

DOI: 10.17516/1998-2836-0159

УДК 541.122:538.214

## Phase Transformations, Magnetic Susceptibility and NEXAFS-Spectra of Cobalt-Doped Solid Solutions of Bismuth Orthoniobate

Nadezhda A. Zhuk<sup>\*a</sup>, Lubov V. Rychkova<sup>a</sup>,  
Sergey V. Nekipelov<sup>a,b</sup> and Boris A. Makeev<sup>c</sup>

<sup>a</sup>*Syktvykar State University  
Syktvykar, Russian Federation*

<sup>b</sup>*Institute of Physics and Mathematics  
of the Komi Science Center UB RAS  
Syktvykar, Russian Federation*

<sup>c</sup>*Institute of Geology of the Komi Science Center UB RAS  
Syktvykar, Russian Federation*

Received 23.03.2019, received in revised form 10.07.2019, accepted 16.11.2019

*Abstract.* The electron state and the nature of the exchange interactions of cobalt atoms in  $\text{BiNb}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4-\delta}$  solid solutions of triclinic and orthorhombic modifications were studied using the magnetic susceptibility and NEXAFS-spectroscopy. In order to determine the electronic state of cobalt atoms, the solid solutions and oxides of cobalt  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  were studied by NEXAFS-spectroscopy. The X-ray spectroscopy and the study of the magnetic susceptibility of the solid solutions revealed the presence of the monomers and exchange-related clusters of cobalt with the  $\text{Co(II)}$  and  $\text{Co(III)}$  charge states characterized mostly by the antiferromagnetic type of exchange. The cobalt containing solid solutions allowed us to confirm the reversibility of the  $\alpha \leftrightarrow \beta$ - $\text{BiNbO}_4$  phase transformation.

*Keywords:* phase transformations, clusters, exchange interactions, NEXAFS-spectroscopy.

Citation: Zhuk N.A., Rychkova L.V., Nekipelov S.V., Makeev B.A. Phase transformations, magnetic susceptibility and NEXAFS-spectra of cobalt-doped solid solutions of bismuth orthoniobate, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(1), 89-98. DOI: 10.17516/1998-2836-0159

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

\* Corresponding author E-mail address: nzhuck@mail.ru

## Фазовые превращения, магнитная восприимчивость и NEXAFS-спектры кобальтсодержащих твердых растворов ортониобата висмута

Н.А. Жук<sup>а</sup>, Л.В. Рычкова<sup>а</sup>,  
С.В. Некипелов<sup>а,б</sup>, Б.А. Макеев<sup>в</sup>

<sup>а</sup>Сыктывкарский государственный университет  
Российская Федерация, Сыктывкар

<sup>б</sup>Институт физики и математики Коми НЦ УрО РАН  
Российская Федерация, Сыктывкар

<sup>в</sup>Институт геологии Коми НЦ УрО РАН  
Российская Федерация, Сыктывкар

*Аннотация.* Методами магнитной восприимчивости и NEXAFS-спектроскопии исследовано электронное состояние и характер обменных взаимодействий атомов кобальта в твердых растворах  $\text{BiNb}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4-\delta}$  триклинной и орторомбической модификаций. Для определения электронного состояния атомов кобальта исследованы твердые растворы и оксиды кобальта  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  методом NEXAFS-спектроскопии. По данным рентгеновской спектроскопии и магнитной восприимчивости, атомы кобальта в твердых растворах находятся в зарядовом состоянии  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Co(III)}$  в форме мономеров и обменносвязанных кластеров преимущественно с антиферромагнитным типом обмена. На примере кобальтсодержащих твердых растворов подтверждена обратимость фазового превращения  $\alpha \leftrightarrow \beta\text{-BiNbO}_4$ .

*Ключевые слова:* фазовые превращения, кластеры, обменные взаимодействия, NEXAFS-спектроскопия.

