

УДК 536.2.023+536.21+536.631+54–165+54–31

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ( $x = 0.03, 0.09$ ) ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2019 г. А. И. Клындюк<sup>1, \*, \*\*</sup>, А. А. Хорт<sup>2</sup><sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
г. Минск, Республика Беларусь<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,  
г. Минск, Республика Беларусь

\*E-mail: klyndyuk@belstu.by

\*\*E-mail: kai\_17@rambler.ru

Поступила в редакцию 18.05.2018 г.

После доработки 17.07.2018 г.

Принята к печати 10.10.2018 г.

В широком интервале температур (выше комнатной) изучены температуропроводность, теплопроводность и теплоемкость твердых растворов мультиферроиков  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.03, 0.09$ ). Установлено, что замещение  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  в  $\text{BiFeO}_3$  приводит к уменьшению температуропроводности и теплопроводности твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  и к снижению температур антиферромагнитного и сегнетоэлектрического упорядочения. Установлена зависимость средней длины свободного пробега фононов от температуры. Определены факторы, ограничивающие перенос фононов в образцах.

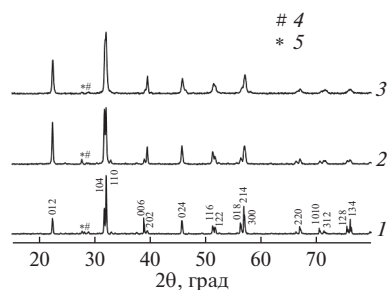
DOI: 10.1134/S0040364419010149

### ВВЕДЕНИЕ

К соединениям на основе ортоферрита висмута ( $\text{BiFeO}_3$ ) в последние годы проявляется повышенный интерес, так как эти материалы являются мультиферроиками, перспективными для создания различных устройств магнитоэлектроники, спинтроники, сенсорной электроники, включая сенсоры магнитного поля, устройства записи/считывания информации и т.д. [1, 2]. К основным достоинствам  $\text{BiFeO}_3$  относятся высокие температуры антиферромагнитного ( $T_N \approx 643$  К) и сегнетоэлектрического упорядочения ( $T_C \approx 1083$  К) [3]. Недостатком ортоферрита висмута является наличие в нем пространственно-модулированной спиновой структуры циклоидного типа, несоответствующей кристаллической структуре  $\text{BiFeO}_3$ , из-за чего в нем отсутствует линейный магнитоэлектрический эффект, а проявляется только более слабый квадратичный [2]. Разрушение пространственно-модулированной структуры, дающее возможность получать на основе  $\text{BiFeO}_3$  мультиферроики с большим линейным магнитоэлектрическим эффектом, может быть достигнуто приложением больших по величине магнитных полей [4], изготовлением на основе ортоферрита висмута и его производных тонкопленочных образцов [2, 4], а также частичным замещением

ионов  $\text{Bi}^{3+}$  в  $\text{BiFeO}_3$  ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) [4, 5], а ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами переходных металлов [4, 6], в том числе совместное [7].

Кристаллическая структура, магнитные и электрические свойства ортоферрита висмута и его твердых растворов исследованы достаточно подробно (см., например, обзоры [1, 4, 8]), теплофизические же свойства этих сложных оксидов изучены недостаточно, хотя информация о них является крайне важной при разработке функциональных материалов различного назначения [9–11]. Теплоемкость  $\text{BiFeO}_3$  и твердых растворов на его основе  $\text{Bi}_{0.95}\text{Re}_{0.05}\text{FeO}_3$  ( $\text{Re} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ho}$ ),  $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$  ( $0.05 \leq x \leq 0.20$ ) изучалась в [12–14]. Тепловое расширение ферритов  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  и  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3+\delta}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.3$ ) рассматривалось авторами [12, 15, 16], а температуропроводность и теплопроводность этих мультиферроиков при повышенных температурах описаны в [17]. В области температур 300–1120 К изучены теплофизические свойства ферритов  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{FeO}_3$ ,  $\text{BiFe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$  [18], а также тепловое расширение твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ ,  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.09, 0.15$ ),  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $0.03 \leq x \leq 0.21$ ),  $\text{Bi}_{0.91}\text{Ho}_{0.09}\text{FeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.91}\text{Ho}_{0.09}\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$  [19–21].



