдаемых пиков производилась с помощью функции псевдо-Фойгта;

^б значения $FWHM$ характеристических пиков, полученных в результате деконволюции, находятся в пределах (эВ): Bi4f_{7/2} (1.37 – 1.42); W4f_{7/2} (1.21 – 1.23); Fe2p_{3/2} I (1.58 – 1.99); Fe2p_{3/2} II (1.64 – 1.93); Fe2p_{3/2} III (1.64 – 2.05); Fe2p_{3/2} IV (1.73 – 1.99);

^в обнаруженные при деконволюции минорные пики Bi4f_{7/2} и Bi4f_{5/2} имеют энергии связи (E_B) ~ 157 и 162.5 эВ, соответственно, что является характерным для зарядового состояния Bi⁰ (приведены данные образца 5.14);

^г обнаруженные при деконволюции минорные пики $W4f_{7/2}$ и $W4f_{5/2}$ имеют энергии связи (E_B) ~ 33.5 и 35.5 эВ, соответственно, что является характерным для зарядового состояния W^0 (приведены данные образца 5.14);

^д полученные при деконволюции детального РФЭ спектра $O1s$ -электронного уровня пики имеют энергии связи (E_B) ~ 530 ($Me-O$), 531.5 ($O=C-O$) и 533 ($C-O-C$) эВ (приведены данные образца 5.14);

^е полученные при деконволюции детального РФЭ спектра $C1s$ -электронного уровня пики имеют энергии связи (E_B) ~ 284.5 ($C-C$), 286 ($C-O-C$) и 288.5 ($O=C-O$) эВ (приведены данные образца 5.14);

^ё средневзвешенное значение;

^ж литературные данные.

Результаты исследования образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в области валентной зоны представлены на Рисунке 56 а. Положение максимума валентной зоны относительно уровня Ферми (E_{VF}) можно оценить по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии путем линейной экстраполяции переднего края самого высокого пика валентной зоны к нулю, как показано на Рисунке 57. Полученные значения E_{VF} приведены в Таблице 21.

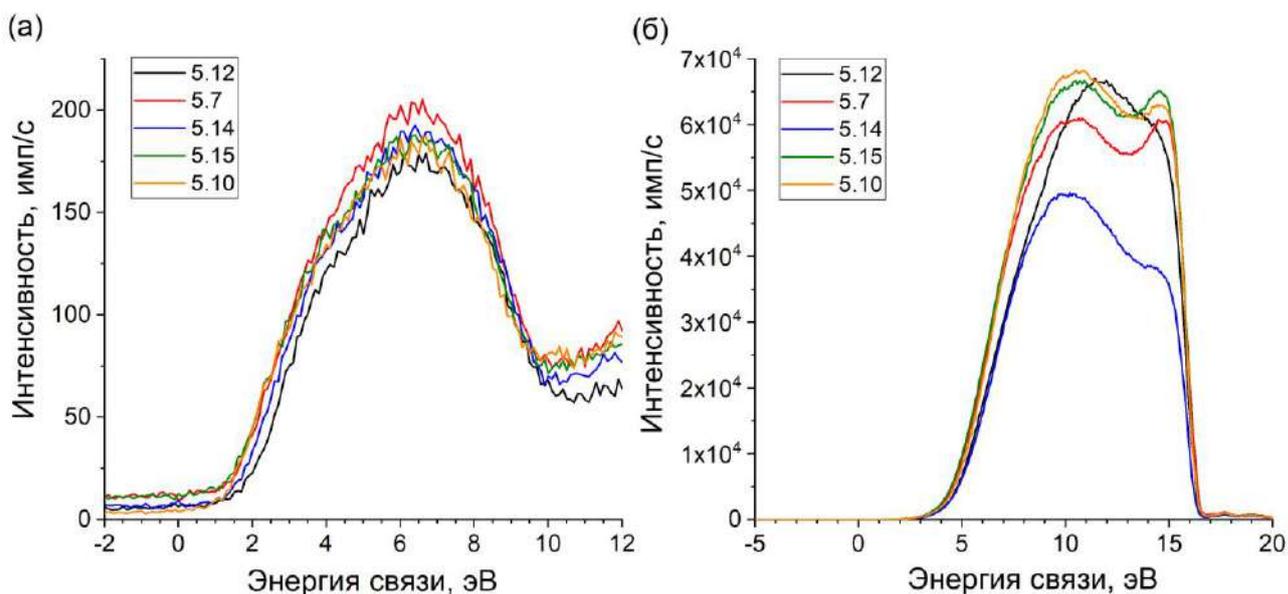


Рисунок 56. Результаты исследования синтезированных образцов (а) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в области валентной зоны и (б) методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (образцы серии V).

На Рисунке 56 б представлены результаты исследования синтезированных образцов методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии. Работа выхода электрона определялась по формуле: $\Phi = E_{\text{cutoff}} - 21.22$ эВ, где энергия источника УФ-излучения составляла

21.22 эВ. Определение энергии отсечки вторичных электронов (E_{cutoff}) производилось по пересечению с осью абсцисс касательной к расположенному со стороны больших энергий прямолинейному участку кривой фотоэлектронного спектра (Рисунок 58). Результаты определения Φ и E_{cutoff} представлены в Таблице 21.

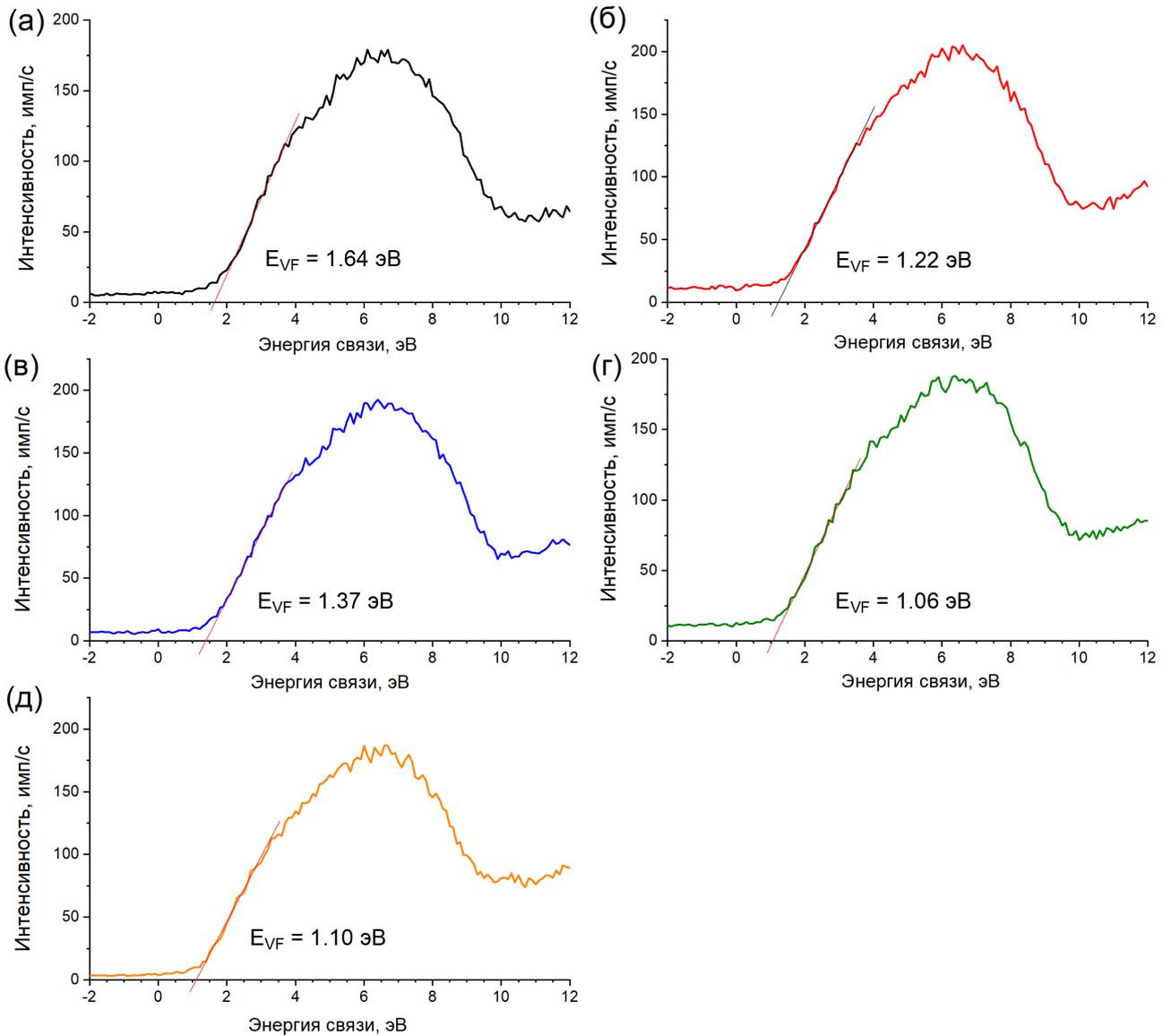


Рисунок 57. Графическое определение положения максимума валентной зоны относительно уровня Ферми (E_{VF}) по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в области валентной зоны (образцы серии V: а (5.12), б (5.7), в (5.14), г (5.15), д (5.10)).

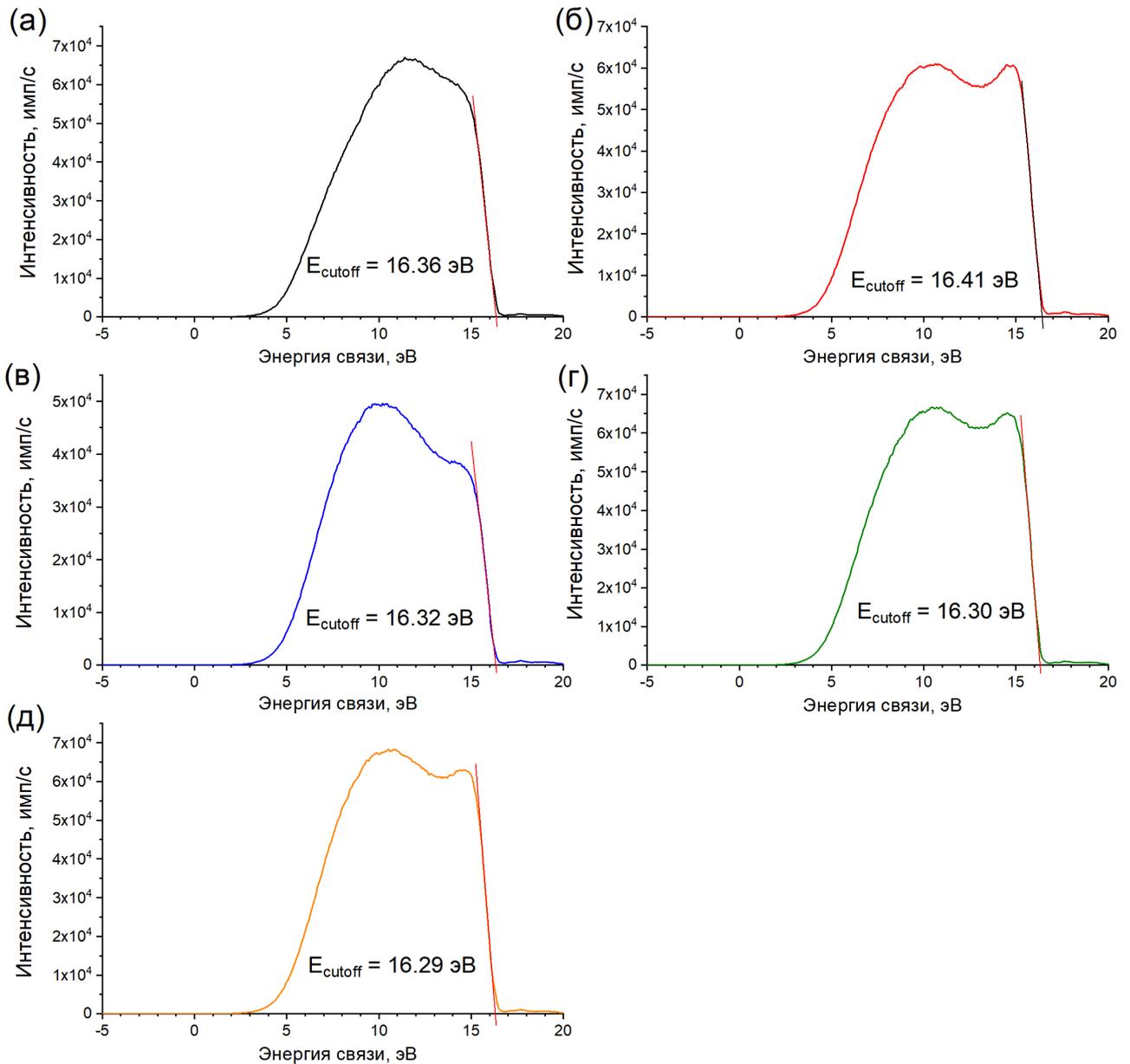


Рисунок 58. Графическое определение энергии отсечки вторичных электронов (E_{cutoff}) по данным ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (образцы серии V: а (5.12), б (5.7), в (5.14), г (5.15), д (5.10)).

Положение максимума валентной зоны относительно уровня Ферми (E_{VF}) было определено из данных ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии при построении спектра в логарифмических координатах по пересечению линии фона и касательной к ближайшему к нулю прямолинейному участку кривой фотоэлектронного спектра (Рисунок 59).

Положение максимума валентной зоны относительно энергии вакуума (так называемое абсолютное положение, E_{VBM}) было получено по формуле $E_{\text{VBM}} = \Phi - E_{\text{VF}}$ (Таблица 21). Положение максимума валентной зоны относительно энергии вакуума, определённое по данным ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии, составляет в среднем (-5.9 эВ) и

практически не зависит от количественного химического состава исследованных соединений со структурой пирохлора. Ожидать присутствия такой устойчивой зависимости стоит, по всей видимости, в случае изменения качественного состава соединений в результате изоморфного замещения катионов, что можно наблюдать на примере допирования дефектного пирохлора KNbTeO_6 катионами Ag^+ , Cu^{2+} , и Sn^{2+} [234].

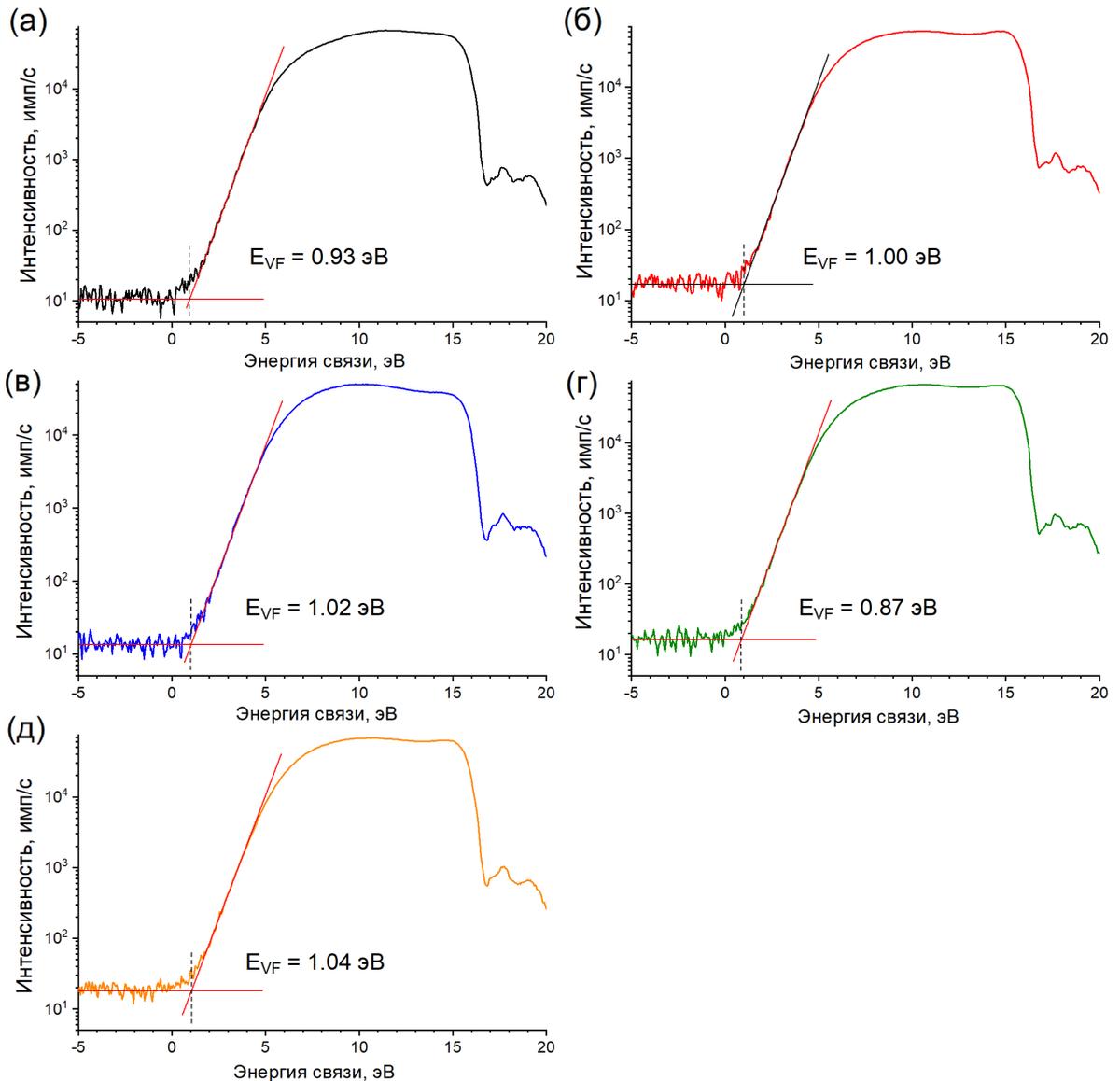


Рисунок 59. Графическое определение положения максимума валентной зоны относительно уровня Ферми (E_{VF}) по данным ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (образцы серии V: а (5.12), б (5.7), в (5.14), г (5.15), д (5.10)).