Цитирование: Жук Н.А. Фазовые превращения, магнитная восприимчивость и NEXAFS-спектры кобальтсодержащих твердых растворов ортониобата висмута / Н.А. Жук, Л.В. Рычкова, С.В. Некипелов, Б.А. Макеев // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(1). С. 89-98. DOI: 10.17516/1998-2836-0159

### Введение

Ортониобат висмута  $\text{BiNbO}_4$  и твердые растворы на его основе привлекают пристальное внимание ученых в связи с богатым полиморфизмом соединения [1] и проявлением антисегнетоэлектрических [2], каталитических [3], радио- и микроволновых диэлектрических свойств [3]. Относительная диэлектрическая проницаемость ортониобата висмута в широком температурном интервале постоянна и равна  $\epsilon_r = 43$ , добротность изменяется в интервале значений  $Q_r = 10000\text{-}17000$  в зависимости от природы и концентрации примесных атомов, величина температурного коэффициента резонансной частоты составляет  $t_f = +38 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  [4]. Оптимизацию диэлектрических свойств ортониобата висмута осуществляют эмпирически путем гетеро- и изовалентного замещения атомов висмута или ниобия [5-9], в результате которого получают твердые растворы с практически нулевым значением коэффициента  $t_f$  и большими значениями

добротности  $Q$ , и диэлектрической проницаемости  $\epsilon_r$ . Материалы на основе твердых растворов ортониобата висмута нашли применение в качестве диэлектрической прослойки в монолитных конденсаторах, состоящих из чередующихся тонких слоев керамического диэлектрика и легкоплавких электрических проводников, устройствах СВЧ [10].

Для ортониобата висмута известны четыре полиморфные модификации. Кубическая модификация ортониобата висмута получена при температуре 1800 °С и давлении 5 ГПа [11]. Орторомбическая  $\gamma$ - $\text{BiNbO}_4$  – модификация устойчива при температуре выше 1001 °С [1]. Высокотемпературная модификация ( $\beta$ - $\text{BiNbO}_4$ ) проиндексирована Ауривиллиусом [12] в триклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 0.771$  нм,  $b = 0.555$  нм,  $c = 0.797$  нм,  $\alpha = 89^\circ$ ,  $\beta = 77^\circ$ ,  $\gamma = 87^\circ$  (пр. гр. P-1). Р.С. Рот и Ж.Л. Уоринг получили низкотемпературную модификацию ( $\alpha$ - $\text{BiNbO}_4$ ), структура которой отнесена к орторомбической сингонии (Pnna,  $a = 0.4980$  нм,  $b = 1.1709$  нм,  $c = 0.5675$  нм) [13]. Фазовый переход из орторомбической в триклинную модификацию наблюдается при температуре 1020-1040 °С [1, 13]. Кристаллические структуры орторомбической и триклинной модификаций  $\text{BiNbO}_4$  относятся к псевдослоистым соединениям, слои образуют сочлененные боковыми вершинами ниобий-кислородные октаэдры вдоль кристаллографической *bc*- ( $\beta$ - $\text{BiNbO}_4$ ) или *ac*-плоскости ( $\alpha$ - $\text{BiNbO}_4$ ). Координационным полиэдром атомов ниобия в  $\beta$ - $\text{BiNbO}_4$  является более искаженный по сравнению с ниобий-кислородным октаэдром в  $\alpha$ -форме  $\text{BiNbO}_4$  шестивершинник ( $\text{NbO}_6$ ), все длины связей Nb-O неэквивалентны и изменяются в интервале от 0.181 до 0.230 нм [14].

Ранее проведенные исследования твердых растворов ортониобата висмута показали, что гетеровалентное замещение атомов ниобия атомами переходных элементов существенно дестабилизирует кристаллическую структуру, что проявляется в снижении температуры фазовых превращений твердых растворов [15]. Наблюдается кластеризация парамагнитных атомов марганца, железа [15, 16]; в случае твердых растворов, содержащих атомы марганца, никеля, меди, происходит переход части парамагнитных атомов в более окисленное состояние [17]. В представленной работе показаны результаты исследования методами NEXAFS и статической магнитной восприимчивости электронного состояния и характера межатомных взаимодействий атомов кобальта в твердых растворах ортониобата висмута триклинной и орторомбической модификаций. Показано, что твердые растворы орторомбической модификации могут быть получены из образцов с триклинной структурой путем длительного прокалывания последних при 750 °С.

