

УДК 621.315.61

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОСТЕЙШИХ И СМЕШАННО–СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ ВИСМУТА

© 2016 г. В. Г. Осипян

*Смоленская государственная сельскохозяйственная академия,
Большая Советская ул., д. 10/2, Смоленск, 214000, Россия*

Семейство висмутсодержащих сегнетоэлектриков со слоистой структурой уже более полувека вызывает устойчивый интерес исследователей как с теоретической, так и с практической точки зрения. Теоретический интерес обусловлен своеобразной структурой соединений, имеющих высокую температуру размытого сегнетоэлектрического перехода, практический — возможностью получения многофункциональных материалов. Дан кристаллохимический анализ наименее изученных разновидностей семейства, а именно: простейшим составом типа « Bi_2O_3 — второй оксид» и сложным структурам прорастания — соединениям с так называемым смешанно–слоистым строением решеток. Для описания составов рассмотренных типов структур предложены кристаллохимические формулы, которые должны способствовать более целенаправленному синтезу новых соединений семейства. Показано, что образование смешанно–слоистых структур прорастания (прорастания) определяется условиями синтеза и не представляет исключительного явления. Вопрос об устойчивости (степени неустойчивости) таких сложных структурных образований остается открытым. Существование подобных соединений вызывает интерес, который обусловлен очевидной возможностью синтеза новых составов семейства с многофункциональными свойствами. Кроме того, подобные системы представляют интерес и для физики твердого тела в целом как объекты исследования и получения дополнительной информации, касающейся размытых фазовых переходов.

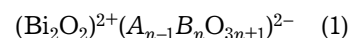
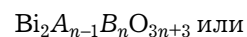
Ключевые слова: сегнетоэлектрики, висмутсодержащие слоистые соединения, кристаллохимическая формула, перовскитоподобные слои.

Во многих устройствах, используемых в электротехнической и электронной отраслях, применяют диэлектрически активные материалы (кристаллы, поликристаллы, пленки), к которым относятся и сегнетоэлектрики. Изучение известных сегнетоэлектриков сопровождается поиском новых материалов с уникальными функциональными свойствами. Особый интерес по понятным причинам вызывают многофункциональные материалы.

Одними из таких материалов являются соединения с общей кристаллохимической формулой $\text{Bi}_2A_{n-1}B_n\text{O}_{3n+3}$. Интерес к этому семейству сегнетоэлектриков обусловлен также перспективностью их применения в качестве материалов для конденсаторов, варисторов, элементов оперативной памяти с малым рабочим напряжением и высокой скоростью чтения–записи, а также высокой выносливостью к многократному переключению поляризации.

Рассматриваемые сегнетоэлектрики представляют также большой теоретический интерес. Применение низких частот при исследовании подобных структур позволяет более детально их изучить и получить дополнительную информацию, касающуюся фундаментального аспекта физики размытых переходов [1].

Висмутсодержащие соединения имеют формулу



со слоистой перовскитоподобной структурой (**ВСПС**), где A — большие катионы перовскитоподобного слоя $(A_{n-1}B_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, расположенные в пустотах между октаэдрами BO_6 малых B –катионов; n — число таких октаэдров между слоями висмута $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, перпендикулярными кристаллографическому направлению $(001)C_n$, которые впервые были описаны в работе [2]. Многочисленными исследованиями, рассмотренными в работе [3] и подтвержденными множеством более поздних работ, (например, [4–17]), установлено, что ВСПС являются сегнетоэлектриками с высокими температурами сегнетоэлектрического фазового перехода T_K . Они могут применяться для изготовления конденсаторов, пьезоэлектрических преобразователей, фильтров, гидроакустических устройств, пироприемников, т. е. в традиционных для сегнето–пьезоэлектриков областях. При заполнении катионных позиций A и B парамагнитными металлами вероятно появление электромагнитного взаимодействия и, следовательно, материал становится

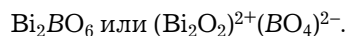
многофункциональным. Это было подтверждено поздними исследованиями этих соединений и обусловило неослабевающий интерес к ним. Интерес этот проявляется как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Автором проведен анализ структур двух типов соединений семейства, отличающихся своеобразием структурных особенностей и электрофизических свойств.

