

**ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ
В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$**

© А. И. Клындюк,^{1@} Е. А. Тугова,² О. Н. Карпов,² Е. А. Чижова,¹
М. В. Томкович,² В. М. Кононович¹

¹Белорусский государственный технологический университет
Беларусь, 220006, Минск, ул. Свердлова, 13А; e-mail: klyndyuk@belstu.by

²Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург

Установлена последовательность фазообразования при формировании твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ в порошкообразных смесях оксидов висмута, неодима и железа. Показано, что для реализации определенного варианта последовательности фазовых превращений при образовании конечных продуктов – твердых растворов мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ – важной является близость состава реакционной смеси к составу того или иного индивидуального соединения (BiFeO_3 и NdFeO_3), что обусловлено преобладанием различных межфазных контактов в исходной реакционной зоне.

Ключевые слова: BiFeO_3 , NdFeO_3 , мультиферроики, твердые растворы, фазообразование.

Ортоферрит висмута BiFeO_3 является перспективной основой для разработки мультиферроиков нового поколения [1, 2], поскольку характеризуется уникально высокими значениями температур антиферромагнитного (643 К) и сегнетоэлектрического упорядочения (1103 К) [2]. Особенности BiFeO_3 является наличие в нем магнитной спиновой циклоиды с периодом 62 нм [3], приводящее к исчезновению линейной части магнитоэлектрического эффекта, а также невозможность получения однофазной керамики на его основе, которая содержит, хотя и в небольших количествах, примесные фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, образующиеся при частичной диссоциации BiFeO_3 [4–6]. Разрушение магнитной спиновой циклоиды в BiFeO_3 достигается при использовании сильных магнитных полей, наноструктурировании [2], а также за счет частичного замещения ионов висмута ионами редкоземельных элементов [7, 8], причем последнее также увеличивает спонтанную поляризацию и намагниченность образующихся при этом твердых растворов и, кроме того, приводит к снижению содержания в них примесей $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Формирование BiFeO_3 в смесях оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3 изучено в работах [4–6, 9], в которых уста-

новлены последовательность фазообразования, температурные интервалы формирования и разложения различных ферритов висмута ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) в квазибинарной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ и кинетические характеристики отдельных стадий. Механизм образования ортоферрита висмута из расплавов нитратов ($\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3$) описан в [10]. Авторами [11–13] исследована кинетика образования нанокристаллического BiFeO_3 из смесей, полученных совместным осаждением гидроксидов висмута и железа, что позволило оптимизировать условия синтеза и получить материал, содержащий более 99.7 мас% BiFeO_3 с размерами зерен менее 50 нм [13]. В работе [14] изучены процессы, протекающие при механосинтезе наночастиц BiFeO_3 . Результаты исследования процессов, протекающих при образовании твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ (Ln – РЗЭ) из различных исходных реагентов, по нашим сведениям, в литературе отсутствуют, хотя функциональные характеристики этих фаз лучше, чем у базового ортоферрита висмута [15–19].

В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование процессов, протекающих при образовании твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.09, 0.91$) в смесях оксидов висмута, неодима и железа.

