

I. ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Неорганическая и физическая химия

УДК 54–165; 536.413.2; 537.31/.32; 537.621.4

A.I. Klyndyuk, E.A. Chizhova, E.A. Tugova,
A.I. Galyas, S.V. Trukhanov

А.И. Клындюк¹, Е.А. Чижова², Е.А. Тугова³,
А.И. Галяс⁴, С.В. Труханов⁵

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE Nd,Mn- SUBSTITUTED MULTIFERROIC SOLID SOLUTIONS BASED ON THE PEROVSKITE BISMUTH FERRITE

Belarusian State Technological University, Sverdlova str., 13A, Minsk, 220006, Belarus Republic
Ioffe Physical-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, Politekhnikeskaya str., 26, St. Petersburg, 194021, Russia
Scientific and Practical Research Centre of NAS of Belarus, P. Brovki str., 19, Minsk 220072, Belarus Republic
e-mail: klyndyuk@belstu.by

The ceramic samples of $Bi_{0.85}Nd_{0.15}FeO_3$, $BiFe_{0.85}Mn_{0.15}O_3$, and $Bi_{0.85}Nd_{0.15}Fe_{0.85}Mn_{0.15}O_3$ solid solutions were synthesized, their lattice constants were determined, and their microstructure, thermal expansion, magnetic susceptibility, magnetic moment, electrical conductivity, and thermo-EMF were studied. It was found that $Bi_{0.85}Nd_{0.15}FeO_3$ and $BiFe_{0.85}Mn_{0.15}O_3$ had rhombohedrally, but $Bi_{0.85}Nd_{0.15}Fe_{0.85}Mn_{0.15}O_3$ – orthorhombically distorted perovskite structure and are antiferromagnetic p-type semiconductors, which electrical resistivity values are smaller than for unsubstituted bismuth ferrite, Neel temperature and thermo-EMF coefficient sharply decreased at partial substitution of iron by manganese, and linear thermal expansion coefficient varied within $(10.0–13.4) \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Keywords: perovskites, multiferroics, bismuth ferrite, thermal expansion, magnetic susceptibility, magnetic moment, electrical conductivity, thermo-EMF.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА Nd,Mn-ЗАМЕЩЕННЫХ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТНОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА

Белорусский государственный технологический университет, Республика Беларусь, 220006, Минск, ул. Свердлова, 13А
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Россия, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Республика Беларусь, 220072, Минск, ул. П. Бровки, 19
e-mail: klyndyuk@belstu.by

Синтезированы керамические образцы твердых растворов $Bi_{0.85}Nd_{0.15}FeO_3$, $BiFe_{0.85}Mn_{0.15}O_3$ и $Bi_{0.85}Nd_{0.15}Fe_{0.85}Mn_{0.15}O_3$, определены параметры их кристаллической структуры, изучены их микроструктура, термическое расширение, магнитная восприимчивость, магнитный момент, электропроводность и термо-ЭДС. Установлено, что $Bi_{0.85}Nd_{0.15}FeO_3$ и $BiFe_{0.85}Mn_{0.15}O_3$ имеют ромбоэдрически, а $Bi_{0.85}Nd_{0.15}Fe_{0.85}Mn_{0.15}O_3$ – орторомбически искаженную структуру перовскита и представляют собой антиферромагнитные полупроводники p-типа, величина электропроводности которых выше, чем для незамещенного феррита висмута, значения температуры Нееля и коэффициента термо-ЭДС резко уменьшаются при частичном замещении железа марганцем, а коэффициент линейного термического расширения изменяется в пределах $(10.0–13.4) \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Ключевые слова: перовскиты, мультиферроики, феррит висмута, термическое расширение, магнитная восприимчивость, магнитный момент, электропроводность, термо-ЭДС.

¹ Клындюк Андрей Иванович, канд. хим. наук, доцент каф. физической и коллоидной химии Белорусского государственного технологического университета, e-mail: klyndyuk@belstu.by

Klyndyuk Andrei I., PhD (Chem.), associate professor, department of physical and colloid chemistry, Belarusian State Technological University, e-mail: klyndyuk@belstu.by

² Чижова Екатерина Анатольевна, канд. хим. наук, доцент каф. физической и коллоидной химии Белорусского государственного технологического университета, e-mail: chizhova@belstu.by

Chizhova Ekaterina A., PhD (Chem.), associate professor, department of physical and colloid chemistry, Belarusian State Technological University, e-mail: chizhova@belstu.by

³ Тугова Екатерина Алексеевна, канд. хим. наук, науч. сотр. лаб. новых неорганических материалов центра физики наногетероструктур Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, e-mail: katugova@inbox.ru

Tugova Ekaterina A., PhD (Chem.), researcher, inorganic materials laboratory of centre of nanoheterostructure physics, Ioffe Physical-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, e-mail: katugova@inbox.ru

⁴ Галяс Анатолий Иванович, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаб. магнитных материалов Научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению

Galyas Analoly I., PhD (Phys.), senior researcher, laboratory of magnetic materials, Scientific and Practical Research Centre of NAS of Belarus

⁵ Труханов Сергей Валентинович, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. научно-исследовательского сектора Научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению, e-mail: truhanov@ifftp.bas-net.by

Trukhanov Sergei V., PhD (Phys.), senior researcher, research sector, Scientific and Practical Research Centre of NAS of Belarus, e-mail: truhanov@ifftp.bas-net.by

DOI:10.15217/issn998984-9.2015.29.3

Введение

В последнее время интенсивное развитие получило новое направление микроэлектроники – спинтроника [1], материалы которой должны обладать низкой электропроводностью, спиновым упорядочением при комнатной температуре и высокой скоростью распространения спиновой волны, а также большим магнитоэлектрическим эффектом [2]. Соединения, в которых присутствуют хотя бы два из трех типов упорядочения (магнитного, сегнетоэлектрического и механического), называют мультиферроиками, а обладающие одновременно магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочением – сегнетомагнетиками [3].