Среди ВСПС менее изучены простейшие составы с $n = 1$ в системах двойных оксидов Bi_2O_3 — второй оксид, например $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, и сложные смешанно-слоистые соединения, например $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ и $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_{21}$ (**ВСМПС**).

Соединение $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (**BV**) было рассмотрено в работах [3, 5]. Авторы работ [3, 5] полагали, что формульной единицей $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ является состав $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ с вдвое меньшими концентрационными индексами, и соединение относится к ВСПС с $n = 1$ и элементарной ячейкой с параметрами элементарной ячейки: $a = 0,5531$ нм, $b = 0,5610$ нм, $c = 1,5252$ нм. Ранее приводились втрое большие параметры ромбоэдрического основания a_0 и b_0 , но отмечалось существование сверхрешетки с параметрами $a = a_0/3$ и $b = b_0/3$, совпадающими в пределах ошибки эксперимента с приведенными в работах [3, 5]. Число формульных единиц Z $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ в элементарной ячейке равно, как и для всех изученных ВСПС, четырем, против $Z = 12$ (при втрое больших параметрах), что маловероятно. Теоретическая плотность составляет $7,814$ г/см³, что находится в хорошем соответствии с экспериментальной плотностью керамики BV $7,1$ г/см³.

Простейшие по составу ВСПС с $n = 1$, каким является BV, представляют интересную разновидность семейства: они отличаются своеобразием кристаллической структуры и, следовательно, свойств. При $n = 1$ катионная А-подрешетка отсутствует, и формула (1) принимает вид



Условие, связанное с сохранением электронейтральности формульной единицы,

$$X_A V_A + X_B V_B = 6n \quad (2)$$

(где X — концентрация иона; V — его валентность), которое, согласно уравнению (1), можно записать в виде

$$(n - 1)V_A + nV_B = 6n,$$

при $n = 1$ сводится к $V_B = 6$. Следовательно, ВСПС с перовскитоподобным слоем в один октаэдр образуются катионами B^{6+} соответствующего размера. Число 6 в условиях (2) обусловлено октаэдрическим структурным мотивом BO_6 , характеризующим ВСПС. Действительно, известны сегнетоэлектрики

Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6 ($R_W^{6+} = R_{\text{Mo}}^{6+} = 0,065$ нм), отвечающие условию $V_B = 6$. Известные составы $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$ и $\text{Bi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$ также характеризуются октаэдрическим О—F-окружением, но условие $V_B = 6$ для них не выполняется ввиду гетеровалентного замещения O^{2-} F^{1-} с понижением положительного заряда В-катиона. Так, в соединениях $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$, $\text{Bi}_2\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_5$, $\text{Bi}_2\text{Cu}(\text{Pd}, \text{Pt})\text{O}_4$ В-позиция занята катионами V^{5+} , $\text{Si}(\text{Ge})^{4+}$, $\text{Cu}(\text{Pd}, \text{Pt})^{2+}$ с ионными радиусами от $0,04$ (V^{5+}) до $0,08$ (Cu^{2+}) нм. Следует предположить, что в каждом из этих составов катион В образует полиэдр, соответствующий его валентному состоянию. При этом образующийся полиэдр должен «вписываться» в ромбическую (ниже T_K) и тетрагональную (выше T_K) симметрию решеток. Для описания таких соединений удобно пользоваться предложенной нами кристаллохимической формулой $\text{Bi}_2\text{BO}_{3+V_B/2}$. Примечательно также, что период идентичности по кристаллографическому направлению $(001)C_n$ для соединений этого типа уменьшается с понижением валентности катиона В (V_B), что следует связать с уменьшением размеров соответствующих полиэдров вследствие понижения заряда иона В от «6⁺» до «2⁺».

Микроструктура керамики состава BV характерна для составов семейства (1) с $n = 1$ (рис. 1).

О сегнетоэлектрических свойствах керамики BV сообщалось в ряде работ [3, 5, 13, 17]. Нами высказано предположение о наличии у соединения сегнетоэластических свойств. Последнее требует своего подтверждения.