Таблица 21. Энергетические характеристики зонной структуры полупроводниковых соединений переменного состава со структурой пирохлора: энергия отсечки вторичных электронов (E_{cutoff}), работа выхода электрона (Φ), положение максимума валентной зоны относительно уровня Ферми (E_{VF}) и вакуума (E_{VBM}) по данным ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии; положение максимума валентной зоны относительно уровня Ферми (E_{VF}) по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в области валентной зоны; энергия «хвоста» слабого поглощения (E_{WAT}), энергия Урбаха (E_{U}), ширина запрещённой зоны (E_{g}) и энергия фонона (E_{p}) для непрямых разрешённых электронных переходов по данным спектроскопии диффузного отражения и положение минимума зоны проводимости относительно вакуума (E_{CBM}), рассчитанное как $E_{\text{VBM}} + E_{\text{g}}$; значения потенциалов максимума валентной зоны (ϕ_{VBM}) и минимума зоны проводимости (ϕ_{CBM}) относительно стандартного водородного электрода (СВЭ), рассчитанные из E_{VBM} и E_{CBM} по предложенному в [235] методу.

Образец	Метод ^{a-b} и рассчитанные значения энергии, эВ										Значения потенциала в водородной шкале, В	
	УФЭС ^a			РФЭ С ^b	УФЭ С	СДО ^b				УФЭС & СДО	Пересчёт по формуле ^г из [235]	
	E_{cutoff}	Φ	E_{VF}	E_{VF}	E_{VBM}	E_{WAT}	E_{U}	E_{g}	E_{p}	E_{CBM}	ϕ_{VBM}	ϕ_{CBM}
5.12	16.36	-4.86	0.93	1.64	-5.79	- ^д	0.14	2.10	0.21	-3.69	1.29	-0.81
5.7	16.41	-4.81	1.00	1.22	-5.81	0.25	0.14	2.11	0.21	-3.70	1.31	-0.80
5.14	16.32	-4.90	1.02	1.37	-5.92	0.26	0.13	2.12	0.20	-3.80	1.42	-0.70
5.15	16.30	-4.92	0.87	1.06	-5.79	0.27	0.14	2.13	0.20	-3.66	1.29	-0.84
5.10	16.29	-4.93	1.04	1.10	-5.97	0.30	0.14	2.05	0.12	-3.92	1.47	-0.58

^a Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия;

^b Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия в области валентной зоны;

^b Спектроскопия диффузного отражения;

^г $(e \cdot \phi \text{ vs СВЭ})/e$ (В) = - 4.5 (эВ) - $E \text{ vs Вакуум}$ (эВ);

^д надёжный расчёт E_{WAT} для образца 5.12 осложнён наличием в этой области спектра сильных шумов.

Представленные в таблице 21 значения положения максимума валентной зоны относительно уровня Ферми (E_{VF}), рассчитанные с использованием двух методов: ультрафиолетовой и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, сопоставимы друг с другом, что указывает на достоверность полученных результатов.

Спектры диффузного отражения образцов представлены на Рисунке 60.

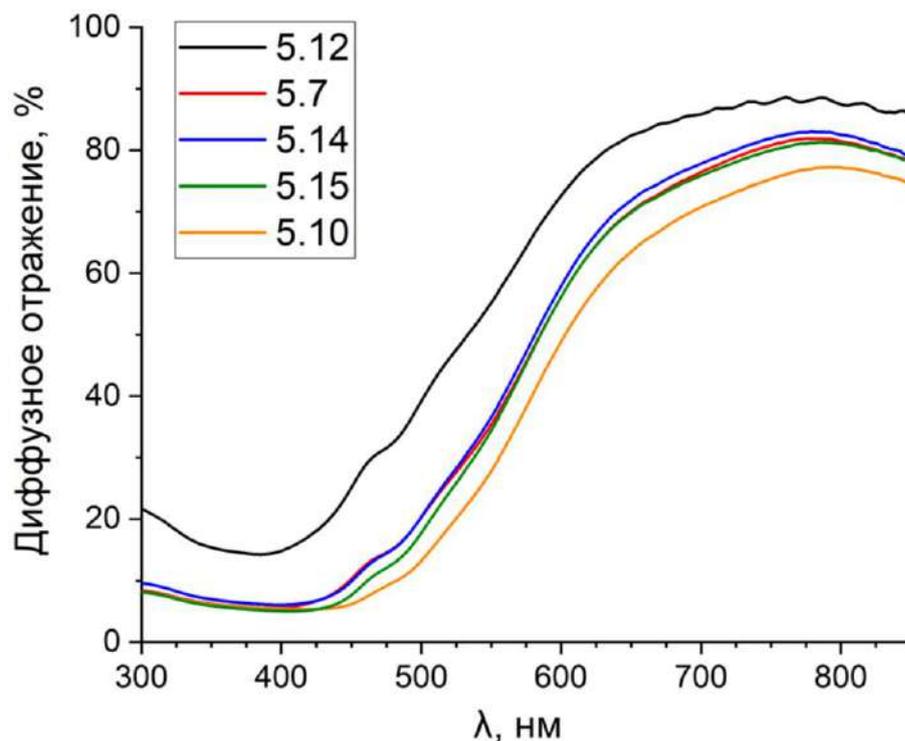


Рисунок 60. Спектры диффузного отражения синтезированных образцов (образцы серии V).

Для применения метода Тауца с целью определения края фундаментального поглощения материалов (ширины запрещенной зоны) необходимо определить степень (n) в уравнении Тауца, соответствующую наиболее вероятным электронным переходам в полупроводнике. В работе [236] описан метод, с помощью которого можно осуществить определение подходящего значения n непосредственно из спектров диффузного отражения. Данный метод реализуется следующим образом: (1) строится график, на котором по оси ординат откладываются значения $\log(F(r)hv)$, а по оси абсцисс значения hv (Рисунок 61); (2) на графике определяются прямолинейные участки, которые аппроксимируются линейной функцией; (3) тангенс угла наклона аппроксимирующей линейной функции на каждом участке является показателем степени (n) в уравнении Тауца, который характеризует тип электронного перехода в данной области спектра. Согласно [236], если на графике $\log(F(r)hv)$ vs hv обнаруживаются два прямолинейных участка с различными значениями n , либо полученное значение $n \neq 3, 2, 3/2, 1/2$, то это может свидетельствовать о неоднофазности образца, либо, если первое исключено, о

реализации в данном соединении более одного типа наиболее вероятных электронных переходов. Здесь отметим, что из анализа научной литературы по определению E_g методом Кубелки-Мунка, следует, что нужно очень аккуратно оценивать E_g в области низких значений $F(r)$. Эта область является так называемым экспоненциальным «хвостом», для которого не верна зависимость $F(r)hv = A(hv - E_g)^n$ [237-239]. По всей видимости, именно по этой причине авторы описанного выше метода [236], применяя его на примере различных простых оксидов, принимают во внимание только те прямолинейные участки на графике $\log(F(r)hv) vs hv$, которые располагаются за пределами экспоненциального «хвоста», то есть соответствуют области спектра, в которой предполагается обнаружить край фундаментального поглощения материала (E_g).

На графиках $\log(F(r)hv) vs hv$ (Рисунок 61) в случае всех пяти образцов можно обнаружить несколько прямолинейных участков, однако, принимая во внимание вышесказанное, только два из них могут быть потенциально использованы для расчёта показателя степени (n) в уравнении Тауца (на Рисунке 61 синяя и красная прямые). Такой вывод вытекает из детального сравнительного анализа спектров диффузного отражения и графиков $\log(F(r)hv) vs hv$, в результате которого было предложено обозначенное на Рисунке 61 условное разделение спектра на несколько областей, отличающихся по типу процессов, активирующихся в материале при поглощении квантов hv соответствующего энергетического диапазона. Таким образом, область наименьших энергий отвечает экспоненциальному «хвосту», следующая за ней область больших энергий соответствует энергиям, в диапазоне которых находится край фундаментального поглощения материала (переходы $VB \rightarrow CB$), в то время как на ещё больших энергиях наблюдается характерный для Fe^{3+} $d-d$ переходов «пик» поглощения ($\sim 2.50 - 2.60$ эВ), а далее снова обнаруживается участок, соответствующий области электронных переходов $VB \rightarrow CB$. Аппроксимация линейными функциями двух участков, соответствующих электронным переходам $VB \rightarrow CB$, позволила определить показатели степени (n), характеризующие тип электронных переходов на этих участках. Для участка, лежащего на графике $\log(F(r)hv) vs hv$ левее области Fe^{3+} $d-d$ переходов (Рисунок 61, синяя линия), показатель степени $n \approx 2$ для всех образцов ($n = 1.9, 2.0, 2.1, 2.2, 2.2$ для образцов 5.12, 5.7, 5.14, 5.15, 5.10 соответственно), что близко к одному из четырёх «традиционных» значений этого параметра, которое соответствует непрямым разрешённым электронным переходам (IA). Для участка, лежащего на графике $\log(F(r)hv) vs hv$ правее области Fe^{3+} $d-d$ переходов (Рисунок 61, красная линия), показатель степени (n) принимает следующие значения: $n = 1.9, 2.0, 2.0, 2.2, 1.6$ для образцов 5.12, 5.7, 5.14, 5.15, 5.10 соответственно.

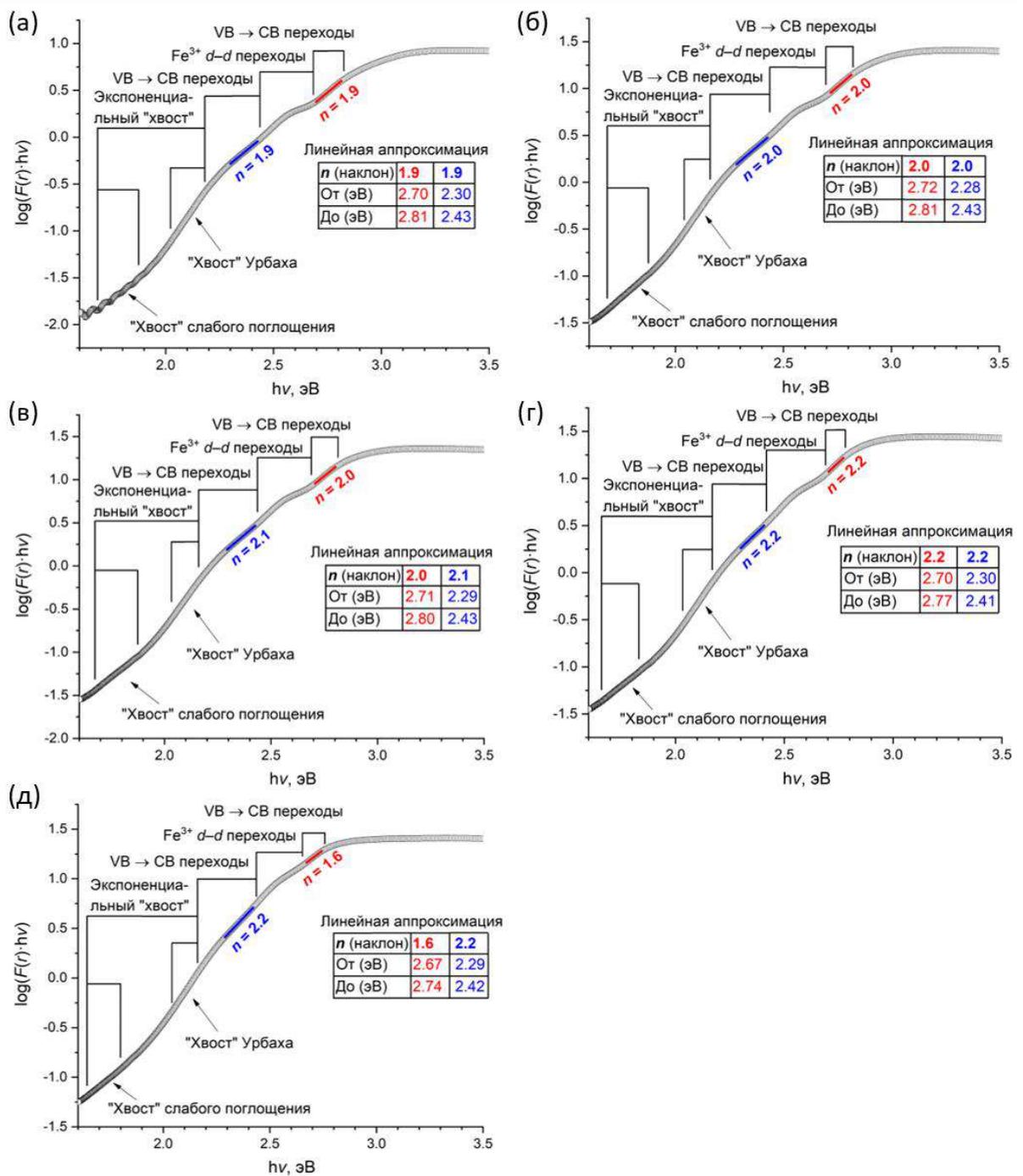


Рисунок 61. Графическое определение показателя степени (n) в уравнении Тауца по данным спектроскопии диффузного отражения в соответствии с методикой, предложенной в [236] (образцы серии V: а (5.12), б (5.7), в (5.14), г (5.15), д (5.10)).

Обратим внимание на то, что область Fe^{3+} $d-d$ переходов располагается на графике $\log(F(r)hv)$ vs $h\nu$ между двумя участками, соответствующими переходам VB \rightarrow CB, и, по всей видимости, накладывается на лежащий справа от неё участок, влияя тем самым на корректность определённых на этом участке значений показателя степени (n). Такое следствие вытекает из проведённого на качественном уровне наблюдения, показавшего, что эти два участка (участок Fe^{3+} $d-d$ переходов и правый от неё участок переходов VB \rightarrow CB) визуально незначительно

меняются при переходе от образцов 5.12, 5.7 и 5.14 к образцу 5.15 и далее к образцу 5.10, чего, скорее всего, не наблюдалось бы в том случае, если бы имели место только VB → CB переходы. Наблюдаемые на этих участках визуальные изменения, скорее всего, являются изменениями степени выраженности Fe³⁺ *d-d* переходов, обусловленные тем, что на процессы этих переходов оказывают влияние локальные изменения кристаллической структуры, сопутствующие увеличению количества атомов железа в позиции *B* в структуре фаз пирохлора. Принимая во внимание вышесказанное, следует очень аккуратно трактовать результаты оценки показателя степени (*n*) на участке, лежащем на графике $\log(F(r)hv)$ vs hv правее области Fe³⁺ *d-d* переходов, однако, по результатам этой оценки можно высказать два наиболее очевидных предположения о том, какие типы VB → CB переходов могут реализовываться на этом участке. Согласно первому предположению, этот участок (Рисунок 61, красная линия) может являться продолжением левого участка (Рисунок 61, синяя линия), соответствующего IA переходам, в пользу чего свидетельствует тот факт, что полученные значения показателя степени (*n*) практически не отличаются как на различных участках (для каждого образца), так и между образцами (на каждом участке), исключение составляет лишь образец 5.10 (*n* = 2.2 (слева) vs 1.6 (справа)). Согласно второму предположению, на этом участке реализуется несколько типов наиболее вероятных электронных переходов, в результате чего показатель степени (*n*) принимает некоторое усреднённое значение, существенно не отличающееся от 2, что может соответствовать различным комбинациям прямых и непрямых электронных переходов.