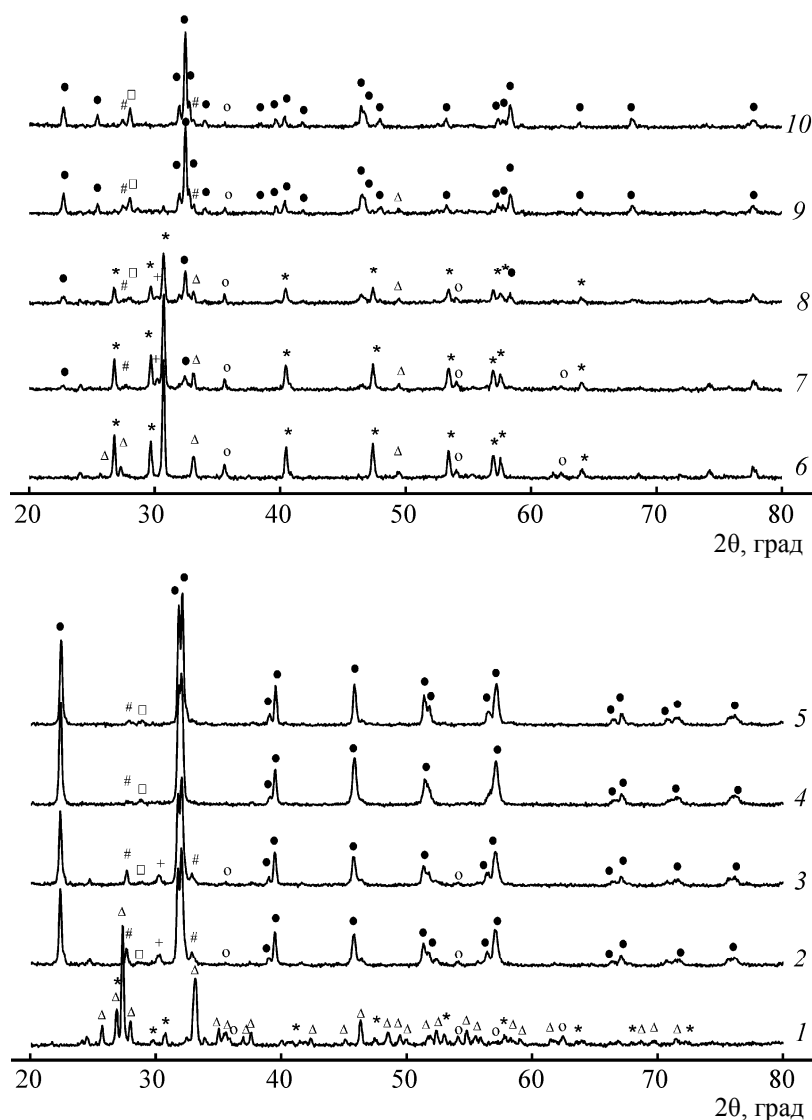


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков состава $\{0.91\text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.09\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3\}$ (1–5) и $\{0.09\text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.91\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3\}$ (6–10) до (1, 6) и после (2–5, 7–10) обжига на воздухе: 2 – 800°C, 10 мин; 3, 7 – 800°C, 30 мин; 4, 8 – 900°C, 30 мин; 5 – 800°C, 8 ч; 9 – 1000°C, 30 мин; 10 – 1000°C, 6 ч + 1050°C, 2 ч. Δ – α - Bi_2O_3 , * – Nd_2O_3 , \circ – Fe_2O_3 , # – $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, \square – $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, + – $\text{Bi}_{2-y}\text{Nd}_y\text{O}_3$, \bullet – $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$.

После длительной термообработки образцы содержали небольшое количество примесных фаз ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) (рис. 1, 5, 10) и имели структуру ромбоэдрически (пространственная группа $R3c$) для $x = 0.09$ и орторомбически ($Pnma$) искаженного перовскита для $x = 0.91$ с параметрами элементарной ячейки, соответственно, a_H 0.5579(3), c_H 1.383 (1) нм и a_O 0.5457(6), b_O 0.5591(5), c_O 0.7776(7) нм, что хорошо согласуется с данными работ [7, 8, 20].

На дифрактограмме смеси $\{0.91\text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.09\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3\}$, обожженной в течение 10 мин при 800°C на воздухе (рис. 1, 2), наблюдались рефлексы ромбоэдрически искаженного перовскита $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ [a_H 0.5586(5), c_H 1.383(4) нм] и слабые