### Объекты и методы исследования

Синтез образцов твердых растворов ортониобата висмута орторомбической модификации проведен стандартным керамическим методом из оксидов висмута (III), ниобия (V) и кобальта (II) квалификации «о.с.ч.» поэтапным обжигом при температуре 650, 850 и 950 °С. Образцы твердых растворов высокотемпературной модификации получены дополнительным прокалыванием при 1100 °С образцов твердых растворов ортониобата висмута низкотемпературной орторомбической модификации. Фазовый состав исследуемых препаратов контролировали методом рентгенофазового анализа (ДРОН-4-13,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение), параметры элементарной ячейки твердых растворов рассчитаны с использованием пакета программ CSD [18]. Количе-

ственное определение содержания кобальта в образцах твердых растворов проведено методом атомно-эмиссионной спектроскопии (спектрометр SPECTRO CIROS с индуктивно-связанной плазмой) с точностью 5 % от индекса  $x$  в формуле твердого раствора.

Измерения магнитной восприимчивости твердых растворов проведены по методу Фарадея в интервале температур 77–400 К при 16 фиксированных значениях температуры и напряженности магнитного поля 7240, 6330, 5230 и 3640 Э. Точность относительных измерений составила 2 %.

Кобальтсодержащие образцы твердых растворов орторомбической (750 и 950 °С) и триклинной модификаций (1100 °С) исследованы методами рентгеноабсорбционной (NEXAFS – Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) спектроскопии с использованием синхротронного излучения накопителя BESSY II (Берлин, Германия). NEXAFS-спектры были получены методом полного электронного выхода (Total electron yield, TEY).

### Результаты и их обсуждение

Кобальтсодержащие твердые растворы  $\text{BiNbO}_4$  орторомбической и триклинной модификаций получены при температуре 950 и 1100 °С соответственно в ограниченном концентрационном интервале при  $x \leq 0.04$ . Однофазность этих препаратов установлена методом рентгенофазового анализа (рис. 1). Параметры элементарной ячейки разбавленных твердых растворов практически не изменяются и близки параметрам ортониобата висмута соответствующей модификации [12-14]:  $a = 0.7609$  нм,  $b = 0.5541$  нм,  $c = 0.7927$  нм,  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 102.51^\circ$ ,  $\gamma = 92.79^\circ$  ( $\beta\text{-BiNb}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}_{4.8}$ ) и  $a = 0.4980$  нм,  $b = 1.1694$  нм,  $c = 0.5673$  нм ( $\alpha\text{-BiNb}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}_{4.8}$ ), что связано с изоморфным замещением ниобия (V) близкими по размеру атомами кобальта в характерных степенях окисления Co(II) и Co(III) [19].

Длительное прокаливание (~120 ч) образцов кобальтсодержащих твердых растворов триклинной модификации при температуре 750 °С привело, как показали данные рентгенофазово-

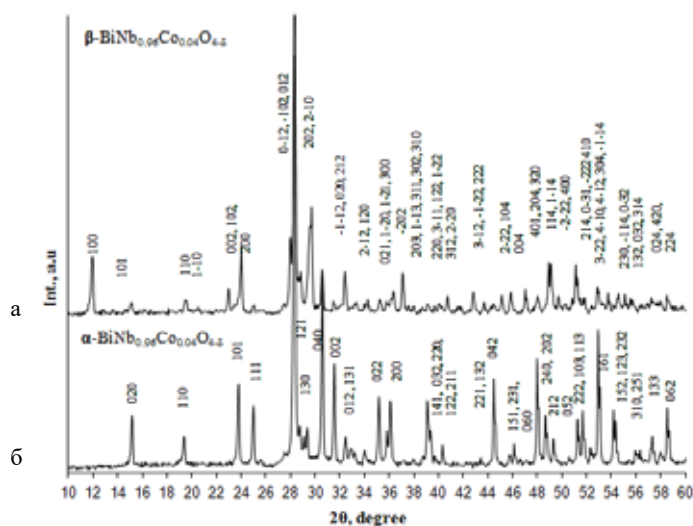


Рис. 1. Рентгенограммы  $\text{BiNb}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}_{4.8}$  орторомбической (а) и триклинной (б) модификаций

Fig. 1. X-Ray pattern for  $\text{BiNb}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}_{4.8}$  of orthorhombic (a) and triclinic (б) modifications