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы порошков  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ : 1 –  $x = 0.00$ , 2 – 0.03, 3 – 0.09, 4 и 5 – рефлексы примесных фаз  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  соответственно.

В данной работе приведены результаты исследования температуропроводности, теплопроводности и теплоемкости мультиферроиков  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.03, 0.09$ ) в широком интервале температур (300–1120 К), включающем области антиферромагнитного и сегнетоэлектрического фазовых переходов.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Керамические образцы  $\text{BiFeO}_3$  и твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.03, 0.09$ ) синтезировались твердофазным методом из  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (х. ч.),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (НО–Л),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ос. ч. 2–4) и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (ос. ч. 11–2) на воздухе при 1073–1113 К в течение 8–40 ч с двумя промежуточными перетираниями и перепрессовываниями [19–21]. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводился на дифрактометре Bruker D8 XRD ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр); параметры кристаллической структуры полученных твердых растворов определялись при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP.

После завершения синтеза твердые растворы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.03, 0.09$ ), как и базовый феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$ , имели структуру ромбоэдрически искаженного перовскита (пр. гр. симм.  $R3c$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a = 0.5576, 0.5580$  и  $0.5575$  нм,  $c = 1.386, 1.385$  и  $1.380$  нм (гексагональная установка) для  $x = 0.00, 0.03$  и  $0.09$ , что хорошо согласуется с данными [4–6]. Полученные твердые растворы содержали незначительные количества примесных фаз –  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (рис. 1), которые, согласно [22, 23], всегда присутствуют в керамике на основе ортоферрита висмута при использовании твердофазного метода синтеза. Плотность  $\rho$  спеченной керамики определялась по массе и геометрическим размерам образцов.

Температуропроводность  $\eta$  керамики изучалась методом лазерной вспышки на установке LFA-457 MicroFlash фирмы NETZSCH (Германия) в диапазоне 320–1120 К в атмосфере аргона в

импульсном режиме. Результаты измерений обрабатывались при помощи программного средства Netzsch Proteus LFA Analysis с применением модели Кейпа–Лемона с коррекцией.

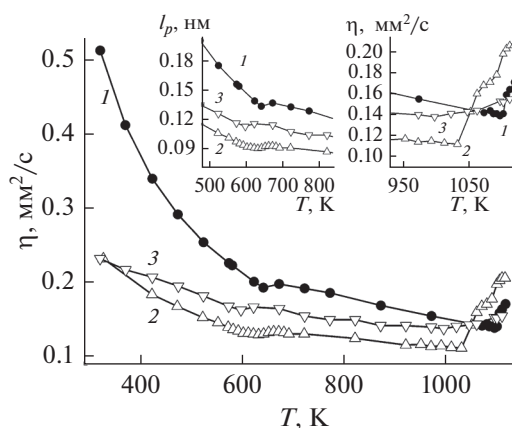
Теплоемкость  $C_p$  порошкообразных образцов измерялась на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F3 Pegasus (NETZSCH) в интервале 300–1000 К со скоростью нагрева 20 К/мин в атмосфере аргона. Для расчета удельной теплоемкости ферритов использовались значения стандартной теплоемкости сапфира (NETZSCH). Обработка кривых ДСК осуществлялась при помощи программного средства Netzsch Proteus Thermal Analysis.

Теплопроводность  $\lambda$  образцов рассчитывалась по уравнению  $\lambda = \eta c_p$  по экспериментально найденным значениям их температуропроводности, плотности и удельной теплоемкости. Плотность керамики при температурах, отличных от комнатной, определялась с учетом значений коэффициентов ее линейного теплового расширения, взятых из [19, 20]. Фононный ( $\lambda_p$ ) и электронный ( $\lambda_e$ ) вклады в теплопроводность ферритов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  найдены при помощи соотношений  $\lambda = \lambda_p + \lambda_e$ ,  $\lambda_e = \sigma L T$ , где  $\sigma$  – удельная электропроводность керамики (значения взяты из [19]),  $L$  – число Лоренца ( $L = 2.45 \times 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$ ).