рефлексы фаз $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, Fe_2O_3 и $\text{Bi}_{2-y}\text{Nd}_y\text{O}_3$ [21]. Увеличение времени (рис. 1, 3) или среды обжига (кислород, аргон) не приводило к заметному изменению вида дифрактограмм, из чего следует, что образование твердого раствора ортоферрита висмута–неодима в богатой оксидом висмута смеси, в целом, завершается после ее обжига в течение 10 мин при 800°C на воздухе, что согласуется с данными [5]. Отсутствие зависимости скорости реакции от $p(\text{O}_2)$ указывает на то, что перенос кислорода в зону реакции осуществляется в виде ионов O^{2-} через слой продукта (полупродуктов) реакции, а не через газовую фазу в виде O_2 . Содержание примесных фаз ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) было минимальным

для образца, обожженного в течение 30 мин при 900°C на воздухе (рис. 1, 4), что согласуется с результатами работ [5, 6], согласно которым, при повышении температуры краткосрочного обжига смеси оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3 в интервале температур существования ортоферрита висмута (согласно работе [22], BiFeO_3 перитектически распадается на воздухе при 933°C) содержание в образце основной фазы (BiFeO_3) повышается.

На дифрактограммах смеси состава $\{0.09\text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.91\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3\}$, обожженной на воздухе в течение 30 мин при температурах $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ (рис. 1, 7–9), наблюдались рефлексы продукта – феррита неодима–висмута со структурой орторомбически искаженного перовскита, интенсивность которых возрастала при увеличении температуры обжига, полупродуктов реакции ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{2-y}\text{Nd}_y\text{O}_3$) и исходных реагентов (Nd_2O_3 , $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и Fe_2O_3). Как следует из результатов рентгенофазового анализа (РФА), образование твердого раствора

феррита неодима–висмута в богатой Nd_2O_3 смеси начинается вблизи 800°C , хотя и протекает значительно менее интенсивно, чем в смеси, богатой Bi_2O_3 .

Размеры зерен керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ возрастали при увеличении температуры обжига и с ростом x для образцов с одинаковой термической предысторией (рис. 2). Как видно из результатов микро-рентгеноспектрального анализа, представленных в таблице, обожженные на воздухе в течение 30 мин при 800°C образцы $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.09, 0.91$) химически неоднородны ввиду незавершенности реакции, при этом содержание заместителя в отдельных зернах значительно ниже заданного, из чего следует, что формирование продукта реакции – твердого раствора ортоферрита висмута–неодима – протекает через стадию образования двойного оксида, к которому реакционная смесь ближе по составу (BiFeO_3 для $x = 0.09$ и NdFeO_3 для $x = 0.91$) [23].