Рассмотрим теперь область спектра, соответствующую экспоненциальному «хвосту» (Рисунок 61), которая, на самом деле, объединяет два участка: участок, соответствующий самому краю поглощения материала, называется «хвостом» слабого поглощения, а следующий за ним участок, ограниченный со стороны бóльших энергии краем фундаментального поглощения материала (E_g), называется «хвостом» Урбаха. Обособление двух участков экспоненциального «хвоста» обусловлено тем, что они соответствуют различным типам электронных переходов. На участке «хвоста» Урбаха реализуются электронные переходы из валентной зоны в «хвост» зоны проводимости, который лежит в запрещенной зоне (и наоборот, из «хвоста» валентной зоны в зону проводимости). На участке «хвоста» слабого поглощения реализуются электронные переходы между локализованными состояниями в запрещённой зоне (т.н. глубоко лежащими дефектами), т.е. состояниями, которые находятся глубоко внутри запрещенной зоны и представляют собой структурные дефекты, примеси и т.д. (более детальное описание см., например, в [237-239]). В литературе известен метод (см., например, [238]), позволяющий рассчитать соответствующие этому участку энергии Урбаха (E_U) и, так называемую, энергию «хвоста» слабого поглощения (E_{WAT}), аналитические выражения которых даны там же. Здесь

отметим, что определяемые таким образом значения E_U и E_{WAT} характеризуют не энергию квантов $h\nu$, необходимую для активации соответствующих электронных переходов (как это имеет место в случае E_g), а относятся к характеристике статистического распределения соответствующих состояний по энергиям, т.е. показывают, скажем так, плотность распределения соответствующих состояний (дефектов) по энергии. «Хвосты» валентной зоны/зоны проводимости имеют обычно довольно узкое распределение по энергиям (~ 0.1 эВ), в то время как локализованные состояния в запрещённой зоне имеют обычно довольно широкое распределение по энергиям (несколько десятых эВ), так как они достаточно глубоко находятся внутри запрещенной зоны, поэтому, как правило, $E_U < E_{WAT}$. Метод определения E_U и E_{WAT} заключается в построении графика $\ln(\alpha)$ vs $h\nu$, на котором в области экспоненциального «хвоста» должны обнаруживаться два прямолинейных участка, тангенс угла наклона касательной к которым будет являться величиной $1/E_U$ (участок, соответствующий большим энергиям) и $1/E_{WAT}$ (участок, соответствующий меньшим энергиям) (Рисунок 62). В настоящей работе экспериментальные данные представляют собой спектры диффузного отражения, поэтому вместо коэффициента поглощения (α) использовались значения функции Кубелки-Мунка ($F(r)$). На самом деле, истинный коэффициент поглощения связан с функцией Кубелки-Мунка следующим образом: $F(r) = \alpha/S$, где S – коэффициент рассеяния, и такая замена при построении графика $\ln(\alpha)$ vs $h\nu$ будет оправданной в том случае, если S не зависит от длины волны, что, собственно, и предполагается. Согласно результатам определения E_U и E_{WAT} , представленным в Таблице 21, их значения составляют ~ 0.14 эВ и $\sim 0.25 - 0.30$ эВ соответственно, при этом не наблюдается практически никакого изменения E_U при изменении химического состава синтезированных соединений со структурой пирохлора и, напротив, обнаруживается небольшой, но устойчивый рост значений E_{WAT} при обогащении их состава по оксиду висмута и оксиду железа. Сопоставление полученных значений E_U и E_{WAT} с таковыми для ряда других материалов [238-240] показывает, что первые относительно вторых невелики, т.е. в случае синтезированных соединений со структурой пирохлора имеет место довольно узкое распределение по энергиям как «хвостов» валентной зоны/зоны проводимости, так и локализованных состояний в запрещённой зоне. По всей видимости, это обусловлено размерными параметрами кристаллитов соединений со структурой пирохлора (для всех образцов средние размеры кристаллитов (D) превышают 100 нм (Таблица 16)), которые обеспечивают ничтожность вклада поверхностных дефектов в «общую» дефектность порошкообразного образца, определяемую, в таком случае, преимущественно «объёмными» дефектами кристаллической структуры пирохлоров переменного состава.

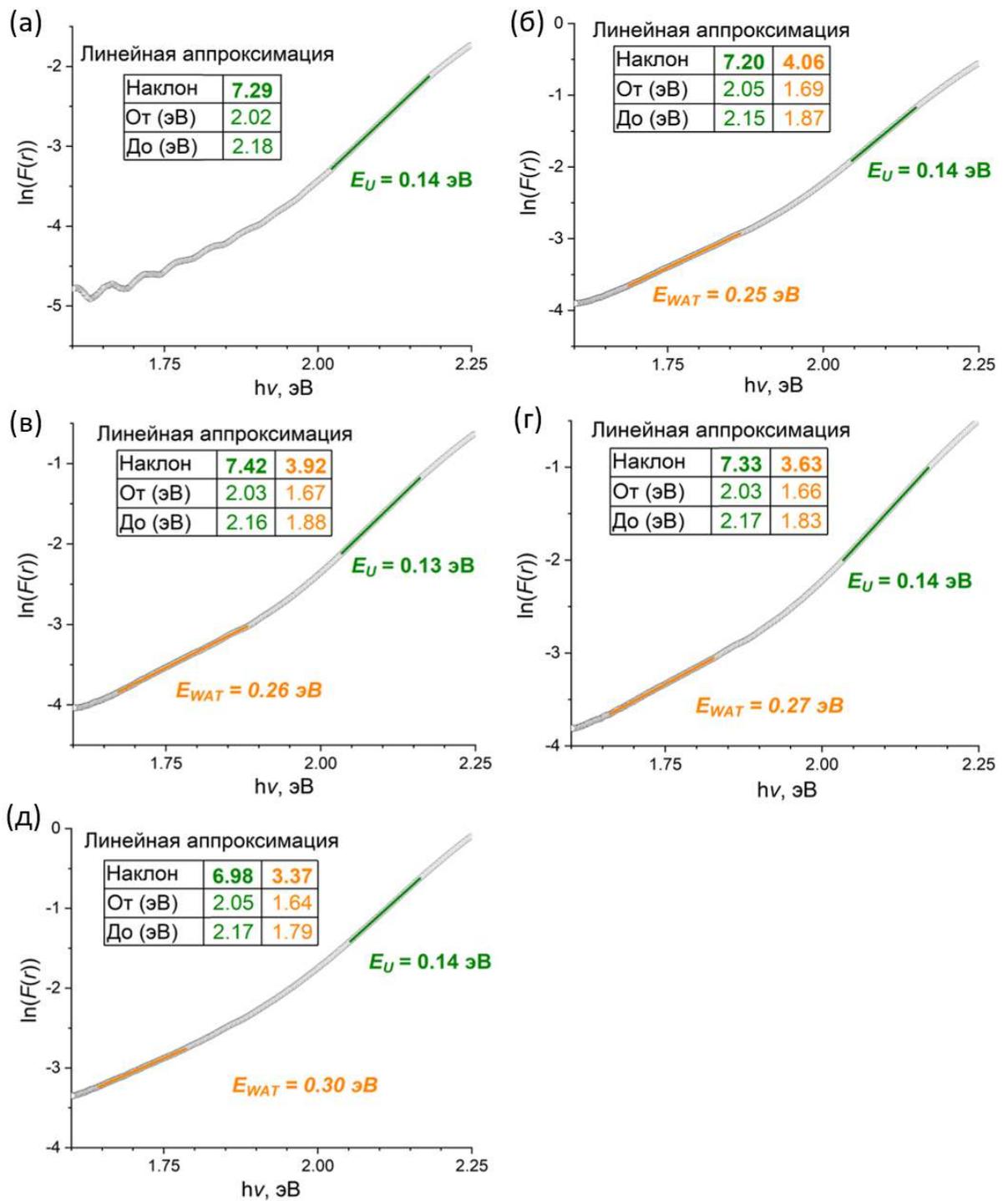


Рисунок 62. Графическое определение энергии Урбаха (E_U) и энергии «хвоста» слабого поглощения (E_{WAT}) по данным спектроскопии диффузного отражения (образцы серии V: а (5.12), б (5.7), в (5.14), г (5.15), д (5.10)).

Возвращаясь к обсуждению результатов расчёта показателя степени (n) подытожим, что наиболее надёжным представляется дальнейшее использование метода Тауца с применением значений показателя степени (n), определённых на участке переходов VB \rightarrow CB, соответствующих краю фундаментального поглощения материала, поскольку на этот участок

область Fe^{3+} $d-d$ переходов не накладывается, что исключает влияния стороннего фактора на корректность полученных в этом случае значений n . Полученные на этом участке значения n для всех образцов близки к 2, поэтому для синтезированных соединений со структурой пирохлора наиболее корректно обрабатывать данные диффузного отражения методом Тауца для случая непрямых разрешенных электронных переходов (IA). Согласно работе [236], обсуждаемой выше, определённый таким образом показатель степени (n) должен быть без округлений подставлен в уравнение Тауца, однако, принимая во внимание отсутствие возможности определить погрешность этого вычисленного параметра (в работе [236] это не упоминается), в настоящей работе при построении графиков Тауца показатель степени (n) принимался равным 2 (Рисунок 63). Известно, что непрямой разрешенный электронный переход сопровождается либо поглощением, либо испусканием фонона с определенной энергией (E_p), поэтому уравнение Тауца будет иметь вид: (1) в случае поглощения фонона $(F(r)hv) = A(hv - E_g + E_p)^2$, где $hv > E_g - E_p$; (2) в случае испускания фонона $(F(r)hv) = A(hv - E_g - E_p)^2$, где $hv > E_g + E_p$. Таким образом, на графике Тауца должны быть два линейных участка, пересечение которых с осью абсцисс даст значения $E_g - E_p$ и $E_g + E_p$, полусумма которых будет являться величиной E_g . Если говорить о классическом примере графика Тауца для переходов типа IA, который строится из спектра, не имеющего областей активации Fe^{3+} $d-d$ переходов или других подобных процессов, приводящих к дополнительному поглощению квантов hv , то на таком графике Тауца, не считая области экспоненциального «хвоста», будет наблюдаться два прямолинейных участка, пересекающихся под «тупым» углом [241, 242]. В случае же синтезированных пирохлоров в области $\sim 2.50 - 2.60$ эВ имеет место Fe^{3+} $d-d$ переход [243, 244], который накладывается на участок кривой Тауца в месте пересечения двух прямолинейных участков, соответствующих переходам $\text{VB} \rightarrow \text{CB}$ с поглощением/испусканием фонона (Рисунок 63). На графиках Тауца (Рисунок 63) показан расчёт E_g и E_p для случая IA переходов с использованием значений $E_g - E_p$ и $E_g + E_p$, полученных в точках пересечения двух прямолинейных участков, аппроксимированных линейной функцией, с осью hv . Результаты такого расчёта, представленные в Таблице 21, свидетельствуют об отсутствии устойчивого изменения E_g (2.05 – 2.13 эВ) при изменении количественного химического состава (Таблица 18) синтезированных соединений со структурой пирохлора. В то же время, практически не меняется величина E_p (0.20 – 0.21 эВ) в ряду образцов 5.12, 5.7, 5.14 и 5.15, но, при переходе к образцу 5.10, наблюдается довольно резкое её уменьшение до 0.12 эВ, что, возможно, как-то связано с изменением степени выраженности Fe^{3+} $d-d$ переходов, однако, для более конкретных выводов необходимы дополнительные исследования.

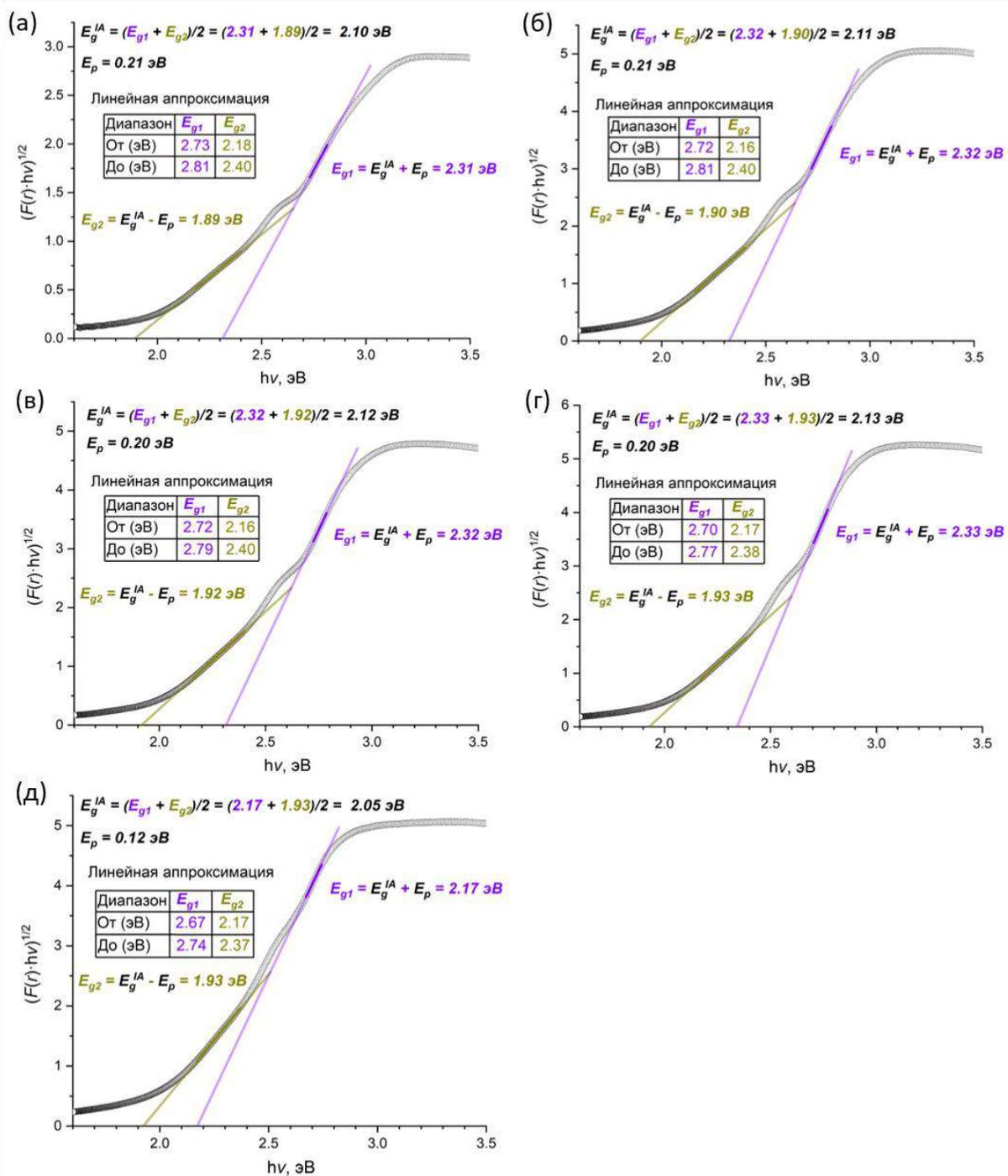


Рисунок 63. Графики Тауца для случая непрямых разрешённых электронных переходов (образцы серии V: а (5.12), б (5.7), в (5.14), г (5.15), д (5.10)).

Используя значения E_g для непрямых разрешённых электронных переходов, полученные в результате оптических измерений (СДО), положение минимума зоны проводимости относительно вакуума ($E_{СВМ}$) было определено как $E_{СВМ} = E_{VBM} + E_g$ (Таблица 21). Поскольку не было установлено устойчивой зависимости E_{VBM} и E_g от количественного химического состава синтезированных соединений со структурой пирохлора, то, очевидно, что она не прослеживается и для $E_{СВМ}$. Полученные значения E_{VBM} и $E_{СВМ}$ определены относительно шкалы абсолютной энергии, т.е. относительно вакуума, однако, для многих, например, электрохимических

приложений более информативным является определение значений потенциалов максимума валентной зоны (φ_{VBM}) и минимума зоны проводимости (φ_{CBM}) относительно стандартного водородного электрода (СВЭ). В работе [235] был предложен простой способ взаимного пересчёта определённых по этим шкалам значений, который заключается в использовании формулы: $(e \cdot \varphi \text{ vs СВЭ})/e \text{ (В)} = -4.5 \text{ (эВ)} - E \text{ vs Вакуум (эВ)}$. Полученные в результате пересчёта по этой формуле значения φ_{VBM} и φ_{CBM} относительно водородной шкалы представлены в Таблице 21.

Таким образом, полученные данные позволяют построить диаграммы энергетических зон синтезированных соединений переменного состава со структурой пирохлора в двух шкалах: (1) энергетической – шкала абсолютной энергии и (2) потенциальной – водородная шкала (Рисунок 64). Шкала абсолютных энергий используется при конструировании многослойных фотовольтаических ячеек и позволяет осуществить грамотный подбор функциональных материалов и определить их наиболее оптимальное взаимное расположение для достижения наилучших рабочих характеристик ячейки. Одним из наиболее активно используемых материалов для создания электрон-проводящего слоя фотовольтаических ячеек является диоксид титана (TiO_2) [245, 246], и, в этом случае, к материалу светопоглощающего слоя предъявляется условие энергетического соответствия: $E_{\text{CBM}}(\text{материала}) > E_{\text{CBM}}(\text{TiO}_2)$. Очевидно также, что эффективность светопоглощающего слоя будет в первую очередь определяться возможностью материала поглощать солнечный свет как можно в большем спектральном диапазоне, а также тем, насколько замедлены в нём процессы рекомбинации электронно-дырочных пар [247]. Из сравнительного анализа построенных в шкале абсолютных энергий диаграмм энергетических зон синтезированных соединений переменного состава со структурой пирохлора и известной для соединения TiO_2 диаграммы следует, что с энергетической точки зрения транспорт заряда через границу гетероперехода пирохлор/ TiO_2 должен протекать самопроизвольно. По этой причине, а также учитывая, что синтезированные пирохлоры являются полупроводниками, поглощающими кванты $h\nu$ вплоть до жёлтой области солнечного спектра, можно говорить о потенциальной перспективности применения функциональных материалов на их основе в качестве светопоглощающих слоёв в фотовольтаических ячейках с диоксидом титана в качестве электрон-проводящего слоя.

Вновь обращаясь к Рисунку 64, рассмотрим диаграммы энергетических зон синтезированных соединений переменного состава со структурой пирохлора, построенные в водородной шкале потенциалов: $\varphi_{\text{VBM}} \text{ vs СВЭ}$ находится в диапазоне от + 1.3 до + 1.5 В, в то время как $\varphi_{\text{CBM}} \text{ vs СВЭ}$ находится в диапазоне от – 0.6 до – 0.9 В.