К этим соединениям относится перовскитный феррит висмута BiFeO_3 , который характеризуется высокими температурами антиферромагнитного (≈ 640 K) и сегнетоэлектрического упорядочения (≈ 1100 K) [4, 5] и в связи с этим рассматривается как перспективная основа для разработки мультиферроиков, способных найти применение в различных устройствах сенсорной электроники, спинтроники и т.д. Серьезным недостатком BiFeO_3 является наличие в нем несоразмерной пространственно модулированной структуры циклоидного типа, из-за чего линейный магнитоэлектрический эффект отсутствует, а проявляется только менее интенсивный квадратичный [4]. Подавление пространственной модуляции, позволяющее получать на основе BiFeO_3 мультиферроики с большим линейным магнитоэлектрическим эффектом, может быть осуществлено использованием магнитных полей высокой напряженности [6], изготовлением на основе феррита висмута или его производных тонкопленочных либо наноразмерных образцов [2, 4, 6, 7], а также частичным замещением висмута в BiFeO_3 редкоземельными элементами (РЗЭ) [8, 9] или железа 3d-металлами [10, 11].

Эффективным способом регулирования физико-химических и функциональных характеристик оксидов семейства перовскита (ABO_3) является частичное совместное замещение катионов, расположенных в А- и В-подрешетках их кристаллической структуры как с сохранением (ABO_3), так и с нарушением кислородной стехиометрии (ABO_{3-x}). Подобный подход был использован в работах [12–16], в которых были изучены магнитные и диэлектрические свойства твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0.03 \leq x \leq 0.30$) [12], тепловое расширение и электротранспортные свойства ферритов–кобальтитов висмута–празеодима $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{CoO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) [13], магнитные свойства твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_3\text{O}_3$ ($0.7 \leq x \leq 1.0$) [14], а также тепловое расширение, электротранспортные и диэлектрические свойства ферритов–манганитов висмута–неодима $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0.03 \leq x \leq 0.21$) [15, 16].

При анализе свойств твердых растворов с двойным замещением выделить влияние отдельного заместителя часто затруднительно, в связи с чем целью настоящей работы явилось изучение влияния раздельного и совместного замещения висмута неодимом и железа марганцем на кристаллическую структуру, микроструктуру, термическую стабильность и физико-химические свойства твердых растворов $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$, $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$.

Экспериментальная часть.

Керамические образцы твердых растворов $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$, $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ синтезировали методом твердофазных реакций из Bi_2O_3 («х.ч.»), Nd_2O_3 («НО–Л»), Fe_2O_3 («ос. ч. 2–4») и Mn_2O_3 («ос. ч. 11–2») на воздухе в интервале температур 1073–1113 K в течение 8–40 ч в три стадии с двумя промежуточными перетираниями и перепрессовываниями [13].

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD (CuK_α -излучение,

Ni-фильтр); параметры кристаллической структуры синтезированных твердых растворов определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP [14]. С учетом результатов РФА рассчитывали рентгеновскую плотность ($\rho_{\text{рент}}$) образцов. Величину кажущейся плотности (ρ) рассчитывали по геометрическим размерам и массе образцов, а пористость (Π) спеченной керамики определяли по формуле $\Pi = (1 - \rho/\rho_{\text{рент}}) \cdot 100$ %. ИК-спектры поглощения порошков записывали на Фурье-спектрометре Nexus фирмы Thermo Nicolet в интервале частот 300–1500 см^{-1} ($\Delta\nu \leq \pm 2$ см^{-1}). Микроструктуру и элементный состав образцов определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200, оснащенный микрозондовой приставкой EDAX.

Магнитную восприимчивость порошков изучали при помощи пондеромоторного метода в магнитном поле напряженностью 0.86 Тл в интервале температур 80–1000 K [17], а магнитный момент керамики состава $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ исследовали вибрационным методом с помощью универсальной криогенной высокополевым измерительной системы (Cryogenic Ltd, UK) в интервале температур 5–300 K и полей 0–14 Тл [18].

Электропроводность и термо-ЭДС спеченных керамических образцов изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 K, а тепловое расширение – в интервале температур 300–750 K по методикам, описанным в [13, 19, 20]. Значения энергии активации электропроводности (E_a) и термо-ЭДС (E_s) керамики находили из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ соответственно, а коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР, α) – из линейных участков зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$.

Результаты и их обсуждение

На рентгеновских дифрактограммах порошков $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$, $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ после завершения синтеза помимо рефлексов основной фазы (перовскита типа BiFeO_3) наблюдались рефлекс примесных фаз – $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, интенсивность которых была наибольшей для образца $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ (рисунок 1). Наши результаты находятся в хорошем согласии с литературными данными [21, 22], согласно которым при помощи метода твердофазных реакций однофазные образцы феррита висмута получить практически невозможно, поскольку ввиду затрудненности диффузии оксида висмута через слой продукта реакции – BiFeO_3 – реакция (1)



проходит не до конца: наряду с конечным продуктом реакции – перовскитным ферритом висмута BiFeO_3 – в реакционной смеси всегда остается небольшое количество полупродуктов – обогащенного оксидом висмута $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и обогащенного оксидом железа $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, которые локализируются соответственно на поверхности и внутри зерен керамики [22]. Проблема неоднородности керамики не решается увеличением времени или температуры отжига, поскольку это приводит либо к обеднению реакционной смеси оксидом висмута Bi_2O_3 ввиду его частичной сублимации в газовую фазу (по данным [23], при температуре 1100 K давление паров Bi_2O_3 над BiFeO_3 составляет $5.67 \cdot 10^{-4}$ Па, а общее давление паров (включающих, помимо Bi_2O_3 , также Bi , O_2 , BiO , Bi_2 и Bi_4O_6) равно 0.48 Па), либо к перитектическому плавлению феррита висмута BiFeO_3 – в обоих случаях керамика обогащается фазой $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [21].

В соответствии с данными МРСА (таблица 1), реальный состав образцов, $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$, $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$, в пределах погрешности эксперимента, совпадал с номинальным, из чего следует, что потери оксида висмута Bi_2O_3 образцами в процессе их термообработки отсутствовали или были пренебрежимо малы.