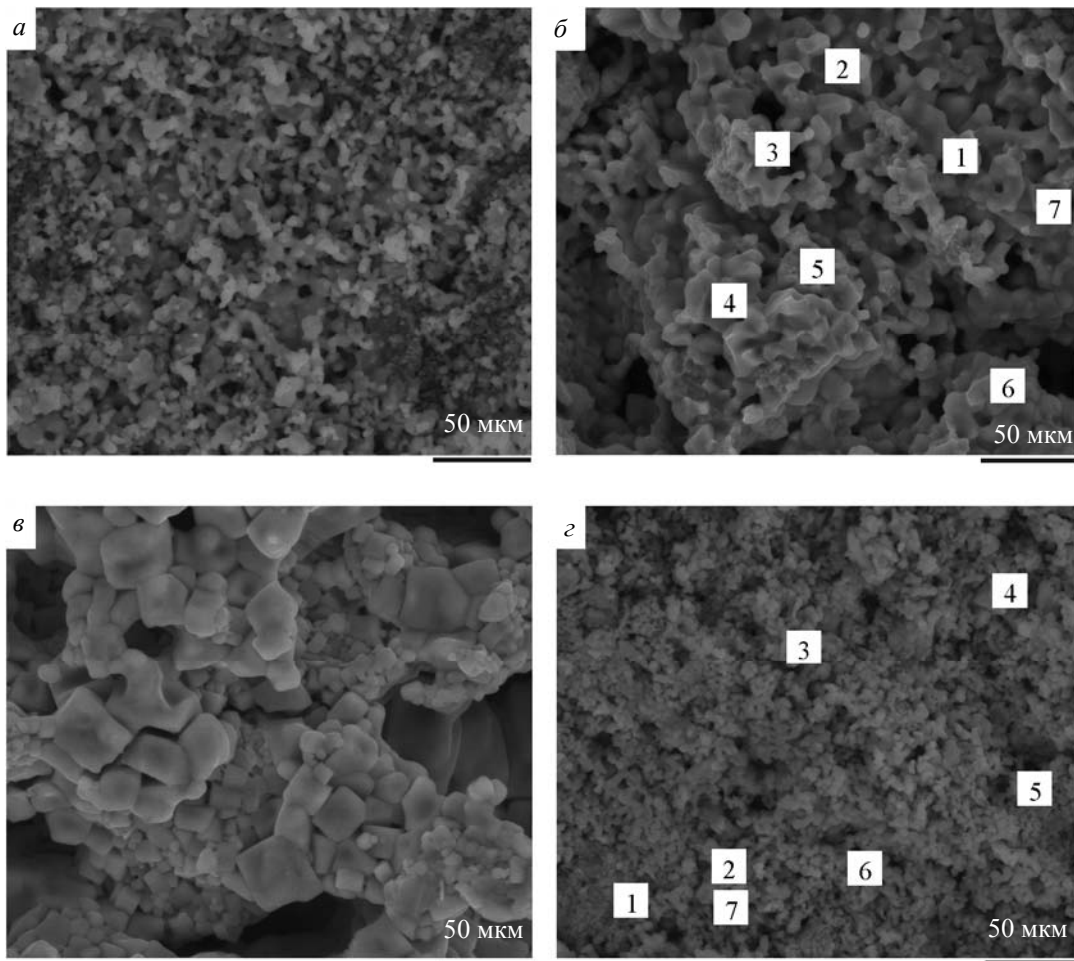


Рис. 2. Электронные микрофотографии сколов керамики состава $\text{Bi}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{FeO}_3$ (а–в) и $\text{Bi}_{0.09}\text{Nd}_{0.91}\text{FeO}_3$ (г), обожженной на воздухе в течение 30 мин при 700 (а), 800 (б) и 900°C (в, г).

Результаты анализа областей 1–7 (рис. 2) по данным микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализа

Рисунок	Область	Содержание компонентов, мол%			Фазовый состав
		Bi ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
2, б	1	45.90	4.13	49.96	Bi _{0.920} Nd _{0.080} Fe _{1.999} O ₃
	2	48.71	2.20	49.09	Bi _{0.974} Nd _{0.044} Fe _{0.982} O ₃
	3	51.77	8.47	39.76	Bi _{1-x} Nd _x FeO ₃ , Bi _{2-y} Nd _y O ₃
	4	41.70	3.84	54.47	Bi _{1-x} Nd _x FeO ₃ , Fe ₂ O ₃
	5	46.95	4.97	48.08	Bi _{0.939} Nd _{0.099} Fe _{0.962} O ₃
	6	43.06	5.61	51.32	Bi _{1-x} Nd _x FeO ₃ , Bi _{2-y} Nd _y O ₃ , Fe ₂ O ₃
	7	46.38	3.31	50.30	Bi _{0.928} Nd _{0.066} Fe _{1.006} O ₃
2, в	1	4.92	45.31	49.76	Bi _{0.098} Nd _{0.906} Fe _{0.995} O ₃
	2	9.60	45.47	49.72	Bi _{0.096} Nd _{0.909} Fe _{0.994} O ₃
	3	2.33	29.12	68.55	Bi _{0.075} Nd _{0.925} FeO ₃ , Fe ₂ O ₃
	4	3.41	60.72	35.87	Bi _{1-x} Nd _x FeO ₃ , Nd ₂ O ₃
	5	3.01	55.26	41.73	NdFeO ₃ , Bi _{2-y} Nd _y O ₃ , Nd ₂ O ₃
	6	4.06	58.38	37.56	Bi _{1-x} Nd _x FeO ₃ , Nd ₂ O ₃
	7	4.97	45.45	49.58	Bi _{0.099} Nd _{0.909} Fe _{0.992} O ₃