Погрешность определения температуропроводности, теплоемкости и теплопроводности образцов в исследованном интервале температур не превышала 1.5, 4.0 и 8.5% соответственно.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2, 3 приведены температурные зависимости температуропроводности, теплопроводности и теплоемкости твердых растворов ферритов



**Рис. 2.** Температурные зависимости  $\eta$  ферритов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ : 1 –  $x = 0.00$ , 2 – 0.03, 3 – 0.09; на врезках: температурные зависимости  $\eta_p$  в области антиферромагнитного перехода (слева) и  $\eta$  в области сегнетоэлектрического перехода (справа).

$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ , на которых наблюдаются выраженные аномалии в областях температур антиферромагнитного ( $T_N = 599\text{--}643\text{ K}$ ) и сегнетоэлектрического ( $T_C = 999\text{--}1098\text{ K}$ ) (таблица) фазовых переходов.

Для анализа температурных зависимостей  $\eta$  и  $\lambda$  были рассчитаны значения длин свободного пробега фононов  $l_p$  в исследованных материалах с использованием формулы

$$l_p = 3\eta/v_s = 3\lambda_p/(c_v v_s),$$

где  $v_s$  – скорость звука,  $\lambda_p$  – фононная составляющая теплопроводности,  $c_v$  – изохорная теплоемкость единицы объема. Значения  $\eta$ ,  $\lambda_p$  ( $\lambda_p \approx \lambda$ , так как, согласно [19–21], для ортоферрита висмута и его производных электронная составляющая теплопроводности  $\lambda_e \ll \lambda_p$ ) и  $c_v$  ( $c_v \approx c_p$ ) были определены экспериментально, а данные для скорости звука взяты из [24].

Независимые оценки  $l_p$  по данным температур- и теплопроводности дают одни и те же величины ( $l_p \approx 0.09\text{--}0.14\text{ нм}$  при  $T > T_N$ ) и температурные зависимости  $l_p$  (рис. 1, левая вставка). Принимая во внимание найденные здесь значения  $l_p$ , рассеянием фононов на границах кристаллитов, имеющих размеры порядка нескольких мкм [20], можно пренебречь, поскольку  $l_p \ll d$ , где  $d$  – средний размер кристаллитов. Таким образом, центры рассеяния, ограничивающие фононный теплоперенос в мультиферроиках на основе ортоферрита висмута, имеют величину порядка постоянной решетки. В роли таких центров выступают различные локальные искажения кристаллической структуры, в частности ян-теллеровские искажения кислородных октаэдров ( $\text{FeO}_6$ ), существенно изменяющиеся при фазовых переходах, а также при различных внешних воздействиях [25].

В области  $T_N < T < T_C$  температуропроводность ферритов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  немного уменьшается. Видимо, это связано с увеличением центров рассеяния фононов при увеличении температуры за счет искажений решетки, обусловленных, согласно данным по дифракции нейтронов [26], вращением кислородных октаэдров ( $\text{FeO}_6$ ) и “полярными” смещениями ионов  $\text{Bi}^{3+}$  ( $\text{Nd}^{3+}$ ),  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ) от их позиций в структуре идеального перовскита (рис. 2).

В области сегнетоэлектрического фазового перехода наблюдается минимум температуропроводности исследованных материалов (рис. 2, правая вставка), что вызвано изменением как скорости звука, так и длины свободного пробега фононов. В области таких переходов имеют место минимум скорости распространения звука и пик его поглощения вследствие взаимодействия деформации (вызванной звуковой волной) со спонтанной по-