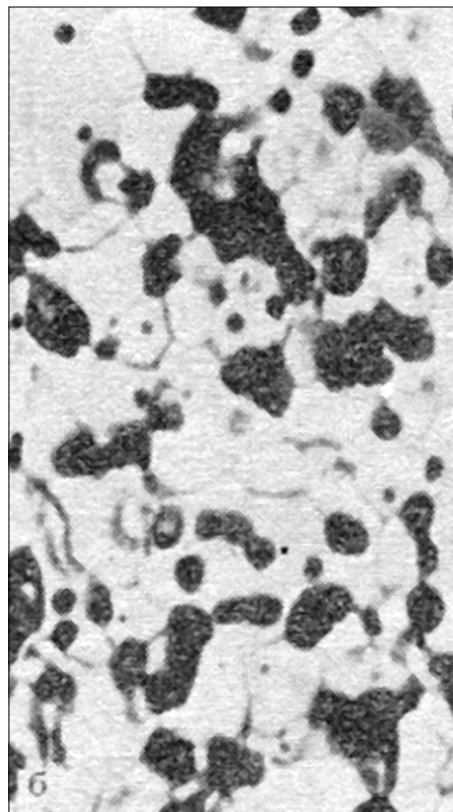


Рис. 1. Микроструктура керамики BV, (режим «Compo», $\times 1290$)
Fig. 1. BV ceramic microstructure (Compo mode, $\times 1290$)

Второй интересной разновидностью ВСПС, обуславливающей дополнительную возможность поиска новых (сложных) членов семейства, являются смешанно-слоистые ВСПС — ВСПС (структуры срастания или прорастания), представляющие собой одно из проявлений полиптипии. ВСПС с кристаллохимическим параметром $n > 5$ характеризуются микросинтактическим прорастанием (на уровне элементарной ячейки), обусловленным близкими значениями длин связей катион—кислород в фазах с $n > 5$, и с этой точки зрения все ВСПС с $n > 5$ имеют смешанно-слоистую структуру.

Кристаллохимическая формула срастания перовскитоподобных слоев различной толщины $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ ($m \neq n$) представляется некорректной, так как отражает не индивидуальную однофазную структуру прорастания, а механическую смесь двух ВСПС ($n + m$). Следует предположить, что прорастание элементарных ячеек, обусловленное близкими значениями длин связей положительно и отрицательно заряженных узлов решеток, должно означать, что часть A' - и B' -катионов статистически равновероятно занимают кристаллографически эквивалентные A - и B -позиции и, следовательно, такое же число A - и B -ионов занимают A' - и B' -позиции. Тогда ВСПС в общем случае можно выразить формулой

$$(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}[(\text{A}_x\text{A}'_y)_{n-1}(\text{B}_p\text{B}'_q)_n\text{O}_{3n+1}]^{2-} \times \\ \times (\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}[(\text{A}_u\text{A}'_v)_{m-1}(\text{B}_r\text{B}'_s)_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$$

с условием $x + y = n - 1$, $p + q = n$, $u + v = m - 1$, $r + s = m$, где $u = y$, $r = q$. В работе [14] отмечалось, что срастание наблюдается только для структур типа n , $n + 1$ ($m = n + 1$), так как в случае $n - m > 1$ структура образующегося соединения оказывается более простой. Следует добавить предположение, что прорастание «соседних» структур выгоднее энергетически. При этом условие $m + n$ — число нечетное становится тривиальным; $m + n = n + 1 + n = 2n + 1$ — всегда число нечетное. С учетом $m = n + 1$ формула для ВСПС упрощается и принимает вид

$$(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1-x}\text{A}'_x\text{B}_{n-y}\text{B}'_y\text{O}_{3n+1})^{2-} \times \\ \times (\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}'_{n-x}\text{A}_x\text{B}'_{n+1-y}\text{B}_y\text{O}_{3n+4})^{2-}.$$

При изовалентном замещении, например $A = \text{Na}^+$, $A' = \text{K}^+$, $B = \text{Ta}^{5+}$, $B' = \text{Nb}^{5+}$, следует предположить статистически равновероятное распределение изовалентных катионов по соответствующим $A + A'$ - и $B + B'$ -подрешеткам. При гетеровалентном «обмене», например $A = \text{Na}^+$, $A' = \text{Pb}^{2+}$, $B = \text{Ti}^{4+}$, $B' = \text{W}^{6+}$, должна обеспечиваться электронейтральность структурных минералов, составляющих смешанно-слоистое соединение, или сохранность заряда «2-» каждого из сращенных перовскитоподобных слоев. Таким об-