Согласно результатам термического анализа, нагревание смеси порошков {0.91Bi₂O₃ + 0.09Nd₂O₃ + Fe₂O₃} сопровождается тремя эндотермическими эффектами с экстремумами при 731, 781 и 811°C (рис. 3, 1), первый из которых отвечает фазовому превращению α-Bi₂O₃ → δ-Bi₂O₃, второй – образованию эвтектики между Bi₂₅FeO₃₉ и BiFeO₃, а третий – перитектическому разложению Bi₂₅FeO₃₉, что хорошо согласуется с известными данными по фазовым равновесиям в системе Bi₂O₃–Fe₂O₃ [22]. На термограмме смеси порошков состава {0.09Bi₂O₃ + 0.91Nd₂O₃ + Fe₂O₃} наблюдается размытый эндотермический эффект с экстремумом при 911°C (рис. 3, 2), который отвечает образованию продукта реакции – Bi_{1-x}Nd_xFeO₃.

На основании полученных данных можно предложить следующую последовательность фазообразования при образовании твердых растворов Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ в смесях оксидов Bi₂O₃, Nd₂O₃ и Fe₂O₃ различного состава.

В смеси состава {0.91Bi₂O₃ + 0.09Nd₂O₃ + Fe₂O₃} преобладают межфазные контакты Bi₂O₃|Fe₂O₃, Bi₂O₃|Nd₂O₃ (рис. 4, а), на которых на 1-й стадии в результате диффузии ионов Bi³⁺, O²⁻ в Fe₂O₃ и

Nd₂O₃ по реакциям (1–4) протекает образование полупродуктов Bi₂₅FeO₃₉, BiFeO₃, Bi₂Fe₄O₉ и Bi_{2-y}Nd_yO₃, в результате чего в реакционной смеси образуется следующая последовательность межфазных границ Bi_{2-y}Nd_yO₃|Bi₂O₃|Bi₂₅FeO₃₉|BiFeO₃|Bi₂Fe₄O₉|Fe₂O₃.

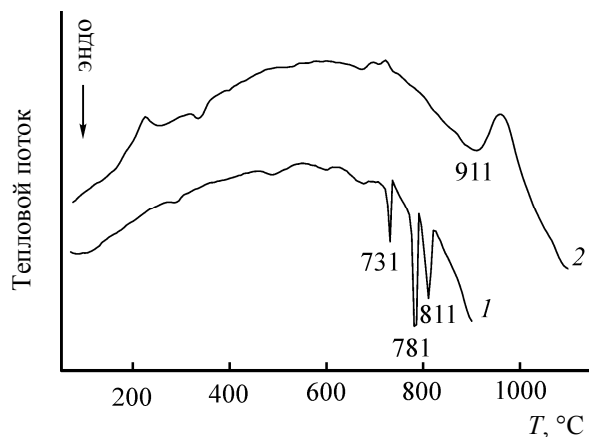
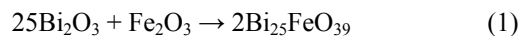


Рис. 3. Результаты термического анализа порошкообразных смесей состава {0.91Bi₂O₃ + 0.09Nd₂O₃ + Fe₂O₃} (1) и {0.09Bi₂O₃ + 0.91Nd₂O₃ + Fe₂O₃} (2).