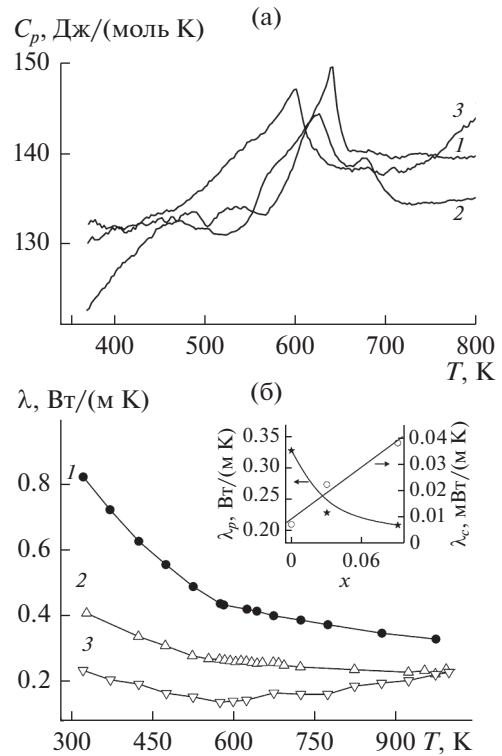


Рис. 3. Температурные зависимости  $C_p$  (а) и  $\lambda$  (б) мультиферроиков  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ : 1 –  $x = 0.00$ , 2 – 0.03, 3 – 0.09; на врезке: концентрационные зависимости  $\lambda_p$  и  $\lambda_e$  керамики  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  при 975 К.

ляризацией (релаксационное поглощение) и звуковой волны с термическими флуктуациями поляризации (флуктуационное поглощение) [27]. Для твердых растворов  $\text{Bi}_{0.97}\text{Nd}_{0.03}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$  температура сегнетоэлектрического фазового перехода снижается на 62 и 99 К соответственно (таблица, рис. 2). Переход мультиферроиков  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  из полярной ромбоэдрической (пр. гр. симм.  $R3c$ ) в неполярную орторомбическую фазу (пр. гр. симм.  $Pbnm$ ) (фазовый переход сегнетоэлектрик  $\rightarrow$  пара-

Значения температур фазовых переходов ферритов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

x	АФМ–ПМ		СЭ–ПЭ
	$T_N$ , К		
	$\eta(T)$	$C_p(T)$	$T_C$ , К ( $\eta(T)$ )
0.00	643	643	1098
0.03	635	628	1034
0.09	599	603	999

Примечание. АФМ – антиферромагнетик, ПМ – парамагнетик, СЭ – сегнетоэлектрик, ПЭ – параэлектрик.

электрик) приводит к снятию искажений кристаллической структуры [26] и сжатию решетки [4, 15], в ходе чего уменьшается количество центров рассеяния фононов и возрастают значения длины свободного пробега фононов и температуропроводность образцов при  $T > T_C$  (рис. 2).

При  $T < T_N$  температуропроводность и теплопроводность изученных ферритов возрастают с уменьшением температуры (рис. 2, 3б), что характерно для диэлектрических материалов и обусловлено сильным возрастанием длины свободного пробега фононов (см. рис. 2, левая вставка), поскольку переход в магнитоупорядоченную фазу сопровождается снятием ян-теллеровских искажений [28] и сжатием решетки [12]. В области  $T_N$  на зависимостях  $\eta = f(T)$  для образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  наблюдается слабо выраженный минимум (рис. 2).

Как видно из данных, представленных на рис. 2, 3 и в таблице температура перехода твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  из антиферромагнитного состояния в парамагнитное (фазовый переход антиферромагнетик  $\rightarrow$  парамагнетик) снижается с ростом  $x$ , что обусловлено частичным замещением ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{Mn}^{3+}$  [15, 20]. Полученные авторами значения  $C_p$  для незамещенного ортоферрита висмута  $\text{BiFeO}_3$  несколько выше, чем приведенные в работах [12–14], и в пределах погрешности хорошо согласуются с результатами [29]; определенная по зависимости  $C_p = f(T)$  величина  $T_N$   $\text{BiFeO}_3$  (642 К, таблица) хорошо согласуется с результатами работ [12, 14], в которых из аналогичных зависимостей найдены значения  $T_N$  ортоферрита висмута, равные 642 [12] и 643.5 К [14]. Как следует из рис. 3а, частичное совместное замещение  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  в  $\text{BiFeO}_3$  (до 9 мол. %) с учетом погрешности эксперимента практически не влияет на величину изобарной теплоемкости образующихся при этом твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ .