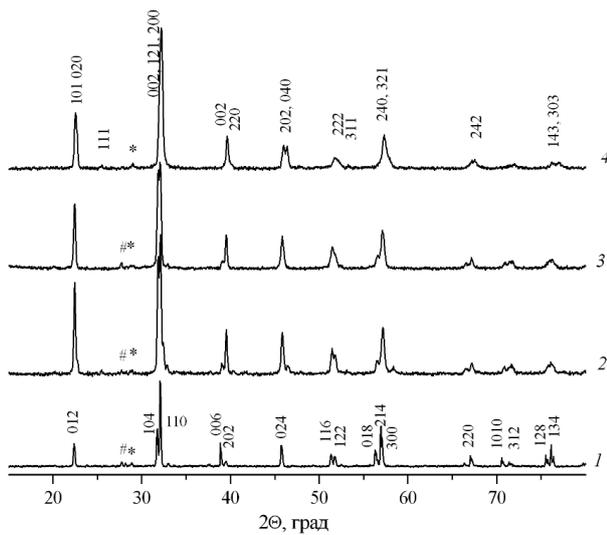


Рисунок 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков BiFeO_3 (1), $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ (2), $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ (3) и $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ (4). Символами * и # обозначены рефлексы примесных фаз соответственно $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

Таблица 1. Номинальный и реальный состав ферритов-манганитов висмута-неодима, определенный при помощи МРСА. «ф.е.» – формульная единица

Состав	Bi/ф.е.	Nd/ф.е.	Fe/ф.е.	Mn/ф.е.
$\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$	0.841	0.160	1.000	–
$\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$	0.982	–	0.841	0.159
$\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$	0.832	0.154	0.853	0.147

Согласно результатам РФА, твердые растворы $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ и $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ имели ромбоэдрически искаженную структуру перовскита (пр. гр. симм. $R3c$), а феррит-манганит висмута-неодима $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ – орторомбически искаженную структуру перовскита (пр. гр. симм. $Pnma$) (рисунок 1, таблица 2). Изменение структуры твердых растворов при переходе от $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ и $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ к $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ обусловлено, очевидно, увеличением суммарной концентрации ионов-заместителей (неодима и марганца) в последнем (от 7.5 до 15 мол.%). Так, в работе [15] было найдено, что в квазибинарной системе $\text{BiFeO}_3\text{--NdMnO}_3$ твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ при $x < 0.12$ (суммарная концентрация замещающих ионов меньше 12 мол. %) имеют ромбоэдрически, а при $x > 0.12$ (суммарная концентрация ионов-заместителей больше 12 мол. %) – орторомбически искаженную структуру перовскита. Как видно из данных, представленных в таблице 2, частичное замещение висмута неодимом и железа марганцем в BiFeO_3 приводит к ожидаемому уменьшению параметров кристаллической структуры образующихся при таком замещении твердых растворов (радиусы ионов Bi^{3+} , Nd^{3+} , Fe^{3+} и Mn^{3+} для к.ч. = 6 составляют 0.102 нм, 0.0995 нм, 0.0645 нм и 0.065 нм соответственно [24]), что было наиболее выражено для замещенного твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$.

На ИК-спектрах поглощения феррита висмута и BiFeO_3 и твердых растворов на его основе наблюдались четыре полосы поглощения с экстремумами при 340–363 см^{-1} (ν_1), 384–390 см^{-1} (ν_2), 436–445 см^{-1} (ν_3) и 540–561 см^{-1} (ν_4) (таблица 3), отвечающие валентным (ν_4) и деформационным (ν_3) колебаниям связей (Fe,Mn)–O и колебаниям связей (Bi,Nd)–O (ν_1 , ν_2) в структуре этих оксидов [25]. Как следует из данных, приведенных в таблице 3, час-

тичное замещение в BiFeO_3 железа марганцем и висмута неодимом приводит к смещению полос поглощения в сторону больших волновых чисел, что указывает на усиление металл-кислородных взаимодействий в кристаллической структуре твердых растворов (Bi,Nd)(Fe,Mn)O₃ по сравнению с незамещенной фазой BiFeO_3 и хорошо согласуется с результатами РФА.

Таблица 2. Параметры кристаллической структуры феррита висмута и его твердых растворов

Состав	a, нм	b, нм	c, нм	V , нм ³	V_p , нм ³
BiFeO_3	0.5576(2)	–	1.386(1)	0.3733(5)	0.0622(1)
$\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$	0.5575(3)	–	1.382(1)	0.3720(6)	0.0620(1)
$\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$	0.5573(4)	–	1.381(1)	0.3716(8)	0.0619(1)
$\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$	0.5579(11)	0.7847(12)	0.5582(15)	0.2444(15)	0.0611(4)

Таблица 3. Положения экстремумов на ИК-спектрах поглощения порошков феррита висмута и его производных

Состав	ν_1 , см^{-1}	ν_2 , см^{-1}	ν_3 , см^{-1}	ν_4 , см^{-1}
BiFeO_3	340	384	438	540
$\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$	363	390	436	550
$\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$	357	390	445	553
$\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$	–	388	–	561

Как видно из рисунка 2, синтезированная в настоящей работе керамика характеризовалась высокой пористостью и состояла из агрегатов размеров 5–15 мкм, каждый из которых включал в себя несколько десятков зерен, размер которых варьировался в пределах 0.5–3 мкм и был наименьшим для образца состава $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$. Сравнивая значения кажущейся плотности и пористости твердых растворов (Bi,Nd)(Fe,Mn)O₃ и незамещенного феррита висмута BiFeO_3 (таблица 4), можно заключить, что спекаемость феррита висмута несколько улучшается при частичном замещении железа марганцем и заметно ухудшается при частичном замещении висмута неодимом.