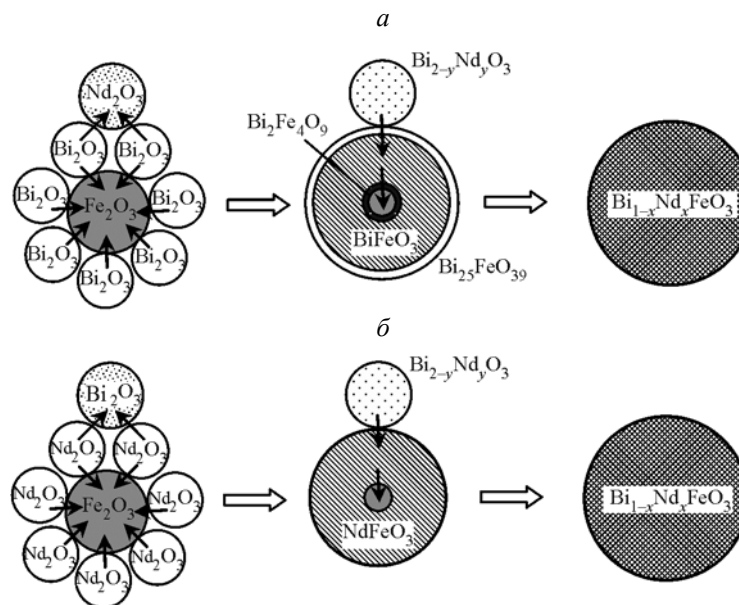
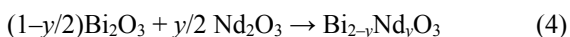
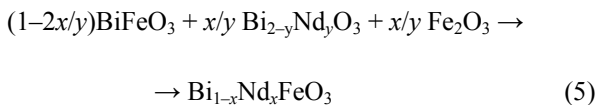


Рис. 4. Последовательность фазообразования при формировании твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ в смесях оксидов висмута, неодима и железа, богатых Bi_2O_3 (а) и Nd_2O_3 (б).



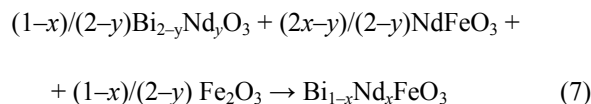
После быстрого расходования Bi_2O_3 , на 2-й стадии в результате диффузии ионов Bi^{3+} , Nd^{3+} , O^{2-} к поверхности Fe_2O_3 по реакции (5) протекает образование конечного продукта реакции – твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$, содержание неодима в котором в процессе термообработки постепенно изменяется от нуля до x .



В смеси состава $\{0.09\text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.91\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3\}$ преобладают межфазные контакты $\text{Bi}_2\text{O}_3|\text{Nd}_2\text{O}_3$, $\text{Nd}_2\text{O}_3|\text{Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 4, б), на которых на 1-й стадии в результате диффузии ионов Bi^{3+} , O^{2-} в Nd_2O_3 и ионов Nd^{3+} , O^{2-} в Fe_2O_3 [24] по реакциям (4, 6) протекает образование полупродуктов $\text{Bi}_{2-y}\text{Nd}_y\text{O}_3$ и NdFeO_3 , сопровождающееся образованием в реакционной смеси иной последовательности межфазных границ $\text{Bi}_{2-y}\text{Nd}_y\text{O}_3|\text{NdFeO}_3|\text{Fe}_2\text{O}_3$.



На 2-й стадии за счет диффузии ионов Bi^{3+} , Nd^{3+} , O^{2-} к поверхности Fe_2O_3 по реакции (7) образуется конечный продукт реакции – твердый раствор ортоферрита висмута–неодима, содержание висмута в котором постепенно увеличивается от 0 до $(1-x)$.



Таким образом, последовательность фазовых превращений при формировании твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ в смесях порошков Bi_2O_3 , Nd_2O_3 и Fe_2O_3 различного состава определяется близостью состава реакционной смеси к составу того или иного граничного двойного оксида (BiFeO_3 и NdFeO_3), что определяется преобладанием различных межфазных контактов в смесях различного состава.