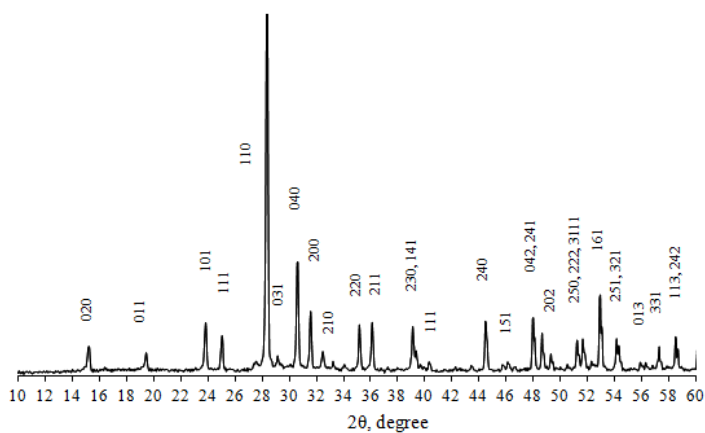


Рис. 2. Дифрактограмма  $\text{BiNb}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_{4.5}$  орторомбической модификации (температура синтеза  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , 120 ч)

Fig. 2. Diffraction patterns of  $\text{BiNb}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_{4.5}$  sample in orthorhombic (synthesis temperature  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , 120 h) modification

го анализа, к формированию орторомбической структуры с параметрами элементарной ячейки: ( $x = 0.02$ )  $a = 0.4976\text{ nm}$ ,  $b = 1.1693\text{ nm}$ ,  $c = 0.5674\text{ nm}$  (рис. 2), что подтверждает обратимость фазового превращения  $\alpha \leftrightarrow \beta\text{-BiNbO}_4$  [1, 15, 16].

Для изучения характера обменных взаимодействий и электронного состояния атомов кобальта в твердых растворах ортониобата висмута в зависимости от кристаллического строения твердых растворов проведены исследования магнитной восприимчивости образцов триклинной и орторомбической модификаций. На основании измерений магнитной восприимчивости твердых растворов рассчитаны парамагнитные составляющие магнитной восприимчивости [ $\chi^{para}(\text{Co})$ ] и значения эффективных магнитных моментов [ $\mu_{эф}(\text{Co})$ ] атомов кобальта при разных температурах и для различных концентраций твердых растворов. Диамагнитные поправки при расчете парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости введены с учетом восприимчивости матрицы ниобата висмута  $\text{BiNbO}_4$  триклинной и орторомбической модификаций, измеренных в том же температурном интервале.

Установлено, что зависимость обратной величины парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости, рассчитанной на один моль атомов кобальта, от температуры для всех твердых растворов подчиняется закону Кюри-Вейсса в исследуемом интервале температур. Постоянная Вейсса принимает отрицательные значения, что является признаком антиферромагнитных обменных взаимодействий. Изотермы парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости атомов кобальта [ $\chi^{para}(\text{Co})$ ] в твердых растворах  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций типичны для антиферромагнетиков. Сопоставление изотерм магнитной восприимчивости твердых растворов обеих модификаций представлено на рис. 3. Здесь видно, что значения парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости твердых растворов орторомбической и триклинной модификаций отличаются и с увеличением температуры их разность возрастает, что может быть связано с разной степенью кластеризации атомов кобальта в твердых растворах, а также количеством диамагнитных атомов  $\text{Co(III)}$  в твердых растворах обеих серий.

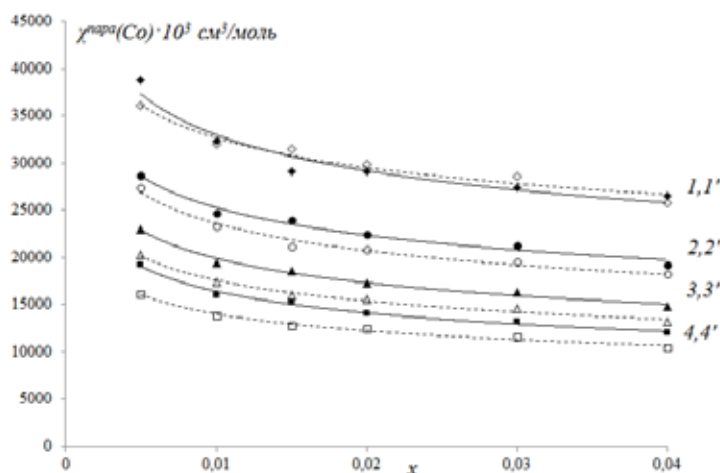


Рис. 3. Изотермы парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости кобальта в твердых растворах орторомбической (1-4) и триклинной (1'-4') модификаций при 90 (1,1'), 140 (2,2'), 200 (3,3') и 320 К (4,4')