Таблица 4. Значения рентгенографической ($\rho_{\text{рентг}}$) и кажущейся плотностей ($\rho_{\text{каж}}$), пористости (Π) и коэффициента линейного термического расширения (α) керамических образцов феррита висмута и твердых растворов на его основе

Состав	$\rho_{\text{рентг}}$, г/см ³	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	Π , %	$\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}
BiFeO_3	8.35	4.87	42	11.9
$\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$	8.12	4.80	41	12.9
$\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$	8.38	5.40	36	13.4
$\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$	8.23	3.70	55	10.0

Температурные зависимости относительно удлинения исследованных образцов были практически линейными, из чего можно заключить, что в интервале температур 300–750 К они не испытывают структурных фазовых переходов. Величина КЛТР твердых растворов $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ и $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ была выше, чем для BiFeO_3 (таблица 4), что, вероятно, обусловлено увеличением степени ангармонизма колебаний в их структуре, более выраженном при замещении $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, чем при замещении $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$. КЛТР керамики $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ был ниже, чем у BiFeO_3 (таблица 4), что объясняется значительным сжатием элементарной ячейки этого твердого раствора по сравнению с базовым ферритом висмута (таблица 2).

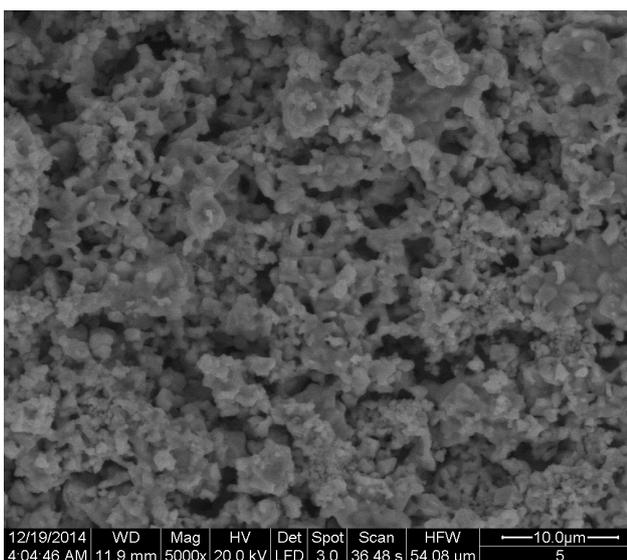
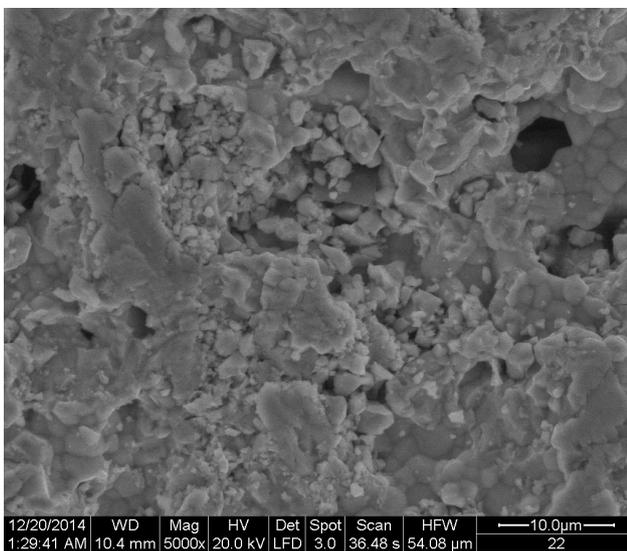
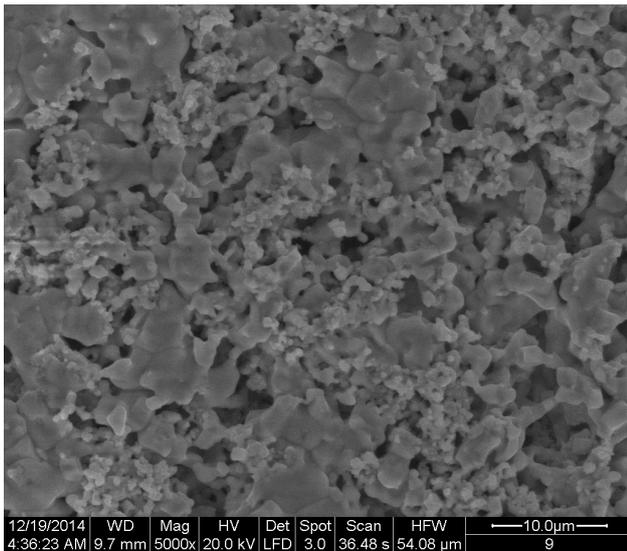


Рисунок 2. Электронные микрофотографии поверхности сколов керамики $Bi_{0.85}Nd_{0.15}FeO_3$ (а), $BiFe_{0.85}Mn_{0.15}O_3$ (б) и $Bi_{0.85}Nd_{0.15}Fe_{0.85}Mn_{0.15}O_3$ (в).