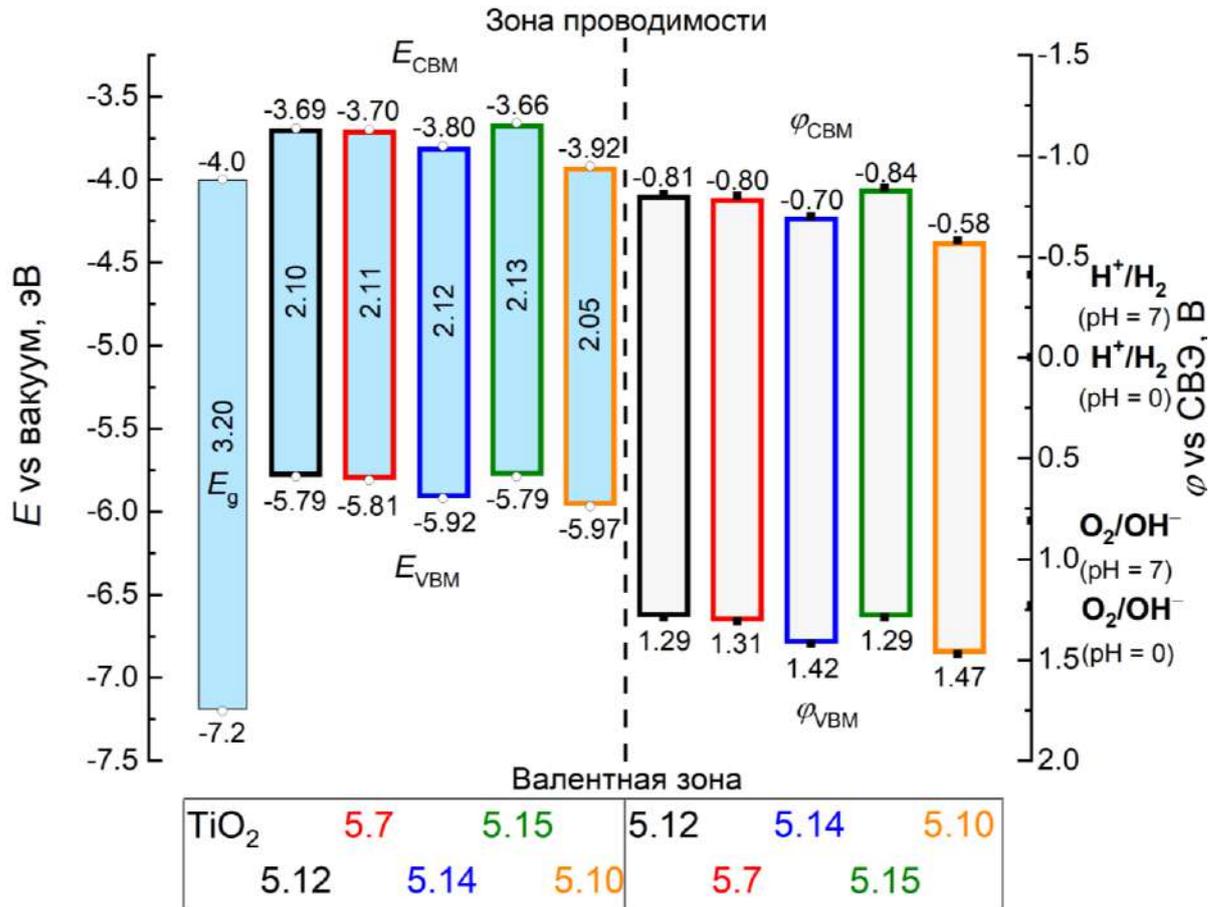


Рисунок 64. Диаграммы энергетических зон синтезированных соединений со структурой пироклора, построенные в двух шкалах: (левая ось ординат) энергетической – шкала абсолютной энергии и (правая ось ординат) потенциальной – водородная шкала (образцы серии V).

Сопоставление значений этих потенциалов со значениями потенциалов водородного ($E_{H^+/H_2} = 0$ В (рН = 0) и -0.41 В (рН = 7)) и кислородного ($E_{O_2/OH^-} = +1.23$ В (рН = 0) и $+0.81$ В (рН = 7)) газовых электродов позволяет утверждать, что в фотоэлектрохимических ячейках, содержащих СВЭ 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 СВЭ) при рН ≤ 7 должны протекать самопроизвольно. По этой причине, а также учитывая, что синтезированные пироклоры имеют значения E_g , обеспечивающие поглощение большей части солнечного спектра, можно говорить о потенциальной перспективности применения функциональных материалов на их основе в качестве светопоглощающих покрытий для анодов в фотоэлектрохимических ячейках генерации водорода в процессе разложения воды.

Однако, как было отмечено выше, эффективность таких фотовольтаических и фотоэлектрохимических ячеек будет в том числе определяться скоростью рекомбинации

сгенерированных при облучении электронно-дырочных пар, что будет являться предметом дальнейших исследований. Кроме того, нельзя не отметить, что в негативном ключе на эффективности может сказаться и то, что синтезированные пирохлоры являются непрямозонными полупроводниками, поскольку вероятность таких электронных переходов меньше, чем для случая прямозонных полупроводников.

Электронная структура исследованных фаз пирохлора может быть предложена на основании электронных структур родственных ей и хорошо известных полупроводниковых оксидов. Простейшим родственным оксидом является оксид вольфрама WO_3 ($E_g \sim 2.9$ эВ), в котором валентная зона образована $2p$ -орбиталями кислорода, а зона проводимости – $5d$ -орбиталями вольфрама, что типично для оксидных полупроводников с сильно ионной связью [248]. Более сложным оксидом, имеющим структуру фазы Ауривиллиуса, является вольфрамат висмута Bi_2WO_6 ($E_g \sim 2.7$ эВ [249]), в котором неподелённая электронная пара $6s^2$ висмута образует с $2p$ -орбиталями кислорода гибридную валентную зону. Подобное электронное строение, где гибридная валентная зона формируется $6s$ - и $2p$ -орбиталями, соответственно, висмута и кислорода, свойственно многим висмутсодержащим полупроводниковым оксидам, например, титанату $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [250], ванадату BiVO_4 [251], танталату BiTaO_4 [252] и др. Murugesan и др. [250] на основе метода теории функционала плотности (DFT) рассчитали электронные структуры тройных сложных оксидов со структурой пирохлора, в которых атомы различных $3d$ элементов (Fe, Ni, Cr, Mn, и V) замещают атомы титана в октаэдрических позициях двойного пирохлора $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Авторы работы установили, что в случае замещения титана на железо, происходит сдвиг валентной зоны в сторону зоны проводимости, обусловленный формированием близких к валентной зоне промежуточных состояний, что в итоге приводит к уменьшению E_g .

На основании проведённого выше анализа литературы можно предположить, что в исследованных соединениях со структурой пирохлора в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ гибридная валентная зона сформирована $6s$ - и $2p$ -орбиталями, соответственно, висмута и кислорода, в то время как зона проводимости сформирована $5d$ -орбиталями вольфрама, при этом электронные орбитали железа формируют промежуточные состояния (уровни) вблизи гибридной валентной зоны.

3.5.2. Магнитные свойства соединений со структурой пирохлора

Магнитные свойства соединений со структурой пирохлора были определены для однофазных образцов 5.14, 5.15 и 5.10 серии V 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.

Известно, что переход в состояние спинового стекла, характеризующийся заморозкой спинов, конфигурация которых не изменяется во времени, вполне типичен для соединений со структурой пирохлора [154, 155]. Соединения со структурой пирохлора в образцах 5.14, 5.15 и 5.10 имеют различный состав, в частности, различные соотношения парамагнитных (Fe^{3+}) и диамагнитных (W^{6+}) катионов в подрешетке B_2O_6 . В работе [253] показано, что ключевым образом на магнитное поведение соединений со структурой пирохлора, в частности, на температуру перехода в состояние спинового стекла (T_f), влияет именно соотношение парамагнитных и диамагнитных катионов в позиции *B*. В том случае, когда имеет место, так называемое, магнитное разбавление, соответствующее уменьшению доли парамагнитных катионов, участвующих в формировании состояния спинового стекла, наблюдается уменьшение температуры перехода в состояние спинового стекла [33, 35, 254], причём, для некоторых пирохлоров [35] так и не удалось зафиксировать этот переход из-за аппаратных ограничений (T_f слишком близка к абсолютному нулю). Таким образом, в ряду образцов 5.14, 5.15 и 5.10 переход в состояние спинового стекла стоит ожидать при различных температурах.

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 (Рисунок 65 а), что типично для структурного типа пирохлора [154, 155], и было также обнаружено в результате исследования этих образцов методом мёссбауэровской спектроскопии (для случая 300 и 77 К) (см. Раздел 3.2.1.). Отметим, что наблюдаемая на рисунке 65 а зависимость является аналогичной таковой, установленным для ряда других железосодержащих пирохлоров [30-33, 35, 53, 254]. Важно отметить, что на рисунках 65 а, б в области температур, близких к температуре кипения жидкого гелия, наблюдается переход в состояние спинового стекла, чему свидетельствует наблюдаемый в этой области температур вид зависимости DC-намагниченности (линий FCC и ZFC) от температуры. О переходе в состояние спинового стекла, который наблюдается для синтезированных соединений со структурой пирохлора, также свидетельствует наличие при этих температурах зависимости действительной части АС-намагниченности (M') от частоты приложенного поля (Рисунок 65 д, е, ё). Наблюдаемые на рисунке 65 зависимости типичны для соединений со структурой пирохлора, причём не обнаруживается каких-либо принципиальных

отличий полученных данных от таковых, обнаруженных в литературе [30, 32, 33, 35, 254], что позволяет полагать отсутствие заметного влияния примесных фаз на магнитное поведение полученных порошков. Температура начала ($T_f^{\text{старт}}$) перехода в состояние спинового стекла определялась как точка (температура), в которой разность $|FCC - ZFC|$, принимавшая при больших T значение порядка 10^{-6} , резко возрастая, начинает превышать $1 \cdot 10^{-5}$ Гс·см³ (Рисунок 65 б), а температура завершения (T_f) перехода в состояние спинового стекла определялась по точке (температуре) минимума производной $dFCC/dT$ (Рисунок 65 в). Здесь поясним, что под температурой $T_f^{\text{старт}}$ следует понимать температуру, при которой начинается заморозка спинов тех атомов, для которых структура локального окружения позволяет осуществиться такому переходу при относительно более высоких температурах, в то время как T_f соответствует температуре, при которой заморозка спинов завершается уже для всех атомов данного сорта. Установлено, что $T_f^{\text{старт}}$ и T_f уменьшаются при уменьшении количества железа в структуре синтезированных пироксидов, 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 χ – магнитная восприимчивость; θ_{CW} – парамагнитная температура Кюри-Вейсса; C – постоянная Кюри-Вейсса. На зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры был выделен прямолинейный участок, к которому провели касательную (Рисунок 65 г). При пересечении этой касательной с осью ординат на ней отсекается величина $(-\theta_{CW}/C)$, в то время как тангенс угла наклона касательной равняется $1/C$. Полученные значения парамагнитной температуры Кюри-Вейсса (θ_{CW}) оказываются отрицательными, что указывает на преимущественно антиферромагнитный характер взаимодействия ближнего порядка при близких к комнатной температурах (Таблица 22).

Наблюдаемый при 300 К характер зависимости DC-намагниченности от величины приложенного поля ($M(H)$) типичен для парамагнетиков, а именно, отсутствует петля гистерезиса, и наблюдается несущественный рост намагниченности при существенном увеличении величины приложенного поля (Рисунок 66 а, на примере образца 5.10).

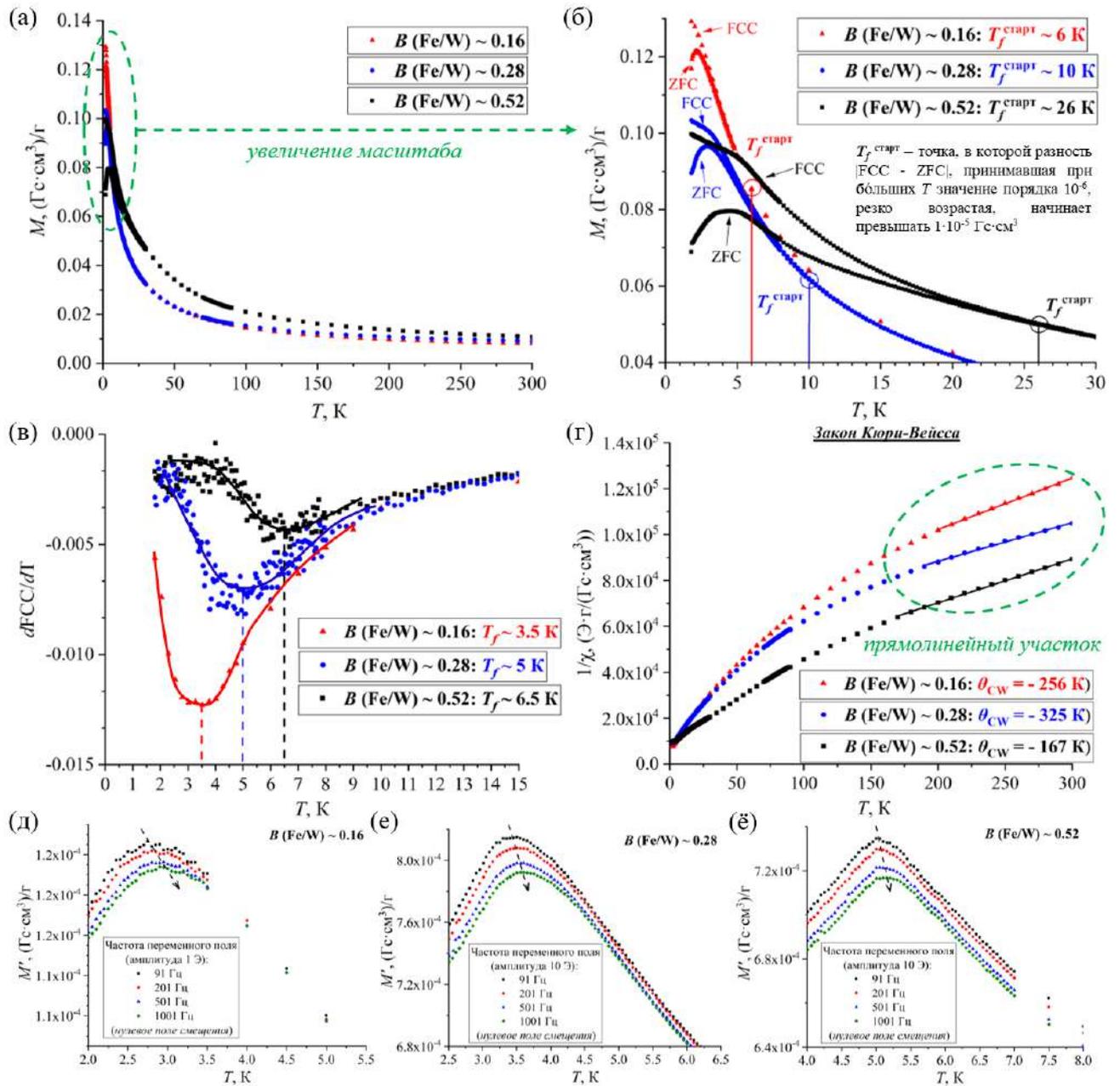


Рисунок 65. (а) Зависимость DC-намагниченности (в режимах FCC и ZFC) от температуры ($M(T)$) в поле 1 кЭ и (б) то же самое, но в увеличенном масштабе; (в) производная кривой FCC по температуре ($dFCC/dT$); (г) построение в координатах закона Кюри-Вейсса – $1/\chi = f(T)$; (д-ж) температурные зависимости действительной части АС-намагниченности ($M'(T)$), полученные для различных частот в нулевом поле смещения. Атомные соотношения Fe/W взяты из Таблицы 18 (однофазные образцы серии V).

Однако, при температуре 2 К, при которой соединения находятся в состоянии спинового стекла, можно наблюдать следующие изменения: появляется петля гистерезиса (Рисунок 6б б), а также имеет место более резкий рост намагниченности при увеличении величины приложенного поля (Рисунок 6б а). 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 22).