разом, при наличии гетеровалентных замещений по $A \leftrightarrow A'$ - и (или) $B \leftrightarrow B'$ -подрешеткам должна существовать зависимость $x = f(y)$ или $y = F(x)$, где f и F — взаимно обратные функции, $F = f^{-1}$. Эта зависимость определяется требованием сохранения электронейтральности формульной единицы, которую в общем виде для ВСПС можно представить как

$$\text{Bi}_4(\text{A}_{n-1}\text{A}'_n)_{2n-1}(\text{B}_n\text{B}'_{n+1})_{2n+1}\text{O}_{6n+9}.$$

Условие сохранения электронейтральности для сращенной структуры можно записать в виде

$$X_A V_A + X_{A'} V_{A'} + X_B V_B + X_{B'} V_{B'} = 6(2n + 1).$$

Результаты рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии показали, что период идентичности ВСПС по оси $(001)C_{n,n+1}$ близок к сумме $C_n + C_{n+1}$. С учетом значений экспериментальной плотности керамики различных составов ВСПС это означает, что число формульных единиц Z в элементарной ячейке ВСПС равно четырем, как и для ВСПС. Ошибочное ранее предположение $C_{n,n+1} \sim (C_n + C_{n+1})/2$ (и тогда $Z = 2$), по-видимому, вызвано тем, что, в отличие от ВСПС, ВСПС содержат два иона висмута. Наблюдаемые в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ — Bi_2WO_6 фазы прорастания с $C \sim 18$ нм позволяют предположить возможность образования сложных ВСПС типа $n(n + 1)(n + 2)(n + 3)(n + 2) \times (n + 1)n \dots (n = 1)$, в которых $C_n + C_{n+1} + C_{n+2} + C_{n+3} + C_{n+2} + C_{n+1} \sim 18,0$ нм [7, 14, 16].

На рис. 2 приведена очень характерная микроструктура керамики сращенной структуры состава $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_{21}$. Форма зерен керамики $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_{21}$ с большим периодом идентичности решетки вдоль

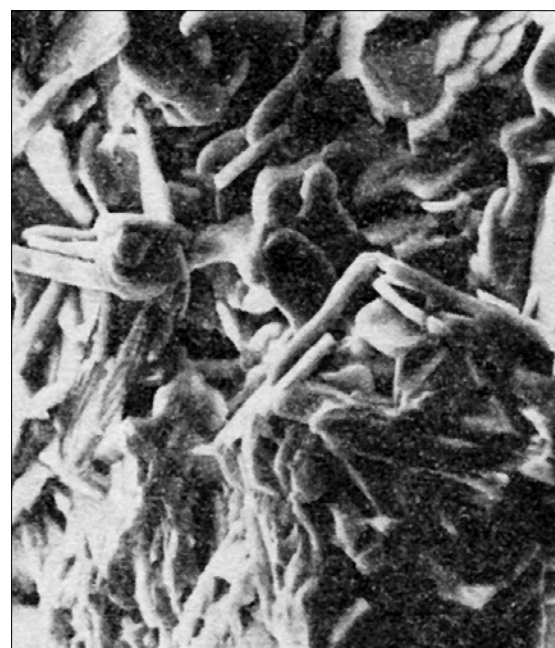


Рис. 2. Микроструктура керамики $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_{21}$ ($\times 2400$)
Fig. 2. $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_{21}$ ceramic microstructure ($\times 2400$)

оси (001) $C_{2,3}$, как и следовало ожидать, протяженная, и среднее отношение длины к ширине кристаллитов, пропорциональное отношению осей $C_{2,3}/C_a$ (или $C_{2,3}/C_b$) соответствует составам со значением большей оси 0,5–0,6 нм. Это подтверждает, что у ВСМПС $C_{n,m} \sim C_n + C_m$ (так как $m = n + 1$, $C_{n,n+1} \sim C_n + C_{n+1}$). Например, для $Bi_7Ti_{4,5}W_{0,5}O_{21}$ $C_{2,3} \sim C_2 + C_3 \sim 2,5$ нм + 3,2 нм $\sim 5,7$ нм.