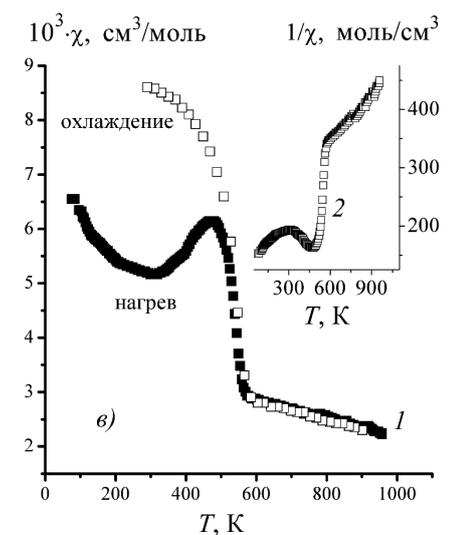
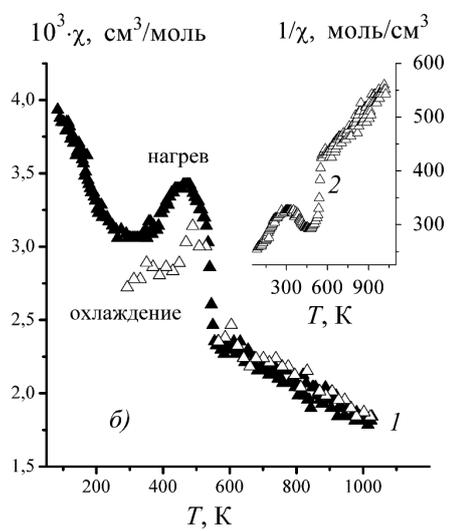
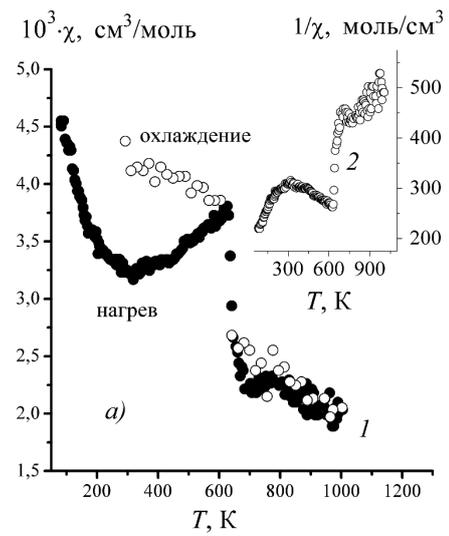


Рисунок 3. Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости (χ) (1) и обратной магнитной восприимчивости ($1/\chi$) (2) порошков $Bi_{0.85}Nd_{0.15}FeO_3$ (а), $BiFe_{0.85}Mn_{0.15}O_3$ (б) и $Bi_{0.85}Nd_{0.15}Fe_{0.85}Mn_{0.15}O_3$ (в).

На температурных зависимостях магнитной восприимчивости ферритов–манганитов висмута–неодима при нагреве–охлаждении в области температур ниже температуры Нееля наблюдалось отсутствие повторяемости: значения магнитной восприимчивости порошков $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ в антиферромагнитной области при охлаждении были выше, а для $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ – ниже, чем при нагреве (рисунок 3). Обнаруженное отсутствие повторяемости, видимо, связано с перемещением магнитоактивных ионов в кристаллической решетке ферритов–манганитов висмута–неодима в процессе медленного нагрева в магнитном поле, которое приводит к образованию ферромагнитных кластеров с температурой Кюри, совпадающей с температурой Нееля твердых растворов $(\text{Bi,Nd})(\text{Fe,Mn})\text{O}_3$.

Значение температуры Нееля (T_N) твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ составило 624 К, что близко к величине T_N феррита висмута BiFeO_3 – 640 К [5], а для твердых растворов $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ величина T_N составила 470 и 473 К соответственно (таблица 5), из чего можно заключить, что магнитное взаимодействие ионов железа в феррите висмута BiFeO_3 при частичном замещении $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ослабевает сильнее, чем при замещении $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$.

Таблица 5. Значения температур Нееля (T_N), констант в уравнении Кюри–Вейсса (C , Θ) и величин эффективного парамагнитного момента ($p_{\text{эфф}}^{\text{эксп}}$, $p_{\text{эфф}}^{\text{теор}}$), приходящегося на формульную единицу твердых растворов $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ (BNFO), $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ (BFMO) и $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ (BNFMO)

Состав	T_N , К	T , К	C , см ³ ·К/моль	Θ , К	$p_{\text{эфф}}^{\text{эксп}}$, μ_B	$p_{\text{эфф}}^{\text{теор}}$, μ_B
BNFO	624	625–999	4.090	–1054	5.72	6.01
BFMO	470	541–1029	3.564	–938	5.34	5.76
BNFMO	473	580–960	3.932	–764	5.61	5.86

Величина скачка молярной магнитной восприимчивости ($\Delta\chi$) ферритов–манганитов $(\text{Bi,Nd})(\text{Fe,Mn})\text{O}_3$ при их переходе из антиферромагнитного в парамагнитное состояние составила $(0.9\text{--}3.0)\cdot 10^{-3}$ см³/моль и была наибольшей для твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ ($2.96\cdot 10^{-3}$ см³/моль) (таблица 6). Значения молярной магнитной восприимчивости изученной керамики при температуре Нееля (χ_{T_N}) изменялись в пределах $(3.4\text{--}6.1)\cdot 10^{-3}$ см³/моль и достигали максимального значения для $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ – $6.14\cdot 10^{-3}$ см³/моль (таблица 6). Экстраполяцией линейного участка зависимостей $\chi = f(T)$ при $T < T_N$ для исследованных образцов были определены значения $\chi_{T=0}$ (таблица 6). Известно, что для одноосного двухподрешеточного антиферромагнетика теоретическое значение $\chi_{T_N}/\chi_{T=0} = 0.667$ (2/3) [26]. Для $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ это значение (0.69) близко к теоретическому, а для $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ оно составляет соответственно 0.58 и 0.43 (табл. 6), что значительно меньше.

Таблица 6. Значения молярной магнитной восприимчивости ферритов $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$, $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ при температуре Нееля и абсолютном нуле температур, скачка молярной магнитной восприимчивости при температуре Нееля, а также отношения

Образец	$10^3 \cdot \chi_{T_N} / \text{моль}$	$10^3 \cdot \chi_{T=0} / \text{моль}$	$10^3 \cdot \Delta\chi / \text{моль}$	$\chi_{T_N} / \chi_{T=0}$
$\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$	3.81	2.61	1.37	0.69
$\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$	3.42	1.98	0.89	0.58
$\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$	6.14	2.57	2.96	0.43

В парамагнитной области ($T > T_N$) зависимость $\chi = f(T)$ образцов подчинялась закону Кюри–Вейсса (2)

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta} \quad (2)$$

где C – молярная константа Кюри, а Θ – константа Вейсса (парамагнитная температура Кюри).