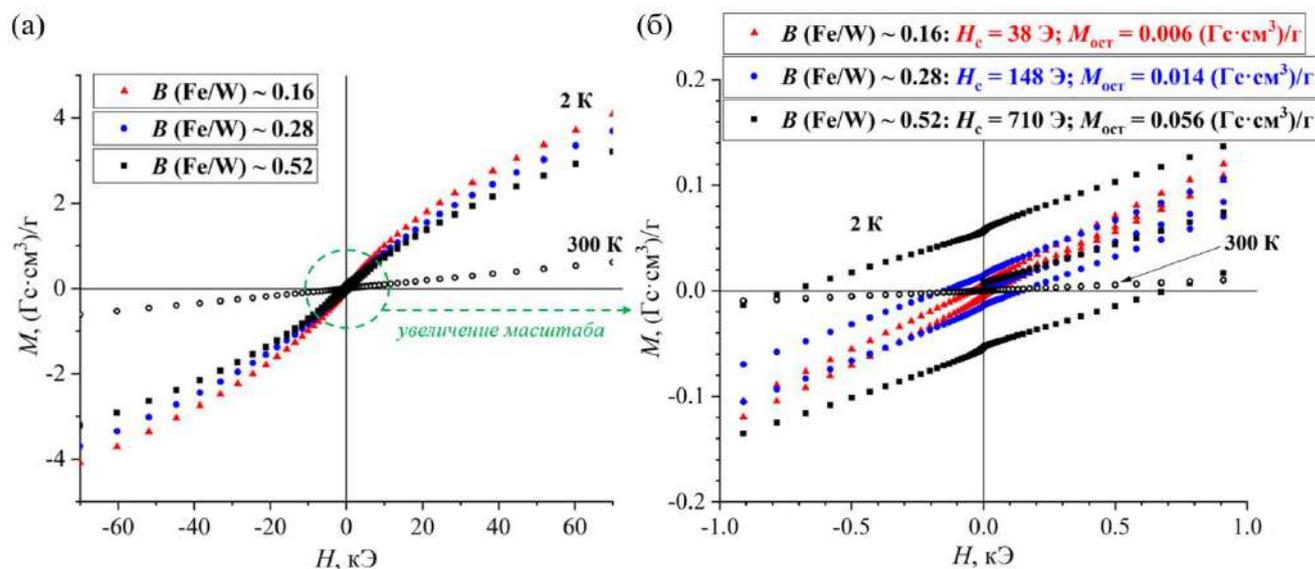


Рисунок 66. (а) Зависимости DC-намагниченности от величины приложенного поля ($M(H)$) при 300 К (только для образца 5.10: $B(\text{Fe}/\text{W}) \sim 0.52$) и 2 К (для образцов 5.14, 5.15 и 5.10) и (б) то же самое, но в увеличенном масштабе. Атомные соотношения Fe/W взяты из Таблицы 18 (однофазные образцы серии V).

Таблица 22. Характеристики магнитного поведения соединений со структурой пирохлора в зависимости от атомного соотношения Fe/W (Таблица 18), характеризующего степень магнитного разбавления позиции B (однофазные образцы серии V).

$B(\text{Fe}/\text{W})$	$T_f^{\text{старт}}$ К	T_f , К	θ_{CW} , К	f , отн. ед.	Тип взаим. ^a	H_c , Э	$M_{\text{ост}}$, (Гс·см ³)/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

^a Антиферромагнитный тип (характер) взаимодействия ближнего порядка.

Таким образом, обнаруженные закономерности магнитного поведения полученных соединений переменного состава со структурой пирохлора надёжно повторяют таковые, известные для ряда других соединений этого структурного типа. Полученные результаты обработки данных измерений DC- и AC-намагниченности позволяют относить синтезированные соединения со структурой пирохлора к классу геометрически фрустрированных магнетиков. Функциональные материалы на основе указанных соединений имеют перспективы применения, например, в устройствах спинтроники, поскольку показана возможность «настройки» параметров спин-спинового взаимодействия при варьировании состава соединений (степени магнитного разбавления).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ установлено формирование в гидротермальных условиях ($T = 90 - 200$ °C, $P \leq 7$ 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 рН суспензии аморфного предшественника изменяется относительно номинального состава следующим образом: при $\text{pH} \leq 1$ наблюдается обеднение по оксиду Fe_2O_3 ; при $2 \leq \text{pH} \leq 5$ не наблюдается заметной потери какого-либо компонента; при $\text{pH} > 5$ наблюдается обеднение по оксиду WO_3 . Установлено, что при формировании соединений скорости роста кристаллитов и их агрегирования значительно превышают скорость зародышеобразования. Установлено, что увеличение рН суспензии аморфного предшественника от ~ 1 до ~ 5 приводит к увеличению средних размеров кристаллитов и частиц фазы пирохлора, в то время как дальнейшее увеличение рН от ~ 5 до ~ 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 Fe^{3+} и W^{6+} располагаются в не имеющей вакансий подрешетке B_2O_6 , в то время как катионы Bi^{3+} располагаются в подрешетке A_2O' , при этом, по результатам Ритвельдовского уточнения, установлено, что коэффициент заселённости позиции A висмутом может меняться в пределах от ~ 0.36 до ~ 0.68 , чему соответствует изменение параметра a кубической элементарной ячейки в диапазоне от ~ 10.3325 до ~ 10.4060 Å. В подрешетке A_2O' обнаружено смещение катионов Bi^{3+} ($16d \rightarrow 96g$) и анионов кислорода ($8b \rightarrow 32e$) в общие кристаллографические позиции Вайкоффа.

4. Определены концентрационные ($T = 200$ °C и $P \sim 7$ МПа: $0.60 \leq z \leq 1.35$; $1.32 \leq y \leq 1.96$; $\delta \sim 1$) и температурные (вершина: $T \sim 725$ °C) границы области 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.

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, 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 ~ 2.1 , ~ -5.9 и ~ -3.8 эВ, соответственно.

6. Установлено, что соединения переменного состава $(\text{Bi}, \square)_2(\text{Fe}, \text{W})_2\text{O}_6\text{O}'_\delta$ 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. ≤ 0.52) температура начала и завершения перехода в состояние спинового стекла увеличивается от ~ 6 до ~ 26 К и от ~ 3.5 до ~ 6.5 К, соответственно, при этом уменьшается параметр фрустрации от ~ 73 до 26, и при 2 К наблюдается увеличение остаточной намагниченности и коэрцитивной силы от ~ 0.006 до ~ 0.056 (Гс·см³)/Г и от ~ 38 до ~ 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 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Hector A.L., Wiggin S.B. Synthesis and structural study of stoichiometric $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore // *J. Solid State Chem.* – 2004. – Vol. 177. – № 1. – P. 139–145.
2. Fuentes A.F., Montemayor S.M., Maczka M., Lang M., Ewing R.C., Amador U. A Critical Review of Existing Criteria for the Prediction of Pyrochlore Formation and Stability // *Inorg. Chem.* – 2018. – Vol. 57. – № 19. – P. 12093–12105.
3. Lufaso M.W., Vanderah T.A., Pazos I.M., Levin I., Roth R.S., Nino J.C., Provenzano V., Schenck P.K. Phase Formation, Crystal Chemistry, and Properties in the System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ // *J. Solid State Chem.* – 2006. – Vol. 179. – № 12. – P. 3900–3910.
4. Vanderah T.A., Levin I., Lufaso M.W. An Unexpected Crystal-Chemical Principle for the Pyrochlore Structure // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – Vol. 14. – P. 2895–2901.
5. Krayzman V., Levin I., Woicik J.C. Local Structure of Displacively Disordered Pyrochlore Dielectrics // *Chem. Mater.* – 2007. – Vol. 19. – № 4. P. 932–936.
6. Avdeev M., Haas M.K., Jorgensen J.D., Cava R.J. Static disorder from lone-pair electrons in pyrochlores // *J. Solid State Chem.* – 2002. – Vol. 169. – № 1. – P. 24–34.
7. Liu Y., Withers R.L., Nguyen H.B., Elliott K., Ren Q., Chen Z. Displacive disorder and dielectric relaxation in the stoichiometric bismuth-containing pyrochlores, $\text{Bi}_2M^{\text{III}}\text{NbO}_7$ ($M = \text{In}$ and Sc) // *J. Solid State Chem.* – 2009. – Vol. 182. – № 10. – P. 2748–2755.
8. Fukina D.G, Belousov A.S., Suleimanov E.V. Pyrochlore Oxides Structure, Properties, and Potential in Photocatalytic Applications. – Springer Cham, 2023. – 226 P. – ISBN 978-3-031-46763-9.
9. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. Oxide Pyrochlores – A Review // *Prog. Solid. State Ch.* – 1983. – Vol. 15. – № 2. – P. 55–143.
10. Atencio D., Andrade M.B., Christy A.G., Giere R., Kartashov P.M. THE PYROCHLORE SUPERGROUP OF MINERALS: NOMENCLATURE // *Can. Mineral.* – 2010. – Vol. 48. – № 3. – P. 673–698.
11. Jitta R.R., Gundeboina R., Veldurthi N.K., Guje R., Muga V. Defect Pyrochlore Oxides: as Photocatalyst Materials for Environmental and Energy Applications – a Review // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2015. – Vol. 90. – № 11. – P. 1937–1948.
12. Ravi G., Palla S., Veldurthi N.K., Reddy J.R., Hari Padmasri A., Vithal M. Solar Water-Splitting with the Defect Pyrochlore Type of Oxides $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ and $\text{Sn}_{0.5}\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2014. – Vol. 39. – № 28. – P. 15352–15361.

13. Guje R., Ravi G., Palla S., Rao K.N., Vithal M. Synthesis, Characterization, Photocatalytic and Conductivity Studies of Defect Pyrochlore $KM_{0.33}Te_{1.67}O_6$ (M=Al, Cr and Fe) // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2015. – Vol. 198. – P. 1–9.
14. Maćzka M., Knyazev A.V., Kuznetsova N.Y., Ptak M., Macalik L. Raman and IR Studies of $TaWO_{5.5}$, $ASbWO_6$ (A = K, Rb, Cs, Tl), and $ASbWO_6 \cdot H_2O$ (A = H, NH_4 , Li, Na) Pyrochlore Oxides // *J Raman Spectrosc.* – 2011. – Vol. 42. – № 3. – P. 529–533.
15. Knyazev A.V., Maćzka M., Kuznetsova N.Y. Thermodynamic Modeling, Structural and Spectroscopic Studies of the $KNbWO_6$ – $KSbWO_6$ – $KTaWO_6$ System // *Thermochim Acta.* – 2010. – Vol. 506. – № 1–2. – P. 20–27.
16. Williams P.A., Leverett P., Sharpe J.L., Colchester D.M., Rankin J. ELSMOREITE, CUBIC $WO_3 \cdot 0.5H_2O$, A NEW MINERAL SPECIES FROM ELSMORE, NEW SOUTH WALES, AUSTRALIA // *Can. Mineral.* – 2005. – Vol. 43. – № 3. – P. 1061–1064.
17. Zheng H., Liang S., Wu W., Ding Z., Wu L. Facile and Rapid Synthesis of Pyrochlore $W_2O_6 \cdot H_2O$ Nanoplate via a Fluorination-Assisted Hydrothermal Process // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2004. – Vol. 14. – № 3. – P. 2573–2576.
18. Nedjar R., Borel M.M., Hervieu M., Raveau B. UNE NOUVELLE FORME DE TRIOXYDE DE TUNGSTENE: LES OXYDES WO_3 ET $WO_3 \cdot 0.5H_2O$ A STRUCTURE PYROCHLORE // *Mat. Res. Bull.* – 1988. – Vol. 23. – P. 91–97.
19. Ohgushi K., Yamaura J., Ichihara M., Kiuchi Y., Tayama T., Sakakibara T., Gotou H., Yagi T., Ueda Y. Structural and electronic properties of pyrochlore-type $A_2Re_2O_7$ (A = Ca, Cd, and Pb) // *Phys. Rev. B.* – 2011. – Vol. 83. – № 12. – P. 125103.
20. Lewis J.W, Payne J.L, Evans I.R, Stokes H.T, Campbell B.J, Evans J.S.O. An exhaustive symmetry approach to structure determination: phase transitions in $Bi_2Sn_2O_7$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – Vol. 138. – № 25. – P. 8031–8042.
21. Tidrow S.C. Mapping Comparison of Goldschmidt's Tolerance Factor with Perovskite Structural Conditions // *Ferroelectrics.* – 2014. – Vol. 470. – № 1. – P. 13–27.
22. Poltavets V., Kazin P., Jansen M. Syntheses and structures of $BaPr_xBi_{1-x}O_3$ perovskites // *Solid State Sci.* – 2006. – Vol. 8. – № 10. – P. 1152–1159.
23. Исупов В.А. Геометрический критерий структуры типа пирохлора // *Кристаллография.* – 1958. – Т. 3. – № 1. – С. 99–100.
24. Cai L., Arias A.L., Nino J.C. The tolerance factors of the pyrochlore crystal structure // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21. – № 11. – P. 3611–3618.
25. Mouta R., Silva R.X., Paschoal C.W.A. Tolerance factor for pyrochlores and related structures // *Acta. Crystallogr. B. Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* – 2013. – Vol. 69. – № 5. – P. 439–445.

26. Lopatin S.S., Averyanova L.N., Belyaev I.N. Effect of ion radii and the atom electronegativity on the type of crystal-structure of $A_2B_2O_7$ combination compounds // *Zh. Neorg. Khim.* – 1985. – Vol. 30. – № 4. – P. 867–872.
27. Lopatin S.S., Averyanova L.N., Belyaev I.N., Zvyagintsev B.I., Dyatlov E.V. // *Zh. Neorg. Khim.* – 1982. – Vol. 27. – № 11. – P. 2751–2755.
28. O’Quinn E.C., Drey D.L., Lang M.K. Defining the Structural Stability Field of Disordered Fluorite Oxides // *Front. Chem.* – 2021. – Vol. 9. – P. 733718.
29. Ismunandar, Kennedy B.J., Hunter B.A. Observations on pyrochlore oxide structures // *Mater. Res. Bull.* – 1999. – Vol. 34. – № 8. – P. 1263–1274.
30. Egorysheva A.V., Ellert O.G., Gajtko O.M., Kirdyankin D.I., Svetogorov R.D. Complex Dependence of Magnetic Properties on Mn Concentration in Bi-Mn-Sb-O Pyrochlores // *J. Alloys Compd.* – 2017. – Vol. 718. – P. 311–318.
31. Babu G.S., Bedanta S., Valant M. Evidence of the spin glass state in $(Bi_{1.88}Fe_{0.12})(Fe_{1.42}Te_{0.58})O_{6.87}$ pyrochlore // *Solid State Commun.* – 2013. – Vol. 158. – P. 51–53.
32. Ellert O.G., Egorysheva A.V., Gajtko O.M., Kirdyankin D.I., Svetogorov R.D. Highly Frustrated Bi-Cr-Sb-O Pyrochlore with Spin-Glass Transition // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2018. – Vol. 463. – P. 13–18.
33. Ellert O.G., Egorysheva A.V., Maksimov Y.V., Gajtko O.M., Efimov N.N., Svetogorov R.D. Isomorphism in the $Bi_{1.8}Fe_{1.2(1-x)}Ga_{1.2x}SbO_7$ Pyrochlores with Spin Glass Transition // *J. Alloys Compd.* – 2016. – Vol. 688. – P. 1–7.
34. Egorysheva A.V., Ellert O.G., Zubavichus Y.V., Gajtko O.M., Efimov N.N., Svetogorov R.D., Murzin V.Y. New Complex Bismuth Oxides in the Bi_2O_3 -NiO- Sb_2O_5 System and their Properties // *J. Solid State Chem.* – 2015. – Vol. 225. – P. 97–104.
35. Whitaker M.J., Marco J.F., Berry F.J., Raith C., Blackburn E., Greaves C. Structural and Magnetic Characterisation of the Pyrochlores $Bi_{2-x}Fe_x(FeSb)O_7$, ($x=0.1, 0.2, 0.3$), $Nd_{1.8}Fe_{0.2}(FeSb)O_7$ and $Pr_2(FeSb)O_7$ // *J. Solid State Chem.* – 2013. – Vol. 198. – P. 316–322.
36. Egorysheva A.V., Ellert O.G., Maksimov Y.V., Volodin V.D., Efimov N.N., Novotortsev V.M. Subsolidus Phase Equilibria and Magnetic Characterization of the Pyrochlore in the Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - Sb_2O_x System // *J. Alloys Compd.* – 2013. – Vol. 579. – P. 311–314.
37. Koroleva M.S., Piir I.V., Ryabkov Yu.I., Korolev D.A., Chezhina N.V. Synthesis and Properties of Chromium-Containing Bismuth Titanates with the Pyrochlore Structure // *Russ Chem Bull.* – 2013. – Vol. 62. – № 2. – P. 408–411.