Fig. 3. Paramagnetic component isotherms of the magnetic susceptibility of cobalt in the solid solutions of orthorhombic (1-4) and triclinic (1'-4') modifications at 90 (1,1'), 140 (2,2'), 200 (3,3') and 320 K (4,4')

Таблица 1. Эффективный магнитный момент атомов кобальта в  $\text{BiNb}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4-\delta}$  орторомбической (1) и триклинной (2) модификаций при  $x \rightarrow 0$

Table 1. The effective magnetic moment of cobalt atoms in the solid solutions of orthorhombic (1) and triclinic (2) modifications at  $x \rightarrow 0$

T, K	90	140	200	260
$\mu_{\text{эф}}(\text{Co})$ , МБ (1)	5.68	6.06	6.35	6.48
$\mu_{\text{эф}}(\text{Co})$ , МБ (2)	5.45	6.24	6.72	6.94

Величина эффективного магнитного момента атомов кобальта, рассчитанная в результате экстраполяции концентрационных зависимостей величин  $[\chi^{para}(\text{Co})]$  на бесконечное разбавление твердых растворов орторомбической и триклинной модификаций, увеличивается с ростом температуры от  $\mu_{\text{эф}}(\text{Co}) = 5.68$  МБ (90 К) до 6.48 МБ (260 К) ( $\beta\text{-BiNb}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4-\delta}$ ) и  $\mu_{\text{эф}}(\text{Co}) = 5.45$  МБ (90 К) до 6.94 МБ (260 К) ( $\alpha\text{-BiNb}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4-\delta}$ ) (табл. 1) и превышает чистоспиновые значения магнитных моментов высокоспиновых атомов кобальта  $\text{Co(II)}$  ( $\mu_{\text{эф}} = 3.89$  МБ) и  $\text{Co(III)}$  ( $\mu_{\text{эф}} = 4.92$  МБ,  $^5E_g$ ) [20].

Наблюдаемый факт свидетельствует об агрегации парамагнитных атомов кобальта даже в бесконечно разбавленных твердых растворах обеих модификаций с образованием кластеров преимущественно с антиферромагнитным типом обмена. Заметное уменьшение величины эффективного магнитного момента атомов кобальта в твердых растворах триклинной модификации, по-видимому, связано с увеличением доли диамагнитных атомов кобальта (III) (терм  $^1A_{1g}$ ) или высококонуклеарных кластеров с антиферромагнитным типом обмена.

Уменьшение парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости атомов кобальта с увеличением концентрации твердых растворов обеих модификаций связано с преобладани-

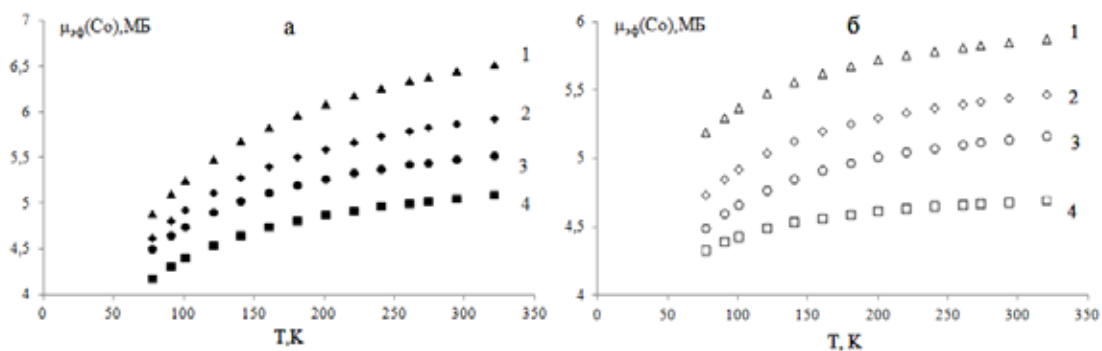


Рис. 4. Температурные зависимости эффективного магнитного момента кобальта в твердых растворах орторомбической (а) и триклинной (б) модификаций при  $x$  0.005 (1), 0.010 (2), 0.02 (3), 0.03 (4)