Заключение

Показано, что образование смешанно–слоистых структур срастания (прораствания) определяется условиями синтеза и не представляет исключительного явления. Вопрос об устойчивости (степени неустойчивости) таких сложных структурных образований остается открытым. Существование подобных соединений вызывает интерес, который обусловлен очевидной возможностью синтеза новых составов семейства с многофункциональными свойствами. Кроме того, подобные системы представляют интерес и для физики твердого тела в целом, как объекты исследования и получения дополнительной информации, касающейся размытых фазовых переходов.

Библиографический список

1. Кочергин, Ю. В. Диэлектрические свойства Bi-содержащих слоистых сегнетоэлектриков / Ю. В. Кочергин // Автореферат дисс. ... канд. физ.-мат. наук. – Астрахань: Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет, 2010.
2. Aurivillius, B. Mixed bismuth oxides with layer lattices / B. Aurivillius // Arkiv för Kemi. – 1949. – V. 1, N 54. – P. 463–480.
3. Осипян, В. Г. Висмут–ванадатные сегнетоэлектрики со слоистой структурой / В. Г. Осипян, Л. М. Савченко, В. Л. Элбакян, П. Б. Авакян // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1987. – Т. 23, № 3. – С. 523–525.
4. Kodama, H. New members of a family of layered bismuth compounds / Kodama H., Izumi F., Watanabe A. // J. Solid State Chem. – 1981. – V. 36, N 3. – P. 349–355. DOI: 10.1016/0022-4596(81)90446-1
5. Борисов, В. Н. Фазовые переходы в ванадате висмута $Bi_4V_2O_{11}$ / В. Н. Борисов, Ю. М. Поплавко, П. В. Авакян, В. Г. Осипян // ФТТ. – 1988. – Т. 30, вып. 5. – С. 1560–1562.
6. Shantha, K. Preparation and characterization of nanocrystalline powders of bismuth vanadate / K. Shantha, K. B. R. Varma // Materials Science and Engineering: B. – 1999. – V. 60, iss. 1. – P. 66–75. DOI: 10.1016/S0921-5107(99)00021-5
7. Luo, S. Rietveld analysis and dielectric properties of Bi_2WO_6 – $Bi_4Ti_3O_{12}$ ferroelectric system / S. Luo, Y. Noguchi, M. Miyayama, T. Kudo // Materials Research Bulletin. – 2001. – V. 36, iss. 3–4. – P. 531–540. DOI: 10.1016/S0025-5408(01)00516-5
8. Buyanova, E. S. Synthesis and electrical properties of solid solutions based on bismuth vanadates / E. S. Buyanova, V. M. Zhukovskii, E. S. Lopatina, V. V. Ivanovskaya, E. A. Raitenko // Inorganic Materials. – 2002. – V. 38, N 3. – P. 256–260. DOI: 10.1023/A:1014722800626
9. Mairesse, G. Crystal structure determination of α , β and γ - $Bi_4V_2O_{11}$ polymorphs. Pt I: γ and β - $Bi_4V_2O_{11}$ / G. Mairesse, P. Rousset, R. N. Vannier, M. Anne, C. Pirovano, G. Nowogrocki // Solid State Sciences. – 2003. – V. 5, N 6. – P. 851–859. DOI: 10.1016/S1293-2558(03)00015-3
10. Freney Joy, K. M. High pressure and high temperature phase transition in nanocrystalline Aurivillius oxide / K. M. Freney Joy, T. K. Jaya Arun, N. V. Jaya, A. Castro // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2004. – V. 23, N 1–2. – P. 188–192. DOI: 10.1016/j.physe.2004.03.018
11. Emel'yanova, Yu. V. Synthesis and properties of $Bi_4V_{2-x}M_{2x}O_{11-2x}$ ($M = Y, In$) solid solutions / Yu. V. Emel'yanova, Zh. V. Salimgareeva, E. S. Buyanova, V. M. Zhukovskii // Inorganic Materials. – 2005. – V. 41, N 10. – P. 1107–1113. DOI: 10.1007/s10789-005-0268-9
12. Зырянов, В. В. Механохимический синтез, структура и проводимость метастабильных твердых растворов $Bi_2M_{0,1}V_{0,9}O_{5,5-x}$ ($M = V, Zn, Sc, Sb, In$) и $Bi_{1,8}Pb_{0,2}VO_{5,4-x}$ / В. В. Зырянов, Н. Ф. Уваров // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, № 3. – С. 341–347.
13. Воронкова, В. И. Суперионные проводники в системе Bi_2WO_6 – $Bi_2VO_{5,5}$ / В. И. Воронкова, В. К. Яновский, Е. П. Харитонов, О. Г. Рудницкая // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, № 7. – С. 866–870.
14. Tellier, J. The crystal structure of the mixed-layer Aurivillius phase $Bi_5Ti_{1,5}W_{1,5}O_{15}$ / J. Tellier, Ph. Boullay, N. Cr  on, D. Mercurio // Solid State Sciences. – 2005. – V. 7, iss. 9. – P. 1025–1034. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2005.01.025
15. Kumari, N. Dielectric, impedance and ferroelectric characteristics of c-oriented bismuth vanadate films grown by pulsed laser deposition / N. Kumari, S. B. Krupanidhi, K. B. R. Varma // Materials Science and Engineering: B. – 2007. – V. 138, N 1. – P. 22–30. DOI: 10.1016/j.mseb.2006.12.010
16. Харитонов, Е. П. Синтез и электрофизические свойства смешанослойных фаз Ауривиллиуса / Е. П. Харитонов, В. И. Воронкова // Неорганические материалы. 2007. – Т. 43, № 12. – С. 1488–1493.
17. Борисов, В. Н. Диэлектрические спектры ванадата висмута $Bi_4V_2O_{11}$ / В. Н. Борисов, В. М. Пашков, Ю. М. Поплавко, П. В. Авакян, В. Г. Осипян // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1990. – Т. 54, № 6. – С. 1221–1224.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2016, vol. 19, no. 4, pp. 279–283.