38. Egorysheva A.V., Ellert O.G., Gajtko O.M., Efimov N.N., Svetogorov R.D., Zubavichus Y.V., Grigorieva A.V. The $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ System Phase Diagram Refinement, $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ Structure Peculiarities and Magnetic Properties // *J. Solid State Chem.* – 2015. – Vol. 225. – P. 278–284.
39. Jusoh F.A., Tan K.B., Zainal Z., Chen S.K., Khaw C.C., Lee O.J. Novel pyrochlores in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (BFT) Ternary System: Synthesis, Structural and Electrical Properties // *J. Mater. Res. Technol.* – 2020. – Vol. 9. – № 5. – P. 11022–11034.
40. Vanderah T.A., Lufaso M.W., Adler A.U., Levin I., Nino J.C., Provenzano V., Schenck P.K. Subsolidus Phase Equilibria and Properties in the System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:Mn}_2\text{O}_{3+x}\text{:Nb}_2\text{O}_5$ // *J. Solid State Chem.* – 2006. – Vol. 179. – № 11. – P. 3467–3477.
41. Sellami M., Caignaert V., Bekka A., Bettahar N. Synthesis and Characterization of the Pyrochlore $\text{Bi}_{1.56}\text{Sb}_{1.48-x}\text{Nb}_x\text{Co}_{0.96}\text{O}_7$ Solid Solution // *J. Alloys Compd.* – 2010. – Vol. 493. – P. 91–94.
42. Zou Z., Ye J., Arakawa H. Optical and Structural Properties of Solid Oxide Photocatalyst $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ // *J. Mater. Res.* – 2001. – Vol. 16. – № 1. – P. 35–37.
43. Valant M., Babu G.S., Vrcon M., Kolodiaznyi T., Axelsson A.-K. Pyrochlore Range from $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_3$ System for LTCC and Photocatalysis and the Crystal Structure of New $\text{Bi}_3(\text{Fe}_{0.56}\text{Te}_{0.44})_3\text{O}_{11}$ // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2011. – Vol. 95. – № 2. – P. 644–650.
44. Piir I.V., Koroleva M.S., Ryabkov Y.I., Korolev D.A., Chezhina N.V., Semenov V.G., Panchuk V.V. Bismuth Iron Titanate Pyrochlores: Thermostability, Structure and Properties // *J. Solid State Chem.* – 2013. – Vol. 204. – P. 245–250.
45. Piir I.V., Koroleva M.S., Ryabkov Y.I., Pikalova E.Y., Nekipelov S.V., Sivkov V.N., Vyalikh D.V. Chemistry, Structure and Properties of Bismuth Copper Titanate Pyrochlores // *Solid State Ion.* – 2014. – Vol. 262. – P. 630–635.
46. Krasnov A.G., Piskaikina M.M., Piir I.V. Synthesis and Properties of Sc- and Mg-Doped Bismuth Titanates with the Pyrochlore Structure // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2016. – Vol. 86. – № 2. – P. 205–212.
47. Cosio-Castaneda C., de la Mora P., Tavizon G. Synthesis and Structural Analysis of $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ir}_2\text{O}_7$, a New Pyrochlore Solid Solution // *J. Solid State Chem.* – 2011. – Vol. 184. – № 5. – P. 1251–1256.
48. Krasnov A.G., Piir I.V., Koroleva M.S., Sekushin N.A., Ryabkov Y.I., Piskaykina M.M., Sadykov V.A., Sadovskaya E.M., Pelipenko V.V., Ereemeev N.F. The Conductivity and Ionic Transport of Doped Bismuth Titanate Pyrochlore $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (M – Mg, Sc, Cu) // *Solid State Ion.* – 2017. – Vol. 302. – P. 118–125.

49. Tan K.B., Khaw C.C., Lee C.K., Zainal Z., Miles G.C. Structures and Solid Solution Mechanisms of Pyrochlore Phases in the Systems $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-(Nb, Ta)}_2\text{O}_5$ // *J. Alloys Compd.* – 2010. – Vol. 508. – № 2. – P. 457–462.
50. Zhuk N.A., Sekushin N.A., Makeev B.A., Sennikova Ya.D. Ionic Processes in Pyrochlore-Type $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.3}\text{Mg}_{0.7}\text{Ta}_2\text{O}_9$ // *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* – 2022. – Vol. 15. – № 4. – P. 457–465.
51. Wang J., Zou Z., Ye J. Synthesis, Structure and Photocatalytic Property of a New Hydrogen Evolving Photocatalyst $\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$ // *Mater Sci Forum.* – 2003. – Vol. 423–425. – P. 485–490.
52. Filoti G., Rosenberg M., Kuncser V., Seling B., Fries T., Spies A., Kemmler-Sack S. Magnetic Properties and Cation Distribution in Iron Containing Pyrochlores // *J. Alloys Compd.* – 1998. – Vol. 268. – P. 16–21.
53. Sun S., Zhu L., Zhang B., Zhang L., Li Y., Cheng N., Yin X., Tian Y., Li X., Lu Y. Structural Modulation Enables Magneto-Dielectric Effect and Enhanced Photoactivity in Ferroelectric Bismuth Iron Niobate Pyrochlore // *J. Mater. Chem. C.* – 2019. – Vol. 7. – P. 1263–1272.
54. Bencina M., Valant M., Pitcher M.W., Fanetti M. Intensive Visible-Light Photoactivity of Bi- and Fe-Containing Pyrochlore Nanoparticles // *Nanoscale.* – 2014. – Vol. 6. – № 2. – P. 745–748.
55. Daniels L.M., Playford H.Y., Grenèche J.-M., Hannon A.C., Walton R.I. Metastable $(\text{Bi, M})_2(\text{Fe, Mn, Bi})_2\text{O}_{6+x}$ ($\text{M} = \text{Na}$ or K) Pyrochlores from Hydrothermal Synthesis // *Inorg. Chem.* – 2014. – Vol. 53. – № 24. – P. 13197–13206.
56. Zou Z., Ye J., Arakawa H. Growth, Photophysical and Structural Properties of $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ // *J. Cryst. Growth.* – 2001. – Vol. 229. – P. 462–466.
57. Perenlei G., Talbot P.C., Martens W.N., Sol-Gel Synthesis and Characterization of Cubic Bismuth Zinc Niobium Oxide Nanopowders // *J. Nanomater.* – 2014. – Vol. 2014. – № 45. – P. 695973.
58. Kuvshinova T.B., Egorysheva A.V., Gajtko O.M., Rudnev P.O., Baranchikov A.E., Dudkina T.D. Synthesis of Nanocrystalline Ternary Bismuth Iron Antimony Oxide with Pyrochlore Structure // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2015. – Vol. 60. – № 10. – P. 1179–1183.
59. Egorysheva A.V., Gajtko O.M., Rudnev P.O., Ellert O.G., Ivanov V.K. Synthesis of Bi-Fe-Sb-O Pyrochlore Nanoparticles with Visible-Light Photocatalytic Activity // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – № 13–14. – P. 2193–2199.
60. Garza-Tovar L.L., Torres-Martínez L.M., Rodríguez D.B., Gómez R., del Angel G. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue on Bi_2MNbO_7 ($\text{M} = \text{Al, Fe, In, Sm}$) Sol-Gel Catalysts // *J Mol Catal A Chem.* – 2006. – Vol. 247. – P. 283–290.
61. Шляхтина А.В., Воробьева Г.А., Леонов А.В., Щеголихин А.Н., Черняк С.А., Балдин Е.Д., Стрелецкий А.Н. Кинетика фазообразования и кристаллизации пироксидов $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} =$

Gd, Lu) из наноразмерных прекурсоров // Неорганические материалы. – 2022. – Т. 58. – № 9. – С. 998–1016.

62. Sankar J., Kumar S.S. Synthesis of Rare Earth Based Pyrochlore Structured ($A_2B_2O_7$) Materials for Thermal Barrier Coatings (TBCs) – A Review // Curr. Appl. Sci. Technol. – 2021. – Vol. 21. – № 3. – P. 601–617.

63. Zhang X., Liu X., Lu P., Wang L., Zhang Z., Wang X., Wang Z. Hydrothermal Synthesis of Lanthanide Stannates Pyrochlore Nanocrystals for Catalytic Combustion of Soot Particulates // Sci. World J. – 2015. – P. 254165.

64. Zeng J., Wang H., Zhang Y., Zhu M.K., Yan H. Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Properties of Pyrochlore $La_2Sn_2O_7$ Nanocubes // J. Phys. Chem. C. – 2007. – Vol. 111. – № 32. – P. 11879–11887.

65. Mao Y., Li G., Xu W., Feng S. Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline pyrochlore oxides $M_2Sn_2O_7$ ($M = La, Bi, Gd$ or Y) // J. Mater. Chem. – 2000. – Vol. 10. – № 2. – P. 479–482.

66. Almjasheva O.V., Popkov V.I., Proskurina O.V., Gusarov V.V. Phase formation under conditions of self-organization of particle growth restrictions in the reaction system // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. – 2022. – Vol. 13. – № 2. – P. 164–180.

67. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных наноконпозитов на основе твердофазных нанореакторов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 9. – С. 974–998.

68. Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Влияние нанокристаллов ZrO_2 на стабилизацию аморфного состояния оксидов алюминия и кремния в системах $ZrO_2-Al_2O_3$, ZrO_2-SiO_2 // Физика и химия стекла. – 2006. – Т. 32. – № 2. – С. 224–229.

69. Kumzerov Y.A., Naberezhnov A.A. Effect of restricted geometry on the superconducting properties of low-melting metals (Review Article) // Low Temp. Phys. – 2016. – Vol. 42. – № 11. – P. 1028–1040.

70. Mikhailin N.Yu., Galperin Y.M., Kozub V.I., Kumzerov Yu.A., Volkov M.P., Romanov S.G., Fokin A.V., Shamshur D.V. Low-Temperature Magnetic Properties of Superconducting Indium Nanocomposites in Opal Matrix // J. Exp. Theor. Phys. – 2019. – Vol. 128. – № 5. – P. 761–766.

71. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Гудилин Е.А., Вертегел А.А., Баранов А.Н. Самоорганизация в физико-химических системах на пути создания новых материалов // Неорганические материалы. – 1994. – Т. 30. – № 3. – С. 291–305.

72. Попков В.И., Альмяшева О.В., Панчук В.В., Семенов В.Г., Гусаров В.В. Роль предзародышевых образований в процессах формирования нанокристаллического ортоферрита иттрия // Доклады академии наук. – 2016. – Т. 471. – № 4. – С. 439–443.
73. Almjashveva O.V., Krasilin A.A., Gusarov V.V. Formation mechanism of core-shell nanocrystals obtained via dehydration of coprecipitated hydroxides at hydrothermal conditions // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* – 2018. – Vol. 9. – № 4. – P. 568–572.
74. Прокураина О.В., Ноговицин И.В., Ильина Т.С., Данилович Д.П., Абиев Р.Ш., Гусаров В.В. Формирование наночастиц BiFeO_3 с использованием струйного микрореактора // *ЖОХ.* – 2018. – Т. 88. – № 10. – С. 1699–1704.
75. Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P., Panchuk V.V., Semenov V.G., Nevedomsky V.N., Gusarov V.V. Formation of nanocrystalline BiFeO_3 during heat treatment of hydroxides coprecipitated in an impinging-jets microreactor // *Chem Eng Process.* – 2019. – Vol. 143. – P. 107598.
76. Popkov V.I., Chebanenko M.I., Tenevich M.I., Buryanenko I.V., Semenov V.G. Solution combustion synthesis of iron-deficient $\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.17-0.47$) nanocrystals with bixbyite structure: The effect of spatial constraints // *Ceram. Int.* – 2022. – Vol. 48. – № 24. – P. 36046–36055.
77. Dehghanhadikolaei A., Ansary J., Ghoreishi R. Sol-gel process applications: A mini-review // *Proc. Nat. Res. Soc.* – 2018. – Vol. 2. – № 1. – P. 02008.
78. Schwertmann L., Wark M., Marschall R. Sol-gel synthesis of defect-pyrochlore structured CsTaWO_6 and the tribochemical influences on photocatalytic activity // *RSC Adv.* – 2013. – Vol. 3. – № 41. – P. 18908.
79. Sansernnivet M., Limthongkul P. Preparation and characterization of bismuth ruthenate pyrochlore via solid state reaction and sol-gel methods // *Songklanakarin J. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 31. – № 6. – P. 669–673.
80. Chen Z.S., Gong W.P., Chen T.F., Li S.L. Synthesis and characterization of pyrochlore-type yttrium titanate nanoparticles by modified sol-gel method // *Bull. Mater. Sci.* – 2011. – Vol. 34. – № 3. – P. 429–434.
81. Čulubrk S., Antić Ž., Lojpur V., Marinović-Cincović M., Dramićanin M.D. Sol-Gel Derived Eu^{3+} -Doped $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Pyrochlore Nanopowders // *J. Nanomater.* – 2015. – Vol. 2015. – № 8. – P. 514173.
82. Danks A.E., Hall S.R., Schnepf Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis // *Mater. Horizons.* – 2016. – Vol. 3. – № 2. – P. 91–112.
83. Niederberger M. Nonaqueous Sol-Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles // *Acc. Chem. Res.* – 2007. – Vol. 40. – № 9. – P. 793–800.

84. Avvakumov G.V., Senna M., Kosova N.V. *Soft Mechanochemical Synthesis: A Basis for New Chemical Technologies.* – Springer New York, NY: 2001. – 208 P. – ISBN 978-0-7923-7431-2.
85. Baláž P., Achimovičová M., Baláž M., Billik P., Cherkezova-Zheleva Z., Criado J.M., Delogu F., Dutkova E., Gaffet E., Gotor F.J., Kumar R., Mitov I., Rojac T., Senna M., Streletskii A., Wieczorek-Ciurowa K. *Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology* // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42. – № 18. – P. 7571–7637.
86. Temuujin J. *Mechanochemical Treatment of Solid Mixtures – a Promising Way of Synthesizing Ceramic Precursors* // *Chem. Sustain. Dev.* – 2001. – Vol. 9. – P. 589–595.
87. Boldyrev V.V. *Kinetic factors that determine the specifics of mechanochemical processes in inorganic systems* // *Kinet. Catal.* – 1972. – Vol. 13. – № 6. – P. 1411–1421.
88. Kiriya R., Tamai Y., Kanamaru H. *Synthesis of ferrites in mills* // *Nippon Kagaku Zasshi.* – 1967. – Vol. 88. – P. 618–625.
89. Kosova N.V., Khabibullin A.Kh., Boldyrev V.V. *Hydrothermal reactions under mechanochemical treating* // *Solid State Ion.* – 1997. – Vol. 101. – P. 53–58.
90. Boldyrev V.V., Tkacova K. *Mechanochemistry of Solids: Past, Present, and Prospects* // *J. Mater. Synth. Process.* – 2000. – Vol. 8. – № 3/4. – P. 121–132.
91. Boldyrev V.V. *Hydrothermal reactions under mechanochemical action* // *Powder Technol.* – 2002. – Vol. 122. – P. 247–254.
92. Karagedov G.R., Lyakhov N.Z. *Mechanochemical Grinding of Inorganic Oxides* // *KONA Powder Part. J.* – 2003. – Vol. 21. – P. 76–87.
93. Skubiszewska-Zięba J., Khalameida S., Sydoruk V. *Comparison of surface properties of silica xero- and hydrogels hydrothermally modified using mechanochemical, microwave and classical methods* // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* – 2016. – Vol. 504. – P. 139–153.
94. Bulina N.V., Makarova S.V., Prosanov I.Y., Vinokurova O.B., Lyakhov N.Z. *Structure and thermal stability of fluorhydroxyapatite and fluorapatite obtained by mechanochemical method* // *J. Solid State Chem.* – 2020. – Vol. 282. – P. 121076.
95. Shandilya M., Rai R., Singh J. *Review: hydrothermal technology for smart materials* // *Adv. Appl. Ceram.* – 2016. – Vol. 115. – № 6. – P. 354–376.
96. Byrappa K., Adshiri T. *Hydrothermal technology for nanotechnology* // *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* – 2007. – Vol. 53. – № 2. – P. 117–166.
97. Temuujin J., Okada K., MacKenzie K.J.D. *Role of Water in the Mechanochemical Reactions of MgO–SiO₂ Systems* // *J. Solid State Chem.* – 1998. – Vol. 138. – P. 169–177.

98. Josserand G., Chaffron L., Ribis J., Giroux P.-F., Gloriant T., Simeone D. X-Ray diffraction study of oxygen deficient $Y_2Ti_2O_{7-\delta}$ pyrochlore powders synthesized by high-energy ball milling (HEBM) // *J. Solid State Chem.* – 2022. – Vol. 315. – P. 123446.
99. Simondon E., Giroux P.-F., Chaffron L., Fitch A., Castany P., Gloriant T. Mechanical synthesis of nanostructured $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore oxides // *Solid State Sci.* – 2018. – Vol. 85. – P. 54–59.
100. Zhao C.-X., He L., Qiao S.Z., Middelberg A.P.J. Nanoparticle synthesis in microreactors // *Chem. Eng. Sci.* – 2011. – Vol. 66. – № 7. – P. 1463–1479.
101. Johnson B.K., Prud'homme R.K. Chemical processing and micromixing in confined impinging jets // *AIChE J.* – 2003. – Vol. 49. – № 9. – P. 2264–2282.
102. Abiev R.S. Impinging-Jets Micromixers and Microreactors: State of Art and Prospects for Use in the Chemical Technology of Nanomaterials (Review) // *Theor. Found. Chem. Eng.* – 2020. – Vol. 54. – № 6. – P. 1131–1147.
103. Santos R.J., Erkoc E., Dias M.M., Teixeira A.M., Lopes J.C.B. Hydrodynamics of the Mixing Chamber in RIM: PIV Flow-Field Characterization // *AIChE J.* – 2008. – Vol. 54. – № 5. – P. 1153–1163.
104. Abiev R.Sh., Proskurina O.V., Enikeeva M.O., Gusarov V.V. Effect of Hydrodynamic Conditions in an Impinging-Jet Microreactor on the Formation of Nanoparticles Based on Complex Oxides // *Theor. Found. Chem. Eng.* – 2021. – Vol. 55. – № 1. – P. 12–29.
105. Abiev R.Sh., Makusheva I.V. Effect of Macro- and Micromixing on Processes Involved in Solution Synthesis of Oxide Particles in High-Swirl Microreactors // *Theor. Found. Chem. Eng.* – 2022. – Vol. 56. – № 2. – P. 141–151.
106. Wang J., Zhang F., Wang Y., Luo G., Cai W. A size-controllable preparation method for indium tin oxide particles using a membrane dispersion micromixer // *Chem. Eng. J.* – 2016. – Vol. 293. – P. 1–8.
107. Rivallin M., Benmami M., Kanaev A., Gaunand A. Sol–Gel reactor with rapid micromixing: modelling and measurements of titanium oxide nano-particle growth // *Chem Eng Res Des.* – 2005. – Vol. 83. – № 1. – P. 67–74.
108. Azouani R., Michau A., Hassouni K., Chhor K., Bocquet J-F., Vignes J-L., Kanaev A., Elaboration of pure and doped TiO_2 nanoparticles in sol-gel reactor with turbulent micromixing: Application to nanocoatings and photocatalysis // *Chem Eng Res Des.* – 2010. – Vol. 88. – № 9. – P. 1123–1130.
109. Oualha K., Ben Amar M., Michau A., Kanaev A. Cavitations Phenomenon in T-mixer with Exocentric Inputs // *Chem. Eng. Trans.* – 2017. – Vol. 57. – P. 1231–1236.