Экспериментальная часть

Образцы для исследования получали из оксидов Bi_2O_3 (ХЧ), Nd_2O_3 (предварительно прокален при 1100°C в течение 1 ч) и Fe_2O_3 (ОСЧ), которые смешивали в молярных соотношениях 0.91:0.09:1 (серия А) и 0.09:0.91:1 (серия Б), тщательно перетирали в агатовой ступке с добавлением этанола, после чего прессовали (с добавлением этанола) под давлением 65 МПа в виде брусков размером

30×5×2 мм, которые разделяли на штабики размером 5×5×2 мм и просушивали на воздухе для удаления этанола. Полученные таким образом образцы подвергали термической обработке в режиме изотермический отжиг–закалка в предварительно нагретой трубчатой печи на воздухе [$p(\text{O}_2)$ $2.1 \cdot 10^4$ Па] при 700, 750, 800, 900°C (серия А) и 700, 750, 800, 900, 1000°C (серия Б) в течение 10, 30 и 90 мин, а также в среде кислорода [$p(\text{O}_2)$ 10^4 Па] и азота [$p(\text{O}_2)$ 10^2 Па] при 800°C в течение 30 и 90 мин. Для завершения реакции образцы отжигали на воздухе при 800°C в течение 8 ч (серия А), 1000°C в течение 6 ч и 1050°C в течение 2 ч (серия Б). Условия термообработки отвечали рекомендациям работ [25, 26].

Рентгенофазовый анализ образцов выполняли на дифрактометре Bruker D8 XRD Advance (CuK_α -излучение (λ 1.5406 Å, Ni-фильтр) с использованием метода порошка. Для идентификации фаз полученные рентгеновские дифрактограммы сравнивали с базой данных PDF–2012. Микроструктуру и элементный состав образцов изучали при помощи сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе Fei Company Quanta 200, оснащенный приставкой рентгеновского микроанализа EDAX. Термический анализ исходных реакционных смесей осуществляли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC 404 F3 Pegasus (NETZSCH) в интервале температур 30–900°C (образец А) и 30–1110°C (образец Б) со скоростью нагрева 5 град/мин.

Авторы выражают благодарность К.А. Ухову и А.А. Хорту за помощь при проведении эксперимента, а также В.В. Гусарову за интерес, проявленный к работе, ценные и полезные замечания, высказанные при ее обсуждении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X16P–149).