Значения констант в уравнении Кюри–Вейсса (C и Θ) и эффективного магнитного момента ($p_{\text{эфф}}^{\text{эксп}}$) твердых растворов $(\text{Bi,Nd})(\text{Fe,Mn})\text{O}_3$, рассчитанного по формуле (3)

$$p_{\text{эфф}}^{\text{эксп}} = \frac{\sqrt{3kC / N_A}}{\mu_B} \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана, C – молярная константа Кюри, N_A – число Авогадро, μ_B – магнетон Бора, представлены в таблице 5.

Также в таблице 5 приведены теоретические значения эффективного магнитного момента ($p_{\text{эфф}}^{\text{теор}}$) твердых растворов $(\text{Bi,Nd})(\text{Fe,Mn})\text{O}_3$, определенного по уравнению (4)

$$p_{\text{эфф}}^{\text{теор}} = \sqrt{\sum \mu_i^2} \quad (4)$$

где μ_i – величина магнитного момента иона i -й магнитной подсистемы, рассчитываемая по формуле (5)

$$\mu_i = \sqrt{n(n+2)} \mu_B \quad (5)$$

где n – среднее число неспаренных электронов, приходящихся на магнитный ион ($n = 3, 4, \text{ и } 5$ для Nd^{3+} , Mn^{3+} и Fe^{3+} соответственно).

Как видно из данных, представленных в таблице 5, значения C для всех исследованных образцов близки, а парамагнитная температура Кюри (Θ) отрицательна, что указывает на отрицательный знак обменных взаимодействий между магнитными ионами в структуре твердых растворов $(\text{Bi,Nd})(\text{Fe,Mn})\text{O}_3$, т.е., на антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов Fe^{3+} , Mn^{3+} и Nd^{3+} в их структуре. Отношение $|\Theta|/T_N$ для ферритов $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$, $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ составляет 1.69, 2.00 и 1.62 соответственно, что больше единицы и, согласно [26], также указывает на антиферромагнитный характер упорядочения магнитных ионов в структуре этих твердых растворов при температуре ниже T_N .

Значения $p_{\text{эфф}}^{\text{эксп}}$ твердых растворов $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$, $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ были на 0.29 μ_B (4.8 %), 0.42 μ_B (7.3 %) и 0.25 μ_B (4.3 %) соответственно ниже, чем $p_{\text{эфф}}^{\text{теор}}$, что, вероятно, обусловлено высокой ковалентностью металл-кислородных связей в кристаллической решетке этих сложных оксидов, либо возможностью нахождения части ионов марганца в этих фазах в низкоспиновом состоянии.

На рисунке 4 представлены полевые зависимости упорядоченного магнитного момента твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$. Видно, что в области температур 100–300 К зависимости $\sigma = f(H)$ линейны, а при температуре 5 К зависимость $\sigma = f(H)$ несколько отклоняется от линейной в полях выше 5 Тл. Характер зависимостей $\sigma = f(H)$ для $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ указывает на то, что в области температур ниже 300 К он находится в антиферромагнитном или парамагнитном состоянии, а незначительная величина упорядоченного магнитного момента свидетельствует в пользу того, что это состояние антиферромагнитно. Ненулевые значения спонтанного и остаточного упорядоченного магнитного момента (σ_r), а также коэрцитивной силы (σH_c) $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ (так, при температуре 5 К $\sigma_r = 2.87\cdot 10^{-3}$ $\mu_B/\text{ф.е.}$, а $\sigma H_c = 75,1$ мТл), характерные для ферромагнитного упорядоченного состояния или наличия ферромагнитных корреляций ближнего порядка [27], указывают на то, что антиферромагнитное состояние является неоднородным. Величина упорядоченного магнитного момента твердого раствора

$\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ с ростом температур уменьшалась нелинейно и в поле 14 Тл изменялась от ≈ 0.33 $\mu\text{B}/\text{ф.е.}$ при температуре 5 К до ≈ 0.11 $\mu\text{B}/\text{ф.е.}$ в области температур 200-300 К (рисунок 4, врезка).

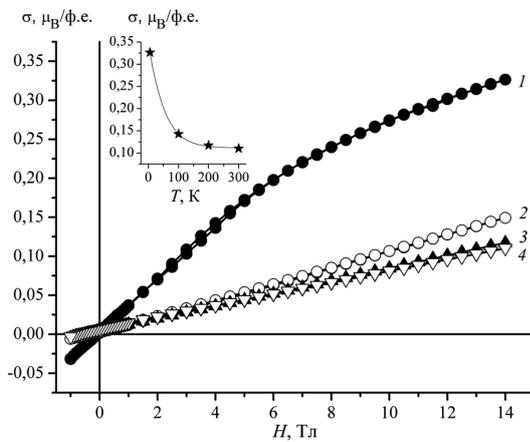


Рисунок 4. Полевые зависимости упорядоченного магнитного момента формульной единицы (σ) твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ при температурах 5 К (1), 100 К (2), 200 К (3) и 300 К (4). На врезке дана температурная зависимость σ твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ в поле 14 Тл.

Как видно из рисунка 5, исследованные в работе материалы являются полупроводниками ($d\kappa/dT > 0$) p -типа ($S > 0$) (для твердого раствора $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ в области температур 930-1030 К коэффициент Зеебека меняет знак: $S < 0$). Значения электропроводности ферритов-манганитов висмута-неодима в интервале температур 300-1100 К изменялись в пределах $1.9 \cdot 10^{-7}$ - 0.062 См/см, $1.9 \cdot 10^{-6}$ - 0.218 См/см и $8.6 \cdot 10^{-7}$ - 0.221 См/см для твердых растворов $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$, $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ соответственно и при высоких температурах были существенно выше, чем для незамещенного феррита висмута (согласно [13], величина κ BiFeO_3 возрастает от $1.3 \cdot 10^{-6}$ до 0.026 См/см при возрастании температуры от 300 до 1100 К). Сопоставляя результаты измерений, можно заключить, что частичное замещение железа марганцем приводит к более сильному возрастанию величины κ керамики, чем частичное замещение висмута неодимом.