110. Che D., Zhu X., Liu P., Duan Y., Wang H., Zhang Q., Li Y. A facile aqueous strategy for the synthesis of high-brightness LaPO₄:Eu nanocrystals via controlling the nucleation and growth process // *J. Lumin.* – 2014. – Vol. 153. – P. 369–374.
111. Nightingale A.M., de Mello J.C. Segmented Flow Reactors for Nanocrystal Synthesis // *Adv. Mater.* – 2013. – Vol. 25. – № 13. – P. 1813–1821.
112. Kawase M., Suzuki T., Miura K. Growth mechanism of lanthanum phosphate particles by continuous precipitation // *Chem. Eng. Sci.* – 2007. – Vol. 62. – P. 4875–4879.
113. Kawase M., Miura K. Fine particle synthesis by continuous precipitation using a tubular reactor // *Adv. Powder Technol.* – 2007. – Vol. 18. – № 6. – P. 725–738.
114. Albadi Y., Sirotkin A.A., Semenov V.G., Abiev R.S., Popkov V.I. Synthesis of superparamagnetic GdFeO₃ nanoparticles using a free impinging-jets microreactor // *Russ Chem Bull.* – 2020. – Vol. 69. – № 7. – P. 1290–1295.
115. Proskurina O.V., Sivtsov E.V., Enikeeva M.O., Sirotkin A.A., Abiev R.Sh., Gusarov V.V. Formation of rhabdophane-structured lanthanum orthophosphate nanoparticles in an impinging-jets microreactor and rheological properties of sols based on them // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* – 2019. – Vol. 10. – № 2. – P. 206–214.
116. Abiev R.Sh., Sirotkin A.A. Influence of Hydrodynamic Conditions on Micromixing in Microreactors with Free Impinging Jets // *Fluids.* – 2020. – Vol. 5. – № 4. – P. 179.
117. 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 Bi₂O₃ – Fe₂O₃ – WO₃ – (H₂O) System: Physicochemical and Hydrodynamic Aspects of its Production Using a Microreactor with Intensively Swirled Flows // *Adv. Powder Technol.* – 2023. – Vol. 34. – № 7. – P. 104053.
118. Aruna S.T., Mukasyan A.S. Combustion synthesis and nanomaterials // *Curr Opin Solid State Mater Sci.* – 2008. – Vol. 12. – № 3–4. – P. 44–50.
119. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials // *Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 116. – № 23. – P. 14493–14586.
120. Ostroushko A.A., Russkikh O.V. Oxide material synthesis by combustion of organic-inorganic compositions // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* – 2017. – Vol. 8. – № 4. – P. 476–502.
121. Popkov V.I., Almjasheva O.V., Nevedomskiy V.N., Panchuk V.V., Semenov V.G., Gusarov V.V. Effect of spatial constraints on the phase evolution of YFeO₃-based nanopowders under heat treatment of glycine-nitrate combustion products // *Ceram. Int.* – 2018. – Vol. 44. – № 17. – P. 20906–20912.

122. Zhang Y., Wang M., Le Z., Huang G., Zou L., Chen Z. Preparation and characterization of pyrochlore oxide $Y_2Ti_2O_7$ nanocrystals via gel-combustion route // *Ceram. Int.* – 2014. – Vol. 40. – № 4. – P. 5223–5230.

123. Orlovskaya N., Chen Y., Miller N., Abernathy H., Haynes D., Tucker D., Gemmen R. Glycine–nitrate synthesis of Sr doped $La_2Zr_2O_7$ pyrochlore powder // *Adv. Appl. Ceram.* – 2011. – Vol. 110. – № 1. – P. 54–57.

124. Sleptsova A.E., Alyabyeva L.N., Gorbachev E.A., Kozlyakova E.S., Karpov M.A., Xinming C., Vasiliev A.V., Gorshunov B.P., Prokhorov A.S., Kazin P.E., Trusov L.A. Tuning the morphology and magnetic properties of single-domain $SrFe_8Al_4O_{19}$ particles prepared by citrate auto-combustion route // *Mendeleev Commun.* – 2021. – Vol. 31. – № 2. – P. 221–223.

125. Karpov O.N., Tomkovich M.V., Tugova E.A. Formation of $Nd_{1-x}Bi_xFeO_3$ Nanocrystals under Conditions of Glycine-Nitrate Synthesis // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2018. – Vol. 88. – № 10. – P. 2133–2138.

126. Hayashi H., Hakuta Y. Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water // *Materials.* – 2010. – Vol. 3. – № 7. – P. 3794–3817.

127. Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Образование наночастиц и аморфного оксида алюминия в системе $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$ в гидротермальных условиях // *ЖНХ.* – 2007. – Т. 52. – № 8. – С. 1277–1283.

128. Альмяшева О.В., Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В. Получение нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях // *Неорганические материалы.* – 2005. – Т. 41. – № 5. – С. 540–547.

129. Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Влияние условий гидротермального синтеза на фазовое состояние и размер частиц ультрадисперсного диоксида циркония // *ЖОХ.* – 1999. – Т. 69. – № 8. – С. 1265–1269.

130. Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Семенова О.Е., Дроздова И.А., Повинич В.Ф., Гусаров В.В. Гидротермальный синтез нанотубулярных Mg-Fe-гидросиликатов // *ЖНХ.* – 2007. – Т. 52. – № 3. – С. 388–394.

131. Максимов В.Д., Шапоров А.С., Иванов В.К., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д. Гидротермальный синтез нанокристаллического анатаза из водных растворов сульфата титанила для фотокаталитических применений // *Химическая технология.* – 2009. – Т. 10. – № 2. – С. 70–75.

132. Kolen'ko Yu.V., Maximov V.D., Burukhin A.A., Muhanov V.A., Churagulov B.R. Synthesis of ZrO_2 and TiO_2 nanocrystalline powders by hydrothermal process // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2003. – Vol. 23. – № 6–8. – P. 1033–1038.

133. Xu W., Zhou G., Fang J., Liu Z., Chen Y., Cen C. Synthesis and Characterization of Pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ Doping with Praseodymium by Hydrothermal Method and Its Photocatalytic Activity Study // *Int. J. Photoenergy*. – 2013. – Vol. 2013. – P. 234806.
134. Saiduzzaman M., Takei T., Yanagida S., Kumada N., Das H., Kyokane H., Wakazaki Sh., Azuma M., Moriyoshi Ch., Kuroiwa Y. Hydrothermal Synthesis of Pyrochlore-Type Pentavalent Bismuthates $\text{Ca}_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ and $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ // *Inorg. Chem.* – 2019. – Vol. 58. – № 3. – P. 1759–1763.
135. Almjasheva O.V., Krasilin A.A., Gusarov V.V. Formation mechanism of core-shell nanocrystals obtained via dehydration of coprecipitated hydroxides at hydrothermal conditions // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* – 2018. – T. 9. – № 4. – P. 568–572.
136. Krasilin A.A., Khrapova E.K. Effect of hydrothermal treatment conditions on formation of nickel hydrogermanate with platy morphology // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2017. – T. 90. – № 1. – C. 22–27.
137. Khrapova E.K., Kozlov D.A., Krasilin A.A. Hydrothermal Synthesis of Hydrosilicate Nanoscrolls $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ in a Na_2SO_3 Solution // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2022. – T. 67. – № 6. – C. 839–849.
138. Kushnir S.E., Gavrilo A.I., Kazin P.E., Grigorieva A.V., Tretyakov Y.D., Jansen M. Synthesis of colloidal solutions of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ plate-like nanoparticles featuring extraordinary magnetic-field-dependent optical transmission // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – № 36. – P. 18893.
139. Tugova E.A., Zvereva I.A. Formation mechanism of GdFeO_3 nanoparticles under the hydrothermal conditions // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* – 2013. – Vol. 4. – № 6. – P. 851–856.
140. Popkov V.I., Albadi Y. The effect of co-precipitation temperature on the crystallite size and aggregation/agglomeration of GdFeO_3 nanoparticles // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* – 2021. – Vol. 12. – № 2. – P. 224–231.
141. Tien N.A., Mittova I.Y., Al'myasheva O.V. Influence of the synthesis conditions on the particle size and morphology of yttrium orthoferrite obtained from aqueous solutions // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2009. – Vol. 82. – № 11. – P. 1915–1918.
142. Almjasheva O.V., Gusarov V.V. Prenucleation formations in control over synthesis of CoFe_2O_4 nanocrystalline powders // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2016. – Vol. 89. – № 6. – P. 851–856.
143. Akbari-Fakhrabadi A., Meruane V., Jamshidijam M., Gracia-Pinilla M.A., Garcia R., Orellana M. Structural and mechanical properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (M: Co, Ni and Cu) perovskites // *Ceram. Int.* – 2017. – Vol. 43. – № 2. – P. 2089–2094.
144. Мескин П.Е., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Афанасьев Д.Р., Гаврилов А.И., Чурагулов Б.Р., Олейников Н.Н. Синтез высокодисперсных оксидных порошков

в гидротермальных условиях при одновременном ультразвуковом воздействии // Неорганические Материалы. – 2004. – Т. 40. – № 10. – С. 1208–1215.

145. Kuznetsova V.A., Almjasheva O.V., Gusarov V.V. Influence of Microwave and Ultrasonic Treatment on the Formation of CoFe_2O_4 under Hydrothermal Conditions // Glass Phys. Chem. – 2009. – Vol. 35. – № 2. – P. 205–209.

146. Долгополова Е.А., Иванова О.С., Иванов В.К., Шариков Ф.Ю., Баранчиков А.Е., Щербаков А.Б., Третьяков Ю.Д. Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллического диоксида церия, допированного гадолинием, в присутствии гексаметилентетрамина // ЖНХ. – 2012. – Т. 57. – № 10. – С. 1387–1391.

147. Кушнир С.Е., Гаврилов А.И., Григорьева А.В., Зайцев Д.Д., Чурагулов Б.Р., Казин П.Е. Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция // Альтернативная энергетика и экология. – 2012. – № 11.

148. Roperro-Vega J.L., Rosas-Barrera K.L., Pedraza-Avella J.A., Laverde-Cataño D.A., Pedraza-Rosas J.E., Niño-Gómez M.E. Photophysical and Photocatalytic Properties of $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ (M = Al, In, Ga, Fe) Thin Films Prepared by Dip-Coating // Mater. Sci. Eng. B. – 2010. – Vol. 174. – № 1–3. – P. 196–199.

149. Koroleva M.S., Krasnov A.G., Senyshyn A., Schökel A., Shein I.R., Vlasov M.I., Piir I.V. Structure, Thermal Stability, Optoelectronic and Electrophysical Properties of Mg- and Na-codoped Bismuth Niobate Pyrochlores: Experimental and Theoretical Study // J. Alloys Compd. – 2021. – Vol. 858. – P. 157742.

150. Sudheendran K., Ghanashyam Krishna M., Raju K.C.J. Effect of Process Parameters and Post-Deposition Annealing on the Microwave Dielectric and Optical Properties of Pulsed Laser Deposited $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ Thin Films // Appl. Phys. A. – 2008. – Vol. 95. – № 2. – P. 485–492.

151. Koroleva M.S., Piir I.V., Zhuravlev N.A., Denisova T.A., Istomina E.I. Li- and Mg-codoped Bismuth Niobate Pyrochlores: Synthesis, Structure, Electrical Properties // Solid State Ion. – 2019. – Vol. 332. – P. 34–40.

152. Liu W., Wang H. Enhanced Dielectric Properties of $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ Thick Films via Cold Isostatic Pressing // J. Electroceramics. – 2012. – Vol. 29. – № 3. – P. 183–186.

153. Gao L., Jiang S., Li R., Li B., Li Y. Structure and Dielectric Properties of Sputtered Bismuth Magnesium Niobate Thin Films // Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 520. – № 19. – P. 6295–6298.

154. Greedan J.E. Frustrated rare earth magnetism: spin glasses, spin liquids and spin ices in pyrochlore oxides // J. Alloy. Compd. – 2006. – Vol. 408–412. – P. 444–455.

155. Gardner J.S., Gingras M.J.P., Greedan J.E. Magnetic pyrochlore oxides // Rev. Mod. Phys. – 2010. – Vol. 82. – № 1. – P. 53–107.

156. Lacroix C. Introduction to Frustrated Magnetism: Materials, Experiments, Theory /Eds. Lacroix C., Mendels P., Mila F. – Springer Science & Business Media, 2011. – V. 164. – 682 P.
157. Boldrin D., Wills A.S. Anomalous Hall Effect in Geometrically Frustrated Magnets // *Adv. Condens. Matter Phys.* – 2012. – Vol. 2012. – P. 615295.
158. Ramanan A., Subbanna G.N., Gopalakrishnan J., Rao C.N.R. Novel Phases and Structural Transitions in Chromium and Iron Substituted Bismuth Tungstates, $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{WO}_6$ (M = Cr, Fe) // *Rev Chim Minér.* – 1983. – Vol. 20. – P. 576–587.
159. Rout J., Parida B.N., Das P.R., Choudhary R.N.P. Structural, Dielectric, and Electrical Properties of BiFeWO_6 Ceramic // *J. Electron. Mater.* – 2014. – Vol. 43. – № 3. – P. 732–739.
160. Radha R., Srinivasan A., Manimuthu P., Balakumar S. Tailored Sunlight Driven Nano-Photocatalyst: Bismuth Iron Tungstate (BiFeWO_6) // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – Vol. 3. – № 39. – P. 10285–10292.
161. Wang Y., Zhang S., Zhong Q., Zeng Y., Ou M., Cai W. Hydrothermal Synthesis of Novel Uniform Nanooctahedral $\text{Bi}_3(\text{FeO}_4)(\text{WO}_4)_2$ Solid Oxide and Visible-Light Photocatalytic Performance // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2016. – Vol. 55. – № 49. – P. 12539–12546.
162. Wang Y., Zeng Y., Chen X., Wang Q., Guo L., Zhang S., Zhong Q. One-Step Hydrothermal Synthesis of a Novel 3D $\text{BiFeWO}_x/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ Composite with Superior Visible-Light Photocatalytic Activity // *Green Chem.* – 2018. – Vol. 20. – № 13. – P. 3014–3023.
163. Malathi A., Arunachalam P., Grace A.N., Madhavan J., Al-Mayouf A.M. A Robust Visible-Light Driven $\text{BiFeWO}_6/\text{BiOI}$ Nanohybrid with Efficient Photocatalytic and Photoelectrochemical Performance // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – Vol. 412. – P. 85–95.
164. Annamalai K., Radha R., Vijayakumari S., Kichanov S.E., Balakumar S. Insight into the investigation on nanostructured defect pyrochlore $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{WO}_6$ and its photocatalytic degradation of mixed cationic dyes // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2022. – Vol. 150. – P. 106961.
165. 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/ Bi_2WO_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.
166. 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.
167. 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.

168. 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.
169. 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.
170. 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.
171. 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.
172. Speranskaya E.I. // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* – 1970. – Vol. 6. – № 1. – P. 149–151.
173. Walczak J., Rychlowska-Himmel I. // *Thermochim. Acta.* – 1993. – Vol. 221. – № 1. – P. 115–121.
174. Speranskaya E.I., Skorikov V.M., Rode E. Ya., Terekhova V.A. // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* – 1965. – № 5. – P. 905–906.
175. Fedorov P., Mayakova M., Voronov V., Baranchikov A., Ivanov V. Preparation of «NaREF₄» phases from the sodium nitrate melt // *J. Fluor. Chem.* – 2019. – Vol. 218. – P. 69–75.
176. Zhang Z., Zhu S., Dai F.-Z., Xiang H., Liu Y., Liu L., Ma Z., Wu S., Liu F., Sun K., Zhou Y. Theoretical predictions and experimental verification on the phase stability of enthalpy-stabilized HE TMREB_{28} // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2022. – Vol. 121. – P. 154–162.
177. Reznitskii L.A. Enthalpy Stabilization of Hexagonal Oxide $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{VO}_9$ // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2003. – Vol. 48. – № 10. – P. 1536–1537.
178. Felder J.B. Hydrothermal Synthesis: A Gateway To Metastable Crystals With Unusual Properties: Ph.D. dissertation/Justin B. Felder. – University of South Carolina, 2018. – 321 P.
179. Kennedy G.C. Pressure volume – temperature relations in water at elevated temperatures and pressures // *Am. J. Sci.* – 1950. – Vol. 248. – № 8. – P. 540–564.
180. Kennedy G.C., Kight W.Z., Holser W.T. Properties of water. Part III. Specific volume of liquid water to 100 C and 1400 bars // *Am. J. Sci.* – 1958. – Vol. 256. – № 8. – P. 590–595.