Fig. 4. Temperature dependencies of the effective magnetic moment of cobalt in the solid solutions of orthorhombic (a) and triclinic (б) modifications at  $x$  0.005 (1), 0.010 (2), 0.02 (3), 0.03 (4)

ем антиферромагнитных взаимодействий между атомами кобальта или кластерами из них. В пользу такого предположения свидетельствуют и температурные зависимости эффективного магнитного момента атомов кобальта от концентрации твердых растворов орторомбической (рис. 4а) и триклинной (рис. 4б) модификаций.

Обращает на себя внимание характер изменения значений магнитного момента атомов кобальта в твердых растворах. По-видимому, антиферромагнитные взаимодействия вносят наибольший вклад в обменные взаимодействия между атомами кобальта в твердых растворах орторомбической модификации; в твердых растворах с триклинной структурой имеет место конкуренция антиферромагнитного и ферромагнитного типов обмена. Антиферромагнитный обмен может возникнуть между изовалентными атомами кобальта (II) и (III) в одинаковом спиновом состоянии, например  $\text{Co(III)}_{s=2}\text{-Co(III)}_{s=2}$  или  $\text{Co(II)}_{s=3/2}\text{-Co(II)}_{s=3/2}$ . Реализации ферромагнитного обмена способствует отличие угла обмена от  $180^\circ$ , геометрические искажения координационного полиэдра и анионные вакансии, что больше характерно для триклинной структуры ортониобата висмута [15, 16]. В таком случае по теории магнитного обмена [21] активизируются каналы ферромагнитного типа  $d_{xy} \| p_y \perp p_z \| d_{xz}$ ,  $d_{x^2-y^2} \| p_x \perp p_z \| d_{xz}$  и подавляются антиферромагнитного, например  $d_{x^2-y^2} \| p_x \| d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{x^2-y^2} \| p_y \| d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy} | p_y | d_{xy}$ ,  $d_{xz} | p_z | d_{xz}$ . Таким образом, отличия в характере обменных взаимодействий между атомами кобальта в твердых растворах могут быть обусловлены особенностями структуры орторомбической и триклинной модификаций [12-14], к которым относятся существенное искажение координационного полиэдра ниобия и трехмерное сочленение ниобий-кислородных октаэдров в высокотемпературной модификации, образующих более плотную упаковку атомов. Значительное искажение координационного полиэдра способствует реализации низкоспинового состояния атомов кобальта (III) [22], а характер сочленения октаэдров благоприятствует кластеризации и активизации ферромагнитного типа обмена между парамагнитными атомами кобальта [15, 16]. Таким образом, отличия в магнитном поведении атомов кобальта в твердых растворах  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций могут быть объяснены увеличением доли низкоспиновых атомов  $\text{Co(III)}$  или доли высоконуклеарных кластеров ( $n(\text{Co}) \geq 2$ ) из атомов кобальта с антиферромагнитным типом обмена

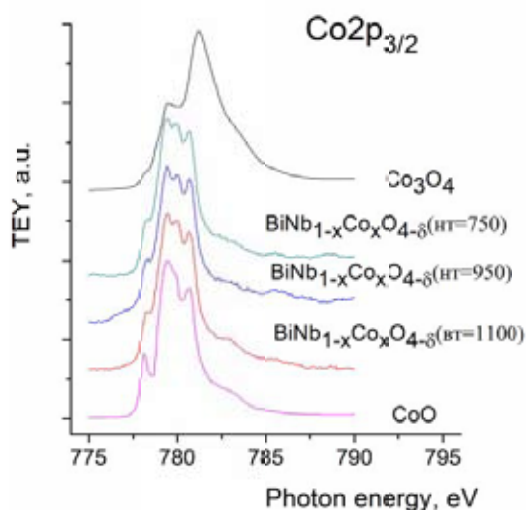


Рис. 5. NEXAFS  $\text{Co}2p_{3/2}$ -спектры кобальтсодержащего  $\text{BiNbO}_4$  и оксидов кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CoO}$  [24]

Fig. 5. NEXAFS  $\text{Co}2p_{3/2}$ -spectra of the cobalt-doped  $\text{BiNbO}_4$  ceramics and cobalt oxides  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{CoO}$  [24]

на в твердых растворах триклинной модификации либо проявлением совместного действия обоих факторов.