Общая теплопроводность и ее решеточная составляющая ферритов-манганитов висмута–неодима уменьшаются, а электронная составляющая теплопроводности возрастает при увеличении степени замещения висмута неодимом и железа марганцем в  $\text{BiFeO}_3$  (рис. 3б, вставка).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые изучены температуропроводность (320–1120 К), теплопроводность (300–1000 К) и теплоемкость (300–1000 К) твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.03, 0.09$ ), определены температуры фазовых переходов антиферромагнетик–парамагнетик и сегнетоэлектрик–параэлектрик в этих фазах.

2. На основании результатов исследований и литературных данных показано, что преобладающими центрами рассеяния фононов в ферритах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  являются локальные искажения кристаллической структуры, обусловленные вращением кислородных октаэдров ( $\text{FeO}_6$ ) и смещениями ионов  $\text{Bi}^{3+}$  ( $\text{Nd}^{3+}$ ),  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ) от их позиций в структуре идеального перовскита.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X13–005).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. 2012. Т. 182. № 6. С. 593.
2. Макоед И.И. Получение и физические свойства мультиферроиков. Брест: БрГУ, 2009. 181 с.
3. Смоленский Г.А., Юдин В.М. Слабый ферромагнетизм некоторых перовскитов  $\text{BiFeO}_3\text{-PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  // ФТТ. 1965. Т. 6. Вып. 12. С. 3668.
4. Catalan G., Scott J.F. Physics and Applications of Bismuth Ferrite // Advanced Materials. 2009. V. 21. P. 2463.
5. Troyanchuk I.O., Karpinsky D.V., Bushinsky M.V., Mantyskaya O.S., Tereshko N.V., Shut V.N. Phase Transitions, Magnetic and Piezoelectric Properties of Rare-Earth-Substituted  $\text{BiFeO}_3$  Ceramics // J. Amer. Ceram. Soc. 2011. V. 94. № 12. P. 4502.
6. Chen L., Zheng L., He Y., Zhang J., Mao Z., Chen X. The Local Distortion and Electronic Behavior in Mn Doped  $\text{BiFeO}_3$  // J. Alloys Comp. 2015. V. 633. P. 216.
7. Wu J., Li N., Xu J., Zhou S., Jiang Y., Xie Z. Synthesis, Phase Diagram and Magnetic Properties of  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{LaMnO}_3$  Solid Solutions // J. Alloys Compd. 2015. V. 634. P. 142.
8. Bernardo M.S. Synthesis, Microstructure and Properties of  $\text{BiFeO}_3$ -based Multiferroic Materials: a Review // Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 2014. V. 53. P. 1.
9. Сон Э.Е. Современные исследования теплофизических свойств веществ (на основе последних публикаций в ТВТ) (обзор) // ТВТ. 2013. Т. 51. № 3. С. 392.
10. Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Куанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А. Калориметрическое исследование теплоемкости ферритов состава  $\text{ErMFe}_2\text{O}_{5.5}$  ( $M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ) в интервале температур 298.15–873 К и расчет их термодинамических свойств // ТВТ. 2015. Т. 53. № 3. С. 378.
11. Бектурганова А.Ж., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Касенов Б.К., Рустембеков К.Т., Стоев М.Д. Калориметрическое исследование теплоемкости никелито-манганитов  $\text{LaM}_2\text{NiMnO}_5$  ( $M = \text{Li, Na, K}$ ) в интервале температур 298.15–673 К и расчет их термодинамических свойств // ТВТ. 2017. Т. 55. № 3. С. 480.
12. Амиров А.А., Батдалов А.Б., Каллаев С.Н., Омаров З.М., Вербенко И.А., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Шилкина Л.А. Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  // ФТТ. 2009. Т. 51. № 6. С. 1123.