Crystallochemical features of simplest and mixed-layered bismuth oxides

V. G. Osipyan¹

¹Smolensk State Agrarian Academy, 10/2 Bol'shaya Sovetskaya Str., Smolensk 214000, Russia

Abstract. The family of bismuth ferroelectrics with a layered structure have for more than half a century caused great interest of researchers from theoretical and practical viewpoints. Theoretical interest is due to the specific structure of the compounds with high-temperature blurred ferroelectric transition, while practical one stems from the possibility of obtaining multifunctional materials. This work deals with the crystallochemical analysis of the least-studied species of the family, i.e., the simplest compositions of the “ Bi_2O_3 – second oxide” type and complex precipitation structures, i.e., compounds with the so-called mixed-layered lattice structure.

We suggest crystallochemical formulae to describe the compositions of the abovementioned structure types. We expect these formulae to provide for a more focused synthesis of new compounds of the family.

Keywords: ferroelectrics, bismuth layered compounds, crystallochemical formula, perovskite-like layers, octahedrons, multifunctional materials, crystallographic directions, cations, sublattice, unit cell of the structure

References

1. Kochergin Yu. V. Dielektricheskie svoistva Bi-soderzhashchikh sloistyykh segnetoelektrikov [Dielectric properties of Bi-containing layered ferroelectrics]. Avtoreferat dissertatsii na soisk. uch.

Information about authors:

Valentin G. Osipyan¹ — Cand. Sci. (Eng.) (Gora-mik@yandex.ru)