Для определения зарядового состояния атомов кобальта образцы твердых растворов обеих модификаций исследованы с помощью NEXAFS-спектроскопии с использованием синхротронного источника BESSY-II. Все NEXAFS-спектры регистрировали в режиме полного выхода электронов (total electron yield, TEY) [23]. На рис. 5 приведены спектры поглощения атомов кобальта в  $\text{BiNbO}_4$ , представлены для сравнения полученные нами спектры  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и взятые из литературы спектры  $\text{CoO}$  [24].

Как видно, спектры кобальта в ниобате висмута ближе всего по интенсивности и энергетическому положению основных пиков с соответствующими деталями  $\text{Co}2p_{3/2}$ -спектра  $\text{CoO}$  и менее похожи на спектры  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Атомы кобальта в  $\text{CoO}$  двухвалентные, т.е. имеют зарядовое состояние  $\text{Co}^{2+}$ , в то время как в смешанном оксиде  $\text{Co}_3\text{O}_4$  атомы кобальта присутствуют в степенях окисления (II) и (III). Между тем, широкополосность спектра кобальта в ниобате висмута и соотношение в нем интенсивности полос при 781 и 779-780 эВ дают основание представить спектр атомов кобальта в ниобате висмута как суперпозицию подспектров от кобальта в степенях окисления (II) и (III) с меньшим содержанием последнего.

При сравнении  $\text{Co}2p_{3/2}$ -спектров образцов твердых растворов орторомбической и триклинной модификаций достоверных отличий выявить не удалось, что может свидетельствовать о постоянстве катионного состава атомов кобальта в обеих сериях твердых растворов. Таким образом, согласно данным NEXAFS-спектроскопии, различное магнитное поведение твердых растворов может быть обусловлено выраженной кластеризацией высокоспиновых атомов кобальта (III) и (II) в твердых растворах с триклинной структурой.



### Заключение

Твердофазным методом получены кобальтсодержащие твердые растворы триклинной и орторомбической модификации в узком концентрационном интервале ( $x \leq 0.04$ ). Установлено, что твердые растворы орторомбической модификации могут быть получены из образцов с триклинной структурой путем длительного прокаливания последних при 750 °С. По данным исследования магнитной восприимчивости установлено, что в бесконечно разбавленных твердых растворах обеих серий преимущественно находятся высокоспиновые атомы Co(II), Co(III) и их агрегаты с антиферромагнитным типом обмена, доля которых с увеличением концентрации кобальта увеличивается. Отличия в магнитном поведении твердых растворов триклинной и орторомбической модификаций обусловлены разностью долей высококонкулярных кластеров из высокоспиновых атомов кобальта. По данным NEXAFS-спектроскопии, катионный состав атомов кобальта в образцах двух серий твердых растворов практически постоянный. Характеристики Co $2p_{3/2}$ -спектров в твердых растворах позволяют представить спектр атомов кобальта в ниобате висмута как суперпозицию подспектров от кобальта в степенях окисления (II) и (III) с меньшим содержанием последнего.