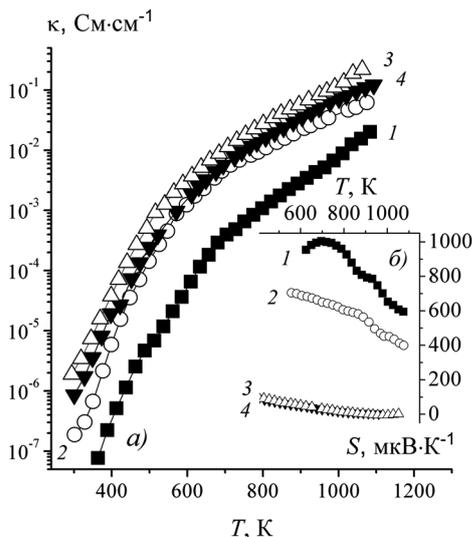


Рисунок 5. Температурные зависимости удельной электропроводности (κ) (а) и коэффициента термо-ЭДС (S) (б) керамических образцов феррита висмута BiFeO_3 (1) и твердых растворов $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ (2), $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ (3) и $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ (4).

Величина энергии активации электропроводности (E_A) феррита висмута составила 0.632 эВ, что хорошо согласуется с результатами работы [28], согласно которым E_A BiFeO_3 составляет 0.628(9) эВ. Для твердых растворов $(\text{Bi,Nd})(\text{Fe,Mn})\text{O}_3$ значения E_A были ниже, причем наименьшее значение энергии активации электропроводности наблюдалось для твердого раствора $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$, тогда как величины E_A керамики $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ были близки (таблица 7).

Таблица 7. Значения параметров электропереноса (E_A , E_S , E_m) в керамических образцах феррита висмута и твердых растворов на его основе

Состав	E_A , эВ	E_S , эВ	E_m , эВ
BiFeO_3	0.632	0.422	0.210
$\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$	0.540	0.212	0.328
$\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$	0.454	0.073	0.381
$\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$	0.547	0.080	0.467

Значения коэффициента термо-ЭДС керамики $(\text{Bi,Nd})(\text{Fe,Mn})\text{O}_3$ были ниже, чем для незамещенного перовскитного феррита висмута (согласно [13], коэффициент Зеебека BiFeO_3 в интервале температур 623-1073 К изменяется в пределах 595-1000 мкВ/К) (рисунок 5) и для твердых растворов $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ были аномально низки, принимая во внимание величину их электропроводности (так, при $600 < T < 800$ К $\kappa(\text{BNMO}) \approx \kappa(\text{BNFMO})$, но $S(\text{BNMO}) \gg S(\text{BNFMO})$), причем для $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ температурный коэффициент термо-ЭДС при 980 К изменял знак с отрицательного ($dS/dT < 0$) на положительный ($dS/dT > 0$) (рисунок 5б). Подобные аномалии коэффициента Зеебека не характерны для типичных полупроводников, но могут наблюдаться в сильно коррелированных системах, к которым относятся многие перовскиты (включая перовскитный феррит висмута BiFeO_3), а также слоистые кобальтиты натрия и кальция.

Так, в работе [29] при описании термо-ЭДС слоистого кобальтита натрия Na_xCoO_2 было использовано модифицированное уравнение Хейкеса (6)

$$S = \frac{k}{e} \ln \left(\frac{g_4 [\text{Co}^{3+}]}{g_3 [\text{Co}^{4+}]} \right) \quad (6)$$

где k – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, g_4 и g_3 – вырождение ионов Co^{4+} и Co^{3+} соответственно, а $[\text{Co}^{3+}]$ и $[\text{Co}^{4+}]$ – их концентрации в структуре Na_xCoO_2 . Авторами [29] было показано, что, в зависимости от спинового состояния (низко-, промежуточно- или высокоспинового) ионов Co^{4+} и Co^{3+} в структуре Na_xCoO_2 величина коэффициента термо-ЭДС этого слоистого оксида может изменяться от -84 до 214 мкВ/К. Учитывая это, можно предположить, что частичное замещение железа марганцем в BiFeO_3 приводит к изменению спинового (а также, возможно, и зарядового) состояния ионов железа в структуре образующихся при этом твердых растворов, что и обуславливает отмеченные аномалии термо-ЭДС твердых растворов $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$.

Температурные зависимости электропроводности и термо-ЭДС сильно коррелированных систем описываются формулами (7, 8)

$$\kappa = A/T \exp \left(-\frac{E_A}{kT} \right) \quad (7)$$

$$S = \frac{k}{e} \left(-\frac{E_S}{kT} + B \right) \quad (8)$$

где $E_A = E_S + E_m$ и E_S – энергии активации электропроводности и термо-ЭДС, причем величина E_S характеризует энергию

возбуждения носителей заряда, а E_m – энергию активации их переноса [30].

Как видно из данных, представленных в таблице 7, частичное замещение висмута неодимом и железа марганцем в BiFeO_3 приводит к существенному снижению энергии возбуждения носителей заряда и, одновременно, к увеличению энергии активации их переноса, причем электроперенос наиболее затруднен в замещенном твердом растворе $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$, который характеризуется наибольшей концентрацией ионов-заместителей.

Выводы

Керамическим методом синтезированы твердые растворы на основе феррита висмута $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$, $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$, изучены их кристаллическая структура, микроструктура, термическое расширение, магнитные и электротранспортные свойства. Найдено, что образцы $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ и $\text{BiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ имеют ромбоэдрически, а $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$ – орторомбически искаженную структуру перовскита и являются антиферромагнитными полупроводниками p -типа, величина электропроводности которых выше, а температура Нееля и коэффициент термо-ЭДС ниже, чем у BiFeO_3 , причем наиболее сильное уменьшение термо-ЭДС наблюдается для Mn-содержащих твердых растворов, что, возможно, связано с изменением спинового состояния ионов железа (марганца) в их структуре. Определены значения параметров электропереноса и коэффициентов линейного термического расширения синтезированной керамики.