- step. k. f-m. n. Astrakhan: Institute of Architecture and Civil Engineering of Volgograd State Technical University, 2010. (In Russ.)
2. Aurivillius B. Mixed bismuth oxides with layer lattices. *Arkiv för Kemi*, 1949, vol. 1, no. 54, pp. 463—480.
 3. Osipyan V. G., Savchenko L. M., Elbakyan V. L., Avakyan P. B. Bismuth–vanadate ferroelectrics with a layered structure. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. = Inorganic materials*, 1987, vol. 23, no. 3, pp. 523—525. (In Russ.)
 4. Kodama H., Izumi F., Watanabe A. New members of a family of layered bismuth compounds. *J. Solid State Chem.*, 1981, vol. 36, no. 3, pp. 349—355. DOI: 10.1016/0022-4596(81)90446-1
 5. Borisov V. N., Poplavko Yu. M., Avakyan P. V., Osipyan V. G. Phase transformations in bismuth vanadate $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*, 1988, vol. 30, no. 5, pp. 1560—1562. (In Russ.)
 6. Shantha K., Varma K. B. R. Preparation and characterization of nanocrystalline powders of bismuth vanadate. *Materials Science and Engineering: B*, 1999, vol. 60, no. 1, pp. 66—75. DOI: 10.1016/S0921-5107(99)00021-5
 7. Luo S., Noguchi Y., Miyayama M., Kudo T. Rietveld analysis and dielectric properties of Bi_2WO_6 — $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric system. *Materials Research Bulletin*, 2001, vol. 36, no. 3–4, pp. 531—540. DOI: 10.1016/S0025-5408(01)00516-5
 8. Buyanova E. S., Zhukovskii V. M., Lopatina E. S., Ivanovskaya V. V., Raitenko E. A. Synthesis and electrical properties of solid solutions based on bismuth vanadates. *Inorganic Materials*, 2002, vol. 38, no. 3, pp. 256—260. DOI: 10.1023/A:1014722800626
 9. Mairesse G., Roussel P., Vannier R. N., Anne M., Pirovano C., Nowogrocki G. Crystal structure determination of α , β and γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ polymorphs. Part I: γ and β - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. *Solid State Sciences*, 2003, vol. 5, no. 6, pp. 851—859. DOI: 10.1016/S1293-2558(03)00015-3
 10. Freny Joy K. M., Jaya Arun T. K., Jaya N. V., Castro A. High pressure and high temperature phase transition in nanocrystalline Aurivillius oxide. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2004, vol. 23, no. 1–2, pp. 188—192. DOI: 10.1016/j.physe.2004.03.018
 11. Emel'yanova Yu. V., Salimgareeva Zh. V., Buyanova E. S., Zhukovskii V. M. Synthesis and properties of $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{M}_2\text{O}_{11-2x}$ ($M = \text{Y, In}$) solid solutions. *Inorganic Materials*, 2005, vol. 41, no. 10, pp. 1107—1113. DOI: 10.1007/s10789-005-0268-9
 12. Zyryanov V. V., Uvarov N. F. Mechanochemical synthesis, crystal structure, and electrical conductivity of $\text{Bi}_2\text{M}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.5-x}$ ($M = \text{V, Zn, Sc, Sb, In}$) and $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{VO}_{5.4-x}$ metastable solid solutions. *Inorganic materials*, 2005, vol. 41, no. 3, pp. 281—287. DOI: 10.1007/s10789-005-0124-y
 13. Voronkova V. I., Yanovskii V. K., Kharitonova E. P., Rudnitskaya O. G. Superionic conductors in the Bi_2WO_6 — $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ system. *Inorganic materials*, 2005, vol. 41, no. 7, pp. 760—765. DOI: 10.1007/s10789-005-0205-y
 14. Tellier J., Boullay Ph., Créon N., Mercurio D. The crystal structure of the mixed-layer Aurivillius phase $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{15}$. *Solid State Sciences*, 2005, vol. 7, no. 9, pp. 1025—1034. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2005.01.025
 15. Kumari N., Krupanidhi S. B., Varma K. B. R. Dielectric, impedance and ferroelectric characteristics of c-oriented bismuth vanadate films grown by pulsed laser deposition. *Materials Science and Engineering: B*, 2007, vol. 138, no. 1, pp. 22—30. DOI: 10.1016/j.mseb.2006.12.010
 16. Kharitonova E. P., Voronkova V. I. Synthesis and electrical properties of mixed-layer Aurivillius phases. *Inorganic materials*, 2007, vol. 43, no. 12, pp. 1340—1344. DOI: 10.1134/S0020168507120175
 17. Borisov V. N., Pashkov V. M., Poplavko Yu. M., Avakyan P. B., Osipyan V. G. Dielectric spectra of bismuth vanadate $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, 1990, vol. 54, no. 6, pp. 1221—1224. (In Russ.)

* * *