13. *Каллаев С.Н., Митаров Р.Г., Омаров З.М., Гаджиев Г.Г., Резниченко Л.А.* Теплоемкость мультиферроиков на основе  $\text{BiFeO}_3$  // ЖЭТФ. 2014. Т. 145. Вып. 2. С. 320.
14. *Каллаев С.Н., Омаров З.М., Митаров Р.Г., Билялов А.Р., Гаджиев Г.Г., Резниченко Л.А., Ферзилаев Р.М., Садыков С.А.* Теплоемкость и диэлектрические свойства мультиферроиков  $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0-0.20$ ) // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 7. С. 1360.
15. *Selbach S.M., Tybell T., Einarsrud M.-A., Grande T.* Structure and Properties of Multiferroic Oxygen Hyperstoichiometric  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3+\delta}$  // Chem. Mater. 2009. V. 21. P. 5176.
16. *Selbach S.M., Tybell T., Einarsrud M.-A., Grande T.* Phase Transitions, Electrical Conductivity and Chemical Stability of  $\text{BiFeO}_3$  at High Temperatures // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 1205.
17. *Каллаев С.Н., Бакмаев А.Г., Резниченко Л.А.* Термодиффузия и теплопроводность мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  в области высоких температур // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. Вып. 8. С. 541.
18. *Клындюк А.И., Хорт А.А.* Теплофизические свойства мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{FeO}_3$  и  $\text{BiFe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$  в области высоких температур // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 6. С. 1243–1246.
19. *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.
20. *Клындюк А.И., Чижова Е.А., Тугова Е.А., Галяс А.И., Труханов С.В.* Синтез, структура и свойства Nd, Mn-замещенных твердых растворов мультиферроиков на основе перовскитного феррита висмута // Изв. Санкт-Петерб. гос. технол. ин-та (техн. ун-та). 2015. № 29(55). С. 3.
21. *Клындюк А.И., Чижова Е.А.* Кристаллическая структура, тепловое расширение и электротранспортные свойства мультиферроиков  $\text{Bi}_{0.91}\text{Ln}_{0.09}\text{FeO}_3$ ,  $\text{BiFe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{0.91}\text{Ln}_{0.09}\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Ho}$ ) // ФХС. 2015. Т. 41. № 4. С. 565.
22. *Морозов М.И., Ломанова Н.А., Гусаров В.В.* Особенности образования  $\text{BiFeO}_3$  в смеси оксидов висмута и железа (III) // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 11. С. 1772.
23. *Bernardo M.S., Jardiel T., Peliteado M., Caballero A.C., Villegas M.* Reaction Pathways in the Solid State Synthesis of Multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. P. 3047.
24. *Smirnova E.P., Sotnikov A., Ktitorov S., Zaitseva N., Schmidt H., Weihnacht M.* Acoustic Properties of Multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  over the Temperature Range 4.2–830 K // Eur. Phys. J. B. 2011. V. 83. P. 39.
25. *Radaelli P.G., Marezio M., Hwang H.Y., Cheong S.-W., Batlogg B.* Charge Localization by Static and Dynamic Distortions of the  $\text{MnO}_6$  Octahedra in Perovskite Manganites // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 8992.
26. *Arnold D.C., Knight K.S., Morrison F.D., Lightfoot P.* Ferroelectric-Paraelectric Transition in  $\text{BiFeO}_3$ : Crystal Structure of the Orthorhombic  $\beta$  Phase // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. 027602.
27. *Blinic R., Zeks B.* Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics. Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1974. 317 p.
28. *Fujishiro H., Sugawara S., Ikebe M.* Anomalous Phonon Transport Enhancement at First-order Ferromagnetic Transition in  $(\text{Gd,Sm,Nd})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  // Physica B. 2002. V. 316–317. P. 331.
29. *Phapale S., Mishra R., Das D.* Standard Enthalpy of Formation and Heat Capacity of Compounds in the Pseudo-binary  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$  System // J. Nucl. Mater. 2008. V. 373. P. 137.