Благодарности

Авторы выражают благодарность М.В. Томкович (ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН) за проведение электронно-микроскопических исследований. Работа выполнена при частичной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X13–005).

Литература

1. Калинин А.Н., Скориков В.М. Пленки и монокристаллы BiFeO_3 как перспективный неорганический материал для спинтроники // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 11. С. 1903-1919.
2. Звездин А.К., Пятаков А.П. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // Успехи физических наук. 2004. Т. 174. № 4. С. 465-470.
3. Веницев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сернетомангнетики. М.: Наука, 1982. 224 с.
4. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // Успехи физических наук. 2012. Т. 182. № 6. С. 593-620.
5. Троянчук И.О., Бушинский М.В., Чобот А.Н., Мантыцкая О.С., Терешко Н.В. Слабый антиферромагнетизм в мультиферроиках на основе BiFeO_3 // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 89. Вып. 4. С. 204-208.
6. Макоед И.И. Получение и физические свойства мультиферроиков: монография. Брест: БрГУ, 2009. 181 с.
7. Lomanova N.A., Gusarov V.V. Influence of synthesis temperature on BiFeO_3 nanoparticles formation // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2013. 4 (5). P. 696-705.
8. Suresh P., Srinath S. Observation of high coercivity in multiferroic lanthanum doped BiFeO_3 // J. Alloys and Comp. 2013. V. 554. P. 271-276.
9. Sati P., Arora M., Chauhan S., Kumar M., Chhoker S. Effect of Dy substitution on structural, magnetic and optical properties of BiFeO_3 ceramics // J. Phys. and Chem. of Solids. 2014. V. 75. P. 105-108.
10. Kothari D., Reddy V.R., Gupta A., Phase D.M., Lakshmi N., Deshpande S.K., Awasthi A.M. Study of the effect of Mn on the BiFeO_3 system // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 136-202.
11. Kumar A., Yadav K.L. A systematic study on magnetic, dielectric and magnetocapacitance properties of Ni doped bismuth ferrite // J. Phys. and Chem. of Solids. 2011. V. 72. P. 1189-1194.
12. Иванова В.В., Гагулин В.В., Корчагина С.К., Шевчук Ю.А., Богатко В.В. Синтез и свойства твердых растворов системы $\text{BiFeO}_3\text{-DyMnO}_3$ // Неорган. матер. 2003. Т. 39. № 7. С. 876-879.
13. Клындюк А.И., Чижова Е.А., Затюпо А.А., Башкиров Л.А., Гусаров В.В., Тугова Е.А. Синтез, структура и физико-химические свойства твердых растворов в квазибинарной системе $\text{BiFeO}_3\text{-PrCoO}_3$ // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 4. С. 5-9.
14. Затюпо А.А., Башкиров Л.А., Петров Г.С., Лобановский Л.С., Труханов С.В. Магнитные свойства ферритов-кобальтитов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($1.0 \geq x \geq 0.7$) со структурой перовскита // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 5. С. 829-839.
15. Клындюк А.И., Чижова Е.А. Структура, тепловое расширение и электрические свойства твердых растворов системы $\text{BiFeO}_3\text{-NdMnO}_3$ // Неорган. матер. 2015. Т. 51. № 3. С. 322-327.
16. Клындюк А.И., Чижова Е.А. Влияние замещения висмута неодимом и железа марганцем на диэлектрические свойства перовскитного феррита висмута // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2015. № 1. С. 7-11.
17. Garder M., Henry W.G., Hovee G. A magnetic susceptibility balance and temperature dependence of the magnetic susceptibility of copper, silver and gold, 295–975 K // Can. J. Phys. 1960. V. 38. No 12. P. 1595-1613.
18. Труханов С.В., Труханов А.В., Васильев А.Н., Балагуров А.М., Szymczak H. Магнитное состояние структурно-расслоенного анион-дефицитного манганита $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ // ЖЭТФ. 2011. Т. 140. Вып. 5. С. 942-950.
19. Klyndyuk A.I., Chizhova Ye.A. Thermoelectric properties of the layered oxides $\text{LnBaCu}(\text{Co})\text{FeO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) // Funct. Mater. 2009. V. 16. No 1. P. 17-22.
20. Клындюк А.И., Чижова Е.А. Структура и свойства твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 2. С. 868-875.
21. Морозов М.И., Ломанова Н.А., Гусаров В.В. Особенности образования BiFeO_3 в смеси оксидов висмута и железа (II) // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73. Вып. 11. С. 1772-1776.
22. Bernardo M.S., Jardiel T., Peliteado M., Caballero A.C., Villegas M. Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic BiFeO_3 // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. P. 3047-3053.
23. Михайлов А.В., Грибченкова Н.А., Колосов Е.Н., Кауль А.Р., Алиханян А.С. Масс-спектрометрическое исследование паробразования в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 1. С. 31-35.
24. Shannon R.D., Prewitt C.T. Revised Values of Effective Ionic Radii // Acta Crystallogr. 1969. V. 25B. Pt. 5. P. 946-960.
25. Annapu Reddy V., Pathak N.P., Nath R. particle size dependent magnetic properties and phase transitions in multiferroic BiFeO_3 nano-particles // J. Alloys Comp. 2012. V. 543. P. 206-212.
26. Кринчик Г.С. Физика магнитных явлений. М.: изд. МГУ, 1976. 367 с.
27. Труханов С.В., Троянчук И.О., Труханов А.В., Фута И.М., Васильев А.Н., Maignan A., Szymczak H. Магнитные свойства анион-дефицитного манганита $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ в условиях гидростатического давления // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. Вып. 1. С. 36-40.
28. Yasin Shami M., Awan M.S., Anis-ur-Rehman M. Phase pure synthesis of BiFeO_3 nanopowders using diverse precursor via co-precipitation method // J. Alloys and Comp. 2011. V. 509. P. 10139-10144.
29. Koshiba W., Tsutsui K., Maekawa S. Thermopower in cobalt oxides // Phys. Rev. B. 2000-I. V. 62. No. 11. P. 6869-6872.
30. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 368 с.