181. Falk L., Commenge J.-M. Performance comparison of micromixers // *Chem. Eng. Sci.* – 2010. – Vol. 65. – P. 405–411.
182. Narykova M.V., Levin A.A., Prasolov N.D., Lihachev A.I., Kardashev B.K., Kadomtsev A.G., Panfilov A.G., Sokolov R.V., Brunkov P.N., Sultanov M.M., Kuryanov V.N., Tyshkevich V.N. The structure of the near-surface layer of the AAAC overhead power line wires after operation and its effect on their elastic, microplastic, and electroresistance properties // *Crystals.* – 2022. – Vol. 12. – № 2. – P. 166.
183. Fawcett T.G., Kabekkodu S.N., Blanton J.R., Blanton T.N. Chemical analysis by diffraction: the Powder Diffraction File™ // *Powder Diffr.* – 2017. – Vol. 32. – P. 63–71.
184. Terlan B., Levin A.A., Börrnert F., Simon F., Oschatz M., Schmidt M., Cardoso-Gil R., Lorenz T., Baburin I.A., Joswig J.-O., Eychemüller A. Effect of Surface Properties on the Microstructure, Thermal, and Colloidal Stability of VB_2 Nanoparticles // *Chem. Mater.* – 2015. – Vol. 27. – № 14. – P. 5106–5115.
185. Terlan B., Levin A.A., Börrnert F., Zeisner J., Kataev V., Schmidt M., Eychemüller A. A Size-Dependent Analysis of the Structural, Surface, Colloidal, and Thermal Properties of $\text{Ti}_{1-x}\text{B}_2$ ($x = 0.03\text{--}0.08$) Nanoparticles // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – Vol. 2016. – № 21. – P. 3460–3468.
186. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников – М.: Мир. – 1977. – 678 С.
187. Кортюм Г., Браун В., Герцог Г. Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения // *Успехи физических наук.* – 1965. – Т. 85. – № 2. – С. 365–380.
188. Гусаров В.В., Егоров Ф.К., Екимов С.П., Суворов С.А. Мессбауэровское исследование кинетики образования пленочных состояний при взаимодействии оксидов магния и железа // *Журнал физической химии.* – 1987. – Т. 61. – № 6. – С. 1652–1654.
189. Kirillova S.A., Almjashveva O.V., Panchuk V.V., Semenov V.G. Solid-phase interaction in $\text{ZrO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystalline system // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* – 2018. – Vol. 9. – № 6. – P. 763–769.
190. Maunders C., Etheridge J., Wright N., Whitfield H.J. Structure and microstructure of hexagonal $\text{Ba}_3\text{Ti}_2\text{RuO}_9$ by electron diffraction and microscopy // *Acta. Crystallogr. B. Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* – 2005. – Vol. 61. – P. 154–159.
191. Levin A.A. Program SizeCr for calculation of the microstructure parameters from X-ray diffraction data [Электронный ресурс] // Preprint. ResearchGate. – 2022. – Режим доступа: <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.15922.89280>.
192. Langford I., Cernik R.J., Louer D. The Breadth and Shape of Instrumental Line Profiles in High-Resolution Powder Diffraction // *J. Appl. Phys.* – 1991. – Vol. 24. – P. 913–919.

193. Stokes A.R., Wilson A.J.C. The diffraction of X-rays by distorted crystal aggregates–I // Proc. Phys. Soc. – 1944. – Vol. 56. – № 3. – P. 174–181.
194. Snee T.J., Meads R.E., Parker W.G. A study of supertransferred hyperfine magnetic fields and relaxation of Dy^{3+} ions by Mossbauer spectroscopy of ^{57}Fe and $^{119}\text{Sn}^{\text{m}}$ in the pyrochlores $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ and $\text{Dy}_2\text{FeSbO}_7$ // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1977. – Vol. 10. – № 10. – P. 1761–1773.
195. Zhuk N.A., Krzhizhanovskaya M.G., Koroleva A.V., Semenov V.G., Selyutin A.A., Lebedev A.M., Nekipelov S.V., Sivkov D.V., Kharton V.V., Lutoev V.P., Makeev B.A. Fe,Mg-Codoped Bismuth Tantalate Pyrochlores: Crystal Structure, Thermal Stability, Optical and Electrical Properties, XPS, NEXAFS, ESR, and ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy Study // Inorganics. – 2023. – Vol. 11. – № 1. – P. 8.
196. Matsuda C.K., Barco R., Sharma P., Biondo V., Paesano A., da Cunha J.B.M., Hallouche B. Iron-containing pyrochlores: structural and magnetic characterization // Hyperfine Interact. – 2007. – Vol. 175. – № 1–3. – P. 55–61.
197. Knop O., Brisse F., Meads R.E., Bainbridge J. Pyrochlores. IV. Crystallographic and Mössbauer studies of A_2FeSbO_7 pyrochlores // Can. J. Chem. – 1968. – Vol. 46. – № 24. – P. 3829–3832.
198. Sundararajan M.D., Narayanasamy A., Nagarajan T., Subba Rao G.V., Singh A.K., Haggstrom L. Mössbauer study of cubic pyrochlores, $\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{FeSbO}_7$ // Solid State Commun. – 1983. – Vol. 48. – № 8. – P. 657–661.
199. Matsuda C.K., Ivashita F.F., Paesano A., Miner E.V.P., Blanco M.C., Carbonio R.E., Marimon da Cunha J.B., Ghivelder L. Structural, hyperfine, and magnetic properties of R_2FeTaO_7 compounds ($R = \text{Y, Dy, Gd, and Eu}$) // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 81. – № 1. – P. 014417.
200. Blanco M.C., Franco D.G., Jalit Y., Pannunzio Miner E.V., Berndt G., Paesano Jr. A., Nieva G., Carbonio R.E. Synthesis, magnetic properties and Mössbauer spectroscopy for the pyrochlore family $\text{Bi}_2\text{BB}'\text{O}_7$ with $\text{B} = \text{Cr and Fe}$ and $\text{B}' = \text{Nb, Ta and Sb}$ // Physica B Condens. Matter. – 2012. – Vol. 407. – № 16. – P. 3078–3080.
201. Le Bail A., Duroy H., Fourquet J.L. Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction // Mat. Res. Bull. – 1988. – Vol. 23 – P. 447–452.
202. Rietveld H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure Refinement // Acta Crystallogr. – 1967. – Vol. 22. – P. 151–152.
203. Coelho A.A. TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++ // J. Appl. Crystallogr. – 2018. – Vol. 51. – № 1. – P. 210–218.

204. Berger H. Study of the $K\alpha$ emission spectrum of copper // X-ray Spectrom. – 1986. – Vol. 15. – № 4. – P. 241–243.
205. Cheary R.W., Coelho A.A. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting // J. Appl. Crystallogr. – 1992. – Vol. 25. – № 2. – P. 109–121.
206. Balzar D. Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis: in book Snyder R.L., Fiala J., Bunge H.J. Defect and Microstructure Analysis by Diffraction. – IUCr, Oxford Uni, Press. – 1999. – P. 94–126.
207. McDowell N.A., Knight K.S., Lightfoot P. Unusual high-temperature structural behaviour in ferroelectric Bi_2WO_6 // Chem. Europ. J. – 2006. – Vol. 12. – P. 1493–1499.
208. Dollase W.A. Correction of Intensities for Preferred Orientation in Powder Diffractometry: Application of the March Model // J. Appl. Crystallogr. – 1986. – Vol. 19. – P. 267 – 272.
209. Järvinen M. Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect // J. Appl. Crystallogr. – 1993. – Vol. 26. – P. 525–531.
210. Hill R.J., Fischer R.X. Profile Agreement Indices in Rietveld and Pattern-Fitting Analysis // J. Appl. Crystallogr. – 1990. – Vol. 23. – P. 462–468.
211. Bézar J.-F., Lelann P.J. E.S.D.'s and estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations // J. Appl. Crystallogr. – 1991. – Vol. 24. – № 1. – P. 1–5.
212. Levin A.A. Program RietESD for correction of estimated standard deviations obtained in Rietveld-refinement programs [Электронный ресурс] // Preprint. ResearchGate. – 2022. – Режим доступа: <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.10562.04800>.
213. Rietveld H.M. The Rietveld Method: a retrospection // Z. Kristallogr. – 2010. – Vol. 225. – P. 545–547.
214. Levin A.A., Smirnova T.A., Obozova E.D., Zalesskii V.G., Fedoseev A.I., Lushnikov S.G. Relaxor Ferroelectric $\text{PbNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$: Synthesis, Structure, Raman Spectra, and Dielectric Susceptibility // Crystallogr. Rep. – 2023. – Vol. 68. – № 5. – P. 695–706.
215. Defay R., Prigogine I. Tension superficielle et adsorption. – Liege: Edition Desoer. – 1951. – 295 P.
216. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Ленинград: «Химия». Ленингр. отд-ние. – 1967. – 388 С.
217. Гусаров В.В., Суворов С.А. Толщина 2-мерных неавтономных фаз в локально-равновесных поликристаллических системах на основе одной объемной фазы // ЖПХ. – 1993. – Т. 66. – № 7. – С. 1529–1534.
218. Tammann G. Die Temperatur des Beginns innerer Diffusion in Kristallen // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1926. – Vol. 157. – № 1. – P. 321–325.

219. 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.
220. Thapa S., Paudel R., Blanchet M.D., Gemperline P.T., Comes R.B. Probing surfaces and interfaces in complex oxide films via in situ X-ray photoelectron spectroscopy // *J. Mater. Res.* – 2021. – Vol. 36. – P. 26–51.
221. McIntyre N.S., Zetaruk D.G. X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides // *Anal. Chem.* – 1977. – Vol. 49. – № 11. – P. 1521–1529.
222. Morgan W.E., Stec W.J., Van Wazer J.R. Inner-orbital binding-energy shifts of antimony and bismuth compounds // *Inorg. Chem.* – 1973. – Vol. 12. – № 4. – P. 953–955.
223. Dharmadhikari V.S., Sainkar S.R., Badrinarayan S., Goswami A. Characterisation of thin films of bismuth oxide by X-ray photoelectron spectroscopy // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* – 1982. – Vol. 25. – № 2. – P. 181–189.
224. Debies T.P., Rabalais J.W. X-ray photoelectron spectra and electronic structure of Bi_2X_3 ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) // *Chem. Phys.* – 1977. – Vol. 20. – № 2. – P. 277–283.
225. Schuhl Y., Baussart H., Delobel R., Le Bras M., Leroy J.-M., Gengembre L., Grimblot J. Study of mixed-oxide catalysts containing bismuth, vanadium and antimony. Preparation, phase composition, spectroscopic characterization and catalytic oxidation of propene // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* – 1983. – Vol. 79. – № 9. – P. 2055–2069.
226. Sarma D.D., Rao C.N.R. XPS studies of oxides of second- and third-row transition metals including rare earths // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* – 1980. – Vol. 20. – № 1. – P. 25–45.
227. Katrib A., Hemming F., Wehrer P., Hilaire L., Maire G. The multi-surface structure and catalytic properties of partially reduced WO_3 , WO_2 and $\text{WC} + \text{O}_2$ or $\text{W} + \text{O}_2$ as characterized by XPS // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* – 1995. – Vol. 76. – P. 195–200.
228. Halada G.P., Clayton C.R. Comparison of Mo–N and W–N synergism during passivation of stainless steel through X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical analysis // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1993. – Vol. 11. – № 4. – P. 2342–2347.
229. Ng K.T., Hercules D.M. Studies of nickel-tungsten-alumina catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy // *J. Phys. Chem.* – 1976. – Vol. 80. – № 19. – P. 2094–2102.
230. Nefedov V.I., Salyn Y.V., Leonhardt G., Scheibe R. A comparison of different spectrometers and charge corrections used in X-ray photoelectron spectroscopy // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* – 1977. – Vol. 10. – № 2. – P. 121–124.

231. Kerkhof F.P.J.M., Moulijn J.A., Heeres A. The XPS spectra of the metathesis catalyst tungsten oxide on silica gel // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* – 1978. – Vol. 14. – № 6. – P. 453–466.
232. Grosvenor A.P., Kobe B.A., Biesinger M.C., McIntyre N.S. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds // *Surf. Interface Anal.* – 2004. – Vol. 36. – № 12. – P. 1564–1574.
233. Paparazzo E. XPS and auger spectroscopy studies on mixtures of the oxides SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ and Cr₂O₃ // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* – 1987. – Vol. 43. – № 2. – P. 97–112.
234. Waehayee A., Watthaisong P., Wannapaiboon S., Chanlek N., Nakajima H., Wittayakun J., Suthirakun S., Siritanon T. Effects of different exchanging ions on the band structure and photocatalytic activity of defect pyrochlore oxide: a case study on KNbTeO₆ // *Catal. Sci. Technol.* – 2020. – Vol. 10. – № 4. – P. 978–992.
235. Zoski C.G. *Handbook of electrochemistry* / [ed. by] C.G. Zoski. – 1st ed. – Amsterdam; Boston: Elsevier. 2007. – 892 P. – ISBN 978-0-444-51958-0.
236. Harynski L., Olejnik A., Grochowska K., Siuzdak K. A facile method for Tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from UV–Vis spectroscopy data // *Opt. Mater.* – 2022. – Vol. 127. – P. 112205.
237. Wood D.L., Tauc J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors // *Phys. Rev. B.* – 1972. – Vol. 5. – № 8. – P. 3144–3151.
238. Pricilla R.B., Skoda D., Urbanek P., Urbanek M., Suly P., Domincova Bergerova E., Kuritka I. Unravelling the highly efficient synthesis of individual carbon nanodots from casein micelles and the origin of their competitive constant-blue-red wavelength shift luminescence mechanism for versatile applications // *RSC Adv.* – 2022. – Vol. 12. – P. 16277–16290.
239. Neha Sharma, Prabakar K., Ilango S., Dash S., Tyagi A.K. Optical band-gap and associated Urbach energy tails in defected AlN thin films grown by ion beam sputter deposition: Effect of assisted ion energy // *Adv. Mater. Proc.* – 2017. – Vol. 2. – № 5. – P. 342–346.
240. Hassanien A.S., Akl A.A. Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline Cd₅₀S_{50-x}Se_x thin films // *J. Alloys Compd.* – 2015. – Vol. 648. – P. 280–290.
241. Ghosh S.K., Ganguly M., Rout S.K., Sinha T.P. Order-disorder correlation on local structure and photo-electrical properties of La³⁺ ion modified BZT ceramics // *Eur. Phys. J. Plus.* – 2015. – Vol. 130. – № 4. – P. 68.
242. Sunandana C.S., Ramasastry C. Phonon-Assisted Indirect Transitions in Cadmium Sulfate Crystals // *Z. Naturforsch. A.* – 1978. – Vol. 33. – № 7. – P. 815–821.

243. Subhashini, Shashikala H.D., Udayashankar N.K. Influence of Fe^{3+} ions on optical, structural, thermal and mechanical properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ based glass system // *Ceram. Int.* – 2020. – Vol. 46. – № 4 – P. 5213–5222.
244. Zhang Q., Gong W., Wang J., Ning X., Wang Z., Zhao X., Ren W., Zhang Z., Size-dependent magnetic, photoabsorbing, and photocatalytic properties of single-crystalline $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ semiconductor nanocrystals // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – Vol. – 115. – № 51. – P. 25241–25246.
245. Kozlov S.S., Alexeeva O.V., Nikolskaia A.B., Shevaleevskiy O.I., Averkiev D.D., Kozhuhovskaya P.V., Almjasheva O.V., Larina L.L. Double perovskite oxides $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ and $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{MnO}_6$ for inorganic perovskite solar cells // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* – 2022. – Vol. 13. – № 3. – P. 314–319.
246. Vildanova M.F., Nikolskaia A.B., Kozlov S.S., Shevaleevskiy O.I. Charge transfer mechanisms in multistructured photoelectrodes for perovskite solar cells // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2020 – Vol. 1697. – P. 012187.
247. Kislyuk V.V., Dimitriev O.P. Nanorods and Nanotubes for Solar Cells // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2008. – Vol. 8. – № 1. – P. 131–148.
248. Di Valentin C., Wang F., Pacchioni G. Tungsten oxide in catalysis and photocatalysis: hints from DFT // *Top. Catal.* – 2013. – Vol. 56. – № 15–17. – P. 1404–1419.
249. Zhang L., Man Y., Zhu Y. Effects of Mo replacement on the structure and visible light-induced photocatalytic performances of Bi_2WO_6 photocatalyst // *ACS Catal.* – 2011. – Vol. 1. – № 8. – P. 841–848.
250. Murugesan S., Huda M.N., Yan Y., Al-Jassim M.M., Subramanian V. (Ravi). Band-Engineered Bismuth Titanate Pyrochlores for Visible Light Photocatalysis // *J. Phys. Chem.* – 2010. – Vol. 114. – № 23. – P. 10598–10605.
251. Yu J., Kudo A. Effects of structural variation on the photocatalytic performance of hydrothermally synthesized BiVO_4 // *Adv. Funct. Mater.* – 2006. – Vol. 16. – № 16. – P. 2163–2169.
252. Shi R., Lin J., Wang Y., Xu J., Zhu Y. Visible-light photocatalytic degradation of BiTaO_4 photocatalyst and mechanism of photocorrosion suppression // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 114. – № 14. – P. 6472–6477.
253. Гайтко О.М. Сложные оксиды висмута со структурой пирохлора: синтез, строение, магнитные свойства: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21/Гайтко Ольга Максимовна. – М., 2018. – 141 С.
254. Егорышева А.В., Эллерт О.Г., Гайтко О.М., Берсенева А.А., Максимов Ю.В., Дудкина Т.Д. Магнитные свойства твердых растворов со структурой типа пирохлора $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{FeSbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) // *Неорганические материалы.* – 2016. – Т. 52. – № 10. – С. 1106–1115.