### Список литературы / References

1. Zhuk N.A., Krzhizhanovskaya M.G., Belyy V.A., Makeev B.A. High-Temperature Crystal Chemistry of  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -BiNbO<sub>4</sub> Polymorphs. *Inorgan Chem.* 2019. Vol. 58, P. 1518-1526.
2. Пополитов В.И. *Неорг. матер.* 1990. Т. 26(2), С. 362-366. [Popolitov V.I. *Inorgan. Mater.* 1990. Vol. 26 (2), P. 362-366. (In Russ.)]
3. Dunke S.S., Suslick K.S. Photodegradation of BiNbO<sub>4</sub> Powder during Photocatalytic Reactions. *J. Phys. Chem. C.* 2009. Vol. 113(24), P. 10341–10345.
4. Kagata H., Inoue T., Kato J., Kameyama I. Low-Fire Bismuth-Based Dielectric Ceramics for Microwave Use. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1992. Vol. 31(9b). Part 1, P. 3152-3155.
5. Wang Z., Zhang L., Yao X. CeO<sub>2</sub>-modified BiNbO<sub>4</sub> microwave ceramics sintered under atmosphere. *Ceram. Intern.* 2004. Vol. 30 (7), P. 1329-1333.
6. Huang C., Weng M., Shan G. Effect of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and CuO additives on sintering behavior and microwave dielectric properties of BiNbO<sub>4</sub> ceramics. *J. Mater. Science Lett.* 2000. Vol. 35 (21), P. 5443-5447.
7. Weng M., Huang C. Shifting  $\tau$  f value of BiNbO<sub>4</sub> ceramics by BiTaO<sub>4</sub> addition *J. Mater. Sci. Lett.* 2000. Vol. 19(5), P. 375-376.
8. Cheng C., Lo S., Yang C. The effect of CuO on the sintering and properties of BiNbO<sub>4</sub> microwave ceramics. *Ceram. Intern.* 2000. Vol. 26(1), P. 113-117.
9. Wang N., Zhao M., Yin Z. Effects of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on microwave dielectric properties of BiNbO<sub>4</sub> ceramics. *Mat. Science and Engineer.: B.* 2003. Vol. 99(1-3), P. 238-242.
10. Huang C., Weng M., Yu C. Low firable BiNbO<sub>4</sub> based microwave dielectric ceramics. *Ceram. Intern.* 2001. Vol. 27(3), P. 343-350.
11. Xu C., He D., Liu C., Wang H., Zhang L., Wang P., Yin S. High pressure and high temperature study the phase transitions of BiNbO<sub>4</sub>. *Sol. St. Comm.* 2013. Vol. 156, P. 21-24.
12. Aurivillius B. *Arkiv. Kemi.* 1951. Vol. 3(20), P. 153.

13. Roth R.S., Waring J.L. J. Res. of the National Bureau of Standards-A. *Phys. and Chem.* 1962. Vol. 66 A(6), P. 451.
14. Keve E.T., Skapski A.C. The crystal structure of triclinic  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub>. *Sol. St. Chem.* 1973. Vol. 8, P. 159-165.
15. Zhuk N.A., Belyy V.A., Lutoev V.P. et al. Mn doped BiNbO<sub>4</sub> ceramics: Thermal stability, phase transitions, magnetic properties, NEXAFS and ESR spectroscopy. *Alloy compd.* 2019. Vol. 778, P. 418-426.
16. Zhuk N.A., Yermolina M.V., Lutoev V.P. et al. Phase transitions and magnetic properties of BiNb<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4- $\delta$</sub> . *Ceram. Intern.* 2017. Vol. 43, P. 16919-16924.
17. Чежина Н.В., Жук Н.А. *ЖОХ.* 2015. Т. 85(11), С. 1777-1781. [Chezhina N.V., Zhuk N.A. Structure, magnetic, and electrical properties of bismuth niobates doped with d-elements: XII. Magnetic behavior of Bi<sub>3</sub>Nb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  solid solutions *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85(11), P. 2520-2524. (In Russ.)]
18. Akselrud L.G., Gryn Yu.N., Zavalij P.Yu. CSD-universal program package for single crystal or powder structure data treatment. Thes. Rep. XII Eur. Crystallogr. Meet. 1989. P. 155.
19. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A*, 1976. Vol. 32, P. 751-767.
20. Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. М.: Наука, 1980. 302 с. [Rakitin Yu.V. Introduction to Magnetochemistry. Method of Static Magnetic Susceptibility in Chemistry. Nauka, Moscow, 1980. 302 p. (In Russ.)]
21. Гуденаф Д. Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. 328 с. [Goudenath D. Magnetism and chemical bonding. M., Metallurgy, 1968. 328 p. (In Russ.)]
22. Chezhina N.V., Zharikova E.V., Knyazev M.N. Atom states and interatomic interactions in complex perovskite-like oxides: XXVIII. Magnetic dilution in the La(Sr)CoO<sub>3</sub>-LaGaO<sub>3</sub> system. *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. Vol. 80, P. 2399-2404.
23. Stohr J. NEXAFS Spectroscopy. Springer, Berlin, 1992.
24. Regan T.J., Ohldag H., Stamm C., Nolting F., Luning J., Stöhr J., White R.L. Chemical effects at metal/oxide interfaces studied by x-ray-absorption spectroscopy. *Physical Review B* 2001. Vol. 64, P. 214422.