Список литературы

1. Калинин А.Н., Скориков В.М. // ЖНХ. 2010. Т. 55. № 11. С. 1903; Kalinkin A.N., Skorikov V.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 55. N 11. P. 1794. DOI: 110.1134/S0036023610110173.
2. Catalan G., Scott J.F. // Adv. Mater. 2009. Vol. 21. P. 2463. DOI: 10.1002/adma.200802849.
3. Sosnowska I., Peterlin-Neumaier T., Streichele E. // J. Phys. (C). 1982. Vol. 15. P. 4835.
4. Mukherjee J.L., Wang F.F.Y. // J. Am. Ceram. Soc. 1971. Vol. 54. N 1. P. 31.
5. Морозов М.И., Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 11. С. 1772; Morozov M.I., Lomanova N.A., Gusarov V.V. // Rus. J. Gen. Chem. 2003. Vol. 73. N 11. P. 1676. DOI: 10.1023/B:RUGC.0000018640.30953.70.
6. Bernardo M.S., Jardiel T., Peiteado M., Caballero A.C., Villegas M. // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. Vol. 31. P. 3047. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.018.
7. Troyanchuk I.O., Karpinsky D.V., Bushinsky M.V., Mantyskaya O.S., Tereshko N.V., Shut V.N. // J. Am. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94. N 12. P. 4502. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04780.x.
8. Pikula T., Dzik J., Lisinska-Czekaj A., Czekaj D., Jartych E. // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 6. P. 1. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.04.011.
9. Valant M., Axelsson A.-K., Alford N. // Chem. Mater. 2007. Vol. 19. P. 5431. DOI: 10.1021/cm071730+.
10. He X., Gao L. // Ceram. Int. 2009. Vol. 35. P. 975. DOI: 10.1016/j.ceramint.2008.04.013.
11. Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 12. С. 1964; Lomanova N.A., Gusarov V.V. // Rus. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 12. P. 2240. DOI: 10.1134/S1070363213120049.
12. Lomanova N.A., Gusarov V.V. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2013. Vol. 4. N 5. P. 696.
13. Егорышева А.В., Кувшинова Т.Б., Володин В.Д., Эллерт О.Г., Ефимов Н.Н., Скориков В.М., Баранчиков А.Е., Новоторцев В.М. // Неорг. матер. 2013. Т. 49. № 3. С. 316. DOI: 10.7868/S0002337X13030032; Egorysheva A.V., Kuvshinova T.B., Volodin V.D., Ellert O.G., Efimov N.N., Skorikov V.M., baranchikov A.E., Novotortsev V.M. // Inorg. Mater. 2013. Vol. 49. N 3. P. 310. DOI: 10.1134/S0020168513030035.
14. Perejon A., Murafa N., Sanchez-Jimenez P.E., Criado J.M., Subrt J., Dianez M.J., Perez-Maqueda L.A. // J. Mater. Chem. (C). 2013. Vol. 1. P. 3551. DOI: 10.1039/c3tc30446a.
15. Mathe V.L. // J. Magn. Magn. Mater. 2003. Vol. 263. P. 344. DOI: 10.1016/S0304-8853(03)00112-4.
16. Mathe V.L., Patankar K.K., Patil R.N., Lokhande C.D. // J. Magn. Magn. Mater. 2004. Vol. 270. P. 380. DOI: 10.1016/j.jmmm.2003.09.004.
17. Mishra R.K., Pradhan Dillip K., Choudhary R.N.P., Banerjee A. // J. Magn. Magn. Mater. 2008. Vol. 320. P. 2602. DOI: 10.1016/j.jmmm.2008.05.005.
18. Zhang Y., Zhang H., Yin J., Zhang H., Chen J., Wang W., Wu G. // J. Magn. Magn. Mater. 2010. Vol. 322. P. 2251. DOI: 10.1016/j.jmmm.2010.02.020.
19. Dzik J., Bernard H., Osinska K., Lisinska-Czekaj A., Czekaj D. // Arch. Metallurgy Mater. 2011. Vol. 56. N 4. P. 1119. DOI: 10.2478/v10172-011-0125-6.
20. Клындюк А.И., Чижова Е.А. // Физ. и хим. стекла. 2015. Т. 41. № 4. С. 565; Klyndyuk A.I., Chizhova E.A. // Glass

- Phys. Chem. 2015. Vol. 41. N 4. P. 421. DOI: 10.1134/S1087659615040100.
21. *Iwahara H., Esaka T., Sato T., Takahashi T.* // J. Solid State Chem. 1981. Vol. 39. N 2. P. 173. DOI: 10.1016/0022-4596(81)90328-5.
22. *Palai R., Katiyar R.S., Schmid H., Tissot R., Clark S.J., Robertson J., Redfern S.A.T., Catalan G., Scott J.F.* // Phys. Rev. (B). 2008. Vol. 77. P. 014110. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.014110.
23. *Тугова Е.А., Клындюк А.И., Гусаров В.В.* // ЖНХ. 2013. Т. 58. № 7. С. 955. DOI: 10.7868/S0044457X13070258;
- Тугова Е.А., Клындюк А.И., Гусаров В.В.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. Vol. 58. N 7. P. 848. DOI: 10.1134/S0036023613070243.
24. *Рубинчик Я.С.* Соединения двойных окислов редкоземельных элементов. Минск: Наука и техника, 1974. С. 78.
25. *Гусаров В.В.* // ЖОХ. 1997. Т. 67. № 12. С. 1959; *Гусаров В.В.* // Russ. J. Gen. Chem. 1997. Vol. 67. N 12. P. 1846.
26. *Гусаров В.В., Суворов С.А.* // ЖПХ. 1993. Т. 66. Вып. 3. С. 525; *Гусаров В.В., Суворов С.А.* // Russ. J. Appl. Chem. 1993. Vol. 66. N 3. P. 1529.
-